

UNIVERSITE DE LIMOGES

PRES LIMOUSIN-POITOU-CHARENTES

**ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,
Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)**

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Thèse N° [27-2010]

Thèse
pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface
présentée et soutenue par
Bruno FOUSSERET
le 23 septembre 2010

**Fonctionnalisation *in-situ* de réseaux de microplots de silice
mésoporeuse réalisés par un procédé d'impression jet d'encre**

Thèse dirigée par Martine LEJEUNE et Fabrice ROSSIGNOL

JURY :

Rapporteurs :

Mme Bénédicte LEBEAU-TALAMONA, IS2M-LMPC Université de Haute-Alsace

M. Etienne DUGUET, ICMCB Université de Bordeaux

Examineurs :

M. Clément SANCHEZ, LCMC Université Pierre et Marie Curie – Paris VI

Mme Martine LEJEUNE, SPCTS Université de Limoges

Mme Karine VALLE, CEA Le Ripault, Monts

M. Fabrice ROSSIGNOL, SPCTS Université de Limoges

M. Michel WONG CHI MAN, ICGM-AM2N Université de Montpellier

A Alphonse et Marie, mes grands parents, toujours présents.

A mes parents et à mes frères, Frédéric et Julien, que j'aime tendrement.

Et à ma nièce, Ambre, à qui je souhaite la plus belle vie qui soit.

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués au sein du laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – Unité Mixte de Recherche 6638 – Université de Limoges, ENSCI et CNRS) à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle à Limoges, grâce au soutien financier de l'Union Européenne au travers du Fond Européen de Développement des Régions (FEDER), de la Région Limousin et de l'Université de Limoges.

Mes premiers remerciements vont à Mme Martine Lejeune, pour m'avoir proposé ce sujet à l'issue de mon stage de Master 2 Recherche effectué sous sa responsabilité. Son implication et ses nombreux conseils prodigués tout au long de ces travaux m'ont beaucoup apporté. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour le temps passé en discussions et réflexions diverses tant sur le plan professionnel que personnel durant ces trois années.

Je tiens aussi à remercier M. Fabrice Rossignol d'avoir accepté de co-encadrer ces travaux. Son enthousiasme, son dynamisme ont été très appréciés. Mais aussi son implication dans les collaborations initiées au cours de ces travaux.

Je remercie M. Thierry Chartier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse aussi mes remerciements à M. Clément Sanchez pour avoir accepté de présider le jury de thèse et d'avoir fait le déplacement à Limoges malgré les mouvements sociaux en cours le jour de ma soutenance, ainsi que M. Michel Wong Chi Man pour sa participation. Je remercie également Mme Bénédicte Lebeau-Talamona et M. Etienne Duguet qui ont accepté de juger ce manuscrit.

Je remercie aussi Mme Karine Vallé qui avait accepté de participer au jury mais qui hélas n'a pu assister à ma soutenance.

Ces travaux s'inscrivant dans le cadre de nombreuses collaborations, notamment avec les Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (Paris VI) et Architecture Moléculaire et Matériaux Nanostructurés (Institut Charles Gerhardt, ENSCM), je tiens à remercier MM. Cédric Boissière et Clément Sanchez pour leur contribution tant au cours de mon stage de Master Recherche qu'au cours de cette thèse et pour leur accueil lors de mes nombreux déplacements au laboratoire LCMC mais aussi pour la mise à dispositions des matériels de caractérisations (DRX et GISAXS), je remercie aussi MM. Xavier Cattoën et Michel Wong Chi Man pour leur accueil à Montpellier et aussi pour la réalisation des synthèses du

précurseur silylé du dérivé de Malonamide en grande quantité avec toujours beaucoup de réactivité par rapport à mes besoins.

Ces travaux n'auraient pu être menés sans l'aide très précieuse de personnes telles que M. François Ribot et Mme Marie-Noëlle Rager pour la RMN liquide, M. Dominique Jalabert pour la microscopie en transmission qui a su répondre et susciter pas mal d'interrogation, Mme Claire Carrion pour la microscopie confocale et M. Sylvian Cadars pour la RMN solide, qu'ils en soient ici tous remerciés.

J'adresse un remerciement tout particulier à Bernard Soulestin qui grâce à son savoir-faire et son habileté a su réaliser les nombreuses coupes transverses des microplots de quelques microns de haut. Je lui tire mon chapeau...

Je veux remercier ici Mlle Marion Mougnot pour le travail effectué au cours de ses propres travaux de thèse qui ont servi de base aux miens. Je la remercie aussi de m'avoir encadré aux cours de mon stage de Master Recherche pendant lequel j'ai pris un grand plaisir à travailler avec elle et au cours duquel elle m'a initié au jet d'encre.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel du SPCTS et de l'ENSCI et plus particulièrement à Mlle Sandra Blanchet, Mme Solange Degot, MM. Gérard Laborderie, Mickaël Lacroix, Patrick Boyer, Stéphane Garcia et Jean-Michel Reigue, mais aussi Martine Ségear pour la partie administrative de chacune de mes nombreuses missions. J'ai aussi une pensée émue pour M. Miguel Viana.

Je remercie chaleureusement l'ensemble du personnel de l'entreprise CERADROP et notamment MM. Rémi Noguéra, Nicolas Bernardin, Cédric Coquet et Farouk Charifi pour le développement, l'installation et la maintenance de la machine d'impression jet d'encre mais aussi pour les quelques modifications qui ont été apportées afin de permettre la réalisation des réseaux de microplots.

Je tiens aussi à remercier M. Jean-Olivier Durand et M. Michel Granier du laboratoire ICGM-CMOS de Montpellier pour leur aide pour les caractérisations par infrarouge et les pré-études en RMN solide.

J'exprime ma reconnaissance à Gilles Rossiquet et Olivia De Los Cobos, qui ont réalisé leur stage de Master Recherche à mes côtés. J'ai été heureux de partager avec eux mon expérience. Je remercie Gilles de m'avoir aidé à la réalisation de mes expériences. Je souhaite bon courage à Olivia dans la poursuite de ses recherches dans le cadre d'une thèse. J'espère

que ce que nous avons débuté au cours de ce stage donnera de magnifiques résultats dans un avenir très proche.

Enfin, j'ai une pensée pour mes collègues doctorants et ingénieurs (Caroline, Nicolas, Claire et Michaël) au laboratoire pour leur amitié partagée pendant ces trois années, qui ont rendu le travail encore plus agréable et qui sont bien plus que des collègues (Merci pour tous ces moments partagés et pour tous ceux qui adviendront). J'adresse mes vœux de bonne continuation à tous les autres (Sarah, Elodie, Raphaël, Sébastien, Lise, Cédric, Eloi, Alexandra, Nathalie, Guillaume, Samir, Aurélien, Judith, et Julie).

J'ai aussi une pensée pour mes amis proches, et plus particulièrement, Régis, Aurélien, Fabien, Sébastien et François.

Ces remerciements seraient évidemment incomplets si je ne remerciais pas tous ceux qui me sont si chers : mes parents, mon petit frère Julien, mon grand frère Frédéric et sa compagne Clémence qui ont tous toujours été d'un immense soutien.

Je profite aussi de ces remerciements pour souhaiter la bienvenue à la petite dernière de la famille, ma nièce Ambre, qui est née trois semaines après cette soutenance rendant cette année 2010 encore plus merveilleuse...

Sommaire Général

Introduction Générale.....	5
Partie A. Etat de l'art sur les procédés de mise en forme et de fonctionnalisation de silice mésostructurée par auto-assemblage induit par évaporation.....	10
A.1. Les silices mésoporeuses	13
A.1.1. Procédés d'élaboration des matériaux mésoporeux	13
A.1.1.1. Le procédé sol-gel.....	13
A.1.1.2. Elaboration de matériaux mésostructurés	15
A.1.2. Etat de l'art sur les différentes techniques de mise en forme des matériaux mésostructurés	16
A.1.2.1. Objectifs.....	16
A.1.2.2. Les différentes méthodes de mise en forme des matériaux mésostructurés	17
A.1.2.2.1. Mise en forme par micromoulage de couches minces.....	17
A.1.2.2.2. Photopolymérisation UV de couches minces	18
A.1.2.2.3. Mise en forme par lithographies de couches minces	19
A.1.2.2.4. Mise en forme par impression jet d'encre	22
A.1.2.2.5. Mise en forme par dépôt sur sites sélectionnés	23
A.1.2.3. Comparatif des différentes méthodes de mise en forme	24
A.2. Etat de l'art sur la réalisation de réseaux de microplots de silice mésoporeuse par impression jet d'encre.....	25
A.2.1. Principe	25
A.2.2. Démonstration de faisabilité	27
A.2.2.1. Formulation utilisée	27
A.2.2.2. Amélioration de la structuration par addition d'un organosilane hydrophobe	28
A.2.2.2.1. Incidence de l'ajout de TFTS sur le degré de condensation du sol	28
A.2.2.2.3. Etude de la structuration de réseaux monocouches de microplots de silice	29
A.2.2.2.4. Optimisation de la structuration de réseaux de microplots multicouches.....	30
A.3. La fonctionnalisation des silices mésoporeuses.....	34
A.3.1. Principe de la fonctionnalisation par greffage de fonctions dans des silices mésostructurées.....	34
A.3.1.1. Post-greffage	35
A.3.1.2. Fonctionnalisation « one-Pot ».....	36
A.3.2. Les différentes applications envisagées	38
A.3.2.1. Capteur de pH	39
A.3.2.2. Capteurs chimiques	40
A.3.2.2.1. Détection optique	40
A.3.2.2.2. Détection électrochimique.....	42
A.4. Fonctionnalisations retenues pour cette étude – Applications visées – Démarche adoptée.....	44

Partie B. Elaboration des sols fonctionnalisés – Incidence de la fonctionnalisation *in-situ* des sols sur les mécanismes de condensation 47

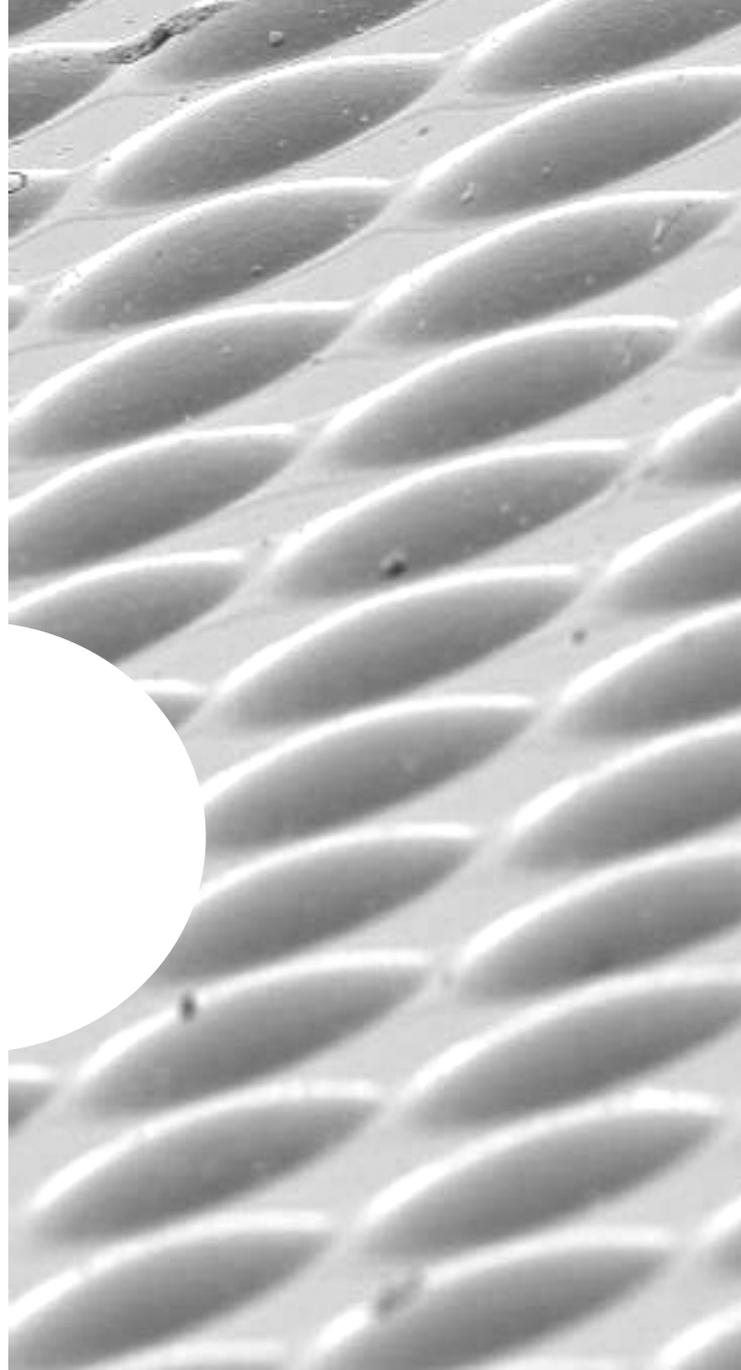
B.1. Formulations des sols fonctionnalisés	51
B.1.1. Fonctionnalisation par ajout de mercaptopropyltriéthoxysilane	51
B.1.1.1. Généralités sur le précurseur utilisé	51
B.1.1.2. Composition et protocole de préparation de la formulation	52
B.1.2. Fonctionnalisation par ajout de précurseur silylé de malonamide	53
B.1.2.1. Synthèse du N,N,N',N'-tétraéthyl-2-triéthoxysilyl propyl-1,3-propanediamide.....	54
B.1.2.1.1. Etape d'acylation	54
B.1.2.1.2. Etape d'allylation.....	54
B.1.2.1.3. Etape d'hydrosilylation	54
B.1.2.2. Composition et protocole de préparation de la formulation	55
B.2. Caractérisation des propriétés physico-chimiques des sols formulés	56
B.2.1. Les propriétés physico-chimiques des sols imposées par le procédé d'impression jet d'encre	56
B.2.2. Propriétés physico-chimiques des sols formulés.....	56
B.2.2.1. Sols fonctionnalisés par ajout de MPTES	57
B.2.2.2. Sols fonctionnalisés par ajout de malonamide	57
B.3. Incidence de la fonctionnalisation <i>in situ</i> des sols sur les mécanismes de condensation	58
B.3.2. Principe de caractérisation du degré de condensation des sols par RMN du ²⁹ Si en phase liquide.....	59
B.3.3. Etude de l'incidence de l'introduction d'agent fonctionnalisant sur la condensation des sols formulés	60
B.3.3.1. Dans le cas du MPTES	60
B.3.3.2. Dans le cas du malonamide	62
B.4. Conclusions	64

Partie C. Réalisation de réseaux de microplots fonctionnalisés – Incidence de la fonctionnalisation sur la structuration des microplots 67

C.1. Réalisation des microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisés	71
C.1.1. Présentation du dispositif d'impression	71
C.1.1.2. Le système de micro-positionnement.....	72
C.1.1.3. Le moteur d'impression	73
C.1.1.3.1. Régulation de la pression dans la tête d'impression	73
C.1.1.3.2. La tête d'impression	73
C.1.1.4. Le pilotage informatique	75
C.1.1.4.2. Le système de micro-positionnement	75
C.1.1.4.3. La tête d'impression	76
C.1.1.4.4. Les systèmes de réglage de la pression et de régulation de la température	76
C.1.2. Impression de réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisés	76
C.1.2.1. Ajustement de l'éjection des sols fonctionnalisés	76
C.1.2.2. Réalisation des réseaux de microplots.....	78
C.1.2.2.2. Tranchage du fichier CAO	79
C.1.2.2.3. La fabrication	80
C.1.2.2.4. Morphologie des dépôts réalisés.....	81
C.2. Incidence de l'ajout de groupes fonctionnalisants sur la structuration des microplots de silice .	83
C.2.2. Structuration des microplots réalisés à partir du sol fonctionnalisé par ajout de mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES).....	84
C.2.3. Structuration des microplots réalisés à partir du sol fonctionnalisé par ajout de malonamide.....	89
C.2.3.1. Cas de l'introduction directe	89
C.2.3.2. Cas de l'introduction différée.....	91
C.3. Interprétation des changements structuraux induits par l'ajout de groupements fonctionnalisants	93
C.3.1. Mécanisme de décourbure des micelles– propriété amphiphile des groupements fonctionnalisants	93
C.3.2. Etude de la mobilité des espèces chimiques dans les micelles par spectroscopie RMN solide.....	94
C.4. Conclusions	101

Partie D. Evaluation de la fonctionnalité des réseaux de microplots de silice mésoporeuse.....	103
D.1. Capture de cations spécifiques par les microplots de silice fonctionnalisée.....	107
D.1.1. Principe du dosage par différence.....	107
D.1.2. Choix de la référence.....	108
D.1.3. Piégeage de cations Au ³⁺ par les groupements thiol.....	108
D.1.3.1. Mécanisme mis en jeu.....	108
D.1.3.2. Imprégnation de la silice fonctionnalisée avec le MPTES.....	109
D.1.3.3. Mesure par ICP de la teneur en Au ³⁺ de la solution récupérée après imprégnation.....	110
D.1.4. Complexation d'Eu ³⁺ par la fonction malonamide.....	111
D.1.4.1. Mécanisme mis en jeu.....	111
D.1.4.2. Protocole d'imprégnation de la silice fonctionnalisée avec le malonamide.....	112
D.1.4.3. Mesure par ICP de la teneur en Eu ³⁺ de la solution récupérée après imprégnation.....	113
D.2. Démonstration de capture de nanoparticules d'or par des microplots fonctionnalisés avec la fonction thiol.....	114
D.2.1. Généralités sur le « quenching » de fluorescence.....	114
D.2.2. Capture de nanoparticules d'or par un matériau mésoporeux.....	115
D.2.2.2. Diffusion du colorant dans la mésoporosité.....	116
D.2.2.2.1. Diffusion de rhodamine B dans des échantillons fonctionnalisés ou non avec le groupement thiol.....	116
D.2.2.2.2. Observation en microscopie confocale des dépôts imprégnés avec la rhodamine B.....	117
D.2.2.3. Diffusion de nanoparticules d'or dans la mésoporosité.....	118
D.2.2.3.1. Imprégnation avec des nanoparticules d'or de 3,5 nm.....	118
D.2.2.3.2. Imprégnation avec des nanoparticules d'or de 17 nm.....	119
D.3. Conclusions.....	120
Conclusion Générale.....	121
Annexes.....	129
Bibliographie.....	171

Introduction Générale



L'organisation de la porosité à l'échelle micro-, méso-, et nanométrique est un axe de recherche très prometteur quant aux applications potentielles. Ainsi, la réalisation de matériaux poreux présentant des structures hiérarchiques trouvent des applications en catalyse, dans le domaine des capteurs (photovoltaïques, biocapteurs...) ou encore des membranes (filtration, chromatographie, piles à combustibles). Une grande variété de matériaux mésoporeux et mésostructurés a ainsi vu le jour ces dernières années. Les compositions chimiques de tels matériaux vont des oxydes aux métaux, en passant par les carbones, les chalcogénures ou encore les semi-conducteurs. Ces matériaux peuvent être mis en œuvre sous forme de poudres, de monolithes, de films minces, de membranes, ou de fibres.

Dans le cas spécifique des matériaux inorganiques mésoporeux organisés périodiquement, des phases micellaires ou des cristaux liquides lyotropiques sont couramment utilisés comme agents structurants. La mise en forme de tels matériaux fait appel à différentes techniques, parmi lesquelles l'auto-assemblage induit par évaporation (EISA, *Evaporation-Induced Self-Assembly*). Dans la technique EISA, des molécules amphiphiles ou des blocs amphiphiles de copolymères se combinent avec des espèces inorganiques en solution pour former des espèces hybrides indépendantes. L'évaporation lente du solvant induit ensuite l'auto-assemblage de ces espèces hybrides autour de micelles de tensioactif. Après extraction du tensioactif, il en résulte un matériau (par exemple de la silice amorphe) présentant une porosité de taille nanométrique organisée à grande échelle.

La technique EISA est particulièrement bien adaptée pour la réalisation de films minces par *dip-coating* ou *spin-coating*. Mais pour remplir au mieux les exigences architecturales liées aux applications des matériaux mésostructurés comme capteurs, il est bien souvent nécessaire de localiser précisément les mésophases sur un substrat en réseaux bidimensionnels voire tridimensionnels. Une stratégie possible pour obtenir de tels réseaux consiste à combiner la technique EISA avec d'autres voies de mise en forme comme la lithographie dite « *pen* » ou l'impression jet d'encre (IJP : *Ink Jet Printing*). La faisabilité de tels réseaux de microplots de silice amorphe mésoporeuse a déjà été démontrée au Laboratoire SPCTS dans le cadre de la thèse de Marion MOUGENOT en couplant la technique d'impression jet d'encre et celle d'auto-assemblage.

Nos travaux s'inscrivent dans la continuité en y ajoutant la dimension de la fonctionnalisation *one-pot*, la fonction étant introduite dans le sol en amont avant éjection pour répondre à des besoins spécifiques (piégeage de molécules cibles, traitement d'effluents). Ainsi, en exploitant les caractéristiques du matériau, à savoir la surface spécifique élevée de la silice mésoporeuse, associée à une technologie de mise en forme très flexible (système jet d'encre multi-têtes), nous espérons

pouvoir générer un nouveau standard de capteurs multifonctionnels à la fois plus sensibles et plus sélectifs.

En effet, le procédé d'impression jet d'encre dont la capacité à réaliser des objets tridimensionnels permet d'envisager la réalisation d'empilement de gouttelettes de solutions de précurseurs inorganiques fonctionnalisés qui s'auto-assembleraient à chaque niveau lors de l'évaporation de la phase volatile. L'intérêt serait alors d'aboutir à des objets microscopiques dont la surface développée serait plus importante que celle d'une couche mince conférant ainsi une grande sensibilité aux capteurs. De plus, en déposant différentes encres fonctionnalisées, il serait possible de générer des motifs multifonctionnels assurant une grande sélectivité et de mettre en place un adressage de ces derniers facilitant la lecture du capteur. Il découlerait de cette approche des capteurs de meilleure sensibilité, de grande sélectivité et de lecture facilitée.

Ce manuscrit comporte quatre grandes parties :

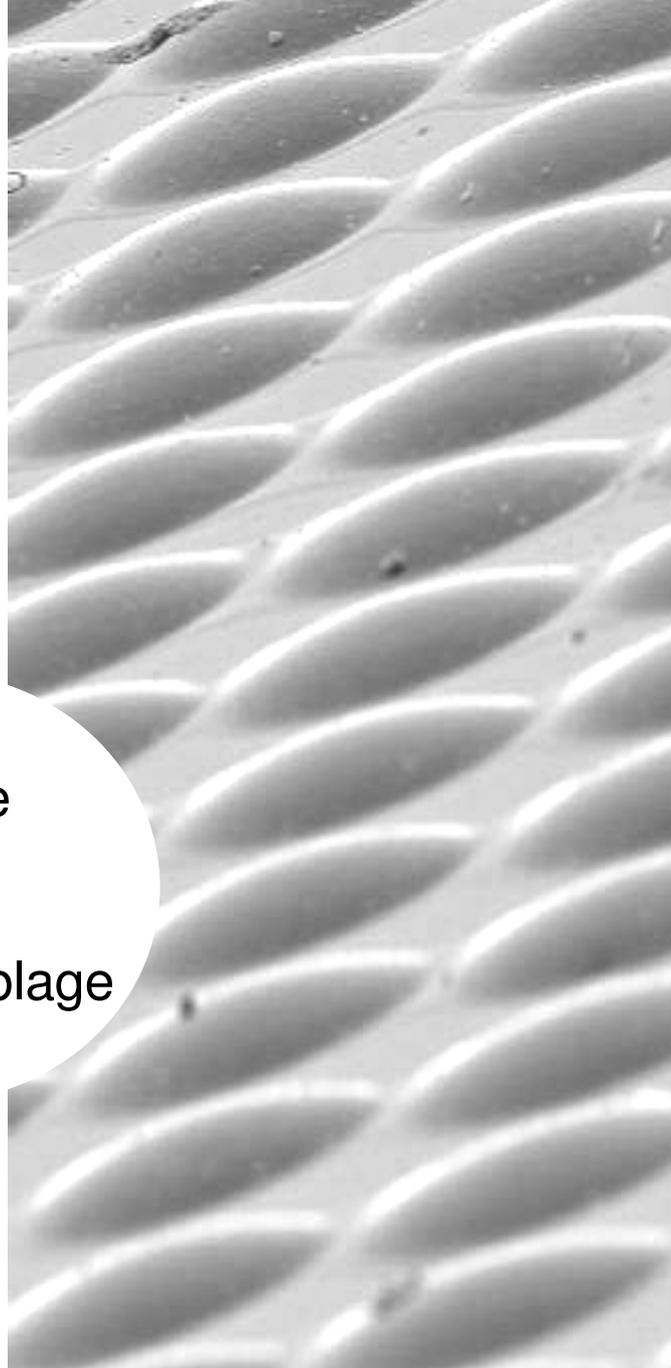
Une première partie présente l'état de l'art sur les matériaux mésoporeux et les différentes techniques de mise en forme. La fonctionnalisation de tels matériaux et les applications qui en découlent y sont également recensées.

La seconde partie porte sur les deux fonctionnalisations *one-pot* appréhendées dans le cadre de cette thèse pour le piégeage de métaux lourds et pour la complexation d'actinides et de lanthanides. Les formulations des sols associés sont étudiées en termes de viscosités et de tensions de surface afin d'obtenir des encres éjectables. L'accent est mis sur l'influence sur les réactions d'hydrolyse et de condensation, de l'ajout de la fonction directement dans le sol initial, avec en point de mire la problématique du vieillissement des sols avant éjection.

La troisième partie traite de la fabrication par impression jet d'encre des réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisée. L'effet de l'introduction des fonctions sur l'organisation structurale finale est plus particulièrement étudié.

La dernière partie de ce manuscrit est consacrée à la caractérisation de la fonctionnalité effective des réseaux de microplots de silice au regard des applications visées.

Partie A. Etat de l'art sur les
procédés de mise en forme et de
fonctionnalisation de silice
mésostructurée par auto-assemblage
induit par évaporation



SOMMAIRE

A.1. Les silices mésoporeuses	13
A.1.1. Procédés d'élaboration des matériaux mésoporeux.....	13
A.1.1.1. Le procédé sol-gel	13
A.1.1.2. Elaboration de matériaux mésostructurés	15
A.1.2. Etat de l'art sur les différentes techniques de mise en forme des matériaux mésostructurés	16
A.1.2.1. Objectifs	16
A.1.2.2. Les différentes méthodes de mise en forme des matériaux mésostructurés.....	17
A.1.2.2.1. Mise en forme par micromoulage de couches minces	17
A.1.2.2.2. Photopolymérisation UV de couches minces.....	18
A.1.2.2.3. Mise en forme par lithographies de couches minces.....	19
A.1.2.2.3.1. Lithographie par faisceau de rayons X.....	19
A.1.2.2.3.2. Lithographie par faisceau d'électrons	20
A.1.2.2.3.3. Lithographie « micropen »	20
A.1.2.2.3.4. Nanolithographie « dip-pen ».....	21
A.1.2.2.4. Mise en forme par impression jet d'encre.....	22
A.1.2.2.5. Mise en forme par dépôt sur sites sélectionnés	23
A.1.2.3. Comparatif des différentes méthodes de mise en forme	24
A.2. Etat de l'art sur la réalisation de réseaux de microplots de silice mésoporeuse par impression jet d'encre	25
A.2.1. Principe	25
A.2.2. Démonstration de faisabilité.....	27
A.2.2.1. Formulation utilisée	27
A.2.2.2. Amélioration de la structuration par addition d'un organosilane hydrophobe.....	28
A.2.2.2.2. Incidence de l'ajout de TFTS sur le degré de condensation du sol.....	28
A.2.2.2.3. Etude de la structuration de réseaux monocouches de microplots de silice.....	29
A.2.2.2.4. Optimisation de la structuration de réseaux de microplots multicouches	30
A.3. La fonctionnalisation des silices mésoporeuses.....	34
A.3.1. Principe de la fonctionnalisation par greffage de fonctions dans des silices mésostructurées	34
A.3.1.1. Post-greffage.....	35
A.3.1.2. Fonctionnalisation « one-Pot »	36
A.3.2. Les différentes applications envisagées.....	38
A.3.2.1. Capteur de pH.....	39
A.3.2.2. Capteurs chimiques.....	40
A.3.2.2.1. Détection optique	40
A.3.2.2.2. Détection électrochimique	42
A.4. Fonctionnalisations retenues pour cette étude – Applications visées – Démarche adoptée.....	44

L'auteur a cherché dans cette partie à dépeindre un état de l'art non-exhaustif sur la réalisation des silices mésoporeuses par auto-assemblage induit par évaporation, leur mise en forme, leur fonctionnalisation et leur utilisation, tout en s'intéressant plus particulièrement à la démarche déjà mise en œuvre au laboratoire SPCTS, à savoir le couplage de l'EISA avec le procédé d'impression jet d'encre afin de montrer son originalité pour la réalisation de capteurs.

A.1. Les silices mésoporeuses

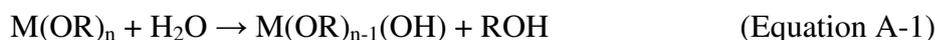
Les films mésoporeux et mésostructurés constituent un bon exemple de matériaux poreux pour les applications dans le domaine des nanotechnologies. Le couplage de la chimie supramoléculaire et du sol-gel permet en effet l'élaboration de systèmes complexes susceptibles de s'auto-organiser^{1,2} en structures hiérarchiques. Le processus de formation est souvent basé sur l'Auto-Assemblage Induit par Evaporation³⁻⁵ (EISA, *Evaporation-Induced Self Assembly*) et de nombreux exemples de films de silice, de films d'oxyde métallique⁶ ou encore de films hybrides organique-inorganique^{7,8} sont rapportés dans la littérature avec différentes organisations à l'échelle nanométrique. Ainsi, en fonction des systèmes, des ordonnancements similaires à des phases cristallographiques⁹ de type hexagonales^{10,11}, cubiques¹², tétraogonales¹³, orthorhombiques¹⁴ et bicontinues¹⁵ ont été obtenues.

A.1.1. Procédés d'élaboration des matériaux mésoporeux.

A.1.1.1. Le procédé sol-gel

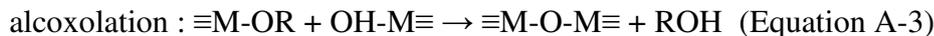
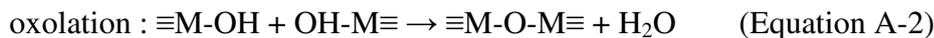
Le procédé sol-gel consiste à former un réseau inorganique à partir d'une solution de précurseurs polymérisables dans un solvant, par chimie douce, c'est-à-dire dans des conditions normales de température et de pression. Au cours de la polymérisation, le système de départ correspondant à une suspension colloïdale appelée sol dont la taille des entités (oligomères) varie de quelques ångströms à quelques dizaines de nanomètres, va devenir de plus en plus visqueux lorsque ces oligomères percolent entre eux pour former un gel. Ce dernier peut ainsi être défini comme une substance qui contient un squelette solide continu renfermant une phase liquide.

Généralement, le précurseur inorganique utilisé est un alcoxyde (ou un sel) métallique $M(OR)_n$ où M est un métal de coordinence n et R un groupement alkyle (ou un contre ion), en solution dans un solvant de type alcool. La polymérisation de ce précurseur est dans un premier temps initiée par une *réaction d'hydrolyse* :



Selon la quantité d'eau introduite et la présence ou non d'un catalyseur, l'hydrolyse peut être complète ou bien s'arrêter quand l'alcoxyde métallique est seulement partiellement hydrolysé¹⁶.

Deux molécules, même partiellement hydrolysées, peuvent se connecter par une **réaction de condensation** et ainsi former des liaisons M-O-M :



Par définition, la condensation libère une molécule d'eau ou d'alcool. Ce type de réaction peut donc continuer à former des molécules de plus en plus grandes par un procédé de polymérisation. Par ailleurs, les réactions d'hydrolyse et de condensation se déroulent généralement de manière simultanée. Aussi, la formation des matériaux sol-gel est contrôlée par les cinétiques relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation et donc par les conditions de réaction (nature du solvant, pH, présence d'additifs, concentration de la solution, température, quantité d'eau, etc.). Ces conditions de réactions influencent la structure du réseau formé. L'exemple de l'influence du pH sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation du TEOS (tétraéthylorthosilicate) est présenté sur la figure A-1.

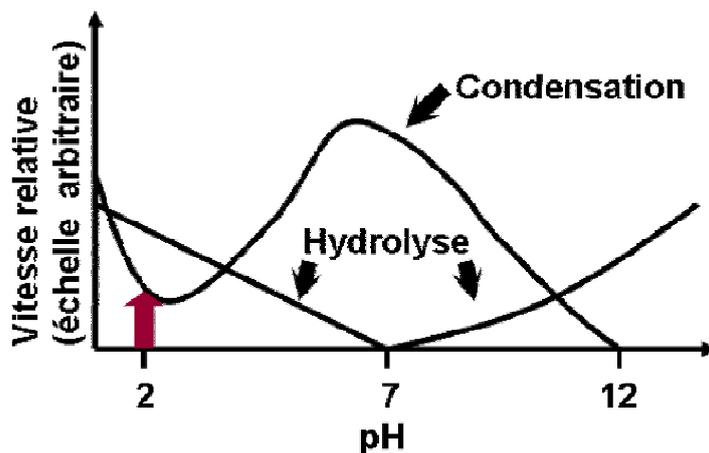


Fig A-1. Cinétique d'hydrolyse et de condensation du TEOS¹⁷.

Pour des pH faibles, l'hydrolyse est rapide mais la condensation lente tandis qu'à des pH plus élevés (pH \approx 7) c'est l'inverse : l'hydrolyse est très lente mais la condensation très rapide, si bien que dès que les espèces hydrolysées (terminaisons -OH) sont formées, elles se condensent. Par ailleurs, le pH de la solution influence également la morphologie des oligomères formés : tandis qu'une catalyse acide favorise une condensation en bout de chaîne, une catalyse basique favorise la réticulation. Ainsi, on obtiendra en milieu basique des oligomères de silice denses et très ramifiés, alors qu'ils seront plutôt allongés et peu denses dans un milieu acide. La catalyse basique semble donc mieux adaptée à la formation de colloïdes de silice et la catalyse acide est plus destinée à l'élaboration de couches minces¹⁶. **Notre étude consistant à empiler des couches minces obtenues à partir de gouttes de sol éjectées, nous nous sommes donc placés à un pH acide (légèrement inférieur à 2).**

A.1.1.2. Elaboration de matériaux mésostructurés

Les matériaux inorganiques obtenus par voie sol-gel sont des matériaux poreux, dont la porosité est répartie aléatoirement en taille et en distribution. La société Mobil a montré en 1992 qu'il était possible de **synthétiser des matériaux dont la mésoporosité est non seulement monodisperse mais aussi organisée périodiquement dans la matrice inorganique amorphe**¹⁸.

Deux mécanismes ont été proposés¹⁹ : le premier consiste à introduire, dans une solution contenant déjà les micelles de tensioactif, le précurseur inorganique (silicaté dans le cas de Mobil) qui vient se condenser autour des micelles constituant le cristal liquide. Pour le second mécanisme, on considère qu'il y a **auto-assemblage des précurseurs de silice avec le tensioactif** : le réseau inorganique vient alors se condenser autour des micelles de tensioactif par les mêmes réactions d'hydrolyse et condensation que dans un procédé sol-gel classique. En effet, l'auto-assemblage se définit de manière générale comme l'organisation spontanée de matériaux grâce à des interactions non covalentes (telles que des liaisons hydrogène, des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques, interaction π - π , etc.) sans intervention externe.

Le mécanisme d'auto-assemblage (EISA : *Evaporation-Induced Self-Assembly*) est présenté de manière schématique à la figure A-2.

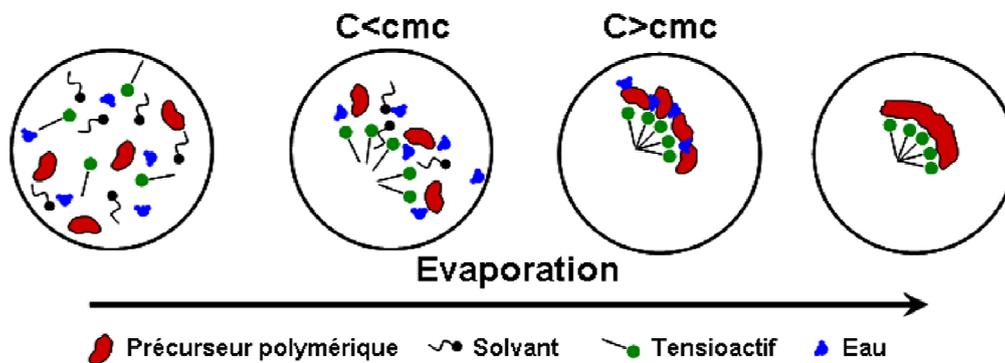


Fig A-2. Mécanisme d'auto-assemblage par E.I.S.A.

Le point de départ du mécanisme d'Auto-Assemblage Induit par Evaporation est une solution homogène de précurseur inorganique, de silice dans le cas de ces travaux, et de tensioactif, préparée dans un mélange de solvants eau/alcool, avec $C_0 \ll C_{mc}$ (C_0 = concentration en tensioactif et C_{mc} = concentration micellaire critique). L'évaporation préférentielle de l'alcool concentre le dépôt en eau et en espèces non volatiles, à savoir les espèces silicatées et le tensioactif. Cette évaporation induit la formation des micelles, leur auto-assemblage avec les oligomères des espèces inorganiques, et la polycondensation du réseau. En effet, lorsque la concentration en tensioactif atteint la concentration micellaire critique, des micelles de tensioactif se forment par regroupement des parties hydrophobes du tensioactif au centre et en maintenant les parties hydrophiles en contact avec la silice, également hydrophile, qui vient alors se condenser autour des micelles pour former le réseau final.

Dans une deuxième étape, l'élimination du tensioactif vient libérer des cavités périodiquement organisées au sein du matériau selon des arrangements hexagonaux (phases MCM-41) comme illustrés par la figure A.3, cubiques (phases MCM-48) ou lamellaires (phases MCM-50) pour un même tensioactif, selon les conditions expérimentales telles que la quantité de tensioactif introduite par rapport à la quantité de précurseur inorganique²⁰.

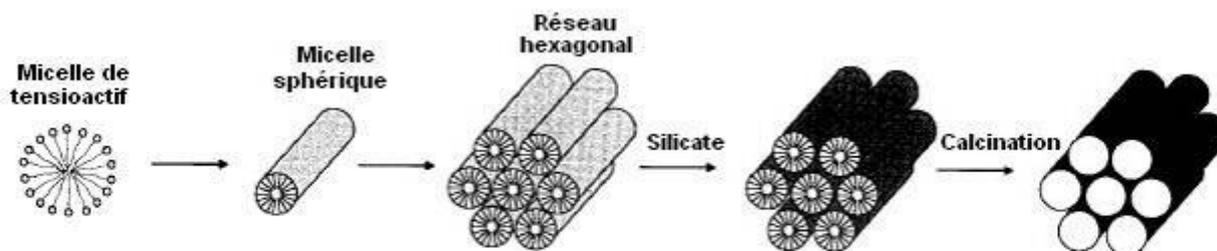


Fig A-3. Principe de synthèse d'un matériau mésoporeux¹⁹

Les avantages des matériaux mésoporeux sont nombreux : taille ajustable des pores du nanomètre à quelques dizaines de nanomètres, une surface spécifique très importante et une interconnexion de la mésoporosité. Typiquement, les matériaux mésoporeux ainsi synthétisés peuvent avoir une surface spécifique comprise entre 500 et 2000 m².g⁻¹, un volume poreux compris entre 0,5 et 2 cm³.g⁻¹ et une taille des pores entre 2 et 20 nm selon les conditions de synthèse et le tensioactif utilisé. De plus, les matériaux peuvent être fonctionnalisés par de nombreuses molécules.

A.1.2. Etat de l'art sur les différentes techniques de mise en forme des matériaux mésostructurés

A.1.2.1. Objectifs

Les technologies de micro et nano-fabrication sont nécessaires pour rendre ces nouveaux matériaux exploitables. Les procédés courant de trempage-retrait (*dip-coating*) et d'enduction centrifuge (*spin-coating*) ne permettent que la réalisation de films minces ou de couches d'architectures simples. La possibilité de mettre alors en forme selon des motifs plus ou moins complexes les matériaux poreux avec une distribution en taille et une topologie des pores contrôlées a un grand intérêt technologique. En effet, les mésopores organisés sont d'excellents hôtes pour des molécules organiques fonctionnelles ou des nanoparticules. Ceci autorise d'envisager une multitude d'applications avancées telles que la microélectronique, la photonique ou encore la catalyse.

La limite pour définir un procédé de nano-fabrication²¹ est sa capacité à réaliser des motifs en dessous de 100 nm ; au-dessus de cette dimension, le procédé peut être classé comme procédé de micro-fabrication. Les procédés de micro- et nano-fabrication sont aussi communément classifiés comme approches descendantes (*top-down*) ou ascendante (*bottom-up*). Les approches descendantes

correspondent à l'utilisation de méthodes dites de lithographie pour la mise en forme des films. Les approches ascendantes exploitent quant à elles les interactions entre molécules ou particules colloïdales élémentaires déposées sur un substrat, interactions conduisant à l'auto-assemblage.

Il existe également une classification spécifique aux techniques de lithographie qui les divise en techniques « conventionnelles » et « non conventionnelles ». La photolithographie et la lithographie par faisceau de particules sont les techniques conventionnelles parmi les plus utilisées tandis que le moulage, l'embossage et la lithographie par nano-impression sont des exemples de méthodes non-conventionnelles. De très nombreuses techniques de lithographie, détaillées ci-après, ont ainsi été utilisées pour mettre en forme des structures mésoporeuses.

A.1.2.2. Les différentes méthodes de mise en forme des matériaux mésostructurés

A.1.2.2.1. Mise en forme par micromoulage de couches minces

Des réseaux de couches minces discontinues peuvent être obtenus en confinant la solution de précurseur dans un moule. Le remplissage du moule²² peut se faire par capillarité (MIMIC pour *Micromolding in capillarities*) ou en exerçant une pression (1 à 2 bars) sur une solution de précurseur. Des moules avec le relief désiré sont alors réalisés en utilisant un prototype du motif afin de réaliser un tampon polymérique, utilisé par la suite pour produire des répliques du motif (Fig. A-4). Le matériau le plus utilisé pour réaliser ces moules est le poly(diméthylsiloxane) (PDMS).

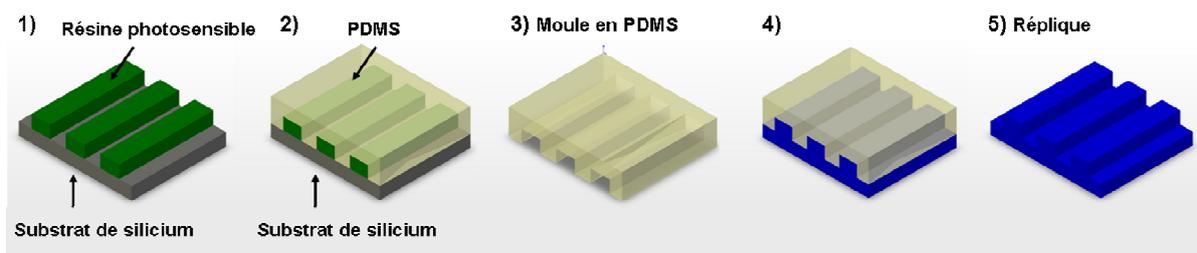


Fig A-4. Schéma du procédé de fabrication d'un moule en PDMS et de sa réplique²³. Le procédé de fabrication est réalisé en 5 étapes : (1) un motif en résine photosensible est réalisé sur un substrat de silicium ; (2) un précurseur de PDMS est utilisé pour recouvrir le prototype du motif ; (3) l'échantillon est traité, le moule en PDMS est enlevé ; (4) le moule est utilisé pour fabriquer une réplique ; (5) après traitement et retrait du moule, une réplique est obtenue.

Généralement le moule recouvre une surface comprise entre 1 et 5 cm², et la taille des motifs est de l'ordre du micromètre, mais peut descendre jusqu'à 100 nm²².

Cette technique a été notamment utilisée pour fabriquer des composants photoniques à partir de films mésostructurés^{24,25}. Ces derniers trouvent des applications notamment comme couches à faible

indice de réfraction^{14,26} ou encore comme guides d'ondes²⁵ par dopage des pores avec un colorant photonique approprié.

Par ailleurs, certaines applications comme l'optoélectronique²⁷ peuvent nécessiter un arrangement des pores dans une direction particulière. Trau²⁸ *et al.* ont ainsi adapté le procédé de micromouillage pour orienter les réseaux de pores dans une direction. Ils appliquent un champ électrique tangentiel à la surface du substrat, à travers les capillaires du moule en PDMS, ce qui a pour effet d'augmenter par effet Joule localisé la vitesse de condensation du réseau inorganique autour du tensioactif arrangé en micelles cylindriques. La structure de silice mésoporeuse ainsi formée présente une orientation des pores monodirectionnelle (Fig. A-5)

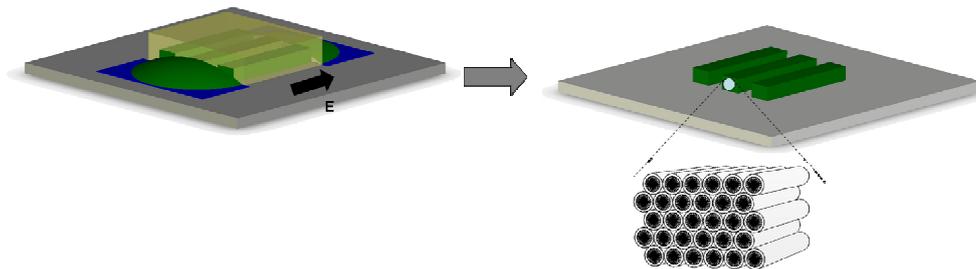


Fig A-5. Schéma de la technique utilisée pour induire la croissance orientée des structures mésoporeuses de silice²⁸.

Cette méthode a l'avantage de permettre la formation de canaux mésoporeux dans une direction parallèle au substrat, celui-ci devant être isolant.

A.1.2.2.2. Photopolymérisation UV de couches minces

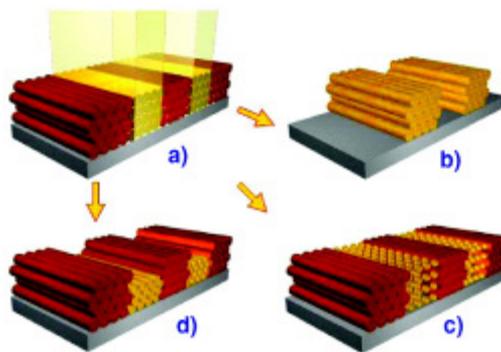


Fig A-6. Différents types de couches obtenus par photopolymérisation : (a) de nombreuses voies de fabrication sont possibles ; (b) après exposition aux rayons UV, la zone non irradiée est attaquée par NaOH ; (c) le traitement par les UV induit une transformation de phase des régions exposées, les deux régions ont des indices de réfraction différents ; (d) certaines zones du films sont exposées aux rayons UV puis le film est traité thermiquement : ce procédé provoque un changement d'indice de réfraction entre les zones irradiées et celles non irradiées sans changement de mésophase²³

Doshi *et al.* ont préparé²⁹ des films de silice par un procédé E.I.S.A., contenant un précurseur photosensible réparti uniformément dans les pores de la structure obtenue. Sous irradiation UV, ce précurseur se décompose en un « super acide de Bronsted » qui accélère la condensation du réseau de silice. En utilisant un masque lors de l'irradiation (Fig. A-6.a), il est possible de sélectionner les

zones du film qui seront plus ou moins condensées et de réaliser ainsi différents types de structure : à savoir (i) après un traitement basique par élimination de la ou des zones non irradiées (Fig. A-6.b), (ii) en conservant les régions irradiées ou non (Fig. A-6.c), celles-ci présentant des indices de réfraction différents, sachant que le traitement par les UV induit une transformation de phase des régions exposées, (iii) en appliquant un traitement thermique au film dans sa globalité (Fig. A-6.d), ce traitement provoquant un changement d'indice de réfraction entre les zones irradiées et celles non irradiées sans changement de mésophase²³.

A.1.2.2.3. Mise en forme par lithographies de couches minces

A.1.2.2.3.1. Lithographie par faisceau de rayons X

Une propriété remarquable des films mésoporeux est la présence d'un état de transition après le dépôt du film pendant lequel le réseau inorganique ou hybride est encore suffisamment flexible pour permettre un réarrangement de la mésoporeuse. Ce changement de structure peut être induit par l'environnement extérieur comme ont pu le montrer Grosso *et al.* en faisant varier l'humidité³⁰.

Au-delà de la modulation de l'arrangement de la mésoporeuse, ce phénomène peut aussi être utilisé pour « écrire » si le changement environnemental est localisé. Cela équivaut à stocker des informations sur le film.

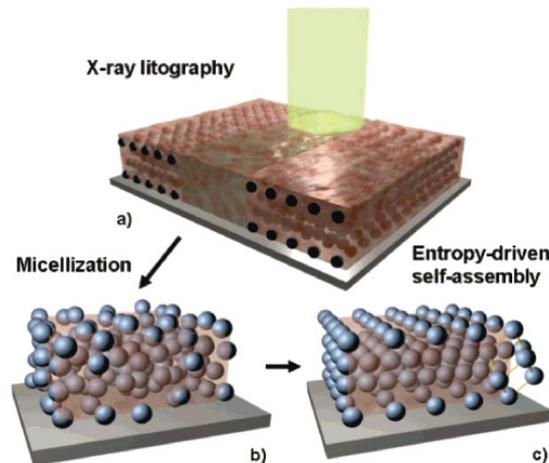


Fig A-7. Lithographie réversible par faisceau de rayons X³¹. Après le désordre induit par l'exposition aux rayons X (a), les forces entropiques pilotant le système le conduisent à la micellisation (b) et à l'auto-organisation (c)

La réversibilité de cette transition autorise un certain nombre de cycles d'écriture-effacement jusqu'à ce que la condensation de la phase inorganique empêche les changements structuraux locaux.

Cet état de transition a été par exemple exploité pour « écrire » sur des films d'oxyde d'hafnium par rayons X³¹ (Fig. A-7). Le rayonnement X est alors utilisé comme outil d'écriture

lithographique³² pour contrôler directement les changements dans la structure du film pendant l'état de transition. Il provoque une désorganisation entropique due à une augmentation locale de température. Cet effet est réversible. Si la structure n'est pas refroidie après écriture, les micelles ont la possibilité de se réorganiser. Jusqu'à cinq cycles d'écriture-effacement espacés de 3h ont ainsi pu être réalisés.

A.1.2.2.3.2. Lithographie par faisceau d'électrons

Une méthode ascendante pour mettre en forme des films mésostructurés de SiO₂ et de TiO₂ est la lithographie par faisceau d'électrons (EBL pour *Electron-Beam Lithography*)³³. Le matériau du moule, constitué d'une résine sensible aux électrons, est déposé par *spin-coating* sur un *wafer* de silicium. Le moule est ensuite mis en forme par EBL (Fig. A-8).

Les sols de précurseur sont ensuite déposés par *spin-coating* sur le moule préparé par EBL. Après l'élimination de la couche superficielle par polissage et dissolution du moule en solution et calcination de l'ensemble, des films mésoporeux aux motifs discontinus sont obtenus. **Par cette technique, il est possible de générer des motifs d'une hauteur de 1 µm et d'une largeur de 0,25 à 50 µm.**

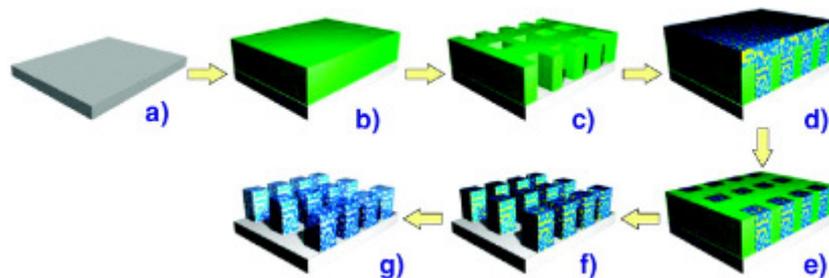


Fig A-8. Processus de fabrication de structures mésoporeuses mises en forme par EBL²³ : (a) un wafer de silicium est utilisé comme substrat ; (b) le silicium est recouvert d'une couche de résine sensible aux électrons ; (c) un moule est réalisé par EBL ; (d) le moule protecteur est recouvert avec un sol à base de tensioactif ; (e) le film est traité thermiquement et poli mécaniquement ; (f) le moule est éliminé par immersion dans une solution de lavage ; (g) un film mésoporeux à motif discontinu est obtenu après calcination à 400°C.

A.1.2.2.3.3. Lithographie « micropen »

La principale limite des techniques de lithographie traditionnelles est le temps important de fabrication allant de quelques heures à quelques jours. **La lithographie micropen** est au contraire un procédé de mise en forme de type prototypage rapide. Le pilotage CAO permet de réaliser, par extrusion de solutions ou de suspensions concentrées³⁴ **des motifs céramiques 2D sur mesure** et sur différents supports. Ce procédé convient tout particulièrement **à la formation de structures continues**. Il est aussi possible de générer des lignes dont **la largeur varie entre une centaine de micromètres et un millimètre suivant l'ouverture de la buse**, de la mouillabilité de la solution

sur le substrat, de la vitesse d'évaporation de la phase volatile, des phénomènes de capillarité et de la vitesse relative entre la buse approvisionnant la solution ou la suspension (encore appelé encre) et le substrat³⁵. Enfin, **la lithographie micropen permet potentiellement de fabriquer des pièces multi-matériaux en multipliant le nombre de buses.**

Fan *et al.*³⁶ ont utilisé ce procédé pour mettre en forme des structures organisées hiérarchiquement en quelques secondes. L'encre est déposé par lithographie *micropen* et l'organisation des mésopores est *a posteriori* pilotée par un phénomène E.I.S.A. Dans le but de réaliser la mise en forme, il est nécessaire d'utiliser une encre stable et homogène. Ensuite, l'évaporation préférentielle de la phase volatile crée des gradients longitudinaux et radiaux de concentrations en eau et en espèces non volatiles. L'enrichissement progressif en silice et en tensioactif provoque la formation de micelles et la croissance de mésophasés tensioactifs/silice des interfaces liquides vapeurs vers le cœur du dépôt³⁷.

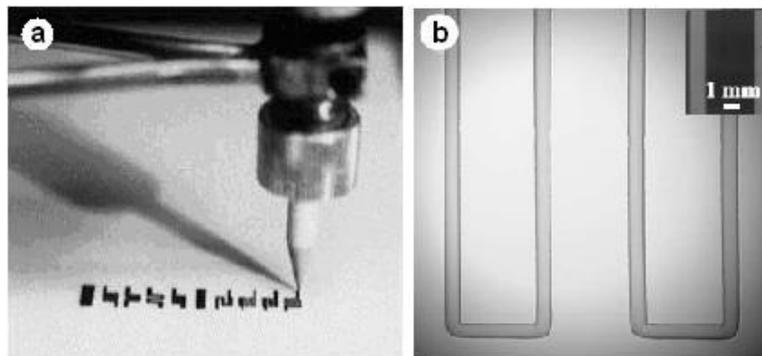


Fig A-9. (a) Procédé de lithographie « micropen » et (b) motif de silice mésoporeuse réalisée par « micropen »³⁵

A.1.2.2.3.4. Nanolithographie « dip-pen »

La résolution des techniques de lithographie appliquées aux matériaux mésoporeux peut être notablement améliorée en utilisant la nanolithographie *dip-pen* (NLDP)³⁸⁻⁴¹. Cette technique utilise la pointe d'un microscope à force atomique (AFM) pour générer des nanostructures (Fig. A-10). La pointe une fois plongée dans l'encre est utilisée pour tracer différents types de structures.

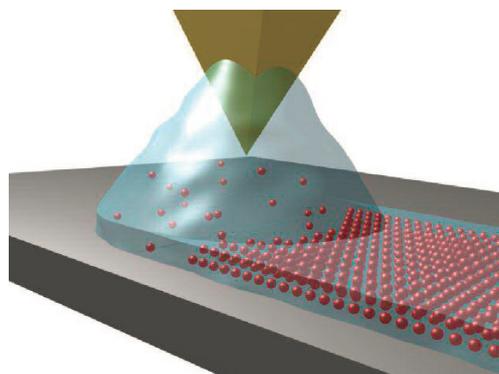


Fig A-10. Schéma du dépôt de films mésoporeux par lithographie « dip-pen ». Une pointe d'AFM est immergée dans la solution précurseur/tensioactif puis utilisée pour écrire sur un substrat de silice ou de silicium.²³

La méthode est assez flexible pour permettre la mise en forme directe de nanostructures mésoporeuses sur silicium⁴². Des sols acides de sels métalliques dans l'éthanol contenant un copolymère tribloc, le Pluronic P123, ont été utilisés en tant qu'encres. Le sel métallique est hydrolysé ($2MCl_n + nH_2O \rightarrow M_2O_n + 2nHCl$) dans le ménisque formé entre la pointe et le substrat. Des nanostructures d' Al_2O_3 , de SnO_2 et de SiO_2 mésoporeuses ont été réalisées grâce à cette technique. Cette méthode représente une exploitation intéressante de la NLDP pour fabriquer des structures avec une géométrie contrôlée au-delà de l'échelle de la simple molécule (Fig. A-11).

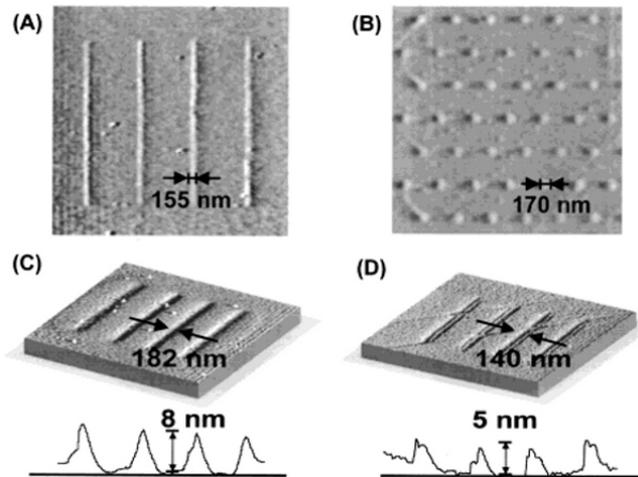


Fig A-11. (a) Image topographique réalisée par AFM de nanostructures composites oxyde d'étain/P123 sur silice ; (b) Image AFM de réseaux de plots de nanostructures composites alumine/P123 sur substrat de silicium ; Images AFM de réseaux de nanopistes de nanostructures composites silice/P123 sur substrat de silicium après dépôt (c) puis traités à 400°C (d)⁴²

A.1.2.2.4. Mise en forme par impression jet d'encre

Les mêmes encres que celles utilisées pour l'impression par microcontact se sont avérées appropriées pour produire des réseaux de plots par impression jet d'encre. Cette technique de prototypage rapide est particulièrement adaptée pour réaliser à partir de fichiers CAO des réseaux macroscopiques de mésostructures discrètes sur de nombreux types de surfaces.

L'équipe de Brinker^{35,36} a associé l'impression jet d'encre et des précurseurs inorganiques afin de réaliser des réseaux de dépôts monocouches hybrides de silice mésoporeuse. La solution utilisée est constituée de TEOS, d'éthanol et d'eau ; le tensioactif est du Brij-56 ($CH_3(CH_2)_{15}-(OCH_2CH_2)_{10}-OH$), un composé non ionique. Un organosilane hydrophobe, le TFTS (tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltriéthoxysilane – $F_3C(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$), est ajouté à la solution afin d'améliorer la définition des gouttes après leur impact sur le substrat. L'évaporation de la phase volatile crée alors dans chaque dépôt un gradient de concentration en tensioactif qui se propage de manière radiale, induisant l'auto-assemblage de la silice avec le tensioactif vers le centre de la goutte à partir de l'interface liquide vapeur³⁷. Les dépôts obtenus présentent par ailleurs une mésoporosité bien ordonnée (Fig. A-12.a, b et c).

Mougenot *et al.*⁴³ ont réussi à réaliser un réseau de plots de silice mésoporeuse de géométrie très bien définie, déposé par impression jet d'encre à partir d'un sol acide de silice avec un tensioactif soit cationique (CTAB) ou non-ionique (Pluronic F127). Selon la nature du tensioactif, différentes mésoporeuses sont obtenues : cubique (Pm3n) dans le cas du CTAB et rectangulaire centrée (Fmmm) dans le cas du copolymère tribloc (Pluronic F127). Des réseaux monocouches (2D) et multicouches (3D) de microplots ont été fabriqués en utilisant une « encre » préparée selon différents temps de vieillissement. L'ajout d'un organosilane hydrophobe, le TFTS (tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltriéthoxysilane – $F_3C(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$), a donné les réseaux 3D les plus réguliers avec un diamètre constant de 110 μm et un espacement de 250 μm (Fig. A-12.d).

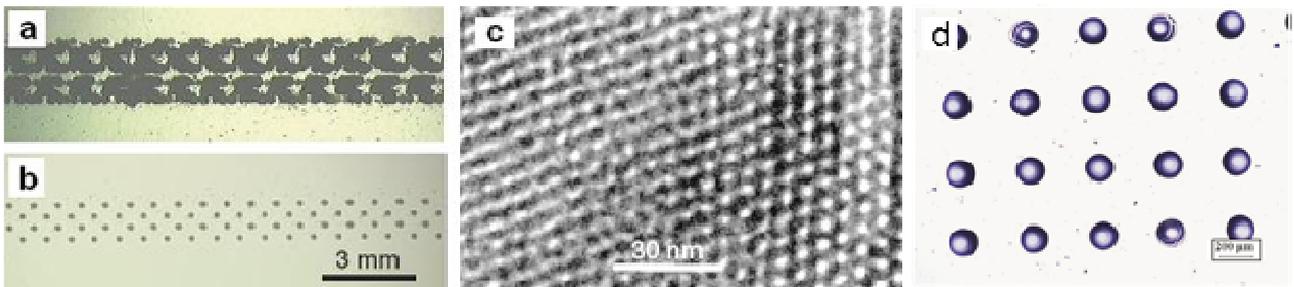


Fig A-12. Réseaux de points réalisés par impression jet d'encre³⁶ : (a) micrographie optique d'un réseau de points réalisé à partir d'une encre standard (Hewlett Packard Co.) sur une surface non adsorbante ; (b) micrographie optique d'un réseau de points de silice mésoporeuse hydrophobe créée par l'auto-assemblage entre la silice et un tensioactif Brij-56, induit par l'évaporation pendant l'impression, sur un substrat de silicium – réseau après calcination ; (c) cliché de Microscopie Electronique en Transmission d'un fragment d'un dépôt élaboré selon le protocole décrit en (b) ; (d) réseaux de microplots de 25 couches de silice mésoporeuse déposés par jet d'encre à partir d'un sol TEOS/Pluronic F127/ $F_3C(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ ⁴³

A.1.2.2.5. Mise en forme par dépôt sur sites sélectionnés

Une méthode alternative aux techniques de dépôt en série (lithographie *micro/dip-pen* et impression jet d'encre) est le démouillage sélectif ou dépôts sur sites sélectionnés. Cette méthode nécessite au préalable le dépôt à la surface du substrat de motifs constitués de monocouches auto-assemblées hydrophile/hydrophobe et/ou définissant des régions couvertes ou non de monocouches auto-assemblées⁴⁴. Ces motifs peuvent être fabriqués par microcontact en utilisant un tampon en PDMS pour transférer les molécules de l'encre hydrophobe ou hydrophile à la surface du substrat (Fig. A-13). Au final, l'alternance de zones hydrophiles et hydrophobes sur le substrat favorise le démouillage sélectif de la phase liquide, précurseur du film mince déposé *a posteriori*.

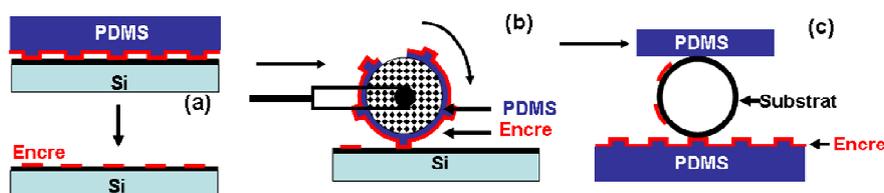


Fig A-13. Illustration du procédé d'impression par microcontact⁴⁵ : (a) sur une surface plane avec un tampon plan⁴⁶ ; (b) sur une surface plane avec un tampon roulant⁴⁷ ; (c) sur une surface non plane avec un tampon plan⁴⁸.

Des silices mises en forme par cette technique ont été réalisées à partir de sols acides avec un tensioactif, en tant que précurseur du film mésoporeux⁴⁹. Le démouillage sélectif suivi d'une calcination a permis de réaliser des films mésoporeux de silice fonctionnalisée avec des groupes amines présentant une mésophase cubique. Dans ce cas, l'évaporation préférentielle de l'éthanol^{50,51} pendant le dépôt du film (E.I.S.A.) laisse une couche enrichie en eau qui autorise le démouillage sélectif. L'auto-assemblage de la silice mésoporeuse a lieu uniquement sur les régions hydrophiles du motif. **La limite de résolution obtenue avec cette méthode de démouillage est de 2 μm** ⁵² (Fig. A-14).

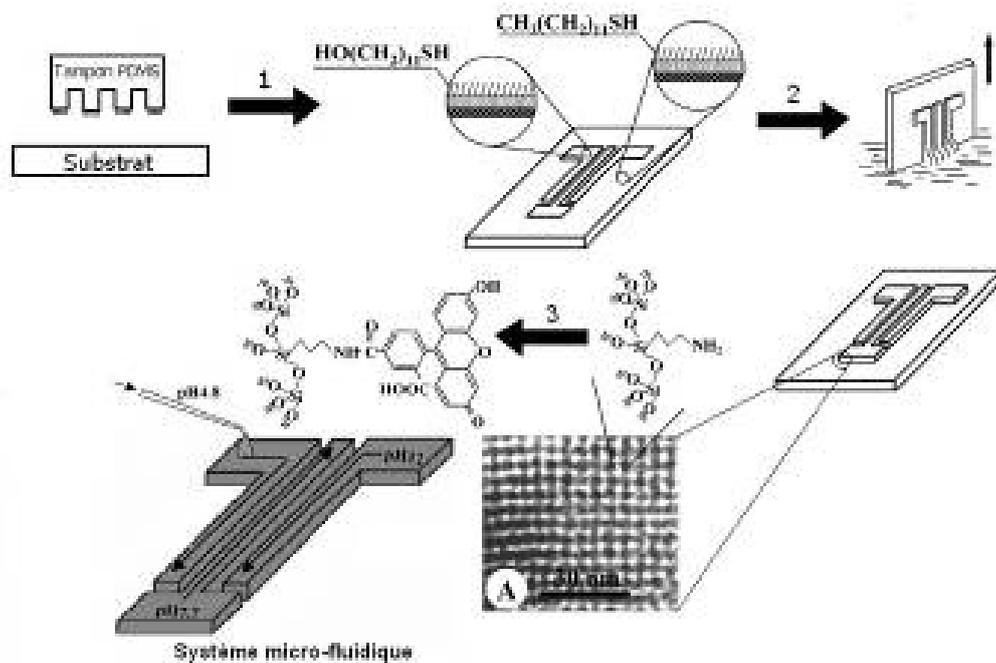


Fig A-14. Schéma de principe de la réalisation de structures par démouillage sélectif de silice mésoporeuse fonctionnalisée pour indicateur de pH : (1) impression par microcontact de régions hydrophobes sur le substrat ; (2) *dip-coating* de précurseurs sol-gel de silice mésoporeuse ; (3) greffage post-synthétique de molécules colorantes sensibles au pH⁵³

A.1.2.3. Comparatif des différentes méthodes de mise en forme

Les différentes méthodes de mise en forme présentées ci-dessus sont récapitulées dans le tableau A-1 avec les applications finales des matériaux mis en forme, mais aussi les dimensions des motifs réalisés.

L'avantage incontestable de l'impression jet d'encre (IJP) en comparaison des autres procédés est sa capacité à réaliser des structures 3D sans perte de matière (technique purement additive). Aucun masque ou moule n'est requis, le motif est directement reproduit à partir du fichier CAO. De plus, le dispositif d'impression jet d'encre utilisé par Mougenot *et al.*⁴³ permet de réaliser des motifs sur une aire de 100 × 100 mm. L'une des limitations de l'IJP est toutefois la résolution de ces motifs (typiquement 100 μm) qui pour des raisons d'étalement des *splats* d'encre à l'impact confine le

procédé IJP aux applications nécessitant une technique de micro-fabrication et non pas nano-fabrication.

Tab. A.1. Techniques de mise en forme de matériaux mésoporeux à architecture complexe

Méthode de mise en forme	Matériaux mésoporeux	Application du matériau final	Dimension des motifs	Référence
Micromoulage de couches minces	Film de silice dopée avec de la rhodamine 6G	Guides d'onde, laser sans miroir, émission amplifiée spontanée	1-3 x 1-2 μm^2	24,25,54
	Silice	Canaux mésoporeux	1 μm	28
	Silice	Nanotubes de carbones alignés	1 μm	55
Photopolymérisation UV avec un générateur photoacide	Silice	Films mésoporeux de silice à motifs 2D	10 μm	29,56
Photopolymérisation UV	Silice	Films mésoporeux de silice à motifs 2D	3 x 3 μm^2	57
Photopolymérisation UV	Silice dopée aux colorants	Stockage optique de données		58
Lithographie par faisceau d'électrons	Silice-oxyde de titane	Micro et macrostructures de silice-oxyde de titane	0,25-50 x 1 μm^2	33
Lithographie <i>dip-pen</i>	Silice, alumine et oxyde d'étain	Lignes mésoporeuses	150-200 x 5-8 nm^2	42
Lithographie par rayons X	Oxyde d'hafnium	Mésoporeux avec capacité d'« écritures » multiples		31
Lithographie <i>Micropen</i>	Silice dopée aux colorants	Structure en méandre	1 mm	35,36
Démouillage sélectif	Silice	Lignes parallèles mésoporeuses	10 μm	59 60
		Système microfluidique pour la mesure de Ph	2-5 μm	35,36
Impression jet d'encre	Silice	Réseaux de microplots	60-100 μm de diamètre	35,36,43

A.2. Etat de l'art sur la réalisation de réseaux de microplots de silice mésoporeuse par impression jet d'encre

A.2.1. Principe

Les travaux précédents menés au SPCTS ont montré que le procédé d'impression jet d'encre permet la fabrication assisté par ordinateur de structures céramiques en 3D. Ces structures sont élaborées couche par couche en déposant des microgouttelettes de suspension céramique éjectées à travers des microbuses⁶¹⁻⁶⁵. Les travaux de Mougenot *et al.*⁶⁶ ont permis, en travaillant sur l'éjection de sols, de démontrer la faisabilité de réseaux 3D de microplots de silice mésoporeuse en couplant le procédé d'impression jet d'encre au mécanisme d'auto-assemblage induit par évaporation.

Comme décrit précédemment au § A.1.1.2, le mécanisme d'auto-assemblage étant induit par l'évaporation de la phase volatile, il s'amorce à l'interface dépôt/air pour ensuite se propager vers

l'intérieur du dépôt. Aussi, le procédé d'auto-assemblage induit par évaporation est parfaitement bien adapté à la mise en forme des couches minces de matériaux mésoporeux organisés, et ce particulièrement par *dip* ou *spin coating*. A ce titre, de très nombreuses études sont décrites dans la littérature^{3,67,68}, études qui visent à comprendre les différents mécanismes de structuration permettant d'assurer une bonne reproductibilité dans la qualité des films obtenus.

La figure A.15 illustre les différentes étapes de structuration d'un film mésoporeux.

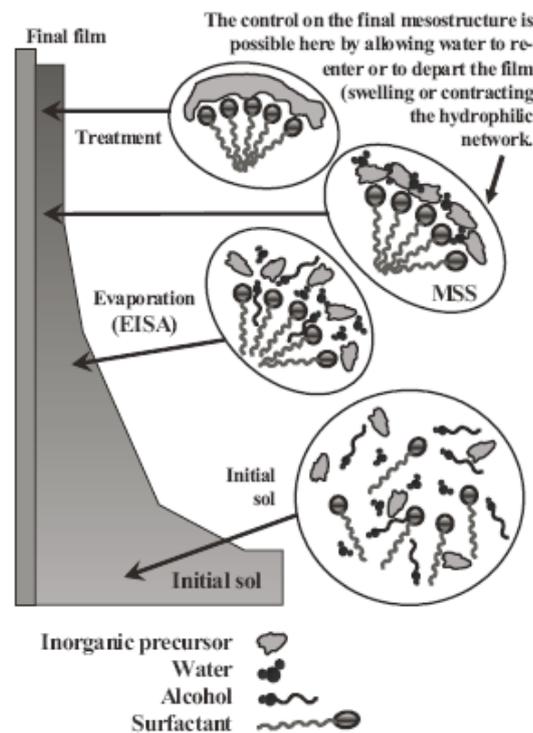


Fig A-15. Formation d'un film mésoporeux par *dip-coating*³ ; Etape 1 : sol initial isotrope dont la condensation est contrôlée de façon optimale. Etape 2 : l'évaporation a lieu et les micelles commencent à se former à partir de la concentration micellaire critique. Etape 3 : l'évaporation est complète ; le film se met à l'équilibre avec l'environnement et la structure finale est ajustée via l'humidité relative, avant de procéder à la condensation du réseau inorganique Etape 4 : le réseau inorganique est condensé ; la mésoporeuse hybride est stabilisée.

La technique d'impression jet d'encre (IJP) pour la mise en forme de céramiques mésoporeuses présente plusieurs avantages par rapport aux techniques de mise en forme courantes. La capacité démontrée de l'IJP pour la réalisation d'objets tridimensionnels⁶² permet en effet d'envisager la réalisation de microplots de silice mésoporeuse en empilant des gouttelettes de solution de précurseurs inorganiques qui s'auto-assembleraient à chaque niveau lors de l'évaporation de la phase volatile. Ceci présenterait l'intérêt d'aboutir à des objets dont la surface développée serait beaucoup plus importante que celle d'une couche mince. Il en découlerait une meilleure sensibilité, par exemple dans le cadre d'une utilisation en tant que capteurs.

L'autre avantage de l'IJP serait de permettre la réalisation d'objets multimatériaux, en associant plusieurs têtes d'impression, éjectant chacune une encre de composition différente. En particulier, en fonctionnalisant en amont la solution de base (fonctionnalisation dite *one pot*) avec différents

types de molécules, comme il a été suggéré par Brinker³⁶, il serait alors envisageable d'obtenir une fonctionnalité spécifique à chaque plot et par conséquent des capteurs multifonctionnels non seulement plus sensibles mais plus sélectifs (Fig. A-16). Enfin, le procédé jet d'encre permet de déposer sélectivement l'encre sélectionnée sur tout type de substrat. En conséquence, le couplage IJP et EISA rend possible la miniaturisation des capteurs.

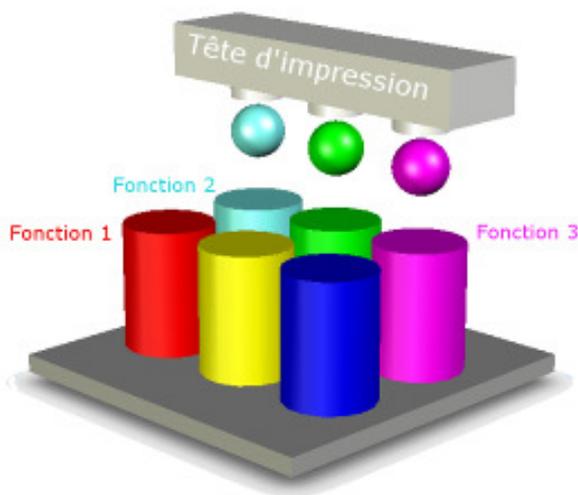


Fig A-16. : Illustration de la réalisation d'un réseau de microplots mésoporeux multifonctionnels⁶⁶.

A.2.2. Démonstration de faisabilité

A.2.2.1. Formulation utilisée

Jusqu'à présent, différentes solutions de précurseurs ont été testées au SPCTS pour la fabrication tridimensionnelle de microplots par jet d'encre. Pour être compatible avec les têtes d'impression, les solutions doivent posséder une viscosité et une tension de surface respectivement entre 5 et 10 mPa.s et entre 30 et 35 mN/m. De plus, pour optimiser la formation des gouttelettes, un rapport d'éjection $Re/We^{1/2}$ dans une gamme adéquate entre 1 et 10 est requis pour minimiser l'amplitude du pulse de sollicitation des buses et éviter la formation de gouttelettes satellites (phénomène de *spray*). Le nombre de Reynolds (Re) et le nombre de Weber (We) sont respectivement égaux à $vr\rho/\eta$ et $v^2r\rho/\sigma$, donnant ainsi un rapport d'éjection égale à $(\sigma\rho r)^{1/2}/\eta$, où ρ , η , et σ sont respectivement la densité, la viscosité, et la tension de surface de l'encre, r le rayon de la buse, et v la vitesse de la goutte. De plus, une faible pression partielle de solvant est nécessaire pour éviter une évaporation trop rapide à l'embouchure des buses. Typiquement, les solutions de précurseurs utilisées pour l'impression jet d'encre ont été adaptées des formulations développées pour le dépôt par *dip-coating* de films minces de silice mésoporeuse³, à savoir, le tétraéthylorthosilicate (TEOS) est utilisé comme précurseur inorganique polymérisable ; le pH est ajusté à 1,85 par ajout d'acide nitrique dans l'eau avec un rapport molaire $H_2O/TEOS$ fixé à 5 pour favoriser une hydrolyse rapide

et une condensation lente, favorisant ainsi la formation de petits oligomères ; le copolymère tribloc Pluronic F127 (PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆) avec un rapport molaire F127/TEOS égal à 0,006 est utilisé comme agent structurant non-ionique^{22,28} ; l'éthanol est utilisé comme solvant et comme phase volatile. Le poids moléculaire du tensioactif permet d'atteindre une viscosité de 4,8 mPa.s pour un rapport molaire EtOH/TEOS égal à 20.

A.2.2.2. Amélioration de la structuration par addition d'un organosilane hydrophobe

L'ajout d'un organosilane hydrophobe co-tensioactif de formule F₃C(CF₂)₅CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃, le TFTS à la formulation des sols a été étudié par Mougnot *et al.*^{43,66} avec un rapport molaire TFTS/TEOS de 5%. Du fait de sa nature hydrophobe, l'ajout de TFTS peut contribuer à modifier l'auto-assemblage silice-tensioactif, à améliorer la définition des dépôts sur des substrats hydrophiles et à augmenter la nature hydrophobe des réseaux de microplots. Par ailleurs, l'ajout de TFTS fiabilise l'éjection du fait du caractère hydrophile de la plaque à buse de la tête d'impression, en évitant les phénomènes de nappage de celle-ci par la solution (Fig. A-17).

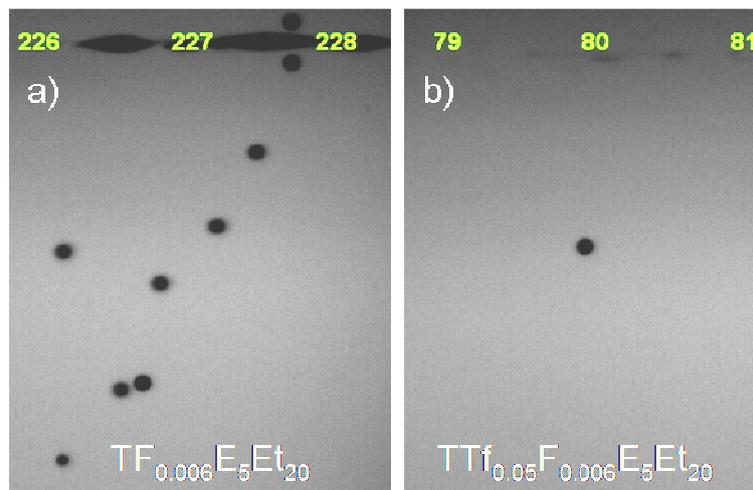


Fig A-17. Acquisition de l'éjection d'une solution ne contenant pas (a) et contenant du TFTS (b)

Les réseaux de microplots sont déposés sur un *wafer* de silicium avec une couche native de silice. Après fabrication, les dépôts sont traités thermiquement à 130°C pendant 48h pour consolider le réseau inorganique en complétant la condensation.

A.2.2.2.2. Incidence de l'ajout de TFTS sur le degré de condensation du sol

Le temps de vieillissement des solutions correspondantes a été ajusté pour contrôler la taille des oligomères dans le but d'assurer l'auto-assemblage des micelles avec le précurseur inorganique

pendant l'évaporation de la phase volatile et aussi d'éviter l'obstruction de la tête d'impression par formation d'un gel ou d'oligomères de taille trop importante dans les buses. Des études par RMN ^{29}Si en solution de l'hydrolyse du TEOS pour la formulation avec ou sans TFTS ont permis de mettre en évidence une accélération du taux de condensation en présence de TFTS. En effet, pour des temps très courts de vieillissement, le sol contenant du TFTS montre une quantité d'espèces Q_3 plus importante. A partir de 96 h de vieillissement, les taux de condensation des sols avec et sans TFTS deviennent similaires comme le montre la figure A-18.

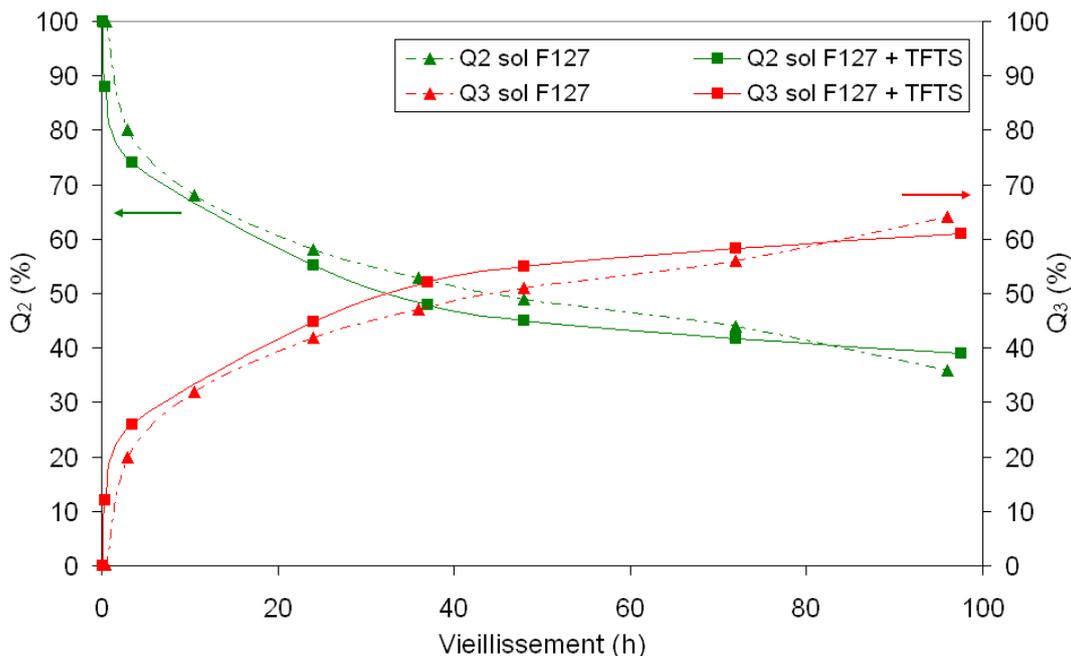


Fig A-18. Variation des espèces Q_2 et Q_3 (somme normalisée à 100%) au cours du temps pour la formulation avec ou sans TFTS⁶⁶

A.2.2.2.3. Etude de la structuration de réseaux monocouches de microplots de silice

A l'échelle nanométrique, des caractérisations par GISAXS des dépôts monocouches de microplots montrent une amélioration significative de la mésostructure (apparition de *spots* de diffraction) lorsque le TFTS est ajouté dans la formulation (Fig. A-19.a et b). L'effet positif du TFTS sur l'alignement des pores cylindriques parallèlement à la surface est confirmé par microscopie en transmission (Fig. A-18.d). Chaque monocouche présente sur toute son épaisseur une structure rectangulaire centrée avec des micelles cylindriques alignées parallèlement à la surface du substrat. Cette structure est confirmée par la diffraction des rayons X (DRX) qui montre un seul pic de diffraction. Ce pic correspond au plan (02) de la structure rectangulaire centrée $Fmmm$ (Fig. A-19.c). Cette structure résulte de la contraction d'une structure hexagonale 2D perpendiculairement au substrat qui intervient au cours du traitement à 130 °C ⁶⁹. Il est aussi à noter que les dépôts présentent des domaines structurés (D1 et D2) orientés différemment autour de l'axe

normal au substrat¹⁴. L'amélioration globale de la structuration observée dans le cas d'une formulation avec l'ajout de TFTS résulterait d'une diminution du temps nécessaire à l'arrangement de la structure lors du dépôt. Le TFTS se comporterait comme un co-tensioactif fluorocarboné avec les oligomères de silice, ce qui expliquerait que la structuration finale soit améliorée par ajout de TFTS dans le sol initial. En effet, le TFTS qui est partiellement miscible ou immiscible⁷⁰ avec un tensioactif hydrocarboné comme le F127 forme avec les oligomères de silice des germes de nucléation, ce qui accélérerait l'étape d'auto-assemblage lors de l'évaporation du solvant et donc la structuration.

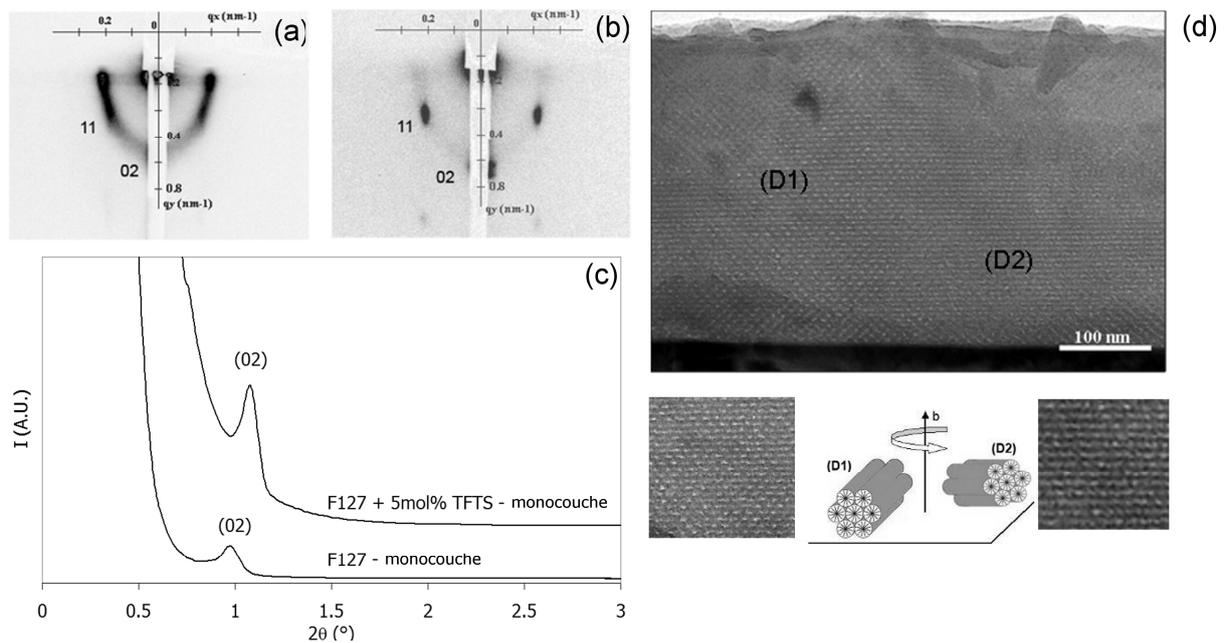


Fig A-19. Structuration de réseaux de microplots réalisés par impression jet d'encre⁶⁶: clichés 2D-SAXS de réseaux monocouches de microplots réalisés à partir de la formulation sans (a) et avec (b) 5% molaires de TFTS pour un temps de vieillissement de 96h (post-traitement à 130°C pendant 2 jours), (c) Diagramme de diffraction des rayons X des mêmes réseaux de microplots réalisés à partir de solution avec et sans TFTS et (d) micrographie par microscopie en transmission d'une section transversale d'un microplot réalisé à partir de la solution avec 5% molaires de TFTS

A.2.2.2.4. Optimisation de la structuration de réseaux de microplots multicouches

La caractérisation par diffraction des rayons X permet de mieux comprendre l'évolution de l'organisation de la mésoporosité quand de nombreuses couches sont empilées. En l'absence de TFTS (Fig. A-20), une dégradation importante de l'organisation est observée avec l'augmentation du nombre de couches. Cet effet est dû à l'accumulation de solvant entre les dépôts successifs. A l'inverse pour la formulation avec TFTS où chaque couche présente une meilleure structuration, les couches inférieures deviennent moins sensibles à la dégradation par post-dépôt comme le montre le

pic de diffraction relativement fin observé pour des microplots de 5 couches fabriqués avec du TFTS.

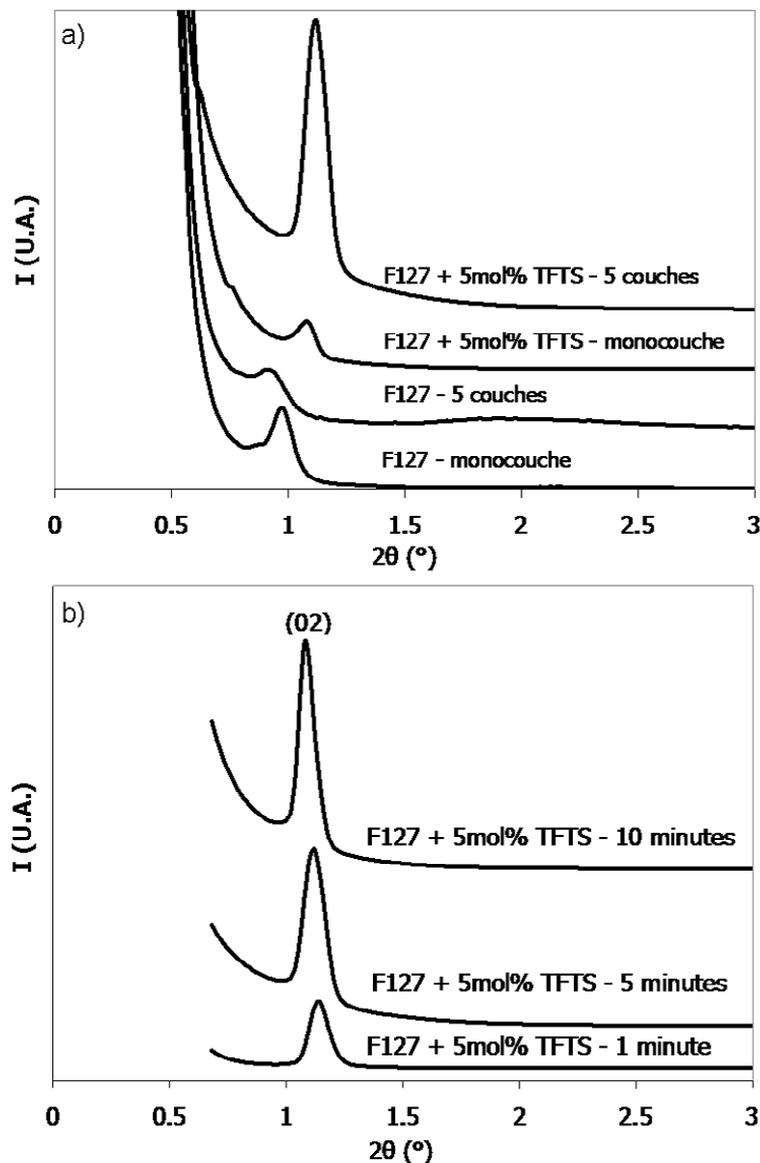


Fig A-20. Diagrammes de diffraction des rayons X : (a) de microplots réalisés avec différents nombres de couches à partir d'un sol vieilli 96 h avec et sans TFTS et un temps de séchage de 5 minutes, (b) de microplots de 5 couches réalisés à partir d'un sol avec TFTS vieilli 96 h pour différents temps de séchage de 1 à 10 minutes⁶⁶

L'étude par DRX de l'influence du temps de séchage entre chaque couche déposée, pour des microplots de 5 couches réalisés à partir d'un sol contenant du TFTS et vieilli 96h montre une amélioration non négligeable de la mésostructuration avec l'augmentation du temps de séchage. En effet, pour des temps courts de séchage de 1 minute, le cliché MET (Fig. A-21.a) met en évidence la présence d'une zone interne mal structurée présentant une organisation vermiculaire. Dans ce cas, tout se déroule comme si une seule goutte massive se formait et la mésostructuration est localisée près des interfaces avant la rigidification de la gouttelette (Fig. A-21.a). Pour un temps de séchage plus long de 10 minutes, des domaines bien organisés selon une structure rectangulaire centrée sont

observés sur une profondeur de 1,5 μm au-delà de l'interface air/dépôt (Fig. A-21.b). La figure A-21.c révèle en fait que le dépôt peut présenter une seule orientation sur une large étendue (jusqu'à quelques centaines de nanomètres) correspondant à différentes couches empilées.

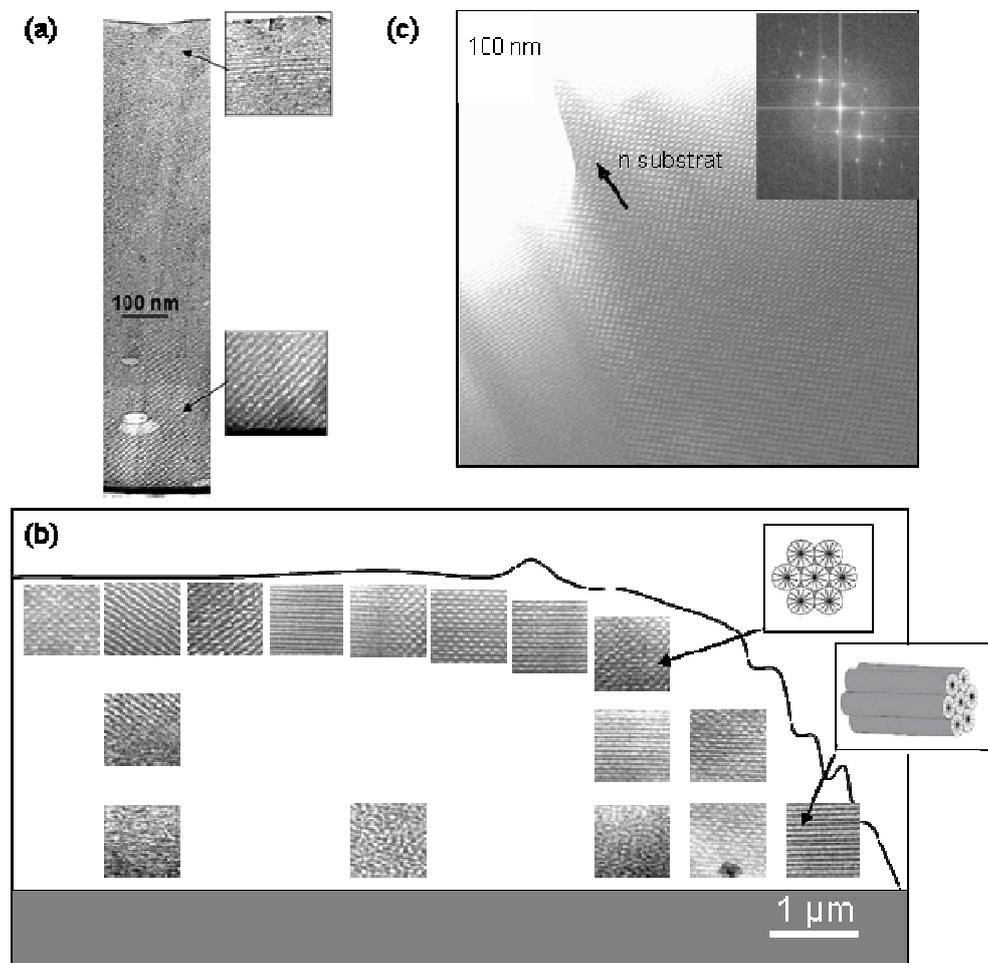


Fig A-21. Micrographies MET d'une section transverse de microplots de 5 couches réalisés à partir d'une solution vieillie 96h contenant du TFTS : (a) pour un temps de séchage de 1 minute entre deux couches successives, (b) et (c) pour un temps de séchage de 10 minutes montrant une structure rectangulaire centrée à la surface.⁶⁶

Pour réduire l'effet néfaste de l'accumulation du solvant, Mougnot *et al.*⁶⁶ ont envisagé de diminuer le volume des gouttelettes passant de 100 à 35 pL en changeant la taille d'ouverture des buses (buses de 52 μm au lieu de 60 μm). Par DRX, ils ont ainsi montré que des microplots de 25 couches réalisés à partir d'un sol contenant du TFTS vieilli 96 h avant éjection au travers des telles buses de faible ouverture améliorerait grandement la structuration. La dégradation des sous-couches est réduite et par ailleurs le matériau est moins sensible aux variations d'humidité relative (Fig. A-22).

L'autre paramètre important, permettant d'optimiser la structuration des dépôts, est relatif au temps de vieillissement des sols jusqu'alors fixé sur la base d'expérimentations antérieures à 96 h^{3,30}. Des microplots de 25 couches ont été fabriqués en utilisant des buses de 52 μm de diamètre pour différents valeurs de temps de vieillissement du sol avant l'éjection, puis ont été analysés par

DRX. La plus faible largeur à mi-hauteur du pic (02) caractéristique d'une meilleure structuration est obtenue pour un temps de vieillissement de 48 h (Fig. A-23).

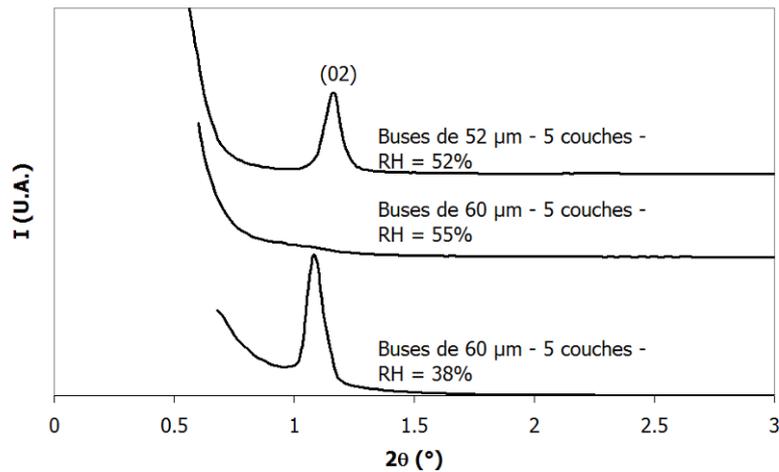


Fig A-22. Diagrammes de diffraction des rayons X de microplots 5 et 25 couches réalisés avec un temps de séchage de 10 minutes à partir d'un sol contenant 5 % molaires de TFTS vieilli 96 h et éjecté à différentes valeurs d'humidité relative avec différentes ouvertures de buses.⁶⁶

La distance inter-réticulaire d_{02} décroît de 8,5 à 7,6 nm entre 24 et 48 h de vieillissement lorsque la condensation du sol augmente. A partir de 48 h, cette distance devient constante. Quand le temps de condensation est trop faible (24 h), les oligomères sont très petits et ils ne peuvent pas percoler correctement autour des micelles de tensioactifs ce qui conduit à une structuration insuffisante des dépôts. *A contrario*, si le temps de condensation est trop long (96 h), les clusters d'oligomères de silice sont volumineux et peuvent donc déformer la structure micellaire.

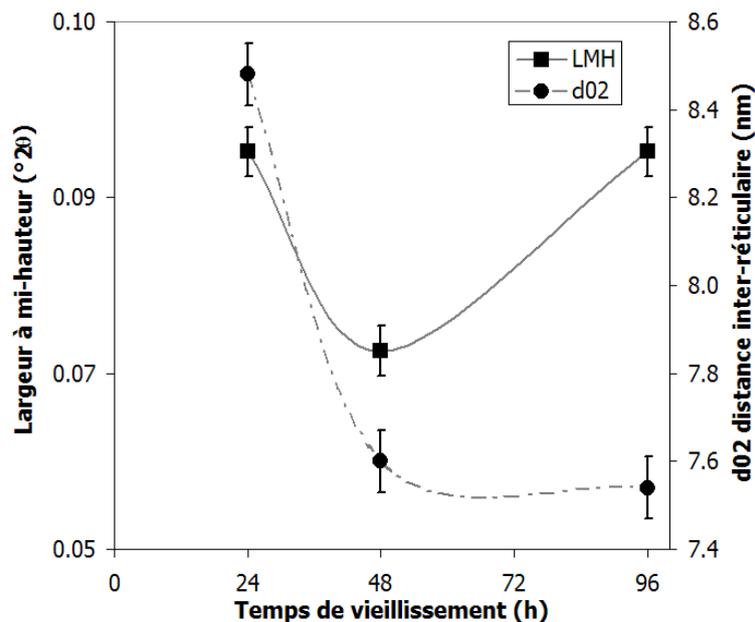


Fig A-23. Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics obtenus par diffraction des rayons X et la distance d_{02} inter-réticulaire correspondante en fonction du temps de vieillissement pour des microplots 25 couches réalisés avec une ouverture de buses de 52 µm, un temps de séchage de 10 minutes avec un sol contenant 5 % molaires de TFTS post-traités à 130 °C pendant 48 h⁶⁶.

En conclusion, la figure A.24 résume les différentes stratégies développées pour améliorer la structuration des microplots de silice mésoporeuse, à savoir en modifiant la formulation des sols ou en ajustant les conditions de dépôt (temps de vieillissement des sols, temps de séchage entre chaque couche, volume de la goutte).

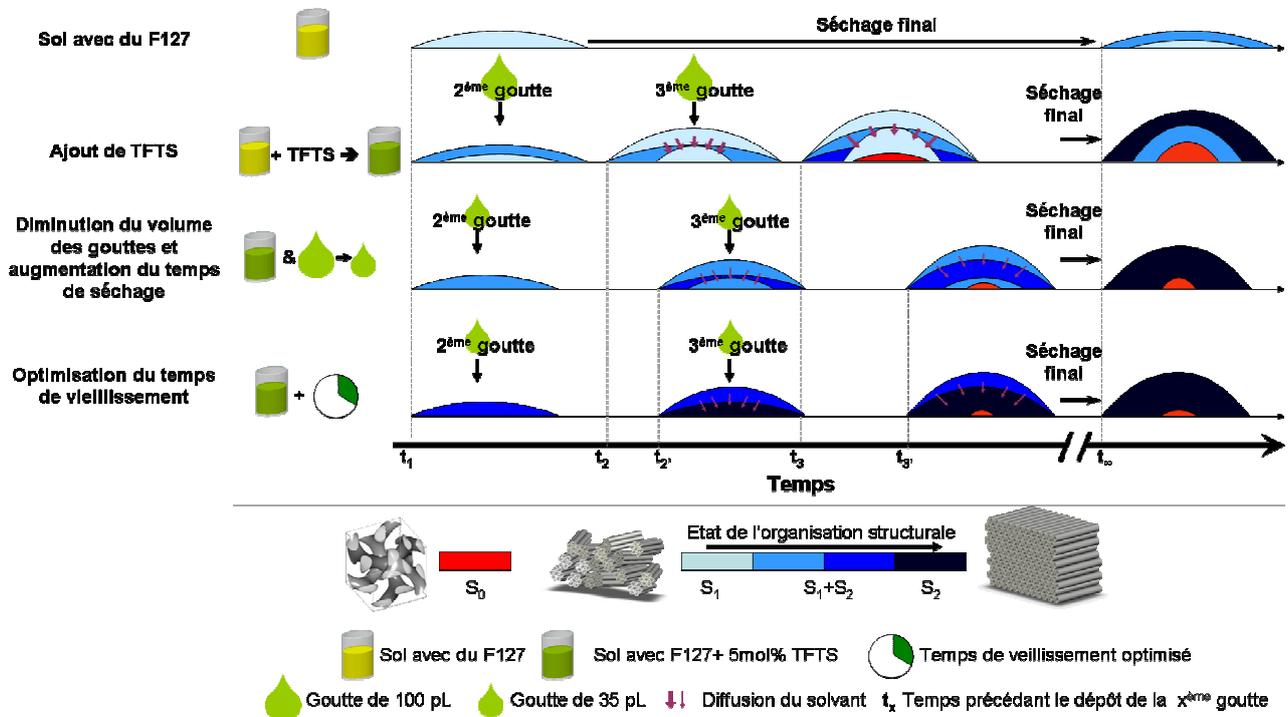


Fig A-24. Evolution de la structuration d'un microplot mono ou multicouche lors du dépôt et stratégie d'amélioration

A.3. La fonctionnalisation des silices mésoporeuses

A.3.1. Principe de la fonctionnalisation par greffage de fonctions dans des silices mésoporeuses

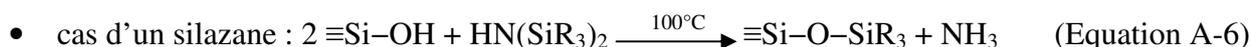
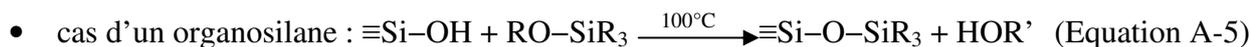
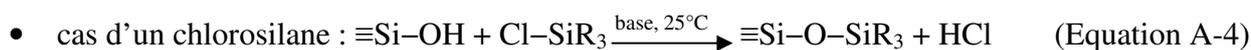
Afin d'utiliser les matériaux mésoporeux comme capteurs, il peut être généralement nécessaire de modifier la surface du matériau en greffant des molécules organiques ou inorganiques. Ceci permet d'élargir notablement les domaines d'application du matériau. Cette modification peut non seulement apporter une nouvelle fonctionnalité, mais aussi améliorer parfois la tenue mécanique du matériau ou sa stabilité chimique. En effet, la grande quantité de sites silanols présents à la surface et leur grande accessibilité rendent le matériau sensible aux contaminants extérieurs (eau, composés organiques,...).

Deux méthodes principales de fonctionnalisation sont décrites dans la littérature : le **post-greffage** et le **greffage « one pot »**.

A.3.1.1. Post-greffage

La méthode du greffage est utilisée pour la modification des silices mésoporeuses par introduction de nombreux groupements incluant les groupements amino, thiol et alkyl.

Le principe du post-greffage consiste à introduire un composant de fonctionnalisation dans la matrice de silice mésoporeuse une fois synthétisée, composant qui réagit avec les silanols de surface rendus accessibles après élimination du tensioactif⁷¹. On parle ainsi de silylation⁷¹ :



Un greffage efficace nécessite ainsi un grand nombre de silanols libres après l'élimination du tensioactif⁷². Il est donc nécessaire de former des groupements Si-OH avant la fonctionnalisation ; pour cela, on peut avoir recours à différentes techniques : traitement thermique sans consommation de ceux-ci par condensation ($400-450^\circ\text{C}$)⁷³, adsorption d'une couche d'eau à la surface de la silice⁷⁴. Dans ce dernier cas, il ne faut pas que la quantité d'eau soit trop importante⁷⁵ car la présence d'eau libre conduit à une polymérisation non contrôlée des réactifs de la silylation à l'intérieur ou à l'extérieur des pores du matériau (Fig.A-25).

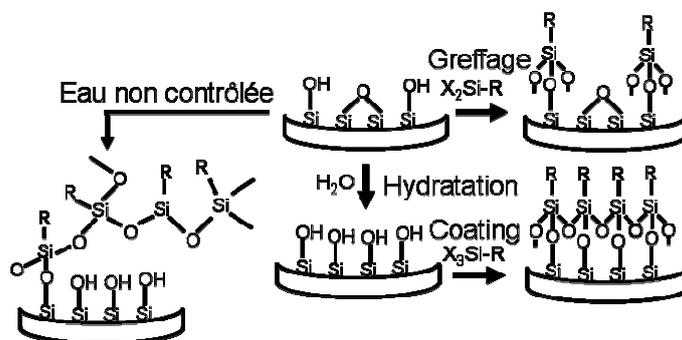


Fig A-25. Rôle de l'eau dans la réaction de silylation pour le greffage post-synthétique⁷¹.

Walcarius *et al.*⁷⁶⁻⁷⁸ ont réalisé divers types de greffage sur des silices mésoporeuses avec des groupes aminopropyl ou mercaptopropyl. Ils ont confirmé **une meilleure accessibilité de ces sites fonctionnels greffés sur un support de type silice mésoporeuse ordonnée en comparaison des supports amorphes**. Ceci encourage le développement de silices mésoporeuses fonctionnelles pour des applications basées sur des interactions avec des stimuli externes : capteurs, piégeage chimique et catalyse. Ainsi, il est possible de modifier des silices mésoporeuses pour la reconnaissance de perturbateurs endocriniens^{79,80}, l'adsorption d'acétaldéhydes odorantes⁸¹, le piégeage de colorants⁸² (notamment grâce aux groupements amino ou acides COOH) l'adsorption de CO₂⁸³, l'immobilisation d'enzymes⁸⁴ (augmentation de leur activité catalytique), ou encore le piégeage de

métaux lourds ioniques (entre autres grâce aux groupements thiol et amino, la pyridine étant elle aussi connue pour son affinité avec les ions métalliques⁸⁵⁻⁸⁷).

Certains groupements fonctionnels ne sont pas nécessairement directement greffés sur la silice mésoporeuse. Ainsi par conversion chimique, il est possible de les introduire dans un processus en deux étapes. Par exemple, la fonction thiol SH peut être convertie⁸⁸⁻⁹⁰ en acide sulfonique $-SO_3H$ (fig. A-26) qui constitue un excellent catalyseur des réactions de condensation du phénol avec l'acétone pour former du bisphénol.

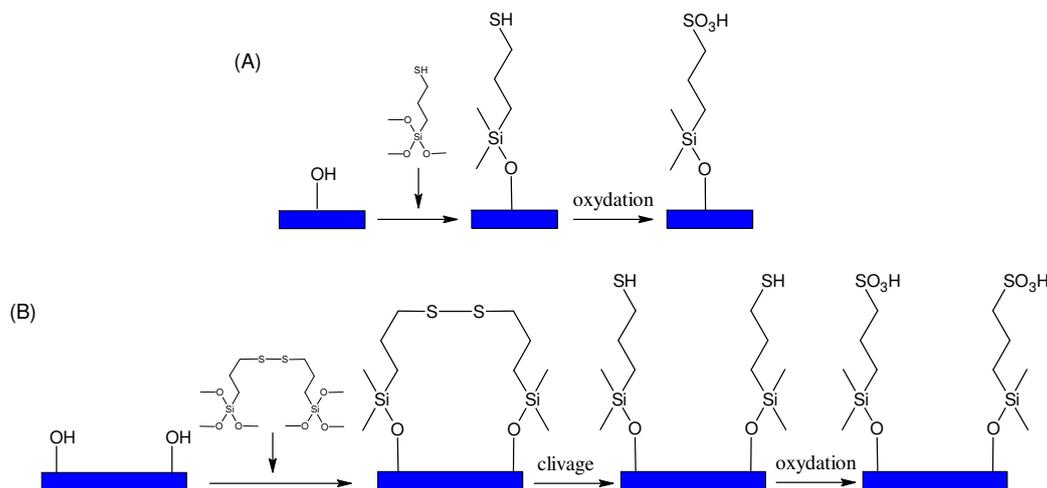


Fig A-26. Greffage de groupements mercapto et leur conversion en acide sulfonique : (A) par oxydation avec du peroxyde d'hydrogène^{88,89} ; (B) par clivage des ponts disulfures⁹⁰

La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par greffage post-synthétique présente l'avantage de conserver la structure poreuse du matériau puisque le réseau minéral du matériau est rigide au départ. Toutefois, cette méthode ne permet pas d'obtenir un taux de greffage élevé. En effet, le nombre de silanols libres n'est pas toujours très important, et le greffage post-synthétique reposant sur la diffusion des réactifs dans les mésopores, l'encombrement stérique de l'agent de greffage et la taille initiale des pores peuvent encore limiter le taux de greffage. En conséquence, on obtient souvent des matériaux dont le greffage n'est pas homogène⁹¹ et qui peuvent présenter des groupements silanols résiduels, pouvant nuire lors d'une réaction catalytique⁹².

A.3.1.2. Fonctionnalisation « one-Pot »

Une autre possibilité, permettant d'obtenir **un greffage homogène**, consiste à introduire l'agent de fonctionnalisation dans la solution initiale, puis de mettre en forme le matériau contenant la nouvelle fonctionnalité.

Dans ce cas, les précurseurs du réseau inorganique proviennent à la fois de tétra-alcoxysilane ($Si(OR)_4$) et d'organosilanes, qui sont le plus souvent des tri-alcoxysilanes ($R'Si(OR)_3$). Ces espèces subissent également les réactions d'hydrolyse et de condensation : on parle dans ce cas de co-

condensation, puis s'organisent autour des micelles de tensioactif pour former un réseau tridimensionnel structuré (Fig.A-27). Le groupement fonctionnel (R') se retrouve localisé majoritairement à la surface des pores, mais peut aussi être piégé dans les murs de silice.

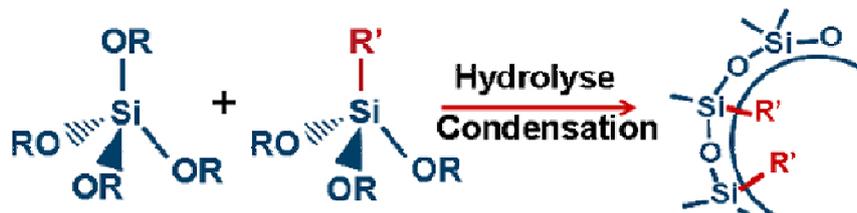


Fig A-27. Principe de la co-condensation entre un tétra-alcoxysilane et un tri-alcoxysilane

En règle générale, l'élimination du tensioactif doit se faire à faible température, typiquement par lavage, afin de ne pas dégrader la fonction organique introduite dans la structure. Toutefois, lorsque la liaison Si-C introduite est assez stable thermodynamiquement, il est tout de même possible d'éliminer le tensioactif par calcination sans endommager la fonction organique⁹³.

La méthode de greffage « one pot » est très couramment utilisée car elle a l'avantage d'être rapide, simple, efficace en termes de taux de greffage et elle ne présente pas de limite dans le choix du groupement fonctionnel, tant que ce dernier reste soluble dans la solution initiale.

Récemment, il a été montré la possibilité d'ajouter d'importantes quantités de fonctions organiques sans destruction des structures. Néanmoins, plus la teneur en organosilane est importante, moins l'organisation du matériau au final est bonne. Cela est dû au fait que des espèces Q₄ issues de la condensation du tétra-alcoxysilane sont remplacées par des espèces T₃ plus flexibles (provenant de la condensation d'organosilane dont un site de condensation est bloqué), si bien que la rigidité du réseau inorganique en est affaiblie⁶⁷. **Il existe une limite maximale d'incorporation des silanes, qui diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne portée par le silane⁶⁷, au-delà de laquelle il est difficile de garder une mésostructuration du matériau^{71,94-98}.** Les organosilicates fonctionnels étant présents dans le milieu de réaction du procédé sol-gel, l'utilisation de groupes organiques qui peuvent interférer avec les réactions de condensation de la silice et/ou perturber les structures micellaires, doit être évitée dans le procédé de co-condensation.

De plus, l'optimum de structuration du matériau est obtenu pour un temps de vieillissement du sol plus faible que dans le cas d'un sol pur^{97,100}, et les structures à matrice hybride sont caractérisées par des paramètres de maille plus faibles que ceux des structures à matrice de silice seule^{97,101}. Par ailleurs, de tels groupes fonctionnels peuvent être immobilisés par co-condensation puis convertis chimiquement (Fig. A-28).

Par cette méthode de fonctionnalisation, il est possible de greffer des groupes SH (introduits sous forme de mercaptopropyltrialcoxysilane) et ainsi de former des matériaux prometteurs pour le piégeage de métaux lourds ou encore pour l'immobilisation de grosses molécules et notamment de protéines, de manière irréversible grâce à des liaisons disulfures. L'introduction de groupes thiols et de précurseur organique d'or (AuCl_4^-) permet aussi le greffage de nanoparticules d'or dans la mésoporosité par réduction du précurseur¹⁰²⁻¹⁰⁴. Il est aussi possible de fonctionnaliser les silices mésoporeuses par des groupes aliphatiques et aromatiques hydrocarbonés pour modifier l'hydrophobicité du matériau^{105,106}, par des groupes vinyles^{107,108} qui peuvent être convertis chimiquement par hydroboration, alcoolyse, hydrolyse et époxydation en de très nombreux groupes fonctionnels ou encore par des groupes amino pour la catalyse. Lin *et al*¹⁰⁹ ont même synthétisé des silices mésoporeuses bi-fonctionnalisées et ont testé leur capacité catalytique : le matériau a été bi-fonctionnalisé avec des groupes 3-[2-(2-aminoéthylamino)éthylamino]propyl et trois autres groupes secondaires qui sont les groupes uréidopropyl, mercaptopropyl ou allyl par un procédé de co-condensation. Les réactions entre les 4-hydroxybenzaldéhyde, 4-alcoxybenzaldéhyde et le nitrométhane sont fortement influencées par la nature de la seconde fonction (groupes uréidopropyl, mercaptopropyl ou allyl) lors de leur catalyse par les groupes 3-[2-(2-aminoéthylamino)éthylamino]propyl.

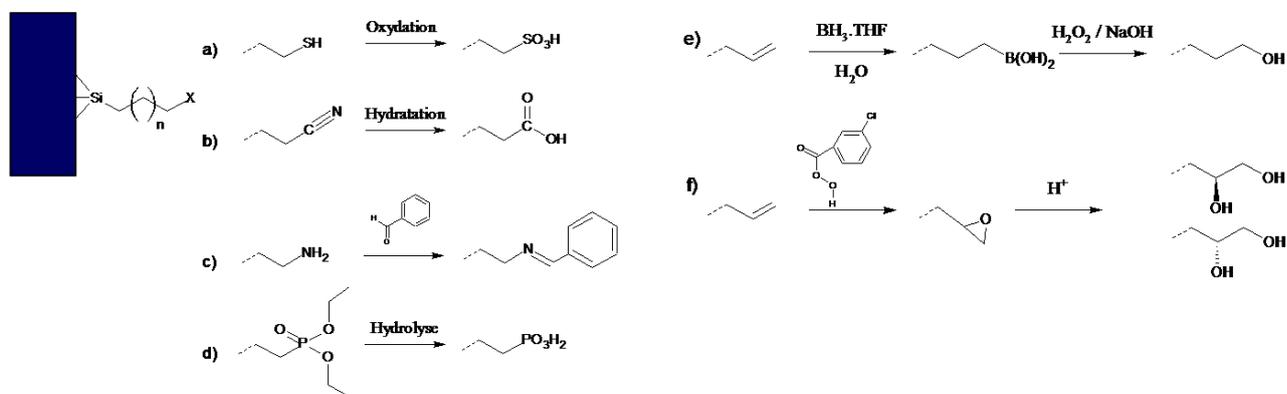


Fig A-28. Introduction de nombreux groupes fonctionnels via le procédé de co-condensation suivi d'une conversion chimique.⁹⁹

A.3.2. Les différentes applications envisagées

Il a été montré ci-dessus qu'il était possible de fonctionnaliser les silices mésoporeuses soit par post-greffage voire par un procédé « one-pot ». Le choix des organosilanes et par leur biais des groupements fonctionnalisant doit être fait en fonction de l'application visée. De très nombreuses applications, détaillées ci-après, ont ainsi été mis en oeuvre pour la mise au point de capteur voire pour la catalyse.

A.3.2.1. Capteur de pH

Quelques travaux ont démontré l'intérêt de l'utilisation de silices mésoporeuses comme composant actif dans les capteurs de pH. Cette application implique l'immobilisation d'indicateurs colorés sur la surface mésoporeuse ou encapsulés dans les murs de silice. L'incorporation des colorants sur la surface peut être réalisée durant la synthèse (co-condensation) ou par un procédé de greffage post-synthétique. Ainsi, de la fluorescéine isothiocyanate (FITC) a été modifiée avec des siloxanes portant le groupe amino^{110,111} afin de réaliser un précurseur utilisable pour la synthèse par co-condensation de silices mésoporeuses fonctionnalisées. Il en résulte un matériau avec de la FITC à la surface des pores qui est sensible aux variations de pH dans une gamme de 3,1 à 11,2 qui peut être lu par fluorescence sous excitation laser. Le greffage du silane modifié, 5-méthoxy-2-(pyridyl)thiazole, sur une silice SBA-15 a été utilisé pour la détection de pH¹¹². Ce matériau possède une double bande d'émission en fluorescence. La première à 420 nm est coupée tandis que la seconde à 448 nm augmente en intensité au fur et à mesure que le pH décroît de 5,7 à 1. L'encapsulation de bleu de bromothymol fournit un matériau qui subit des changements visuels de couleur du jaune orangé au bleu roi pour des valeurs de pH allant de 2 à 12. La mesure peut se faire par spectroscopie par absorption d'ondes évanescentes¹¹³. De plus, divers indicateurs de type sulfone phtaléine ont été encapsulés dans des films hybrides réalisés à partir d'un mélange de tétraéthoxysilane et de vinyltriéthoxysilane¹¹⁴.

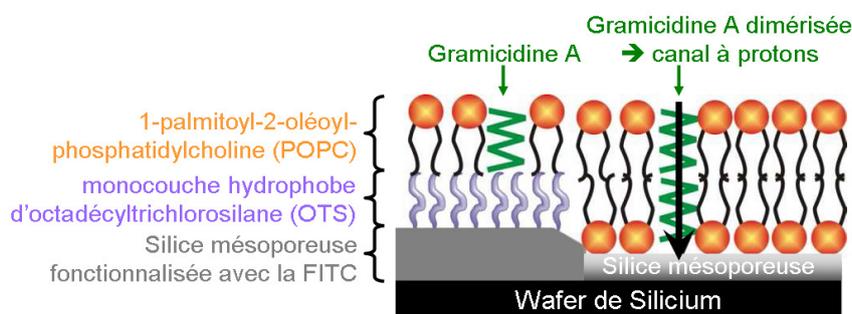


Fig A-29. Schéma d'une membrane lipidique contenant de la gramicidine A organisée sur des couches mésoporeuses et mésostructurées modifiées avec de la fluorescéine isothiocyanate (FITC). Ce système est utilisé pour la détection de changement de pH en solution¹¹⁵.

Une autre approche intéressante pour la détection de variation de pH consiste à combiner des membranes biologiques avec un matériau nanostructuré (Fig. A-29). Cela consiste à incorporer de la fluorescéine isothiocyanate (FITC) par synthèse *in-situ* dans un film mince de silice mésoporeuse. Cette silice est macrostructurée en zones mésostructurées sur un wafer de silicium¹¹⁵ qui sont *a posteriori* recouvertes d'une monocouche hydrophobe de *n*-octadécyltrichlorosilane (OTS) avant le retrait de tous les composants organiques des zones mésoporeuses par photocalcination. Le film est ensuite exposé au lipide 1-palmitoyl-2-oléoyl-phosphatidylcholine

(POPC) avec de la gramicidine et un lipide fluorescent. Seule une simple couche est adsorbée sur la monocouche hydrophobe d'OTS, alors que le POPC forme une bicouche dans les autres zones.

Dans cette bicouche, la gramicidine peut se dimériser permettant aux protons dans la solution de pénétrer la silice mésoporeuse d'être transporter jusqu'à la zone recouverte de la monocouche hydrophobe qui empêche le transport de protons. La FITC fluoresce alors et détecte le pH.

A.3.2.2. Capteurs chimiques

La plupart des efforts dans le domaine des capteurs chimiques ont porté sur des méthodes de détection optique ou encore électrochimique.

A.3.2.2.1. Détection optique

La détection optique de cations repose fréquemment sur l'incorporation de colorants dans le mésoporeux (Tab. A-2). La détection peut être réalisée par mesure d'absorbance ou de fluorescence, ou plus rarement par mesure des intensités de phosphorescence et des temps de vie, voire par lecture à l'œil nu quand il y a changement de couleurs vives du colorant en présence de la cible. Les matériaux mésoporeux ont une surface spécifique importante et une taille contrôlée des pores mais ont une accessibilité des sites limitée, ce qui peut aider à protéger les colorants des interférences et de l'encrassement.

Tab. A.2. Colorants incorporés dans des silices mésoporeuses pour la détection de cations cibles

Espèces	Colorant	Seuil de détection	Références
Cu ²⁺	Eriochrome Cyanure R	5 x 10 ⁻⁵ mol/L	Miled <i>et al.</i> ¹¹⁶
	[4-(2-hydroxyphényl)méthylène]-benzènesulfonamide	0,1 ppm	Gao <i>et al.</i> ¹¹⁷
	2-hydroxybenzaldéhyde	ND	Zhang <i>et al.</i> ¹¹⁸
	Acide N-pyrène-1-yl-succinamique	ND	Kledzik <i>et al.</i> ¹¹⁹
	Acide 4-(pyrène-1-ylcarbamoyl)-butyrique	ND	Kledzik <i>et al.</i> ¹¹⁹
Zn ²⁺	4-chloroaniline- <i>N</i> -salicylidène	0,2 ng/mL	Gao <i>et al.</i> ¹²⁰
Cr ⁶⁺	Ethylpyridine avec diphénylcarbazine	10 ppb	Carrington <i>et al.</i> ¹²¹
Pb ²⁺	Dithizone	2,38 x 10 ⁻⁹ mol/L	Balaji <i>et al.</i> ¹²²
	Diphénylcarbazine	9 x 10 ⁻⁹ mol/L	El-Safy <i>et al.</i> ¹²³
Hg ²⁺	Calixarène portant deux fluorophores dansyl	3,3 x 10 ⁻⁷ mol/L	Métivier <i>et al.</i> ¹²⁴
	Méso-tétra(4-sulfonatophényl)porphyrine	1,75 x 10 ⁻⁸ mol/L	Balaji <i>et al.</i> ¹²²
	Rhodamine	≤ 1,0 x 10 ⁻⁵ mol/L	Lee <i>et al.</i> ¹²⁵
Sb ³⁺	Rouge Pyrogallol	3,35 x 10 ⁻⁸ mol/L	Balaji <i>et al.</i> ^{122,148}
		1 x 10 ⁻⁹ mol/L	El-Safy <i>et al.</i> ¹²⁶
		1 x 10 ⁻⁹ mol/L	Ismail <i>et al.</i> ¹²⁷
Cd ²⁺	A,β,γ,δ-tétrakis(1-méthylpyridinium-4-yl)porphyrine <i>p</i> -toluène sulfonate	1,35 x 10 ⁻⁸ mol/L	Balaji <i>et al.</i> ¹²²
	4- <i>n</i> -dodécyl-6-(2-thiazoylazo)résorcinol	0,1 ppb	El-Safy <i>et al.</i> ¹²⁸
	4- <i>n</i> -dodécyl-6-(2-pyridylazo)phénol	0,1 ppb	El-Safy <i>et al.</i> ¹²⁸
Bi ³⁺	Diphénylthiocarbazon	6,5 x 10 ⁻¹⁰ mol/L	El-Safy <i>et al.</i> ¹²⁹
U ⁶⁺	Dibenzoylméthane	1 ppm	Nicole <i>et al.</i> ¹³⁰

Le greffage de groupements amino dans les MCM-48 et MCM-41 est aussi très utilisé pour l'immobilisation de colorants¹¹⁸ comme mentionné précédemment et permettre ainsi de détecter de nombreux cations : Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} et Hg^{2+} par *quenching* de fluorescence, par modification du spectre d'émission ou encore par changement du temps de demi-vie du colorant.

La fonctionnalisation avec des porphyrines permet une détection dans l'UV-visible d'ion Hg^{2+} mais des interférences sont relevées en présence de cations Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} . Les porphyrines de palladium ou de platine¹³¹⁻¹³³ permettent aussi la détection de molécules d'oxygène (Tab A.3) par mesure de leur intensité de fluorescence et de leur temps de vie de phosphorescence. Le tableau A-3 dresse une liste non-exhaustive des applications.

Tab. A.3. Colorants incorporés dans des silices mésoporeuses pour la détection de molécules cibles

Molécules cibles	Fonctionnalisation introduite dans la silice mésoporeuse	Références
Dioxygène	Pt(II) 2,3,7 8,12,13,17,18-octaéthyl porphyrine Pd(II) 2,3,7 8,12,13,17,18-octaéthyl porphyrine Pt(II) <i>méso</i> -tétraphényl porphyrine Pt(II) <i>méso</i> -tétra(pentafluorophényl) porphyrine	Han et al. ¹³¹
	Pt(II) <i>méso</i> -tétra(4- <i>N</i> -pyridil) porphyrine	Zhang et al. ¹³² .
	Pt(II) <i>méso</i> -tétra(3,5- <i>N</i> -dihydroxyphényl) porphyrine Pt(II) <i>méso</i> -tétra(3,5-di[(<i>N</i> -carbazyl)- <i>n</i> -octyloxyphényl]) porphyrine Pt(II) <i>méso</i> -tétra(3,5-di[(<i>N</i> -carbazyl)- <i>n</i> -hexyloxyphényl]) porphyrine Pt(II) <i>méso</i> -tétra(3,5-di[(<i>N</i> -carbazyl)- <i>n</i> -butyloxyphényl]) porphyrine	Huo et al. ¹³³
NO_2	Co(II) <i>méso</i> -tétra(1-méthyl-4pyridyl) porphyrine	Cardoso et al. ^{134,135}
2,4,6-trinitrotoluène, dinitrotoluène et nitrobenzène	<i>méso</i> -tétra(4-siloxiphényl)porphyrine Cd(II) <i>méso</i> -tétra(4-siloxiphényl)porphyrine Zn(II) <i>méso</i> -tétra(4-siloxiphényl)porphyrine	Tao et al. ¹³⁶⁻¹³⁸ Trammel et al. ¹³⁶⁻¹³⁹
Hydrazine	<i>p</i> -diméthylaminobenzaldéhyde	Gojon et al. ¹⁴⁰
Azoture	Cuivre cryptand	Bassalotte et al. ¹⁴¹
Ammoniaque	béthaïne de Riehardt nanoparticules d'argent	Fiorilli et al. ¹⁴²⁻¹⁴⁴ Guo et al. ¹⁴⁵
Trifluorure ou trichlorure de bore	Dibenzoylméthane	Bonet et al. ¹⁴⁶
Vapeurs organiques polaires (acétone et méthanol)	Hexaméthylidisilazane	Xiao et al. ¹⁴⁷
Alcools	Coumarine 485	Stevens et al. ¹⁴⁸
Thiols et phosphine	Nanoparticules d'or	Goettman et al. ^{149,150}
Composés nitrés	Diazapyrène	Balkus et al. ¹⁵¹
<i>n</i> -nonylamine <i>n</i> -décylamine	1-dicyanométhylène-2-chloro-3-(<i>N</i> -phénylamino)indène et hexaméthylidisilazane (hydrophobe)	Basurto et al. ¹⁵²
Amine aliphatique	Hexaméthylidisilazane (hydrophobe) et méthylaniline subissant une réaction avec le perchlorure de 2,6 diphénylpyrilium	Comes et al. ¹⁵³

Des matériaux sol-gels monolithiques transparents fonctionnalisés ont été utilisés pour la détection optique^{121,154,155} de Cu^{2+} et de Cr^{6+} . Ces matériaux ne reposent pas sur l'incorporation de colorants mais sur l'utilisation d'un groupe fonctionnel chélatant avec une quantification spectrophotométrique de Cu^{2+} (bleu) ou de Cr^{6+} (jaune).

Le tableau A-2 dresse une liste non-exhaustive des cations détectés par voie optique ainsi que le seuil de détection.

Les anions citrate et borate peuvent être détectés par échange chimique¹⁵⁶. Le matériau de départ possède une répartition bimodale des pores et est fonctionnalisé avec des groupes aminopropyl. Ce matériau est ensuite modifié à l'aide soit d'hydroiodure de 2-méthylthio-2-imidazoline ou du mannose, puis rempli avec des colorants. Le citrate ou le borate sur le matériau provoquent le relargage des molécules colorantes qui peuvent être quantifiées par spectrophotométrie UV-visible.

A.3.2.2.2. Détection électrochimique

Les silices mésoporeuses sont parfois utilisées pour modifier les électrodes lors de la détection de cation par **voltampérométrie et redissolution anodique** (ASV *anodic stripping voltammetry*). Cette technique est basée sur l'immersion de l'électrode de travail dans une solution à analyser en circuit ouvert pour accumulation. Après un rinçage, l'électrode est placée dans un milieu de redissolution, typiquement un milieu acide, et un potentiel négatif est appliqué pour réduire les cations métalliques. Le potentiel est inversé dans les valeurs positives afin de ré-oxyder le métal et ainsi régénérer l'électrode. Le pic d'intensité obtenu est caractéristique de la détection. Les silices mésoporeuses et les organosilices hybrides possèdent de très nombreux sites actifs faciles d'accès, et peuvent être formulées de façon à retenir leur fonction malgré l'usure abrasive.

Même si une silice non modifiée peut accumuler des cations métalliques grâce aux groupements silanols^{157,158}, **la plupart des applications électrochimiques sont basées sur des modifications de surface des silices**. Une modification très courante repose sur le greffage de groupes thiol à la surface des pores. Les matériaux de ce type sont utilisés pour la détection voltampérométrique^{159,160} des ions Hg^{2+} et Ag^+ . Il a ainsi été montré que la qualité de la structure de tels matériaux avait une incidence sur la sensibilité de l'électrode modifiée. Une électrode optimisée avec de la silice mésoporeuse fonctionnalisée avec des groupes thiols est capable de mesurer la concentration en Ag^+ dans une gamme de 2×10^{-7} à 1×10^{-5} mol/L avec une limite de détection de 6×10^{-9} mol/L après une période d'accumulation de 16 minutes.

La détection simultanée de Cd^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} a été réalisée en utilisant une électrode à base de pâte de carbone avec une silice MCM-41 modifiée avec une monocouche d'acide acétamide phosphonique (Ac-Phos) couplée à une onde carrée voltampérométrique¹⁶¹. Le mélange de la silice à la pâte de carbone permet d'augmenter la stabilité sous conditions abrasives. L'immersion pour accumulation de l'électrode dans une solution contenant plusieurs types de composés dans une gamme de concentration de 10 à 200 ppb a permis la détection simultanée des trois cations. Au-delà de telles concentrations, un chevauchement des pics de courant est observé, interdisant toute détection simultanée. De telles électrodes ont été testées sur un système portable de détection par

ASV où elles étaient utilisées dans une cellule électrochimique à circulation de type *wall-jet*¹⁶² pour la détection de Pb²⁺ à de faibles concentrations (1-25 ppb). Quant aux matériaux modifiés avec l'acide acétamide phosphonique ou des salicylamides similaires, ils ont pu être sérigraphiés^{163,164} et employés pour la détection par voltampérométrie des cations Eu³⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ et Cu²⁺.

Il est aussi possible par voie électrochimique de détecter le peroxyde d'hydrogène. Aussi, de l'hémoglobine et de la myoglobine ont pu être immobilisées dans des silices mésoporeuses¹⁶⁵⁻¹⁶⁸ qui fournissent une importante surface spécifique, ce qui facilite les échanges d'électrons entre le fer du composant de l'hème de ces protéines et l'électrode. La fonctionnalisation de la silice avec des groupes amino permet l'immobilisation par des liaisons covalentes de protéines. En fonction de la taille des protéines et de la structure des pores du mésoporeux, il est possible de lier la protéine à la surface ou dans les pores. De plus, ces matériaux portant de l'hémoglobine ou de la myoglobine peuvent être utilisés pour la détection de NO₂. De la tyrosinase et de la peroxydase de raifort ont aussi été immobilisées dans des mésoporeux de type MCM-41 pour la détection de phénol.

Il est possible par exemple de greffer l'enzyme glucose oxydase pour la détection électrochimique du glucose^{169,170}. Cette enzyme est piégée dans le mésoporeux soit seule soit en combinaison avec la peroxydase de raifort¹⁷¹, et utilisée pour la détection ampérométrique de la conversion du glucose catalysée par les enzymes.

Tab. A.4. Fonctionnalisations incorporées dans des silices mésoporeuses pour la détection électrochimique de molécules cibles

Cible	Fonctionnalisation de la silice mésoporeuse	Références
Ag ⁺	groupes thiols	159,160
Hg ²⁺	groupes thiols	159,160
Eu ³⁺	acide acétamide phosphonique ou salicylamides	161 163,164
Cd ²⁺	acide acétamide phosphonique ou salicylamides	161 163,164
Pb ²⁺	acide acétamide phosphonique ou salicylamides	161 163,164
Cu ²⁺	acide acétamide phosphonique ou salicylamides	161 163,164
NO ₂	Hémoglobine et myoglobine	165-168
Phénol	Tyrosinase et peroxydase de raifort	165-168
H ₂ O ₂	Hémoglobine et myoglobine	165-168
Glucose	Glucose oxydase avec ou sans peroxydase de raifort	169,170,171
Bromates	Dérivé de molybdène	172
Dihydrogène	Composite silice mésoporeuse / oxyde d'étain	173
Ozone	Composite silice mésoporeuse/oxyde de cobalt	174
Nitrite	Osmium (sur aluminosilice) Métalloporphyrine	134,135,175
Monométhyl hydrazine	Oxyde de ruthénium	176,177

Une approche intéressante pour la détection de NO et NO₂ a été proposée par Zhou *et al.*¹⁷⁸⁻¹⁸³ à partir d'une structure métal-isolant-semi-conducteur (MSI) utilisée pour la détection photovoltaïque de surface. Les MSI sont composés d'un wafer de silicium avec une couche de silice et une couche de Si₃N₄ par-dessus (Fig. A-30.a). Un film mésoporeux ordonné est déposé par *spin-coating* en tant

que couche isolante sur le Si_3N_4 , puis calciné. De l'aluminium est déposé sur l'arrière du silicium par évaporation et de l'or est pulvérisé sur le haut de la silice mésoporeuse pour jouer le rôle d'électrode. Une diode électroluminescente éclaire le Si et induit un photocourant continu tandis qu'un courant alternatif de *bias* est appliqué (Fig. A-30.b). L'adsorption de gaz modifie la constante diélectrique de la couche isolante et la réponse mesurée du photocourant. Par cette technique, des limites de 100 ppm sont obtenues lors de la détection de NO et NO_2 .

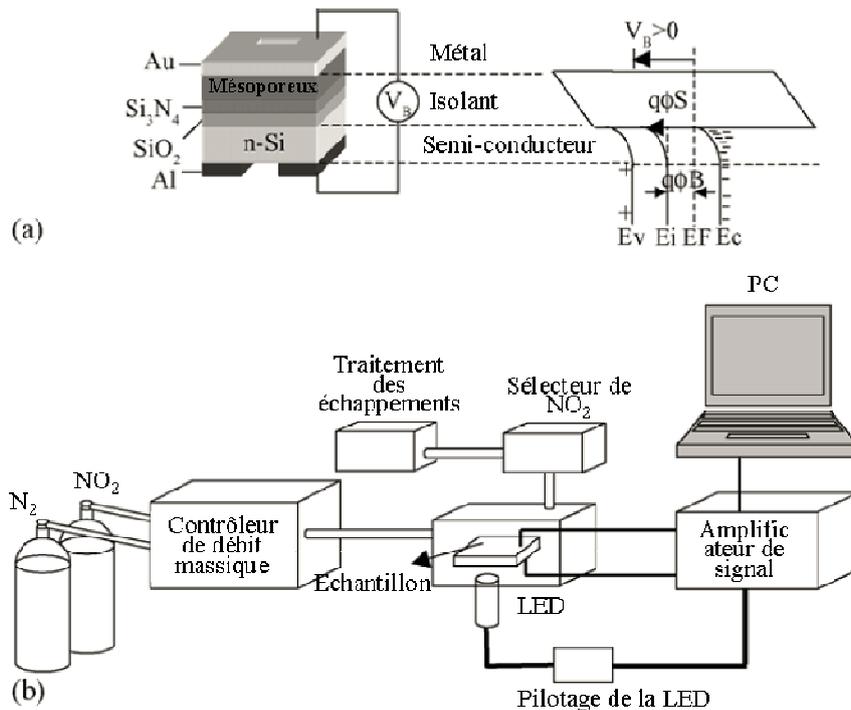


Fig A-30. (a) Capteur fait de silice mésoporeuse MCM-41 modifiée avec des métaux de transition avec une structure Métal-Isolant-Semi-conducteur et son diagramme d'énergie des bandes et (b) le diagramme schématique du système de mesure de NO_2 par effet photovoltaïque de surface.¹⁷⁹

A.4. Fonctionnalisations retenues pour cette étude – Applications visées – Démarche adoptée

Comme il a été rappelé précédemment (§ A.2), le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface a acquis au travers des travaux de Mougnot *et al.*⁶⁶ l'expertise dans la fabrication par impression jet d'encre de microplots de silice mésoporeuse non fonctionnalisés. **Aussi, ces travaux de thèse ont visé à valoriser ce savoir-faire en fonctionnalisant ces structures, pour pouvoir à terme réaliser des dispositifs multifonctionnels, chaque microplot étant fonctionnalisé de manière spécifique.**

Ces travaux de thèse ont cherché à **fonctionnaliser ce matériau en visant deux types d'application** s'inscrivant dans une démarche environnementale, à savoir **la complexation d'actinides et de lanthanides** pour la détection dans des effluents aqueux à forte acidité, déchets de

l'industrie nucléaire par exemple ¹⁸⁴, et la **détection de métaux lourds** pour le traitement d'effluents aqueux⁷⁴.

Le choix des deux fonctionnalisations retenues s'est fait en tenant compte des collaborations établies dans le cadre du Réseau d'Excellence Européen « Functionalised Advanced Materials and Engineering of Hybrids and Ceramics » (FAME Noe). En effet, les deux organosilanes fonctionnalisants ont été choisis selon les expertises de deux laboratoires partenaires du SPCTS et membres du réseau FAME : (i) le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (Unité Mixte de Recherche 7574 CNRS - Université Pierre et Marie Curie - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris - Collège de France - Ecole Pratiques des Hautes Etudes) en ce qui concerne le précurseur de complexation des métaux lourds (ii) le Laboratoire Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (Unité Mixte de Recherche 5253 CNRS - Université Montpellier I - Université Montpellier II - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier) pour le précurseur de complexation des actinides et lanthanides.

Pour réaliser la détection de métaux lourds, la fonction introduite comportera un groupement thiol qui présente une grande affinité avec les métaux lourds (§A.3). De plus, la fonctionnalisation de mésoporeux avec ce précurseur a de nombreuses fois été mis en œuvre avec succès^{74,185,186}, notamment par le LCMC. Ainsi, cette fonction est bien adaptée à une démonstration de faisabilité de la fonctionnalisation *one-pot* de nos structures fabriquées par jet d'encre. Nous pouvons aussi envisager d'utiliser cette fonctionnalisation pour la catalyse par conversion chimique du groupement thiol en acide sulfonique (§A.3).

La complexation d'actinides et de lanthanides se fera par le biais de l'introduction d'une fonction comportant des groupements diamides qui se prêtent bien à la complexation de ce type d'élément. La synthèse de tels précurseurs silylés de malonamide a été étudiée dans le cadre d'une thèse¹⁸⁷ au laboratoire AM2N à Montpellier. Des sol-gels réalisés avec ce précurseur ont montré leur efficacité pour la complexation du lanthanide (III), de l'americium (III) et du plutonium (IV)¹⁸⁴.

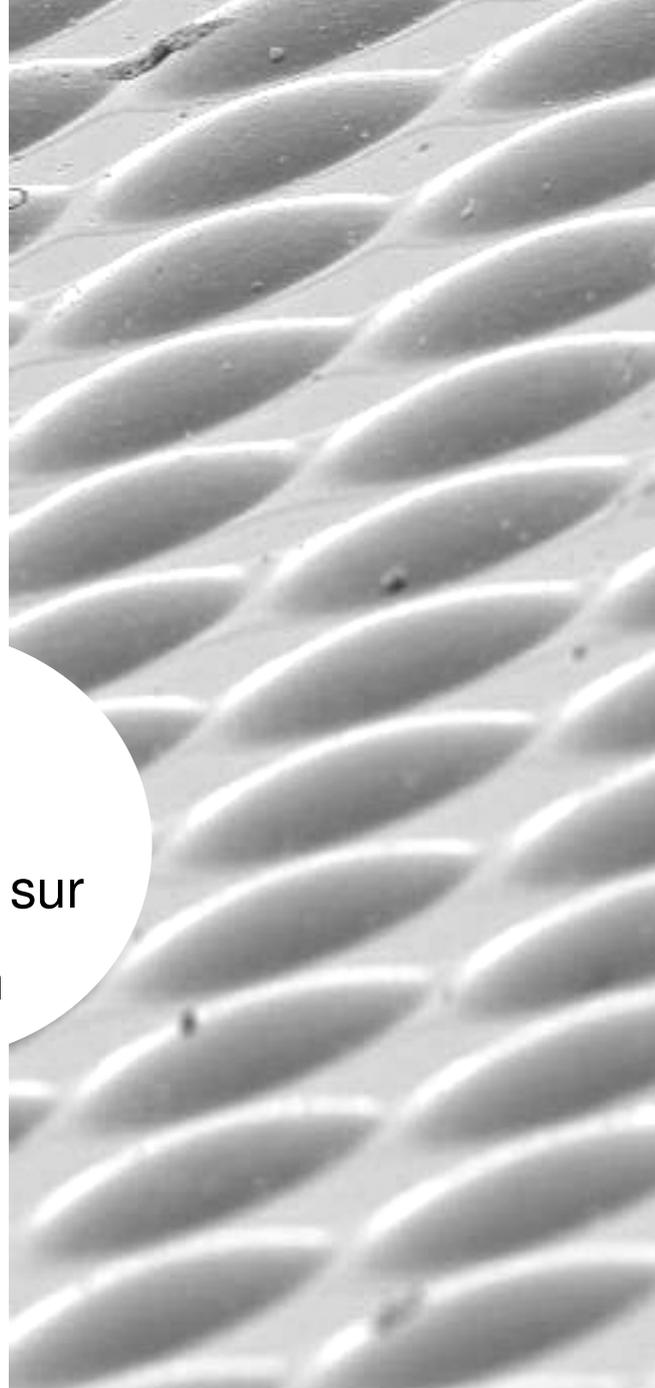
Au cours de ces travaux de thèse portant sur la fonctionnalisation des microplots de silice mésoporeuse par deux types de fonctions, à savoir de type thiol et de type malonamide, nous avons cherché à déterminer, comparativement au système de base non fonctionnalisé, quelle était l'incidence de l'introduction de chacune des fonctions retenues sur les différents mécanismes physico-chimiques se produisant au cours de l'élaboration des structures.

Ainsi, le chapitre B sera consacré à la formulation des sols fonctionnalisés et à l'impact de l'incorporation de chacune des fonctions sur les mécanismes de condensation des sols.

Dans le chapitre C, après avoir présenté la réalisation des structures de microplots fonctionnalisés, on s'attachera à analyser l'incidence de la fonctionnalisation sur l'organisation structurale de la porosité.

Enfin, le dernier chapitre traitera de la caractérisation de la fonctionnalité des différentes structures réalisées.

Partie B. Elaboration des sols fonctionnalisés – Incidence de la fonctionnalisation *in-situ* des sols sur les mécanismes de condensation



Sommaire

B.1. Formulations des sols fonctionnalisés	51
B.1.1. Fonctionnalisation par ajout de mercaptopropyltriéthoxysilane	51
B.1.1.1. Généralités sur le précurseur utilisé	51
B.1.1.2. Composition et protocole de préparation de la formulation	52
B.1.2. Fonctionnalisation par ajout de précurseur silylé de malonamide	53
B.1.2.1. Synthèse du N,N,N',N'-tétraéthyl-2-triéthoxysilyl propyl-1,3-propanediamide.....	54
B.1.2.1.1. Etape d'acylation	54
B.1.2.1.2. Etape d'allylation.....	54
B.1.2.1.3. Etape d'hydrosilylation	54
B.1.2.2. Composition et protocole de préparation de la formulation	55
B.2. Caractérisation des propriétés physico-chimiques des sols formulés	56
B.2.1. Les propriétés physico-chimiques des sols imposées par le procédé d'impression jet d'encre	56
B.2.2. Propriétés physico-chimiques des sols formulés.....	56
B.2.2.1. Sols fonctionnalisés par ajout de MPTES	57
B.2.2.2. Sols fonctionnalisés par ajout de malonamide	57
B.3. Incidence de la fonctionnalisation <i>in situ</i> des sols sur les mécanismes de condensation	58
B.3.2. Principe de caractérisation du degré de condensation des sols par RMN du ²⁹ Si en phase liquide... 59	
B.3.3. Etude de l'incidence de l'introduction d'agent fonctionnalisant sur la condensation des sols formulés	60
B.3.3.1. Dans le cas du MPTES	60
B.3.3.2. Dans le cas du malonamide	62
B.4. Conclusions	64

Afin de réaliser la détection de métaux lourds et d'actinides ou de lanthanides, il est nécessaire de greffer respectivement des groupements chimiques thiols et malonamides à la surface des mésopores. La détection pourra se faire par détection électrochimique voire optique.

Comme évoqué dans la partie A-4 afin de bénéficier de tous les avantages du procédé d'impression jet d'encre, le greffage se fait par voie in-situ afin de développer une encre pour chaque fonctionnalisation permettant la réalisation à l'aide d'un système multi-tête de systèmes multimatériaux.

Aussi, la première encre sera basée sur les travaux antérieurs menés au laboratoire SPCTS à laquelle sera ajouté le précurseur silylé de groupements thiols, le 3-mercaptopropyl triéthoxysilane. De même la seconde encre se verra ajouter le dérivé silylé du malonamide.

Dans cette partie, seront tout d'abord présentés les précurseurs utilisés dans la formulation des sols fonctionnalisés ainsi que la formulation des sols utilisés dans ces travaux. L'éjectabilité de chacun de ces sols sera aussi évaluée au regard des propriétés physico-chimiques requises par le procédé. Enfin, l'incidence de l'ajout des précurseurs sur les cinétiques d'hydrolyse et de condensation sera étudiée, des travaux antérieurs^{3,66} ayant montré que l'ajout d'organosilanes pouvait accélérer ces réactions ce qui pourrait devenir critique pour l'utilisation avec le procédé d'impression jet d'encre (formation de gel dans la tête d'impression).

B.1. Formulations des sols fonctionnalisés

B.1.1. Fonctionnalisation par ajout de mercaptopropyltriéthoxysilane

B.1.1.1. Généralités sur le précurseur utilisé

Les adsorbants poreux fonctionnalisés ont largement été utilisés pour le piégeage de métaux lourds en milieux aqueux¹⁸⁸. Parmi ces fonctions, on trouve la fonction thiol permettant de capter notamment le mercure^{74,189-191}.

La fonction thiol (HS) est apportée sous la forme du (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane (MPTES) ou 3-triéthoxysilylpropan-1-thiol, de formule chimique $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (n°CAS 14814-09-6), et de masse molaire de $238,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Fig. B-1).

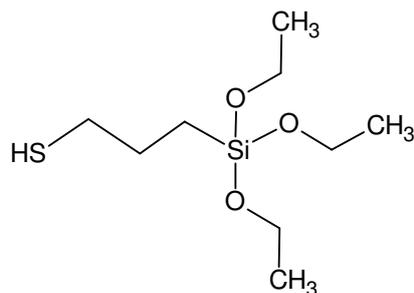


Fig B-1. Molécule de (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane

B.1.1.2. Composition et protocole de préparation de la formulation

Le précurseur de la fonction thiol a été introduit à hauteur de 5 % ou 10 % molaires dans une formulation basée sur celle développée par Marion Mougenot au cours de ses travaux de thèse⁶⁶. Les sols ainsi réalisés (annexe 1) sont constitués d'un mélange de :

- tétraéthylorthosilicate TEOS,
- TFTS avec un rapport molaire TFTS/TEOS de 0,01 à 0,05
- MPTES avec un rapport molaire MPTES/TEOS de 0,05 ou 0,10
- d'un tensioactif Pluronic F127 avec un rapport molaire F127/TEOS de 0,006
- d'eau acidifiée avec du HNO₃ dont la quantité est adaptée pour assurer une concentration en protons de 0,014 mol.L⁻¹ équivalente à un « pH de 1,85 ». Le rapport molaire eau acidifiée/TEOS est de 5. Ce « pH » permet d'assurer une hydrolyse rapide et une faible condensation du précurseur de silice.
- d'éthanol absolu qui sert à la fois de solvant mais aussi de phase volatile lors de l'EISA dans un rapport molaire EtOH/TEOS de 20.

La composition molaire peut être résumée sous la syntaxe suivante : TEOS/TFTS/MPTES/F127/H₂O/EtOH : 1/X/Y/0,006/5/20 et le sol correspondant sera donc identifié sous la notation suivante : **Tf_XM_YF_{0,006}E₅Et₂₀** (avec T pour TEOS, Tf pour TFTS, M pour MPTES, F pour F127, E pour Eau et Et pour éthanol). Les indices correspondent au rapport molaire entre le composé et le TEOS.

Un rapport molaire TFTS/TEOS minimale de 0,01 est maintenu dans la formulation pour conférer un caractère hydrophobe au sol et donc éviter les problèmes d'éjection qui pourraient être rencontrés avec la plaque à buse hydrophile, à savoir le nappage de la plaque à buses de la tête d'impression par le sol lors de la phase d'éjection (cf. § A.2.2.2).

La préparation des solutions se fait pour l'ensemble des solutions au laboratoire SPCTS par l'auteur **conformément au protocole présenté sur la figure B-2** et décrit ci-après. Les

différents constituants sont pesés et introduits dans cet ordre : TEOS, TFTS, MP TES, éthanol, tensioactif, et le mélange eau/HNO₃. Une fois le tensioactif introduit, il est nécessaire de chauffer la solution afin de dissoudre le tensioactif : le flacon bouché est donc placé, avant ajout de l'eau, sur un agitateur magnétique chauffant (T = 60°C) jusqu'à dissolution du F127. La solution finale est ensuite agitée puis laissée, pendant le temps de vieillissement souhaité, en rotation lente sur des rouleaux à température ambiante afin de ne pas accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation.

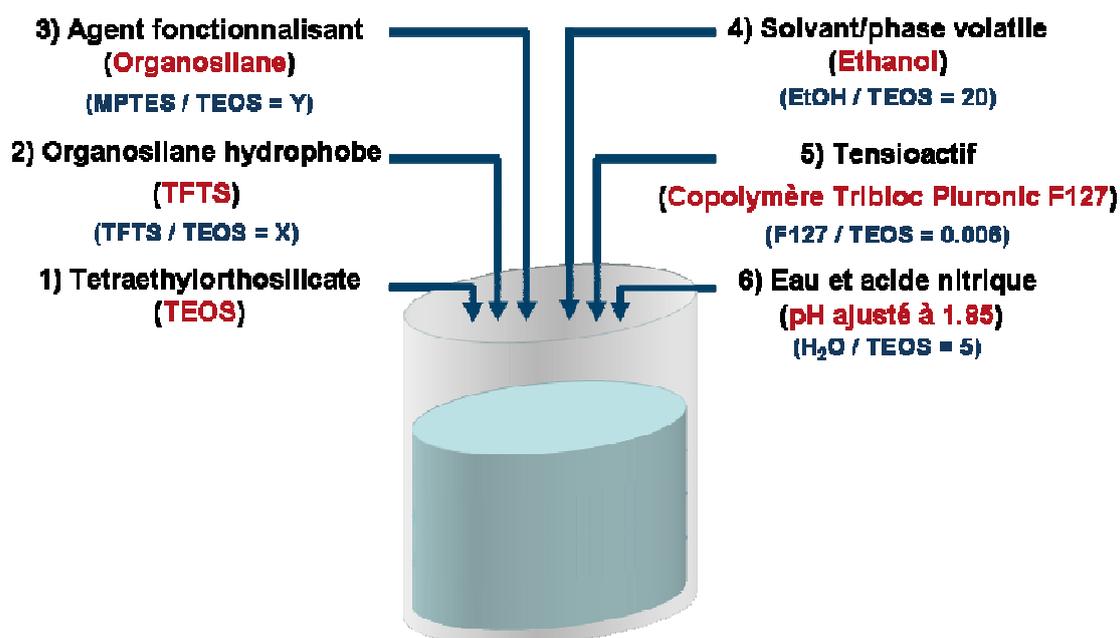


Fig B-2. Ordre d'introduction des différents constituants de la formulation du sol.

B.1.2. Fonctionnalisation par ajout de précurseur silylé de malonamide

La synthèse du précurseur de malonamide a été décrite par O. Conocar¹⁸⁷, pendant ses travaux de thèse effectués au CEA Valrho et au Laboratoire de Chimie Organométallique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. Ce précurseur permet la complexation d'actinides et de lanthanides présents dans les effluents aqueux acides. La synthèse du précurseur a été réalisée par Xavier Cattoën au laboratoire AM2N à Montpellier puis conditionné sous forme d'ampoule sous vide utilisable directement pour la formulation des sols

B.1.2.1. Synthèse du N,N,N',N'-tétraéthyl-2-triéthoxysilylpropyl-1,3-propanediamide

L'ensemble des étapes et caractérisations de cette synthèse sont décrites dans l'annexe 2

B.1.2.1.1. Etape d'acylation

La première étape de synthèse du N,N,N',N'-tétraéthyl-2-triéthoxysilylpropyl-1,3-propanediamide est une acylation de la diéthylamine par le dichlorure de malonyle (Fig. B-3).

Deux équivalents de diéthylamine sont utilisés en excès afin de piéger l'acide chlorhydrique formé lors de la réaction. La molécule I₁ (N,N,N',N'-tétraéthyl-1,3-propanediamide) est purifiée par distillation. Cette étape présente un rendement de 32%

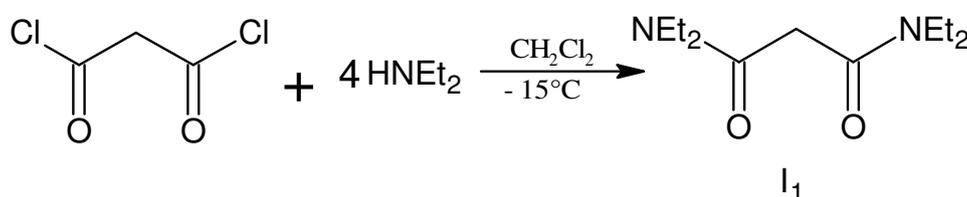


Fig B-3. Schéma de synthèse de l'intermédiaire I₁

B.1.2.1.2. Etape d'allylation

La deuxième étape est une allylation du composé I₁ par addition simultanée de bromure d'allyle et du butyllithium (Fig. B-4) Le N,N,N',N' tétraéthyl-2 allyle-1,3 propanediamide I₂ est isolé après chromatographie sur colonne de silice. Cette étape est réalisé avec un rendement de 60%.

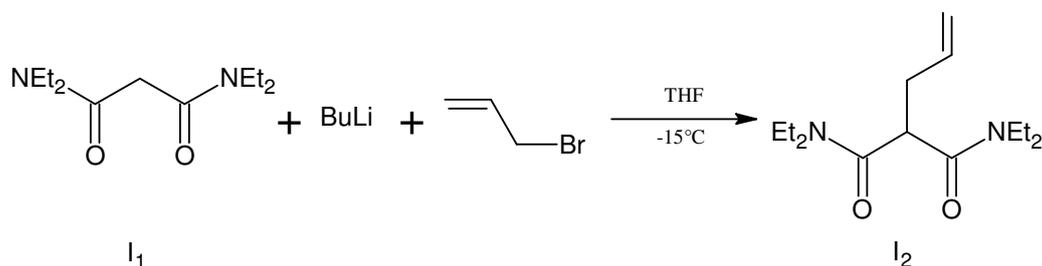


Fig B-4. Schéma de synthèse de l'intermédiaire I₂

B.1.2.1.3. Etape d'hydrosilylation

La troisième étape est une hydrosilylation d'I₂ avec le triéthoxysilane en utilisant un complexe de Pt (0) comme catalyseur (platine de Karstedt) comme indiqué sur la figure B-5.

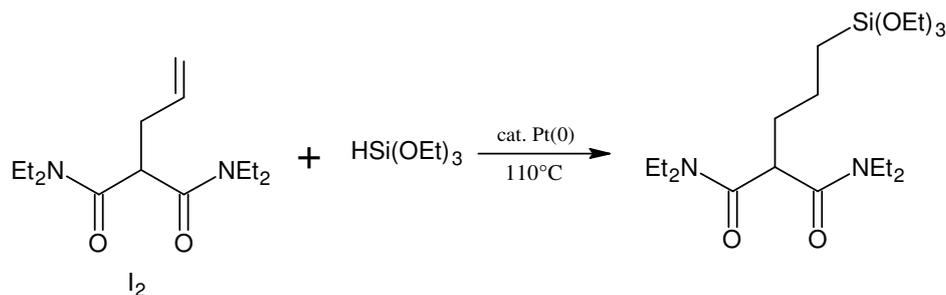


Fig B-5. Synthèse du précurseur par hydrosilylation de l'intermédiaire I_2 .

Le précurseur N,N,N',N' tétraéthyl-2 triéthoxysilylpropyl-1,3 propanediamide est alors obtenu après distillation sous pression réduite avec un rendement de 80%.

B.1.2.2. Composition et protocole de préparation de la formulation

La composition de la formulation et le protocole de préparation sont identiques à ceux utilisés pour les solutions contenant le MPTES. Ce dernier est remplacé par le précurseur malonamide selon **un rapport molaire Malonamide/TEOS de 0,05**. Le rapport molaire TFTS/TEOS est quant à lui fixé à 0,05. Aussi, le sol sera identifié sous la forme suivante : **TTf_{0,05}Mal_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀ avec Mal pour le précurseur Malonamide**.

Néanmoins, dans le cas de cette fonctionnalisation, le précurseur malonamide a été incorporé à différents stades dans la préparation de la formulation afin d'évaluer l'incidence du stade d'introduction sur les propriétés de la solution et du matériau obtenu (structuration et fonctionnalité).

Pour le premier **mode d'introduction dite directe**, le précurseur sera introduit lors de la préparation de la solution juste après l'introduction du TFTS soit en 3) figure B.2. Pour le second **mode d'introduction dite différée**, le précurseur sera incorporé dans un sol non fonctionnalisé, soit de formulation TTf_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀ préalablement vieilli 36h. Ainsi lorsque le précurseur sera introduit, le sol initial ayant déjà vieilli, des oligomères se seront déjà formés ce qui permet de penser qu'on favorisera ainsi le greffage du malonamide à la surface des oligomères, et donc de la fonction dans la porosité, et non dans les murs de silice inorganique.

B.2. Caractérisation des propriétés physico-chimiques des sols formulés

B.2.1. Les propriétés physico-chimiques des sols imposées par le procédé d'impression jet d'encre

Pour pouvoir éjecter une solution, comme mentionné précédemment (§A.2.2.1), les propriétés physico-chimiques suivantes doivent être respectées :

- une viscosité comprise entre 5 et 20 mPa.s,
- une tension de surface comprise entre 30 et 35 mN.m⁻¹,
- et un rapport d'éjection Re/\sqrt{We} (inverse du nombre d'Ohnesorge, Oh) compris entre 1 et 10;

avec le nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho v r}{\eta}$ et le nombre de Weber $We = \frac{\rho v^2 r}{\gamma}$ (ρ : masse volumique du fluide en kg.m⁻³ ; η : viscosité du fluide en Pa.s ; v : vitesse du fluide en m.s⁻¹ ; r : rayon d'ouverture de la buse en m ; γ : tension de surface en N/m) soit $\frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\sqrt{\rho r \gamma}}{\eta} = \frac{1}{Oh}$

Alors que les recommandations concernant la viscosité et la tension de surface sont propres à la tête d'impression utilisée, la contrainte concernant le rapport d'éjection est générale au procédé. Ces conditions nécessitent donc d'ajuster la formulation des solutions afin de les rendre compatibles avec le procédé. Cependant, les solutions ne remplissant pas exactement les deux premières exigences peuvent être éjectées comme l'ont montré les travaux de M. Mougenot⁶⁶ ; **il apparaît en effet que la condition primordiale permettant d'éjecter correctement une solution concerne le rapport d'éjection.** Dans le cas des suspensions, il est courant d'ajuster à l'aide de tensioactifs la tension de surface et à l'aide de polymères (liants et plastifiants) la viscosité. Mais dans notre cas, la solution une fois éjectée va évoluer par évaporation de la phase volatile, les précurseurs de silice et d'organosilices s'organisant autour des micelles de tensioactif; aussi, tout ajout sera à éviter pour ne pas gêner les mécanismes d'organisation.

B.2.2. Propriétés physico-chimiques des sols formulés

La viscosité et la tension de surface des sols fonctionnalisés ont été mesurées selon les principes présentés respectivement en annexes 3 et 4.

B.2.2.1. Sols fonctionnalisés par ajout de MPTES

La viscosité et la tension de surface des sols fonctionnalisés *in-situ* par ajout de MPTES avec un rapport molaire MPTES/TEOS respectivement de 0,05 et 0,10 ont été mesurées par l’auteur au laboratoire SPCTS respectivement à l’aide d’un rhéomètre AR2000 de TA Instruments et d’un tensiomètre DCAT 11 de Dataphysics pour différents temps de vieillissement entre 0 et 96 h à température ambiante. Les résultats sont reportés au tableau B-1.

L’ajout de MPTES ne modifie pas sensiblement les valeurs de viscosité et de tension de surface de la solution de base $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$. **Les valeurs de viscosité sont à la limite de la gamme attendue (5-20 mPa.s) et les valeurs de tension de surface sont bien inférieures aux valeurs requises (30-35 mN.m⁻¹)** par le fournisseur des têtes d’impression. **Toutefois, le rapport d’éjection qui est primordial par rapport aux deux autres grandeurs est dans la gamme désirée (1-10). Ces sols sont donc aptes à être éjectés.**

Tab. B.1. Récapitulatif des viscosités et des tensions de surface à 20°C du sol $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ et des sols $TTf_xM_yF_{0,006}E_5Et_{20}$.

Temps de vieillissement (h)		0,2	24	48	72	96
$TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$	Viscosité η (mPa.s)	5,5	5,7	5,0	5,7	5,4
	Tension de surface γ (mN/m)	22,4	22,9	22,7	22,8	22,6
	Re/\sqrt{We}	4,14	4,04	4,58	4,03	4,23
$TTf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$	Viscosité η (mPa.s)	5,0	4,6	4,7	4,6	4,9
	Tension de surface γ (mN/m)	22,6	22,1	22,2	22,5	22,3
	Re/\sqrt{We}	4,57	4,92	4,82	4,96	4,64
$TTf_{0,01}M_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$	Viscosité η (mPa.s)	4,9	4,7	4,8	4,7	4,9
	Tension de surface γ (mN/m)	22,2	22,1	22,3	22,1	22,2
	Re/\sqrt{We}	4,49	4,67	4,52	4,67	4,49
$TTf_{0,05}M_{0,10}F_{0,006}E_5Et_{20}$	Viscosité η (mPa.s)	5,0	5,0	4,9	5,0	4,6
	Tension de surface γ (mN/m)	22,4	22,3	22,5	22,3	22,6
	Re/\sqrt{We}	4,55	4,54	4,66	4,54	4,97

B.2.2.2. Sols fonctionnalisés par ajout de malonamide

La viscosité et la tension de surface du sol fonctionnalisé *in-situ* par ajout de malonamide selon le mode d’introduction du précurseur (directe ou différée) avec un rapport molaire Malonamide/TEOS de 0,05 ont été mesurées pour différents temps de vieillissement entre 0 et 96 h à température ambiante. Les résultats sont reportés au tableau B-2.

L’ajout de malonamide quel que soit le mode d’introduction ne modifie pas les valeurs de viscosité et de tension de surface de la solution de base $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ (tableau B-2). **Les**

valeurs de viscosité sont encore à la limite de la gamme attendue (5-20 mPa.s et les valeurs de tension de surface sont toujours inférieures aux valeurs requises (30-35 mN.m⁻¹). Néanmoins, le rapport d'éjection reste dans la gamme désirée (1-10).

Les sols fonctionnalisés TTf_{0,05}Mal_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀ et TTf_YM_XF_{0,006}E₅Et₂₀ sont donc aptes à être éjectés quel que soit le temps de vieillissement et quel que soit le mode d'introduction du précurseur.

Tab. B.2. Récapitulatif des viscosités, des tensions de surface et du rapport d'éjection du sol TTf_{0,05}Mal_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀.

Temps de vieillissement (h)		0,2	24	48	72	96
TTf _{0,05} F _{0,006} E ₅ Et ₂₀	Viscosité η (mPa.s)	5,5	5,7	5,0	5,7	5,4
	Tension de surface γ (mN/m)	22,4	22,9	22,7	22,8	22,6
	Re/\sqrt{We}	4,14	4,04	4,58	4,03	4,23
TTf _{0,05} Mal _{0,05} F _{0,006} E ₅ Et ₂₀ Introduction directe (t=0)	Viscosité η (mPa.s)	4,9	4,8	5,0	4,7	5,0
	Tension de surface γ (mN/m)	22,6	22,0	22,3	22,1	22,3
	Re/\sqrt{We}	4,67	4,70	4,54	4,81	4,54
TTf _{0,05} Mal _{0,05} F _{0,006} E ₅ Et ₂₀ Introduction différée (t=36h)	Viscosité η (mPa.s)	5,5	5,6	5,1	5,4	4,9
	Tension de surface γ (mN/m)	22,1	22,6	22,6	22,6	22,7
	Re/\sqrt{We}	4,11	4,08	4,48	4,23	4,68

B.3. Incidence de la fonctionnalisation *in situ* des sols sur les mécanismes de condensation

Le vieillissement des solutions, c'est-à-dire le temps écoulé entre leur préparation et leur éjection, conditionne la structuration des dépôts. En effet, il a été montré³ qu'il existe un temps optimum de vieillissement, correspondant à un certain degré de condensation du sol, pour lequel la structuration du dépôt est la meilleure.

La condensation consiste à former des liaisons pontantes Si-O-Si, aussi les oligomères de silice se caractérisent en fonction du nombre d'atomes d'oxygène pontants (Figure B-6). Les environnements autour des atomes de Si sont décrits sous l'appellation Q_i, où i représente le nombre de ponts oxygène d'un atome de silicium (0 ≤ i ≤ 4 dans le cas du TEOS).

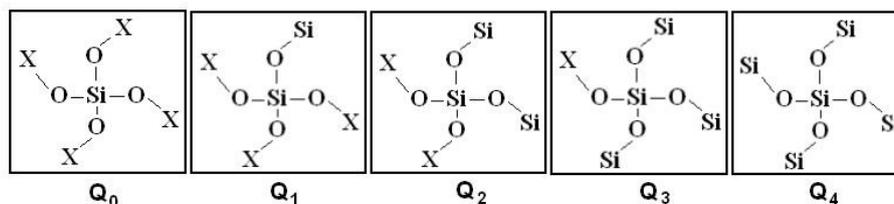


Fig B-6. Espèces Q_i (0 ≤ i ≤ 4) obtenues lors de l'hydrolyse-condensation du TEOS, X=H ou C₂H₅.

Une méso-organisation optimale est obtenue quand les solutions sont vieilles de telle sorte que les espèces Q_2 ($Si(OSi)_2(OX)_2$) et Q_3 ($Si(OSi)_3(OX)$) soient présentes en quantité voisine^{3,30}. Ces espèces cycliques et branchées constituent d'excellentes briques inorganiques en termes de dimension, de densité en silanols de surface, de mobilité et de flexibilité pour s'organiser autour des mésophases micellaires de F127.

B.3.2. Principe de caractérisation du degré de condensation des sols par RMN du ^{29}Si en phase liquide

La quantification des espèces Q_i permet notamment de comparer les cinétiques d'hydrolyse-condensation entre différentes solutions selon la formulation, et en particulier de déterminer l'incidence sur ces cinétiques, de l'ajout d'un agent fonctionnalisant.

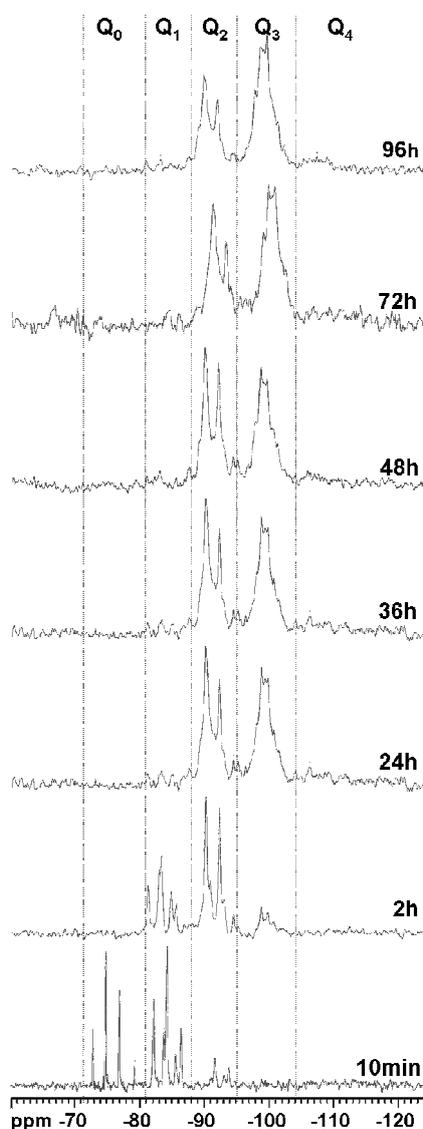


Fig B-7. Etude du vieillissement d'une solution $TTf_{0.05}F_{0.006}E_5Et_{20}$ par RMN liquide du ^{29}Si .

Dans le cas du système TEOS/TFTS/F127/Eau/EtOH : 1/0,05/0,006/5/20, Mougénot *et al.* ont obtenu les résultats présentés sur la figure B-7. L'hydrolyse du TEOS est très rapide comme le dénote la présence de 4 pics dans le domaine des espèces Q_0 et correspondant au TEOS hydrolysé 1 à 4 fois. En parallèle, la condensation débute également puisque les espèces Q_2 apparaissent dès les dix premières minutes de vieillissement du sol. La condensation des oligomères est par ailleurs marquée par l'apparition d'espèces Q_3 dès deux heures de vieillissement et la disparition de la quasi-totalité des espèces Q_1 au-delà de 24 h. Progressivement, on observe une diminution de la contribution des espèces Q_2 au profit des espèces Q_3 . Les espèces Q_4 quant à elles n'apparaissent pas, probablement parce que les signaux ont été éliminés avec la bosse du verre, lors de l'application de l'écho de spin au cours du protocole.

Ainsi, à l'issue de cette étude, Marion Mougénot a pu mettre en évidence que l'ajout de TFTS catalyse les réactions d'hydrolyse et de condensation (figure B-8).

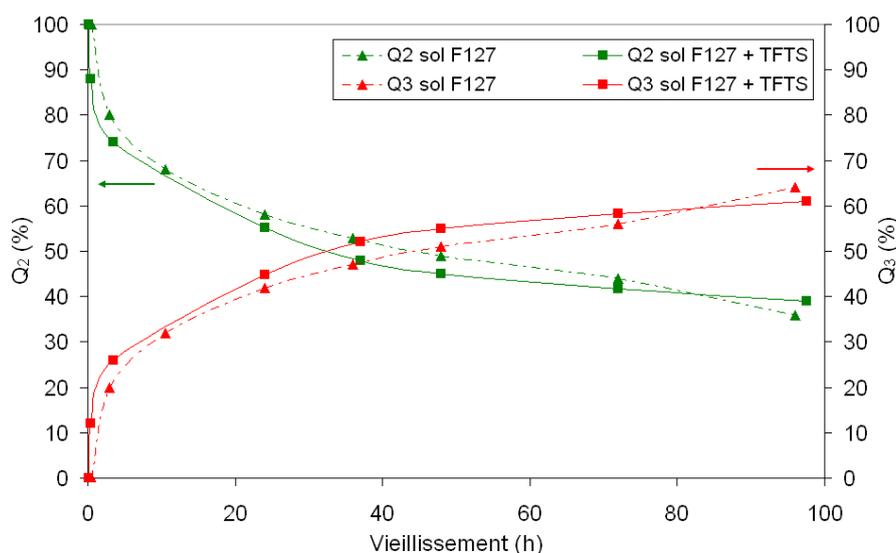


Fig B-8. Variation des espèces Q_2 et Q_3 (somme normalisée à 100 %) au cours du temps pour les solutions $TF_{0,006}E_5Et_{20}$ et $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$

B.3.3. Etude de l'incidence de l'introduction d'agent fonctionnalisant sur la condensation des sols formulés

B.3.3.1. Dans le cas du MPTES

Afin de comparer l'état de condensation des oligomères dans les sols fonctionnalisés avec le (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane (MPTES) à celui obtenu avec le système standard (seulement avec le TFTS), le même protocole que Marion Mougénot a été appliqué au sol

fonctionnalisé avec le MPTES afin de suivre par RMN du ^{29}Si en solution, grâce à un écho de spin, l'évolution des quantités d'espèces Q_i (cf. Annexe 5). Les études en RMN du ^{29}Si en solution ont été réalisées avec l'aide de François Ribot du LCMC à Paris Jussieu sur un spectromètre Bruker Avance 500 MHz. Les sols ont été réalisés par l'auteur soit au SPCTS pour les long temps de vieillissement soit sur place pour les temps plus courts.

L'ensemble des spectres RMN obtenus est recensé à la fig. B-9. A l'image du sol standard, l'hydrolyse du TEOS est toujours très rapide (4 pics pour les espèces Q_0) et la condensation débute en parallèle aussi rapidement (apparition des espèces Q_2 dans les 10 premières minutes).

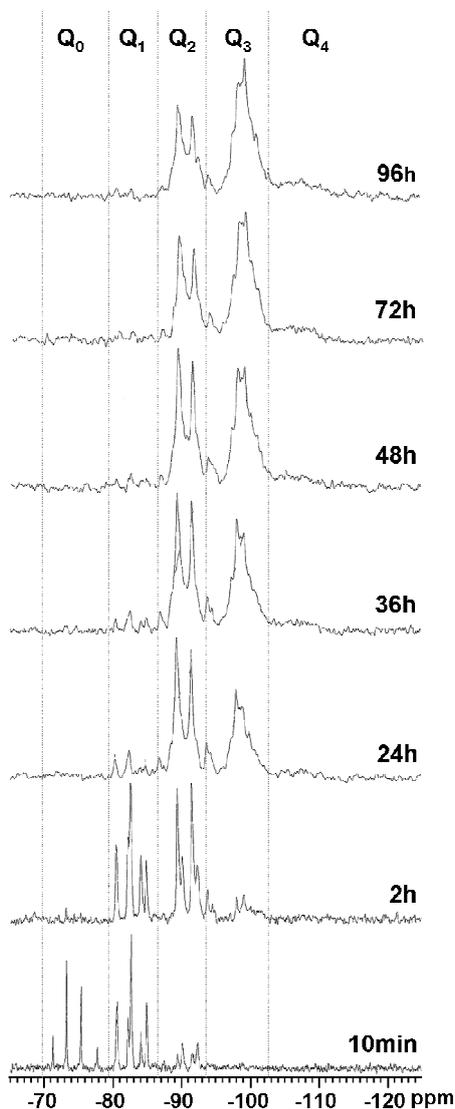


Fig B-9. Etude du vieillissement d'une solution $\text{TTf}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{F}_{0.006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ par RMN liquide du ^{29}Si .

Les espèces Q_3 apparaissent dès la deuxième heure de vieillissement, comme dans le cas du sol standard. Par la suite, l'évolution est toujours la même : la quantité d'espèces Q_3 continue à augmenter au détriment des espèces Q_2 .

Par ailleurs, afin de comparer directement l'évolution de la condensation de la solution $\text{TTf}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{F}_{0.006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ par rapport au sol standard, les variations en teneurs en espèces Q_2 et Q_3 , dont la somme a été normalisée à 100%, est reportée en fonction du temps de vieillissement de la solution sur la figure B-10.

L'introduction du MP TES dans la formulation ne semble par avoir d'incidence significative sur le degré de condensation des oligomères de silice : les espèces Q_2 et Q_3 se retrouvent en proportions équivalentes à peu près au même temps de vieillissement pour les solutions fonctionnalisées ou non avec le MP TES (Figure B-10).

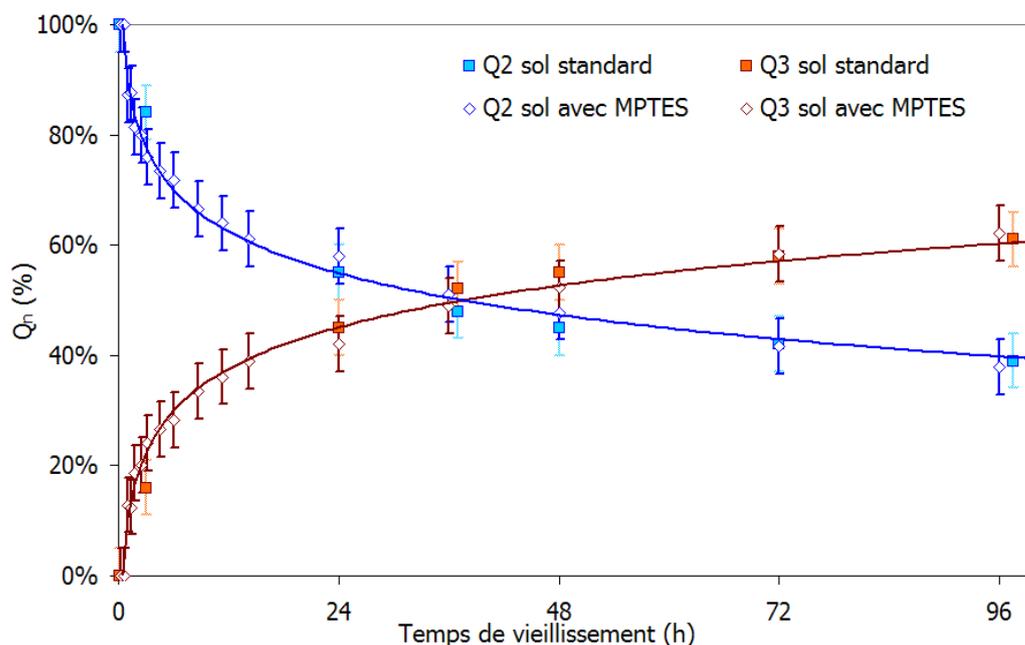


Fig B-10. Variation des espèces Q_2 et Q_3 (somme normalisée à 100%) au cours du temps pour la solution fonctionnalisée $\text{TTf}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{F}_{0.006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$, comparée à la solution standard $\text{TTf}_{0.05}\text{F}_{0.006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$

B.3.3.2. Dans le cas du malonamide

La même démarche est appliquée aux solutions fonctionnalisées avec le malonamide, mais en introduisant une variable supplémentaire, à savoir le mode d'introduction du précurseur, direct ($t_{\text{Mal}} = 0$) ou différé ($t_{\text{Mal}} = 36$ h) afin d'évaluer son incidence sur les cinétiques d'hydrolyse-condensation du sol (cf. Annexe 5). Les études en RMN du ^{29}Si en solution ont été réalisées avec l'aide de François Ribot du LCMC et Marie-Noëlle Rager de l'ENSCP à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz. Les sols ont été réalisés par l'auteur soit au SPCTS pour les long temps de vieillissement soit sur place pour les temps plus courts.

La figure B-11 présente l'ensemble des spectres obtenus pour les deux modes d'introduction. Comme dans le cas du sol standard et du sol fonctionnalisé avec le MP TES, quel que soit le mode

d'introduction du malonamide, l'hydrolyse du TEOS ainsi que la condensation débutent très rapidement, les espèces Q_3 apparaissant dans les deux premières heures. Ces espèces finissent par devenir majoritaires au cours du vieillissement au détriment des espèces Q_2 .

Aux premiers abords, les spectres sont très similaires quel que soit le temps de vieillissement pour les deux modes d'introduction, à partir desquels on peut extraire l'évolution des teneurs respectives des espèces Q_2 et Q_3 au cours du vieillissement de chacun des sols (Fig. B-12).

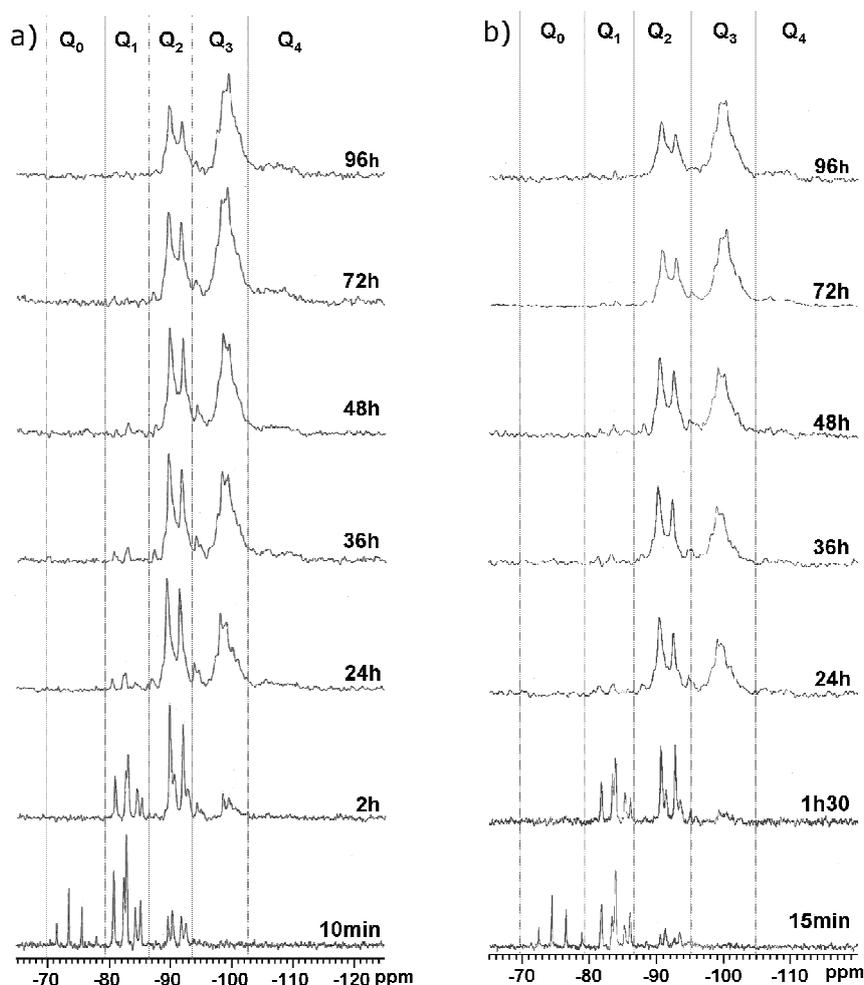


Fig B-11. Etude du vieillissement d'une solution $TTf_{0.05}Mal_{0.05}F_{0.006}E_5Et_{20}$ par RMN liquide du ^{29}Si avec introduction du malonamide à $t_{Mal} = 0$ (a) et à $t_{Mal} = 36$ h (b)

Néanmoins, il s'avère que dans le cas de l'introduction différée du précurseur de malonamide pour des temps de vieillissement inférieur à 36h (c'est-à-dire avant l'introduction du précurseur) la cinétique semble plus lente que le système de base, ceci s'explique par le fait que le sol avant introduction n'a pas tout à fait la même formulation que le système de base puisque l'apport d'acide nitrique a été ajusté pour la présence de malonamide. Aussi, le pH de ce sol avant introduction n'est pas le même que celui du sol de base. Lors de l'ajout du précurseur, les cinétiques redeviennent similaires au cas de référence

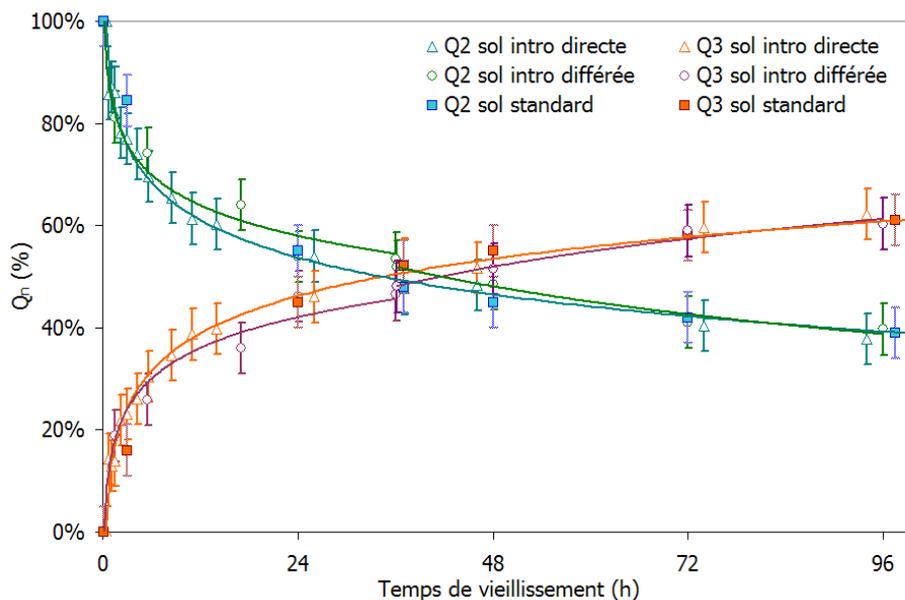


Fig B-12. Variation des espèces Q_2 et Q_3 (somme normalisée à 100%) au cours du temps pour les solutions $TTf_{0,05}Mal_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ selon la voie d'introduction ($t_{Mal} = 0$ et $t_{Mal} = 36$ h) comparée à la solution standard $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$. En comparant cette évolution au système standard, on peut en conclure, comme dans le cas de la fonctionnalisation avec le MPTES, que l'ajout de malonamide n'induit pas de changement significatif des cinétiques d'hydrolyse et de condensation.

B.4. Conclusions

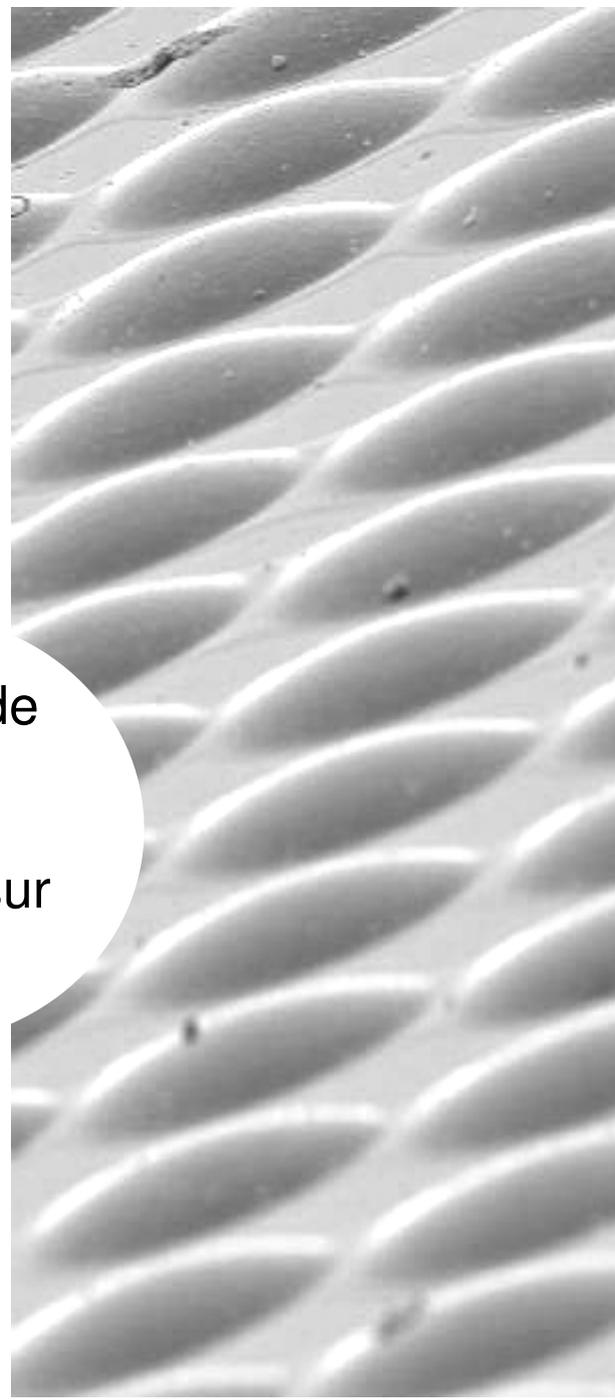
Dans cette partie a été étudiée l'influence sur les réactions d'hydrolyse et de condensation des sols formulés de l'ajout des deux fonctions retenues respectivement sous la forme de 3-mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES), pour la fonction thiol et sous la forme de dérivé silylé de malonamide pour la complexation d'actinides et de lanthanides et sur leur compatibilité avec le procédé jet d'encre (viscosité et tension de surface). Les fonctions ont été introduites dans un sol dont la formulation de base est issue des travaux antérieurs du laboratoire SPCTS. Un rapport molaire TFTS/TEOS minimal de 0,01 est nécessaire pour conférer au sol un caractère hydrophobe et donc limiter les problèmes d'éjection, à savoir le nappage de la plaque à buses de la tête d'impression. La fonction thiol a été incorporée à hauteur de 5 et 10 % molaires dans la formulation. Le précurseur de malonamide a quant à lui été introduit à hauteur de 5 % molaires mais selon deux voies : (i) voie directe (introduction de la fonction lors de la préparation du sol), (ii) voie différée (introduction de la fonction après 36 h de pré-vieillessement du sol).

La RMN du ^{29}Si en solution montre que l'ajout de (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane (MPTES) ou de malonamide n'induit pas de modification significative des réactions d'hydrolyse et de condensation dans le temps en comparaison du sol de référence. Il semblerait donc que ces cinétiques soient pilotées par le sol standard et notamment par le TFTS qui joue le rôle de co-

tensioactif⁴³. Le TFTS contribuerait à accélérer les cinétiques d'hydrolyse et de condensation, mais aussi celle de l'auto-assemblage.

Les propriétés physico-chimiques (viscosités, tensions de surface) des sols fonctionnalisés ne sont pas modifiées par rapport à celles du sol de référence. **Les sols sont donc éjectables pour des temps de vieillissement de 24 à 96 heures.**

Partie C. Réalisation de réseaux de microplots fonctionnalisés –
Incidence de la fonctionnalisation sur la structuration des microplots



Sommaire

C.1. Réalisation des microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisés.....	71
C.1.1. Présentation du dispositif d'impression	71
C.1.1.2. Le système de micro-positionnement	72
C.1.1.3. Le moteur d'impression	73
C.1.1.3.1. Régulation de la pression dans la tête d'impression.....	73
C.1.1.3.2. La tête d'impression.....	73
C.1.1.4. Le pilotage informatique.....	75
C.1.1.4.2. Le système de micro-positionnement.....	75
C.1.1.4.3. La tête d'impression.....	76
C.1.1.4.4. Les systèmes de réglage de la pression et de régulation de la température.....	76
C.1.2. Impression de réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisés.....	76
C.1.2.1. Ajustement de l'éjection des sols fonctionnalisés.....	76
C.1.2.2. Réalisation des réseaux de microplots	78
C.1.2.2.2. Tranchage du fichier CAO	79
C.1.2.2.3. La fabrication	80
C.1.2.2.4. Morphologie des dépôts réalisés	81
C.2. Incidence de l'ajout de groupes fonctionnalisants sur la structuration des microplots de silice .	83
C.2.2. Structuration des microplots réalisés à partir du sol fonctionnalisé par ajout de mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES)	84
C.2.3. Structuration des microplots réalisés à partir du sol fonctionnalisé par ajout de malonamide	89
C.2.3.1. Cas de l'introduction directe.....	89
C.2.3.2. Cas de l'introduction différée	91
C.3. Interprétation des changements structuraux induits par l'ajout de groupements fonctionnalisants.....	93
C.3.1. Mécanisme de décourbure des micelles– propriété amphiphile des groupements fonctionnalisants.....	93
C.3.2. Etude de la mobilité des espèces chimiques dans les micelles par spectroscopie RMN solide	94
C.4. Conclusions	101

Dans la partie précédente, il a été montré que l'ensemble des formulations développées étaient compatible avec le procédé d'impression jet d'encre en termes de propriétés physico-chimiques pour des temps de vieillissement de 24 à 96 heures.

De même à partir de la spectroscopie RMN en solution du ^{29}Si , il a été conclu que l'introduction de 3-mercaptopropyltriéthoxysilane ou de malonamide quel que soit le mode d'introduction (directe ou différée de 36 heures) n'induisait pas de modification significative des cinétiques d'hydrolyse et de condensation du sol. Par analogies avec les travaux antérieurs de Marion Mougenot, le temps de vieillissement pourrait être fixé à 48 heures. Néanmoins, afin de mieux connaître les mécanismes mis en jeux lors de la structuration du matériau, il semble judicieux dans la suite de ces travaux de conserver le temps de vieillissement comme variable d'étude notamment pour étudier l'incidence de l'ajout des groupes fonctionnalisants sur la structuration des microplots dont fait l'objet cette partie.

De plus, cette partie éclairera le lecteur sur le procédé d'impression jet d'encre afin d'en montrer la complexité des paramètres de réglages et les grandes étapes pour la mise en œuvre de réseaux de microplots.

C.1. Réalisation des microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisés

C.1.1. Présentation du dispositif d'impression

La fabrication des réseaux de microplots est effectuée à l'aide d'un dispositif dont le prototype a été développé à l'origine au laboratoire SPCTS, dans le cadre des travaux de thèse de Rémi Noguéra¹⁹², et ayant fait l'objet d'un dépôt de brevet¹⁹³.

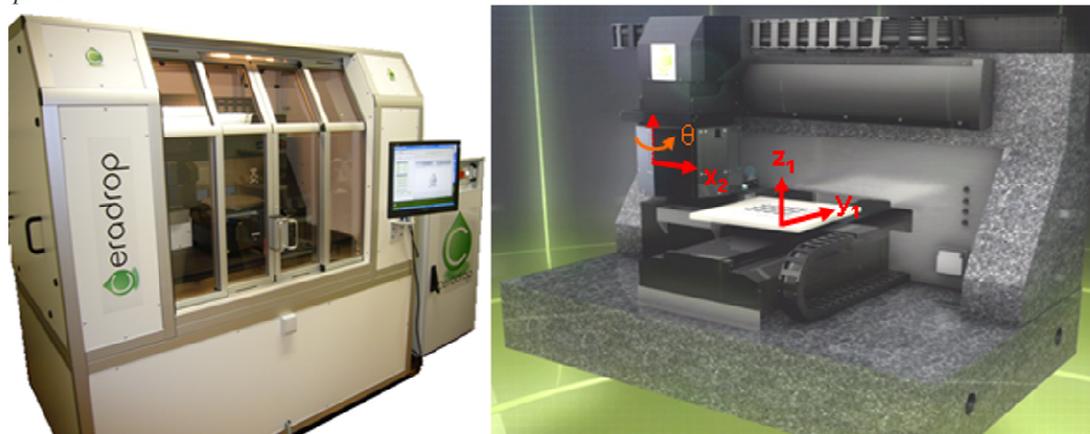
L'équipement utilisé aux cours de ces travaux est le CeraPrinter X-Série M070002L (Fig. C-1), commercialisé par l'entreprise Ceradrop* dont le laboratoire SPCTS a fait acquisition en 2008.

Il permet la réalisation de structures tridimensionnelles par prototypage rapide de type impression jet d'encre.

La machine est constituée de trois éléments distincts :

- le système de micro-positionnement 3D
- le moteur d'impression
- le pilotage informatique spécifique de l'ensemble

* Ceradrop, ESTER Technopole – 32, rue Soyouz – 87068 Limoges – www.ceradrop.fr



Source : Société CERADROP

Fig C-1. Dispositif de prototypage de type impression jet d'encre « CeraPrinter X-Série » développé et commercialisé par la société Ceradrop.

C.1.1.2. Le système de micro-positionnement

Quatre platines assurent le positionnement de la tête d'impression et du substrat suivant les axes X, Y, Z et θ . Le support du substrat (repère 1- figure C.1) se déplace selon les axes y_1 et z_1 , et le porte-tête (repère 2- figure C.1) selon l'axe x_2 . L'axe de rotation θ permet de régler la position angulaire de la tête d'impression et donc de faire varier la distance entre deux gouttes voisines. Les platines définissent la précision, la résolution, la répétabilité, la vitesse ou encore le volume de fabrication. Les caractéristiques des platines du CeraPrinter sont présentées dans le tableau C-1.

Tab. C.1. Caractéristiques du système de micro-positionnement du CeraPrinter M070002L

Système de micro-déplacement motorisé XYZθ	Surface de travail XY	300× 300 mm ²
	Course de l'axe Z	30 mm
	Course angulaire Thêta	+/- 160°
	Vitesse maximale	300 mm.s-1
	Accélération maximale	2 m.s ⁻²
	Précision absolue statique sur l'axe de fabrication	+/-2 μ m
	Précision dynamique sur l'axe de fabrication à vitesse constante	+/-3 μ m
	Répétabilité dans le plan XY	<1 μ m
	Précision absolue de l'axe de rotation	+/- 0,01°

La précision du positionnement du dispositif est tout à fait satisfaisante compte tenu de la taille des gouttes éjectées (entre 30 et 100 μ m de diamètre). D'autre part, le volume (300×300×30 mm³) associé à la vitesse de fabrication permet de réaliser des pièces dans une large gamme de taille, dans un temps de quelques minutes à quelques heures.

Le porte-tête du CeraPrinter du SPCTS comporte deux têtes d'impression ainsi qu'un interféromètre laser dans le troisième emplacement qui permet de caractériser la topographie du dépôt.

C.1.1.3. Le moteur d'impression

Le moteur d'impression désigne les dispositifs d'éjection de l'encre, ainsi que l'ensemble des éléments permettant d'adapter les conditions opératoires de l'éjection de l'encre afin de permettre un fonctionnement optimum (régulation de la pression dans la tête d'impression, application du pulse de sollicitation des buses, etc.).

L'ensemble du moteur d'impression est piloté informatiquement afin d'automatiser certaines actions (nettoyage des buses, réglage de la dépression, éjection de l'encre) et de contrôler certains paramètres expérimentaux du système (pression dans la tête d'impression en fonctionnement, surpression en cours de purge).

C.1.1.3.1. Régulation de la pression dans la tête d'impression

Une alimentation en air permet de contrôler la pression dans la tête d'impression. Il est nécessaire d'appliquer une dépression au niveau du réservoir pendant le fonctionnement, afin que l'encre ne s'écoule pas naturellement par effet de gravité à travers les buses d'éjection. A l'opposé, il est nécessaire d'appliquer une surpression momentanée dans la tête d'éjection (on parle de « purge ») afin de forcer l'écoulement de l'encre au travers des buses au cours des stades d'amorçage, de débouchage en cas d'obstruction et en fin de fabrication pour le nettoyage de la tête d'impression. Dans le cadre de nos travaux, le nettoyage s'opère en plusieurs étapes :

l'excès des sols utilisés pour la fabrication des structures de microplots est éliminé par une première purge

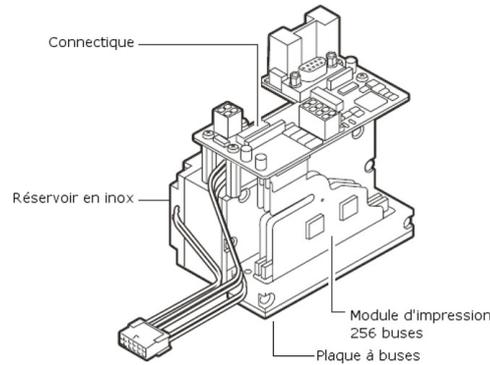
le réservoir est alors rempli avec de l'éthanol, puis purgé par surpression. Ce protocole est répété plusieurs fois afin d'être sûr d'avoir éliminé toutes traces d'encre dans le réservoir et les buses. En effet, si le sol reste emprisonné dans les canaux des buses, il se condense et obstrue très rapidement les buses, induisant un dysfonctionnement des têtes d'impression.

C.1.1.3.2. La tête d'impression

La tête d'impression constitue le dernier élément du moteur d'impression. La tête utilisée au cours de nos travaux, de type piézoélectrique, fonctionne selon la technologie de goutte à la demande (*Drop On Demand*). Elle est constituée de 256 buses de 52 μm de diamètre pouvant être sollicitées individuellement (Fig. C-2) et permettant d'éjecter des gouttes dont le volume moyen est de 75 pL. Les buses sont séparées d'environ 279 μm les unes des autres.

Ce modèle de tête d'impression convient aussi bien aux encres aqueuses qu'organiques à condition que les propriétés physico-chimiques des encres, en termes de viscosité et de tension de

surface, soient dans les gammes recommandées par le fabricant (Tab. C-2) et que le pH entre dans un intervalle de 2 à 14.



Source : Société Dimatix

Fig C-2. Tête d'impression 256 buses à réservoir inox

La tête d'impression est équipée d'une thermistance qui permet d'asservir la température de l'encre dans le réservoir de la température ambiante jusqu'à 70 °C.

Tab. C.2. Propriétés physico-chimique requises des encres éjectables avec ce type de tête d'impression

	Valeur minimale	Valeur maximale
Viscosité (mPa.s)	5	20
Tension de surface (mN.m ⁻¹)	30	35

La sollicitation appliquée aux canaux piézoélectriques est un pulse unique, mais dont la forme trapézoïdale est matérialisée par trois temps caractéristiques et une amplitude U (Fig. C-3). Il est indispensable d'ajuster ces quatre paramètres afin d'obtenir une éjection de gouttes individuelles, stables dans le temps, de tailles et vitesses appropriées. Toutefois, le constructeur de cette tête d'impression ne spécifie pas les rôles joués par chacun des temps caractéristiques. Il est simplement conseillé que la somme de ces derniers soit égale à 15 μ s et que les rampes de montée et de descente soient inférieures à 70 V/ μ s.

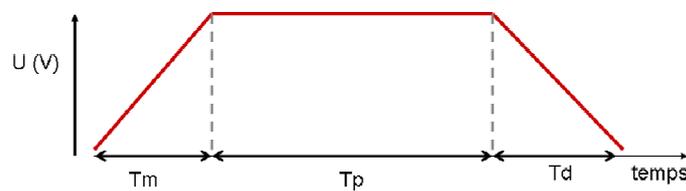


Fig C-3. Forme du pulse de sollicitation des buses d'éjection

La fréquence de sollicitation des buses est aussi un des paramètres à ajuster pour optimiser l'éjection et la productivité. Celle-ci peut en théorie varier de 100 à 20 000 Hz. Elle a été fixée à seulement 500 Hz dans cette étude. En effet, les caractéristiques physico-chimiques des sols (viscosité et tension de surface) sont en deçà des recommandations du fabricant de la tête.

Enfin, la plaque à buse (correspondant à la sortie des buses (Fig. C-2) présente un caractère hydrophile, ce qui peut gêner l'éjection de solutions également hydrophiles. En effet, les solutions

ont alors tendance à se répandre à la sortie des buses pour former un film, conduisant à la formation d'un spray.

C.1.1.4. Le pilotage informatique

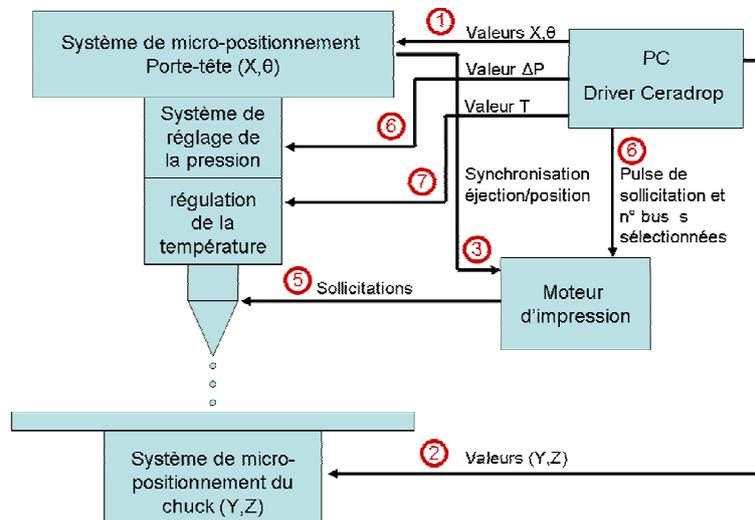


Fig C-4. Schéma du dispositif à piloter

Le pilotage informatique spécifique permet d'assurer la synchronisation de la position des buses avec l'éjection lors de la fabrication. Les différents éléments à piloter sont les systèmes de micro-positionnement du porte-tête et du substrat, la tête d'impression (buses), le système de réglage de la pression et la régulation en température (Fig. C-4).

C.1.1.4.2. Le système de micro-positionnement

Les 4 platines de micro-positionnement sont pilotées par un contrôleur connecté à un ordinateur. Pour commander le déplacement des platines selon une trajectoire (flux 1 et 2 de la figure C-4), la vitesse et l'accélération doivent notamment être spécifiées au contrôleur.

Avant chaque fabrication, l'opérateur renseigne dans le logiciel DriverCeradrop, les données sur la vitesse de fabrication qui est reliée à la fréquence par l'équation suivante :

$$v = f \times e_{fab} \quad (\text{Equation B.1})$$

avec v : la vitesse de fabrication, f : la fréquence de sollicitation ajustée avant fabrication et e_{fab} : l'écartement entre deux centres de plots dans la direction de fabrication.

L'ensemble des coordonnées de déplacement est quant à lui déterminé lors du tranchage CAO de la pièce comme présenté ultérieurement § C.1.2.2.2.

Par ailleurs, pendant la fabrication, le contrôleur de micro-positionnement assure la synchronisation avec le moteur d'impression afin que l'éjection se fasse à une position précise, fonction de la configuration des dépôts à réaliser. En effet, le contrôleur envoie un signal au moteur d'impression (flux 3 de la figure C-4) qui le transmet aux buses lorsqu'une goutte doit être éjectée.

C.1.1.4.3. La tête d'impression

Grâce au pilotage de la tête d'impression, il est possible de déterminer quelles buses seront actives pendant l'impression parmi les 256 buses disponibles. De plus, le pulse électrique de sollicitation (flux 4 de la figure C-4) est spécifié pour les buses utilisées en ajustant les différents temps caractéristiques T_m , T_p et T_d et l'amplitude U (§ C.1.1.3.2) afin de générer des gouttes cohérentes et séparées, sans goutte satellite néfaste.

Pendant la fabrication, ces informations sont transmises par l'intermédiaire du moteur d'impression (Fig. C-4) avant de parvenir à la tête d'impression, qui attend le signal de déclenchement venant du contrôleur de micro-positionnement (flux 5 de la figure C-4).

C.1.1.4.4. Les systèmes de réglage de la pression et de régulation de la température

Contrairement aux autres équipements décrits précédemment, le réglage de la dépression (flux 6 de la figure C-4) et de la température (flux 7 de la figure C-4) dans le réservoir et les buses n'intervient pas pendant la fabrication, la dépression et la température dans le réservoir étant fixées durant l'ajustement des paramètres d'éjection. En effet, l'application du pulse doit permettre la sortie d'une goutte, sans toutefois que l'encre ne se répande sur la plaque à buse en formant un film qui gênerait l'éjection des gouttes.

C.1.2. Impression de réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisés

Préalablement à la fabrication des réseaux de microplots, il est nécessaire d'ajuster les conditions de sollicitation des buses afin d'optimiser l'éjection de la solution correspondante. Ceci est réalisé à l'aide d'un dispositif de visualisation des gouttes à l'éjection et pendant leur temps de vol.

C.1.2.1. Ajustement de l'éjection des sols fonctionnalisés

Un système de visualisation est disponible sur l'équipement d'impression afin d'ajuster le pulse électrique appliqué à une buse donnée en vue d'obtenir la formation d'une goutte unique pour les différentes solutions élaborées. Il est constitué d'une caméra CCD et d'une source lumineuse (LED) stroboscopique (Fig. C.5). Ces deux éléments sont déclenchés ensemble afin de réaliser des acquisitions décalées dans le temps par rapport au pulse électrique de sollicitation des buses, permettant ainsi de reconstituer la cinétique complète de l'éjection d'une goutte.

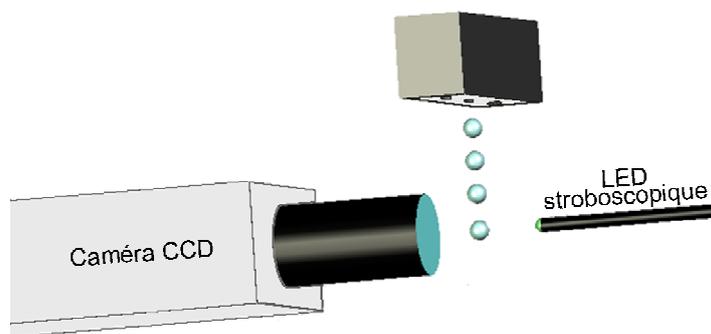


Fig C-5. Schéma du montage d'acquisition de la cinétique d'éjection.

Pour les différents sols fonctionnalisés élaborés au cours de cette étude, une acquisition en temps variable a été systématiquement réalisée par l'auteur avant toute fabrication d'un réseau de microplots. Ce mode permet de visualiser la formation de la goutte, son expulsion et son vol et donc de contrôler non seulement la longueur de la colonne formée à l'éjection, mais aussi la formation d'une seule goutte et sa cinétique avant impact sur le substrat.

Les images stroboscopiques donnent accès à un ensemble de paramètres clés pour une éjection optimale en fonction de la formulation et du pulse d'éjection : la position de l'extrémité de la goutte par rapport à la tête d'impression, la vitesse de la goutte, la longueur maximale de la colonne de fluide avant le détachement de la tête d'impression, le diamètre de la goutte et donc son volume. La figure C-6 illustre l'incidence de la nature du pulse appliqué. Ainsi, dans certains cas plusieurs gouttes peuvent finalement subsister avant l'impact sur le substrat (on parle de « goutte satellite » qui ne parvient pas à rejoindre la « goutte principale »). Ce type de défaut se traduira ultérieurement par des défauts au niveau du réseau de microplots (cf. § C.1.2.2.4. Fig. C-11)

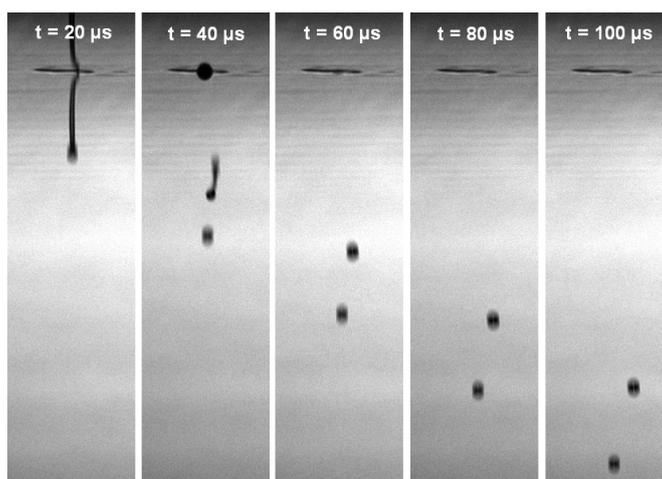


Fig C-6. Exemple d'éjection d'un sol pour lequel le pulse d'éjection n'est pas adapté

La visualisation des éjections pour les différents sols élaborés est présentée figure C-7. Le volume des gouttes est similaire quelle que soit la formulation éjectée, il est d'environ 32 pL. La vitesse des gouttes est d'environ 1,9 m/s quelle que soit la formulation. Seule la formulation $TTf_{0,01}M_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ présente un ménisque important sur la plaque à buse qui est dû au faible

taux d'agent hydrophobe, à savoir 1 % molaire de TFFS. Ce phénomène s'accroît en cours de fabrication et vient perturber la formation des gouttes.

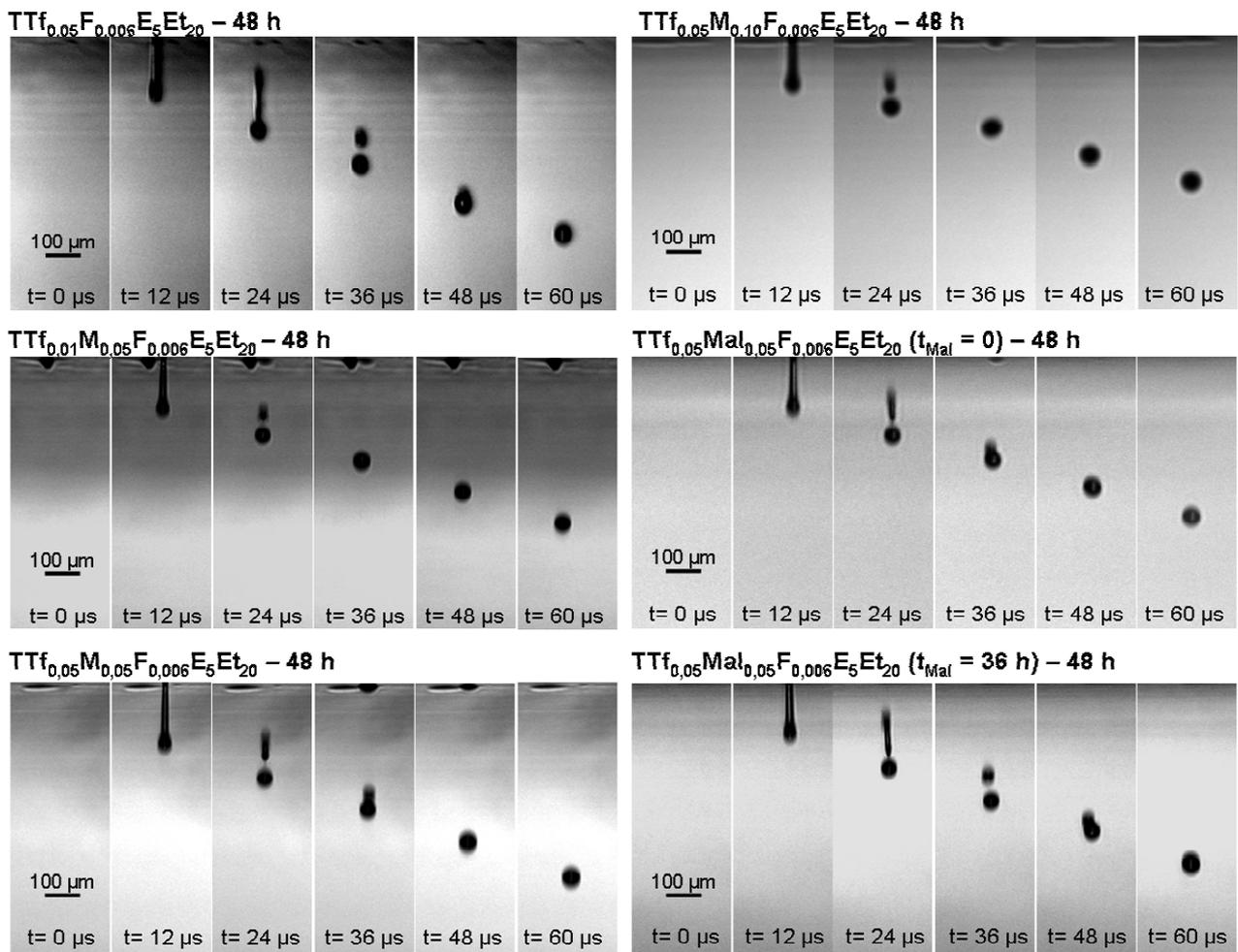


Fig C-7. Acquisition de l'éjection pour les différentes formulations de sols étudiées

C.1.2.2. Réalisation des réseaux de microplots

Notre but à terme est de démontrer la faisabilité de la réalisation de microplots multifonctionnels par dépôts successifs de gouttes de sols de formulation différente, périodiquement espacées (Fig. C-8).

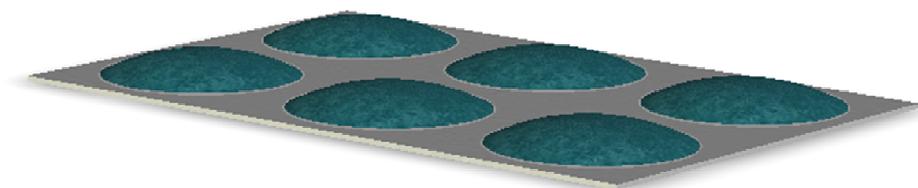


Fig C-8. Configuration d'un réseau de microplots mono-fonctionnalisés

Par rapport à cet objectif final qui est de réaliser des réseaux de plots multifonctionnels, **les travaux décrits ci-après constituent une première étape visant à obtenir un réseau de microplots mono-fonctionnalisés de silice mésoporeuse par dépôt d'une même solution.**

C.1.2.2.2. Tranchage du fichier CAO

L'équipement d'impression comporte un logiciel de tranchage qui permet à partir du fichier CAO 3D de l'objet, de définir les fichiers de fabrication couche par couche et trame par trame, en laissant la possibilité à l'opérateur de définir le type de remplissage. Les réseaux de microplots réalisés au cours de cette étude présentent des écartements identiques dans les directions X et Y selon un remplissage cubique. **La surface de dépôt sera adaptée pour que le temps de séchage entre deux dépôts successifs soit de 10 minutes afin de garantir, au vu des études antérieures⁶⁶, l'organisation structurale d'une couche avant le dépôt de la suivante.**

Afin de réaliser de tels motifs, différents paramètres doivent être fournis au logiciel de tranchage, à savoir : **le diamètre du dépôt d'une goutte (*splat*)** sur le substrat, **la distance d'interpénétration** qui correspond à la distance entre deux bords de *splats* (positif s'il y a recouvrement des gouttes et négatif si il y a disjonction, ce qui est notre cas) ; **la plage de buses retenues** entre 1 et 256 et **l'épaisseur d'une couche** (hauteur du *splat*).

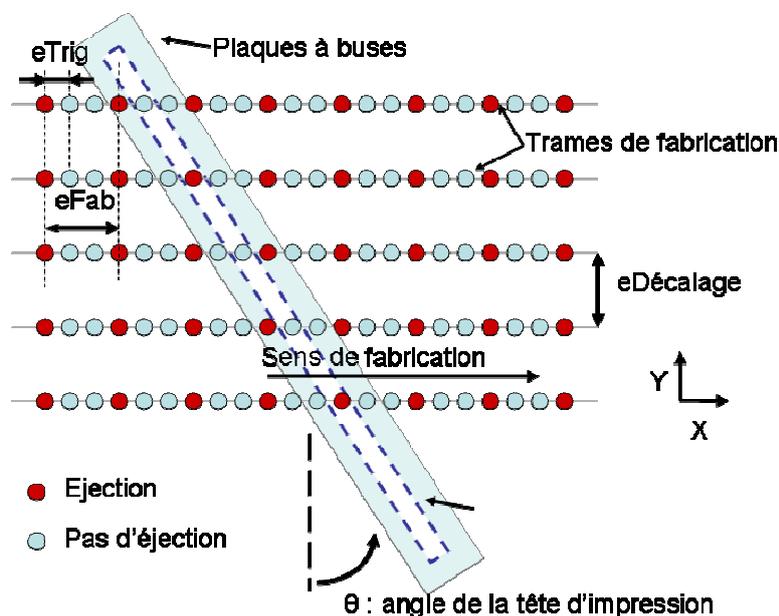


Fig C-9. Mise en position « thêta » de la tête pour que les buses correspondent avec les trames de fabrication

A partir de ces informations, le logiciel de tranchage calcule les différents paramètres de fabrication optimaux, à savoir : l'intervalle de distance à laquelle une des buses est susceptible d'éjecter (e_{Trig}), l'intervalle entre deux éjections sur une trame (e_{Fab}), la distance de décalage selon l'axe Y ($e_{D\acute{e}calage}$), la vitesse de fabrication maximale optimisée pour une fréquence de 500

Hz et la position θ de la tête d'impression déterminée afin de faire correspondre les buses sélectionnées avec les trames à réaliser, comme montré sur la figure C-9.

C.1.2.2.3. La fabrication

Un système d'air conditionné permet de fixer la température de la pièce à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$), le degré d'hygrométrie n'est quant à lui pas régulé. Aussi les variations d'humidité relative observée vont de 25 à 70 %. La température et l'hygrométrie (paramètre important pour contrôler la mésostructuration des plots déposés) sont donc relevées systématiquement à chaque fabrication.

La fabrication est réalisée sur des découpes de *wafers* de silicium de 150 mm de diamètre orientés selon le plan cristallographique (111) dopés p au bore, d'une épaisseur de $675\text{ }\mu\text{m}$ ($\pm 20\text{ }\mu\text{m}$) avec une couche native de silice en surface.

La solution est systématiquement filtrée à $1\text{ }\mu\text{m}$ avant d'être transférée dans le réservoir de la tête d'impression, afin d'éliminer toute pollution qui pourrait venir obstruer les buses.

Une fois que le pulse électrique de sollicitation a été déterminé, et que les buses ont été choisies, les fichiers issus du tranchage, définissant l'ensemble des trames à réaliser, sont chargés. La vitesse de fabrication (à savoir le déplacement de la tête selon l'axe X) est déterminée à partir de la fréquence d'éjection désirée et de la valeur e_{Fab} calculée par le logiciel de tranchage.

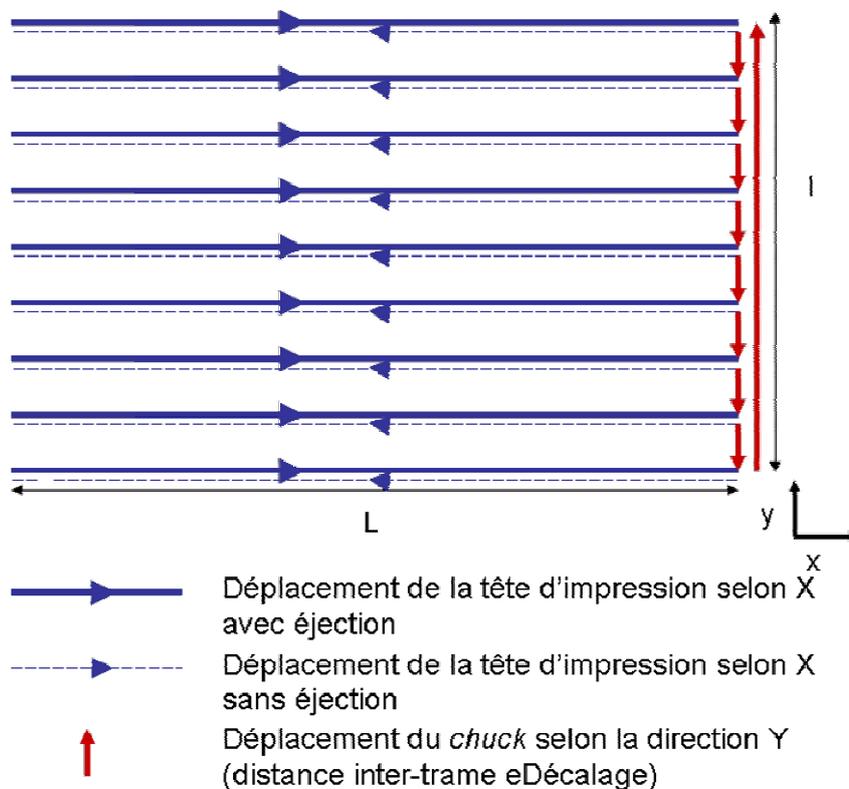


Fig C-10. Schéma de construction d'un réseau de microplots : déplacement de la tête d'impression et du support de substrat

Au lancement de la fabrication, le substrat est chargé sur le support (*chuck*) et maintenu par aspiration afin d'éviter tout déplacement en cours de fabrication lors des incréments selon les axes Y et Z. La distance tête-substrat est ajustée afin d'assurer la formation d'une goutte unique avant impact (typiquement 400 μm). Le déplacement de la tête s'opère selon l'axe X comme mentionné figure C-10, un incrément selon l'axe Y par déplacement du support du substrat (*chuck*) permet de générer l'ensemble du réseau de microplots.

Afin de consolider le réseau inorganique, les réseaux de microplots ainsi réalisés à partir des différents sols formulés sont ensuite systématiquement traités thermiquement à 130 °C dans un four de déliantage sous hotte pendant 48 heures avec une rampe de montée en température égale à 0,1°C/min de la température ambiante à 130 °C et un refroidissement selon l'inertie du four.

C.1.2.2.4. Morphologie des dépôts réalisés

Afin d'étudier la morphologie des réseaux de microplots, l'auteur a réalisé des prises de vue à l'aide de microscope optique Nikon au laboratoire SPCTS en grossissant 100 fois.

Le réseau de microplots réalisé avec seulement 1 % molaire de TFTS (Fig. C-11.c) est le seul à présenter une mauvaise définition due au caractère insuffisamment hydrophobe de la solution qui perturbe l'éjection (nappage de la plaque à buse) et provoque un étalement de la première couche plus important sur le substrat lorsque l'on compare les dépôts de 25 couches (Fig. C-11.c & d). Aussi, la meilleure définition est obtenue pour le sol le plus hydrophobe soit $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$.

Les microplots de 25 couches (Fig. C-11.d et C.12) présentent une très bonne morphologie malgré le nombre important de couches. Leur définition est très bonne, le diamètre du plot reste très proche d'un dépôt de 5 couches (Tab. C.3), ce qui prouve que les différentes couches s'empilent très bien.

Dans l'ensemble, le diamètre des plots est relativement stable en fonction des différentes formulations. Ce diamètre est récapitulé dans le tableau C-3 :

Tab. C.3. Récapitulatif du diamètre des microplots selon la formulation et le nombre de couches

Formulation du sol utilisé	Vieillessement du sol (h)	Nombre de couches du dépôt	Diamètre des microplots (μm)
$\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$	48 h	5	95
$\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$	48 h	5	90
$\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$	48 h	25	95
$\text{TTf}_{0,05}\text{Mal}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$	48 h ($t_{\text{Mal}} = 0$)	5	97
$\text{TTf}_{0,05}\text{Mal}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$	48 h ($t_{\text{Mal}} = 36$ h)	5	90

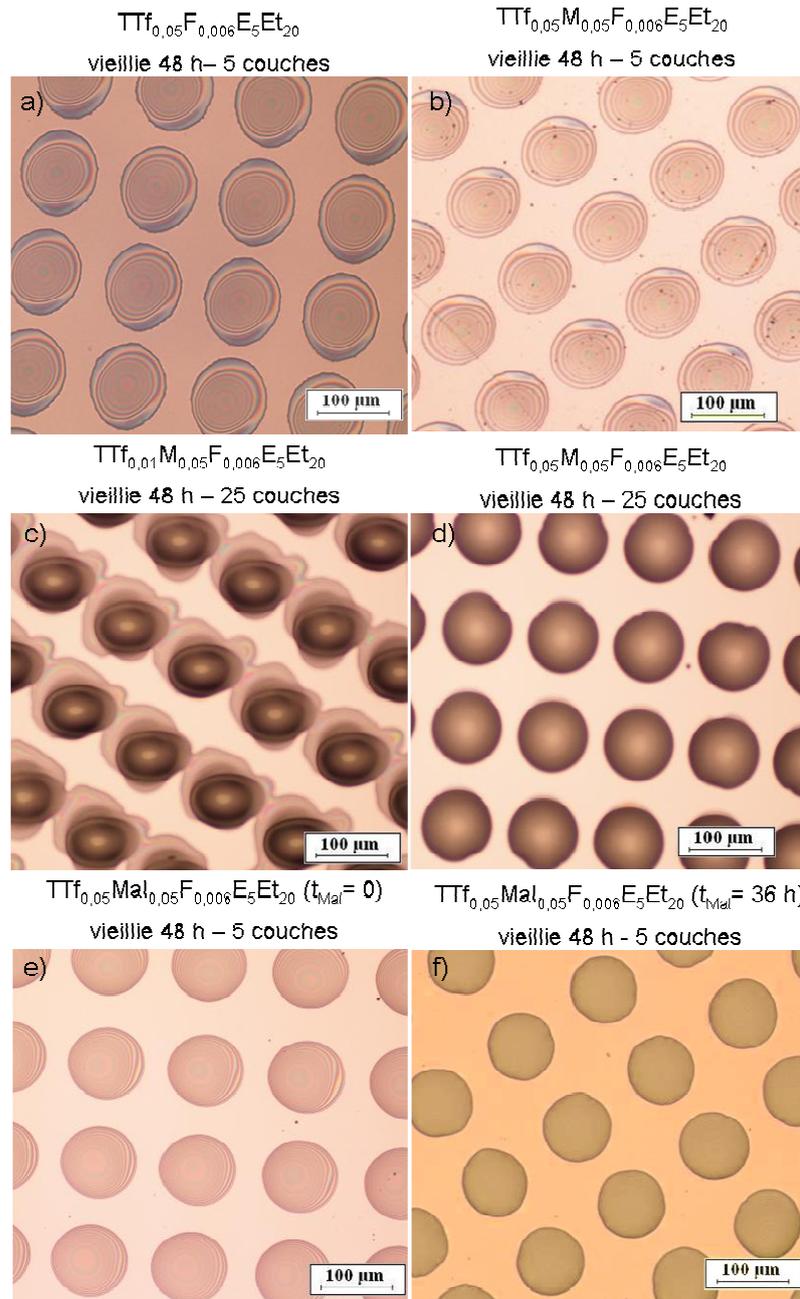


Fig C-11. Images en microscopie optique des réseaux de microplots réalisés à partir des différents sols fonctionnalisés traités pendant 48 heures à 130 °C. Images réalisés par l’auteur avec un microscope optique Nikon au laboratoire SPCTS

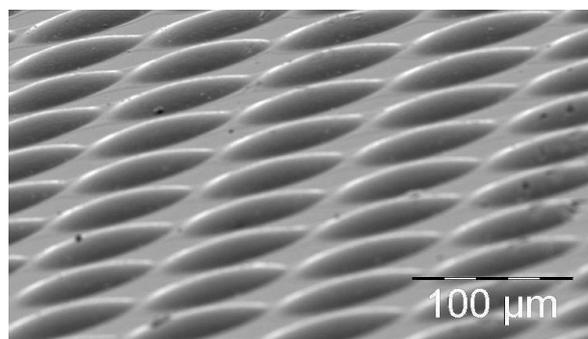


Fig C-12. Image en microscopie électronique à balayage réalisé par l’auteur à l’ENSCI d’un réseau de microplots 25 couches réalisé à partir d’un sol vieilli 48 heures fonctionnalisé avec 5% molaire de MPTES traités à 130°C pendant 48 heures

C.2. Incidence de l'ajout de groupes fonctionnalisants sur la structuration des microplots de silice

Comme nous l'avons vu précédemment (§.A.2.2.2.4), des études antérieures ont mis en évidence que le temps de vieillissement des solutions avant éjection influe sur la structuration des dépôts. Celle-ci est aussi conditionnée par d'autres paramètres comme l'humidité relative (RH) et la composition du sol, en particulier par le rapport molaire tensioactif/Si. Ainsi, Grosso *et al.*³ ont montré, dans le cas d'un système F127/eau/EtOH/TiO_xCl_y(OR)_z (cf. Fig. C-13), que l'eau, apportée par une forte humidité relative et qui n'est pas consommée par la réaction d'hydrolyse-condensation du précurseur inorganique, est principalement située à l'interface entre la partie hydrophile du tensioactif non-ionique et le réseau inorganique. Cette eau aide le tensioactif à davantage « se plier », mais crée également plus de groupes hydroxyles. **Une interface hydrophile tendra donc à maximiser les interactions avec le tensioactif, et renforcera la courbure**³. Ainsi, on observe sur la figure C-13 le passage d'une structure vermiculaire à une structure hexagonale, puis à une structure cubique lorsque l'humidité relative augmente.

Nous pouvons donc logiquement penser qu'un phénomène similaire sera observé suite à **l'ajout d'une fonction plus ou moins hydrophile dans la porosité**.

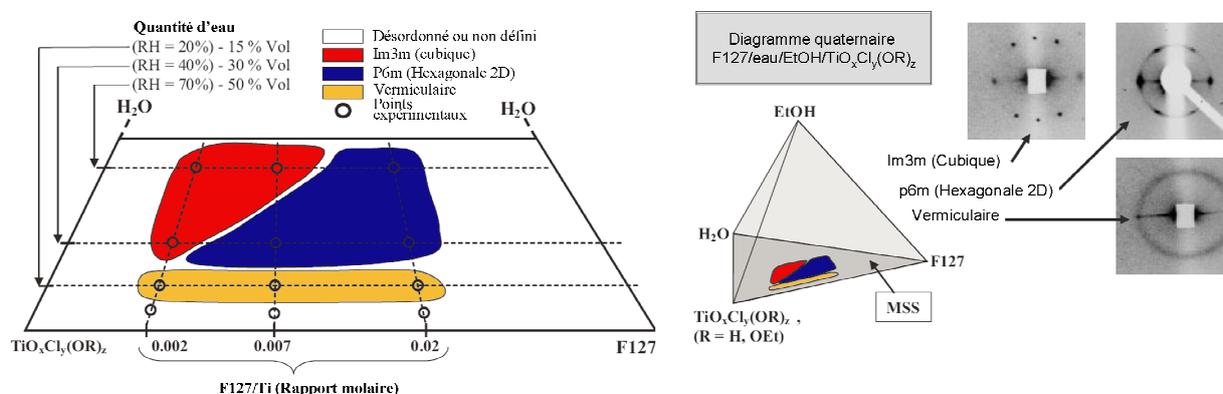


Fig C-13. Diagramme de phase des structures³ obtenues par E.I.S.A. pour un système F127/TiO_xCl_y(OR)_z /EtOH/eau

Dans le but d'étudier la mésostructuration des différents réseaux de microplots fonctionnalisés, ceux-ci ont été caractérisés par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano (annexe 6). Cette technique, simple à mettre en œuvre, permet de déterminer le degré de structuration. En revanche, dans la mesure où elle ne renseigne pas sur la nature de la phase organisée, elle doit être complétée par une analyse structurale bidimensionnelle par diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS : Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) (annexe 7).

Enfin, **l'observation directe de la structure locale des microplots a été réalisée en microscopie électronique en transmission (MET)** sur des lames minces de sections transverses de

ces microplots (annexe 8). La technique est identique à celle utilisée par Marion Mougenot au cours de ses travaux de thèse⁶⁶ (Fig. C-14). Cet outil de caractérisation permet de confirmer l'état de structuration déterminé par GISAXS et de vérifier qu'il n'y a pas coexistence de structures différentes au sein d'un même plot, qui ne seraient pas identifiables par GISAXS en raison, par exemple, de phénomène d'épitaxie.

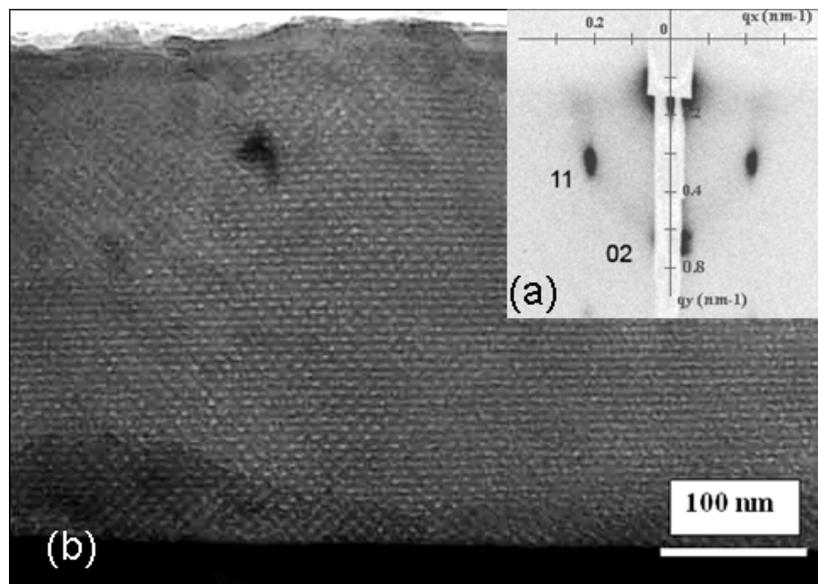


Fig C-14. Caractérisation de la structuration d'un microplot monocouche réalisé à partir d'un sol à base de TTfS ($\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$) vieilli 4 jours et traité à 130°C après fabrication : (a) cliché GISAXS et (b) Image MET de la section transverse d'un des microplots.

C.2.2. Structuration des microplots réalisés à partir du sol fonctionnalisé par ajout de mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES)

Les études préliminaires menées par Marion Mougenot⁶⁶ sur des dépôts fonctionnalisés par ajout de (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane (MPTES) à hauteur de 5 % molaires, réalisés à partir d'une solution $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ vieillie 48 h et traités thermiquement à 130°C sous air après fabrication, ont mis en évidence une structuration des dépôts (figure C-15). Cependant le pic de diffraction est très décalé dans le cas d'un ajout de 5 % molaires de MPTES, à savoir $2\theta = 0,91^\circ$ au lieu de $1,20^\circ$ dans le cas où la fonction thiol n'est pas présente.

Cette évolution peut être liée à l'un des deux mécanismes suivants : (i) la structuration est du même type (à savoir rectangulaire centrée), avec incorporation ou non de MPTES. Le décalage angulaire observé pour le pic (02) serait dû à une dilatation de la structure rectangulaire centrée : le paramètre b passant de 14,7 nm à 19,4 nm par ajout de la fonction thiol (ii) l'incorporation de la fonction thiol induirait un changement de structure. Dans la mesure où la caractérisation par DRX en géométrie Bragg-Brentano ne permet pas de trancher, une observation par microscopie en

transmission d'une micro-section amincie d'un microplot de 25 couches, traité à 130 °C et réalisé à partir de la solution $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ vieillie 48 h a été menée (Fig. C-16). Celle-ci révèle **l'existence d'une structure lamellaire locale. La distance d_{01} mesurée est de l'ordre de 10 nm.** En considérant que le pic de diffraction observé pour $2\theta = 0,91^\circ$ sur le diagramme de diffraction représenté figure C-15 correspond au plan (01), ceci conduit à **une distance d_{01} égale à 9,7 nm**, soit en très bon accord avec la valeur déterminée en microscopie électronique en transmission.

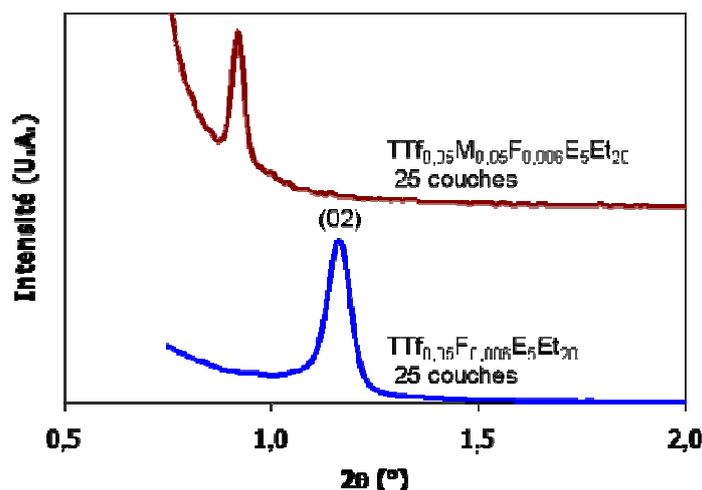


Fig C-15. Diagramme de diffraction des rayons X de réseaux de microplots de 25 couches traités thermiquement à 130 °C et réalisés à partir d'une solution vieillie 48 h contenant ou non 5 % molaires de MP TES⁶⁶.

En conclusion, un ajout de 5 % molaires de MP TES à un sol de base de formulation $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ conduit après un vieillissement de 48 h à un dépôt de microplots de 25 couches présentant, après traitement à 130 °C, une structuration lamellaire de la porosité, avec une distance inter-plans égale à 9,7 nm.

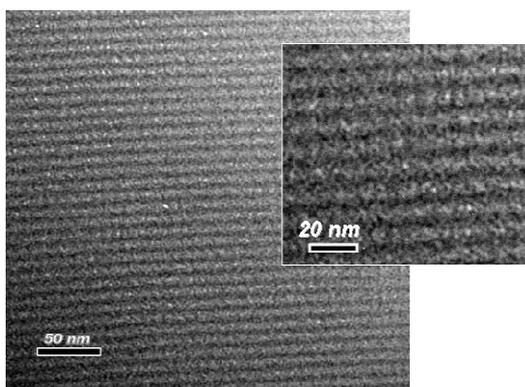


Fig C-16. Image de microscopie électronique en transmission de la section transverse d'un microplot de 25 couches réalisés à partir de la solution $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ vieillie 48 h et traités à 130 °C.

Dans une deuxième étape, l'incidence du temps de vieillissement du sol de formulation $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ sur la structuration des dépôts de microplots, a été étudiée.

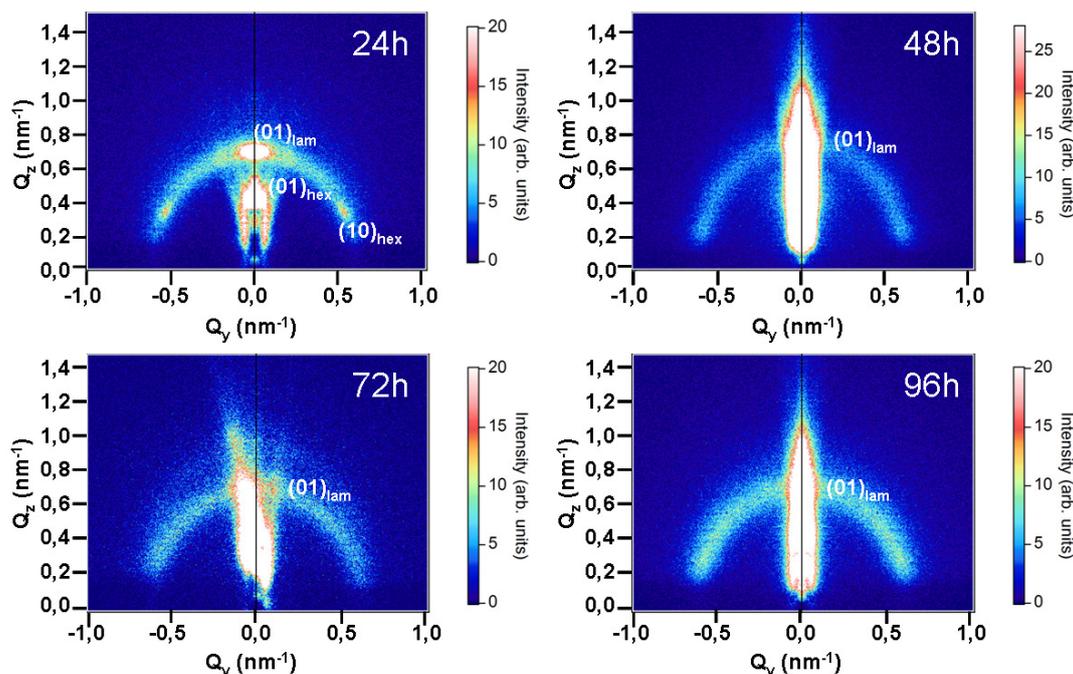


Fig C-17. Clichés GISAXS de réseaux de microplots de 5 couches traités à 130 °C réalisés à partir de la solution $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ avec différents temps de vieillissement (24 à 96 h).

Des dépôts de 5 couches ont été réalisés par l’auteur avec le CeraPrinter X-Serie à partir de la solution $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ pour **des temps de vieillissement variant de 24 à 96 h**. Une analyse structurale bidimensionnelle par diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS) a été menée avec Cédric Boissière au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris sur ces échantillons afin de déterminer le degré de structuration ainsi que le type de structure observée. La figure C-17 présentant les différents clichés GISAXS obtenus révèle la présence d’un anneau de diffusion, qui est caractéristique d’une texturation incomplète des microplots, et ceci quel que soit le temps de vieillissement du sol.

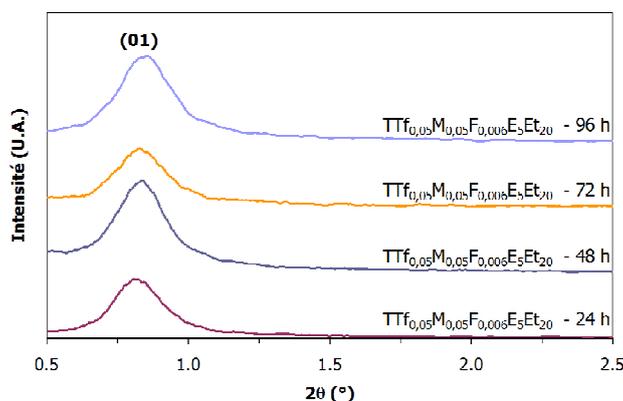


Fig C-18. Profils de raies selon Q_z extraits des clichés GISAXS de réseaux de microplots de 5 couches traités à 130°C réalisés à partir de la solution $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ avec différents temps de vieillissement (24 à 96 h).

Par ailleurs, l’extraction des profils des raies suivant Q_z (Fig. C-18) permet de mettre en évidence que l’ensemble des dépôts correspondant aux **différents temps de vieillissement (24 h à 96 h)**

présentent **une structuration majoritairement de type lamellaire**, comme identifiée précédemment pour les dépôts réalisés pour un temps de vieillissement de 48h.

Cependant, on observe sur les clichés GISAXS (Fig. C.17), **pour un temps de vieillissement de 24 h**, deux taches supplémentaires de coordonnées respectives ($Q_y = 0,60 \text{ nm}^{-1}$, $Q_z = 0,38 \text{ nm}^{-1}$) et ($Q_y = -0,60 \text{ nm}^{-1}$, $Q_z = 0,38 \text{ nm}^{-1}$) témoignant de la **coexistence de la structure lamellaire avec une autre structure locale au sein des microplots**. En considérant que celle-ci est de **type 2D hexagonale**, $P6m$, structure la plus voisine de la structure lamellaire sur les diagrammes de phases établis jusqu'à présent pour des silices mésoporeuses³, ces tâches correspondent à l'indexation (10) de la structure hexagonale 2D représentée figure C-19 définissant ainsi **un paramètre A égal à 8,8 nm**.

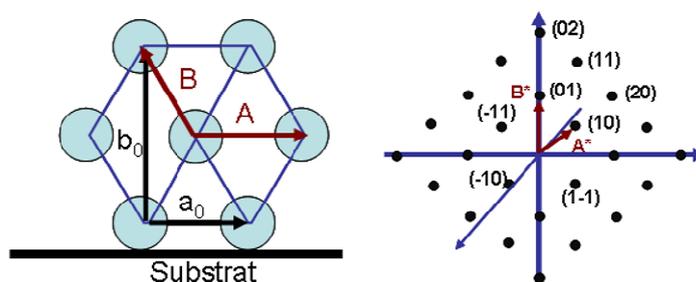


Fig C-19. Représentation schématique des réseaux réels et réciproques correspondant à la structure bidimensionnelle hexagonale 2D⁶⁹

Ainsi, les dépôts de microplots constitués de 5 couches de formulation $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ présentent pour des temps de vieillissement supérieurs à 48 h, une structure lamellaire (d_{01} de l'ordre de 10,5 nm, déterminée à partir de la figure C.18), associée à une structure 2D hexagonale présentant un paramètre A égal à 8,8 nm, pour un temps de vieillissement de 24h.

Les écarts de structuration observés entre 24 h d'une part, et 48, 72 et 96 h d'autre part, peuvent être liés à différents mécanismes :

- pour un temps de vieillissement de 24 h, la coexistence des deux structures peut être liée à la ségrégation du MPTES qui pourrait conduire à une phase de structure lamellaire alors que la phase 2D hexagonale serait une phase riche en TFTS. L'augmentation du temps de vieillissement du sol conduirait à une homogénéisation du système, de telle sorte que les mécanismes de ségrégation du MPTES n'auraient plus lieu (une seule structure de type lamellaire serait alors observée).
- un faible temps de vieillissement (soit 24 h) permettrait au matériau après dépôt d'évoluer avant sa rigidification finale, de telle sorte que plusieurs structures pourraient coexister au sein d'un même microplot. Ainsi, on peut penser que les zones présentant une plus forte humidité résiduelle pourraient correspondre à une structure 2D hexagonale en tenant compte des études antérieures menées sur les silices mésostructurées⁹². Pour des temps de vieillissements

plus longs (supérieurs à 48 h), la rigidification rapide du matériau conduirait à un seul type de structure à savoir lamellaire, ce qui tendrait à montrer que cette structure apparaîtrait en premier.

Des investigations plus poussées, en particulier en microscopie en transmission couplée éventuellement à des analyses élémentaires à l'échelle nanométriques, pourraient apporter des éléments de réponse.

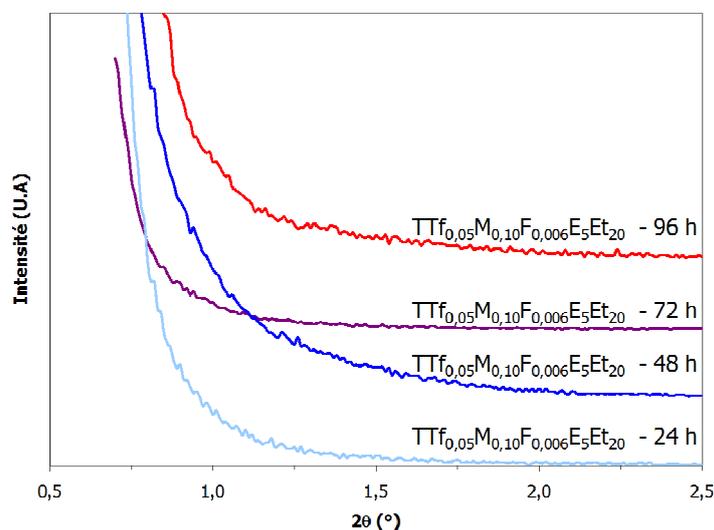


Fig C-20. Diagrammes de diffraction de réseaux de microplots de 25 couches traités thermiquement à 130 °C et réalisés à partir d'une solution contenant 10 % molaires de MPTES, soit $\text{TTF}_{0,05}\text{M}_{0,10}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$, vieillie entre 24 et 96 h.

Comparativement aux travaux de Marion Mougenot sur la formulation $\text{TTF}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$, nous avons aussi cherché à faire évoluer la formulation des sols comportant du MPTES, à savoir :

(i) pour une même teneur en TFTS (soit 5 % molaires), la teneur en MPTES introduite dans le sol a été augmentée à hauteur de 10 % molaires, afin d'améliorer la sensibilité du matériau final comme mentionné au § B.1.1.2. On observe pour 10 % molaires de MPTES (soit pour la formulation $\text{TTF}_{0,05}\text{M}_{0,10}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$), une disparition de la structuration, quel que soit le temps de vieillissement du sol comme le montrent les diagrammes de diffraction présentés à la figure C-20. Ceci est en accord avec les travaux antérieurs de Muriel Matheron⁶⁷, mettant en évidence une saturation des oligomères de silice lorsque le taux d'organosilanes augmente (à savoir 15 % molaires dans ce cas), ceci gênant leur percolation autour des micelles de tensioactif et donc la structuration du matériau.

(ii) à l'inverse, **pour une teneur en MPTES égale à 5 % molaires, la teneur en TFTS a été réduite à 1 % molaire** (soit la formulation $\text{TTF}_{0,01}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$) afin de diminuer d'une part l'encombrement des pores et d'autre part le caractère hydrophobe du matériau final, comme explicité précédemment (§ B.1.1.2). On observe sur la figure C-21, un pic de diffraction à la même position angulaire (soit $2\theta = 0,91^\circ$) que pour la formulation $\text{TTF}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ avec une largeur à mi-hauteur du pic deux fois plus importante ($0,63^\circ$ pour 1 % molaire de TFTS contre $0,31^\circ$ pour 5 % molaires de TFTS). Ceci traduit **une diminution du degré de structuration des**

dépôts correspondants. Ceci est accord avec les résultats des études antérieures, mettant en évidence que l'ajout de TFTS améliore la structuration du matériau⁶⁶. De plus, le réglage des buses d'éjection est plus délicat lorsque la teneur de TFTS est de 1 % molaire, car ce faible taux ne permet pas de conférer un caractère suffisamment hydrophobe au sol et de palier totalement au défaut de nappage de la tête d'impression par le sol.

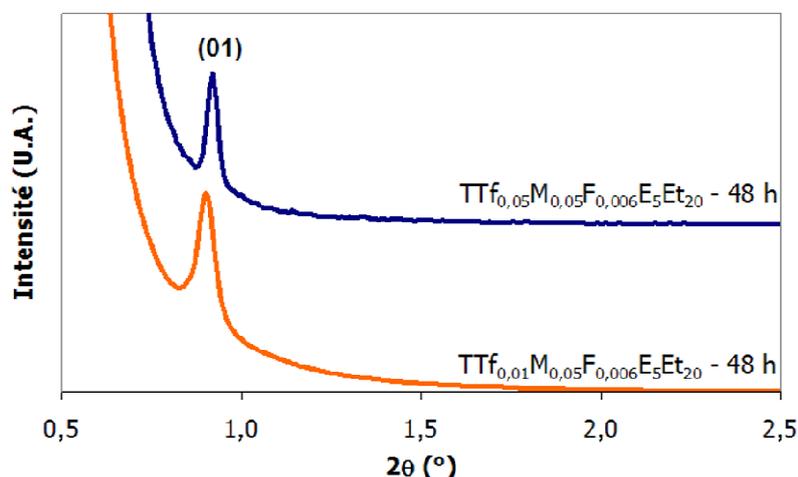


Fig C-21. Diagrammes de diffraction de réseaux de microplots de 25 couches traités thermiquement à 130 °C et réalisés à partir de solutions vieilles 48 h contenant 1 ou 5 % molaires de TFTS en présence de 5 % molaires de MPTES.

C.2.3. Structuration des microplots réalisés à partir du sol fonctionnalisé par ajout de malonamide

C.2.3.1. Cas de l'introduction directe

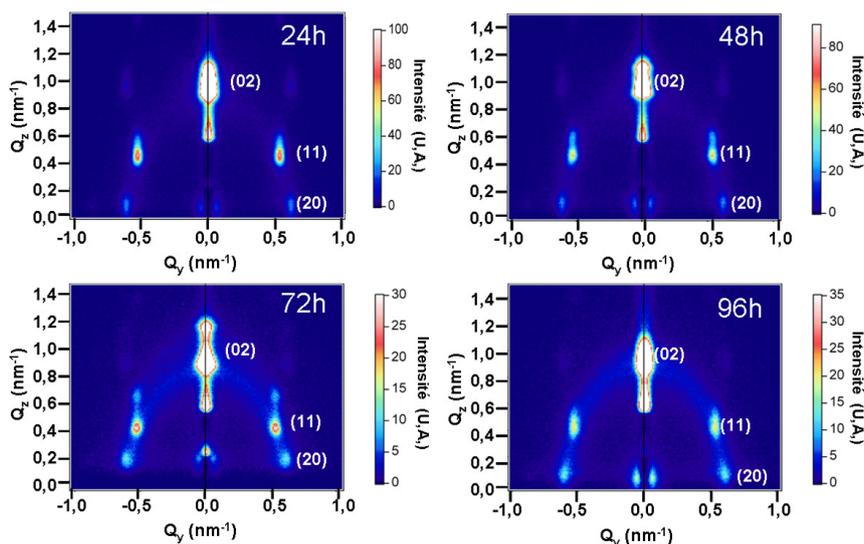


Fig C-22. Clichés GISAXS de réseaux de microplots de 5 couches traités à 130 °C et réalisés à partir de la solution $\text{TTF}_{0,05}\text{Mal}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ ($t_{\text{Mal}} = 0$) avec différents temps de vieillissement (24 à 96 h).

Dans le cas de l'introduction directe du précurseur de malonamide ($t_{\text{Mal}} = 0$) correspondant à la formulation $\text{TTf}_{0,05}\text{Mal}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$, les clichés GISAXS présentés figure C-22 obtenus pour différents temps de vieillissement, réalisés toujours avec Cédric Boissière au LCMC à Paris, révèlent une forme elliptique de l'anneau de diffusion caractéristique de **la contraction d'une structure cubique de type $Im3m$ en une structure orthorhombique $Fmmm$ (rectangulaire centrée) bien définie**, en accord avec les travaux de Falcaro *et al.*^{14,194} (Fig. C-23).

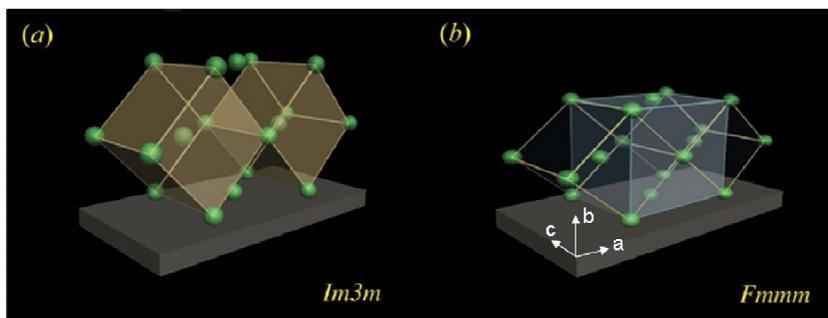


Fig C-23. Changement de symétrie de la structure $Im3m$ (a) en structure orthorhombique ou rectangulaire centrée $Fmmm$ (b)¹⁹⁴

A partir des profils des raies extraits des clichés GISAXS selon Q_z (Fig. C-24), on obtient une distance inter-réticulaire d_{02} égale à 6,6 nm pour des temps de vieillissement du sol de 24 à 48 h et de 6,9 nm pour des temps de vieillissement de 72 et 96 h définissant par conséquent un paramètre b égal à 13,2 et 13,8 nm respectivement. Le temps de vieillissement de 48 h correspond à la meilleure structuration (largeur à mi-hauteur du pic (02) la plus faible). Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu pour le système de base qui présente aussi une structuration optimale pour 48 heures. Il semblerait donc que l'introduction directe du précurseur de malonamide n'induisse pas de changement significatif dans les cinétiques d'arrangement des micelles.

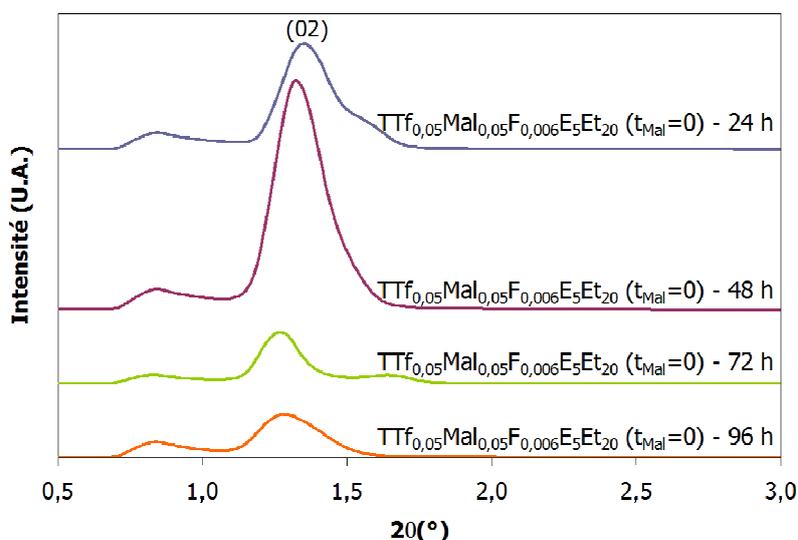


Fig C-24. Profils de raie extraits des clichés GISAXS selon Q_z de réseaux de microplots de 5 couches traités à 130 °C et réalisés à partir de la solution $\text{TTf}_{0,05}\text{Mal}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ ($t_{\text{Mal}} = 0$) avec différents temps de vieillissement (24 à 96 h).

C.2.3.2. Cas de l'introduction différée

Dans le cas de l'introduction différée du précurseur de malonamide (à hauteur de 5 % molaires), celui-ci a été introduit dans un sol de formulation $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$, préalablement vieilli 36 h. Un vieillissement supplémentaire (12 à 60 h) a été ensuite effectué avant fabrication de réseaux de microplots de 5 couches finalement traités à 130 °C dans les conditions habituelles. Les clichés GISAXS présentés à la figure C-25 révèlent **une structure de type rectangulaire centrée ou orthorhombique $Fmmm$ du même type que dans le cas de l'introduction directe**. Mais les taches sont beaucoup plus diffuses que dans le cas de l'introduction directe, celles-ci étant par ailleurs associées à un anneau de diffusion relativement prononcé, ce qui témoigne d'une structuration imparfaite. Les écarts de structuration observés entre les échantillons réalisés à partir des sols pour lesquels le malonamide est introduit directement ou en différé peuvent être expliqués par le fait que l'arrangement est en partie fixé par le TFTS. Le malonamide vient perturber le système lors de son introduction différée, en modifiant l'arrangement structural.

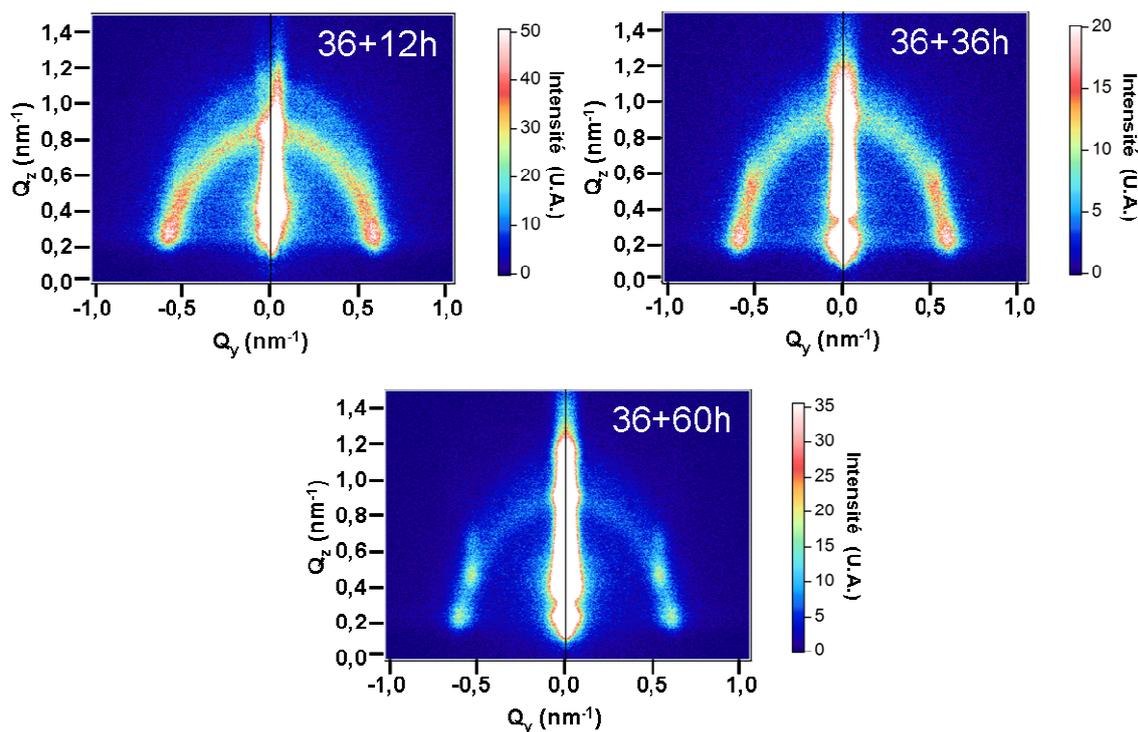


Fig C-25. Clichés GISAXS de réseaux de microplots de 5 couches traités à 130 °C et réalisés à partir de la solution $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ vieillie préalablement 36 h dans laquelle 5 % molaires de malonamide est ensuite introduit, la solution finale $\text{TTf}_{0,05}\text{Mal}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ subissant différents temps de vieillissement (12 à 60 h).

En effet, la distance d_{02} extraite des profils de raies (Fig. C-26) est de 10,6 nm ce qui correspond à un paramètre b de la structure orthorhombique de 21,2 nm. L'ajout de malonamide en différé provoque donc la dilatation de la structure, le paramètre b étant de 16,3 nm pour des dépôts de microplots de 5 couches dans le cas du système standard non fonctionnalisé ($\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$)

vieilli 48h, selon les travaux de thèse de Marion Mougenot⁶⁶. Le malonamide se greffe sur des germes d'oligomères formés après co-condensation du TFTS et du TEOS, ce qui provoque l'augmentation de la taille des oligomères.

Néanmoins, au vu des clichés GISAXS, le meilleur degré de structuration semble être celui correspondant à un temps de vieillissement global de 36+60 h, en accord avec les largeurs à mi-hauteur des profils de raie extraits (Fig. C-26). L'augmentation du temps de vieillissement permet au système de s'homogénéiser avant dépôt, l'hydrolyse et la condensation du malonamide avec les autres entités sont ainsi favorisées, permettant une meilleure organisation lors du dépôt.

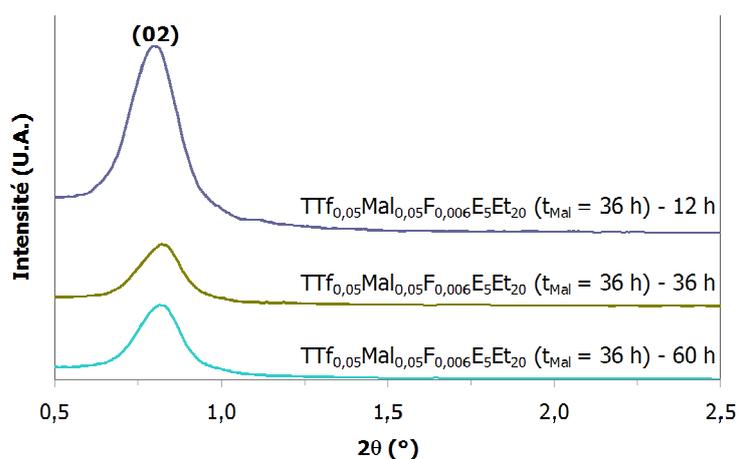


Fig C-26. Profils de raie extraits des clichés GISAXS selon Q_z de réseaux de microplots de 5 couches traités à 130 °C et réalisés à partir de la solution $TTf_{0,05}Mal_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ ($t_{Mal} = 36$ h) avec différents temps de vieillissement (12 à 60 h).

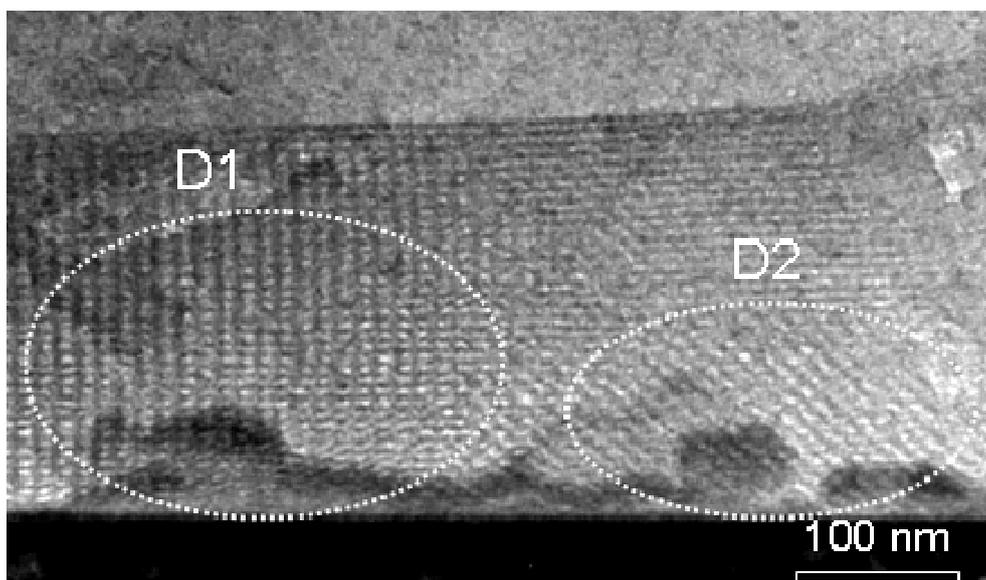


Fig C-27. Image de MET de la section transverse d'un microplot de 5 couches réalisé à partir de la solution $TTf_{0,05}Mal_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ avec une introduction différée au bout de 36 h du précurseur de malonamide puis vieillie 36 h et traités à 130 °C : D1 structuration rectangulaire centrée ($Fmmm$) et D2 structuration non identifiée

L'observation en microscopie électronique en transmission (Fig. C-27) de l'échantillon vieilli 72 h (36 + 36 h) réalisé avec Dominique Jalabert au Centre de Microscopie Electronique de l'université d'Orléans confirme la présence d'une structure majoritaire de type orthorhombique ou rectangulaire centrée (domaine D1) orientée selon le plan (100)¹⁹⁵ (Fig. C-28). Le domaine D2 est une phase minoritaire, pour laquelle des analyses complémentaires devraient permettre d'attribuer une structure, ce qui n'est pas possible à partir de cette seule micrographie.

Notons que le cliché GISAXS de l'échantillon réalisé à partir de la solution vieillie 36 + 12 h (Fig. C-25) fait apparaître un second anneau de diffraction beaucoup moins intense que le premier, mais plus elliptique. Ce second anneau serait caractéristique d'une seconde structure. Cette dernière persisterait pour une solution vieillie 24 heures de plus soit, 36 + 36 h, mais serait d'autant plus minoritaire que le temps de vieillissement augmenterait.

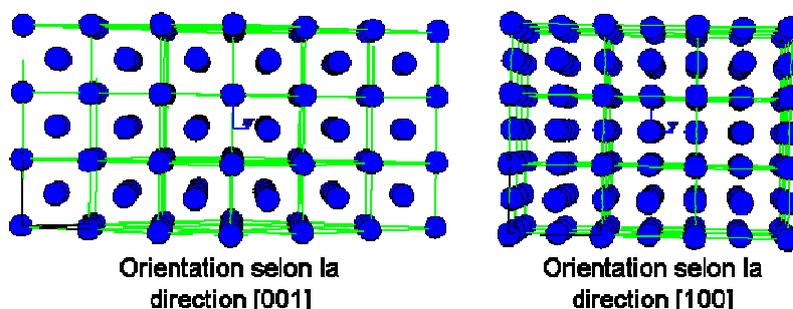


Fig C-28. Différentes orientations de la porosité de la structure rectangulaire centrée *Fmmm* selon les directions [001] et [100]

C.3. Interprétation des changements structuraux induits par l'ajout de groupements fonctionnalisants

C.3.1. Mécanisme de décourbure des micelles– propriété amphiphile des groupements fonctionnalisants

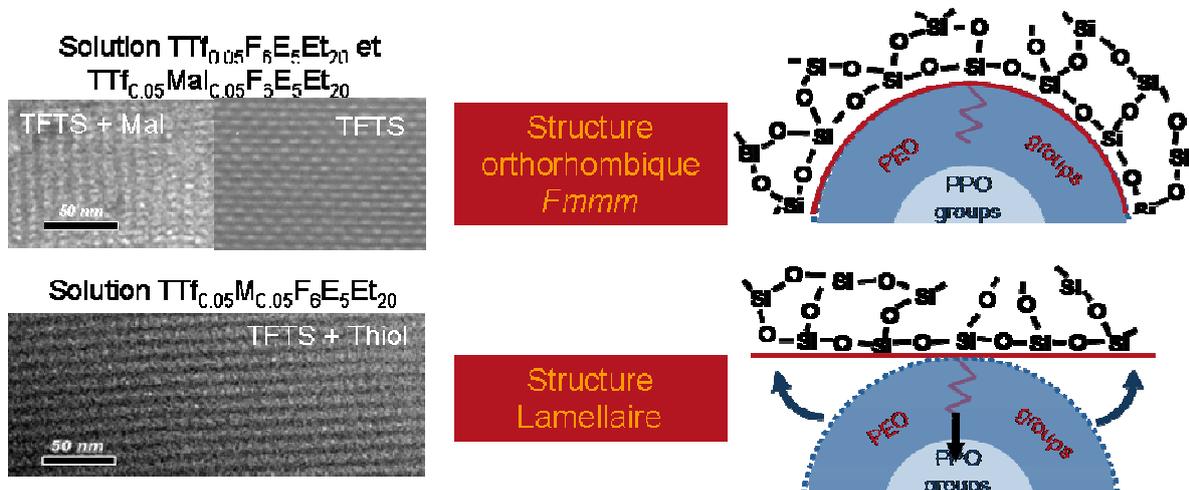


Fig C-29. Mécanisme de décourbure des micelles selon le type de fonctions introduites

Comme indiqué précédemment (§. C.2), David Grosso³ a montré que l'eau qui n'est pas consommée par la réaction d'hydrolyse-condensation du précurseur inorganique favorise la courbure des interfaces, mais crée également plus de groupes silanols hydrophiles.

De la même manière, l'ajout d'une fonction plus ou moins hydrophobe à l'interface hybride peut avoir une incidence sur la courbure des micelles et donc sur la mésostructuration du matériau. **En effet, si la fonction a un caractère hydrophobe prononcé, son groupement fonctionnalisant tendra à pénétrer au cœur de la micelle et provoquera ainsi une décourbure. A l'inverse, si le groupement fonctionnalisant a un caractère hydrophile, il tendra à rester à l'interface avec la surface inorganique de silice et renforcera la courbure³.**

Dans le cas du **MPTES** qui est plus hydrophobe, les résultats obtenus confirment le fait qu'il **induit une diminution de la courbure** (*i.e.* une augmentation du rayon de courbure) entraînant la formation d'une structure lamellaire, qui n'est pas observée avec le précurseur de malonamide (Fig. C-29).

C.3.2. Etude de la mobilité des espèces chimiques dans les micelles par spectroscopie RMN solide

L'étude des matériaux réalisés à partir de sols fonctionnalisés ou non en RMN en phase solide à Très Haut Champ (Annexe 9) permet d'appréhender **les différences de mobilité du tensioactif et de la chaîne fluorée du TFTS.**

Ces études par spectroscopie RMN solide ont été réalisées dans le cadre d'une demande de projet au réseau Très Grande Infrastructure de Recherche RMN à Haut Champs impliquant le SPCTS (l'auteur et Pr. Martine Lejeune) et le CEMHTI (Sylvian Cadars) qui a donné lieu à plusieurs campagnes de manipulations sur le spectromètre 750 MHz Bruker du CEMHTI à Orléans.

Pour ces études, l'auteur a dû réaliser un très grand nombre de dépôts (5 wafers de 15 cm de diamètres pour chacun des systèmes étudiées en 25 couches avec un temps de séchage de 10 minutes entre chaque couche et un espacement interplot de 140 μm) afin d'avoir suffisamment de matériau pour la spectroscopie

Les spectres RMN d'écho de Hahn ^1H des microplots non fonctionnalisés ou fonctionnalisés respectivement avec des groupements malonamide et des groupements thiol sont présentés à la figure C-30.

Les plus gros écarts entre les spectres ^1H sont observés entre les échantillons réalisés à partir des sols $\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ et $\text{TTf}_{0,05}\text{Mal}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ ($t_{\text{Mal}} = 0$) d'une part, et l'échantillon réalisé à partir du sol $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ d'autre part. En particulier, **les pics attribuables au tensioactif sont nettement plus fins dans l'échantillon réalisé à partir du sol**

TTf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀ (Fig. C-30.c) que dans les autres échantillons (Fig. C-30.a et b). Ceci traduit **une plus grande mobilité des chaînes de tensioactif dans ce cas et notamment des groupements PPO** (pics à 1 ppm), qui s'accompagne de plus d'une forte modification de l'état de surface de la silice.

La figure C-30.d montre les positions calculées des différents organosilanes introduits (calculs DFT réalisés avec Gaussian 03¹⁹⁶). Ces différentes fonctions (TFTS, malonamide et thiol) n'ont pas de signatures spécifiques identifiables sur les spectres d'écho de Hahn ¹H des échantillons les contenant.

De plus, dans les échantillons non fonctionnalisés ou fonctionnalisés avec le malonamide (Fig. C-30.b et c), un pic à 8 ppm est attribuable aux silanols formant des liaisons hydrogènes fortes avec leur environnement, d'après diverses études expérimentales^{197,198} et théoriques^{199,200} qui ont permis d'établir une corrélation entre la force de liaison hydrogène et le déplacement chimique ¹H des -SiOH. Or ce qui correspond vraisemblablement au même pic est déplacé vers 6,5 ppm dans l'échantillon fonctionnalisé avec le thiol, ce qui indique un affaiblissement des liaisons hydrogènes formés par ces silanols.

Parallèlement, deux pics vraisemblablement attribuables à de l'eau autour de 5 ppm (eau plus ou moins libre) et 4,2 ppm (eau formant une liaison hydrogène, par exemple avec un groupement SiO⁻) peuvent être observés dans les échantillons non fonctionnalisés et fonctionnalisés avec du malonamide (Fig. 30 a et b). Ces pics disparaissent dans l'échantillon fonctionnalisé avec le thiol au profit d'un pic à 5,6 ppm (Fig.30.c). Une interprétation probable de ces variations est une augmentation dans ce dernier échantillon de la vitesse d'échange chimique entre les espèces SiO-H...O-H et SiO...H-O-H, vitesse qui se rapproche de la fréquence de Larmor des ¹H (régime d'échange intermédiaire), ce qui se traduit par le déplacement de leurs pics respectifs vers une valeur moyenne (pondérée par leurs populations respectives).

Ces observations traduisent donc une augmentation de la dynamique des ¹H à la surface de la silice dans l'échantillon non fonctionnalisé, ce qui est cohérent avec l'augmentation significative de la dynamique des chaînes hydrophobes de surfactants des deux autres échantillons fonctionnalisés.

Il est particulièrement intéressant de constater que ces variations de dynamique de tensioactif et d'état de surface corrélaient avec l'organisation de ces matériaux à l'échelle mésoscopique (soit environ deux ordres de grandeur au-delà des échelles typiquement sondées par la RMN). En effet, les études structurales (§.C.2) montre un changement de structure dans le cas de l'échantillon réalisé à partir du sol TTf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀, qui adopte une structure lamellaire au lieu de la structure orthorhombique observée dans les autres échantillons réalisés respectivement à partir des sols TTf_{0,05}Mal_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀ et TTf_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀.

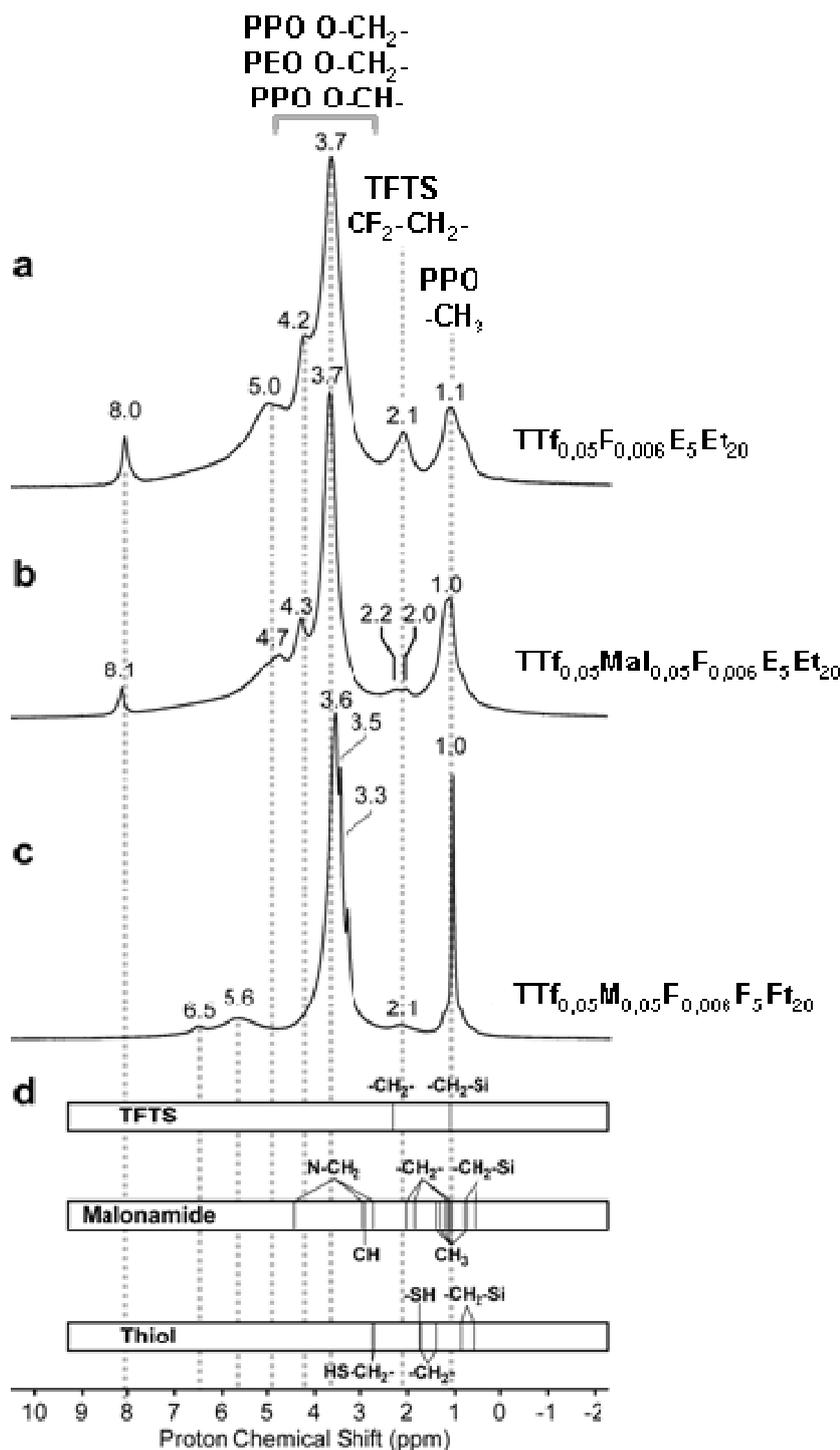


Fig C-30. Spectres RMN d'écho de Hahn ^1H collectés à 17.6 T des microplots de silice mésoporeuse (a) non fonctionnalisés (64 kHz MAS), (b) fonctionnalisés avec le groupement malonamide (32 kHz MAS), et (c) fonctionnalisés avec les groupements thiol (64 kHz MAS), (d) positions des différents pics ^1H des fonctions malonamides, thiols et TFTS prédites par calculs DFT.

La variation de dynamique des groupements PPO va dans le sens logique. En effet, il est facile de comprendre que les groupements hydrophobes PPO ont moins de liberté dans le cas de micelle cylindrique où une seule direction est considérée comme infinie que dans le cas de micelle lamellaire où deux directions sont infinies par rapport à l'échelle moléculaire.

Tous les échantillons étudiés ont en commun la fonctionnalisation avec du TFTS (organosilane hydrophobe de formule $F_3C(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$). Cette fonction peut être explorée de manière spécifique dans les différents échantillons par RMN du ^{19}F , car elle est la seule à contenir des groupements fluorés (CF_2 et CF_3).

En particulier, les spectres d'écho ^{19}F quantitatifs signent des différences notables entre les échantillons non fonctionnalisés (Fig. C-30.a) et fonctionnalisés avec le malonamide (Fig. C-30-b). L'attribution des différentes régions de ces spectres a été effectuée sur la base de calculs DFT, qui indiquent sans ambiguïté que les sites résonant entre -90 et -80 ppm correspondent aux $-CF_3$ terminaux, alors que la région entre -130 et -125 ppm correspond aux environnements $-CF_2-$, avec les pics à -127 et -129 ppm plus vraisemblablement attribuables aux $-CF_2-CF_3$ correspondant aux bouts de chaînes. Le pic large à -117 ppm correspond sans doute à des environnements de type CF_2 fortement modifiés par une interaction avec la surface ou avec d'autres molécules.

Dans le cas de l'échantillon non fonctionnalisé comme pour l'échantillon greffé avec le malonamide, il est clair que plusieurs signaux du TFTS sont dédoublés. Ceci est particulièrement évident dans le cas des CF_3 , avec deux pics à -83 et -85 ppm dont les proportions relatives varient considérablement entre les deux échantillons. Ainsi, le signal à ~ -85 ppm correspond à environ 33% des CF_3 dans le cas des échantillons non fonctionnalisés (seulement TFTS) contre seulement 4% dans le cas où le malonamide est présent. Ces deux pics à -83 et -85 ppm présentent également de nettes différences de largeurs qui peuvent être la signature de différences de mobilité. Des expériences de filtres T_2 permettent de le vérifier en déphasant sélectivement les signaux présentant les interactions dipolaires (homo- et/ou hétéro-nucléaires) les plus fortes, et ainsi de réduire la contribution des espèces les plus rigides au profit des plus mobiles (dans lesquelles les interactions dipolaires sont moyennées) comme le montre la figure C-31.e dans le cas de l'échantillon non fonctionnalisé. Dans ce cas, les signaux les plus larges sont très fortement réduits au profit des plus fins, ce qui permet de résoudre un certain nombre de pics noyés dans les spectres des figures C-31 a, b, c.

Il est clair qu'au moins les bouts de chaînes des fonctions TFTS se divisent en deux populations de mobilités très différentes, puisque les deux pics attribuables au $-CF_2-CF_3$ à -129 et -127 ppm montrent des comportements analogues aux pics des CF_3 . Par exemple, le pic fin représente 21% des $-CF_2-CF_3$ avec le TFTS seul et 5% en présence de malonamide. Enfin, les milieux de chaînes semblent également affectés par cette séparation, puisque les filtres T_2 permettent de faire apparaître plusieurs pics fins entre -125 et -122 ppm.

En résumé, deux fractions de TFTS, l'une rigide et l'autre mobile coexistent dans certains échantillons. La proportion de ces deux fractions varie fortement en fonction de la présence ou non

d'autres fonctions et de la nature de celles-ci. Ainsi, il y a $33 (\pm 5) \%$ d'espèces mobiles de TFTS dans l'échantillon préparé à partir de la solution $\text{Tf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ vieillie 48 h, leur quantité chute à $4 (\pm 1) \%$ en présence de malonamide. Ces espèces mobiles disparaissent en présence de thiol.

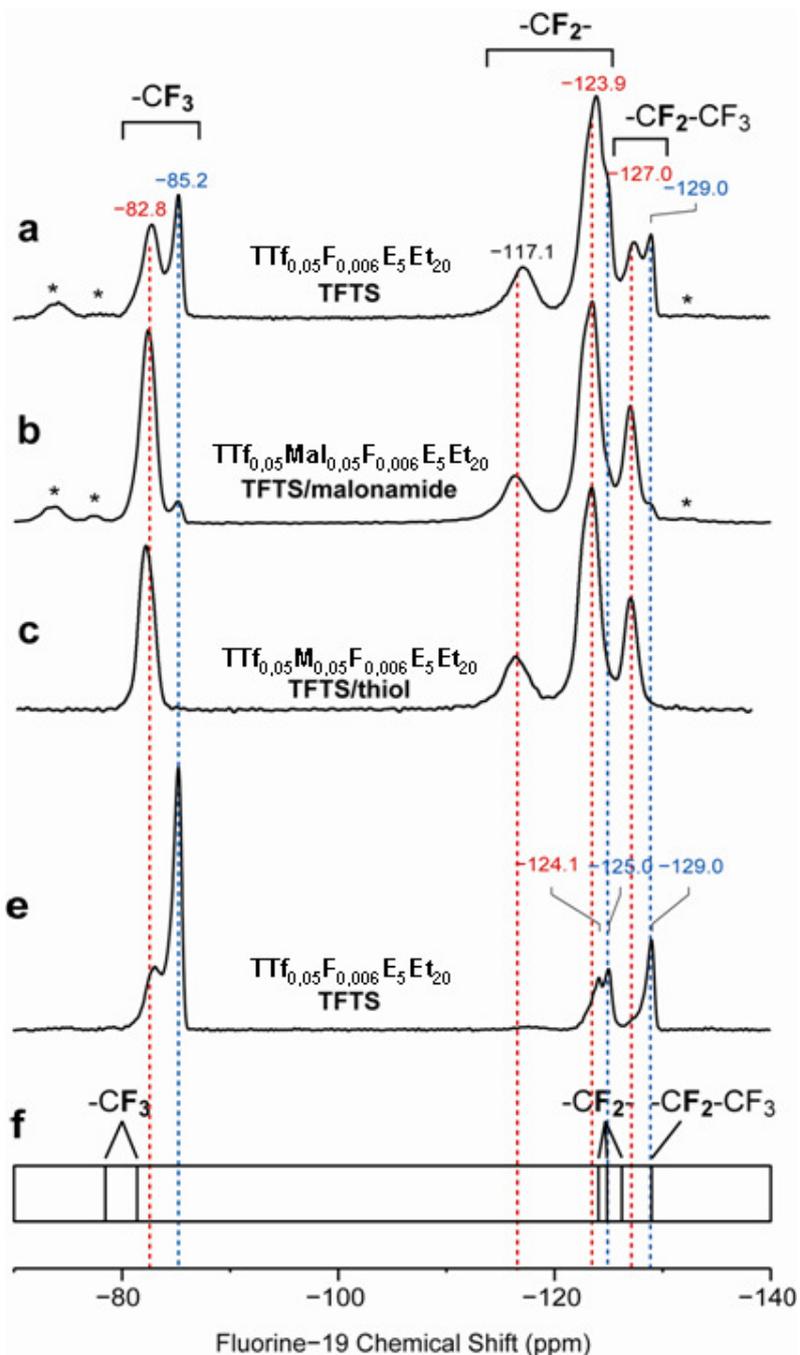


Fig C-31. Spectres RMN d'écho de Hahn ^{19}F de microplots de silice mésoporeuse non fonctionnalisés (a, e) fonctionnalisés avec des groupements malonamide (b) fonctionnalisés avec des groupements thiol (c), enregistrés à 17,6 T, à une fréquence de rotation à l'angle magique (MAS) de 35 kHz enregistrées avec un temps de demi-écho τ de une période de rotation de 28,6 μs (a, b, c, d) et de 4 ms (e). Positions des différents pics ^{19}F du TFS prédites par calculs DFT (f). Les couleurs rouge et bleu indiquent deux populations de fonctions TFS distinctes, une mobile (en bleu) et une plus rigide (en rouge).

Les variations de quantité de TFTS mobile avec l'ajout des fonctions malonamide et thiol ne peuvent pas être attribuées à une compétition entre ces fonctions, étant donné leurs faibles concentrations d'une part, et surtout dans la mesure où la quantité de TFTS libre chute en présence de ces fonctions, au lieu d'augmenter s'il y avait compétition. Par ailleurs, l'échantillon non fonctionnalisé contenant seulement du TFTS présente lui aussi du TFTS avec les deux environnements. Il s'agit donc plutôt **d'un effet coopératif, soit direct à travers des interactions entre molécules greffées, soit indirect à travers une modification des propriétés hydrophobe et/ou hydrophile du tensioactif et de la silice au cours du processus d'auto-assemblage.**

Une autre hypothèse serait la présence de TFTS non greffé qui serait par conséquent solvaté au cœur de la micelle. Mais cette hypothèse semble peu plausible car le TFTS a une action non négligeable sur les réactions d'hydrolyse-condensation (§ B-3) et réagit donc avec le TEOS pour former des germes d'oligomères. Le TFTS ainsi hydrolysé va donc être greffé dans son ensemble sur le réseau inorganique. L'hypothèse inverse de TFTS piégé dans les murs de silice semble elle aussi à écarter, il est peu probable que le TFTS qui est fortement hydrophobe de part sa chaîne fluorée supporte un environnement aussi hydrophile que celui du mur de silice.

Enfin, pour expliquer ces différences de mobilité du surfactant et d'une fraction du TFTS, il faut peut être considérer l'interface organique-inorganique comme une surface fortement « accidentée » présentant des aspérités. La différence de mobilité du TFTS serait alors due à la fois à un encombrement stérique en présence du malonamide (Fig. C-32.b) auquel s'ajouterait une interaction hydrophobe avec le thiol en présence de ce dernier (Fig. C-32.c). Sans autre fonction, la chaîne fluorée du TFTS serait donc plus mobile (Fig. C-32.a).

Dans ce scénario, l'interaction hydrophobe entre le TFTS et le thiol rendrait au global la surface plus hydrophobe. Aussi, les interactions hydrophobes avec les groupements PPO du tensioactif seraient favorisées provoquant un déplacement de l'interface hydrophobe-hydrophile du tensioactif au cœur de la micelle qui permettrait à l'enchevêtrement du bloc PPO d'être plus ou moins contraint et par conséquent plus ou moins mobile comme illustré sur la figure C-32.

Des études plus poussées en RMN devraient permettre de préciser les mécanismes à l'origine de ces différences de mobilités, et notamment des études en RMN du ^{29}Si , du ^1H et du ^{19}F pour mettre en évidence les interactions entre ces différents noyaux atomiques.

En résumé, bien que les mécanismes conduisant à ces différences de mobilité à l'échelle moléculaire du TFTS et du tensioactif ne soient pas clairement mis en évidence par ces expériences d'écho de Hahn, il est clair qu'il y a un lien avec la différence de structuration des matériaux correspondants, à savoir lamellaire dans le cas de la fonctionnalisation par des groupements thiol et orthorombique dans le cas de la non fonctionnalisation et de la fonctionnalisation avec les

groupements malonamide, traduisant une relation entre l'échelle analysée par RMN et l'échelle mésoscopique.

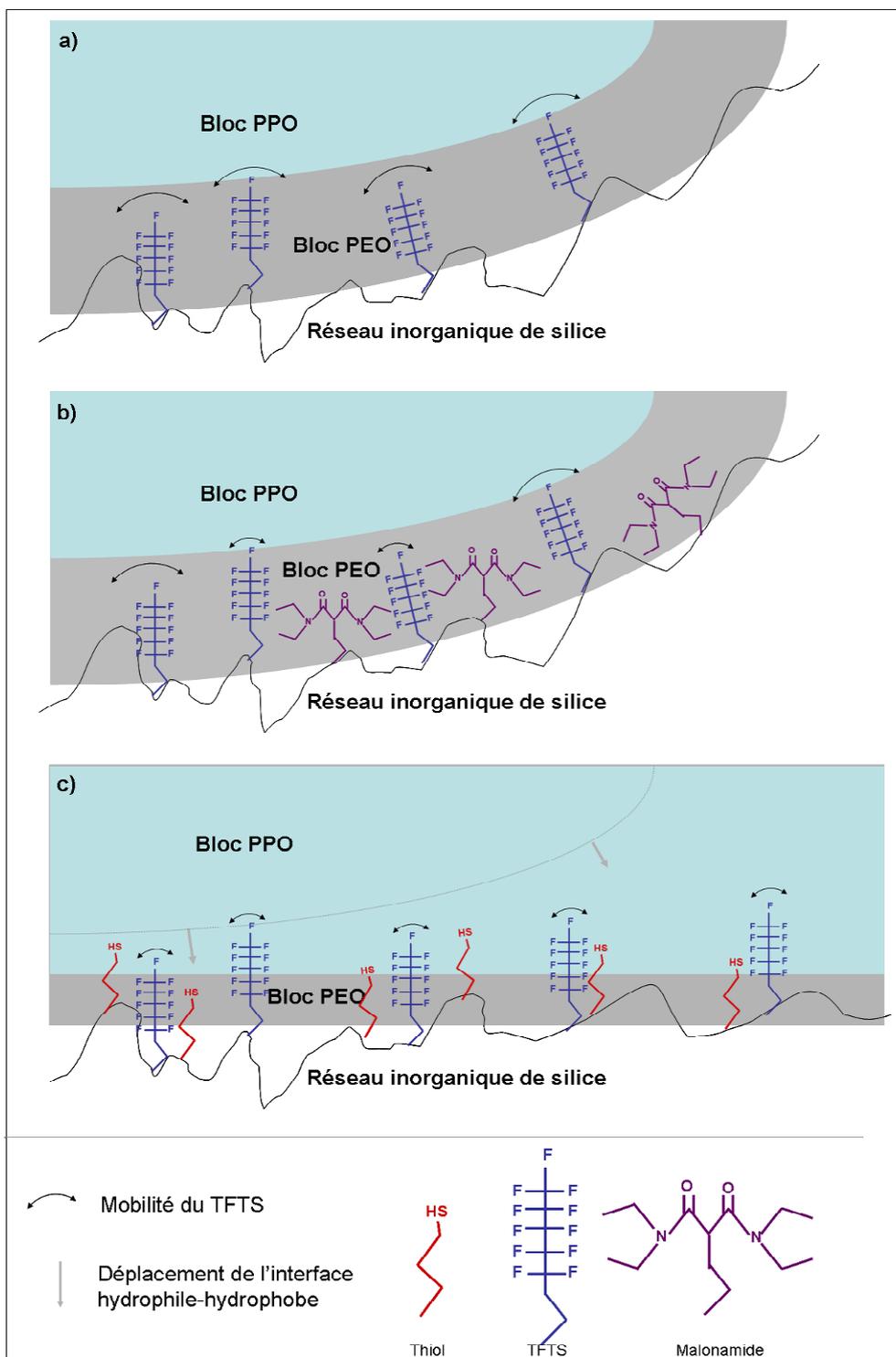


Fig C-32. Possible agencement des fonctions à la surface du réseau inorganique dans le cas d'un échantillon (a) non fonctionnalisé contenant uniquement du TFTS (b) fonctionnalisé avec des groupements malonamide et (c) fonctionnalisé avec des groupements thiol.

Afin de compléter cette étude et d'affiner le modèle proposés, des études complémentaires par spectroscopie RMN sont à envisager. En effet, la corrélation observée entre la dynamique du surfactant et état de surface et fractions de TFTS libre et greffé, ainsi bien entendu que la corrélation avec la structure à l'échelle mésoscopique mettent en avant l'importance de la caractérisation à l'échelle moléculaire de l'état de surface. Les expériences qui seraient envisageables sont listées ci-après :

- INEPT refocalisée $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sur au moins les échantillon de TFTS seul et avec du malonamide. Ces manipulations devraient permettre de séparer les contributions du surfactant.
- Double CP $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\} - ^1\text{H}\{^{29}\text{Si}\}$
- Double CP $^{29}\text{Si}\{^{19}\text{F}\} - ^{19}\text{F}\{^{29}\text{Si}\}$ qui pourraient peut-être permettre de déterminer si la différence TFTS rigide ou mobile peut être due à son incorporation ou non au sein des murs de silice.
- Spectre ^1H echo-MAS des 3 échantillons pour faciliter une comparaison directe.

De même qu'il pourrait être envisagé, un enrichissement des groupements thiols en ^{33}S permettant de faire appel à la spectroscopie RMN de ce noyau.

C.4. Conclusions

Les sols fonctionnalisés formulés étant compatibles avec le procédé d'impression jet d'encre, des réseaux de microplots comportant entre 5 et 25 couches ont été déposés à la surface de *wafers* en silicium comportant une couche native de silice. Les dépôts ont ensuite subi un traitement de consolidation à 130 °C. L'organisation structurale des réseaux de microplots ainsi réalisés avec les différents sols fonctionnalisés a été étudiée dans cette partie

Il est apparu tout d'abord que l'introduction de 10 % molaires de MPTES (sol de formulation $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,10}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$) nuit à la structuration, quel que soit le temps de vieillissement. Ceci s'explique par la saturation rapide des amas de silice qui ne peuvent donc pas percoler correctement autour des micelles de F127. En revanche, les dépôts réalisés avec 5 % molaires de MPTES (sol $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$) présentent une mésoporosité organisée. Des analyses GISAXS réalisées pour différents temps de vieillissement du sol (entre 24 et 96h) ont montré qu'il s'agissait en fait d'une structure lamellaire présentant un paramètre b de l'ordre de 10 nm, ce qui a été confirmé par des observations en microscopie électronique en transmission. Les dépôts réalisés à partir du sol vieilli 24 h présentent en association avec la structure lamellaire, une seconde structure minoritaire de type hexagonal 2D caractérisée par un paramètre A égal à 8,8 nm.

L'étude de l'organisation structurale des dépôts réalisés à partir d'un sol contenant le dérivé silylé de malonamide, en fonction du temps de vieillissement, a montré que l'introduction directe conduit

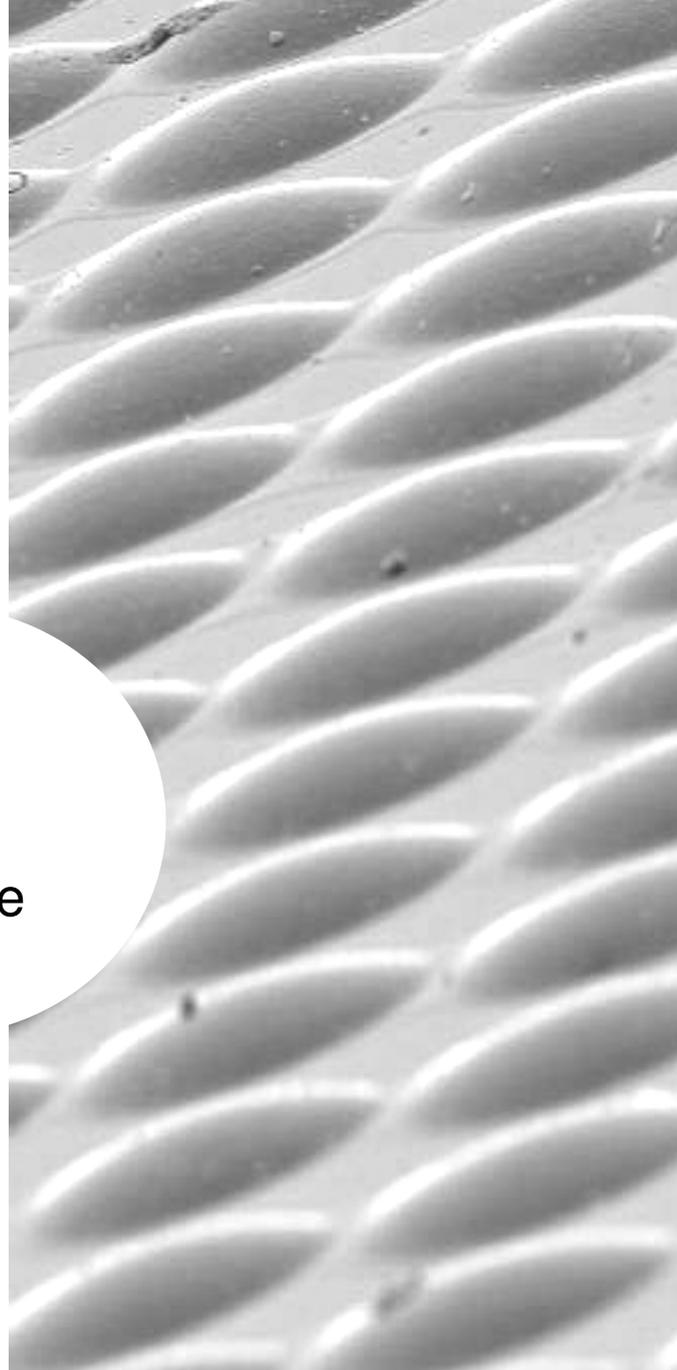
à une très bonne structuration des dépôts dans une structure orthorhombique *Fmmm* de paramètre *b* compris entre 13,2 à 13,9 nm pour des temps de vieillissement respectifs de 24 et 96 h. L'introduction différée du précurseur, quant à elle, conduit aussi à une structuration de type orthorhombique *Fmmm* des dépôts qui est cependant incomplète et caractérisée par un paramètre de maille *b* de 21,2 nm. Cette structuration incomplète est due à l'introduction au bout de 36 h du précurseur malonamide qui vient perturber le système en nuisant à la bonne percolation des amas de silice autour des micelles de tensioactif.

Les écarts de structuration observés selon le type de fonction introduite résultent de la variation du caractère hydrophobe du groupement fonctionnalisant. En effet, du fait du caractère hydrophobe du groupement thiol, celui-ci tend à pénétrer au cœur de la micelle induisant une décourbure et entraînant l'apparition d'une structure lamellaire. Afin d'analyser plus précisément ce phénomène, des études à l'échelle moléculaire par spectroscopie RMN solide ont été réalisées sur une poudre de microplots fonctionnalisés ou non et ont révélé des différences de mobilité du tensioactif (F127). Ces mesures à l'échelle moléculaire sont à rapprocher de l'organisation à l'échelle mésoscopique.

Les groupements PPO du F127 sont plus mobiles dans le cas de la fonctionnalisation avec les groupements thiols car les dépôts correspondants ont une structure lamellaire.

L'organosilane perfluoré hydrophobe, le TFTS, présente deux fractions de mobilités différentes dans le cas d'échantillons fonctionnalisés ou non fonctionnalisés. Le ratio entre ces deux fractions (mobile/rigide) varie de 33 % dans le cas des échantillons non fonctionnalisés, à 4 % en présence de groupements malonamides, jusqu'à disparaître complètement en présence de thiol. Ceci peut être lié à l'encombrement de la fonction malonamide d'une part, et aux fortes interactions entre les groupements fluorés du TFTS et les groupements thiols, d'autre part.

Partie D. Evaluation de la
fonctionnalité des réseaux de
microplots de silice mésoporeuse



Sommaire

D.1. Capture de cations spécifiques par les microplots de silice fonctionnalisée.....	107
D.1.1. Principe du dosage par différence	107
D.1.2. Choix de la référence.....	108
D.1.3. Piégeage de cations Au ³⁺ par les groupements thiol.....	108
D.1.3.1. Mécanisme mis en jeu	108
D.1.3.2. Imprégnation de la silice fonctionnalisée avec le MPTES.....	109
D.1.3.3. Mesure par ICP de la teneur en Au ³⁺ de la solution récupérée après imprégnation.....	110
D.1.4. Complexation d'Eu ³⁺ par la fonction malonamide	111
D.1.4.1. Mécanisme mis en jeu	111
D.1.4.2. Protocole d'imprégnation de la silice fonctionnalisée avec le malonamide	112
D.1.4.3. Mesure par ICP de la teneur en Eu ³⁺ de la solution récupérée après imprégnation	113
D.2. Démonstration de capture de nanoparticules d'or par des microplots fonctionnalisés avec la fonction thiol	114
D.2.1. Généralités sur le « quenching » de fluorescence.....	114
D.2.2. Capture de nanoparticules d'or par un matériau mésoporeux	115
D.2.2.2. Diffusion du colorant dans la mésoporosité.....	116
D.2.2.2.1. Diffusion de rhodamine B dans des échantillons fonctionnalisés ou non avec le groupement thiol	116
D.2.2.2.2. Observation en microscopie confocale des dépôts imprégnés avec la rhodamine B	117
D.2.2.3. Diffusion de nanoparticules d'or dans la mésoporosité	118
D.2.2.3.1. Imprégnation avec des nanoparticules d'or de 3,5 nm.....	118
D.2.2.3.2. Imprégnation avec des nanoparticules d'or de 17 nm.....	119
D.3. Conclusions	120

Dans les parties précédentes, il a été montré qu'il était possible de réaliser des réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisée bien structurée (structure lamellaire dans le cas de la fonction thiol et orthorhombique de type Fmmm dans le cas du malonamide). Les différences de structures observées peuvent s'expliquer par un arrangement moléculaire au sein des pores différents de par la nature plus ou moins hydrophobe des interfaces organiques/inorganiques comme l'a montré une étude par spectroscopie par RMN solide.

Néanmoins il s'avère que pour des temps de vieillissement de 48 heures un sol fonctionnalisé permet d'obtenir des matériaux bien structurés quel que soit la fonction introduite et son mode d'introduction (directe ou différée).

Aussi, cette partie porte sur l'évaluation de la fonctionnalité des réseaux de microplots réalisés à partir de ces sols vieillis 48 heures selon dans un premier temps une interaction liquide/solide par l'interaction avec des cations cibles en solutions, et selon une interaction solide/solide entre des réseaux de microplots de silice mésoporeuses fonctionnalisés avec le MPTES et des nanoparticules d'or mis en évidence par une méthode originale.

D.1. Capture de cations spécifiques par les microplots de silice fonctionnalisée

D.1.1. Principe du dosage par différence

Backov et al.²⁰¹ et Conocar et al.¹⁸⁴ ont montré qu'il était possible d'imprégner un matériau hybride contenant une fonction malonamide par un lanthanide ou actinide. La quantification de l'aptitude du matériau mésoporeux à capter des cations cibles, tels que Eu^{3+} , peut être effectuée par dosage par différence par ICP-AES (Annexe 10) : la quantité de cations piégés par le matériau correspondant à la différence entre la quantité d'ions demeurant dans le surnageant après imprégnation et la quantité initiale d'ions contenus dans le bain d'imprégnation (Fig. D-1).

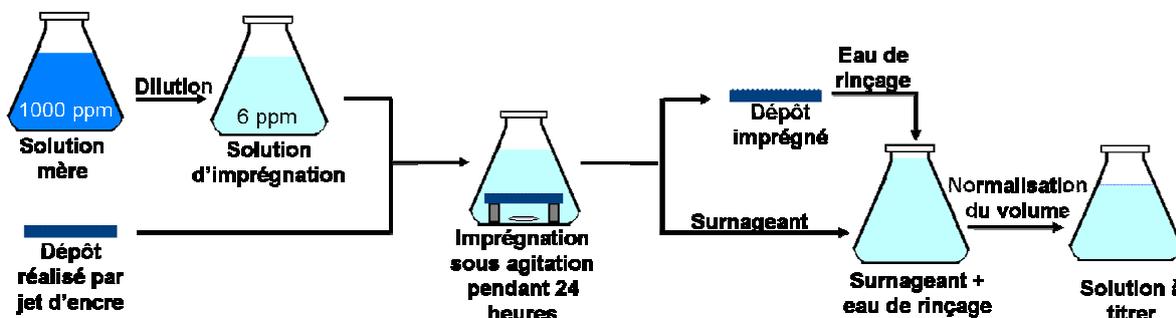


Fig D-1. Schéma de principe du dosage par différence de la quantité de cations piégés dans les dépôts mésoporeux fonctionnalisés ou non

Pour caractériser la fonctionnalité effective des dépôts réalisés à partir des sols contenant la fonction thiol ou malonamide, nous utiliserons la même démarche, c'est-à-dire en **dosant un cation de métal lourd pour les échantillons réalisés à partir du sol contenant du 3-mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES), ou un cation de lanthanide pour les échantillons réalisés à partir du sol contenant le précurseur silylé de malonamide.**

D.1.2. Choix de la référence

Afin de distinguer, la contribution physique (des silanols) de la contribution chimique (des fonctions) dans le piégeage des cations cibles et ainsi déterminer la quantité de fonctions actives, il est nécessaire d'utiliser une référence non fonctionnalisée. Dans le meilleur des cas, cette référence devrait présenter la même surface spécifiques, le même nombre de groupements silanols et la même structuration de la porosité. Il devrait donc s'agir du même échantillon dont les fonctions auraient été éliminées.

Ne disposant pas de tels échantillons, il a été décidé de prendre pour référence des réseaux de microplots réalisés à partir du sol de base (sol de formulation $\text{Tf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ vieilli 48 h) qui présente une structure orthorhombique Fmmm.

Il en découle que l'ensemble des calculs réalisés avec cette référence seront à prendre avec précautions car vraisemblablement entacher d'erreurs puisque la portion de piégeage physique que réalise la référence dépend de la structure, de la surface spécifique, de l'interconnexion des pores et aussi du nombre de silanols mobilisables qui diffèrent des échantillons fonctionnalisés dont la capacité de capture de cations cibles est évaluée.

Une solution permettant de palier à ce problème de référence serait de travailler avec les surfaces spécifiques des échantillons étudiés (fonctionnalisés ou non) mais l'annexe 13 récapitule l'ensemble des techniques envisagées pour mesurer ces surfaces spécifiques et l'ensemble des raisons ne l'ayant pas permis.

D.1.3. Piégeage de cations Au^{3+} par les groupements thiol

D.1.3.1. Mécanisme mis en jeu

Le piégeage des sels d'Au (III) en présence de groupements thiol se fait selon deux étapes²⁰² :

(i) **une première étape de réduction des ions Au (III)** en ion Au (I) selon la réaction suivante :
$$\text{Au(III)} + 2 \text{R-SH} \rightarrow \text{Au(I)} + \text{R-S-S-R} + 2 \text{H}^+$$

(ii) **une seconde étape de complexation de l'ion Au(I)** par les groupements thiol selon la réaction suivante : $\text{R-SH} + \text{Au(I)} \rightarrow \text{R-S-Au} + \text{H}^+$

Aussi pour une réduction complète d' Au (III) par les groupements thiol, il est nécessaire d'avoir un rapport **Au/R-SH égal à 1/3**. Le ratio de cations Au⁺ piégés/fonctions thiols disponibles sera donc au plus égal à 1/3.

D.1.3.2. Imprégnation de la silice fonctionnalisée avec le MPTES

Afin de déterminer l'aptitude à piéger des cations Au³⁺, dans le cas de réseaux de microplots de 5 couches réalisés à partir de la formulation contenant 5 % molaires de MPTES (TTf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀), ces derniers ont été imprégnés pendant 24 heures à 25 °C sous une agitation de 200 tr/min, par une solution contenant 6 mg/L d' Au³⁺, obtenue par dilutions successives d'une solution commerciale à 1000 mg/L (Etalon ICP Au, SCP Science Réf. 140-052-791) contenant 10 % en masse d'HCl (Fig. D-2).

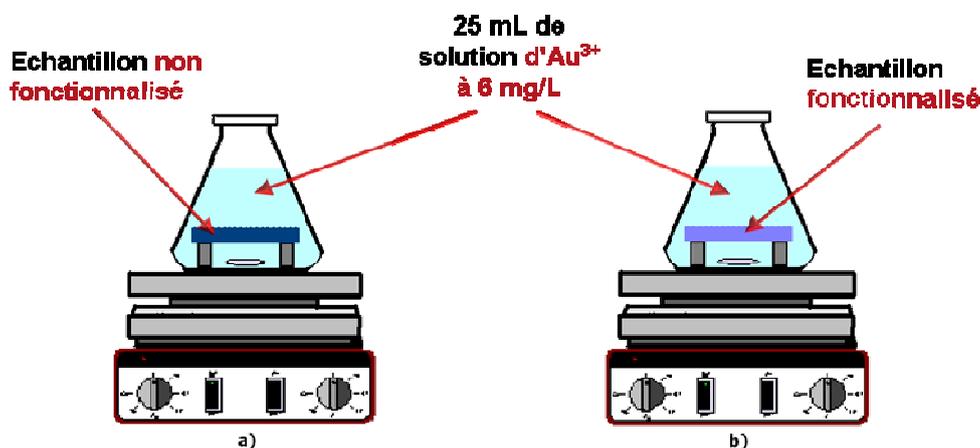


Fig D-2. Schéma de principe de l'imprégnation par une solution d'ions Au³⁺ de dépôts fonctionnalisés ou non avec la fonction thiol

L'imprégnation est réalisée :

- sur une référence servant de « blanc » et correspondant à un réseau de microplots de 5 couches non fonctionnalisés (sol de formulation TTf_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀ vieilli 48 h).
- sur 3 réseaux de microplots de 5 couches fonctionnalisés avec la fonction thiol (sol de formulation TTf_{0,05}M_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀ vieilli 48 h).

Tous ces échantillons ont été traités à 130°C pendant 48 heures pour consolider le réseau inorganique avant imprégnation, mais n'ont pas subi de lavages permettant d'éliminer le tensioactif (F127) puisqu'à l'état actuel de mes connaissances, le lavage par solvant n'a pu être mis en œuvre avec succès avec ce type d'architecture sous forme de réseaux de microplots. Un stage de Master 2 Recherche a été proposé au cours de la dernière année de ces travaux afin d'étudier plus particulièrement ce point. De plus, un traitement à 240°C qui permettrait d'éliminer le F127 pourrait endommager les fonctions voire les oxyder (annexe 11).

Après imprégnation, le surnageant est ensuite récupéré dans son intégralité ainsi que les différentes eaux de lavage. Cette solution est ensuite ramenée à un volume de 25 mL en la concentrant par évaporation.

D.1.3.3. Mesure par ICP de la teneur en Au³⁺ de la solution récupérée après imprégnation

La solution récupérée (surnageant + eaux de lavage) ainsi reconcentrée à 25 mL est ensuite titrée par ICP (Annexe 10). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau D-1.

Tab. D.1. Détermination par ICP de la quantité de cations d'or piégés par les dépôts

Sol utilisé pour le dépôt	Masse de matériau mésoporeux déposée [∞] (µg)	Masse d'or non piégée* (µg)	Masse d'or piégée [§] (µg)	Masse d'or piégée par masse de matériau mésoporeux déposée (µg/µg)	Moles d'or piégées par masse de mésoporeux déposée (nmol/µg)
TTf _{0,05} F _{0,006} E ₅ Et ₂₀	1282	139,5	10,5	0,0082	0,0417
TTf _{0,05} M _{0,05} F _{0,006} E ₅ Et ₂₀	1652	121,5	28,5	0,0173	0,0876
	1623	127,3	22,7	0,0140	0,0709
	1278	129,0	20,6	0,0162	0,0820

[∞] Masse estimée à partir du volume de solution (nombre de gouttes) déposée sur chaque substrat.

* La masse de cations Au³⁺ non piégés est mesurée pour chaque dépôt, à partir de la titration par ICP-AES du surnageant et des eaux de rinçage des dépôts.

§ Comme mentionné précédemment, la masse d'or piégée est calculée par différence, sachant que la masse initiale d'Au³⁺ contenue dans la solution d'imprégnation est de 150 µg.

Les échantillons non fonctionnalisés retiennent une quantité non négligeable d'or. Ceci est dû à l'encombrement des pores, en particulier par le tensio-actif F127 qui n'a pas été éliminé par lavage dans ce cas. **Le piégeage des cations d'or dans le matériau non fonctionnalisé est donc seulement de type physique et correspond dans ce cas à 0,042 nmol par µg de matériau mésoporeux déposé** (Tab. D-1).

Le piégeage physique de cations d'or a aussi lieu dans le cas d'échantillons fonctionnalisés avec des groupements thiol. Mais ces derniers, en fonction de leur accessibilité, augmentent **la quantité d'or piégée par capture chimique** de l'or sur toute la surface développée par le mésoporeux (surface externe du plot et mésoporosité en volume). **Le piégeage chimique dans le cas des échantillons fonctionnalisés peut être estimé en considérant le piégeage total (Tab. D-1) auquel est soustrait le piégeage physique observé pour l'échantillon non fonctionnalisé (Tab. D-2).**

Ainsi, il apparaît que **la quantité piégée chimiquement par la fonction thiol est en moyenne de 0,0385 nmol/µg de matériau mésoporeux déposé.** Cette valeur est à comparer à la quantité de fonctions thiol présentes dans le matériau mésoporeux qui est de 0,121 nmol de SH par µg de

matériau mésoporeux déposé et qui est donc susceptible de piéger 0.040 nmol Au⁺/μg de matériau mésoporeux.

Aussi le piégeage chimique de l'or par les groupements thiol correspond à 95% de la valeur attendue (rapport entre la quantité de fonctions thiols ayant réellement réagi sur la quantité totale de fonctions thiols présente dans le matériau). Ainsi, les dépôts de microplots réalisés assurent la fonction de capture de métaux lourds, même en l'absence d'élimination du tensioactif.

Les groupements thiol non actifs, à savoir en moyenne 5% d'entre eux, sont *a priori* présents à la surface de pores non-interconnectés ou encore emprisonnés dans les murs de silice.

Tab. D.2. Capacité de piégeage chimique de l'or par les fonctions thiol

Solution utilisée pour le dépôt	Quantité de fonctions thiol introduites ‡ (nmol/μg)	Quantité moyenne d'or piégée ‡ (nmol/μg)			Quantité d'or susceptible d'être piégée chimiquement ‡ (nmol/μg)	Proportion de groupements thiol actifs (%)
		totale	physiquement	chimiquement		
TTf _{0,05} F _{0,006} E ₅ Et ₂₀	-	0,0417	0,0417	-	-	-
TTf _{0,05} M _{0,05} F _{0,006} E ₅ Et ₂₀	0,1215	0,0802	0,0417	0,0385	0,0405	95%

‡ L'ensemble des quantités ont été normalisées par rapport à la masse de matériau mésoporeux déposé

Cette valeur de 95% semble très élevée. En effet, en tenant compte du schéma réactionnel proposé partie D.1.2.1 pour la complexation des cations d'or par les groupements SH, il faut deux thiols pour la première étape, or il risque au bout d'un moment de n'y avoir plus que des SH isolés qui ne pourront pas complexer l'or. De plus, le traitement à 130°C peut avoir déjà formé des ponts disulfures.

D.1.4. Complexation d'Eu³⁺ par la fonction malonamide

D.1.4.1. Mécanisme mis en jeu

Les ions Eu³⁺ interagissent directement avec les groupements malonamide de la même manière que l'interaction entre un lanthanide (III) et une fonction proche du malonamide, décrite figure D-3.²⁰³

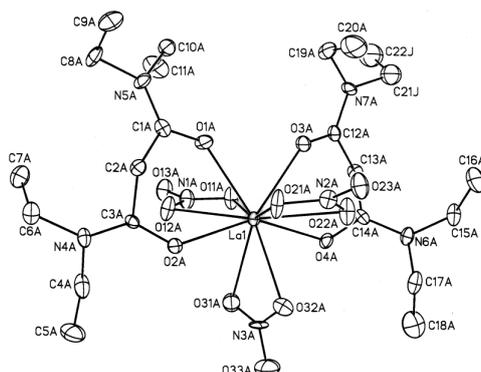


Fig D-3. Complexe entre le lanthane(III) et le tétraéthylmalonamide²⁰³

Dans le cas d'une interaction liquide-liquide, l'ion lanthanide réagit avec 2 à 5 groupements malonamide. Or, dans le cas des dépôts fonctionnalisés avec les groupements malonamide, l'interaction est de type liquide-solide.

Les cations Eu^{3+} interagissent dans un milieu acide (ici milieu riche en acide nitrique) avec au minimum un groupement malonamide et au plus deux groupements selon la mobilité et l'environnement de chacun des groupements malonamide (Fig. D-4)²⁰³

On a donc :

$$1/2 \leq \text{cations } \text{Eu}^{3+} \text{ piégés} / \text{fonctions malonamide disponibles} \leq 1$$

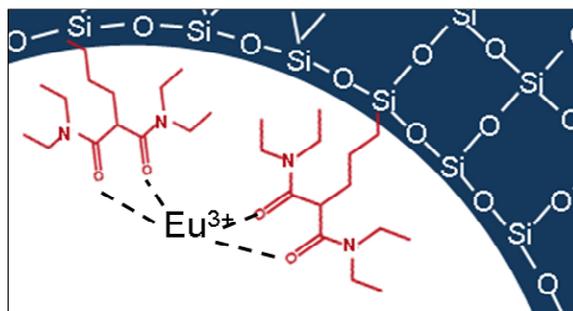


Fig D-4. Schéma d'interaction entre l'euprium et les groupements malonamide dans la mésoporosité

D.1.4.2. Protocole d'imprégnation de la silice fonctionnalisée avec le malonamide

Afin de déterminer l'aptitude à piéger des cations Eu^{3+} dans le cas de réseaux de microplots de 5 couches réalisés à partir de la formulation contenant 5 % molaires de malonamide ($\text{TTf}_{0,05}\text{Mal}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$), ces derniers ont été imprégnés pendant 24 heures à 25 °C sous une agitation de 200 tr/min, par une solution contenant 6 mg/L d' Eu^{3+} , obtenue par dilutions successives d'une solution commerciale à 1000 mg/L (Etalon ICP Eu, SCP Science Réf. 140-051-631) contenant 5 % en masse de HNO_3 .

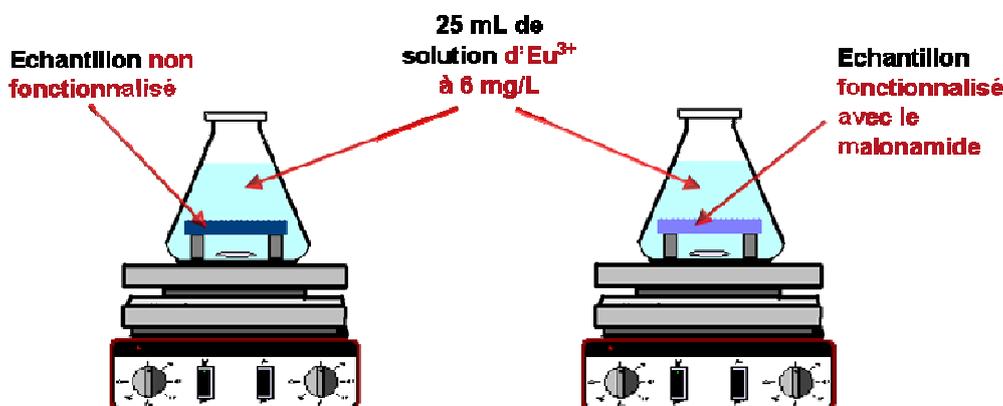


Fig D-5. Schéma de principe de l'imprégnation par une solution d'ions Eu^{3+} de dépôts fonctionnalisés ou non avec la fonction malonamide.

L'imprégnation est réalisée :

(i) sur une référence servant de « blanc » et correspondant à un réseau de microplots de 5 couches non fonctionnalisés (sol de formulation TTf_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀ vieilli 48 h)

(ii) sur 4 réseaux de microplots de 5 couches fonctionnalisés avec la fonction malonamide correspondant aux sols de formulation TTf_{0,05}Mal_{0,05}F_{0,006}E₅Et₂₀. Pour une meilleure précision, la mesure est effectuée sur deux réseaux obtenus par introduction directe puis vieilli 48 h, et sur deux réseaux obtenus par introduction différée du précurseur à 36h et vieilli au total 72 h.

Tous ces échantillons ont été traités à 130°C pendant 48 heures pour consolider le réseau inorganique et le tensioactif n'a pas été éliminé par lavage.

Le surnageant est ensuite récupéré dans son intégralité ainsi que les différentes eaux de lavage après imprégnation. Cette solution est ensuite concentrée jusqu'à un volume d'environ 25 mL par évaporation et complément d'eau osmosée si besoin pour ajuster très précisément le volume.

D.1.4.3. Mesure par ICP de la teneur en Eu³⁺ de la solution récupérée après imprégnation

La solution récupérée puis concentrée jusqu'à un volume de 25 mL est ensuite titrée par ICP (Annexe 10), comme dans le cas de l'imprégnation par une solution de cations Au³⁺ des échantillons fonctionnalisés par des groupements thiol. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau D-3.

Tab. D.3. Détermination par ICP de la quantité de cations d'euprium piégés par les dépôts

Solution utilisée pour le dépôt	Masse de matériau mésoporeux déposée [∞] (μg)	Masse de cations Eu ³⁺ non piégés* (μg)	Masse de cations Eu ³⁺ piégés** (μg)	Masse d'Eu ³⁺ piégés par masse de matériau mésoporeux déposée* (μg/μg)	Moles d'Eu ³⁺ piégés par masse de matériau mésoporeux déposée* (nmol/μg)
TTf _{0,05} F _{0,006} E ₅ Et ₂₀	1649	147,2	2,8	0,0017	0,0110
TTf _{0,05} Mal _{0,05} F _{0,006} E ₅ Et ₂₀ t _{Mal} = 0 [†]	1453	142,6	7,5	0,0049	0,0324
TTf _{0,05} Mal _{0,05} F _{0,006} E ₅ Et ₂₀ t _{Mal} = 36 heures [†]	1058	144,1	5,9	0,0054	0,0358

[∞] Masse estimée à partir du volume de solution (nombre de gouttes) déposée.

* La masse de cations Eu³⁺ non piégés est mesurée à partir de la titration par ICP-AES du surnageant et des eaux de rinçage des dépôts.

** Comme mentionné précédemment, la masse d'euprium piégée est calculée par différence sachant que la masse initiale d'Eu³⁺ contenue dans la solution d'imprégnation est de 150 μg.

[†] Les résultats présentés sont la moyenne obtenue sur deux échantillons

Les échantillons non fonctionnalisés emprisonnent une quantité non négligeable d'euprium. Ceci s'explique de la même manière que dans le cas de l'imprégnation par la solution de cations

d'or. L'encombrement des pores par le F127 favorise la rétention de solution cationique dans la mésoporosité, et cela malgré la présence du TFTS hydrophobe dans le matériau mésoporeux.

La présence de groupements malonamide, quel que soit le mode d'introduction du précurseur augmente la quantité d'euporium piégée dans la porosité par capture chimique des Eu^{3+} (Tab. D-3). Le piégeage chimique se fait dans les mêmes proportions quel que soit le sol de malonamide utilisé pour réaliser les dépôts (voie directe $t_{\text{Mal}} = 0$ ou différée $t_{\text{Mal}} = 36$ h).

Tab. D.4. Capacité de piégeage de l'euporium par les groupements malonamide

Solution utilisée pour le dépôt	Quantité de fonctions malonamide introduite ^Δ (nmol/μg)	Quantité moyenne d' Eu^{3+} piégés ^Δ (nmol/μg)			Quantité d' Eu^{3+} susceptibles d'être piégés chimiquement ^Δ (nmol/μg)	Proportion de groupements malonamide actifs (%)
		totale	physiquement	chimiquement		
$\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$	-	0,0110	0,0110	-	-	-
$\text{TTf}_{0,05}\text{Mal}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ $t_{\text{Mal}} = 0$	0,119	0,0324	0,0110	0,0214	0,060 à 0,119	18-36%
$\text{TTf}_{0,05}\text{Mal}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ $t_{\text{Mal}} = 36$ heures	0,119	0,0358	0,0110	0,0248	0,060 à 0,119	21-41%

^Δ L'ensemble des quantités ont été normalisées par rapport à la masse de matériau mésoporeux déposée

On obtient donc 18 à 41 % des groupements malonamide actifs (Tab. D-4) pour la complexation d'euporium lorsque la quantité d'euporium captés chimiquement est comparée à la quantité de malonamide présente par μg de matériau mésoporeux déposé. Cette fourchette est relative aux deux voies d'introduction du précurseur de malonamide et elle tient compte du ratio minimum et maximum d' Eu^{3+} piégés par rapport aux fonctions malonamide disponibles, qui est compris entre 1 et 2.

Les groupements malonamide qui ne complexent pas l'euporium sont soit emprisonnés dans la porosité non interconnectée ou bien dans les murs, ou encore altérés par oxydation lors du traitement thermique à 130°C de consolidation des réseaux inorganiques.

De tels dépôts mésoporeux constituent malgré leur caractère hydrophobe de bons dispositifs de complexation de l'euporium. Ils seront très probablement efficaces pour extraire les différents sels de lanthanides (III) et d'actinides (III).

D.2. Démonstration de capture de nanoparticules d'or par des microplots fonctionnalisés avec la fonction thiol

D.2.1. Généralités sur le « quenching » de fluorescence

Le *quenching* ou désactivation de fluorescence se réfère à tout phénomène qui diminue l'intensité de fluorescence d'une substance donnée. De nombreux phénomènes peuvent provoquer une désactivation de fluorescence tels que des transferts d'énergie ou encore la formation de complexes.

Ce phénomène est bien connu, notamment entre des colorants fluorescents (de type rhodamine ou fluorescéine) et des métaux nobles (or ou argent)²⁰⁴⁻²⁰⁶. Ainsi Marchi *et al.*²⁰⁴ ont mis en évidence ce phénomène de désactivation de la fluorescence de la rhodamine B en présence de nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre; Dulkeith *et al.*²⁰⁶ quant à eux, ont révélé ce même phénomène entre des nanoparticules d'or de 1 nm et la lissamine.

D.2.2. Capture de nanoparticules d'or par un matériau mésoporeux

Pour évaluer l'accessibilité de la porosité dans les matériaux mésoporeux élaborés, il est possible d'utiliser une caractérisation par fluorescence, après diffusion de nanoparticules d'or dans la porosité.

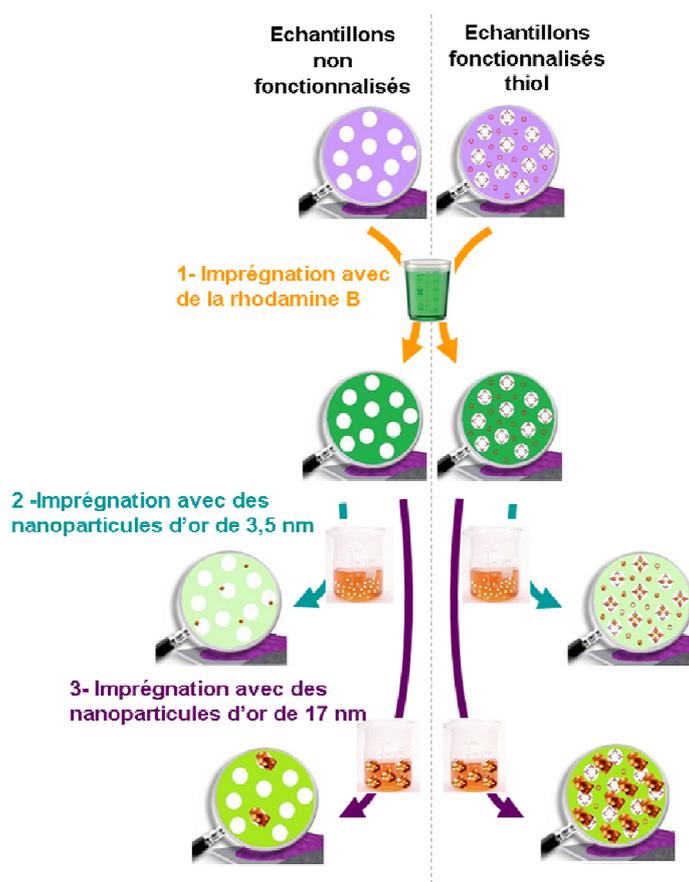


Fig D-6. Protocole d'imprégnation de nanoparticules d'or afin de mettre en évidence l'accessibilité de la porosité et l'interaction solide-solide avec les fonctions thiols : (1) les échantillons fonctionnalisés ou non sont imprégnés de rhodamine B, (2) les échantillons sont imprégnés dans une suspension colloïdale de nanoparticules d'or capables de diffuser dans la mésoporosité et (3) les échantillons sont imprégnés dans une suspension colloïdale de nanoparticules d'or trop volumineuses pour diffuser dans la mésoporosité

Cette technique a déjà été utilisée par Watkins *et al.*²⁰⁷ : elle consiste dans un premier temps à imprégner le matériau mésoporeux avec un colorant fluorescent, puis à faire diffuser des nanoparticules d'or dans la porosité. Ces dernières vont provoquer le *quenching* de la fluorescence du colorant²⁰⁵. Le protocole appliqué ici est illustré sur la figure D-6

D.2.2.2. Diffusion du colorant dans la mésoporosité

D.2.2.2.1. Diffusion de rhodamine B dans des échantillons fonctionnalisés ou non avec le groupement thiol

Le colorant choisi pour imprégner les réseaux de microplots réalisés à partir du sol fonctionnalisé par introduction de MPTES est la rhodamine B ou chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium (Fig. D-7).

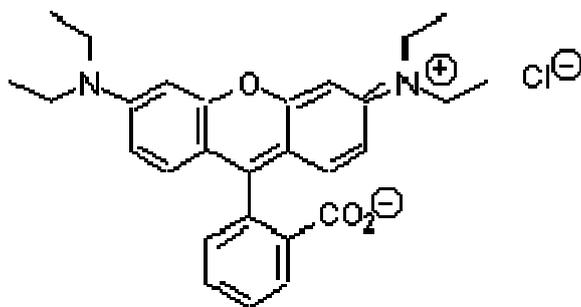


Fig D-7. Formule de la Rhodamine B

Ce composé organique hétéro-tricyclique fluorescent présente une longueur d'onde d'excitation maximale de 554 nm et d'émission maximale de 580 nm. Les spectres d'émission dans une solution éthanolique sont reportés figure D-8.

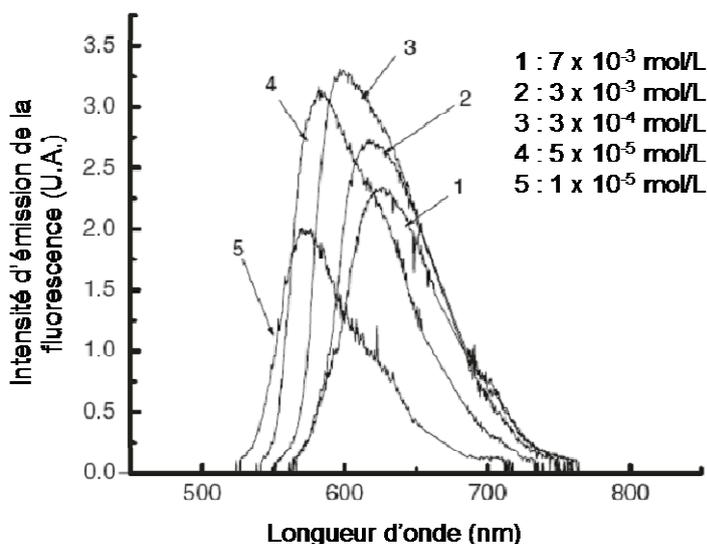


Fig D-8. Spectres d'émission selon la concentration de rhodamine B dans une solution d'éthanol excitée à 542 nm.

Pour réaliser ces tests, différents types de réseaux de microplots ont été imprégnés pendant 3 heures à 25 °C sans agitation dans une solution éthanolique de rhodamine B concentrée à 1 $\mu\text{mol/L}$, à savoir, des dépôts de 5 couches réalisés, d'une part, à partir d'un sol ne contenant que du TTFs, d'autre part, à partir d'un sol fonctionnalisé avec un ajout de 5 % molaires de MPTES, puis traités à 240 °C pendant 2 heures afin de libérer la porosité par calcination du tensioactif.

La rhodamine B diffuse alors dans la porosité et s'adsorbe sur le réseau inorganique de silice²⁰⁷. Les dépôts sont ensuite rincés abondamment à l'éthanol, afin d'éliminer l'excès de colorant, puis séchés sous azote.

D.2.2.2.2. Observation en microscopie confocale des dépôts imprégnés avec la rhodamine B

Les échantillons fonctionnalisés ou non par des groupements thiol, dont la mésoporosité a été imprégnée avec le pigment fluorescent (rhodamine B) ont été observés par microscopie confocale (Annexe 13) afin de déterminer la fluorescence induite par la présence du colorant.

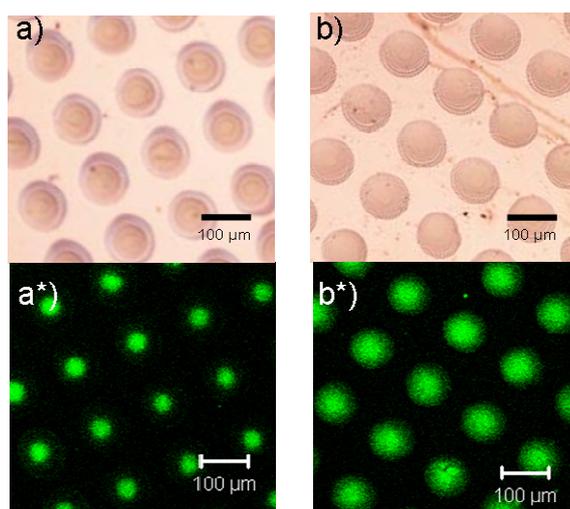


Fig D-9. Images de microscopie confocale (couleurs artificielles) et de microscopie optique des échantillons imprégnés par de la rhodamine B réalisés à partir de sols vieillis 48 h (a) $\text{TTF}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ non fonctionnalisé et (b) $\text{TTF}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ fonctionnalisé avec des groupements thiol.

Les images obtenues en microscopie confocale (Fig. D-9.a* et b*) montrent dans les deux cas des réseaux de spots fluorescents superposables aux réseaux observés en microscopie optique (Fig. D-9.a et b), régulièrement espacés de 140 μm de centre à centre. Toutefois, il est à noter que même si les réseaux sont superposables, la dimension des spots fluorescents est inférieure à la dimension physique des plots correspondants. Cet effet est probablement le résultat d'une nette différence d'épaisseur de matériau fluorescent entre la périphérie et le centre des plots, due à la structure en calotte des microplots. De plus, la figure D-10.e (courbes a et b), correspondant à l'intensité de fluorescence de plots, montre que cette dernière est similaire qu'il y ait présence ou non de groupements thiol à la surface de la mésoporosité.

D.2.2.3. Diffusion de nanoparticules d'or dans la mésoporosité

Pour évaluer l'accessibilité de la porosité, mais aussi quantifier l'effet des groupements thiol en termes de greffage chimique de nanoparticules d'or, les deux types de réseaux de microplots, fonctionnalisés ou non et imprégnés de rhodamine B ont été ensuite immergés pendant 12 heures dans une suspension colloïdale de nanoparticules d'or de 3,5 nm de diamètre, concentrée à 1 mmol/L. Cette solution a été synthétisée par l'auteur à partir de l'acide tétrachloroaurique tri-hydraté en s'appuyant sur les travaux de Murphy *et al.*²⁰⁸ (Annexe 14). Ces particules ont *a priori* une taille qui leur permet de diffuser au sein de la porosité, la taille des pores étant estimée à 6 nm.

Afin de dissocier pénétration par diffusion dans le volume du mésoporeux et greffage chimique effectif par l'intermédiaire des groupements thiol, les échantillons ont également été immergés dans une solution colloïdale de nanoparticules d'or de 17 nm de diamètre, concentrée à 1 mmol/L. Cette suspension a été préparée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, par croissance successive des germes initiaux de 3,5 nm. Ces particules de 17 nm de diamètre ayant une taille trop importante pour diffuser au sein de la mésoporosité, elles interagissent uniquement avec la surface externe des plots.

Il est à noter qu'après imprégnation dans la suspension colloïdale, les échantillons sont abondamment rincés à l'eau et à l'éthanol afin d'éliminer l'excès de nanoparticules.

D.2.2.3.1. Imprégnation avec des nanoparticules d'or de 3,5 nm

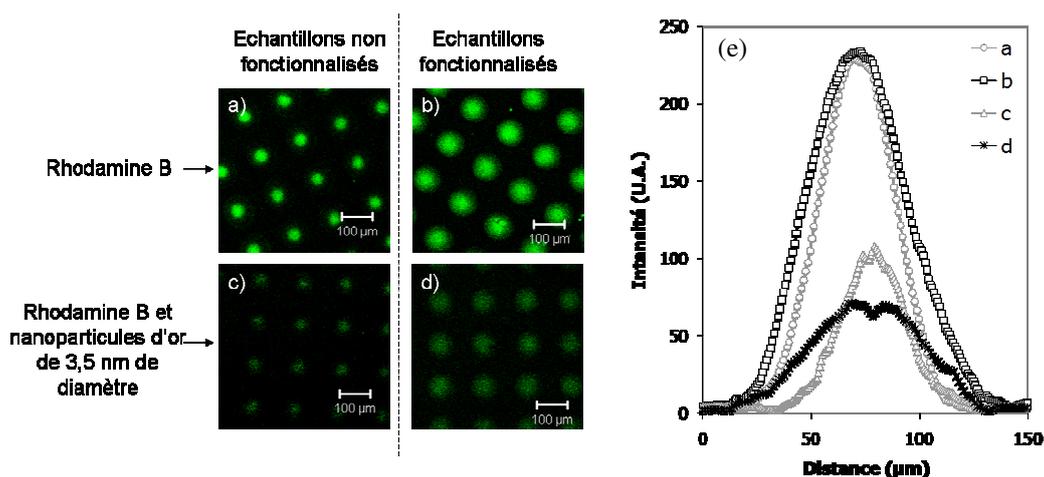


Fig D-10. Images de fluorescence obtenues par microscopie confocale (couleur artificielle) : d'échantillons (a) sans groupement thiol imprégnés par de la rhodamine B (b) avec groupements thiol imprégnés par de la rhodamine B (c) sans groupement thiol imprégnés par de la rhodamine B puis par une suspension aqueuse de nanoparticules d'or de 3,5 nm de diamètre (d) avec groupements thiol imprégnés par de la rhodamine B puis par une solution de nanoparticules d'or de 3,5 nm de diamètre.

(e) Intensités de fluorescence correspondantes.

Les nanoparticules d'or ont pour propriété de provoquer un *quenching* de la fluorescence du colorant (§ D.2.1). Aussi, l'imprégnation des échantillons fonctionnalisés ou non avec des groupements thiol par une suspension colloïdale de nanoparticules d'or de 3,5 nm de diamètre, a donc pour conséquence la décroissance de la fluorescence comme le montre la figure D-10.

Le *quenching* de fluorescence après imprégnation par une suspension de nanoparticules d'or de 3,5 nm de diamètre est plus prononcé dans le cas de l'échantillon comportant des groupements thiol SH (Fig. D-9.c & d). Un tel résultat montre que **les groupements SH piègent chimiquement de façon préférentielle les nanoparticules**, initialement en suspension aqueuse et cela malgré la présence de l'organosilane hydrophobe, le TFTS. Le piégeage chimique par les groupements SH (à la surface des plots ou à la surface des pores prisonniers du volume) est matérialisé par les écarts d'intensité entre les courbes c et d.

D.2.2.3.2. Imprégnation avec des nanoparticules d'or de 17 nm

Le *quenching* de fluorescence est moins important avec les particules de 17 nm qu'avec les nanoparticules de 3,5 nm (Fig. D-11). Dans le cas des particules de 17 nm, ces dernières ne peuvent pas accéder à la mésoporosité en volume de part leur taille. Au contraire, les nanoparticules d'or de 3,5 nm accèdent à la mésoporosité par diffusion et le thiol favorise en plus leur greffage chimique.

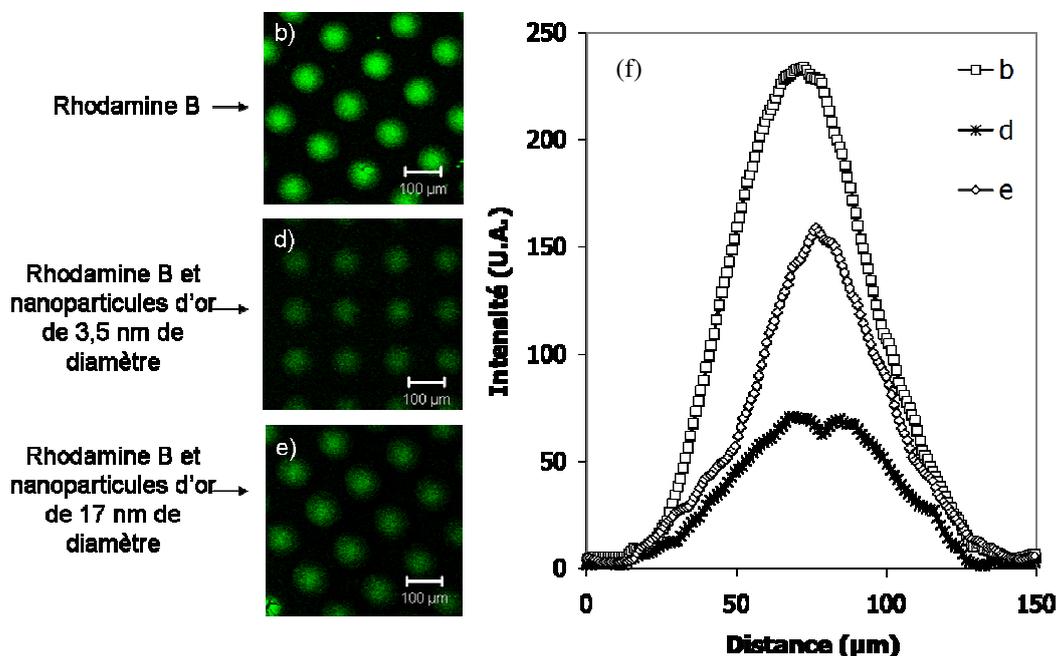


Fig D-11. Images de fluorescence obtenues par microscopie confocale (couleur artificielle) d'échantillons fonctionnalisés avec des groupements thiol, puis imprégnés de rhodamine B pendant 24 h (b), puis imprégnés de nanoparticules d'or de 3,5 nm (d) ou de 17 nm (e).
 (f) Intensités de fluorescence correspondantes

D.3. Conclusions

Les performances des réseaux de microplots mésoporeux élaborés en termes de piégeage chimique ont été évaluées dans cette partie. Aussi, les réseaux de microplots fonctionnalisés avec des groupements thiols dont le tensioactif n'a pas été éliminé ont été mis en présence d'une solution aqueuse de cation Au (III) et la quantité capturée par l'échantillon a été mesurée par différence par titration du surnageant. Il a été montré que **95 % des fonctions thiols sont actives en termes de piégeage de l'or en solution** en les comparant à des réseaux de microplots non fonctionnalisés présentant certes une structuration différente. En procédant selon la même démarche, nous avons pu déterminer qu'entre **20 et 40 % des groupements malonamides complexent l'euporium quelle que soit la voie d'introduction du précurseur.**

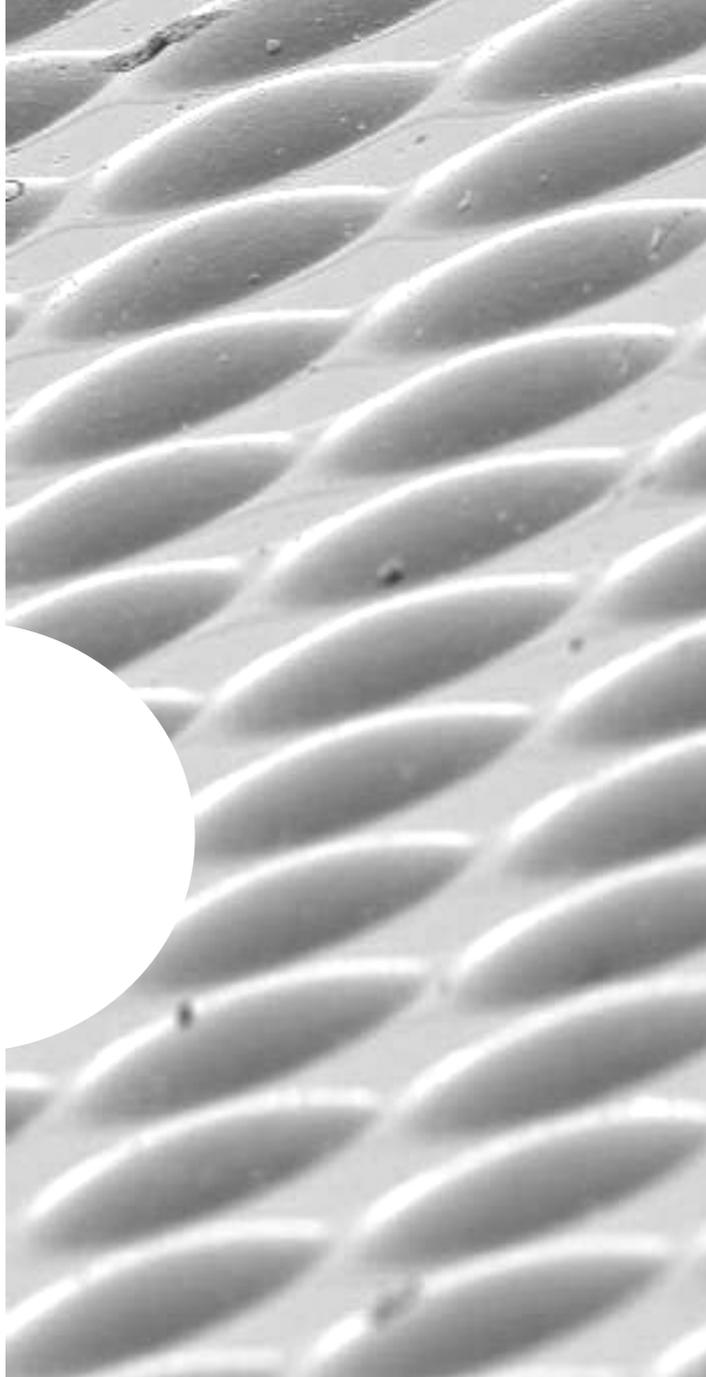
Le piégeage en interaction solide-solide a aussi été évalué ainsi que l'accessibilité de la porosité libérée par traitement thermique à 240 °C pendant 2 h. Les réseaux des microplots non fonctionnalisés ou fonctionnalisés avec des groupements thiols ont été imprégnés par de la rhodamine B, provoquant une forte fluorescence observable par microscopie confocale.

La diffusion d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'or de 3,5 nm au sein de ces microplots provoque un *quenching* de cette fluorescence. Ce dernier est plus important dans le cas **d'échantillons fonctionnalisés avec les groupements thiols**, ce qui met en évidence le **piégeage chimique des nanoparticules d'or au sein de la mésoporosité.**

La même démarche avec des nanoparticules de 17 nm provoque là aussi un *quenching*, mais ce dernier est nettement moins important que dans le cas des nanoparticules de 3,5 nm, car seules les fonctions à la surface du plot interagissent avec ces nanoparticules dont la taille est trop importante pour diffuser dans le matériau.

Par ce biais, il est montré que les fonctions thiols sont capables d'interagir avec des nanoparticules d'or dans le volume même du plot et que la porosité des microplots est accessible à des nanoparticules de 3,5 nm.

Conclusion Générale



Ces travaux de thèse ont été réalisés en collaboration avec les laboratoires de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMC, Collège de France) et d'Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés (AM2N) de l'Institut Charles Gerhardt (ICG) de Montpellier. Leur objectif était de **démontrer la faisabilité par impression jet d'encre de réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisés *in situ***, afin d'envisager à terme la réalisation de capteurs multifonctionnels, non seulement plus sensibles mais aussi plus sélectifs que les dispositifs actuels.

Comparativement à d'autres procédés de mise en œuvre de matériaux mésoporeux tels les techniques de lithographies, micromoulage ou démouillage sélectif, le procédé d'impression jet d'encre présente (i) l'atout de permettre la réalisation de structures tridimensionnelles, donc de grande sensibilité, (ii) la capacité de générer des composants multimatériaux donc sélectifs, grâce à l'usage d'un dispositif multitêtes, (iii) l'avantage de minimiser les pertes de matière (procédé purement additif). Par ailleurs, sa résolution actuelle, de l'ordre de 100 μm , n'est pas un handicap majeur pour les applications envisagées.

Des travaux antérieurs, menés au laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), ont montré qu'il est possible de réaliser des réseaux de microplots de silice mésoporeuse, en couplant le procédé d'impression jet d'encre et le mécanisme d'auto-assemblage induit par évaporation (E.I.S.A.). L'ajustement des paramètres d'élaboration des sols, ainsi que de dépôts de ces derniers, permet de garantir une organisation de la mésoporosité au sein des microplots.

Aussi, nous avons cherché, dans le cadre de ces travaux de thèse, à déterminer et à analyser l'effet de l'introduction, directement dans le sol de départ (*one pot*), de différents types d'organosilanes fonctionnalisants sur la structuration des dépôts réalisés par jet d'encre, mais aussi à évaluer l'aptitude des fonctions introduites à piéger les cations cibles pour des applications environnementales.

La fonctionnalisation *one pot* a été privilégiée car elle permet de tirer partie des atouts du procédé d'impression jet d'encre. Parmi les différentes applications envisageables faisant appel à des réseaux de microplots de silice mésostructurée, à savoir la mesure de pH, la détection chimique soit optique soit électrochimique, nous avons retenu deux types de fonctionnalisation qui permettraient la capture chimique dans un objectif de dépollution des effluents aqueux : (i) des groupements thiols pour la capture de métaux lourds, (ii) des groupements diamides pour la complexation d'actinides et de lanthanides.

Nous avons donc tout d'abord étudié l'influence de l'ajout des deux fonctions retenues sur les réactions d'hydrolyse et de condensation des sols formulés et sur leur compatibilité avec le procédé jet d'encre (viscosité et tension de surface). Les fonctions ont été introduites dans un sol dont la formulation de base est issue des travaux antérieurs de Marion Mougenot, à savoir TEOS/TFTS/F127/Eau/EtOH : 1/0.01 ou 0,05/0,006/5/20. Un rapport molaire TFTS/TEOS minimal de 0,01 est nécessaire pour conférer au sol un caractère hydrophobe et donc limiter les problèmes d'éjection, à savoir le nappage de la plaque à buses de la tête d'impression. La fonction thiol, introduite sous la forme de 3-mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES), a été incorporée à hauteur de 5 et 10 % molaires dans la formulation. Le précurseur de malonamide a quant à lui été introduit à hauteur de 5 % molaires mais selon deux voies : (i) voie directe (introduction de la fonction lors de la préparation du sol), (ii) voie différée (introduction de la fonction après 36 h de pré-vieillessement du sol).

La RMN du ^{29}Si en solution montre que l'ajout de (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane (MPTES) ou de malonamide n'induit pas de modification significative des réactions d'hydrolyse et de condensation dans le temps en comparaison du sol de référence. Il semblerait donc que ces cinétiques soient pilotées par le sol standard et notamment par le TFTS qui joue le rôle de co-tensioactif⁴³. Le TFTS contribuerait à accélérer les cinétiques d'hydrolyse et de condensation, mais aussi celle de l'auto-assemblage.

Les propriétés physico-chimiques (viscosité, tension de surface) des sols fonctionnalisés ne sont pas modifiées par rapport à celles du sol de référence.

Les sols fonctionnalisés ainsi formulés étant compatibles avec le procédé d'impression jet d'encre, des réseaux de microplots comportant entre 5 et 25 couches ont ensuite été déposés à la surface de *wafers* en silicium comportant une couche native de silice. Les dépôts ont ensuite subi un traitement de consolidation à 130 °C. L'organisation structurale des réseaux de microplots ainsi réalisés avec les différents sols fonctionnalisés a été étudiée.

Il est apparu que l'introduction de 10 % molaires de MPTES (sol de formulation $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,10}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$) nuit à la structuration, quel que soit le temps de vieillissement. Ceci s'explique par la saturation rapide des amas de silice qui ne peuvent donc pas percoler correctement autour des micelles de F127. En revanche, **les dépôts réalisés avec 5 % molaires de MPTES (sol $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$) présentent une mésoporosité organisée.** Des analyses GISAXS réalisées pour différents temps de vieillissement du sol (entre 24 et 96h) ont montré qu'il s'agissait en fait **d'une structure lamellaire présentant un paramètre b de l'ordre de 10 nm**, ce qui a été confirmé par des observations en microscopie électronique en transmission. **Les dépôts réalisés à**

partir du sol vieilli 24 h présentent en association avec la structure lamellaire, une seconde structure minoritaire de type hexagonal 2D caractérisée par un paramètre A égal à 8,8 nm.

L'étude de l'organisation structurale des **dépôts réalisés à partir d'un sol contenant le précurseur de malonamide** soit de formulation $\text{TTf}_{0,05}\text{Mal}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$, en fonction du temps de vieillissement, a montré que l'introduction directe conduit à une très bonne structuration des dépôts dans **une structure orthorhombique *Fmmm* de paramètre b compris entre 13,2 à 13,9 nm pour des temps de vieillissement respectifs de 24 et 96 h.** L'introduction différée du précurseur, quant à elle, conduit aussi à **une structuration de type orthorhombique *Fmmm* des dépôts qui est cependant incomplète et caractérisée par un paramètre de maille b de 21,2 nm.** Cette structuration incomplète est due à l'introduction au bout de 36 h du précurseur malonamide qui vient perturber le système en nuisant à la bonne percolation des amas de silice autour des micelles de tensioactif.

Les écarts de structuration observés selon le type de fonction introduite résultent de la variation du caractère hydrophobe du groupement fonctionnalisant. En effet, du fait du caractère hydrophobe du groupement thiol, celui-ci tend à pénétrer au cœur de la micelle induisant une décourbure et entraînant l'apparition d'une structure lamellaire. Afin d'analyser plus précisément ce phénomène, des études à l'échelle moléculaire par RMN ont été réalisées sur une poudre de microplots fonctionnalisés ou non et ont révélé des différences de mobilité du tensioactif (F127). Ces mesures à l'échelle moléculaire sont à rapprocher de l'organisation à l'échelle mésoscopique.

Les groupements PPO du F127 sont plus mobiles dans le cas de la fonctionnalisation avec les groupements thiols car les dépôts correspondants ont une structure lamellaire.

L'organosilane perfluoré hydrophobe, le TFTS, présente deux fractions de mobilités différentes dans le cas d'échantillons fonctionnalisés ou non fonctionnalisés. Le ratio entre ces deux fractions (mobile/rigide) varie de 33 % dans le cas des échantillons non fonctionnalisés, à 4 % en présence de groupements malonamides, jusqu'à disparaître complètement en présence de thiol. Ceci peut être lié à l'encombrement de la fonction malonamide d'une part, et aux fortes interactions entre les groupements fluorés du TFTS et les groupements thiols, d'autre part.

Finalement, nous avons voulu évaluer les performances des réseaux de microplots mésoporeux élaborés en termes de piégeage chimique. Aussi, les réseaux de microplots fonctionnalisés avec des groupements thiols dont le tensioactif n'a pas été éliminé ont été mis en présence d'une solution aqueuse de cation Au (III) et la quantité capturée par l'échantillon a été mesurée par différence par titration du surnageant. Il a été montré que **95 % des fonctions thiols sont actives en termes de piégeage de l'or en solution.** En procédant selon la même démarche, nous avons pu déterminer

qu'entre **20 et 40 % des groupements malonamides complexent l'euporium quelle que soit la voie d'introduction du précurseur.**

Nous avons aussi voulu caractériser le piégeage non plus d'ions mais de particules et ainsi évaluer l'accessibilité de la porosité libérée par traitement thermique à 240 °C pendant 2 h. Des réseaux des microplots non fonctionnalisés ou fonctionnalisés avec des groupements thiols ont été imprégnés par de la rhodamine B à 1 μmol/L, provoquant une forte fluorescence observable par microscopie confocale.

La diffusion ultérieure d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'or de 3,5 nm au sein de ces microplots provoque un *quenching* de fluorescence. Ce dernier est plus important dans le cas **d'échantillons fonctionnalisés avec les groupements thiols**, ce qui met en évidence le **piégeage chimique des nanoparticules d'or au sein de la mésoporosité.**

Après immersion dans une suspension colloïdale de nanoparticules d'or de 17 nm, des microplots contenant les fonctions thiols, imprégnés de rhodamine B, présentent eux aussi un *quenching*, mais ce dernier est nettement moins important que dans le cas des nanoparticules de 3,5 nm, car seules les fonctions à la surface du plot interagissent avec ces nanoparticules dont la taille est trop importante pour diffuser dans le matériau.

Par ce biais, nous avons pu montrer que les fonctions thiols sont capables d'interagir avec des nanoparticules d'or dans le volume même du plot et que la porosité des microplots est accessible à des nanoparticules de 3,5 nm.

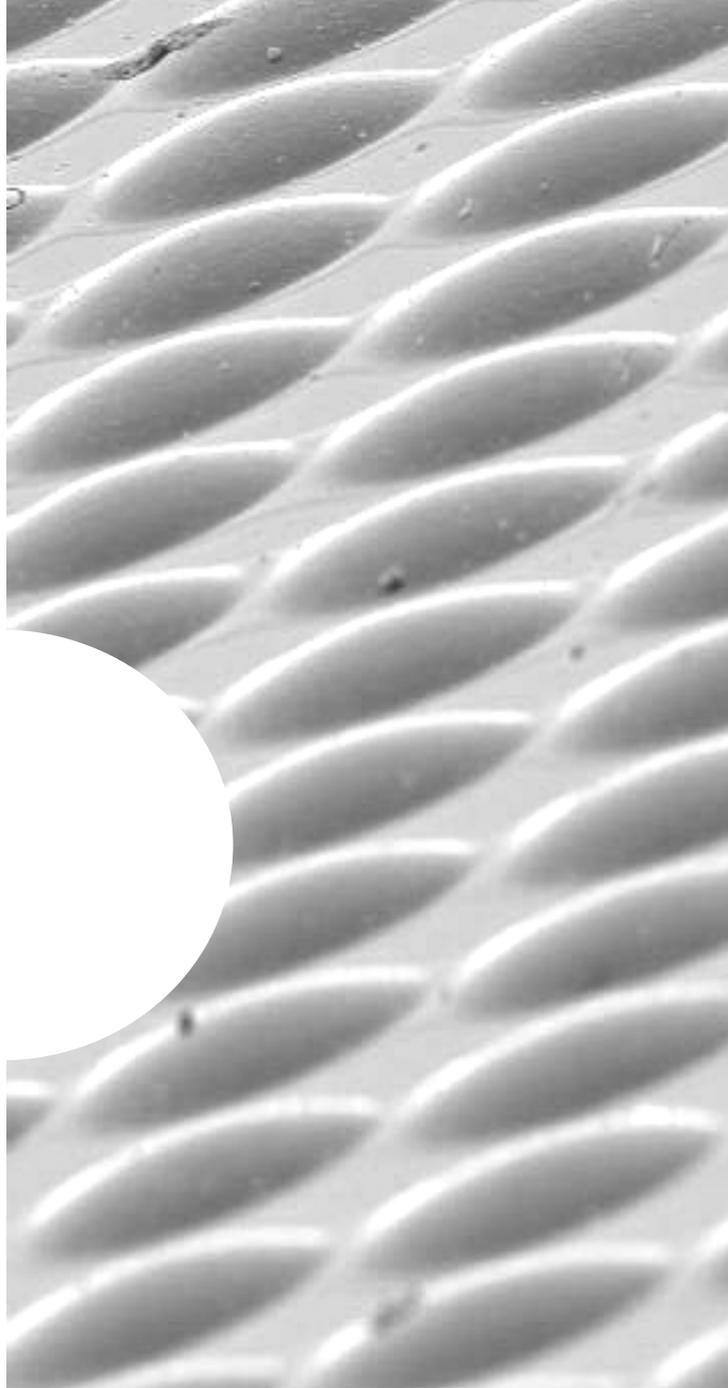
Afin de compléter les travaux présentés au travers de ce manuscrit et notamment le modèle proposé pour expliquer les différences de structuration observées, des études complémentaires par spectroscopie RMN sont à envisager (pour permettre de séparer les contributions du surfactant et de déterminer si la différence TFTS rigide ou mobile peut être due à son incorporation ou non au sein des murs de silice. En effet, la corrélation observée entre la dynamique du surfactant et état de surface et fractions de TFTS libre et greffé, ainsi bien entendu que la corrélation avec la structure à l'échelle mésoscopique mettent en avant l'importance de la caractérisation à l'échelle moléculaire de l'état de surface. De même qu'il pourrait être envisagé, un enrichissement des groupements thiols en ³³S permettant de faire appel à la spectroscopie RMN de ce noyau.

De même, une caractérisation de la porosité pourrait permettre de s'affranchir du problème de référence rencontré lors de l'étude du piégeage des cations par les réseaux de microplots fonctionnalisés

Ces travaux ont permis de montrer qu'il est possible de fonctionnaliser les réseaux de microplots de silice mésoporeuse, et qu'ils sont suffisamment performants pour le piégeage

chimique dans le cas des deux fonctions testées. Aussi, d'autres fonctionnalisations vont être testées dans le cadre de la thèse d'Olivia De Los Cobos qui a débuté en septembre 2010. Le but de ces nouveaux travaux de thèse étant de réaliser des microplots présentant une affinité améliorée pour encore une plus grande sélectivité des capteurs et une gamme de fonction élargie. Ces travaux semblent très prometteurs au vue des premiers résultats obtenus au cours du stage de Master Recherche par Olivia au cours de la rédaction de ce manuscrit.

Annexes



Sommaire

Annexe 1. Préparation des sols pour l'impression jet d'encre.....	132
Annexe 2. Synthèse du N,N,N',N'-tétraéthyl-2-triéthoxysilyl propyl-1,3-propanediamide....	135
Annexe 3. Mesure de la viscosité des solutions.....	141
Annexe 4. Mesure de la tension de surface des solutions	144
Annexe 5. Résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution	146
Annexe 6. Analyse structurale monodimensionnelle par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano	148
Annexe 7. Analyse structurale bidimensionnelle par diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS)	151
Annexe 8. Préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission ..	153
Annexe 9. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) sur les réseaux de microplots fonctionnalisés	155
Annexe 10. Analyse par spectrométrie d'émission par plasma induit (ICP-AES)	157
Annexe 11. Techniques envisagées pour la caractérisation de la porosité des microplots de silice mésoporeuse	158
Annexe 12. Etude par spectroscopie infrarouge de la tenue des groupements thiols aux traitements thermiques.....	164
Annexe 13. Microscopie confocale.....	166
Annexe 14. Synthèse de nanoparticules d'or	168

Annexe 1. Préparation des sols pour l'impression jet d'encre

1. Les différents constituants pour la formation de matériaux mésoporeux

La préparation de sols pour la formation de matériaux mésoporeux nécessite quatre composés principaux : le précurseur inorganique, le tensioactif (agent structurant), l'eau et le solvant. Dans le cas de matériaux mésoporeux fonctionnalisés *in-situ*, il est nécessaire d'introduire l'agent de fonctionnalisation dès la préparation du sol, sous forme d'un organotrialkoxysilane dans cette étude. Le tableau 1-1 (cf. page suivante) présente la nature et les caractéristiques des différents constituants utilisés au cours de cette étude pour la réalisation de microplots de silice mésoporeuse (fonctionnalisée ou non) par impression jet d'encre.

L'acide nitrique est utilisé afin de fixer le pH de la solution finale ($[H^+]_{sol} = 0,014$ mol/L soit « pH » = 1,85), ce qui permet d'assurer une hydrolyse rapide et une faible condensation du précurseur de silice. Par ailleurs, alors que l'acide chlorhydrique est plus communément utilisé dans la formation de matériaux mésoporeux, l'emploi d'acide nitrique dans notre cas se justifie par l'utilisation de réservoirs en inox lors de l'éjection, sensibles à l'acide chlorhydrique.

2. Préparation des sols pour impression jet d'encre

La préparation des solutions avant l'éjection se fait conformément au protocole qui suit. Les différents constituants sont pesés et introduits dans un flacon, dans cet ordre :

- TEOS,
- agents de fonctionnalisation (TFTS et 3-mercaptopropyltriéthoxysilane ou malonamide) dans le cas de silice fonctionnalisée,
- éthanol,
- tensioactif : Pluronic F127,
- le mélange eau/HNO₃,
- La solution est alors agitée manuellement puis laissée vieillir le temps souhaité en rotation sur des rouleaux à température ambiante.

Rôle	Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	N° CAS	Autre
Précurseur inorganique	Tétraéthylorthosilicate (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Sigma Aldrich	208,33	78-10-4	Pureté $\geq 99,0\%$
Agent structurant	Pluronic F127	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{106}\text{-}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_{70}\text{-}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{106}\text{OH}$	Sigma Aldrich	$\approx 12\ 600$	9003-11-6	-
Solvant	Ethanol absolu	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	VWR Prolabo	46,07	64-17-5	Normapur 99,99%
Acide	Acide nitrique	HNO_3	VWR Prolabo	63,01	7697-37-2	Normapur 68%
Agent de fonctionnalisation	tridécafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyltriéthoxysilane (TFTS)	$\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	ABCR	510,36	51851-37-7	Pureté 95%
Agent de fonctionnalisation	Malonamide	N,N,N',N'-tétraéthyl-1,2-triéthoxysilylpropyl-1,3-propanediamide	Laboratoire ICG-AM2N	418,00	-	-
Agent de fonctionnalisation	3-mercaptopropyltriéthoxysilane	$\text{HS-C}_3\text{H}_6\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	ABCR	238,42	14814-09-6	Pureté 95%

Tab. 1.1. Liste des différents constituants utilisés pour la réalisation de microplots de silice mésoporeuse par impression jet d'encre.

- Dans le cas du F127, il est nécessaire de chauffer la solution afin de dissoudre le tensioactif ; le flacon bouché est donc placé, avant l'ajout de l'eau, sur un agitateur magnétique chauffant ($T = 60^{\circ}\text{C}$) jusqu'à la dissolution complète du F127. Le mélange eau/ HNO_3 n'est alors ajouté qu'une fois la solution revenue à température ambiante, afin de ne pas accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation.

Annexe 2. Synthèse du N,N,N',N'-tétraéthyl-2-triéthoxysilyl propyl-1,3-propanediamide

1. Etape d'acylation : Synthèse du N,N,N',N'-tétraéthyl propane 1,3-diamide

La première étape de synthèse du N,N,N',N'-tétraéthyl-2-triéthoxysilylpropyl-1,3-propanediamide est une acylation de la diéthylamine par le dichlorure de malonyle (Fig.2.1).

Deux équivalents de diéthylamine sont utilisés en excès afin de piéger l'acide chlorhydrique formé lors de la réaction. La molécule I₁ (N,N,N',N'-tétraéthyl-1,3-propanediamide) est purifiée par distillation. Cette étape présente un rendement de 32%

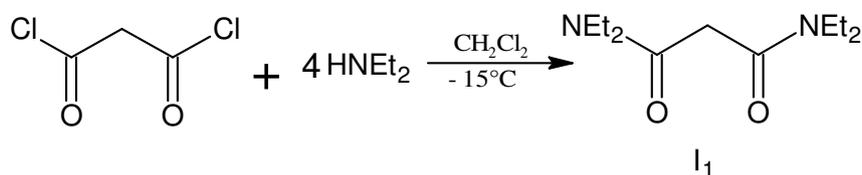


Fig.2.1. Schéma de synthèse de l'intermédiaire I₁

Plus précisément, dans un tricol de 1 L muni d'une ampoule à brome, d'une agitation mécanique et d'un thermomètre, 127 g (1,74 moles) de diéthylamine et 200 mL de dichlorométhane sont introduits. La température est abaissée à -15°C et 52,7 g (0,37 mole) de dichlorure de malonamide en solution dans 100 mL de dichlorométhane sont additionnés goutte à goutte de sorte que la température reste inférieure à -5 °C. Après retour à la température ambiante, le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 1h. Il est ensuite filtré, lavé à l'eau, séché sur sulfate de magnésium et le dichlorométhane est éliminé au moyen d'un évaporateur rotatif puis à la rampe à vide. Le diamide I₁ est isolé par distillation, 19,6 g sont obtenus.

Le liquide jaune visqueux obtenu a les caractéristiques suivantes :

- Eb_{0,015} = 110 °C
- RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm) : 1,14 (CH₃, 12H, m) ; 3,43 (CH₂, 2H, s) ; 3,38 (NCH₂, 8H, m) ;
- RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm) : 12,7 et 14,0 (NCH₂CH₃) ; 40,1 et 42,4 (NCH₂) ; 40,4 (CH₂) ; 166,2 (C(O))
- IR (CCl₄, cm⁻¹) : ν_{C(O)} = 1636

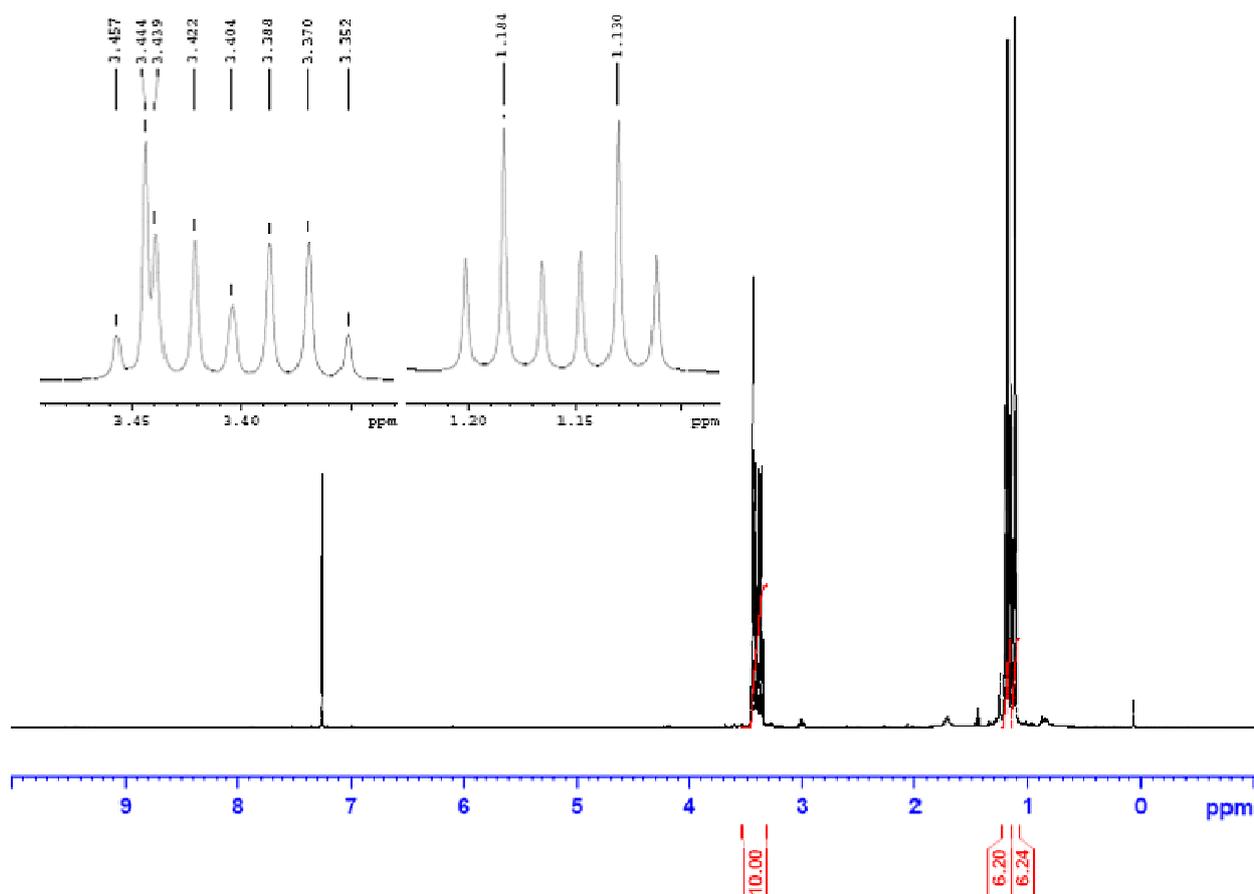


Fig.2.2. Spectre RMN ^1H du *N,N,N',N'*-tétraéthylpropane 1,3-diamide

2. Etape d'allylation : synthèse du *N,N,N',N'*-tétraéthyl 2-allylpropane 1,3-diamide

La deuxième étape est une allylation du composé I_1 par addition simultanée de bromure d'allyle et du butyllithium (Fig. 2-2) Le *N,N,N',N'* tétraéthyl-2 allyle-1,3 propanediamide I_2 est isolé après chromatographie sur colonne de silice. Cette étape est réalisé avec un rendement de 60%.

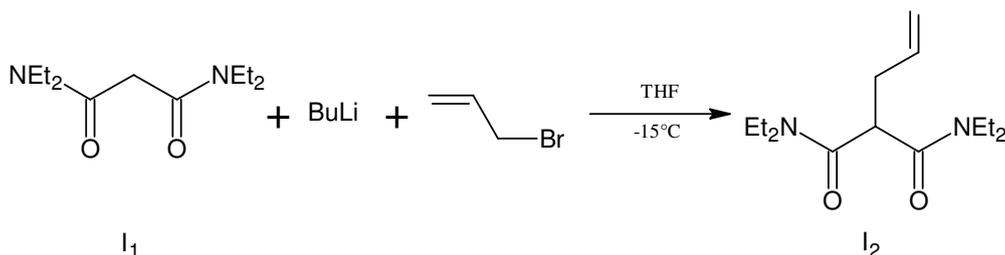


Fig.2.3. Schéma de synthèse de l'intermédiaire I_2

Plus précisément, dans un tricol de 500 mL muni d'une ampoule à brome, d'une agitation magnétique et d'un thermomètre, 250 mL de THF et 11,26 g (0,0526 mole) du diamide I_1 sont introduits. Le milieu réactionnel est refroidi à -80°C . 33 mL de butyllithium (1,6 M, 0,053 mole) et 6,5 g (0,0537 mole) de bromure d'allyle dilué avec 27 mL de THF sont additionnés simultanément.

La température ne doit pas monter au dessus de -50°C durant l'addition. Une fois celle-ci terminée, le milieu peut revenir à température ambiante. L'agitation est alors maintenue pendant 3 heures.

Le THF est éliminé au moyen d'un évaporateur rotatif. Le liquide résiduel est redissous dans le dichlorométhane, lavé à l'eau, séché sur sulfate de magnésium puis de nouveau évaporé grâce à l'évaporateur rotatif et la rampe à vide. La purification est effectuée sur colonne de silice avec acétate d'éthyle comme éluant ($R_f=0,55$). 8 g de composé I2 sont obtenus.

Le solide blanc obtenu a les caractéristiques suivantes :

- Fusion à $30-32^{\circ}\text{C}$
- RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm) : 1,13 (CH_3 , 12H, m) ; 2,64 (CH_2 , 2H, s) ; 3,35 (NCH_2 , 8H, m) ; 3,63 (CH , 1H, d) ; 5,06 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, 2H, m) ; 5,86 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, 1H, m);
- RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm) : 12,6 et 14,0 (CH_3) ; 33,9 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) et 40,2 et 41,4 (NCH_2) ; 49,6 (CH) ; 116,3 ($\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 136,1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$) ; 168,1 ($\text{C}(\text{O})$)
- IR (CCl_4 , cm^{-1}) : $\nu_{\text{C}(\text{O})} = 1633$
- Analyse élémentaire : $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ calculés : C = 66,10%, H = 10,30%, N = 11,01% ; mesurés C = 65,80%, H = 10,14%, N = 10,88%

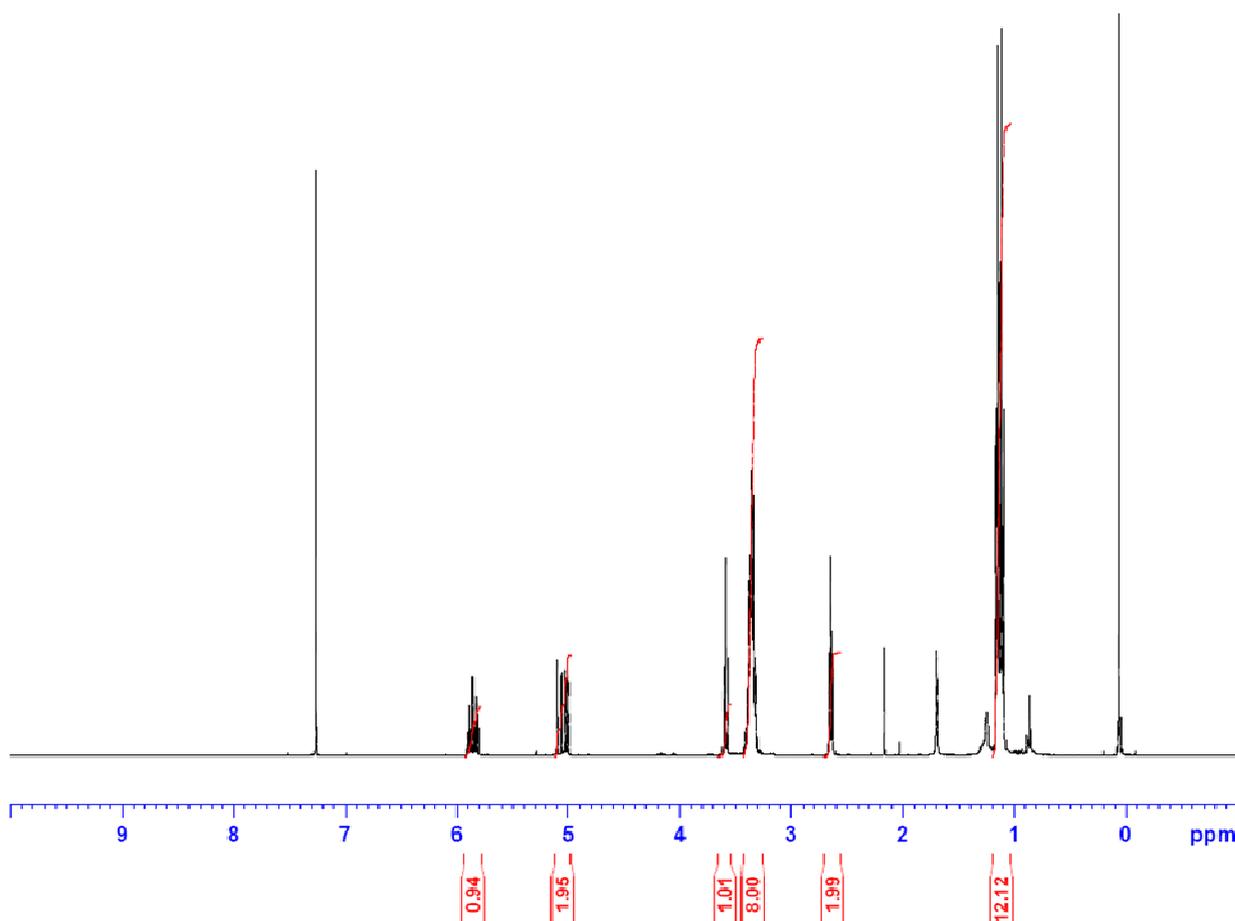


Fig.2.4. Spectre RMN ^1H du *N,N,N',N'*-tétraéthyl 2-allylpropane 1,3-diamide

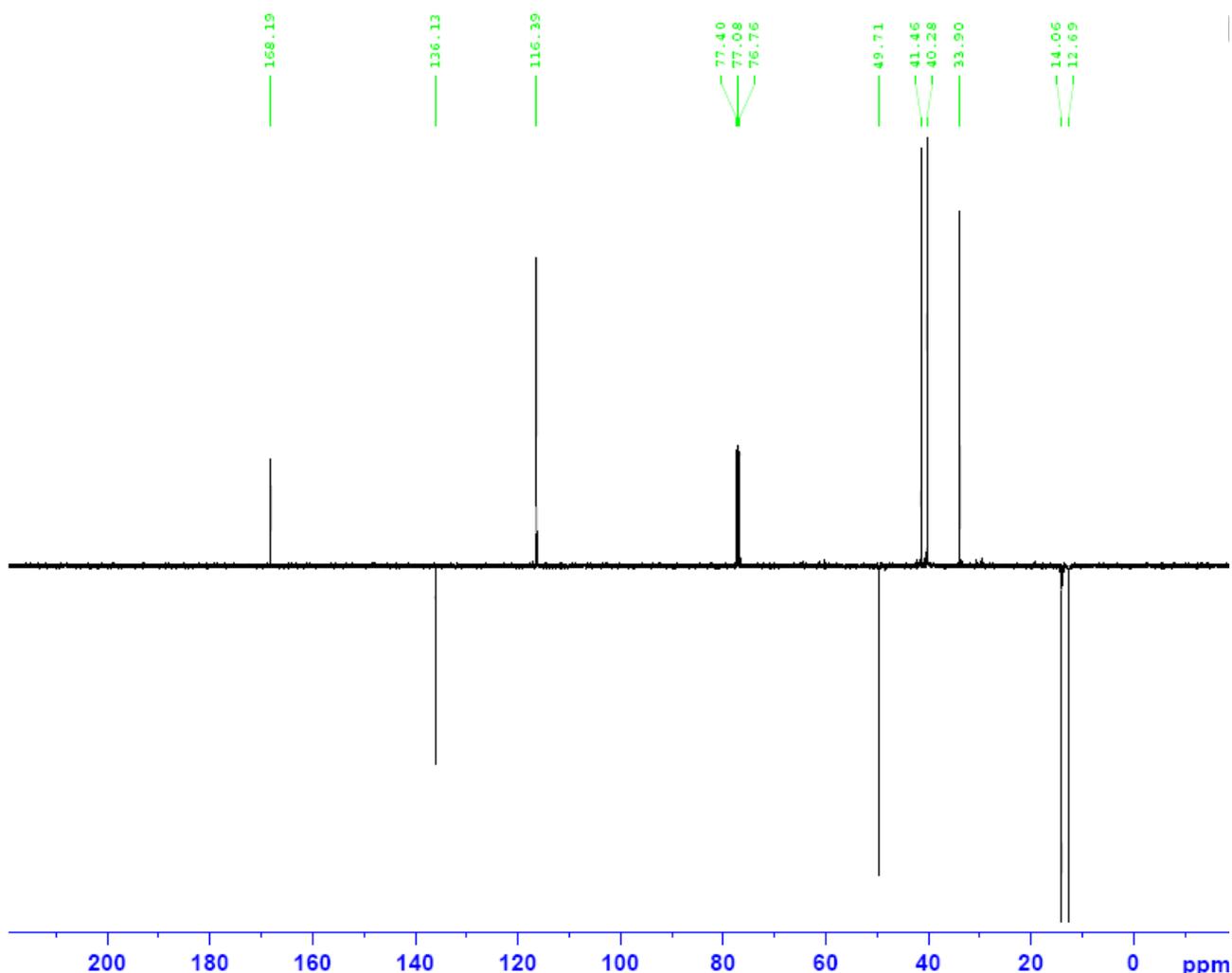


Fig.2.5. Spectre RMN ^{13}C du *N,N,N',N'*-tétraéthyl 2-allylpropyl-1,3-diamide

3. Etape d'hydrosilylation : synthèse du *N,N,N',N'*-tétraéthyl-2-triéthoxysilylpropyl-1,3-propanediamide

La troisième étape est une hydrosilylation d' I_2 avec le triéthoxysilane en utilisant un complexe de Pt (0) comme catalyseur (platine de Karstedt) comme indiqué sur la figure B-5. Le précurseur *N,N,N',N'* tétraéthyl-2 triéthoxysilylpropyl-1,3 propanediamide est alors obtenu après distillation sous pression réduite avec un rendement de 80%.

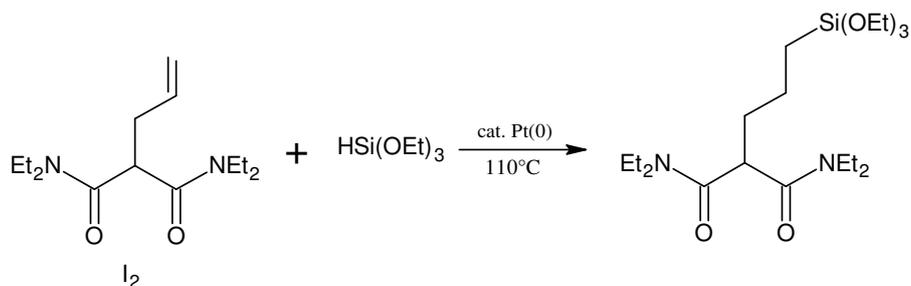


Fig.2.6. Synthèse du précurseur par hydrosilylation de l'intermédiaire I_2 .

Plus précisément, dans un tube scellable équipé d'un barreau aimanté, sont introduits 5,84 g (0,023 mole) du composé I2, 4,71 g (0,0287 mole) de triéthoxysilane et 92mg d'une solution 10,7% de Pt de Karstedt (0,2% par rapport au diamide). Le vide est effectué et le tube est scellé. Il est chauffé à 120 °C pendant 12 heures. Le produit est isolé par distillation.

Le liquide jaune visqueux obtenu a les caractéristiques suivantes :

- $E_{b_{0,01}} = 140\text{ °C}$
- RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm) : 0,64 (CH_3 , 21H, m) ; 1,06 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 2H, t) ; 1,84 (CHCH_2 , 2H, q) ; 3,37 (NCH_2 , 8H, q) ; 3,45 (CH , 2H, t) ; 3,72 (OCH_2 , 6H, q);
- RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm) : 10,3 (CH_2Si) ; 12,6 et 14,0 (NCH_2CH_3) ; 18,2 (OCH_2CH_3) ; 21,7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 32,7 (CHCH_2) ; 40,2 et 41,4 (NCH_2) ; 50,2 (CH) ; 58,2 (OCH_2) ; 168,1 ($\text{C}(\text{O})$)
- IR (CCl_4 , cm^{-1}) : $\nu_{\text{Si-O}} = 1081$ $\nu_{\text{Si-C}} = 1381$ et $\nu_{\text{C}(\text{O})} = 1630$
- Analyse élémentaire : $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$ calculés : C = 57,38%, H = 10,11%, N = 6,69% ; mesurés C = 57,46%, H = 9,98%, N = 6,77%

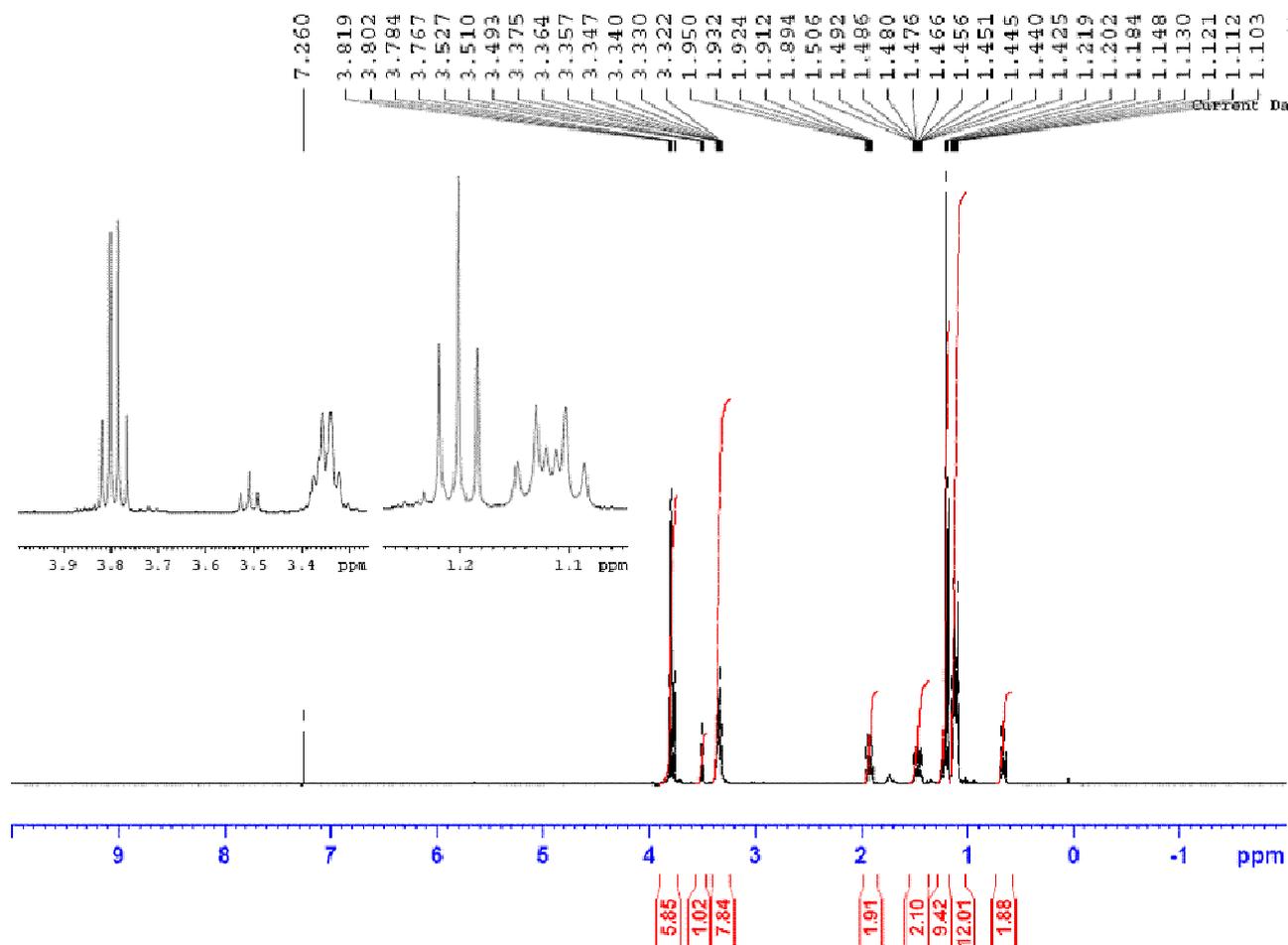


Fig.2.7. Spectre RMN ^1H du N,N,N',N'-tétraéthyl-2-triéthoxysilyl propyl-1,3-propanediamide

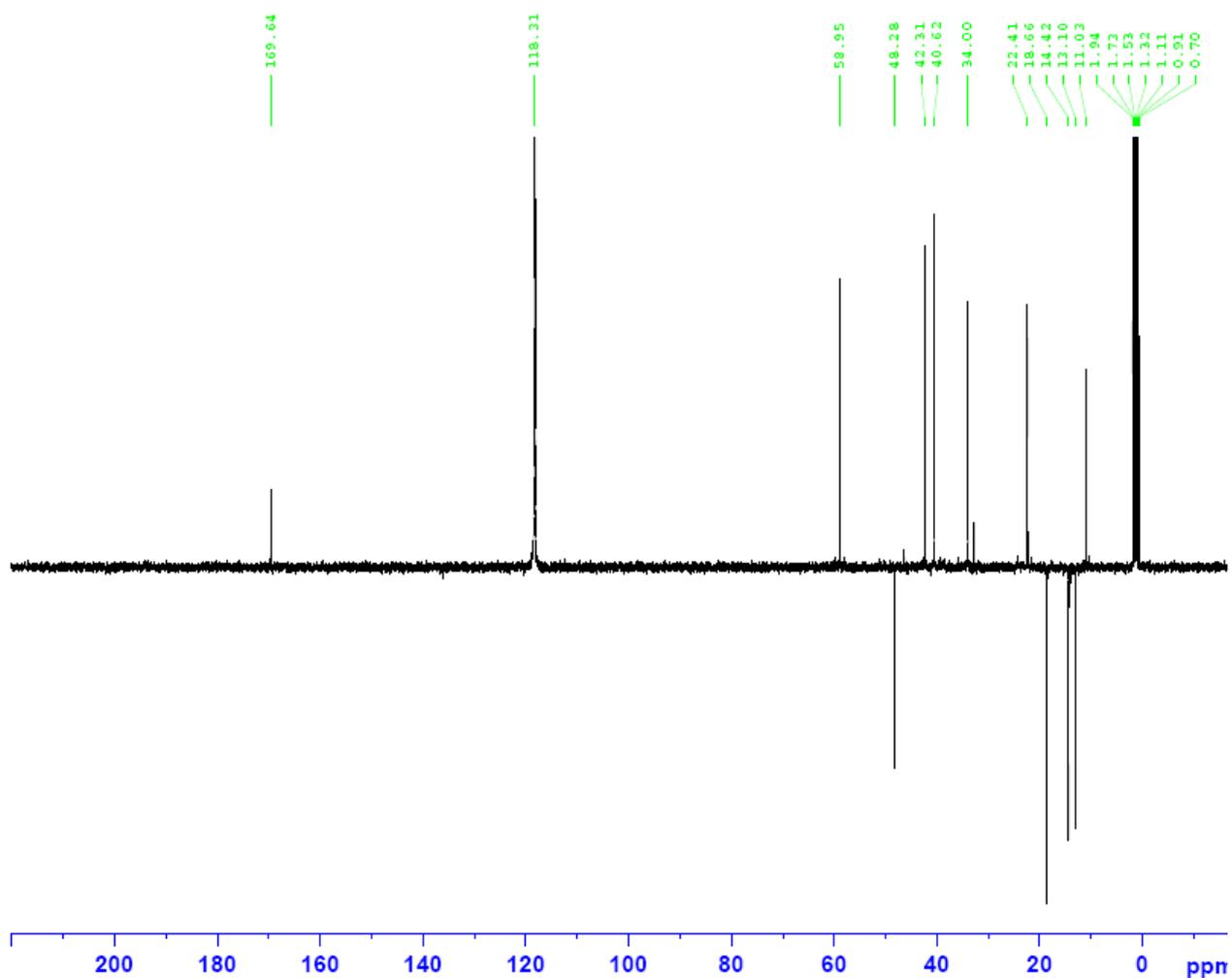


Fig.2.8. Spectre RMN ^{13}C du *N,N,N',N'*-tétraéthyl-2-triéthoxysilyl propyl-1,3-propanediamide

Annexe 3. Mesure de la viscosité des solutions

La rhéologie traite de l'écoulement et de la déformation des fluides sous l'action de contraintes. L'équation d'état détermine les propriétés rhéologiques du fluide et relie la déformation γ à la contrainte de cisaillement τ : $\tau = f(\gamma)$.

1. Descriptif de l'appareil

Les propriétés rhéologiques des solutions ont été étudiées avec un rhéomètre à contrainte imposée de modèle AR 2000 TA Instruments (figure 2-1). Cet appareil offre la possibilité de travailler avec différentes géométries.



Fig.3.1. Rhéomètre AR 2000 TA Instruments.

Les mesures ont été réalisées en géométrie cône/plan (figure 2-2). Le choix du cône (son diamètre, son angle) dépend de la viscosité de l'échantillon. Un cône de petit diamètre et d'angle élevé sera utilisé pour des échantillons visqueux, tandis qu'un cône de grand diamètre et d'angle faible sera choisi pour des échantillons fluides.

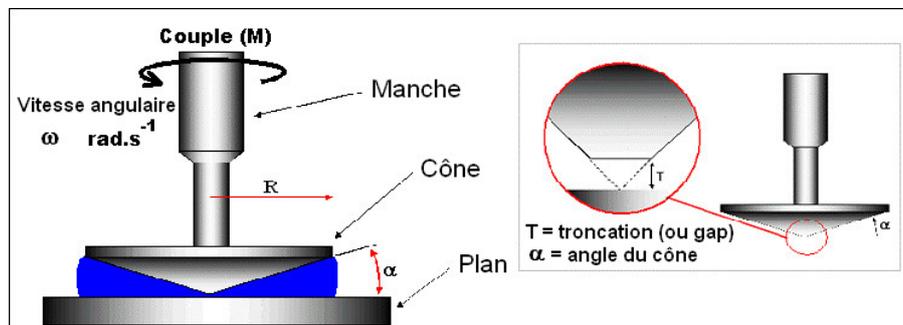


Fig.3.2. Géométrie cône/plan.

Au cours de cette étude, un cône de 40 mm de diamètre, avec un angle de $1^{\circ} 59' 33''$ et un entrefer de $49 \mu\text{m}$ a été utilisé. La solution dont on souhaite mesurer la viscosité remplit alors

l'espace situé entre le plan (fixe) et le cône (mobile). Ce dispositif présente plusieurs avantages, parmi lesquels :

- la vitesse de cisaillement est uniforme sur tout le plan et donc au sein de l'échantillon, ce qui rend le résultat obtenu représentatif de l'échantillon dans son ensemble.
- dans une expérience à contrainte imposée, en réduisant l'angle du cône, il est possible d'atteindre des gradients de vitesse de cisaillement élevés (jusqu'à 1400 s^{-1}).
- une très faible quantité de solution est nécessaire (de l'ordre de 1 mL).

La contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse (qui correspond à la dérivée en fonction du temps de la déformation) pour cette géométrie sont donnés par les équations suivantes :

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (\text{Equation 2-1})$$

$$\dot{\gamma} = \frac{R\omega}{R \tan \alpha} \approx \frac{\omega}{\alpha} \quad (\text{Equation 2-2})$$

où ω est la vitesse angulaire, α l'angle du cône, M le couple appliqué et R le rayon du plan supérieur.

2. Protocole de mesure

Afin de mesurer la viscosité η apparente des solutions, définie en tout point comme le rapport de la contrainte de cisaillement par rapport au gradient de vitesse, des mesures d'écoulement ont été réalisées. Une rampe de contrainte est appliquée au cône entraînant ainsi la solution ; le gradient de vitesse induit est mesuré et permet alors de déterminer la viscosité du fluide.

Le protocole imposé pour les mesures au cours de ces travaux est le suivant :

- rampe de contrainte logarithmique : $\tau = 0,03 \rightarrow 30 \text{ Pa}$,
- température : $T = 20^\circ\text{C}$,
- temps de mesure : 30 s par point,
- 10 points par décade,
- mesure arrêtée si $\dot{\gamma} > 1000 \text{ s}^{-1}$,
- saturation de l'atmosphère en éthanol grâce à l'installation d'un piège à solvant afin d'éviter la gélification de la solution.

On peut ainsi tracer les courbes $\tau = f(\dot{\gamma})$ et $\eta = f(\tau)$ permettant de déterminer la viscosité de la solution, comme le montre la figure 2.3.

On observe que les solutions étudiées au cours de ces travaux ont un comportement Newtonien, c'est-à-dire que leur viscosité est constante, quelle que soit la contrainte imposée. Les valeurs de

viscosité relevée au cours de ces mesures sont reportées dans les différents tableaux présentés dans ce manuscrit.

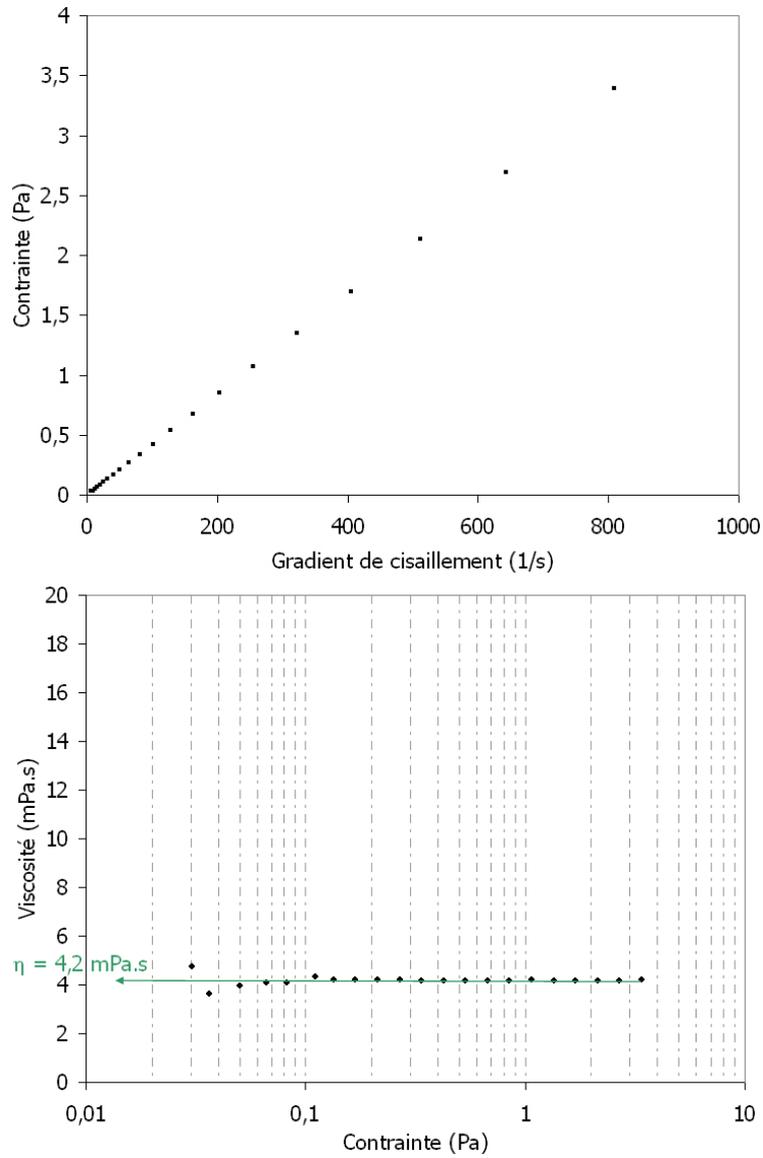


Fig.3.3. Courbes de rhéologie obtenues pour une mesure effectuée sur une solution de formulation $TTf_{0,05}F_{0,006}E_5Et_{20}$ vieillie 48h.

Annexe 4. Mesure de la tension de surface des solutions

1. Définition

Une surface est une interface liquide/vapeur. D'un point de vue thermodynamique, elle peut être considérée comme une discontinuité du matériau à laquelle est associée une enthalpie libre d'excès G . La tension de surface est alors définie comme le travail à fournir pour augmenter cette surface d'une unité d'aire, soit :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (\text{Equation 3-1})$$

où A est l'aire de la surface. La tension de surface γ s'exprime ainsi en J/m^2 ($1 \text{ J/m}^2 = 1 \text{ N/m} = 1000 \text{ dynes/cm}$).

2. Descriptif de l'appareil et méthode de mesure

La tension de surface des solutions a été mesurée grâce à un tensiomètre de modèle DCAT 11 Dataphysics (figure 3.1).

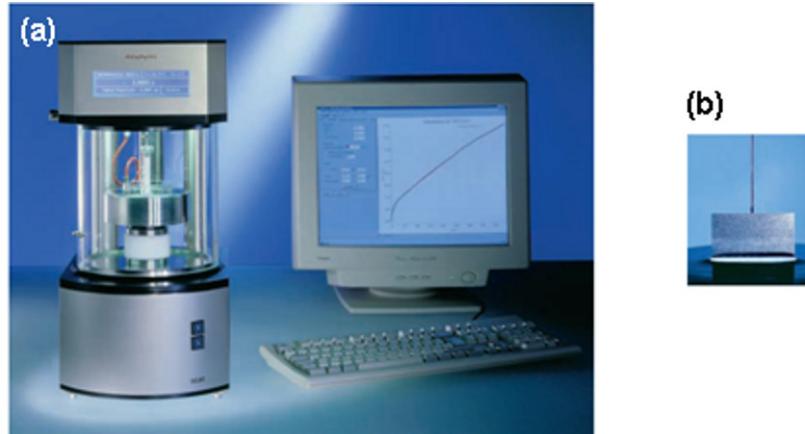


Fig.4.1. Tensiomètre DCAT 11 Dataphysics.

Cet appareil est équipé d'une balance de précision et permet ainsi de mesurer la tension de surface des liquides par différentes techniques ; celle employée au cours de ces travaux est la méthode de la plaque de Wilhelmy. Une fine lame de platine est plongée vers la surface du liquide ; (Fig. 3-1.b) lorsqu'elle entre en contact avec ce dernier, l'appareil note un changement dans les forces qui s'exercent sur la plaque à cause de la contribution de la poussée d'Archimède. Il enregistre alors cette hauteur comme « la profondeur zéro ». La plaque est mouillée jusqu'à une profondeur fixée par l'opérateur pour assurer un mouillage parfait de la lame (angle de contact nul).

Lorsque la plaque est ramenée à la « profondeur zéro », la force est calculée à partir de la variation de masse engendrée par le mouillage de la plaque et mesurée par l'électrobalance (figure 3.2).

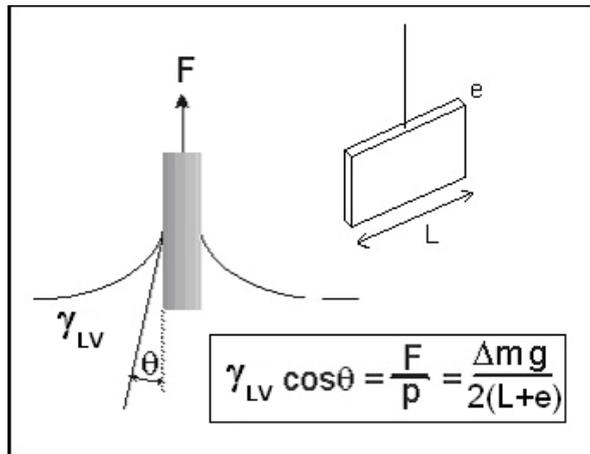


Fig.4.2. Schéma de principe de la méthode de la plaque de Wilhelmy. La lettre p dans la formule correspond au périmètre de la tranche de la lame.

Cette méthode permet d'atteindre une grande précision mais nécessite un angle de mouillage de la solution sur la plaque quasi nul (inférieur à 30°) afin que le calcul reste valable. C'est pourquoi la plaque utilisée est en platine, reconnu pour rendre la plupart des liquides mouillants.

Annexe 5. Résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution

1. Protocole

Les analyses RMN ^{29}Si en phase liquide ont été réalisées avec François Ribot et Marie-Noëlle Rager à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz, à 25 °C dans le cas des solutions contenant du malonamide avec introduction différée ou le TFTS seul et à Jussieu sur un spectromètre Bruker Avance 500 MHz à 25 °C pour les solutions contenant le MPTES et le malonamide en introduction directe.

Le tétraméthylsilane (TMS) a été utilisé comme référence ($\delta = 0$ ppm). Pour les mesures, la solution est placée dans un tube de 10 mm de diamètre, dans lequel on place un second tube de 5 mm qui contient un « solvant de lock » (acétone d6) et la référence (TMS) ; ce mélange permet, avant de lancer la mesure, d'effectuer les réglages d'homogénéité du champ magnétique.

Les solutions analysées par RMN du ^{29}Si en phase liquide ont une concentration en silicium faible ($[\text{Si}] \approx 0,5$ mol/L), il a donc fallu introduire dans la solution à analyser de l'acétylacétonate de chrome III ($\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, noté $\text{Cr}(\text{acac})_3$) à une teneur de 30 mg pour un échantillon de 3 mL de solution, afin de diminuer le temps de relaxation de la solution (le $\text{Cr}(\text{acac})_3$ n'est alors pas entièrement dissout mais cela ne perturbe pas la mesure ultérieure). Dans ces conditions, l'acquisition d'un spectre ne nécessite que 30 minutes d'accumulation (NS = 1600) afin d'obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant, contre 6 heures environ en l'absence de $\text{Cr}(\text{acac})_3$; en effet, le temps D_1 correspondant au délai imposé entre deux acquisitions et devant être cinq fois plus important que le temps de relaxation des espèces présentes en solution, est fixé à 10 s.

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont utilisé un écho de spin basé sur deux impulsions radio fréquence espacées d'un temps mort $\tau = 10$ ms ; la séquence appliquée est du type $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$. Cette pratique a pour but d'éliminer le signal du verre des deux tubes contenant la solution et la référence. Cependant, le signal des espèces Q_4 issues de la condensation du TEOS est très large, il faudrait un meilleur rapport signal/bruit pour pouvoir les exploiter quantitativement. Aussi cette méthode ne constitue qu'une analyse qualitative et non quantitative, puisqu'elle ne tient pas compte de toutes les espèces.

2. Gammes de déplacements chimiques correspondant à chacune des espèces Q_i

L'attribution des gammes de déplacements chimiques (δ en ppm) correspondant à chacune des espèces Q_i se fait en s'appuyant sur les travaux de thèse de L. Delattre²⁰⁹ (TEOS/H₂O/EtOH 1/1/4 et pH=1,6) et V. Gualandris²¹⁰ (TEOS/H₂O/EtOH 1/2/1 et pH=2). Les gammes de déplacements

chimiques (δ en ppm) correspondant à chacune des espèces Q_i sont récapitulées dans le tableau suivant :

Espèces		TEOS/H ₂ O/EtOH 1/1/4	TEOS/H ₂ O/EtOH 1/2/1
Q ₀	Si(OH) ₄	-71,9	-72,0
	Si(OR)(OH) ₃	-74,0	-73,8
	Si(OR) ₂ (OH) ₂	-76,2	-76,0
	Si(OR) ₃ (OH)	-78,6	-78,3
	Si(OR) ₄	-81,5	-81,3
Q ₁	Si(OR)(OH) ₂ (OSi)	-83,6	-83,3
	Si(OR) ₂ (OH)(OSi)	-85,3	-85,6
	Si(OR) ₃ (OSi)	-85,8	-88,2
Q ₂	Si(OR)(OH) ₂ (OSi) ₂ cycl-3	-87,4	-86,8
	Si(OR) ₂ (OSi) ₂ cycl-3	-88,4	-91,0
	Si(OR)(OH)(OSi) ₂ cycl-4	-92,4	-92,3
	Si(OR)(OH)(OSi) ₂ lin.	-93,5	-93,0
	Si(OR) ₂ (OSi) ₂ cycl-4	-94,8	-94,6
	Si(OR) ₂ (OSi) ₂ lin.	-95,8	-95,5
Q ₃	Si(OR)(OSi) ₃ et Si(OH)(OSi) ₃	De -97 à -102	De -98 à -102

Tab.5.1. Attribution des déplacements chimiques (ppm) observés lors de l'hydrolyse-condensation de TEOS

Annexe 6. Analyse structurale monodimensionnelle par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano

1. Principe

La diffraction des rayons X fournit des informations sur la périodicité de la structure d'un matériau. Dans le cas de dépôts mésostructurés, la différence de densité électronique détectée par le faisceau de rayons X provient du réseau inorganique et de l'assemblage micellaire du tensioactif (ou de la porosité après l'élimination de ce dernier). Si les micelles (ou les pores) sont réparties de manière aléatoire dans le dépôt, le faisceau RX est diffusé ; cependant, quand elles présentent une répartition périodique, le faisceau est diffracté lorsqu'il remplit les conditions de Bragg, à savoir $n\lambda = 2d\sin\theta$. Il est ainsi possible d'accéder à la distance entre les plans réticulaires.

Dans la géométrie Bragg-Brentano, le détecteur est un détecteur ponctuel qui ne récupère que les faisceaux diffractés qui se trouvent dans une position 2θ , en considérant θ comme l'angle formé entre le faisceau incident et le plan du film (figure 4-1).

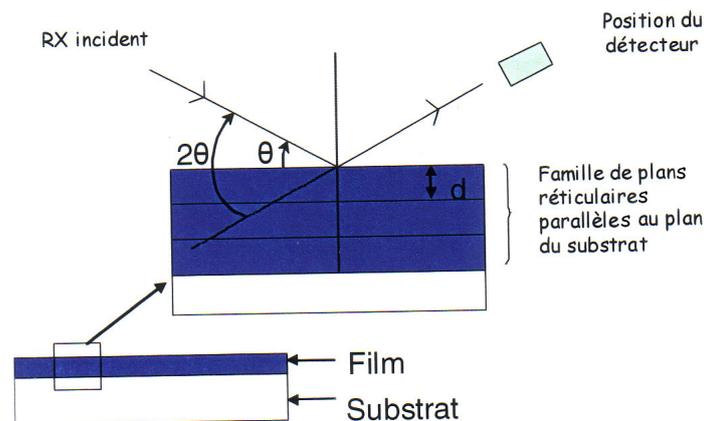


Fig.6.1. Dispositif de diffraction en géométrie Bragg-Brentano²¹¹.

Cette technique est facile et rapide à mettre en œuvre, et permet d'obtenir des informations sur le degré de structuration des dépôts, mais ne renseigne pas sur la nature de la phase organisée. En effet, dans cette configuration, seules les familles de plans réticulaires parallèles au substrat induisent l'apparition d'un pic de diffraction. Or toutes les familles de plans réticulaires ne sont pas obligatoirement en position de diffraction. Ainsi les diagrammes de diffraction envisageables selon la texture d'une structure hexagonale 2D sont représentés à la figure 5.2.

Cependant, les films minces mésoporeux structurés dans une phase hexagonale 2D présentent toujours une texturation avec les plans compacts (10) parallèles au substrat⁶⁹.

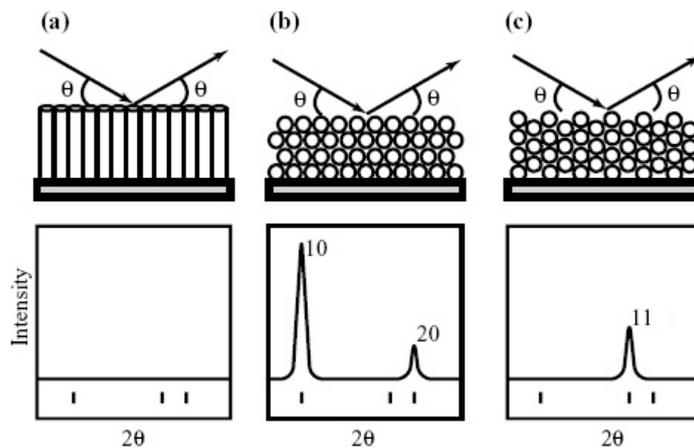


Fig.6.2. Diagrammes de diffraction prévisibles selon l’orientation d’une structure hexagonale 2D P6m. (a) Mésophase avec les canaux orientés perpendiculairement au substrat. (b) Mésophase avec les canaux et le plan (10) orientés parallèlement au substrat. (c) Mésophase avec les canaux et le plan (11) orientés parallèlement au substrat²¹².

Avec un tel dispositif, des pics de diffraction d’intensité proches ne sont pas comparables, et il est alors préférable de comparer leur largeur à mi-hauteur : plus un pic de diffraction est fin, meilleure sera la structuration au sein du dépôt.

Néanmoins, ce type de diagramme permet, si les pics peuvent être indexés dans une structure donnée par le biais d’une autre technique d’investigation, d’obtenir assez précisément les paramètres moyens de la structure formée grâce à la position angulaire des pics de diffraction.

2. Conditions expérimentales utilisées

Toutes les analyses de DRX ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMC – Paris VI Collège de France) sur un diffractomètre de modèle D8 (Bruker) en utilisant une longueur d’onde $\lambda = 0,154$ nm, correspondant à la raie $K\alpha$ du cuivre (Fig. 4-3).



Fig.6.3. Diffractomètre D8 (Bruker).

Compte tenu de la périodicité des structures observées pour des matériaux mésoporeux, les diagrammes ont par ailleurs été réalisés en incidence rasante, c'est-à-dire pour des angles très faibles, à savoir entre $0,5^\circ$ et $4,0^\circ$ dans notre cas. Dans tous les cas, l'incrémentation au cours des mesures était fixée à $0,01^\circ$.

Annexe 7. Analyse structurale bidimensionnelle par diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS)

1. Principe

Cette technique travaillant en réflexion sur l'échantillon a été initialement développée afin d'étudier la taille, la forme ainsi que la distribution de petits agrégats dans un film mince^{235,236}. En effet, elle présente plusieurs avantages pour ce type de système par rapport à une caractérisation en transmission, parmi lesquelles :

- l'augmentation importante du faisceau de rayons X dans la couche,
- la possibilité d'explorer soit la surface ou bien toute l'épaisseur de la couche, uniquement en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau.

Ainsi, le faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon sous une incidence rasante α (de l'ordre de $0,5^\circ$ dans le cas de la silice), c'est-à-dire légèrement supérieur à l'angle critique α_c qui correspond à l'angle au-dessous duquel il y a réflexion totale du faisceau incident (Fig. 6.1).

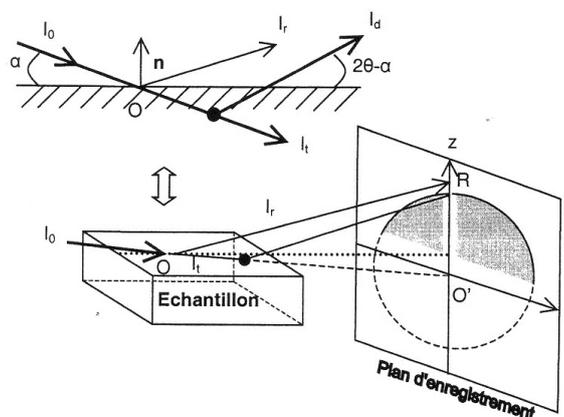


Fig.7.1. Principe du GISAXS.

Dans cette configuration, le faisceau transmis se propage à l'intérieur de la couche ; son intensité est alors supérieure à celle du faisceau réfléchi. Puis, lorsqu'il rencontre une entité possédant un contraste électronique avec la matrice (comme c'est le cas des micelles de tensioactif ou des pores si ce dernier a été éliminé), le faisceau est diffusé. Si le contraste est reproduit périodiquement et qu'on se trouve dans les conditions de Bragg, on peut obtenir un pic de diffraction. Enfin, un détecteur bidimensionnel, placé perpendiculairement au faisceau de rayons X, enregistre les projections du réseau réciproque associées aux différents domaines qui diffractent ou diffusent dans la couche. Cependant, seule la moitié supérieure de la figure de diffusion est accessible du fait de l'absorption du substrat. De plus, un puits est placé selon l'axe z avant le détecteur de manière à récupérer le faisceau

direct (position O') et la réflexion directe. En effet, ces deux faisceaux sont extrêmement intenses et risquent d'endommager la caméra CCD (*Charged-Coupled Device*) qui sert de détecteur, si aucune précaution n'est prise.

Enfin, le cliché de GISAXS obtenu donne des informations sur la texturation des dépôts. En effet, si les couches ne sont pas du tout texturées, on obtient uniquement des anneaux de diffusion sur le cliché, comme dans le cas d'une poudre ; par contre, si les couches sont texturées, on observe des taches de Bragg qu'il faut indexer pour remonter à la structure cristallographique et à son orientation.

2. Montage utilisé

Toutes les expériences de caractérisation de l'organisation structurale bidimensionnelle par GISAXS ont été réalisées au LCMC au Collège de France.

Le montage utilisé est un Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering GISAXS-Rigaku

S-Max 3000 équipé avec une source microfocalisée de 0.154 nm et un détecteur bidimensionnel de type Gabriel placé à 1480 nm de l'échantillon (Fig. 6.2).



Fig.7.2. : GISAXS-Rigaku S-Max 3000

Annexe 8. Préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'observer et de déterminer la structure locale d'une partie amincie du dépôt (figure 7-1). Dans notre cas, **il s'agit de la section transverse de microplots, permettant de visualiser l'évolution de la structuration dans l'épaisseur du dépôt, et de déterminer ainsi localement les différentes structures observées.**

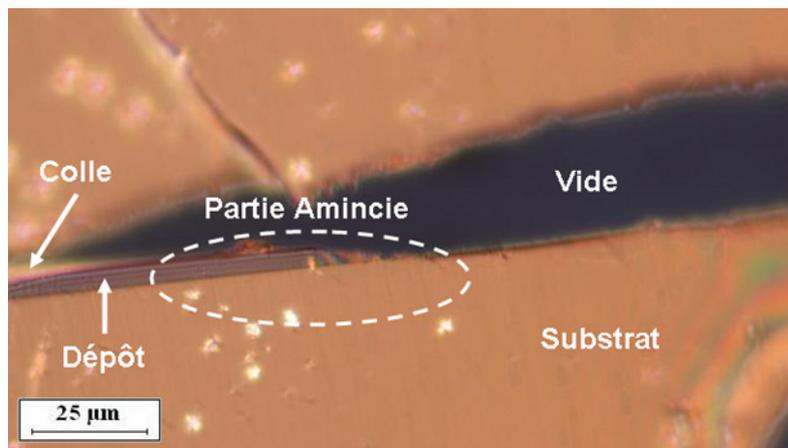


Fig.8.1. Micrographie optique d'une section transverse d'un microplot réalisé par impression jet d'encre, préparée en vue d'une observation en MET.

Afin de parvenir au résultat visible sur la figure 7.1, plusieurs étapes sont nécessaires ; elles sont décrites à la figure 7.2.

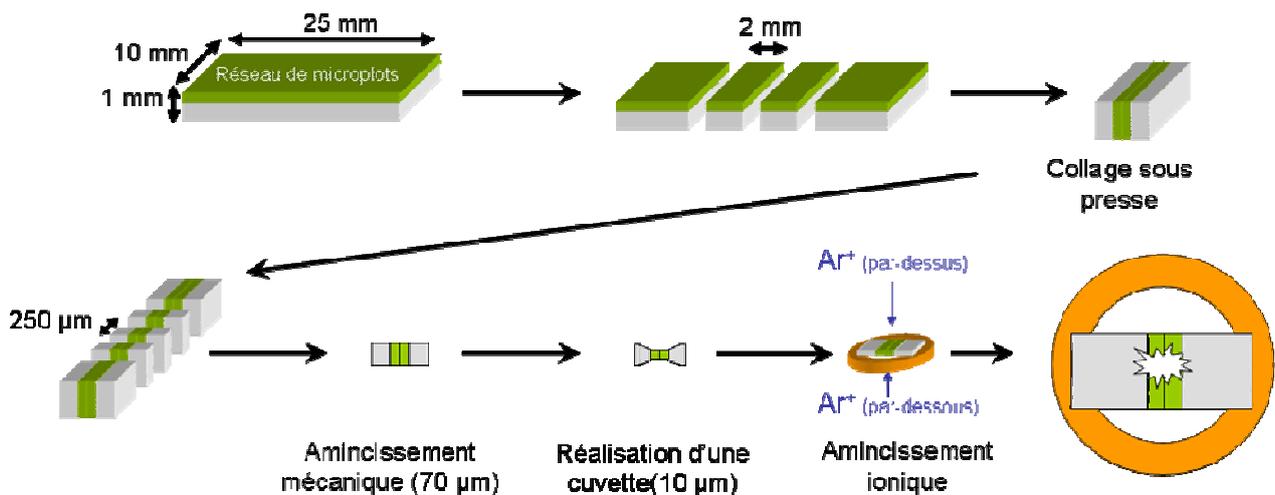


Fig.8.2. Préparation d'une lame mince pour observer les microplots en section transverse.

Dans un premier temps, les rectangles de $10 \times 2 \text{ mm}^2$ sont découpés, grâce à un fil diamanté, dans un wafer de silicium recouvert d'un réseau de microplots. On colle ensuite, en regard, les deux faces possédant les microplots avec de la colle époxy (durcisseur + résine). Ce « sandwich », une

fois collé (1/2 heure à 130°C) est alors découpé en tranches de 250 µm, puis chaque tranche est amincie mécaniquement grâce à un disque diamanté jusqu'à atteindre une épaisseur de 70 µm. Une cuvette est alors réalisée au centre de la lame, laissant une épaisseur d'environ 10 µm. Enfin, par bombardement d'ions argons accélérés sous une différence de potentiel (D.D.P.) de 5 kV, on obtient un trou au bord duquel l'échantillon est suffisamment mince pour être observé en transmission.

La préparation des échantillons pour la microscopie en transmission a été réalisée par Bernard Soulestin au SPCTS, tandis que les observations ont été réalisées avec Dominique Jalabert sur un microscope haute résolution à l'Université d'Orléans, au Centre de Microscopie Electronique (CME).

Annexe 9. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) sur les réseaux de microplots fonctionnalisés

Les analyses par résonance magnétique nucléaire ont été réalisées avec Sylvian Cadars au Laboratoire Condition Extrême et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) à Orléans sur un spectroscope Bruker Avance III 750 MHz en rotation haute vitesse dans le cadre d'une demande d'accès aux Très Grandes Infrastructures de Recherche : RMN à Très Hauts Champs.

Les échantillons analysés correspondent à une poudre obtenue en grattant cinq wafers de silicium (15 cm de diamètre) entièrement recouverts de microplots de 25 couches réalisés à partir des formulations fonctionnalisées ou non ($\text{TTf}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$, $\text{TTf}_{0,05}\text{M}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$, $\text{TTf}_{0,05}\text{Mal}_{0,05}\text{F}_{0,006}\text{E}_5\text{Et}_{20}$ ($t_{\text{Mal}} = 0$)) vieilles 48h soit environ 90 mg par échantillon.

Toutes les expériences de RMN ont été conduites à 17,6 T, sur un spectromètre AVANCE III 750, avec des fréquences de résonance du ^1H et ^{19}F de 750,13, 705,75 MHz, respectivement, avec une sonde 1,3 mm triple résonance (fréquence de rotation à l'angle magique jusqu'à 64 kHz), excepté pour l'expérience d'écho de Hahn ^1H de l'échantillon fonctionnalisé avec le malonamide qui a été réalisé sur une sonde de 2,5 mm triple résonance (fréquence de rotation à l'angle magique jusqu'à 35 kHz)

Les expériences d'écho de Hahn ^1H ont été conduites à la fréquence MAS de 64 kHz MAS (excepté pour l'échantillon fonctionnalisé avec le malonamide conduite à la fréquence MAS de 32 kHz MAS), un temps de recyclage de 4 s, et un temps de demi-écho de 2 périodes de rotation (62,5 μs) pour éliminer le signal de fond (dû à la sonde et/ou au rotor).

Les expériences d'écho de Hahn ^{19}F ont été réalisées à 35 kHz MAS, avec des temps de demi-écho τ variables : de 1 période de rotation, soit 28,6 μs pour obtenir des spectres quantitatifs, et jusqu'à 140 périodes (4 ms) de rotation pour éliminer sélectivement des composantes déphasant rapidement sous l'effet par exemples des couplages dipolaires (typiquement les environnements les plus rigides). Des impulsions avec une fréquence de nutation de 100 kHz ont été utilisées. Des spectres quantitatifs peuvent être obtenus sur tous les échantillons avec des temps de recyclage de 4 s. Le nombre de « scans » utilisés varie de 16 à 64 en fonction du temps de demi-écho utilisé. Dans tous les cas, des expériences à différentes vitesses de rotation à l'angle magique ont été réalisées pour distinguer clairement les bandes de rotation (indiquées par des étoiles sur les spectres) des pics isotropes. Tous les déplacements chimiques ^{19}F sont référencés par rapport à CFCl_3 en utilisant la fluoro-acétophénone comme référence secondaire (-107,0 ppm par rapport à CFCl_3)

Les calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de paramètres RMN ont été effectués grâce au logiciel Gaussian 03¹⁹⁶, au centre de calcul CRIHAN (<http://www.crihan.fr>, allocation No. 2009008) avec une fonctionnelle hybride B3-LYP.^{213 214} Dans tous les cas, les molécules modèles considérées (en phase gaz) pour le calcul RMN correspondent à la fonction greffée terminée par un groupement -O-Si(OH)₄, construites « manuellement » grâce au logiciel Molden²¹⁵, puis relaxées avec Gaussian 03.

Annexe 10. Analyse par spectrométrie d'émission par plasma induit (ICP-AES)

1. Principe de la méthode

La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon d'une température d'environ 6000°C sous forme nébulisée grâce à une torche. Lorsque les atomes ionisés retournent à leur état fondamental, ils émettent un photon dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément d'origine.

Le passage de la solution dans la zone la plus chaude du plasma permet d'exciter les électrons des couches périphériques des éléments contenus dans la solution. Lorsque ceux-ci sortent de la zone chaude et réintègrent leur état fondamental, ils émettent un photon dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément. Cette longueur d'onde est ensuite identifiée grâce à un capteur CDD et des courbes d'étalonnages préétablies.

2. Appareillage utilisé

Afin de doser la quantité de cations présents dans le surnageant après les imprégnations des échantillons avec les solutions d' Au^{3+} et de Eu^{3+} , des analyses par spectrométrie d'émission ont été réalisées à l'ENSCI par Sandra Blanchet sur un appareil de référence IRIS, de la société Thermo Jarrell (Fig. 11.1). Les longueurs d'ondes détectées sont de 242,7 nm pour l'élément or et de 412,9 nm pour l'euporium.



Fig.10.1. Spectromètre d'émission par plasma induit IRIS de Thermo Jarrell

Annexe 11. Techniques envisagées pour la caractérisation de la porosité des microplots de silice mésoporeuse

Différentes techniques ont été envisagées pour caractériser la porosité des microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisée ou non. Ci-dessous sont présentés le principe de ces techniques mais aussi leur limitation par rapport à nos dépôts qui ont une configuration et une géométrie bien particulière qui n'ont pas permis pour le moment de caractériser cette porosité en terme de volume poreux, de surface spécifique et d'accessibilité des pores..

1. Isotherme d'adsorption-désorption

a) Principe

Les méthodes basées sur l'adsorption de gaz sont couramment appliquées pour étudier les matériaux poreux. On appelle isotherme d'adsorption la courbe caractérisant la quantité de gaz physisorbé dans le volume poreux en fonction de la proportion de gaz présent dans l'air ambiant.

La quantité P/P_0 , est cyclée entre 0 et 100%, donnant lieu à différents types d'isothermes d'adsorption selon la texture poreuse du matériau adsorbant, et de la nature des interactions adsorbant-adsorbat. L'IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) a proposé une classification de ces isothermes en six catégories représentées à la figure 13-1.

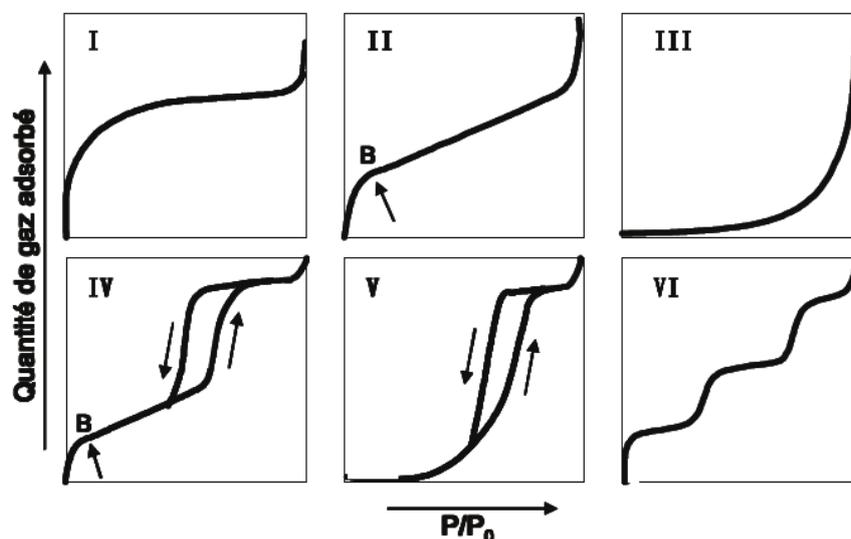


Fig.11.1. Classification IUPAC des isothermes de physisorption.

L'isotherme de type I est obtenue dans le cas des adsorbants contenant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus faibles que leur taille est petite. Elle est caractérisée par un plateau horizontal traduisant la saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de pression lorsque les micropores sont remplis.

L'isotherme de type II caractérise les matériaux non poreux et macroporeux à la surface desquels, une fois la première monocouche adsorbée en B, la couche s'épaissit progressivement. On parle d'adsorption multi moléculaire en surface.

L'isotherme de type III correspond aux mêmes matériaux mais dans le cas où il ne se forme pas de monocouche initiale. Ce type de courbure aux faibles pressions est en effet observée lorsque l'interaction adsorbant/adsorbable sont faibles, comme dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption de type IV, est celle rencontrée dans le cas des matériaux mésoporeux. Aux faibles pressions elle est semblable à l'isotherme de type II, caractéristique d'une adsorption multimoléculaire à la surface des mésopores. Pour les pressions plus élevées, un palier de saturation dont la longueur est très variable traduit l'adsorption brutale par condensation capillaire. La désorption à ce stade n'est pas parfaitement réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

L'isotherme de type V diffère de celle de type IV aux faibles pressions, indiquant l'adsorption d'un matériau mésoporeux par un adsorbant interagissant faiblement avec l'adsorbat.

Enfin, l'isotherme de type VI, dite à marches, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes, recouvertes l'une après l'autre par les couches adsorbées.

Les isothermes d'adsorption ont donc été très largement exploitées pour l'analyse de la structure poreuse des matériaux. L'isotherme de type IV, caractéristique de l'adsorption des matériaux mésoporeux, peut être divisée en deux parties : (i) le domaine des basses pressions : de 0 à quelques dixièmes de la pression de vapeur saturante. Il correspond dans un premier temps au remplissage des micropores. Le point B présenté à la figure 13-1, est identifié par Brunauer Emmett et Teller comme la fin du recouvrement de la surface de l'adsorbant par une couche monomoléculaire. L'augmentation linéaire qui succède à ce point traduit l'augmentation progressive de l'épaisseur de cette couche désormais multimoléculaire. Le domaine aux hautes pressions (ii), est constitué d'une brusque variation de la quantité adsorbée, associée à la condensation capillaire du fluide dans les mésopores. Quand la pression du gaz atteint la pression de vapeur saturante, le gaz se liquéfie et la quantité adsorbée tend vers l'infini.

De nombreuses théories, généralement basées sur une mesure volumétrique des isothermes, ont été développées pour atteindre ces données essentielles des structures poreuses. La distribution de taille des pores est déduite du phénomène de condensation capillaire exploitable sur les isothermes de type IV, par application de l'équation de Kelvin.

En pratique, l'exploitation de la branche de désorption de l'hystérésis est souvent privilégiée. Il a par exemple été montré que l'adsorption qui correspond à une interface gaz liquide cylindrique, peut persister, de manière métastable au delà de la pression de coexistence. La

désorption est supposée quant à elle, se produire à l'équilibre thermodynamique. Usuellement, la méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Hallenda, souvent appelée BJH. Elle considère que l'adsorption multimoléculaire dans les mésopores se produit comme sur un surface plane, et que la loi de Kelvin s'applique dans les mésopores. La méthode BJH est une méthode de calcul complète de la distribution de taille des pores à partir de la branche de désorption de l'isotherme.

Les résultats déduits des isothermes dépendront essentiellement de la quantité physique mesurée pour caractériser l'adsorption de gaz à chaque pression.

b) Application aux microplots de silice mésoporeuse

La technique conventionnelle volumétrique d'adsorption-désorption d'azote ou d'argon à 77K est difficilement applicable aux microplots du fait de la très faible quantité de matériau poreux disponible. Dans le meilleur des cas, il serait nécessaire de réaliser une cellule sur mesure pouvant accueillir une cinquantaine d'échantillons afin d'avoir une surface poreuse suffisante à la mesure.

2. Mesure SAW

a) Principe

Il est ainsi nécessaire de caractériser la porosité des dépôts en terme d'accessibilité, de distribution en taille des pores et de volume poreux.

La méthode de détermination des isothermes de sorption par propagation d'ondes acoustiques de surface permet de caractériser la porosité d'un matériau mésoporeux en ne nécessitant qu'une faible surface de dépôts.

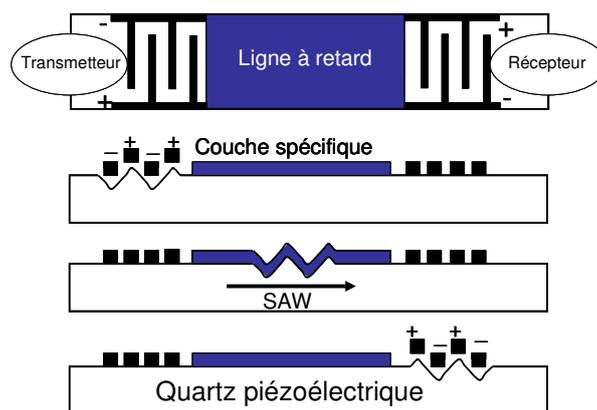


Fig.11.2. Schéma de principe d'un capteur à ondes acoustiques de surface.

Ces transducteurs sont basés sur la propagation des ondes acoustiques de surface (SAW : Surface Acoustic Wave) de type ondes de Rayleigh. Ces ondes sont produites et détectées sur un matériau piézoélectrique (substrat de quartz). L'absorption sélective d'un gaz dans un matériau

spécifique déposé à la surface du cristal modifie la masse et, par conséquent, les caractéristiques de propagation des ondes acoustiques superficielles (fréquence d'oscillation).

Un exemple de dispositif est représenté sur la figure 13-2. Il comprend un émetteur et un récepteur d'ondes acoustiques de surface situés de part et d'autre d'une couche de matériau spécifique à caractériser. La fréquence d'oscillation est de plusieurs centaines de MHz et la sensibilité d'un tel dispositif est de l'ordre de la centaine de pg.cm^{-2} .

Mesure des isothermes d'adsorption et de désorption.

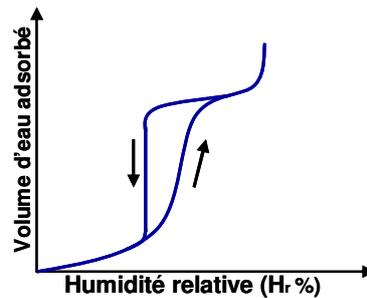


Fig.11.3. Courbe isotherme d'adsorption et de désorption pour un matériau mésoporeux

La technique consiste à contrôler les changements de fréquence d'une onde acoustique de surface se propageant dans la couche. Le dispositif est placé dans une enceinte dans laquelle la pression partielle de vapeur d'eau varie en adsorption puis en désorption. Pour chaque humidité relative (Hr%), la quantité d'eau adsorbée à la surface varie et l'onde acoustique de surface est modifiée en fonction de la masse de vapeur d'eau adsorbée. La quantité de vapeur d'eau adsorbée par unité de surface est calculée à partir de la variation de fréquence de l'onde acoustique de surface et reportée en fonction de la pression partielle. L'évolution du volume d'eau adsorbé en fonction de l'humidité est utilisée pour calculer le volume poreux ou la distribution en taille des pores.

En effet, à chaque humidité relative correspond une taille de pores (équation de Kelvin). Il est par conséquent possible de tracer l'évolution du volume d'eau adsorbée en fonction de la taille des pores. En dérivant cette courbe, on obtient la distribution en taille des pores.

Les cycles d'adsorption et de désorption, permettent de mettre en évidence des rétrécissements locaux des pores qui gêne la désorption et se manifeste par une hystérèse. Cette dernière caractérise la morphologie de la porosité des dépôts.

b) Application aux microplots de silice mésoporeuse

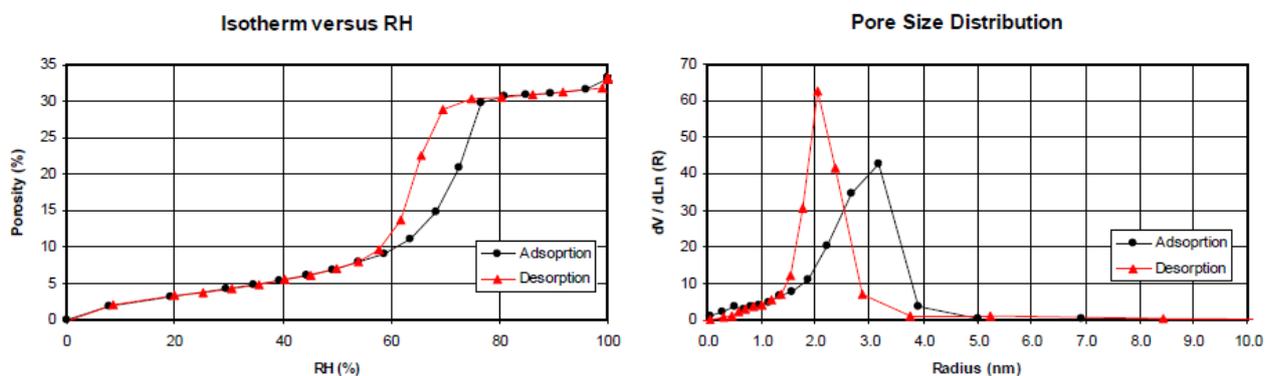
Cette technique a été mise en œuvre au laboratoire IMS de Bordeaux sur les réseaux de microplots. Mais l'adsorption d'eau ne fut pas probante dans notre cas puisque les microplots sont hydrophobes (présence de TFTS) et le matériau s'est donc comporté comme un massif non poreux.

Il faudrait donc envisagé l'adsorption d'un autre solvant avec toutes les précautions qui s'avèrent nécessaires dans le cas de pressions partielles élevées (inflammabilité, explosivité, etc.).

3. Ellipso-porosimétrie

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique éprouvée et reconnue pour la caractérisation des couches minces (notamment pour la détermination de leur épaisseur et indices de réfraction). Pour permettre l'étude de couches minces poreuses, ont été couplés un spectroscope ellipsométrique à un système d'adsorption. La quantité adsorbée est obtenue par changement des propriétés optiques (indices de réfraction) du matériau. La précision de la mesure reste alors excellente même pour des quantités de matière très faible ; des couches d'une épaisseur aussi faible que 10 nm peuvent alors être caractérisées, ce qui combiné à la taille du faisceau optique (environ 1mm²). Ce dispositif permet une caractérisation non destructive et directe des couches minces quel que soit le substrat utilisé pour le dépôt.

Ce porosimètre ellipsométrique mesure l'évolution des propriétés optiques et de l'épaisseur d'un matériau poreux au cours d'un cycle où la pression partielle au voisinage de l'échantillon est progressivement augmentée puis diminuée. Un cycle d'adsorption/désorption est réalisé sur l'échantillon en effectuant une augmentation progressive de la pression partielle de 0 à 100% puis une diminution progressive jusqu'à $p/p_0=0$.



Société SOPRA

Fig.11.4. Exemple de résultats obtenus par porosimétrie ellipso-métrique

L'isotherme en indice traduite en une isotherme d'adsorption « classique » (figure 13-4). Cette isotherme d'adsorption est ensuite analysée pour obtenir des informations sur la porosité des couches : volume poreux, distribution en taille de pores (PSD) déterminée à partir de l'équation de Kelvin.

b) Application aux microplots de silice mésoporeuse

L'application de cette technique au réseau de microplots de silice mésoporeuse est difficilement envisageable. En effet, les réseaux de microplots sont sous forme de dôme ce qui pose des problèmes pour une mesure optique de l'indice de réfraction de la couche qui n'est pas d'égale épaisseur ni même continue. Cette technique fonctionnerait si le faisceau était suffisamment focalisé (10 μm^2 par exemple) ce qui permettrait de faire une mesure sur un unique microplot.

4. Thermoporosimétrie

a) Principe

Les liquides confinés voient leur température de changement de phase notablement abaissée par rapport à l'état libre. Cet abaissement de température ΔT mesuré par DSC est relié à différents paramètres caractéristiques du système et notamment au rayon de courbure du liquide à l'interface avec le milieu confinant. Dans le cas le plus simple ce rayon de courbure est assimilable au rayon du pore dans lequel le liquide est confiné. Ainsi l'étude des transitions thermiques de solvants en milieu confiné fournit en principe un outil d'étude de la géométrie du milieu exerçant le confinement. Dans le cas de milieux poreux rigides, cette technique appelée thermoporosimétrie, permet de mesurer la distribution de taille de pore ainsi que le volume poreux total. Ces dernières années ont été développés des matériaux modèles permettant d'étalonner la technique avec de très nombreux solvants, cet étalonnage étant auparavant le principal écueil expliquant l'utilisation relativement limitée de la thermoporosimétrie. Cette technique peut être un outil d'étude pour les gels organiques et hybrides organiques/inorganiques. Elle peut dans ce cas précis fournir des informations quant à l'organisation du réseau à la fois sur la composante minérale et sur la composante organique.

b) Application aux microplots de silice mésoporeuse

Cette technique appliquée aux matériaux mésoporeux est en cours de développement. Notre matériau étant très complexe (TFTS et autre fonction), il sera difficile de dissocier la contribution du tensioactif des autres parties organiques. Lorsqu'elle aura atteint la maturité suffisante, cette technique sera aisément applicable à nos matériaux.

Annexe 12. Etude par spectroscopie infrarouge de la tenue des groupements thiols aux traitements thermiques

Le but de cette étude est de vérifier l'intégrité des groupements thiols après un traitement thermique à 130°C température habituelle de consolidation des réseaux de microplots de silice mésoporeuse, mais aussi à 240°C température permettant une libération de la mésoporosité (élimination du tensioactif) par calcination.

Pour cela, des analyses par spectroscopie par infrarouge en transmission, ont été réalisées (Fig.12.1) sur des pastilles de KBr (100mg) mélangé à 10 mg de films purs de MPTES traités à différentes températures (30, 130 et 240 °C pendant 4h). Les films purs de MPTES ont été réalisés par trempage-retrait de découpe de wafer de silicium dans une solution dont la formule est la suivante : MPTES/EtOH/Eau : 1/20/5.

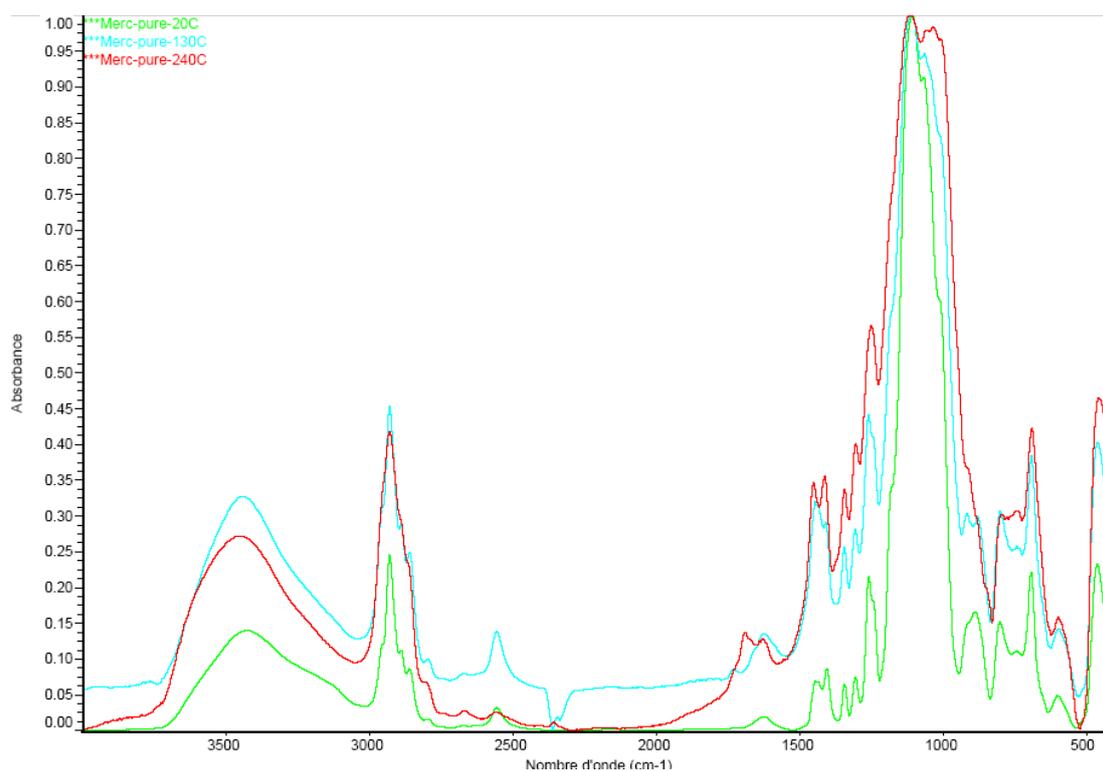


Fig.12.1. Spectre IR en transmission de pastilles de KBr contenant de poudre de film pur de 3-mercaptopropyltriéthoxysilane traité à différentes températures (courbe verte 20 °C, bleue 130 °C et rouge 240 °C).

Les spectres obtenus montrent que pour toutes les températures le pic à 2500 cm⁻¹ caractéristique de la fonction thiol est présent quel que soit la température de traitement thermique, néanmoins ce pic à peu d'intensité par rapport à ceux de la silice, il est donc difficilement envisageable de détecter

ce pic caractéristique sur les microplots puisque le MPTES n'est ajouté qu'à une teneur de 5% molaire, ce que montre la figure 12.2

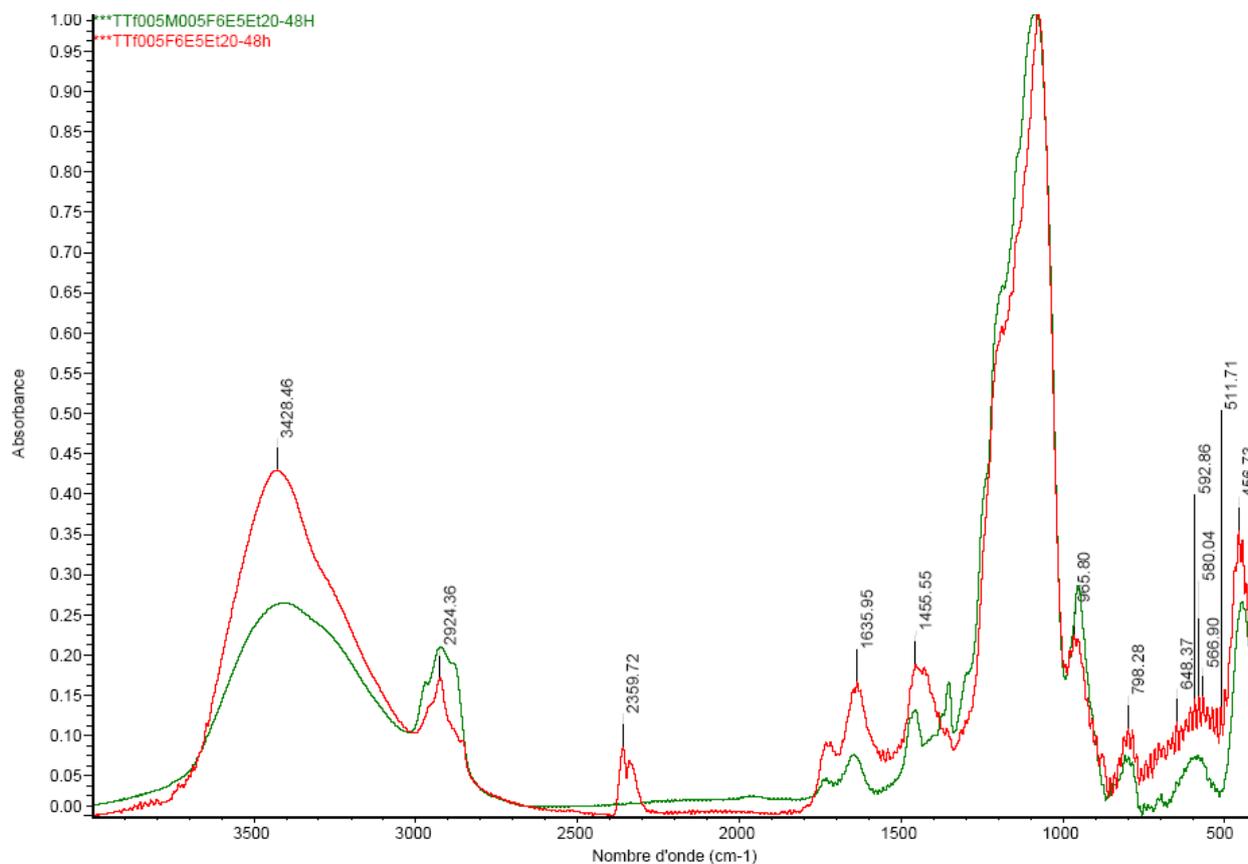


Fig.12.2. Spectre infrarouge en transmission de pastilles de KBr contenant de la poudre de microplots traités à 130 °C réalisés avec le système de base (courbe rouge) et le système fonctionnalisé avec 5% molaire de MPTES (courbe verte)

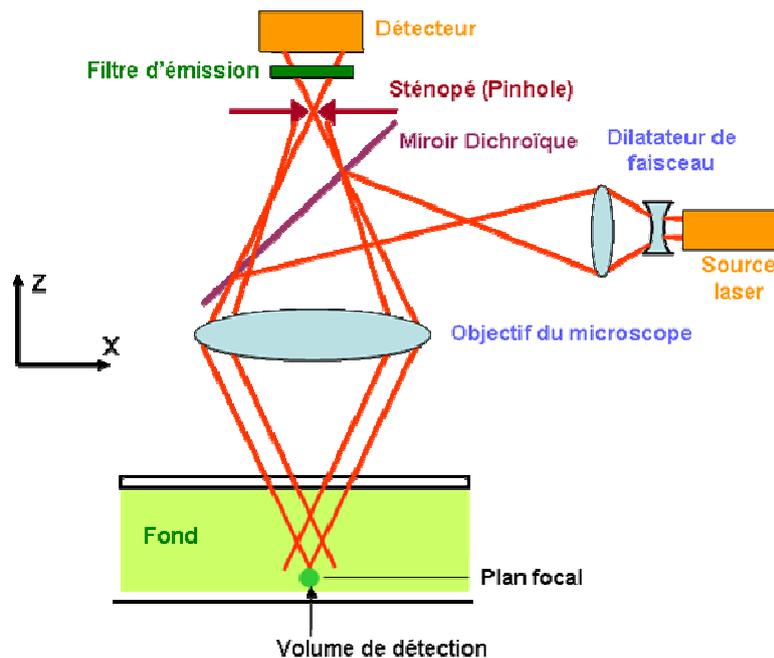
En effet, il est impossible de détecter sur la figure 12.2 le pic à 2550 cm⁻¹ caractéristique de la fonction thiol. Il est donc impossible de conclure sur la tenue au traitement thermique de la fonction thiol.

Annexe 13. Microscopie confocale

1. Principe

L'inconvénient majeur de la microscopie à fluorescence conventionnelle est une perte de résolution due à l'émission de fluorescence défocalisée qui se superpose à l'image du plan focal. La microscopie confocale permet de palier ces inconvénients puisque son principe est de pratiquer des coupes optiques virtuelles dans l'objet observé et de n'enregistrer que l'image de la fluorescence émise dans le plan.

La surface est éclairée non pas par un faisceau de lumière blanche mais par un rayon laser concentré par une lentille qui balaie la surface en positionnant un sténopé (pinhole en anglais) devant le détecteur, dans un plan focal conjugué au plan focal de l'objectif (plans confocaux). De cette manière, seuls les photons du plan focal passent le sténopé et participent à la formation de l'image (Fig. 9.1)



Source Carl Zeiss®

Fig.13.1. Principe de fonctionnement du microscope confocal à balayage laser.

2. Matériel utilisé

Les observations en fluorescence par microscopie confocale ont été réalisées avec Claire Carrion de la plateforme Cytométrie, Imagerie et Mathématiques de l'université de Limoges qui dispose d'un microscope confocal Zeiss LSM 510 META (Fig. 9.2).

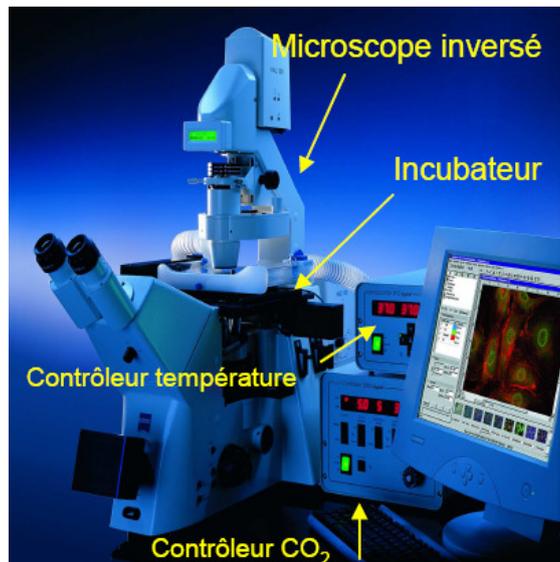


Fig.13.2. Microscope Confocal Zeiss LSM 510 META

Ce microscope dispose de 4 lignes laser permettant l'excitation selon 7 longueurs d'onde différentes :

Diode laser : 405 nm

Argon : 453, 477, 488, 514 nm

Hélium / Néon : 543 nm

Hélium / Néon : 633 nm

Il dispose de 4 objectifs : $\times 10$ (air), $\times 40$ (huile), $\times 63$ (huile), $\times 100$ (huile).

Dans notre cas, les images réalisées par microscopie confocale seront effectuées à partir du laser Hélium-Néon de longueur d'onde 543 nm compte tenu que la rhodamine B a une longueur d'onde d'excitation de 554 nm.

Annexe 14. Synthèse de nanoparticules d'or

La synthèse de nanoparticules d'or est tirée des travaux de Jana et al.²⁰⁸, ces travaux permettent notamment de synthétiser des nanoparticules d'or de 3,5 nm de diamètre jusqu'à 17 nm.

1. Produits

Les produits utilisés pour cette synthèse sont les suivants :

Trisodium citrate dihydraté, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)

N° CAS : 6132-04-3

Pureté $\geq 99,5\%$

Acide tétrachloroaurique, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)

N° CAS : 16961-25-4

Pureté $\geq 99,9\%$

Borohydrure de sodium, NaBH_4 (Sigma-Aldrich)

N° CAS : 16940-66-2

Pureté $\geq 98\%$

Bromure de cetyltriméthylammonium, CTAB (Sigma) :

N° CAS : 57-09-0

Pureté $\geq 99\%$

2. Préparation de la solution de germes d'or (3,5 +/- 0,7 nm)

Une solution aqueuse de 20 mL contenant $2,5 \times 10^{-4}$ mol de HAuCl_4 et $2,5 \times 10^{-4}$ mol de trisodium citrate est préparée dans un Erlenmeyer. Puis 0,6 mL de solution glacée de NaBH_4 récemment préparée est ajouté à la solution sous agitation. La solution vire immédiatement au rose après l'ajout de NaBH_4 , ce qui indique la formation de particules. Les particules dans cette solution sont utilisées comme germes dans les 2 à 5 heures suivant leurs préparations. Ici le citrate sert uniquement d'agent d'enrobage puisqu'il ne peut pas réduire l'or à température ambiante.

3. Préparation de la solution de croissance

Une solution aqueuse de 200 mL contenant $2,5 \times 10^{-4}$ mol HAuCl_4 est préparée dans un Erlenmeyer. Puis on ajoute 6 g de CTAB solide. Le mélange est chauffé jusqu'à ce que la solution vire à l'orange clair. Cette solution est refroidie à température ambiante et utilisée comme solution de croissance.

4. Croissance germination

Trois Erlenmeyers de 50 mL sont étiquetés A, B et C.

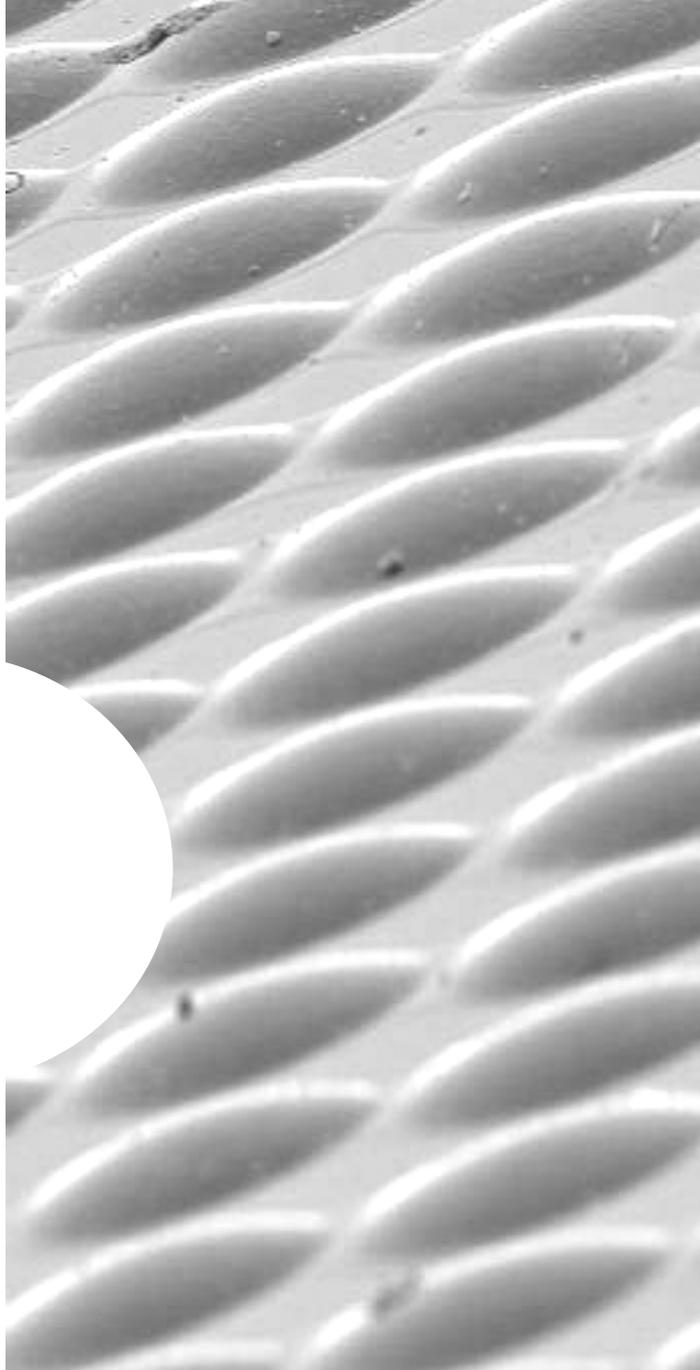
Dans l'Erlenmeyer étiqueté A, 7,5 mL de la solution de précurseur sont mélangés avec 0,05 mL de solution d'acide ascorbique à 0,1 mol récemment préparée. Puis 2,5 mL de solution de germes sont ajoutés sous agitation. Cette dernière est maintenue pendant 10 minutes après que la solution ait viré couleur rouge vin.

Les particules préparées par cette voie sont sphériques et présentent un diamètre de 5,5nm +/- 0,6 nm.

De même 9 mL de solution de croissance et 0,05 mL de solution d'acide ascorbique à 0,1 mol ont été mélangés dans l'Erlenmeyer B et 1,0 mL de solution de germes ont été ajoutés en agitant vigoureusement. On agite en continu pendant 10 min. La couleur finale de la solution est rouge foncé. Les particules préparées par cette voie sont sphériques avec un diamètre de 8,0 +/- 0,8 nm. Les particules préparées ici ont été utilisées comme germes pour l'Erlenmeyer C 30 minutes après leur préparation.

Dans l'Erlenmeyer C, 9 mL de solution de croissance ont été mélangés avec 0,05 mL de solution d'acide ascorbique à 0,1 mol et 1,0 mL de la solution B a été ajouté en agitant vigoureusement. L'agitation est maintenue pendant 10 minutes. La couleur finale de la solution est brun rougeâtre. Les particules préparées de cette façon sont grossièrement sphériques avec un diamètre de 17 +/- 2,5 nm. Cette solution a été utilisée comme solution colloïdale de nanoparticules d'or de 17 nm.

Bibliographie



1. De A.A. Soler-Illia, G. J.; Crepaldi, E. L.; Grosso, D.; Sanchez, C., *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2003**, 8, (1), 109-126.
2. Antonietti, M.; Ozin, G. A., *Chemistry - A European Journal* **2004**, 10, (1), 28-41.
3. Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C., *Advanced Functional Materials* **2004**, 14, (4), 309-322.
4. Smarsly, B.; Antonietti, M., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, (6), 1111-1119.
5. Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J., *Chemical Reviews* **2002**, 102, (11), 4093-4138.
6. Brinker, C. J.; Dunphy, D. R., *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2006**, 11, (2-3), 126-132.
7. Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Quach, A.; Sanchez, C., *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (35-36), 3598-3627.
8. Soler-Illia, G. J. A. A.; Innocenzi, P., *Chemistry - A European Journal* **2006**, 12, (17), 4478-4494.
9. Fan, H.; Hartshorn, C.; Buchheit, T.; Tallant, D.; Assink, R.; Simpson, R.; Kissel, D. J.; Lacks, D. J.; Torquato, S.; Brinker, C. J., *Nature Materials* **2007**, 6, (6), 418-423.
10. Ogawa, M.; Masukawa, N., *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 38, (1), 35-41.
11. Doshi, D. A.; Gibaud, A.; Goletto, V.; Lu, M.; Gerung, H.; Ocko, B.; Han, S. M.; Brinker, C. J., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (38), 11646-11655.
12. Lu, Y.; Ganguli, R.; Drewien, C. A.; Anderson, M. T.; Jeffrey Brinker, C.; Gong, W.; Guo, Y.; Soyez, H.; Dunn, B.; Huang, M. H.; Zink, J. I., *Nature* **1997**, 389, (6649), 364-368.
13. Falcaro, P.; Costacurta, S.; Mattei, G.; Amenitsch, H.; Marcelli, A.; Guidi, M. C.; Piccinini, M.; Nucara, A.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Innocenzi, P., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (11), 3838-3846.
14. Falcaro, P.; Grosso, D.; Amenitsch, H.; Innocenzi, P., *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (30), 10942-10948.
15. Hayward, R. C.; Alberius, P. C. A.; Kramer, E. J.; Chmelka, B. F., *Langmuir* **2004**, 20, (14), 5998-6004.
16. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press: 1990; 912 p.
17. Nièpce, J.-C.; Boch, P., *Ceramic Materials (Processes, Properties and Applications)*. ISTE Ltd: 2007; p.
18. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., *Nature* **1992**, 359, (6397), 710-712.
19. 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.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, (27), 10834-10843.
20. Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Chu, A. S.; McCullen, S. B.; Johnson, I. D.; Sheppard, E. W., *Chemistry of Materials* **1994**, 6, (11), 2070-2077.
21. Gates, B. D.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C. G.; Whitesides, G. M., *Chemical Reviews* **2005**, 105, (4), 1171-1196.
22. Yang, P.; Deng, T.; Zhao, D.; Feng, P.; Pine, D.; Chmelka, B. F.; Whitesides, G. M.; Stucky, G. D., *Science* **1998**, 282, (5397), 2244-2246.

23. Innocenzi, P.; Kidchob, T.; Falcaro, P.; Takahashi, M., *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (3), 607-614.
24. Wirnsberger, G.; Yang, P.; Huang, H. C.; Scott, B.; Deng, T.; Whitesides, G. M.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, (27), 6307-6313.
25. Yang, P.; Wirnsberger, G.; Huang, H. C.; Cordero, S. R.; McGehee, M. D.; Scott, B.; Deng, T.; Whitesides, G. M.; Chmelka, B. F.; Buratto, S. K.; Stucky, G. D., *Science* **2000**, 287, (5452), 465-467.
26. Konjhodzic, D.; Bretinger, H.; Marlow, F., *Thin Solid Films* **2006**, 495, (1-2), 333-337.
27. Fendler, J. H., *Chemistry of Materials* **1996**, 8, (8), 1616-1624.
28. Trau, M.; Yao, N.; Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G. M.; Aksay, I. A., *Nature* **1997**, 390, (6661), 674-676.
29. Doshi, D. A.; Huesing, N. K.; Lu, M.; Fan, H.; Lu, Y.; Simmons-Potter, K.; Potter B.G, Jr.; Hurd, A. J.; Brinker, C. J., *Science* **2000**, 290, (5489), 107-111.
30. Cagnol, F.; Grosso, D.; Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Crepaldi, E. L.; Babonneau, F.; Amenitsch, H.; Sanchez, C., *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, (1), 61-66.
31. Malfatti, L.; Kidchob, T.; Costacurta, S.; Falcaro, P.; Schiavuta, P.; Amenitsch, H.; Innocenzi, P., *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (19), 4553-4560.
32. Cerrina, F., *Journal of Physics D: Applied Physics* **2000**, 33, (12).
33. Wu, C. W.; Aoki, T.; Kuwabara, M., *Nanotechnology* **2004**, 15, (12), 1886-1889.
34. Lewis, J. A., *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2002**, 6, (3), 245-250.
35. Fan, H.; Reed, S.; Baer, T.; Schunk, R.; Lopez, G. P.; Brinker, C. J., *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 44-45, 625-637.
36. Fan, H.; Lu, Y.; Stump, A.; Reed, S. T.; Baer, T.; Schunk, R.; Perez-Luna, V.; Lopez, G. P.; Brinker, C. J., *Nature* **2000**, 405, (6782), 56-60.
37. Lu, Y.; Fan, H.; Stump, A.; Ward, T. L.; Rieker, T.; Brinker, C. J., *Nature* **1999**, 398, (6724), 223-226.
38. Hong, S.; Mirkin, C. A., *Science* **2000**, 288, (5472), 1808-1811.
39. Hong, S.; Zhu, J.; Mirkin, C. A., *Science* **1999**, 286, (5439), 523-525.
40. Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S.; Mirkin, C. A., *Science* **1999**, 283, (5402), 661-663.
41. Salaita, K.; Wang, Y.; Mirkin, C. A., *Nature Nanotechnology* **2007**, 2, (3), 145-155.
42. Su, M.; Liu, X.; Li, S. Y.; Dravid, V. P.; Mirkin, C. A., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (8), 1560-1561.
43. Mougnot, M.; Lejeune, M.; Baumard, J. F.; Boissiere, C.; Ribot, F.; Grosso, D.; Sanchez, C.; Noguera, R., *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89, (6), 1876-1882.
44. Tender, L. M.; Worley, R. L.; Fan, H.; Lopez, G. P., *Langmuir* **1996**, 12, (23), 5515-5518.
45. Xia, Y.; Whitesides, G. M., *Angewandte Chemie - International Edition* **1998**, 37, (5), 551-575.
46. Xia, Y.; Zhao, X. M.; Whitesides, G. M., *Microelectronic Engineering* **1996**, 32, (1-4), 255-268.
47. Xia, Y.; Qin, D.; Whitesides, G. M., *Advanced Materials* **1996**, 8, (12), 1015-1017.

48. Jackman, R. J.; Wilbur, J. L.; Whitesides, G. M., *Science* **1995**, 269, (5224), 664-666.
49. Hozumi, A.; Kojima, S.; Nagano, S.; Seki, T.; Shirahata, N.; Kameyama, T., *Langmuir* **2007**, 23, (6), 3265-3272.
50. Innocenzi, P.; Kidchob, T.; Bertolo, J. M.; Piccinini, M.; Guidi, M. C.; Marcelli, C., *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (22), 10837-10841.
51. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Costacurta, S.; Falcaro, P.; Piccinini, M.; Marcelli, A.; Morini, P.; Sali, D.; Amenitsch, H., *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (14), 5345-5350.
52. Douglas Frink, L. J.; Salinger, A. G., *Journal of Chemical Physics* **1999**, 110, (12), 5969-5977.
53. Fan, H. Y.; Lu, Y.; Assink, R. A.; Lopez, G. P.; Brinker, C. J., Materials Research Society Symposium - Proceedings, San Francisco, CA, 2000; Laine, R. M.; Sanchez, C.; Brinker, C. J.; Giannelis, E., Eds. San Francisco, CA, **2000**.
54. Scott, B. J.; Wirnsberger, G.; McGehee, M. D.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *Advanced Materials* **2001**, 13, (16), 1231-1234.
55. Zheng, G.; Zhu, H.; Luo, Q.; Zhou, Y.; Zhao, D., *Chemistry of Materials* **2001**, 13, (7), 2240-2242.
56. Lu, Y.; Yang, Y.; Sellinger, A.; Lu, M.; Huang, J.; Fan, H.; Haddad, R.; Lopez, G.; Burns, A. R.; Sasaki, D. Y.; Shelnutt, J.; Brinker, C. J., *Nature* **2001**, 410, (6831), 913-917.
57. Dattelbaum, A. M.; Amweg, M. L.; Ecke, L. E.; Yee, C. K.; Shreve, A. P.; Parikh, A. N., *Nano Letters* **2003**, 3, (6), 719-722.
58. Wang, J.; Stucky, G. D., *Advanced Functional Materials* **2004**, 14, (5), 409-415.
59. Yang, H.; Coombs, N.; Ozin, G. A., *Advanced Materials* **1997**, 9, (10), 811-814.
60. Hozumi, A.; Kizuki, T.; Inagaki, M.; Shirahata, N., *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **2006**, 24, (4), 1494-1499.
61. Noguera, R.; Dossou-Yovo, C.; Lejeune, M.; Chartier, T., *Journal De Physique. IV* : JP, 2005; **2005**; pp 87-93.
62. Noguera, R.; Dossou-Yovo, C.; Lejeune, M.; Chartier, T., *Journal De Physique. IV* : JP **2005**, 126, 133-137.
63. Noguera, R.; Lejeune, M.; Chartier, T., *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, 25, (12 SPEC. ISS.), 2055-2059.
64. Senlis, G.; Dubarry, M.; Lejeune, M.; Chartier, T., *Ferroelectrics*, 2002; **2002**; pp 279-284.
65. Lejeune, M.; Chartier, T.; Dossou-Yovo, C.; Noguera, R., *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, 29, (5), 905-911.
66. Mougnot, M., Thèse de doctorat, Limoges: Thèse de l'Université de Limoges, **2007**, 250 p.
67. Matheron, M., Thèse de doctorat, Palaiseau: Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2005**, 192 p.
68. Besson, S., Thèse de doctorat, Palaiseau: Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2002**, 178 p.
69. Klotz, M.; Albouy, P. A.; Ayrat, A.; Ménager, C.; Grosso, D.; Van Der Lee, A.; Cabuil, V.; Babonneau, F.; Guizard, C., *Chemistry of Materials* **2000**, 12, (6), 1721-1728.
70. Han, Y.; Ying, J. Y., *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, 44, (2), 288-292.

71. Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C., *Advanced Materials* **2000**, 12, (19), 1403-1419.
72. Lindlar, B.; Lüchinger, M.; Röthlisberger, A.; Haouas, M.; Pirngruber, G.; Kogelbauer, A.; Prins, R., *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, (3), 528-533.
73. Zhao, X. S.; Lu, G. Q., *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, (9), 1556-1561.
74. Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. M., *Science* **1997**, 276, (5314), 923-926.
75. Tripp, C. P.; Hair, M. L., *Langmuir* **1992**, 8, (4), 1120-1126.
76. Walcarius, A.; Etienne, M.; Bessière, J., *Chemistry of Materials* **2002**, 14, (6), 2757-2766.
77. Walcarius, A.; Etienne, M.; Lebeau, B., *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (11), 2161-2173.
78. Walcarius, A.; Etienne, M.; Sayen, S.; Lebeau, B., *Electroanalysis* **2003**, 15, (5-6), 414-421.
79. Inumaru, K.; Inoue, Y.; Kakii, S.; Nakano, T.; Yamanaka, S., *Chemistry Letters* **2003**, 32, (12), 1110-1111.
80. Inumaru, K.; Kiyoto, J.; Yamanaka, S., *Chemical Communications* **2000**, (11), 903-904.
81. Matsumoto, A.; Tsutsumi, K.; Schumacher, K.; Unger, K. K., *Langmuir* **2002**, 18, (10), 4014-4019.
82. Ho, K. Y.; McKay, G.; Yeung, K. L., *Langmuir* **2003**, 19, (7), 3019-3024.
83. Chang, A. C. C.; Chuang, S. S. C.; Gray, M.; Soong, Y., *Energy and Fuels* **2003**, 17, (2), 468-473.
84. Lei, C.; Shin, Y.; Liu, J.; Ackerman, E. J., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (38), 11242-11243.
85. Gago, S.; Zhang, Y.; Santos, A. M.; Köhler, K.; Kühn, F. E.; Fernandes, J. A.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Santos, T. M.; Ribeiro-Claro, P. J. A.; Gonçalves, I. S., *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 76, (1-3), 131-136.
86. Nunes, C. D.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S.; Rocha, J.; Ferreira, P.; Kühn, F. E., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, (5), 1100-1107.
87. Nunes, C. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Fernandes, A. C.; Romão, C. C.; Rocha, J.; Gonçalves, I. S., *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, (6), 1735-1742.
88. Das, D.; Lee, J. F.; Cheng, S., *Chemical Communications* **2001**, (21), 2178-2179.
89. Das, D.; Lee, J. F.; Cheng, S., *Journal of Catalysis* **2004**, 223, (1), 152-160.
90. Dufaud, V.; Davis, M. E., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (31), 9403-9413.
91. Lim, M. H.; Stein, A., *Chemistry of Materials* **1999**, 11, (11), 3285-3295.
92. Besson, S.; Ricolleau, C.; Gacoin, T.; Jacquiod, C.; Boilot, J. P., *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 60, (1-3), 43-49.
93. Babonneau, F.; Leite, L.; Fontlupt, S., *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9, (1), 175-178.
94. Cagnol, F.; Grosso, D.; Sanchez, C., *Chemical Communications* **2004**, 10, (15), 1742-1743.
95. Gibaud, A.; Bardeau, J. F.; Dutreilh-Colas, M.; Bellour, M.; Balasubramanian, V. V.; Robert, A.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J., *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, (12), 1854-1860.

96. Jung, J. I.; Jae, Y. B.; Bae, B. S., *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, (13), 1988-1994.
97. Alonso, B.; Balkenende, A. R.; Albouy, P. A.; Amenitsch, H.; Rager, M. N.; Babonneau, F., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, 26, (1-3), 587-591.
98. Sayari, A.; Hamoudi, S., *Chemistry of Materials* **2001**, 13, (10), 3151-3168.
99. Vinu, A.; Hossain, K. Z.; Ariga, K., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, 5, (3), 347-371.
100. De Theije, F. K.; Balkenende, A. R.; Verheijen, M. A.; Baklanov, M. R.; Mogilnikov, K. P.; Furukawa, Y., *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (18), 4280-4289.
101. Balkenende, A. R.; De Theije, F. K.; Kriege, J. C. K., *Advanced Materials* **2003**, 15, (2), 139-143.
102. Guari, Y.; Thieuleux, C.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P.; Gomez-Gallardo, S.; Philippot, K.; Chaudret, B., *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (10), 2017-2024.
103. Guari, Y.; Thieuleux, C.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P.; Gomez-Gallardo, S.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dutartre, R., *Chemical Communications* **2001**, (15), 1374-1375.
104. Ghosh, A.; Patra, R. P.; Mukherjee, P.; Sastry, M.; Kumar, R., *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 58, (3), 201-211.
105. Salesch, T.; Bachmann, S.; Brugger, S.; Rabelo-Schaefer, R.; Albert, K.; Steinbrecher, S.; Plies, E.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P.; Lindner, E., *Advanced Functional Materials* **2002**, 12, (2), 134-142.
106. Bhaumik, A.; Tatsumi, T., *Catalysis Letters* **2000**, 66, (3), 181-184.
107. Kruk, M.; Asefa, T.; Jaroniec, M.; Ozin, G. A., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (22), 6383-6392.
108. Asefa, T.; Kruk, M.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Grondey, H.; Jaroniec, M.; Ozin, G. A., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (35), 8520-8530.
109. Huh, S.; Chen, H. T.; Wiench, J. W.; Pruski, M.; Lin, V. S. Y., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (4), 1010-1011.
110. Wirnsberger, G.; Scott, B. J.; Stucky, G. D., *Chemical Communications* **2001**, (1), 119-120.
111. Wirnsberger, G.; Yang, P.; Scott, B. J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2001**, 57, (10), 2049-2060.
112. Li, L. L.; Sun, H.; Fang, C. J.; Xu, J.; Jin, J. Y.; Yan, C. H., *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, (42), 4492-4498.
113. Miled, O. B.; Grosso, D.; Sanchez, C.; Livage, J., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65, (10), 1751-1755.
114. Safavi, A.; Maleki, N.; Bagheri, M., *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, (17), 1674-1681.
115. Yang, T. H.; Yee, C. K.; Amweg, M. L.; Singh, S.; Kendall, E. L.; Dattelbaum, A. M.; Shreve, A. P.; Brinker, C. J.; Parikh, A. N., *Nano Letters* **2007**, 7, (8), 2446-2451.
116. Miled, O. B.; Sanchez, C.; Livage, J., *Journal of Materials Science* **2005**, 40, (17), 4523-4530.
117. Gao, L.; Jian, Q. W.; Huang, L.; Xiao, X. F.; Jian, H. Z.; Wang, Y.; Zhi, G. Z., *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, (24), 10287-10293.
118. Zhang, H.; Zhang, P.; Ye, K.; Sun, Y.; Jiang, S.; Wang, Y.; Pang, W., *Journal of Luminescence* **2006**, 117, (1), 68-74.

119. Kledzik, K.; Orłowska, M.; Patralska, D.; Gwiazda, M.; Jezierska, J.; Pikus, S.; Ostaszewski, R.; Klonek, A. M., *Applied Surface Science* **2007**, 254, (2), 441-451.
120. Gao, L.; Wang, Y.; Wang, J.; Huang, L.; Shi, L.; Fan, X.; Zou, Z.; Yu, T.; Zhu, M.; Li, Z., *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (17), 6844-6850.
121. Carrington, N. A.; Thomas, G. H.; Rodman, D. L.; Beach, D. B.; Xue, Z. L., *Analytica Chimica Acta* **2007**, 581, (2), 232-240.
122. Balaji, T.; El-Safty, S. A.; Matsunaga, H.; Hanaoka, T.; Mizukami, F., *Angewandte Chemie - International Edition* **2006**, 45, (43), 7202-7208.
123. El-Safty, S. A.; Prabhakaran, D.; Ismail, A. A.; Matsunaga, H.; Mizukami, F., *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (8), 2644-2654.
124. Métivier, R.; Leray, I.; Lebeau, B.; Valeur, B., *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (27-28), 2965-2973.
125. Lee, M. H.; Lee, S. J.; Jung, J. H.; Lim, H.; Kim, J. S., *Tetrahedron* **2007**, 63, (48), 12087-12092.
126. El-Safty, S. A.; Ismail, A. A.; Matsunaga, H.; Mizukami, F., *Chemistry - A European Journal* **2007**, 13, (33), 9245-9255.
127. Ismail, A. A., *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 317, (1), 288-297.
128. El-Safty, S. A.; Prabhakaran, D.; Ismail, A. A.; Matsunaga, H.; Mizukami, F., *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, (18), 3731-3745.
129. El-Safty, S. A.; Ismail, A. A.; Matsunaga, H.; Nanjo, H.; Mizukami, F., *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (13), 4825-4835.
130. Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Hesemann, P.; Moreau, J.; Sanchez, C., *Chemical Communications* **2004**, 10, (20), 2312-2313.
131. Han, B. H.; Manners, I.; Winnik, M. A., *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (12), 3160-3171.
132. Zhang, H.; Sun, Y.; Ye, K.; Zhang, P.; Wang, Y., *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (31), 3181-3186.
133. Huo, C.; Zhang, H.; Yang, B.; Zhang, P.; Wang, Y., *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (12), 4735-4742.
134. Cardoso, W. S.; Francisco, M. S. P.; Landers, R.; Gushikem, Y., *Electrochimica Acta* **2005**, 50, (22), 4378-4384.
135. Cardoso, W. S.; Gushikem, Y., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, 583, (2), 300-306.
136. Tao, S.; Li, G., *Colloid and Polymer Science* **2007**, 285, (7), 721-728.
137. Tao, S.; Li, G.; Zhu, H., *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, (46), 4521-4528.
138. Tao, S.; Shi, Z.; Li, G.; Li, P., *ChemPhysChem* **2006**, 7, (9), 1902-1905.
139. Trammell, S. A.; Zeinali, M.; Melde, B. J.; Charles, P. T.; Velez, F. L.; Dinderman, M. A.; Kusterbeck, A.; Markowitz, M. A., *Analytical Chemistry* **2008**, 80, (12), 4627-4633.
140. Gojon, C.; Dureault, B.; Hovnanian, N.; Guizard, C., *Sensors and Actuators, B: Chemical* **1997**, 38, (1-3), 154-162.
141. Basallote, M. G.; Blanco, E.; Blazquez, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Litran, R.; Manez, M. A.; Ramirez del Solar, M., *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (10), 2025-2032.
142. Fiorilli, S.; Onida, B.; Macquarrie, D.; Garrone, E., *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2004**, 100, (1-2), 103-106.
143. Fiorilli, S.; Onida, B.; Barolo, C.; Viscardi, G.; Brunel, D.; Garrone, E., *Langmuir* **2007**, 23, (4), 2261-2268.

144. Onida, B.; Fiorilli, S.; Borello, L.; Viscardi, G.; Macquarrie, D.; Garrone, E., *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (43), 16617-16620.
145. Guo, H.; Tao, S., *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2007**, 123, (1), 578-582.
146. Bonet, P.; Legagneux, L.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E.; Nicole, L.; Quach, A.; Sanchez, C.; Tran-Thi, T. H., *Sens. Actuat. B* **2008**, 130, 1-8.
147. Xiao, W.; Xiao, D., *Talanta* **2007**, 72, (4), 1288-1292.
148. Stevens, N.; Akins, D. L., *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2007**, 123, (1), 59-64.
149. Goettmann, F.; Moores, A.; Boissière, C.; Le Floch, P.; Sanchez, C., *Small* **2005**, 1, (6), 636-639.
150. Goettmann, F.; Moores, A.; Boissière, C.; Le Floch, P.; Sanchez, C., *Thin Solid Films* **2006**, 495, (1-2), 280-285.
151. Balkus Jr, K. J.; Pisklak, T. J.; Hundt, G.; Sibert, J.; Zhang, Y., *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 112, (1-3), 1-13.
152. Basurto, S.; Torroba, T.; Comes, M.; Martinez-Mañez, R.; Sancenon, F.; Villaescusa, L.; Amoros, P., *Organic Letters* **2005**, 7, (24), 5469-5472.
153. Comes, M.; Dolores Marcos, M.; Martinez-Mañez, R.; Sancenon, F.; Soto, J.; Villaescusa, L. A.; Amoros, P.; Beltran, D., *Advanced Materials* **2004**, 16, (20), 1783-1786.
154. Clavier, C. W.; Lynn Rodman, D.; Sinski, J. F.; Allain, L. R.; Im, H. J.; Yang, Y.; Clark, J. C.; Xue, Z. L., *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (24), 2356-2361.
155. Rodman, D. L.; Pan, H.; Clavier, C. W.; Feng, X.; Xue, Z. L., *Analytical Chemistry* **2005**, 77, (10), 3231-3237.
156. Comes, M.; Rodriguez-Lopez, G.; Marcos, M. D.; Martinez-Mañez, R.; Sancenon, F.; Soto, J.; Villaescusa, L. A.; Amoros, P.; Beltran, D., *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, 44, (19), 2918-2922.
157. Bond, A. M.; Miao, W.; Smith, T. D.; Jamis, J., *Analytica Chimica Acta* **1999**, 396, (2-3), 203-213.
158. Walcarius, A.; Despas, C.; Trens, P.; Hudson, M. J.; Bessière, J., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 453, (1-2), 249-252.
159. Etienne, M.; Cortot, J.; Walcarius, A., *Electroanalysis* **2007**, 19, (2-3), 129-138.
160. Sayen, S.; Etienne, M.; Bessière, J.; Walcarius, A., *Electroanalysis* **2002**, 14, (21), 1521-1525.
161. Yantasee, W.; Lin, Y.; Fryxell, G. E.; Busche, B. J., *Analytica Chimica Acta* **2004**, 502, (2), 207-212.
162. Yantasee, W.; Timchalk, C.; Fryxell, G. E.; Dockendorff, B. P.; Lin, Y., *Talanta* **2005**, 68, (2), 256-261.
163. Yantasee, W.; Deibler, L. A.; Fryxell, G. E.; Timchalk, C.; Lin, Y., *Electrochemistry Communications* **2005**, 7, (11), 1170-1176.
164. Yantasee, W.; Fryxell, G. E.; Lin, Y., *Analyst* **2006**, 131, (12), 1342-1346.
165. Dai, Z.; Liu, S.; Ju, H.; Chen, H., *Biosensors and Bioelectronics* **2004**, 19, (8), 861-867.
166. Dai, Z.; Xu, X.; Ju, H., *Analytical Biochemistry* **2004**, 332, (1), 23-31.
167. Liu, Y.; Xu, Q.; Feng, X.; Zhu, J. J.; Hou, W., *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, 387, (4), 1553-1559.
168. Liu, Y.; Zhang, J.; Hou, W.; Zhu, J. J., *Nanotechnology* **2008**, 19, (13).
169. Dai, Z. H.; Ni, J.; Huang, X. H.; Lu, G. F.; Bao, J. C., *Bioelectrochemistry* **2007**, 70, (2), 250-256.

170. Yao, K.; Zhu, Y.; Wang, P.; Yang, X.; Cheng, P.; Lu, H., *Materials Science and Engineering C* **2007**, 27, (4), 736-740.
171. Dai, Z.; Bao, J.; Yang, X.; Ju, H., *Biosensors and Bioelectronics* **2008**, 23, (7), 1070-1076.
172. Zhang, X.; Wu, W.; Wang, J.; Liu, C.; Qian, S., *Journal of Materials Research* **2008**, 23, (1), 18-26.
173. Yang, J.; Hidajat, K.; Kawi, S., *Materials Letters* **2008**, 62, (8-9), 1441-1443.
174. Musat, V.; Fortunato, E.; Botelho do Rego, A. M.; Monteiro, R., *Thin Solid Films* **2008**, 516, (7), 1499-1502.
175. Xie, F.; Li, W.; He, J.; Yu, S.; Fu, T.; Yang, H., *Materials Chemistry and Physics* **2004**, 86, (2-3), 425-429.
176. Holmstrom, S. D.; Cox, J. A., *Electroanalysis* **1998**, 10, (9), 597-601.
177. Holmstrom, S. D.; Sandlin, Z. D.; Steinecker, W. H.; Cox, J. A., *Electroanalysis* **2000**, 12, (4), 262-266.
178. Zhou, H. S.; Yamada, T.; Asai, K.; Honma, I.; Uchida, H.; Ka, T., *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* **2001**, 40, (12), 7098-7102.
179. Yulianto, B.; Honma, I.; Katsumura, Y.; Zhou, H., *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2006**, 114, (1), 109-119.
180. Yulianto, B.; Zhou, H.; Yamada, T.; Honma, I.; Asai, K., *ChemPhysChem* **2004**, 5, (2), 261-265.
181. Yulianto, B.; Zhou, H.; Yamada, T.; Honma, I.; Katsumura, Y.; Ichihara, M., *Analytical Chemistry* **2004**, 76, (22), 6719-6726.
182. Yamada, T.; Zhou, H.; Uchida, H.; Honma, I.; Katsube, T., *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (35), 13341-13346.
183. Yamada, T.; Zhou, H. S.; Uchida, H.; Tomita, M.; Ueno, Y.; Honma, I.; Asai, K.; Katsube, T., *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, 54, (3), 269-276.
184. Bourg, S.; Broudic, J. C.; Conocar, O.; Moreau, J. J. E.; Meyer, D.; Wong Chi Man, M., *Chemistry of Materials* **2001**, 13, (2), 491-499.
185. Yantasee, W.; Lin, Y.; Li, X.; Fryxell, G. E.; Zemanian, T. S.; Viswanathan, V. V., *Analyst* **2003**, 128, (7), 899-904.
186. Yantasee, W.; Lin, Y.; Zemanian, T. S.; Fryxell, G. E., *Analyst* **2003**, 128, (5), 467-472.
187. Conocar, O., Thèse de doctorat, Montpellier: Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier - Université Montpellier II, **1998**, 163 p.
188. Walcarius, A.; Delacôte, C., *Analytica Chimica Acta* **2005**, 547, (1), 3-13.
189. Petkov, N.; Mintova, S.; Jean, B.; Metzger, T.; Bein, T., *Materials Science and Engineering C* **2003**, 23, (6-8), 827-831.
190. Richer, R.; Mercier, L., *Chemistry of Materials* **2001**, 13, (9), 2999-3008.
191. Brown, J.; Richer, R.; Mercier, L., *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 37, (1-2), 41-48.
192. Noguéra, R., Thèse de doctorat, Limoges: Thèse de l'Université de Limoges, **2004**, 158 p.
193. Noguéra, R.; Lejeune, M.; Chartier, T.; Oudjedi, M. Brevet intitulé "Procédé et dispositif de fabrication d'un composant multimatériau tridimensionnel par impression du type jet d'encre". 29/08/03, 2003.

194. Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Falcaro, P.; Costacurta, S.; Guglielmi, M.; Mattei, G.; Bello, V.; Amenitsch, H., *Journal of Synchrotron Radiation* **2005**, 12, (6), 734-738.
195. Song, L.; Feng, D.; Campbell, C. G.; Gu, D.; Forster, A. M.; Yager, K. G.; Fredin, N.; Lee, H. J.; Jones, R. L.; Zhao, D.; Vogt, B. D., *Journal of Materials Chemistry* **20**, (9), 1691-1701.
196. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision D.01*, Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2004.
197. Berglund, B.; Vaughan, R. W., *Journal of Chemical Physics* **1980**, 73, (5), 2037-2043.
198. Jeffrey, G. A.; Yeon, Y., *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1986**, 42, 410-413.
199. Xue, X.; Kanzaki, M., *Physics and Chemistry of Minerals* **1998**, 26, (1), 14-30.
200. Tielens, F.; Gervais, C.; Lambert, J. F.; Mauri, F.; Costa, D., *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (10), 3336-3344.
201. Brun, N.; Julian-Lopez, B.; Hesemann, P.; Laurent, G.; Deleuze, H.; Sanchez, C.; Achard, M. F.; Backov, R., *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (22), 7117-7129.
202. Shon, Y. S.; Mazzitelli, C.; Murray, R. W., *Langmuir* **2001**, 17, (25), 7735-7741.
203. Thuéry, P.; Nierlich, M.; Charbonnel, M. C.; Den Auwer, C.; Dognon, J. P., *Polyhedron* **1999**, 18, (27), 3599-3603.
204. Marchi, M. C.; Bilmes, S. A.; Bilmes, G. M., *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, 218, (1), 112-117.
205. Zhu, G.; Gavrilenko, V. I.; Noginov, M. A., *Journal of Chemical Physics* **2007**, 127, (10).
206. Dulkeith, E.; Mortcani, A. C.; Niedereichholz, T.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Levi, S. A.; Van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N.; Maller, M.; Gittins, D. I., *Physical Review Letters* **2002**, 89, (20), 2030021-2030024.
207. Chen, H. T.; Crosby, T. A.; Park, M. H.; Nagarajan, S.; Rotello, V. M.; Watkins, J. J., *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, (1), 70-74.
208. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J., *Langmuir* **2001**, 17, (22), 6782-6786.
209. Delattre, L., Thèse de doctorat: Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **1996**, 211 p.
210. Gualandris, V., Thèse de doctorat: Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **1998**, 240 p.
211. Cagnol, F., Thèse de doctorat: Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **2004**, 166 p.

Bibliographie

212. Hillhouse, H. W.; Van Egmond, J. W.; Tsapatsis, M.; Hanson, J. C.; Larese, J. Z., *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 44-45, 639-643.
213. Becke, A. D., *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, (7), 5648-5652.
214. Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G., *Physical Review B* **1988**, 37, (2), 785-789.
215. Schaftenaar, G.; Noordik, J. H., *Journal of Computer-Aided Molecular Design* **2000**, 14, (2), 123-134.