



**HAL**  
open science

# Électrogénération sol-gel de films minces siliceux mésostructurés : méthylation, variations structurales, contrôle morphologique et microlithographie

Yann Guillemin

► **To cite this version:**

Yann Guillemin. Électrogénération sol-gel de films minces siliceux mésostructurés : méthylation, variations structurales, contrôle morphologique et microlithographie. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0249 . tel-01749634

**HAL Id: tel-01749634**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749634>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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



## AVERTISSEMENT

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

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

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ DE LORRAINE  
COLLEGIUM SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
ÉCOLE DOCTORALE S.E.S.A.M.E.S.  
LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET MICROBIOLOGIE POUR  
L'ENVIRONNEMENT

## THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

*Spécialité : Chimie*

par

**Yann GUILLEMIN**

---

### ÉLECTROGÉNÉRATION SOL-GEL DE FILMS MINCES SILICEUX MÉSOSTRUCTURÉS :

méthylation, variations structurales, contrôle morphologique et  
microlithographie

---

soutenue publiquement le 15 novembre 2012 devant le jury composé de :

<b>Pr. Jean-luc BLIN</b>	Président du jury	Professeur, UL Nancy
<b>Pr. Pierre AUDEBERT</b>	Rapporteur	Professeur, ENS Cachan
<b>Dr. Frédéric KANOUEFI</b>	Rapporteur	Directeur de recherche CNRS, ESPCI Paris
<b>Dr. Cédric BOISSIÈRE</b>	Examineur	Chargé de recherche CNRS, UPMC Paris
<b>Dr. Mathieu ETIENNE</b>	Examineur	Chargé de recherche CNRS, UL Nancy
<b>Dr. Alain WALCARIUS</b>	Directeur de thèse	Directeur de recherche CNRS, UL Nancy

LCPME (UMR 7564) - 405 rue de Vandœuvre, 54600 Villers-lès-Nancy



Mise en page réalisée avec  $\text{\LaTeX}$  et la classe thloria.



*À celle qui partage ma vie, Caroline.  
À mon frère et mes parents, David, Catherine et Jean-marie.  
À mes amis.*





---

# Remerciements

J'ai réalisé cette thèse dans l'équipe Électrochimie Analytique (ELAN) du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME). Ainsi, je remercie vivement les deux directeurs successifs du laboratoire de cette période, Jean-Claude Block et Alain Walcarius, pour m'avoir agréablement accueilli dans leur établissement.

Je souhaite également exprimer toute ma reconnaissance à Martine Mallet et Christian Ruby pour m'avoir initié à la recherche lors d'un stage sur la synthèse et la caractérisation d'hydroxydes double lamellaires qui a pu donner lieu à un article. Je remercie également Marc Hébrant, directeur du Master Chimie et Physico-chimie Moléculaires, pour m'avoir aiguiller vers ce sujet de thèse. La qualité de leur encadrement ajoutée à leur expertise scientifique m'a donné un certain goût pour la recherche ainsi qu'une très bonne vision du laboratoire.

Une certaine partie de ce travail a été effectuée au sein de l'équipe ELAN, que je souhaite saluer pour le niveau de qualité de ses recherches ainsi que pour l'ambiance et son fonctionnement général. Une grande partie de mes remerciements se destine au directeur de l'équipe, Alain Walcarius, pour m'avoir confié ce sujet de thèse et guidé intelligemment durant ces 4 ans, ainsi que pour le soutien et la confiance qu'il a su m'accorder. Son côté humain - disponible et sincère -, ses méthodes de travail - efficaces et pragmatiques -, ainsi que son haut niveau d'expertise scientifique ont pu faire évoluer mes travaux dans la bonne direction de manière à produire des résultats publiables dans des journaux présentant un bon facteur d'impact. Mathieu Etienne a aussi joué un rôle important dans ce travail et je souhaite le remercier pour toutes les discussions que nous avons pu avoir. Leur connaissance des matériaux et de l'électrochimie, associée à une multitude de conseils et d'astuces techniques m'ont permis de gagner en efficacité et de mieux appréhender les problématiques scientifiques liées au secteur d'activité de l'équipe.

Je n'oublie pas non plus les autres membres du groupe ELAN : Marc Hébrant pour son expertise en colloïdes, Christelle Despas pour améliorer le quotidien de l'équipe, Michel Perdicakis et Sébastien Gourhand pour la logistique et des discussions variées, ainsi que Neus Vila et Grégoire Herzog (merci pour la répétition avant l'oral).

Je remercie vivement les deux rapporteurs de ce mémoire : Pierre Audebert (ENS Cachan) et Frédéric Kanoufi (ESPCI Paris), ainsi que Cédric Boissière (UPMC Paris) et Jean-Luc Blin (UL Nancy) pour avoir accepté de juger mon travail de thèse et de faire partie du jury.

Ce travail est aussi le résultat de nombreuses collaborations avec différentes équipes que je souhaite remercier :

- l'équipe Chimie et Spectrochimie des Interfaces (CSI) du LCPME : Cédric Carteret, Manuel Dossot et Jérôme Grausem (spectroscopie IR), Aurélien Renard et Martine Mallet (spectroscopie XPS), Fabien Gaboriaud et Grégory Francius (AFM).
- le laboratoire Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation (CRM<sub>2</sub>) : Emmanuel Aubert et Pierrick Durand (diffraction RX), Dominik Schaniel (projet IJB).
- le Service Commun de Microscopie Électronique et Micro-analyses (SCMEM) : Jaafar Ghanbaja (MET), Alain Kholer et Ludovic Mouton (MEB).
- le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) : Stephan Borenstajn (MEB) et Bernard Tribollet (congrès ISE 2010).
- l'équipe de Bernd Smarsly à l'université Justus-Liebig de Giessen : Sébastien Sallard et Michaël Schröder (PROCOPE).
- le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris : David Grosso (GISAXS), Cédric Boissière (ellipso-porosimétrie) et Clément Sanchez.

Un grand merci également à Mickaël Simon qui a apporté sa contribution à ce travail de thèse, et à Aurélie Goux pour m'avoir aidé et expliqué les rudiments de l'électrogénération sol-gel lors de mon arrivée au laboratoire.

Je ne saurais également oublié de remercier le reste du personnel du LCPME, que ce soit pour le support administratif (Christelle Charbaut, Marie Tercier, Jacqueline Druon) ou le soutien technique (Gérard Paquot, Patrick Bombardier, Pascal Kissienne).

---

Merci à Jean-Paul Moulin pour ses multiples coups de main et l'ambiance amicale qu'il insuffle au laboratoire et aussi à ceux qui ont contribué par leur disponibilité et leur bonne humeur à rendre agréable mon séjour au LCPME : Mustapha Abdelmoula, Khalil Hanna, Sébastien Naille, Erwan André, Frédéric Jorand...

Merci également à tous les stagiaires, thésards et post-docs avec qui j'ai pu échangé et passé de bons moments : Veronika Urbanova, Ievgen Mazurenko, Zhijie Wang, Feng-Li Qu, Rihab Nasraoui, Wissam Ghach, Maureen Rose-Hélène, David Pilloud, Bassim Layoussifi, Asfaw Zegeye, Benoît Rusch, Brian Grégoire, Krystel Pélissier, Kevin Barthélémy, Marjorie Etique...

Enfin, je souhaite remercier mes proches pour leur soutien sans faille. Mes pensées vont d'abord à la femme de ma vie, Caroline, pour avoir été toujours là même dans les moments les plus difficiles. Je remercie aussi mes parents pour leur affection : il ne m'aurait pas été possible de réaliser ces études longues et difficiles sans eux.

Merci à tous et aussi à ceux que j'aurais pu oublié de citer.



---

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>vii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 Contexte et mise au point bibliographique</b>	<b>5</b>
1.1 Les matériaux mésoporeux à base de silice obtenus par procédé sol-gel . . .	5
1.1.1 Le procédé sol-gel . . . . .	6
1.1.1.1 Généralités . . . . .	6
1.1.1.2 Description du procédé . . . . .	6
1.1.1.3 Cas de la silice . . . . .	7
1.1.2 Mésostructuration d'un matériau . . . . .	9
1.1.2.1 Méso en tant que "nanoporosité médiane" . . . . .	9
1.1.2.2 Les systèmes moléculaires organisés en tant qu'agents po- rogènes . . . . .	9
1.1.2.2.1 Cristaux liquides et mécanisme transcriptif . . . .	10
1.1.2.2.2 Phases micellaires et mécanisme d'auto- assemblage coopératif . . . . .	11
1.1.3 Méthodes de fonctionnalisation . . . . .	12
1.1.3.1 Fonctionnalisation par greffage post-synthèse . . . . .	12
1.1.3.2 Fonctionnalisation par co-condensation . . . . .	13
1.1.4 Une grande diversité de solides fonctionnels . . . . .	14
1.2 Méthodes d'obtention de couches minces sol-gel mésostructurées à base de silice . . . . .	15

1.2.1	La méthode d'auto-assemblage induit par évaporation du solvant . . .	15
1.2.2	La méthode d'auto-assemblage électrochimiquement assisté . . . . .	16
1.3	Opportunités offertes par la combinaison électrochimie / matériaux sol-gel nanostructurés . . . . .	17
1.3.1	Fabrication d'électrodes modifiées . . . . .	17
1.3.2	Intérêt des matériaux mésoporeux en électro-analyse . . . . .	18
1.3.2.1	Analyse après préconcentration . . . . .	18
1.3.2.2	Électrocatalyse . . . . .	18
1.3.2.3	Biocapteurs . . . . .	19
1.3.2.4	Apports de l'électrochimie pour la caractérisation des transferts de charge et de matière au sein de milieux poreux	19

**Chapitre 2 Électrogénération de films minces de silice méthylée présentant un réseau mésoporeux organisé et "idéalement" orienté** **23**

2.1	Introduction . . . . .	23
2.2	Généralités sur l'électrogénération de films minces mésostructurés à base de silice . . . . .	25
2.2.1	Principe . . . . .	25
2.2.2	Procédure d'électrogénération et montage expérimental . . . . .	26
2.2.3	Méthodes de caractérisation usuelles . . . . .	28
2.2.3.1	Évaluation de la structure à l'échelle nanométrique . . . . .	28
2.2.3.2	Évaluation de la morphologie . . . . .	31
2.2.3.3	Évaluation de la perméabilité . . . . .	32
2.2.4	Concentration du sol et paramètres de dépôt : variations observées sur la structure et la morphologie du film obtenu . . . . .	34
2.3	Préparation des sols et synthèse de films de silice méthylée à mésostructure orientée . . . . .	36
2.3.1	Préparation des sols . . . . .	36
2.3.2	Électro-dépôt de films de silice méthylée à mésostructure orientée .	38
2.3.3	Consolidation thermique des matériaux obtenus . . . . .	40

---

2.3.4	Extraction du tensioactif . . . . .	40
2.4	Caractérisations morphologiques et structurales . . . . .	42
2.4.1	Évaluation de la qualité du réseau mésoporeux . . . . .	42
2.4.1.1	Microscopie électronique à transmission . . . . .	42
2.4.1.2	Diffraction des rayons X sous incidence rasante . . . . .	43
2.4.2	Morphologie et épaisseur des films . . . . .	46
2.5	Mises en évidence directes de la présence de groupements méthyle . . . . .	48
2.5.1	Spectroscopie de photo-électrons X . . . . .	48
2.5.2	Mesures d'angle de contact . . . . .	49
2.5.3	Spectroscopie infrarouge en réflexion . . . . .	51
2.6	Caractérisations électrochimiques de l'effet de la teneur en groupements méthyle sur les processus de transfert de matière . . . . .	53
2.6.1	Évaluation qualitative de la perméabilité par voltampérométrie cyclique . . . . .	53
2.6.1.1	Sonde redox $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . . . . .	53
2.6.1.2	Sonde redox $\text{FcEtOH}$ . . . . .	55
2.6.2	Évaluation quantitative de la perméabilité . . . . .	57
2.6.2.1	Ampérométrie en mode hydrodynamique . . . . .	57
2.6.2.2	Microscopie électrochimique à balayage . . . . .	60
2.7	Applications potentielles . . . . .	63
2.8	Conclusions . . . . .	63

**Chapitre 3 Électrogénération de couches minces siliceuses en milieu aqueux : variations morphologiques et structurales** **67**

3.1	Introduction . . . . .	67
3.2	Généralités sur le comportement de micellisation de tensioactifs ioniques . . . . .	70
3.2.1	Comportement général dans le volume d'une solution . . . . .	70
3.2.1.1	Le paramètre d'empilement $P$ . . . . .	70
3.2.1.2	La série Hofmeister des anions . . . . .	72

3.2.2	Comportement à une interface solide/liquide : micelles adsorbées . . .	73
3.2.3	L'auto-assemblage silice/CTAX . . . . .	74
3.2.4	Particularité électrochimique des électrodes d'ITO . . . . .	75
3.2.5	Composition des sols et mode opératoire . . . . .	77
3.2.6	Électro-dépôt de silice en milieu aqueux . . . . .	77
3.3	L'importance du co-solvant dans la synthèse de silice mésostructurée par EASA . . . . .	78
3.4	Caractérisations morphologiques et structurales des matériaux obtenus en milieu aqueux . . . . .	81
3.4.1	Influence de la nature de l'atmosphère anionique du sol sur la morphologie et la structure des matériaux générés . . . . .	81
3.4.2	Méthodes pour l'obtention de films mésostructurés en milieu aqueux	84
3.5	Caractérisations électrochimiques de la perméabilité des matériaux obtenus en milieu aqueux . . . . .	90
3.6	Conclusions et perspectives . . . . .	91
 <b>Chapitre 4 Évaluation de stratégies de synthèse destinées à augmenter le volume poreux de couches minces mésoporeuses électrogénérées</b>		<b>95</b>
4.1	Introduction . . . . .	95
4.2	Utilisation de tensioactifs de type alkylammonium présentant différentes longueurs de chaîne hydrocarbonée . . . . .	97
4.2.1	Introduction . . . . .	97
4.2.2	Caractérisations structurales . . . . .	98
4.2.3	Évaluation qualitative de l'influence de la taille du tensioactif sur la perméabilité des films . . . . .	101
4.2.4	Évaluation quantitative de l'influence de la taille du tensioactif sur la perméabilité des films . . . . .	102
4.2.5	Conclusions . . . . .	102
4.3	Utilisation conjointe de CTAB et d'un agent gonflant . . . . .	104
4.3.1	Introduction . . . . .	104



---

4.3.2	Incorporation d'amines hydrocarbonées . . . . .	105
4.3.3	Incorporation d'un agent gonflant hydrophobe . . . . .	106
4.3.4	Conclusions . . . . .	109
4.4	Utilisation d'un copolymère triblocs . . . . .	109
4.4.1	Introduction . . . . .	109
4.4.2	Dans un sol hydro-alcoolique et en présence de CTAB . . . . .	110
4.4.3	Dans un sol principalement aqueux et en présence de CTA <sup>+</sup> . . . . .	113
4.4.4	Dans un sol totalement aqueux et en absence de CTA <sup>+</sup> . . . . .	115
4.4.5	Conclusions . . . . .	116
4.5	Électrogénération de couches minces à porosités hiérarchisées : intercon- nection de mésopores et macropores . . . . .	117
4.5.1	Introduction . . . . .	117
4.5.2	Stratégie et mode opératoire . . . . .	119
4.5.2.1	Préparation des électrodes . . . . .	119
4.5.2.2	Étape d'électrogénération . . . . .	120
4.5.2.3	Libération de la porosité . . . . .	120
4.5.3	Caractérisations morphologiques et structurales . . . . .	120
4.5.3.1	Texture macroporeuse . . . . .	120
4.5.3.2	Texture mésoporeuse . . . . .	124
4.5.4	Étude des processus diffusionnels au sein des films : comparaison des systèmes mésoporeux, macro-mésoporeux et macroporeux . . . . .	127
4.5.4.1	Comparaison qualitative par voltampérométrie cyclique . . . . .	128
4.5.4.2	Comparaison quantitative par ampérométrie en mode hy- drodynamique . . . . .	129
4.5.5	Conclusions . . . . .	132
4.6	Résumé . . . . .	132

**Chapitre 5 Localisation micrométrique du processus d'électrodépôt par  
l'utilisation d'un microscope électrochimique** **135**

5.1	Introduction . . . . .	135
-----	------------------------	-----

5.2	Généralités et description de l'appareillage SECM . . . . .	137
5.3	Électrogénération de microdisques de silice non-organisée par le mode N°1 .	140
5.3.1	Principe . . . . .	140
5.3.2	Mode opératoire . . . . .	142
5.3.3	Mise en évidence de "l'encrassement" subi par l'UME . . . . .	143
5.3.4	Automatisation d'une procédure de nettoyage de l'UME pour la réalisation de dépôts en série . . . . .	144
5.3.5	Optimisation des conditions de dépôts par évaluation visuelle de la morphologie des microdépôts . . . . .	146
5.3.5.1	Influence du potentiel d'électrolyse et de la distance UME- substrat . . . . .	146
5.3.5.2	Influence du temps de dépôt . . . . .	148
5.3.5.3	Influence de la taille de l'UME . . . . .	148
5.3.6	Caractérisations structurales et morphologiques . . . . .	149
5.3.6.1	Évaluation de la structure à l'échelle nanométrique . . . . .	149
5.3.6.2	Épaisseur et morphologie de dépôts "optimaux " . . . . .	150
5.3.7	Caractérisation des surfaces modifiées . . . . .	151
5.3.7.1	Évaluation de la sélectivité spatiale du mode de dépôt : pouvoir couvrant . . . . .	151
5.3.7.2	Évaluation locale de l'aptitude au transfert de charge des surfaces modifiées : pouvoir isolant . . . . .	152
5.4	Électrogénération de microdisques de silice à porosité orientée par le mode N°2 . . . . .	154
5.4.1	Principe . . . . .	155
5.4.2	Mode opératoire . . . . .	155
5.4.3	Stratégies pour le confinement local du courant électrolytique . . . . .	156
5.4.4	Caractérisations morphologiques et structurales . . . . .	157
5.4.4.1	Évaluation de la structure à l'échelle nanométrique . . . . .	157
5.4.4.2	Morphologie de dépôts "optimaux" et répétabilité . . . . .	158
5.4.5	Caractérisation locale de la réactivité des surfaces modifiées . . . . .	159

5.5 Conclusions et perspectives . . . . .	162
<b>Conclusion générale</b>	<b>165</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>171</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>187</b>
<b>Liste des abréviations</b>	<b>191</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>195</b>
<b>Annexe : Articles publiés au 15 septembre 2012</b>	<b>219</b>
<b>Résumé</b>	<b>263</b>
<b>Abstract</b>	<b>265</b>



---

# Introduction générale

---

Ce travail de thèse s'attache à étudier divers aspects et à étendre les applications d'une stratégie électrochimique de synthèse sol-gel récemment développée durant la thèse d'Émilie Sibottier [1] au sein de l'équipe ELAN (Électrochimie Analytique) du LCPME (Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement). Cette étude a pu aboutir au développement d'une méthode permettant de synthétiser des couches minces siliceuses mésostructurées par une transition sol-gel électrochimiquement induite. L'intérêt de cette méthode réside principalement dans l'orientation "idéale" du réseau poreux structurant ces films, et dans sa souplesse d'utilisation. En effet, ces derniers sont constitués de mésopores assemblés de façon régulière selon une symétrie hexagonale et une direction orthogonale au plan du film [2,3]. Les travaux présentés dans ce manuscrit visent ainsi à éclaircir les aspects physico-chimiques menant à une telle structure, et à élargir les possibilités offertes par cette méthode d'auto-assemblage électro-assisté (EASA : "Electro-Assisted Self-Assembly").

La motivation initiale de ce projet reposait sur la possible utilisation de la porosité idéalement orientée de ces couches minces en tant que moule pour l'électrosynthèse de nanostructures métalliques, dans le but d'obtenir des électrodes présentant une très grande surface spécifique. Cette idée présente plusieurs applications potentielles selon la nature des nanostructures à déposer. Il a notamment été envisagé de préparer des supports electrocatalytiques nanostructurés (dépôts de bleu de prusse pour la détection ultra-sensible d' $\text{H}_2\text{O}_2$  [4]). Cependant, de nombreux essais infructueux ont montré une

limitation importante en ce qui concerne l'électrodépôt dans des pores de taille aussi faible. L'accent a donc été porté sur la modification du procédé d'auto-assemblage électro-assisté, ainsi que sur la caractérisation des processus diffusionnels mis en jeu au sein de ces matériaux [5]. De nombreux résultats probants ont pu ainsi être obtenus par l'électrogénération de matériaux variés présentant des réactivités, morphologies, porosités et perméabilités contrôlées.

Le contexte des recherches effectuées s'inscrit à l'interface électrochimie / matériaux sol-gel mésostructurés, et est décrit dans une première partie visant à positionner le sujet au travers d'une mise au point bibliographique.

Un second chapitre démontre comment le procédé EASA peut être employé à la synthèse en une étape de films mésostructurés à base de silice méthylée présentant des mésopores perpendiculairement alignés au substrat. Cette étude vise notamment à montrer l'impact de l'utilisation d'un organo-alcoxysilane sur la mésostructure obtenue, et comment le transport moléculaire au sein de ces films peut être modulé par la modification de l'hydrophobie de la surface des pores [6].

La troisième partie s'attache à démontrer les possibilités offertes par l'extension du procédé EASA à des sols principalement aqueux et à étudier l'impact de la composition initiale du sol sur la structure et la morphologie des matériaux obtenus. L'utilisation de sols sans co-solvant ajouté permet de moduler la morphologie et la structure du matériau électrodéposé en choisissant judicieusement les anions en présence (contre-ion du tensioactif cationique et anion de l'électrolyte de fond). Si de nouvelles structures et des éléments de preuve pour la compréhension du mécanisme EASA sont révélés par cette étude, le but principal recherché est d'étendre la méthode EASA à des sols principalement aqueux pour permettre, en une étape, l'encapsulation de molécules organiques dans les cylindres micellaires du film. La motivation sous-jacente à cette étude concerne un travail sur l'augmentation de la porosité, qui est présenté dans le chapitre 4.

Une quatrième partie regroupe l'étude de différentes stratégies utilisées pour augmenter la porosité de films électrochimiquement auto-assemblés, toujours en gardant la mésostructuration et la perméabilité comme fil conducteur. Sont présentés successivement : une étude sur l'impact de la taille du tensioactif cationique utilisé, une étude sur l'utilisation d'un agent gonflant hydrophobe en utilisant des sols sans co-solvant ajouté, des essais visant à utiliser un tensioactif neutre formant des micelles de plus grande taille,

---

et un travail portant sur l'électrogénération de couches minces à porosités hiérarchisées (interconnection de mésopores et de macropores) [7].

Enfin, la dernière partie concerne un travail sur la morphologie du matériau obtenu par le procédé EASA. Cette étude vise à étendre la méthode à l'échelle micrométrique par l'utilisation de micro-électrodes positionnées à l'interface substrat/solution à l'aide d'un microscope électrochimique [8]. Ce dernier, habituellement utilisé comme un outil électro-analytique, est aussi bien utilisé pour caractériser les surfaces modifiées que comme moyen de synthèse pour les préparer.





---

# Chapitre 1

## Contexte et mise au point bibliographique

---

### 1.1 Les matériaux mésoporeux à base de silice obtenus par procédé sol-gel

Cristalline ou amorphe, la silice ( $\text{SiO}_2$ ) est un matériau qui existe à l'état naturel sous des formes variées. En combinant le procédé sol-gel avec l'utilisation de colloïdes, il est possible de fabriquer des matériaux siliceux présentant une porosité organisée à l'échelle nanométrique. De plus, en tirant parti de leur robustesse mécanique (stabilité apportée par les ponts siloxane :  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ ) et de leur facilité de fonctionnalisation (réactivité des groupements silanol de surface :  $\text{OH} - \text{Si} \equiv$ ), il est possible d'accéder à une très grande diversité de matériaux fonctionnels par le biais de l'obtention d'hybrides organo-minéraux. La combinaison judicieuse d'une structuration contrôlée et d'une ou plusieurs fonctionnalités choisies confère à ce type de matériaux un grand potentiel applicatif dans des domaines variés.

## 1.1.1 Le procédé sol-gel

### 1.1.1.1 Généralités

Le procédé sol-gel (contraction des vocables "solution-géification") permet l'obtention d'oxydes inorganiques solides à partir de précurseurs moléculaires en solution par une réaction de polymérisation minérale. Cette méthode de synthèse est dite "de chimie douce", car elle est généralement réalisée à partir de solutions hydro-alcooliques à température et pression ambiante (contrairement aux méthodes basées sur la fusion de matières premières, qui nécessitent de fait des conditions de synthèse extrêmes). La première description de ce procédé fût réalisée en 1845 par le chimiste J.-J. Ebelmen à l'Académie des Sciences de Paris où il fit part de l'observation suivante.

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

L'expression "cristal de roche le plus limpide" vise à insister sur les qualités du procédé qui confèrent donc au matériau obtenu une homogénéité et une pureté accrue par rapport aux solides obtenus par les méthodes conventionnelles basées sur la fusion à haute température, et qui emploient généralement des agents fondants en tant qu'additifs. Cependant, malgré les avantages indéniables de cette méthode, il fallut attendre près d'un siècle pour voir naître le premier brevet industriel inspiré de cette technique (fabrication de rétroviseurs par la compagnie Allemande Schott-Glaswerke en 1939). Depuis l'introduction de l'expression "Chimie douce" par J. Livage en 1977 (dans un article paru dans *Le Monde*) et la description en détail du procédé par Brinker et Scherer (1990) [9], un engouement prononcé pour cette méthode a permis l'essor de la "Chimie sol-gel", grâce à une grande facilité de mise en œuvre, et la possibilité de préparer des matériaux de compositions, structures, morphologies et réactivités variées permettant ainsi l'accès à une vaste gamme de propriétés.

### 1.1.1.2 Description du procédé

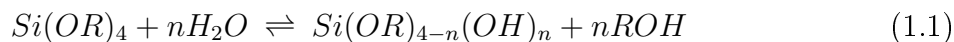
D'une manière générale, l'obtention d'oxydes inorganiques (de formule générale  $MO_x$ , où M peut être un métal de transition, un métalloïde ou encore un métal dit "pauvre") sous forme de gel passe par la préparation d'une solution appelée "sol" à partir de précurseurs, qui peuvent être d'origine organique (alcoxydes dérivés de l'élément M

de formule générale  $M(OR)_n$ , ou minérale (oxo-anions dérivés de l'élément M, nitrates métalliques). Bien qu'étant moins coûteuse, la voie inorganique reste moins utilisée que la voie métal-organique, qui elle, permet un meilleur contrôle de la texture et de la granulométrie du matériau à obtenir. Dans les deux cas, les réactifs précurseurs se retrouvent impliqués dans des processus d'hydrolyse (formation de groupements M-OH) et de condensation (pontage sous la forme M-O-M) en fonction des caractéristiques physico-chimiques de la solution préparée (pH, force ionique, température, présence de catalyseur...). Ainsi, la mise en œuvre de la transition sol-gel repose sur une modération initiale des réactions de condensation afin d'obtenir une solution stable dans le temps, puis sur l'induction de la gé-  
lification en induisant une perturbation destinée à favoriser les réactions de condensation au détriment des réactions d'hydrolyse. En général, dans le cas de l'utilisation d'alcoxydes, l'hydrolyse est assurée par la présence d'eau dans le solvant et la stabilisation du sol repose sur un ajustement du pH au voisinage du pKa des groupements hydroxyles M-OH afin de minimiser les réactions de condensation. Le choix du pH de stabilisation peut de plus être conditionné par la présence d'un agent directeur de structure. Il est aussi possible de stabiliser le sol par l'addition d'un co-solvant (éthanol) et/ou d'agents complexants (notamment dans le cas de l'utilisation d'alcoxydes à base de titane). La solution obtenue contient alors des oligomères inorganiques plus ou moins ramifiés en fonction du temps de vieillissement et des conditions physico-chimiques choisies.

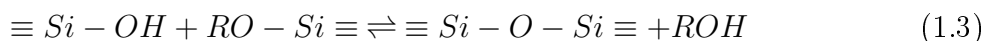
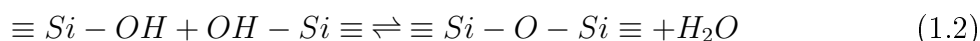
### 1.1.1.3 Cas de la silice

La silice s'est imposée comme le matériau modèle du procédé sol-gel, d'une part en raison de l'aspect historique de la découverte du procédé, et d'autre part pour la richesse de sa chimie qui lui confère une grande facilité de fonctionnalisation ainsi qu'un contrôle aisé de sa mise en forme. L'obtention de matériaux silicatés par le procédé sol-gel, passe en général par l'utilisation de sels de silicates ou d'alcoxysilanes. Parmi ces derniers, les précurseurs les plus utilisés sont le tetraméthoxysilane (TMOS) et le tetraéthoxysilane ou tetraorthosilicate (TEOS), de formules respectives  $Si(OCH_3)_4$  et  $Si(OCH_2CH_3)_4$ . Comme décrit dans le paragraphe précédent, l'obtention d'un gel sous la forme d'un réseau 3D enchevêtré de liaisons Si-O-Si, passe par des réactions d'hydrolyse et de condensation. La particularité des alcoxydes de silicium repose sur leur stabilité en présence d'eau, associée à une étape d'hydrolyse lente (contrairement aux alcoxydes de titane par exemple). De plus, ces composés étant non-miscibles avec l'eau, l'addition d'un co-solvant comme l'éthanol est généralement requise pour solubiliser les alcoxydes dans le mélange en évitant une séparation de phase. Pour simplifier les processus mis en jeu, les étapes d'hydrolyse (voir équation 1.1) et de condensation (voir équations 1.2 et 1.3) sont généralement décrites de

manière successives même si la condensation commence bien avant que l'hydrolyse soit complète (les deux étapes revêtent donc un caractère semi-simultané). Le procédé peut donc être formulé de la manière suivante.



Cette étape d'hydrolyse peut donc donner lieu à toutes les espèces suivantes :  $Si(OR)_3(OH)$ ,  $Si(OR)_2(OH)_2$ ,  $Si(OR)(OH)_3$ ,  $Si(OH)_4$ , qui peuvent se connecter entre elles pour former des ponts siloxanes (Si-O-Si) par le biais de deux réactions possibles.



La condensation peut se faire de deux manières : la réaction d'oxolation (voir équation 1.2) fait intervenir deux groupements silanols et génère une molécule d'eau, tandis que la réaction d'alcoxolation (voir équation 1.3) implique un groupement silanol et un groupement alcoxy pour produire une molécule d'alcool.

En pratique, avant la transition sol-gel proprement dite, le sol est maintenu sous agitation durant un temps défini qui permet d'hydrolyser totalement ou partiellement les alcoxydes présents en solution. Cependant, durant cette période que l'on qualifie généralement de "temps d'hydrolyse", des réactions de condensation ont déjà lieu. Ainsi, on obtient une suspension de particules solides (solution colloïdale), qui sont en fait des oligomères de silice plus ou moins ramifiés et de tailles variables. Ces germes de nucléation dont la taille peut varier de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, sont les "briques moléculaires" constitutifs du futur gel de silice. L'obtention du gel repose sur la condensation de ces oligomères dans un réseau tridimensionnel enchevêtré, qui est généralement induite par un catalyseur. Outre les ions fluorure, les protons et les ions hydroxyde sont les catalyseurs de condensation les plus utilisés. Ainsi, le pH de synthèse est un paramètre capital car il conditionne les vitesses des processus d'hydrolyse et de condensation et est à même d'influencer la structure du matériau final. En effet, étant donné que les vitesses de condensation sont plus élevées à haut pH, la formation d'un gel en milieu acide ( $pH \leq 3$ ) conduit à des espèces moins ramifiées qu'elles ne le seraient si le matériau était synthétisé en milieu basique ( $pH \geq 8$ ). Tant que le gel contient du solvant et des espèces réactives, des ponts

siloxane continuent de se former et participent à la densification de la matrice siliceuse. Cette dernière étape peut être effectuée par un traitement thermique visant à accélérer l'évaporation du solvant contenu dans le gel et à achever les réactions de condensation.

En l'absence de tensioactifs dans le sol de départ, le matériau obtenu est amorphe et microporeux. En revanche, l'organisation de pores à l'échelle nanométrique au sein de la matrice inorganique peut s'effectuer par un auto-assemblage entre les oligomères inorganiques et des édifices colloïdaux.

## 1.1.2 Mésostructuration d'un matériau

### 1.1.2.1 Méso en tant que "nanoporesité médiane"

Le préfixe méso- provient du grec ancien "mésos" qui signifie "médian". En effet, le vocabulaire s'attachant aux matériaux poreux utilise les préfixes micro-, méso- et macro- afin de renseigner sur la gamme de taille de pores d'un matériau. Selon la nomenclature utilisée par l'IUPAC, un matériau microporeux présente des pores de diamètre inférieur à 2 nm, et un matériau macroporeux des pores de diamètre supérieur à 50 nm. Par conséquent, le terme mésoporeux est appliqué à tous les matériaux présentant des tailles de pores comprises entre 2 et 50 nm. L'importance revêtue par les matériaux de cette classification intermédiaire semble se justifier par la conjonction des qualités des deux autres classes sous la forme d'un compromis entre une grande surface spécifique et une bonne accessibilité au réseau poreux pour une relativement large gamme de molécules.

D'une manière générale, les caractéristiques intrinsèques à la porosité peuvent se définir par le choix d'un agent directeur de structure en particulier (tensioactif, copolymère à blocs) ainsi que des conditions de synthèse. En effet, en fonction de sa quantité, de sa concentration et de sa proportion par rapport aux précurseurs inorganiques, il est possible d'envisager deux mécanismes d'auto-assemblage différents.

### 1.1.2.2 Les systèmes moléculaires organisés en tant qu'agents porogènes

Façonner une porosité mésoscopique bien définie dans un matériau requiert l'emploi de "blocs" nanométriques qui, une fois retirés du solide, laissent apparaître des mésopores. Les assemblages colloïdaux à base de tensioactifs sont particulièrement bien adaptés pour jouer ce rôle d'agent directeur de structure. Les premières silices mésostructurées (MCM-41 de la famille M41S : voir figure 1.1) furent ainsi caractérisées

en 1992 par des chercheurs de la "Mobil Research Development Corporation" [10, 11] en utilisant du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) dans le milieu de synthèse (selon une procédure décrite dans un brevet américain en 1969 [12]). Dans des conditions d'élaboration appropriées, les molécules de tensioactif s'agrègent entre elles quand la concentration micellaire critique est atteinte. De plus, l'auto-assemblage spontané des précurseurs inorganiques avec les têtes polaires des tensioactifs permet de spatialement diriger la condensation des oligomères silylés. Il convient aussi de remarquer que la modulation du rapport molaire tensioactif/précurseurs permet d'accéder à des mésostructures différentes [13]. Il existe actuellement deux mécanismes pouvant expliquer les interactions supramoléculaires capables de donner naissance à ces matériaux structurés.

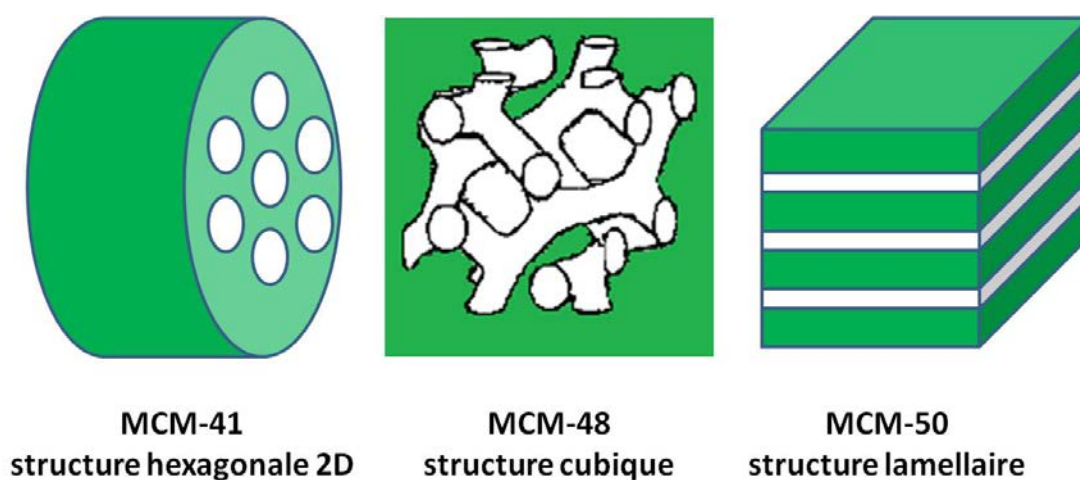


FIGURE 1.1 – Représentation schématique des mésostructures des matériaux de la famille M41-S.

**1.1.2.2.1 Cristaux liquides et mécanisme transcriptif** Ce mécanisme fut le premier proposé pour expliquer la synthèse de solides mésostructurés par du CTAB. Il repose sur l'utilisation directe de cristaux liquides comme empreinte (ou "moule") pour produire le matériau mésoporeux (voir figure 1.2). Néanmoins, au vu des conditions employées par Kresge et al. dans les premières synthèses des matériaux de type M41S, il s'agissait en fait d'un mécanisme d'auto-assemblage concerté (voir ci-après) qui était mis en jeu. Ce mécanisme transcriptif a tout de même pu être utilisé par la suite, notamment par Attard et al. [14] pour préparer des silices mésoporeuses à partir de tensioactifs non-ioniques. Si cette méthode nécessite une grande concentration en tensioactif pour produire une mésophase de cristaux liquides, le mécanisme d'auto-assemblage concerté implique une plus faible concentration et une coopération entre les molécules amphiphiles et les précurseurs minéraux.

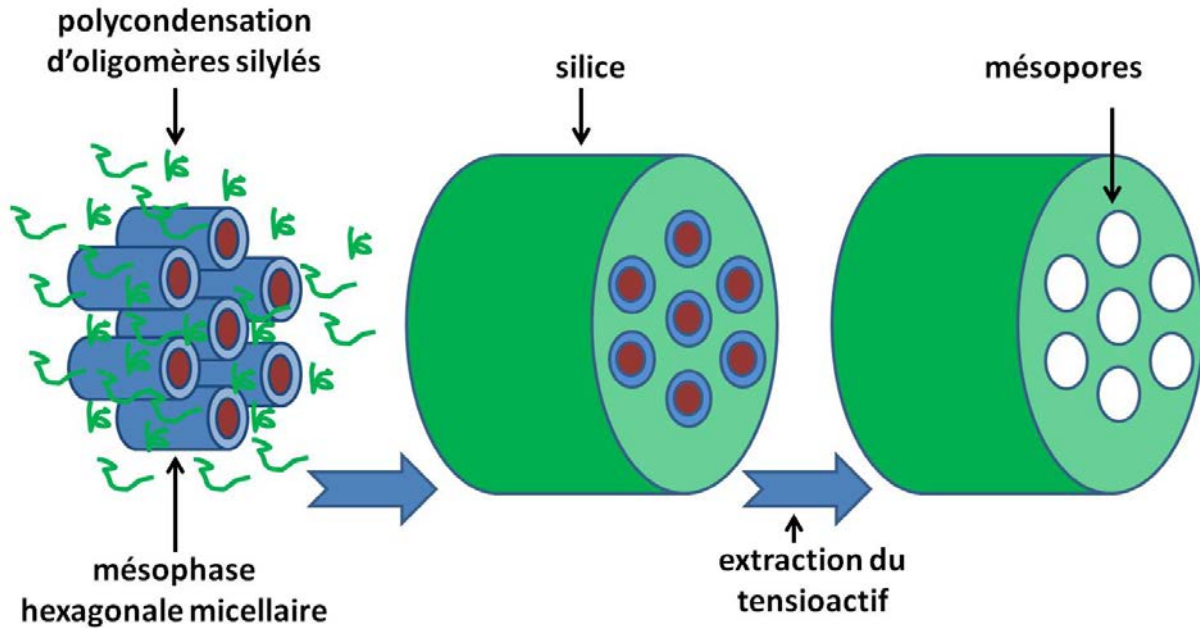


FIGURE 1.2 – Représentation schématique du mécanisme transcriptif LCT ("Liquid Crystal Templating") appliqué à la synthèse de silice mésoporeuse de type MCM-41.

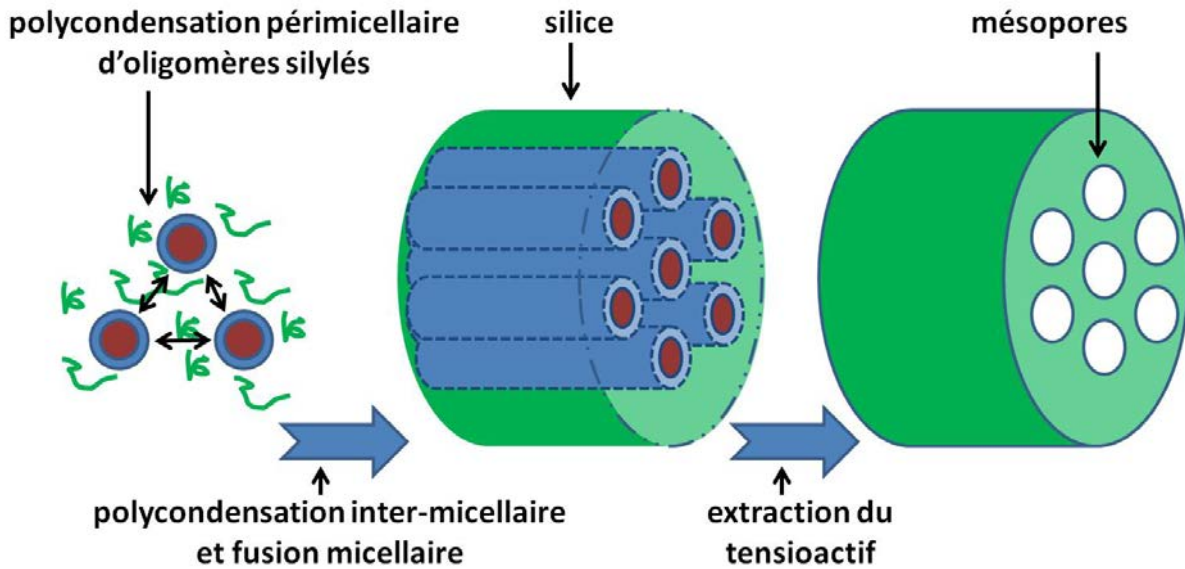


FIGURE 1.3 – Représentation schématique du mécanisme transcriptif CTM ("Cooperative Template Mechanism") appliqué à la synthèse de silice mésoporeuse de type MCM-41.

**1.1.2.2.2 Phases micellaires et mécanisme d'auto-assemblage coopératif** Ce processus d'auto-assemblage implique une première étape où l'auto-organisation des

précurseurs silylés avec les micelles permet de provoquer une polymérisation périmicellaire. Ensuite, une étape de fusion intermicellaire permet la création d'une mésophase hybride. La suite du processus de condensation densifie la matrice inorganique. Il convient de noter que la condensation des précurseurs influe sur le comportement d'agrégation du tensioactif, et que la forme des édifices micellaires modifie aussi la vitesse de gélification, ceci installant alors une relation de coopération entre l'assemblage micellaire et la construction des murs de silice (voir figure 1.3). En effet, l'étape de condensation inter-micellaire est concomitante à une fusion micellaire qui induit une transition morphologique sphère-cylindre des micelles de tensioactif. Ce mécanisme de synthèse se retrouve discuté de manière plus détaillée dans le cadre du chapitre 3.

La réactivité des groupements silanol à la surface de ces matériaux leur confère aussi de grandes possibilités de fonctionnalisation.

### 1.1.3 Méthodes de fonctionnalisation

Les hybrides organo-inorganiques sont généralement classés selon les deux catégories suivantes [15] :

1. Classe I : les composantes organiques sont liées à la charpente minérale par des interactions faibles (liaisons hydrogène, Van der Waals, forces électrostatiques).
2. Classe II : les groupements organiques sont fortement attachés au squelette inorganique par des liaisons covalentes (la liaison Si-C est chimiquement stable et non hydrolysable).

La classe I concerne plutôt des biomatériaux obtenus par encapsulation ou adsorption d'enzymes, alors que les matériaux de la classe II présentent une plus grande stabilité du fait d'une liaison plus forte entre la partie organique et la partie minérale. La liaison Si-C caractéristique de ces derniers peut-être créée par un traitement post-synthèse ou par une synthèse directe en une étape.

#### 1.1.3.1 Fonctionnalisation par greffage post-synthèse

Cette méthode de fonctionnalisation, explicitement décrite par Vansant et al. (utilisation de l'aminopropyltriéthoxysilane pour le greffage de groupements amine sur un gel de silice [17]), implique une première étape dédiée à l'élaboration d'un squelette minéral par le procédé sol-gel. Ensuite, l'utilisation conjointe des groupements silanol de surface et d'un organo-alcoxysilane ( $R'_3\text{-Si-OR}$ ) ou encore d'un organo-chlorosilane ( $R'_3\text{-Si-Cl}$ ) permet de greffer les groupements organiques portés par ce dernier sur la



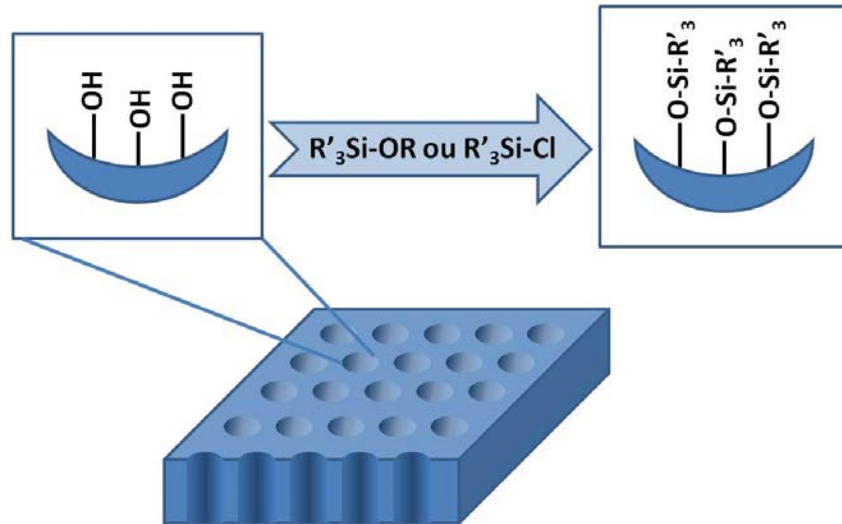
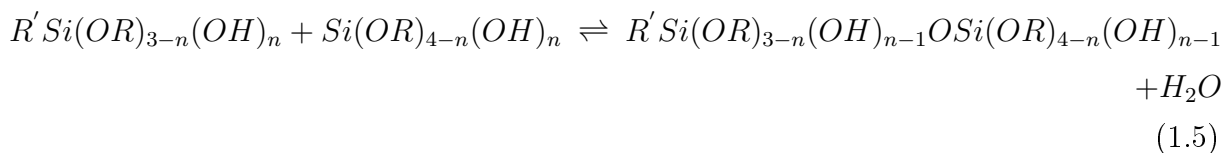
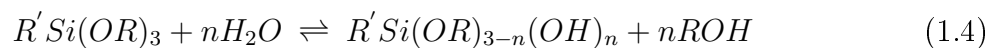


FIGURE 1.4 – Exemple de greffage post-synthèse (d'après Stein et al. [16]).

matrice inorganique. Selon les conditions expérimentales (le greffage peut par exemple se réaliser dans du toluène sous reflux), cette étape de silylation permet alors l'obtention d'un matériau fonctionnalisé par les groupements  $R'$  grâce à une réaction d'alcoxolation entre le groupement alcoxy de l'organo-alcoxysilane et un groupement silanol de la matrice siliceuse. Ceci peut aussi bien s'effectuer sur un matériau mésostructuré que amorphe et permet donc l'élaboration d'un matériau fonctionnalisé et organisé (voir figure 1.4), ce qui n'est pas forcément le cas pour le procédé en une étape.

### 1.1.3.2 Fonctionnalisation par co-condensation



Si l'organo-alcoxysilane ( $R'-Si(OR)_3$ ) est introduit dans le sol en présence de précurseurs non modifiés, en tenant compte de leurs proportions et des vitesses d'hydrolyse-condensation intervenant dans un tel mélange, les réactions d'alcoxolation entre les deux précurseurs aboutissent à un gel fonctionnalisé en une étape. Les équations 1.4 et 1.5 présentent respectivement les réactions d'hydrolyse et de condensation

inter-précurseurs ainsi mises en jeu.

Cette stratégie de synthèse présente l'avantage de se faire en une étape et permet aussi une répartition aléatoire et plus homogène (en comparaison avec un greffage post-synthèse) des groupements fonctionnels. Les premiers hybrides mésostructurés ont ainsi pu être élaborés en 1996 par Macquarrie [18] et Burket et al [19]. Depuis, une multitude de matériaux présentant des fonctionnalités et des structures différentes ont été développés. La variation de paramètres expérimentaux comme le pH, le catalyseur de condensation, la composition du sol permet d'accéder à une incommensurable famille de matériaux. Néanmoins, il convient de noter que la nature de l'organo-alcoxysilane peut nécessiter d'ajuster un certain nombre de paramètres pour qu'un auto-assemblage organisé soit réussi (une silice amorphe fonctionnalisée peut sinon être obtenue).

Des articles de Sanchez et al. passent en revue les méthodes d'élaboration et les propriétés de nanocomposites hybrides organo-inorganiques [20–25].

#### **1.1.4 Une grande diversité de solides fonctionnels**

Grâce à la souplesse du procédé sol-gel, l'obtention de solides mésostructurés (fonctionnalisés ou non) peut se faire sous différentes formes [26] : poudres, micro- et nanoparticules, fibres, monolithes, films... Les travaux de Zhao et al. [27, 28] donnent un aperçu des différentes stratégies de synthèse. Les applications de ces matériaux concernent des domaines très divers (catalyse, séparation moléculaire, biologie, électrochimie, photochimie, environnement, capteurs [29–36]). Ces dernières ont notamment été passées en revue par Sanchez et al. [37].

Parmi les différentes morphologies possibles, les matériaux mésostructurés sous la forme de films minces sont particulièrement adaptés pour la plupart des applications pratiques aujourd'hui envisageables [25,32,38,39], notamment dans les domaines de l'optique, de l'électronique, de l'électrochimie ou des procédés de séparation [40].

## 1.2 Méthodes d'obtention de couches minces sol-gel mésostructurées à base de silice

Il existe plusieurs moyens d'obtenir des couches minces siliceuses par voie sol-gel. En général, le concept de synthèse consiste à déposer une certaine quantité de sol (solution d'oligomères inorganiques) sur la surface à revêtir, puis à induire la gélification par l'évaporation du solvant ou par l'ajout d'un catalyseur de condensation.

### 1.2.1 La méthode d'auto-assemblage induit par évaporation du solvant

Brinker fut le premier à proposer une méthode de synthèse de films fins mésostructurés sur une surface solide [41]. Cette méthode, désignée par l'acronyme EISA pour "Evaporation Induced Self-Assembly" repose sur l'auto-assemblage du tensioactif et de la silice sous la forme d'une mésophase organisée pendant l'évaporation du solvant. Grosso et al. a ensuite pu proposer un mécanisme et étendre ce concept pour former des films présentant des mésostructures variées [42]. Classiquement, une telle synthèse se fait par catalyse acide et utilise du TEOS et du CTAB dans un sol hydro-alcoolique. L'étape d'évaporation du solvant permet d'abaisser la concentration micellaire critique du tensioactif, qui peut alors se réorganiser. Concomitamment, l'évaporation permet un abaissement du pH, qui induit progressivement une condensation des précurseurs en coopération avec un réarrangement progressif des structures micellaires. Avant la fin de la consolidation de la matrice siliceuse, une période nommée "Modulable Steady State" (MSS) permet d'influencer la structure finale du matériau en faisant varier le taux d'humidité ambiante. Il convient aussi de noter que le type de mésostructure obtenue est aussi influençable par la nature du précurseur inorganique utilisé et par le rapport molaire CTAB/TEOS.

La mise en forme de films siliceux mésostructurés par le procédé EISA peut faire appel à différentes techniques pour favoriser et/ou contrôler l'évaporation du solvant : "spin-coating" (rotation rapide du support favorisant l'évaporation du solvant par la formation d'une fine couche de sol par étalement), "dip-coating" (trempage dans le sol et retrait du support à vitesse contrôlée dans une atmosphère contrôlée), ou encore "dropping" (évaporation simple d'une "goutte" de sol).

## 1.2.2 La méthode d'auto-assemblage électrochimiquement assisté

Une deuxième méthode, plus récente, consiste à introduire le catalyseur de condensation au voisinage d'une surface grâce à un contrôle local du pH par électrochimie. Si la nature du tensioactif s'y prête, il est aussi possible d'obtenir une mésostructure ordonnée au travers d'un pré-assemblage d'agrégats micellaires sous contrôle de potentiel à l'interface solide/liquide [43, 44].

Même si l'auto-assemblage électro-assisté ne permet pas l'obtention de différents types de mésostructures à la manière de la méthode EISA, ce procédé revêt néanmoins l'avantage de modifier des surfaces présentant une géométrie complexe (non planes). L'usage de cette méthode est par contre uniquement limitée aux surfaces conductrices, mais peut être avantageusement utilisée pour recouvrir des zones sélectionnées par leur caractère conducteur sur une surface hétérogène.

L'idée d'utiliser un contrôle électrochimique du pH au voisinage d'une surface pour réaliser un dépôt sol-gel fut proposée par Schacham et al. (électrodépôt de films amorphes à base de silice méthylée) [45]. Cette méthode implique de préparer une solution hydro-alcoolique d'oligomères organo-inorganiques à pH 3. Puis, l'immersion d'une électrode dans le sol et l'application d'un potentiel cathodique à même de réduire les protons et les molécules d'eau permet de localement augmenter le pH à l'interface électrode / solution pour catalyser la gélification du film.

En modifiant le protocole de Shacham par l'ajout de CTAB dans le sol, il est possible d'élaborer des films mésostructurés présentant des mésopores perpendiculaires au substrat [3, 46]. Les mésopores sont alors assemblés selon une symétrie hexagonale et offrent une communication directe entre le support et l'extérieur du film. Ce type de structure est généralement difficile à obtenir par la méthode EISA [47]. Il convient néanmoins de noter qu'un travail récent a pu démontrer que ce type de structure pouvait être obtenue par catalyse basique en trempant simplement un support dans un sol hydro-alcoolique contenant de la soude, du TEOS et un tensioactif géminé possédant deux têtes ammonium [48]. Ceci peut notamment se comprendre à la lueur des investigations présentées au chapitre 3.

Cette méthode de synthèse, constitue le cœur de cette thèse et est donc plus largement détaillée au chapitre suivant (dans le paragraphe 2.2).

## 1.3 Opportunités offertes par la combinaison électrochimie / matériaux sol-gel nanostructurés

Après extraction du tenioactif, les matériaux mésoporeux présente l'avantage d'une très haute surface spécifique pouvant aller de 200 à 1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. De plus, la possibilité de modifier leur surface par des molécules organiques leur procure un très fort potentiel pouvant être mis à profit dans des applications en électro-analyse (reconnaissance sélective) ou en électrocatalyse [33].

### 1.3.1 Fabrication d'électrodes modifiées

La modification de la surface d'une électrode peut permettre de coupler avantageusement un processus redox avec les propriétés physico-chimiques préalablement choisies du matériau utilisé pour modifier l'électrode. L'objectif consiste généralement à améliorer la sensibilité et/ou la spécificité d'un dispositif de détection électrochimique. Depuis les premières électrodes modifiées développées par Lundgren et al. [49], ce concept a largement été étudié au cours des dernières années [33, 50–59]. D'une manière générale, une électrode peut être modifiée par une large gamme de matériaux (polymères, ligands organiques, zéolites, échangeurs d'ions...), mais les matériaux à base de silice ont concentré un très fort intérêt durant ces dernières années, ceci développant l'attrait de l'interface électrochimie / Chimie "sol-gel" [50, 51, 53, 59, 60].

Depuis un certain nombre d'années, l'équipe ELAN (électrochimie analytique) du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement s'intéresse à la préparation, à la fonctionnalisation et à l'utilisation de matériaux siliceux en tant qu'agents modifiants d'électrodes. L'intérêt des électrodes obtenues est généralement évalué par le biais d'une application électro-analytique impliquant la détection d'un analyte particulier (les exemples cités ci-après concernent les ions Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>). La dispersion du modifiant chimique dans une pâte de carbone permet d'obtenir une électrode modifiée par un matériau difficile à fabriquer directement sur l'électrode (argiles, silices mésostructurées et/ou fonctionnalisées) [61–64, 64–70]. Une autre possibilité de plus en plus utilisée dans l'équipe ELAN consiste à modifier l'électrode par un matériau voulu sous la forme d'une couche mince. Ceci permet de développer de nouvelles applications où l'utilisation de poudres n'est pas adaptée (traitement de surface, spectro-électrochimie...). Différents films (obtenus par des méthodes variées) à base de silice structurée [71–73], de silice organisée et fonctionnalisée [6, 74, 75] ou encore de silice amorphe organiquement

modifiée [46, 76, 77] ont donc pu être évalués.

## 1.3.2 Intérêt des matériaux mésoporeux en électro-analyse

### 1.3.2.1 Analyse après préconcentration

Les matériaux mésoporeux à base de silice sont récemment devenus de plus en plus populaires et attractifs dans le domaine de l'électrochimie [33]. En effet, ces solides poreux sont robustes et présentent une très grande surface d'échange (parfois plus de 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Après incorporation d'un groupement fonctionnel, la présence de pores assemblés de manière régulière permet de disposer de centres actifs homogénéiquement répartis dans un volume restreint. En fonction de l'orientation du réseau poreux, ces derniers peuvent être aisément accessibles aux réactifs extérieurs. Si le transport de matière dans le film est suffisamment rapide, il peut être envisagé de modifier une électrode avec une silice mésoporeuse organiquement modifiée dans le but de réaliser une analyse par préconcentration. Ceci consiste en une détection voltampérométrique d'un analyte après une étape d'accumulation dans le matériau au voisinage de l'électrode. Le choix du groupement fonctionnel est alors guidé par sa capacité à établir des liaisons spécifiques avec le réactif à détecter. Le couple modifiant organique / analyte conditionne donc la sélectivité du capteur. Il convient de noter que l'étape de diffusion des analytes dans le film est une étape déterminante, qui doit être rapide [78] pour conférer une bonne sensibilité à la détection. En effet, il a pu être montré que la structure de l'hybride organo-siliceux encapsulé dans une électrode à pâte de carbone était à même d'influencer la sensibilité de l'électrode modifiée. Ceci a pu être illustré par la détection de Cu<sup>2+</sup> à l'aide d'électrodes modifiées par des groupements amine greffées sur des silices de mésostructures différentes [61], par la détection de Hg<sup>2+</sup> par des gels amorphes ou des silices de type MCM-41 modifiées par des groupements thiol et présentant différents niveaux d'organisation [62, 63]. Ainsi, les capteurs présentent une sensibilité moindre lorsqu'ils sont préparés à partir de silice amorphe fonctionnalisée. L'accessibilité des sites actifs du capteur est donc un point crucial pouvant être maîtrisé grâce à la structure régulière des hybrides mésoporeux.

### 1.3.2.2 Électrocatalyse

Quand elles sont capables d'accélérer les transferts de charge, les électrodes modifiées trouvent aussi des applications en électrocatalyse. Ceci peut se faire grâce à l'incorporation de médiateurs de transfert d'électron, de nano-objets métalliques ou à base d'oxydes inorganiques capables d'accélérer une réaction d'électrode donnée. Dans la plupart des cas, il s'agit d'une catalyse hétérogène dont l'efficacité est liée à la surface

spécifique du catalyseur. Ce critère peut être notamment obtenu par la dispersion du matériau catalytique dans un solide mésostructuré. Ainsi, les matériaux à base de silice mésoporeuse ont pu ainsi servir de support pour différents types d'électrocatalyses [4, 50, 54, 60, 78].

### 1.3.2.3 Biocapteurs

Les matériaux mésostructurés sont aussi fertiles en applications dans le domaine de la biologie, notamment en bio-électrocatalyse [79] ou pour la fabrication de biocapteurs électrochimiques. En effet, l'incorporation d'enzymes [80] permet d'accéder à des méthodes de détection hautement spécifiques, l'association ligand-analyte étant alors basée sur le modèle clé-serrure de Fischer. Par exemple, un biocapteur électrochimique à base de silice mésoporeuse incorporant de l'hémoglobine a permis la détection ampérométrique de peroxyde d'hydrogène et des ions nitrate à des concentrations micromolaires [81].

### 1.3.2.4 Apports de l'électrochimie pour la caractérisation des transferts de charge et de matière au sein de milieux poreux

Différentes études, menées au LCPME, ont pu mettre en avant quelques possibilités offertes par l'électrochimie pour caractériser les processus de transfert de charge et de matière au sein de matériaux mésostructurés. En effet, cette problématique est cruciale lors de la mise en œuvre de dispositifs analytiques à base de matériaux mésoporeux, l'accessibilité des sites actifs fixés au cadre poreux se révélant tout aussi primordiale que le caractère perméable du solide vis-à-vis d'un analyte précis. Ceci a pu être mis en avant par des études de fixation de métaux lourds sur des silices mésostructurées fonctionnalisées par des groupements thiol obtenus par une synthèse en une étape [82–84] ou par un greffage post-synthèse [85].

Les travaux de Audebert et al. ont pu montré comment l'électrochimie pouvait être habilement utilisée pour sonder la diffusion d'une espèce électro-active dans des gels de silice. En effet, en utilisant une sonde redox à base de ferrocène, il est possible d'appréhender la vitesse de la transition sol-gel (ainsi que les variations texturales et structurales associées) en réalisant des mesures chrono-ampérométriques dans un gel en cours de solidification et contenant des entités électro-actives libres [86]. De plus, en utilisant des oligomères fonctionnalisés par des groupements ferrocène, l'évolution sol-gel-xerogel peut-être finement sondée pour évaluer les cinétiques d'hydrolyse-condensation [87] ou

l'impact des conditions opératoires (nature du catalyseur de condensation, temps de vieillissement...) sur la composition, la structure et la fractalité du xerogel préparé [88,89]. L'environnement particulier de ces groupements électro-actifs dans le xerogel peut aussi affecter les propriétés électrochimiques du film obtenu [90].

La voltampérométrie cyclique (voir paragraphes 2.6.1, 3.5, 4.2.3, et 4.5.4.1), l'ampérométrie en condition hydrodynamique (voir paragraphes 2.6.2.1 et 4.5.4.2) et les courbes d'approches SECM ("Scanning Electrochemical Microscopy", voir paragraphes 2.6.2.2 et 4.2.4) permettent de caractériser la perméabilité de couches minces mésostructurées grâce à la mesure du courant généré par la transformation d'une sonde rédox à l'électrode (après diffusion dans le matériau modifiant) [5]. Si la voltampérométrie cyclique ne donne que des informations qualitatives (la diffusion de la sonde dans le volume de la solution est aussi prise en compte), les deux autres techniques utilisées dans ce travail de thèse permettent d'obtenir le coefficient de diffusion d'un analyte particulier dans un matériau donné.







---

## Chapitre 2

# Électrogénération de films minces de silice méthylée présentant un réseau mésoporeux organisé et "idéalement" orienté

---

### 2.1 Introduction

Les matériaux hybrides organo-inorganiques mésostructurés constituent un domaine de recherche fondamentale extrêmement développé, mais aussi une source de plus en plus florissante d'applications innovantes dans le milieu industriel [37]. Lorsque le squelette inorganique utilisé est composé de silice, les possibilités de fonctionnalisation sont nombreuses et relativement facilitées par la réactivité des groupements silanol de surface. Cependant, l'obtention conjointe d'une charpente siliceuse nano-organisée et de groupements organiques répartis de manière homogène sur l'ensemble de cette dernière, peut constituer un défi de taille en fonction de la mésostructure visée et de la nature

du groupement fonctionnel. Par rapport aux méthodes de fonctionnalisation en deux étapes (synthèse de la charpente inorganique suivie de l'étape de fonctionnalisation), la stratégie consistant à préparer le matériau en une étape en réalisant la co-condensation d'alcoxysilanes avec des organo-alcoxysilanes présente l'avantage de produire des matériaux présentant des groupements fonctionnels répartis de manière homogène [91]. Parmi la multitude d'hybrides réalisables, les matériaux à base de silice méthylée présentent un grand intérêt en microélectronique, notamment pour leur constante diélectrique basse et stable, leur stabilité mécanique et leur faible capacité à absorber l'eau [92, 93]. De plus, à l'instar des colonnes chromatographiques, les hybrides organo-siliceux peuvent donner lieu à de multiples applications dans le domaine de la séparation moléculaire. Les performances de ces derniers peuvent être accrues par un contrôle fin de leur morphologie et de leur structure poreuse dans le but d'obtenir une très haute densité de groupements organiques dans un volume restreint. On retrouve aussi ce type de matériau en tant que couches minces pour la protection de métaux contre la corrosion, ou encore en tant que surfaces à fort caractère hydrophobe pour des applications en micro-fluidique.

Même si la stratégie d'auto-assemblage induit par évaporation permet déjà l'obtention de couches minces siliceuses fonctionnalisées avec une grande diversité de mésostructures atteignables [25], l'obtention d'une orientation verticale du réseau poreux reste compliquée [47]. En effet, la plupart du temps ces méthodes sont lourdes (utilisation d'un champ magnétique [94], croissance épitaxiale... [95]) et impliquent souvent un confinement spatial du dépôt (dépôt dans des membranes poreuses [96] ou des films pré-assemblés à base de copolymère tri-block [97]). De plus, ces films restent non fonctionnalisés et présentent le plus souvent de plus grandes tailles de pore ( $> 6$  nm). L'obtention de films fonctionnalisés à porosité orientée (présentant une taille de pore de 2 nm environ) par un procédé souple et facile à mettre en œuvre présente donc de multiples intérêts.

Ce travail vise ainsi à appliquer la stratégie de synthèse EASA ("Electro-Assisted Self-Assembly") à l'élaboration de couches minces méthylées à base de silice par un procédé en une étape faisant intervenir la co-condensation de tétraéthoxysilane (TEOS) et de méthyltriéthoxysilane (MTES). La motivation de ce travail repose sur l'étude de l'impact du groupement organique fonctionnel sur la qualité de la mésostructure formée et la perméabilité des couches minces obtenues. Après une brève description du procédé d'auto-assemblage électro-assisté et des techniques associées à l'étude de films à porosité orientée, les résultats issus de différentes techniques de caractérisation structurale, fonctionnelle et morphologique et de méthodes électro-analytiques utilisées pour caractériser la perméabilité des films seront discutés.

## 2.2 Généralités sur l'électrogénération de films minces mésostructurés à base de silice

### 2.2.1 Principe

L'auto-assemblage électrochimiquement assisté permet l'obtention de films minces siliceux mésostructurés présentant une configuration idéale du réseau poreux (pores orientés perpendiculairement au substrat sous-jacent). Ceci est rendu possible par l'application d'un potentiel réducteur à une électrode immergée dans un sol hydro-alcoolique contenant des molécules de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) à une concentration supérieure ou proche de la concentration micellaire critique et des alcoxydes précurseurs. Ce procédé induit ainsi un gradient de concentration d'ions hydroxyde à l'interface électrode/solution qui permet de catalyser la polycondensation des alcoxydes précurseurs [45] autour d'édifices colloïdaux qui se pré-ordonnent à la surface de l'électrode sous l'influence du potentiel imposé [2, 3]. La croissance du matériau est gouvernée par un mécanisme d'auto-assemblage coopératif entre la partie inorganique et la partie micellaire du sol : cet auto-assemblage induit aussi une fusion inter-micellaire qui permet la croissance de cylindres micellaires perpendiculaires à la surface de l'électrode qui se retrouvent inclus dans le squelette siliceux synthétisé. L'élément clé de ce procédé pour l'obtention de pores orthogonaux au substrat est la formation *in situ* d'assemblages amphiphiles métastables à la surface de l'électrode qui sont de suite "capturés" par la croissance du réseau siliceux, ceci provoquant l'obtention de nouvelles phases et de nouvelles orientations de la structure mésoporeuse [2, 43, 44]. En effet, différentes études ont pu mettre en évidence que l'adsorption de micelles à base de tensioactifs ioniques pouvait être modulée en fonction du potentiel appliqué à la surface par une sorte de phénomène d'adsorption électro-stimulée [98–100]. Les assemblages micellaires peuvent ainsi s'auto-ordonner sur une électrode sous des formes variées. Pour le CTAB, il a été décrit que l'application d'un potentiel négatif pouvait induire la formation d'hémi-micelles adsorbées [101]. Ce mécanisme d'auto-assemblage coopératif résultant de l'adsorption contrôlée de micelles sous contrôle de potentiel et de l'électrogénération du catalyseur de condensation, est rendu possible par l'utilisation conjointe d'un tensioactif cationique et d'une gélification pH-catalysée en milieu basique. En effet, la génération d'ions hydroxyde permet la déprotonation des groupements silanol qui s'auto-organisent subséquentement autour des micelles de CTAB chargées positivement par des interactions de type électrostatiques [102–104]. La figure 2.1 présente le montage expérimental utilisé pour l'électrogénération de couches minces sur des électrodes planes, ainsi que le mécanisme soupçonné d'être mis en jeu lors de la synthèse du film et de sa mésostructuration.

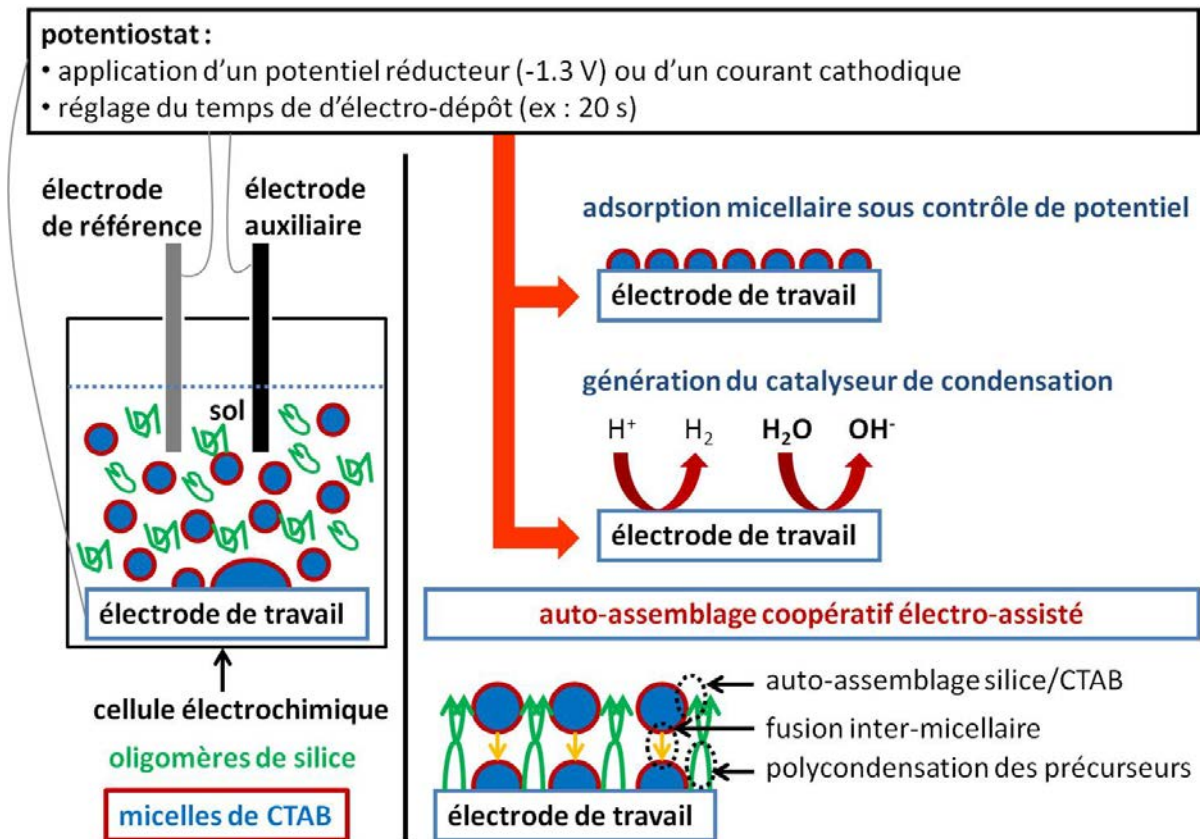


FIGURE 2.1 – Présentation schématique du montage expérimental et du mécanisme soupçonné pour l'élaboration de couches minces mésostructurées à base de silice par auto-assemblage électro-assisté.

## 2.2.2 Procédure d'électrogénération et montage expérimental

L'appareillage utilisé consiste en un potentiostat associé à une cellule électrochimique à 3 électrodes (électrode de travail, électrode de référence et contre-électrode). Ce système permet donc d'électro-déposer des films siliceux sur des surfaces conductrices. À titre informatif, un schéma représentant la cellule d'électro-synthèse est présenté à la figure 2.2, où une vue d'ensemble (A), une vue supérieure (B) ainsi qu'une vue inférieure (C) du réservoir en téflon destiné à recevoir le sol sont schématisées.

La particularité principale de cette cellule réside dans la taille et la forme de la contre-électrode. Celle-ci se présente sous la forme d'une feuille d'inox travaillée de manière à obtenir un cône muni d'une fente permettant le positionnement de l'électrode de référence (généralement constituée d'un fil d'argent). De cette manière, l'électrode de travail (délimitée sous la forme d'un disque de 1 cm de diamètre environ) se trouve positionnée en face d'une électrode auxiliaire présentant une forme et une taille à peu près comparables (l'importance de ce fait se retrouve discutée dans le chapitre 5). Ceci résulte en une homogénéisation spatiale des lignes de courant produites durant

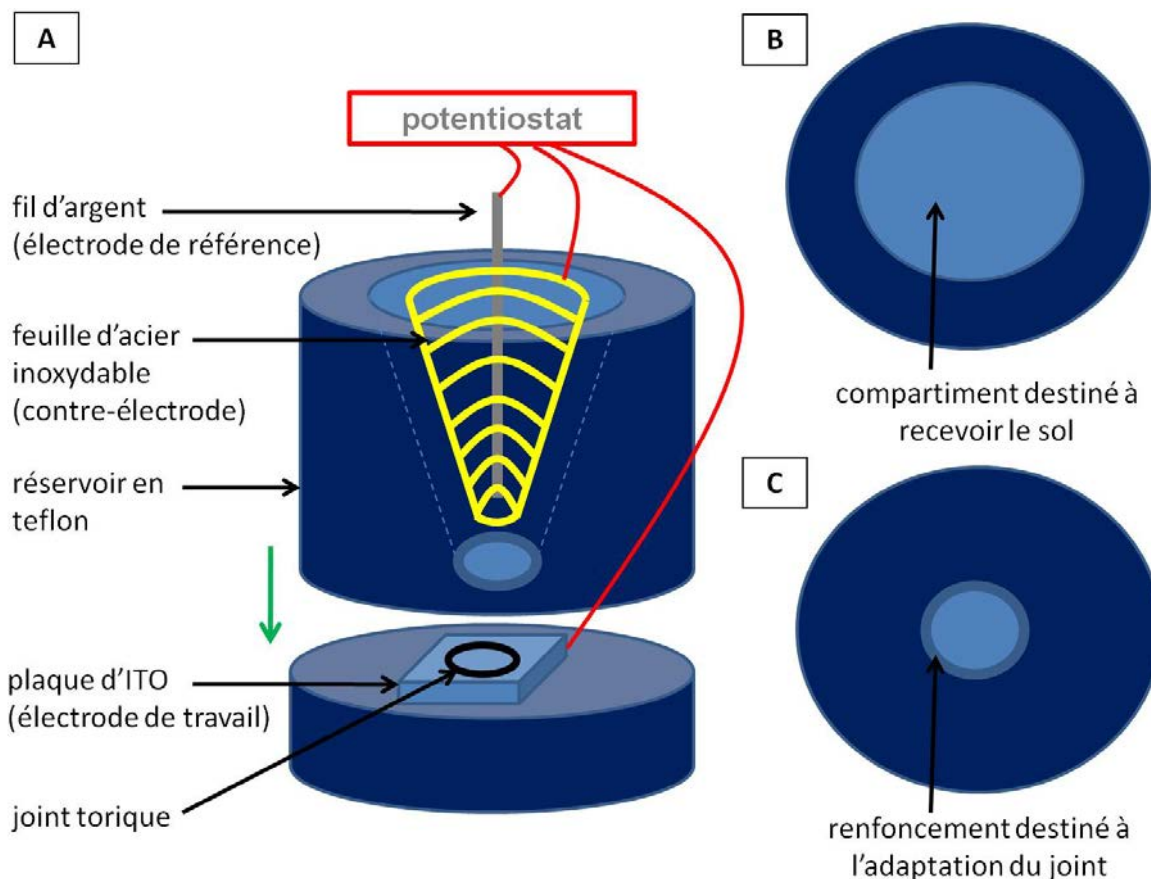


FIGURE 2.2 – Présentation schématique de la cellule électrochimique dédiée à l'électrogénération de films sur plaques : vue d'ensemble (A), et vue supérieure (B) et inférieure (C) du réservoir destiné à recevoir le sol.

l'application du potentiel électrolytique réducteur, permettant ainsi l'obtention d'un matériau présentant une épaisseur constante sur l'ensemble de la surface où se fait le dépôt.

Différents substrats ont pu être utilisés au laboratoire pour élaborer des couches minces par cette méthode : plaques d'or, de cuivre, de carbone vitreux... Cependant, le film formé n'offre pas la même adhérence sur toutes les surfaces. En effet le matériau déposé peut se détacher du carbone vitreux avec une simple giclée d'eau distillée. Ce manque d'adhérence se retrouve aussi sur les électrodes d'or, mais il est possible d'y remédier en formant préalablement à la surface de l'électrode une monocouche auto-assemblée (SAM : "Self-Assembled Monolayer") à partir de mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS). Cette couche sert de "colle" intermédiaire entre le film de silice et la surface d'or : l'adhérence sur or est assurée par les groupements thiols et le maintien du film électrogénéré sus-jacent est permis par le reste de la monocouche qui présente une composition chimique analogue au film (formation de ponts siloxane). Dans le cas

d'électrodes de cuivre, l'adhérence du film est augmentée en raison de la présence probable d'oxydes de cuivre en surface. Ces derniers peuvent ainsi interagir avec le gel en cours de formation pour former des liaisons Cu-O-Si-O-Si- à l'interface électrode/matériau. Afin de pouvoir travailler avec des surfaces présentant des performances électrochimiques et physico-chimiques répétables et reproductibles, il a été décidé de travailler avec des électrodes commerciales d'ITO ("Indium-Tin-Oxide" : semi-conducteur à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain). L'adhérence du film sur ces électrodes est exceptionnelle. Ces dernières sont transparentes et sont particulièrement prisées dans le cadre d'applications en spectro-électrochimie (bonne capacité à réfléchir les rayonnements ultra-violet et infrarouge).

La procédure permettant d'obtenir des films minces mésoporeux à base de silice peut être décrite par la succession des étapes suivantes :

1. Préparation du sol : formation d'oligomères silylés en présence de CTAB pendant un temps donné (les compositions des sols utilisés dans ce travail sont détaillées à la volée, le temps d'agitation du sol est généralement de 2 heures et 30 minutes sauf indication contraire).
2. Électro-génération du film : application d'un potentiel électrolytique cathodique à une électrode immergée dans le sol durant un temps  $t$  de manière à générer le gel de silice (sauf indication contraire, les conditions généralement utilisées sont : -1.3 V durant 20 s sur une électrode d'ITO).
3. Rinçage : un rinçage du gel obtenu à l'eau distillée est nécessaire pour éviter la formation par évaporation d'une surcouche de silice (élimination du sol restant dans le gel).
4. Consolidation thermique du gel obtenu : continuation des réactions de condensation dans le gel et évaporation de l'eau restante (stockage à 130 °C durant 12 heures).
5. Libération de la porosité : extraction du tensioactif par dégradation des micelles encapsulées dans le squelette siliceux (par calcination ou lavage chimique).

## 2.2.3 Méthodes de caractérisation usuelles

### 2.2.3.1 Évaluation de la structure à l'échelle nanométrique

Même si le réseau de silice formé est de nature amorphe, l'encapsulation ordonnée de cylindres micellaires dans cette matrice siliceuse permet l'obtention d'un ordre structural à l'échelle nanométrique. Cette organisation ordonnée peut être sondée en tirant



parti du contraste de densité électronique entre les cylindres micellaires (essentiellement hydrocarbonés) et la partie inorganique (où la densité électronique est plus importante en raison du silicium) du film. Les techniques basées sur la diffraction de rayonnements sont donc particulièrement adaptées pour jauger la qualité de tels matériaux. Il est aussi utile de remarquer que le contraste de densité électronique peut être encore augmenté par l'extraction du tensioactif, ceci permettant la visualisation d'un contraste vide/matière.

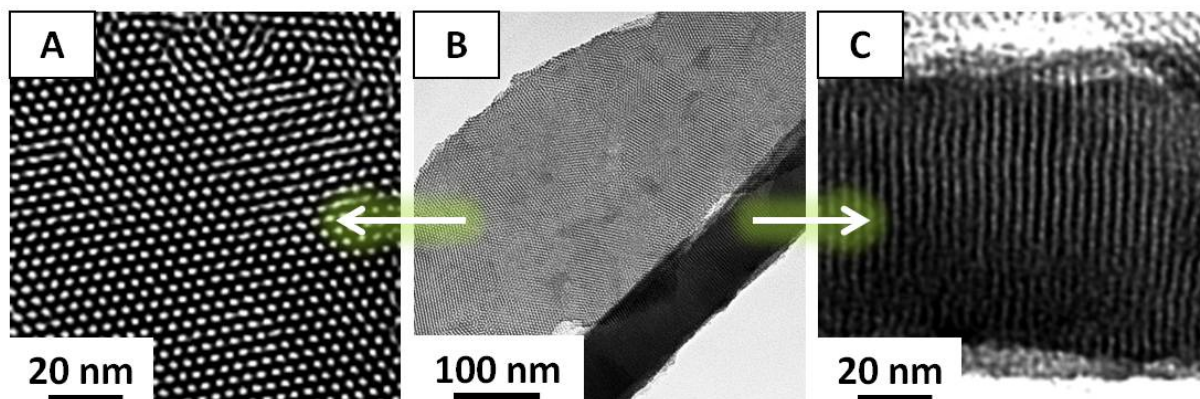


FIGURE 2.3 – Observations en microscopie électronique à transmission d'un film siliceux mésostructuré obtenu par auto-assemblage électro-assisté à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 100 mM) : surface (A), vue d'ensemble (B) et vue en coupe (C).

La microscopie électronique à transmission se base sur la diffraction d'un faisceau d'électrons. Par rapport à des éléments plus lourds (Si), les éléments légers (C, N) à faible densité électronique ont tendance à moins modifier la trajectoire des électrons lors de leur passage au travers du film. Ainsi, dans le cas d'une portion plane d'un film ni trop fin ( $> 50$  nm) ni trop épais ( $< 200$  nm), la diffraction peut se faire de manière cohérente et permet de fournir une "photographie" de l'agencement des cylindres micellaires. La figure 2.3 présente les images obtenues avant extraction du tensioactif pour un film électrogénéré à l'aide d'un sol contenant environ 100 mM de TEOS (20 mL H<sub>2</sub>O + 20 mL EtOH + 2 mmol NaNO<sub>3</sub> + 48  $\mu$ mol HCl + 1.28 mmol CTAB + 4 mmol TEOS) : vue supérieure (A), vue d'ensemble (B) et vue en coupe (C). L'image A montre un assemblage régulier des pores selon une géométrie hexagonale, tandis que l'image B confirme que leur direction d'alignement est orthogonale au plan formé par la couche mince.

D'une manière générale, la diffraction des rayons X constitue aussi un outil de choix pour la caractérisation de matériaux mésoporeux. Cette technique permet, quand le mode d'organisation du réseau poreux est connu, d'évaluer la distance inter-pores moyenne (constante de réseau  $a$ ). Cependant, en raison de l'orientation particulière des pores des films obtenus par la méthode EASA, les appareils de diffraction utilisant une géométrie  $\theta / 2\theta$  ("Bragg-Brentano") ne donnent aucun signal pour ce type de film [3], même si un

pic de diffraction correspondant à des agrégats de silice coproduits avec le film durant le processus d'électrogénération peut tout de même être observé (voir paragraphe 2.2.4). Pour obtenir un signal correspondant aux mésopores verticalement alignés, il convient d'utiliser un rayonnement X présentant une incidence rasante par rapport au film, ainsi qu'un échantillon relativement épais. Pour ce type d'analyse, il est plus commode d'utiliser un sol plus concentré en TEOS et CTAB : 20 mL H<sub>2</sub>O + 20 mL EtOH + 2 mmol NaNO<sub>3</sub> + 48 μmol HCl + 4.35 mmol CTAB + 13.6 mmol TEOS. Le cliché de diffraction GIXD ("Grazing Incidence X-ray diffraction") classiquement obtenu pour un film bien organisé et présentant une épaisseur d'environ 250 nm est présenté à la figure 2.4. Il est possible d'y distinguer des tâches de diffraction symétriquement réparties par rapport à l'axe central de l'image (exceptée la première qui, pour être observée, nécessite un léger décalage de l'écran - "beam-stop" - bloquant le faisceau direct de rayons X). Ces dernières témoignent d'une organisation régulière du matériau à longue distance. Des anneaux de diffraction reliant les tâches du plan équatorial au plan axial sont aussi visibles. Leur origine est discutée dans le paragraphe 2.2.4 : coproduction d'agrégats mésostructurés de silice lors de l'électrodépôt.

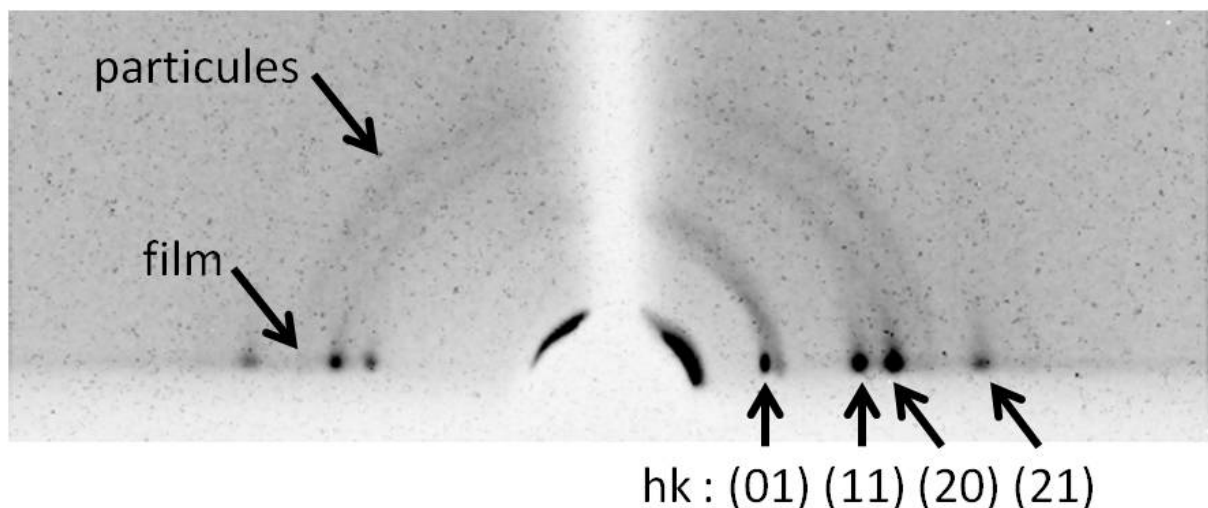


FIGURE 2.4 – Cliché de diffraction (de rayons X sous incidence rasante) obtenu pour un film siliceux mésostructuré à porosité orientée préparé par auto-assemblage électro-assisté à partir d'un sol hydro-alcoolique concentré (TEOS 340 mM).

En utilisant la loi de Bragg pour un réseau de pores assemblés selon une symétrie hexagonale ( $p6m$ ), il est possible d'estimer le paramètre de réseau  $a$  selon l'expression 2.1 où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement et  $\theta$  est l'angle de diffraction-diffusion correspondant à un "spot" indexé selon les indices de Miller  $h$  et  $k$ .

$$a = \frac{\lambda}{\sin \theta} \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + hk}}{\sqrt{3}} \quad (2.1)$$

Les valeurs de  $a$  obtenues pour chaque "spot" de diffraction sont reportées dans le tableau 2.1. Les valeurs du paramètre de réseau sont légèrement différentes en fonction de la tâche de diffraction utilisée pour le calcul. Ceci est dû à une légère distorsion du réseau mésoporeux, et/ou à une augmentation de l'erreur de positionnement des tâches aux angles plus élevés (les "spots" (10) et (11) sont moins "étalés" que les suivants). Dans ce travail, la première tâche la plus intense visible sur les deux côtés du cliché sera systématiquement utilisée pour le calcul de  $a$  : la tâche indexée (11) selon les indices de Miller  $hk$ .

( $hk$ )	$\theta$ (°)	$a$ (Å)
(10)	-	-
(11)	2.187	<u>40.41</u>
(20)	2.493	40.93
(21)	3.251	41.54

TABLE 2.1 – Valeurs du paramètre de maille calculé pour les différents "spots" de diffraction obtenus pour un film mésostructuré à porosité orientée (voir figure 2.4).

### 2.2.3.2 Évaluation de la morphologie

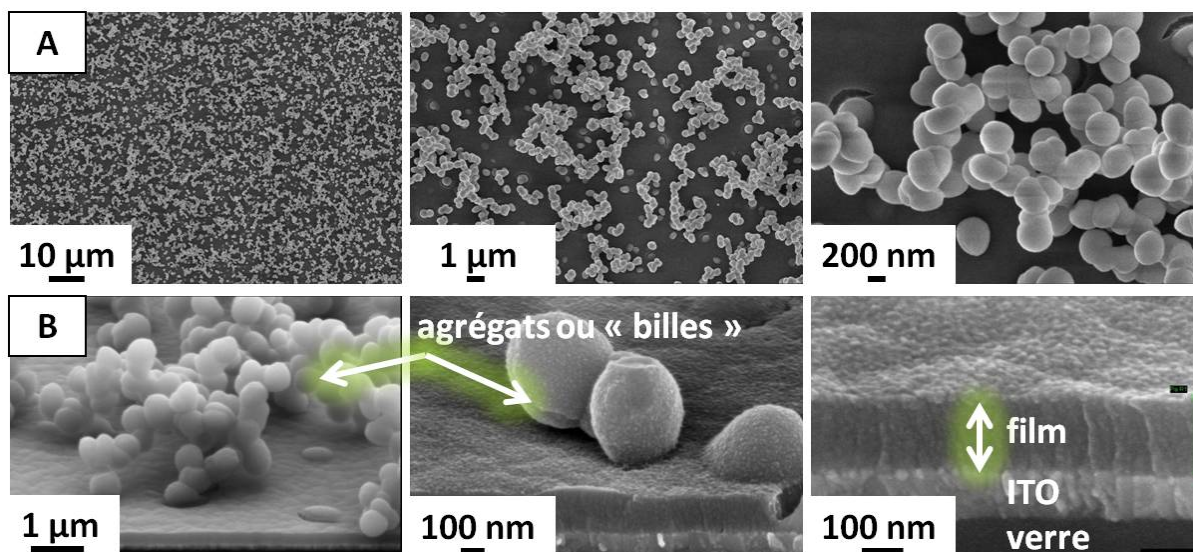


FIGURE 2.5 – Observations en microscopie électronique à balayage d'un film siliceux mésostructuré préparé par auto-assemblage électro-assisté à partir d'un sol hydro-alcoolique hydro-alcoolique concentré (TEOS 340 mM) : vues supérieures (A) et vues de la tranche (B).

Le matériau obtenu après électrogénération peut être analysé par microscopie électronique à balayage dans le but d'évaluer sa morphologie. La figure 2.5 présente les

images obtenues pour un film préparé avec un sol concentré en alcoxyasilane (20 mL H<sub>2</sub>O + 20 mL EtOH + 2 mmol NaNO<sub>3</sub> + 48 μmol HCl + 4.35 mmol CTAB + 13.6 mmol TEOS) : vues de dessus (partie A) et vues inclinées à 70° de la tranche (B). Les cinq premières images permettent de mettre en évidence une quantité importante d'agrégats siliceux surplombant le film. La dernière image montre clairement que le film présente une épaisseur homogène. Il est aussi possible d'y distinguer le substrat d'ITO sous-jacent qui repose sur une plaque de verre.

### 2.2.3.3 Évaluation de la perméabilité

La perméabilité de couches minces déposées sur une surface conductrice peut être caractérisée qualitativement par voltampérométrie cyclique. Ceci peut se faire en plaçant l'électrode modifiée dans une solution contenant une sonde redox, et en y appliquant une rampe de potentiel permettant de réaliser des transformations électrochimiques de la sonde (oxydation et réduction). La mesure du courant en fonction du potentiel permet ainsi d'appréhender la réversibilité du couple redox sur la surface modifiée et aussi d'évaluer les résistances au transport de matière pouvant être induites par la présence de la couche mince entre la solution et l'électrode. L'utilisation conjointe de sondes de taille et de charge variées peut fournir des informations complémentaires sur la réactivité de surface du film en interprétant les variations de courant au travers des interactions envisagées entre la sonde et la surface du réseau poreux du film.

La figure 2.6 présente les voltampérogrammes obtenus pour 3 sondes (Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> et FcEtOH) sur des électrodes d'ITO modifiées par un film siliceux mésostructuré à porosité orientée (composition du sol de départ : 20 mL H<sub>2</sub>O + 20 mL EtOH + 2 mmol NaNO<sub>3</sub> + 48 μmol HCl + 1.28 mmol CTAB + 4 mmol TEOS). À chaque fois, les variations de courant obtenues avant et après extraction du CTAB (par calcination à 450 °C durant 15 minutes) peuvent être comparées à celles obtenues sur une électrode nue.

La partie A montre clairement que le film est imperméable à la sonde Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> quand le CTAB est encore présent dans le film. Après extraction, un courant non négligeable peut être observé en raison de la libération de la porosité de la couche mince. Cependant, ce courant est très faible et démontre une résistance au transfert de matière très importante. Si l'on utilise une sonde chargée positivement, le comportement électrochimique est complètement différent. En effet, dans le cas de la sonde Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, même si le film présente toujours un caractère imperméable avant extraction du tensioactif, la dégradation de ce dernier induit des pics présentant une amplitude très importante et même supérieure à celle obtenue sur électrode nue (partie B). Ceci peut s'expliquer par

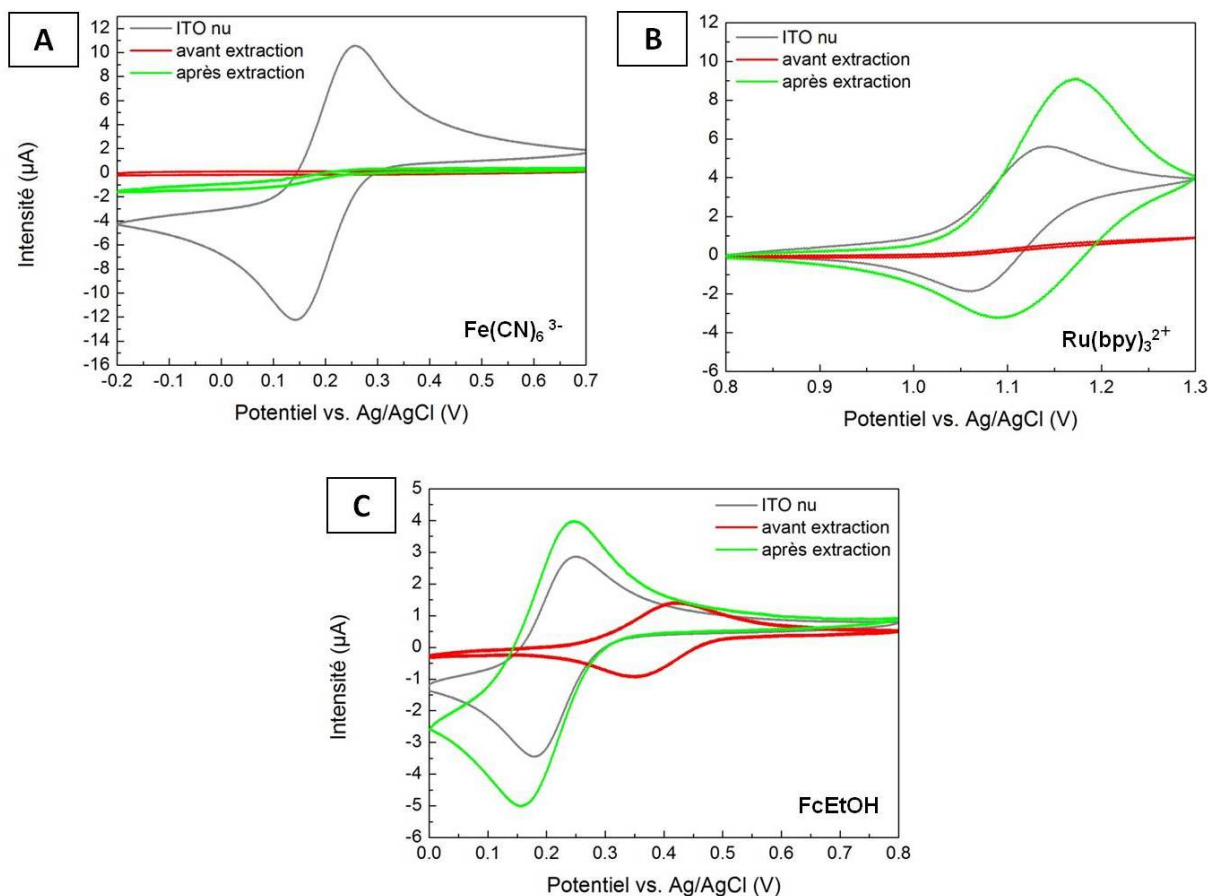


FIGURE 2.6 – Voltampérogrammes ( $2^{\text{nd}}$  cycle,  $20 \text{ mV/s}$ ) obtenus pour des électrodes d'ITO modifiées par un film siliceux mésostructuré préparé par auto-assemblage électro-assisté à partir d'un sol hydro-alcoolique hydro-alcoolique dilué (TEOS  $100 \text{ mM}$ ). Les solutions utilisées sont tamponnées à pH 4.1 (hydrogènoptalate  $0.05 \text{ M}$ ) et contiennent une sonde redox ( $0.5 \text{ mM}$ ) :  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (A),  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (B) et  $\text{FcEtOH}$  (C).

une accumulation de la sonde à l'intérieur du film, induisant par là une concentration locale plus importante que celle régnant dans le volume de la solution. En gardant à l'esprit que ces analyses sont menées dans des solutions tamponnées à pH 4, cette accumulation locale de la sonde à l'interface électrode/film s'explique par des interactions électrostatiques entre les molécules sondes et les groupements silanolate présents à la surface des pores. Ce phénomène a déjà été décrit pour cette sonde dans le cas de l'analyse de la perméabilité d'électrodes d'ITO modifiées par des couches minces mésoporeuses siliceuses et alumino-siliceuses [105] : ces interactions semblent être nombreuses mais de nature faible, car la diffusion de la sonde ne s'en trouve pas restreinte. De la même manière, le faible courant observé dans la cas de l'utilisation d'une sonde chargée négativement se comprend comme étant le résultat de répulsions électrostatiques avec les charges négatives du film. Les résultats obtenus avec le ferrocène-éthanol pour un film non calciné sont très différents

(partie C). En effet, le voltampérogramme obtenu avant extraction du surfactant présente un courant du même ordre de grandeur que celui obtenu pour une électrode nue, mais diffère de ce dernier par un décalage des potentiels de pic de environ + 0.2 V. Cette forte perméabilité apparente est en fait due à des interactions hydrophobes s'établissant entre la sonde et les molécules de CTAB, permettant ainsi une dissolution de la sonde dans les cylindres micellaires, et donc une diffusion facilitée vers l'électrode sous-jacente. Ceci a notamment déjà été observé pour cette sonde dans le cas d'étude de couches minces d'alumines incorporant des cylindres de silice mésostructurée par du CTAB [106]. Par ailleurs, le décalage des potentiels de pic indique aussi une interaction chimique forte entre la sonde et les cœurs micellaires. Cette dernière disparaît après extraction du tensioactif, les potentiels de pics étant alors analogues à ceux observés sur électrode nue. Comme la version oxydée de la sonde (ferricinium) est chargée positivement, une accumulation est possible et induit donc un courant supérieure à celui observé sur ITO non modifié après le premier cycle (les voltampérogrammes présentés dans ce travail correspondent au 2ème cycle pour montrer l'équilibre de concentration se créant entre la solution et le film). Enfin, il convient d'indiquer que les phénomènes d'accumulation ne sont pas toujours observables. En effet ces derniers ne sont visibles que quand la concentration en sonde redox est inférieure ou du même ordre de grandeur que la densité de groupements silanolates au sein de la couche mince (l'utilisation d'une concentration élevée et/ou d'un film trop mince ne permet plus d'observer cette accumulation locale).

#### **2.2.4 Concentration du sol et paramètres de dépôt : variations observées sur la structure et la morphologie du film obtenu**

Les travaux d'Aurélié Goux et al. [3] ont déjà permis de montrer que le procédé d'électrogénération EASA permettait l'obtention d'une couche mince mésoporeuse de silice qui pouvait être accompagnée de la présence d'agrégats de silice à la surface du film. La quantité de ces derniers peut être modulée en contrôlant certains paramètres expérimentaux comme le temps de dépôt, le potentiel imposé ainsi que la concentration en alcoxydes précurseurs. En effet, l'application du potentiel réducteur destiné à produire les ions hydroxyde induit un gradient de pH à l'interface électrode/solution. Pendant l'électrodépôt proprement dit, ce gradient de concentration en ions  $\text{OH}^-$  s'étale dans une partie de la solution (croissante en fonction du temps) au voisinage de l'électrode. On obtient donc une couche de diffusion non stationnaire qui augmente très vite et peut atteindre une épaisseur théorique d'environ 0.5 mm pour un temps d'électrogénération de 20 s en faisant l'hypothèse d'un coefficient de diffusion de  $5.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'ion hydroxyde [107] en milieu hydro-alcoolique. Si la vitesse de croissance du film était

directement proportionnelle au flux de catalyseur formé, la croissance du film devrait suivre l'évolution de cette couche de diffusion. Cependant, le gradient de concentration en catalyseur n'est pas linéaire au voisinage de l'électrode. Ensuite, il convient de garder à l'esprit que le catalyseur de condensation continue de diffuser après l'application du potentiel réducteur, et cette diffusion ne se fait plus dans le cadre d'un gradient de concentration perpendiculaire à l'électrode. Ceci permet de comprendre pourquoi la vitesse de croissance du film n'est pas proportionnelle au temps d'électrodépôt. Ainsi, si l'on compare l'épaisseur de la couche de diffusion créée avec l'épaisseur du film obtenu (500  $\mu\text{m}$  contre 300 nm maximum en fonction de la concentration en précurseurs utilisée), la présence d'agrégats de silice à la surface du film peut être appréhendée comme résultant d'une gélification spatialement isotrope et initiée à partir de la surface de micelles de CTAB dans le volume de la couche de diffusion. Par conséquent, l'obtention de la couche mince serait étroitement liée au pré-agencement des micelles de CTAB à la surface de l'électrode pendant l'application du potentiel, créant ainsi des points de nucléation proches et espacés de manière régulière. Il convient aussi de noter que la présence d'une surface permet d'influer directement sur la morphologie du produit de la gélification en rapprochant les germes de croissance sur un même plan pour l'obtention d'un film : idée développée par Ogawa et al. pour l'obtention de films en milieu basique par trempage [108].

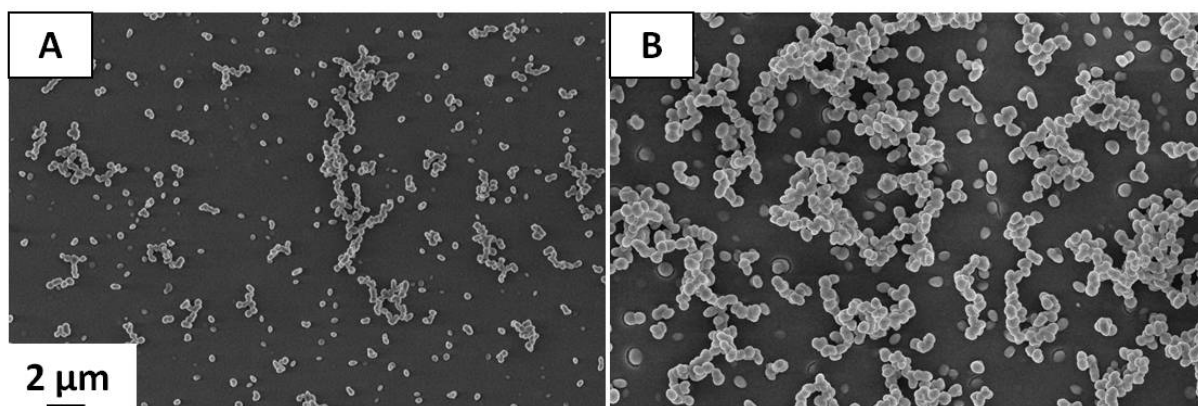


FIGURE 2.7 – Observations en microscopie électronique à balayage de films siliceux mésostructurés préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir d'un sol hydro-alcoolique concentré (TEOS 340 mM : temps de dépôt de 10 s (A) et 20 s (B)).

À la lumière de ces considérations, la limitation de la quantité d'agrégats sur la couche mince obtenue peut se faire en diminuant la réactivité du sol (en baissant la concentration en alcoxydes précurseurs), ou encore en diminuant l'épaisseur de la couche de diffusion du catalyseur électro-formé (baisse du temps de dépôt, ajustement du potentiel réducteur imposé). Par exemple, la figure 2.7 (observation de la morphologie du produit de gélification par FE-SEM) présentée ci-après, permet de montrer l'influence

du temps de dépôt sur la quantité d'agrégats obtenue à la surface du film (composition du sol : 20 mL H<sub>2</sub>O + 20 mL EtOH + 2 mmol NaNO<sub>3</sub> + 48 μmol HCl + 4.35 mmol CTAB + 13.6 mmol TEOS).

De la même manière, la quantité d'agrégats obtenus dépend aussi de la concentration en précurseurs (organo)-minéraux. La figure 2.8 présente des clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante et vise à montrer que l'utilisation de sols dilués permet de limiter la formation de ces agrégats. Sur ces clichés, la présence de billes de silices en grande quantité est révélée par la présence d'anneaux de diffraction connectés aux tâches de diffraction obtenues dans le plan équatorial (caractéristiques de l'orientation orthogonale de l'assemblage des cylindres micellaires).

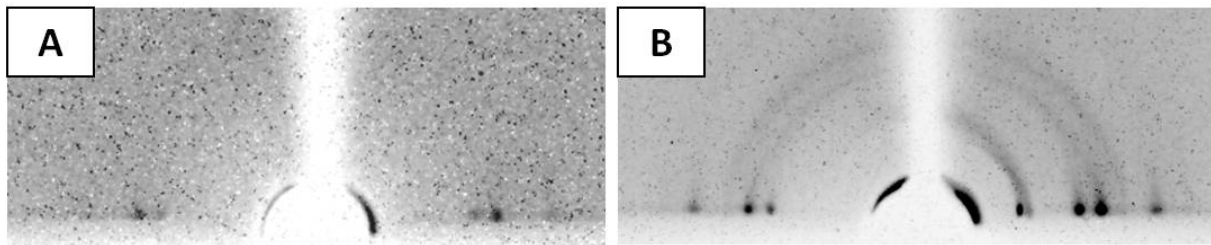


FIGURE 2.8 – Clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenus pour des films siliceux mésostructurés à porosité orientée préparés par auto-assemblage électro-assisté : utilisation d'un sol hydro-alcoolique dilué (A : TEOS 100 mM) et concentré (B : TEOS 340 mM).

## 2.3 Préparation des sols et synthèse de films de silice méthylée à mésostructure orientée

### 2.3.1 Préparation des sols

Les sols permettant l'obtention de films siliceux mésostructurés et non méthylés dans les travaux menés par Émilie Sibottier et al. [2] et Aurélie Goux et al. [3, 109] bénéficiaient en général d'un "temps d'hydrolyse" de 2 heures et 30 minutes sous agitation à température ambiante. Le temps de cette étape où hydrolyse et condensation lente des précurseurs interviennent pour former des oligomères de silice, est un facteur prépondérant dans le contrôle de l'épaisseur des films déposés. En effet, la durée de cette étape conditionne la taille des oligomères et la quantité de groupements silanol. Ceci influe logiquement sur la réactivité du sol et donc sur la rapidité du processus



de gélification lors de l'électrogénération du catalyseur de polycondensation. Ainsi, il a été décidé de garder cette durée d'hydrolyse-condensation en milieu acide avant l'électrogénération des films méthylés. De plus, afin d'obtenir une quantité suffisante d'oligomères méthylés en favorisant les réactions d'hétéro-polymérisation [110], il a été décidé de mélanger le MTES et le TEOS dans le sol en même temps, et de laisser les deux précurseurs réagir entre eux pendant 2h30.

Comme les techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour étudier ces films nécessitent des pré-requis différents au niveau de leur morphologie, il a été décidé de former des films épais pour les caractérisations structurales et morphologiques, et des films plus minces pour l'électro-analyse de leur perméabilité. En effet, la diffraction des rayons X nécessite d'avoir une assez grande quantité de matière à analyser pour obtenir un signal supérieur au bruit de fond, et l'obtention de films posés sur leur tranche pour l'observation en microscopie électronique par transmission n'est possible qu'à partir d'une certaine épaisseur. Par contre, les techniques électrochimiques utilisées pour étudier les transferts de matière mis en jeu au sein de ces films ne peuvent donner des résultats de qualité que si les couches minces sont bien définies sans craquelures ni agrégats à leur surface (voir paragraphe 2.2.4). Ainsi, dans cette étude, deux types de films ont été préparés : des films minces préparés à partir de sols contenant une concentration totale en précurseurs silylés de 100 mM, et des films plus épais préparés à l'aide de sols plus concentrés présentant une concentration totale en (organo)-alcoxysilanes de 340 mM.

En se basant sur le travail d'optimisation d'Aurélié Goux et al. [3], le rapport CTAB/TEOS a été fixé à 0.32. En effet, l'utilisation d'un tel rapport tensioactifs/précurseurs permet à coup sûr l'obtention de films mésostructurés à porosité orienté lorsque le sol est préparé dans une solution hydro-alcoolique et que la concentration en tensioactif est supérieure à la concentration micellaire critique ( $\approx 22$  mM [111]) sans être trop importante non plus pour ne pas impacter sur la morphologie sphéroïdale des micelles (la transition de forme micellaire sphère-cylindre n'est pas rapportée dans la littérature pour le CTAB en milieu hydro-alcoolique - à titre informatif elle se situe à environ 210 mM [112] pour le chlorure de cetyltriméthylammonium).

Les sols utilisés pour la préparation de films minces mésostructurés à base de silice méthylée ont donc été préparés en mélangeant les réactifs selon l'ordre suivant :

1. Tensioactif : CTAB
2. Electrolyte support : 20 mL d'une solution aqueuse de  $\text{NaNO}_3$  0.1 M

3. Co-solvant : 20 mL d'éthanol
4. Ajustement du pH à une valeur proche de 3 par l'ajout de 480  $\mu\text{L}$  d'une solution aqueuse d'HCl 0.1 M
5. Précurseurs silylés : TEOS et MTES
6. Mise sous agitation du mélange pendant 2h30 à température ambiante avant l'électrogénération des films

Les quantités de chaque réactif pour tous les sols utilisés dans cette étude sont données dans le tableau 2.2 (les quantités concernant le CTAB, le TEOS et le MTES sont données pour les deux types de film : "épais" / "fin").

% MTES	CTAB (mmol)	TEOS (mmol)	MTES (mmol)
00	4.35 / 1.28	13.60 / 4.00	0.00 / 0.00
10	"	12.24 / 3.60	1.36 / 0.40
20	"	10.88 / 3.20	2.72 / 0.80
30	"	9.52 / 2.80	4.08 / 1.20
40	"	8.16 / 2.40	5.44 / 1.60
50	"	6.80 / 2.00	6.80 / 2.00
60	"	5.44 / 1.60	8.16 / 2.40
70	"	4.08 / 1.20	9.52 / 2.80
80	"	2.72 / 0.80	10.88 / 3.20
90	"	1.36 / 0.40	12.24 / 3.60
100	"	0.00 / 0.00	13.6 / 4.00

TABLE 2.2 – Composition des sols utilisés pour la formation de films à base de silice méthylée. Les quantités de matière sont données sous la forme "sol concentré" / "sol dilué".

### 2.3.2 Électro-dépôt de films de silice méthylée à mésostructure orientée

Après avoir présenté et justifié la préparation des sols dans le paragraphe précédent, il convient maintenant de s'intéresser à l'étape d'électrogénération proprement dite. Les courbes d'électrodépôts sont présentées à la figure 2.9. Les paramètres d'électrogénération retenus dans cette étude consistent à déposer les films à -1.3 V pendant 20 secondes, sauf pour certains films destinés à une caractérisation par diffraction des rayons X pour lesquels le temps de dépôt a du être augmenté de manière à obtenir suffisamment de matière à analyser.

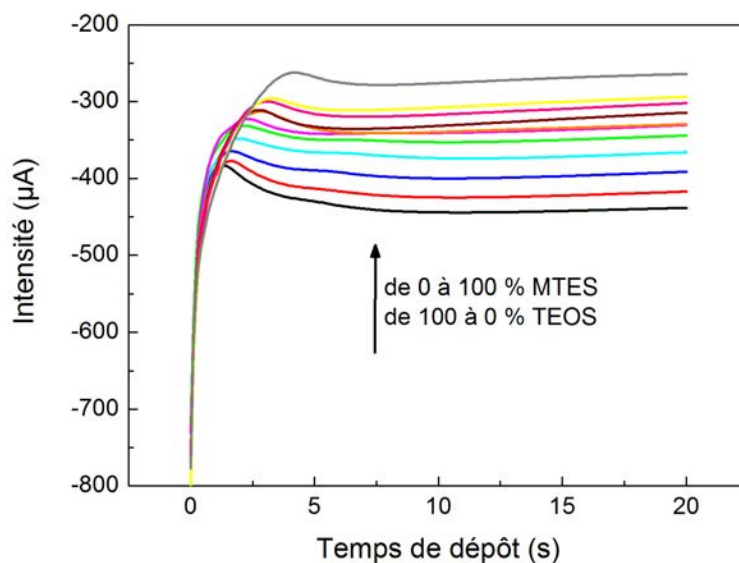


FIGURE 2.9 – Courbes d'électrogénération (variations du courant de dépôt en fonction du temps pour un potentiel appliqué de  $-1.3$  V) obtenues à l'aide de sols hydro-alcooliques dilués contenant des pourcentages molaires variables de TEOS et MTES (de 0 à 100 %).

Ces courbes présentent un courant capacitif négatif qui atteint une valeur minimum en 1 à 2 secondes. Par la suite, malgré une légère augmentation, le courant se stabilise et forme globalement un plateau sur le reste de la période de dépôt, ceci démontrant que le gel en cours de formation ne semble pas empêcher la diffusion d'espèces réductibles à la surface de l'électrode. La direction préférentielle et orthogonale à l'électrode que prend l'assemblage inter-micellaire durant la formation du film semble permettre la diffusion de molécules au travers du matériau en cours de synthèse. Cette considération n'est à ce stade qu'une simple hypothèse, mais des éléments la corroborant sont discutés dans le cadre du chapitre suivant où d'autres orientations poreuses sont formées par auto-assemblage électro-assisté.

L'augmentation du taux de MTES dans le sol de départ s'accompagne d'une baisse du courant plateau ainsi que d'une apparition de plus en plus tardive du pic de courant minimum. La baisse en intensité du plateau de courant peut être reliée à la construction de réseau siliceux de plus en plus méthylés par une diminution des coefficients de diffusion des espèces à réduire à l'intérieur du gel en cours de formation.

La nature du phénomène provoquant l'apparition du pic de courant minimum est plus difficilement explicable. Ce phénomène transitoire semble être connecté avec l'étape d'initiation de la croissance du film (qui correspondrait donc au plateau). Il pourrait être

envisagé que ceci soit du à la réorganisation spatiale des édifices micellaires adsorbés à la surface de l'électrode sous l'influence du potentiel appliqué (probablement sous la forme d'hémi-micelles) [101]. Ce changement de morphologie micellaire à la surface de l'électrode pourrait ainsi être ralenti par une interaction spécifique des oligomères de silice méthylés avec le cœur hydrophobe des micelles.

Si les considérations précédentes ne sont que des hypothèses, les produits d'électrogénération sont des faits expérimentaux indiscutables. En effet, il est vite apparu que l'augmentation de MTES dans le sol de départ tendait vite à ralentir puis à empêcher la formation de films. Pour des sols contenant 13.6 mmol de précurseurs silylés (340 mM), il n'a pas été possible d'obtenir de films à partir d'une utilisation de MTES à hauteur de 80 %. Pour les films "fins" préparés avec 4 mmol d'organo-alcoxysilanes, la limite d'obtention d'une couche mince se situe à 70 % (pour un temps de dépôt fixé à 20 s). Ces impossibilités n'ont pu être vaincues, ni en changeant les temps d'hydrolyse, ni en augmentant les temps de dépôt (en raison de la fragilité électrochimique des électrodes d'ITO qui est discutée au paragraphe 3.2.4).

Enfin, avant de consolider thermiquement les films obtenus, ces derniers sont retirés de la cellule électrochimique de synthèse et rapidement rincés à l'eau distillée afin d'éviter la formation d'une surcouche de silice par évaporation. En effet, si une telle couche venait à se former au dessus du film électro-généré, elle ne pourrait être organisée de la même manière que le film et modifierait par conséquent la perméabilité apparente de l'ensemble.

### **2.3.3 Consolidation thermique des matériaux obtenus**

Afin de consolider le réseau inorganique et de finir la condensation des alcoxydes qui n'auraient pas encore réagit tout en étant encore contenus dans le gel formé, les échantillons ont été systématiquement placés à l'étuve sous une température de 130 °C durant une nuit (12 heures minimum). Cette étape permet aussi d'évacuer l'eau restante dans le gel par évaporation. Ainsi, le matériau passe d'un statut d'hydrogel à celui d'un xérogel, ce qui lui permet d'exhiber de meilleures performances mécaniques en termes de stabilité et de solidité.

### **2.3.4 Extraction du tensioactif**

Libérer la porosité d'une couche mince mésostructurée nécessite d'en extraire le tensioactif qui a servi à la structurer. Dans le cas de film incorporant du CTAB, cette

extraction peut se faire de deux manières : par calcination et par extraction chimique. La calcination nécessite de chauffer le film à une température supérieure à 300 °C dans le but de dégrader les molécules de tensioactif. En pratique, les films sont maintenus à une température de 450 °C pendant 15 minutes. Cette méthode est efficace et uniquement adaptée à l'extraction du tensioactif au sein de films non fonctionnalisés. En effet, dans le cas de films fonctionnalisés, la calcination peut causer la dégradation des groupements organiques fixés à la charpente siliceuse. Ainsi, pour extraire le CTAB incorporé dans les films méthylés, il a été choisi d'utiliser une méthode de lavage chimique. Ceci peut se faire en immergeant le film dans une solution d'éthanol acidifiée par de l'acide chlorhydrique à hauteur de 0.1 mol.L<sup>-1</sup> pendant une quinzaine de minutes sous agitation. L'efficacité de cette méthode a pu être vérifiée en analysant un film non méthylé avant et après extraction des micelles de tensioactif par spectroscopie infrarouge en réflexion. Les spectres obtenus sont présentés à la 2.10. Les deux bandes d'absorption situées vers 2848 cm<sup>-1</sup> et 2915 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à des vibrations d'élongation de liaisons C-H qui ne peuvent provenir que des chaînes aliphatiques des molécules de CTAB. Après extraction de l'agent porogène, ces deux bandes disparaissent totalement, prouvant ainsi l'efficacité du lavage à l'éthanol acidifié. Il apparait donc clairement que le tensioactif est bien extrait.

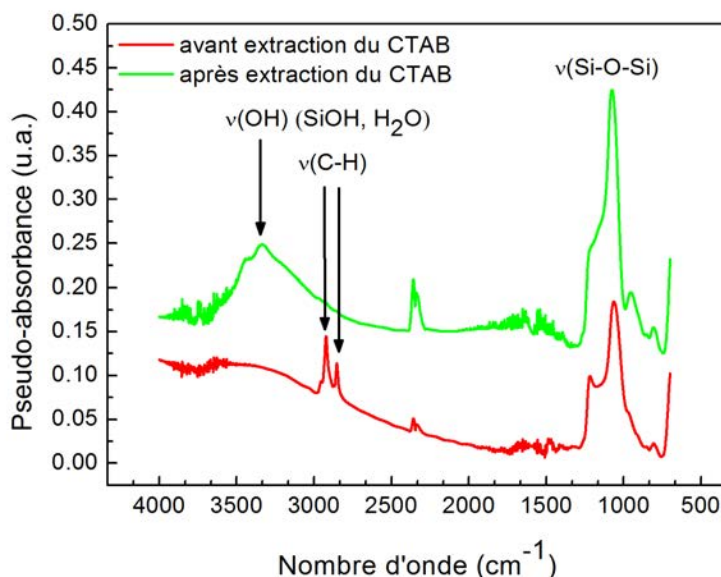


FIGURE 2.10 – Spectres infrarouge obtenus par réflexion pour un film électrogénéré sur cuivre pendant 30 s à l'aide d'un sol dilué (TEOS 100 mM, 0 % MTES) : avant et après extraction du tensioactif.

## 2.4 Caractérisations morphologiques et structurales

### 2.4.1 Évaluation de la qualité du réseau mésoporeux

#### 2.4.1.1 Microscopie électronique à transmission

Une des motivations de ce travail est d'appréhender l'effet d'une fonctionnalisation en une étape (c'est-à-dire pendant la synthèse du matériau) sur la mésostructure finale du matériau en utilisant des alcoxysilanes portant un petit groupement organique. Ainsi, l'observation directe de la structure des matériaux à l'échelle nanométrique par microscopie électronique à transmission s'est naturellement imposé comme une technique de caractérisation nécessaire pour jauger la qualité des mésostructures formées. La figure 2.11 rassemble différentes micrographies représentatives de ces films : une vue de la surface du film ainsi qu'une vue en coupe (tranche) sont proposées pour des couches minces présentant des taux de fonctionnalisation variées (films préparés à partir de sols contenant 0, 10, 30, 50 et 70 % de MTES). Ces images montrent de manière évidente qu'en utilisant le tétraéthoxysilane et le méthyltriéthoxysilane comme alcoxydes précurseurs et le CTAB comme agent directeur de structure, le procédé EASA peut être appliqué avec succès à la préparation en une étape de films mésostructurés de silice méthylée présentant une porosité idéalement orientée. Il est intéressant de noter que le réseau mésoporeux garde une bonne qualité d'organisation, même en utilisant 50 % de MTES dans le sol de départ. Contrairement à la technique de spin-coating qui permet la préparation de films de silice méthylée structurés par des micelles de CTAB sous la forme de différents types de mésostructures [113], le procédé EASA ne permet ici que l'obtention de mésopores perpendiculaires au substrat, et ce, indépendamment du rapport [MTES]/[TEOS].

L'arrangement hexagonal des pores est mis en évidence par l'observation de la surface du film (vue de dessus : images A1 à E1), tandis que leur orientation verticale est mise évidence par l'observation de la tranche des films (images A2 à E2). La présence de groupements méthyle au sein de ces films ne semble pas affecter la mésostructure finale du matériau (même en utilisant des sols contenant une forte proportion de MTES (50 %)). Il convient de garder à l'esprit qu'il est possible de préparer des films de silice mésoporeux, organisés et méthylés par évaporation avec des sols pouvant contenir jusqu'à 50 % de MTES [113]. Cependant, il est aussi intéressant de remarquer que le film préparé avec 70 % de MTES (E1 et E2) est certes moins bien organisé que les autres (A1 à D1 et A2 à D2), mais un réseau mésoporeux organisé reste tout de même notable pour ce matériau. Ceci semble fortement dépendre de la nature de l'organoalcoxysilane utilisé. En effet,

lors d'un travail réalisé au laboratoire visant à produire des films fonctionnalisés avec des groupements aminopropyle, il a été montré qu'en utilisant de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) à la place de MTES, un haut niveau d'organisation n'était possible que jusqu'à 10 % d'organoalcooxysilane dans le sol de départ [109]. Cette différence peut s'expliquer par la grande taille du groupement aminopropyle comparée à celle beaucoup plus faible d'un groupement  $-CH_3$ . De plus, le groupement amine étant chargé positivement (il ne se déprotone qu'à des valeurs de pH supérieures à 10), il est raisonnable de penser que des répulsions électrostatiques peuvent s'établir avec les têtes ammonium des micelles de CTAB. Ceci ajouté à l'encombrement stérique de ce groupement permet de comprendre pourquoi le procédé d'auto-assemblage est perturbé quand le sol contient plus de 10 % d'APTES.

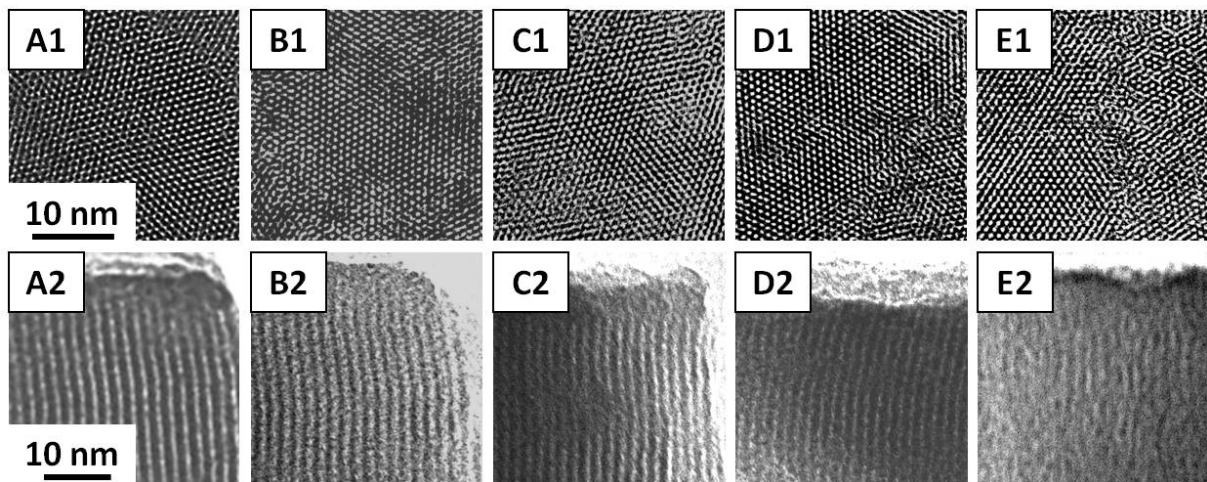


FIGURE 2.11 – Observations en microscopie électronique à transmission de films siliceux mésostructurés obtenus par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydroalcooliques concentrés contenant 0 (A), 10 (B), 30 (C), 50 (D) et 70 % (E) de MTES : surfaces (A1 à E1) et vues en coupe (A2 à E2).

#### 2.4.1.2 Diffraction des rayons X sous incidence rasante

L'observation des films par microscopie électronique à transmission permet d'appréhender leur organisation à l'échelle nanométrique. Néanmoins cette méthode présente quelques inconvénients. Pour être analysé, le matériau est détaché de son substrat et subit quelques contraintes mécaniques (déchirement, fragmentation). De plus, seuls quelques fragments du film sont analysés. Il convient donc d'utiliser une méthode permettant de prouver *in situ* l'organisation du film sur l'ensemble de sa surface. La diffraction des rayons X permet de s'affranchir de ces problèmes et permet de confirmer l'organisation de la mésostructure sur l'ensemble du film tout en permettant de quantifier le paramètre de réseau

(distance inter-pores moyenne). La porosité des échantillons étant orientée perpendiculairement au substrat, il a été nécessaire d'utiliser un appareillage permettant l'obtention d'un faisceau de rayons X présentant une incidence rasante par rapport au substrat. La figure 2.12 présente les clichés de diffraction obtenus pour un film non méthylé (A) et pour les films méthylés par l'ajout de 10, 20, 30, 40 et 50 % de MTES (respectivement B, C, D, E et F), dans le sol de départ.

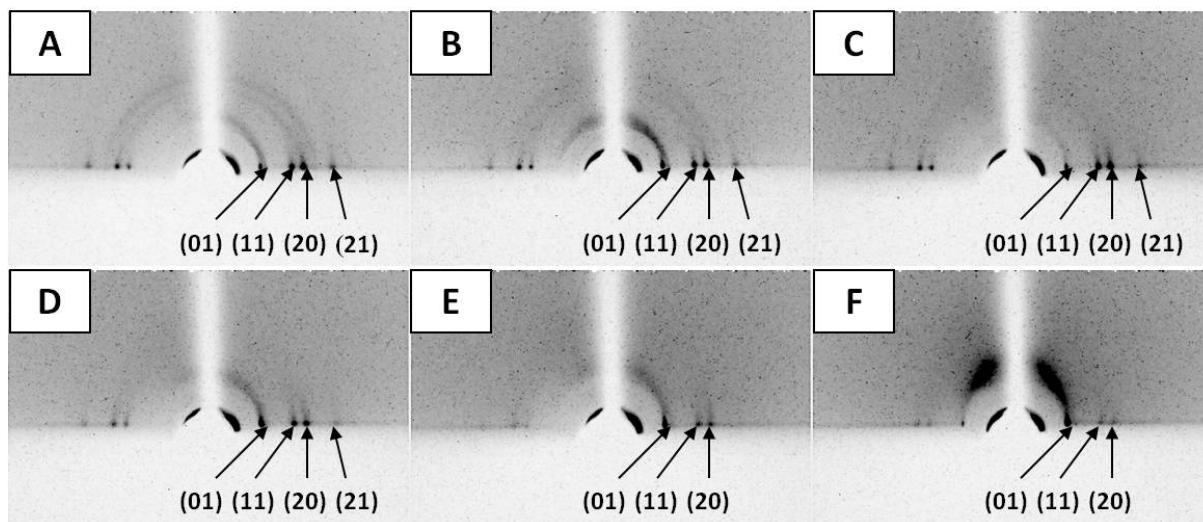


FIGURE 2.12 – Clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenus pour des films siliceux mésostructurés à porosité orientée préparés par auto-assemblage électro-assisté dans des sols hydro-alcooliques concentrés contenant 0 (A), 10 (B), 20 (C), 30 (D), 40 (E) et 50 % de MTES. Le temps de dépôt est de 20 s (A à D) ou de 60 s (E et F).

Tous les films, qu'ils soient méthylés ou non, donnent des clichés de diffraction caractérisés par la présence de tâches dans le plan équatorial, ceci étant révélateur de la présence de mésopores alignés de manière régulière et perpendiculairement au substrat. Au vu des images obtenues par microscopie électronique à transmission, la position des tâches de diffraction peut être indexée selon un réseau hexagonal (groupe de symétrie  $p6m$ ) de manière à déterminer le paramètre de réseau  $a$ . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 2.13. En augmentant le taux de fonctionnalisation des films, le paramètre de réseau se voit diminuer de environ 41 Å pour le film non méthylé à environ 38 Å pour le film préparé à l'aide de 50 % de MTES. À la lueur de la plus faible susceptibilité nucléophile des monomères de MTES et du modèle de croissance monomère-oligomère, cette contraction du motif élémentaire du réseau mésoporeux peut s'expliquer par une condensation progressive des oligomères méthylés à la surface externe de « clusters » de silice non méthylée qui ont tendance à se former plus rapidement [113]. Ceci aurait donc une conséquence sur la localisation préférentielle des groupements  $-CH_3$  à la surface des pores (la proportion de groupements greffés en surface est classiquement



proche de 15 %).

La présence simultanée des tâches (10), (11), (20) et (21) indiquent que les échantillons (jusqu'à 50 % MTES) sont constitués de domaines présentant des mésopores assemblés de manière régulière et cohérente selon un arrangement hexagonal. Du fait d'une trop faible épaisseur (voir paragraphe 2.4.2), les films préparés avec un pourcentage molaire de MTES supérieur à 50 % n'ont pu être caractérisés en raison d'un signal de diffraction trop faible pour des films présentant trop peu de matière. Il convient aussi de noter que l'observation du premier "spot" de diffraction (10) nécessite de légèrement décaler la position de l'écran de plomb destiné à stopper le rayonnement direct des rayons X sur le détecteur : si cet écran de plomb est centré sur l'axe de rayonnement direct, la tâche (10) n'est pas observable. Par contre, en le décalant légèrement d'un côté, cette tâche devient visible, mais seulement sur un côté du cliché de diffraction. Ces clichés présentent aussi des anneaux de diffraction qui s'estompent au fur et à mesure que le taux de méthylation augmente. Ceci s'explique par la présence d'agrégats dont les mésostructures sont spatialement orientées de manière aléatoire. Ils sont en fait un produit secondaire du procédé d'électrogénération, et ont déjà été rencontrés lors de la synthèse de films non fonctionnalisés. De la même manière, ces particules proviennent d'une condensation dans le volume de la solution, et sont généralement plus présentes pour des temps d'électrogénération élevés et/ou lors de l'utilisation de hautes concentrations en alcoxydes précurseurs.

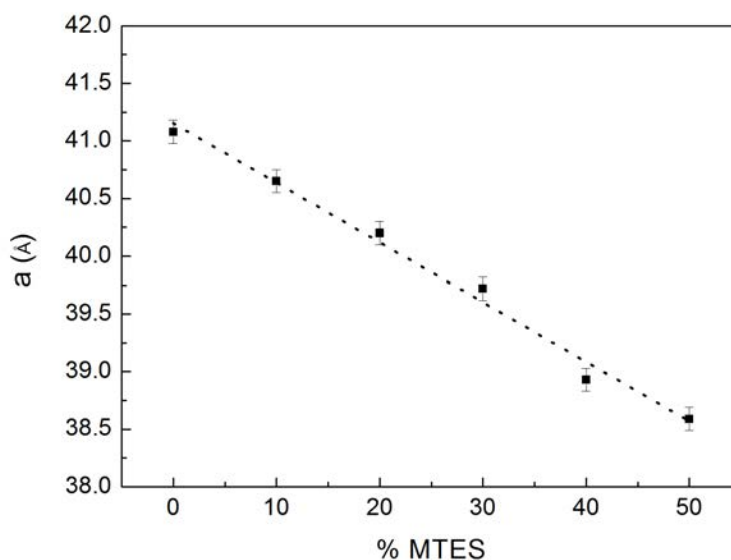


FIGURE 2.13 – Variation du paramètre de réseau pour des films mésostructurés et électrogénérés à l'aide de sols hydro-alcooliques concentrés en fonction de la quantité de MTES ajoutée dans le sol de départ.

## 2.4.2 Morphologie et épaisseur des films

En raison de la possible présence d'agrégats à la surface des films synthétisés, une observation de la morphologie de ces matériaux s'est vite imposée. La figure 2.14 présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage par émission de champ ("field-emission scanning electronic microscopy : " FE-SEM). Les images présentées correspondent à des vues de dessus (A1 à D1) et des vues en coupe (A2 à D2) pour des films préparés avec 0, 20, 40 et 60 % de MTES (respectivement A, B, C et D).

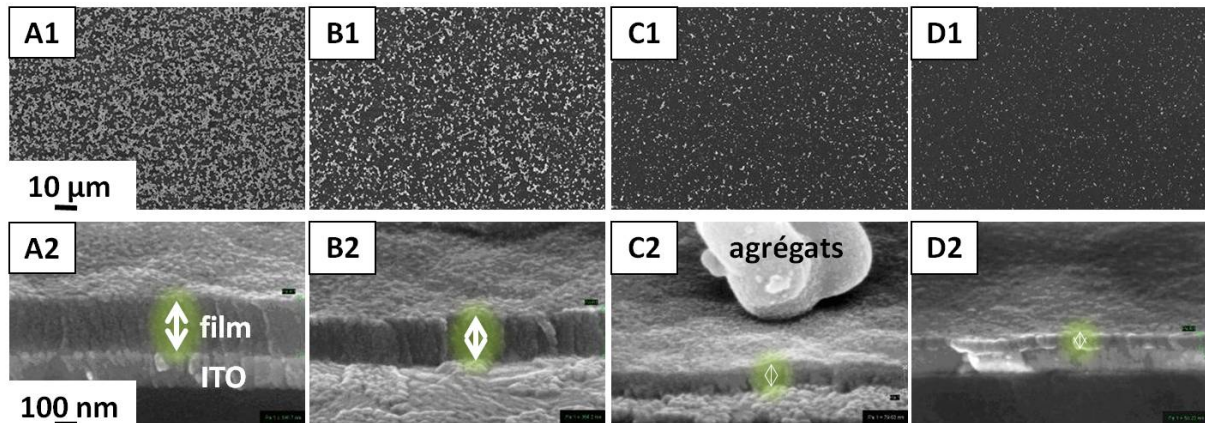


FIGURE 2.14 – Observations en microscopie électronique à balayage de films siliceux mésostructurés obtenus par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques concentrés contenant 0 (A), 20 (B), 40 (C) et 60 % (D) de MTES : surfaces (A1 à D1) et vues de la tranche (A2 à D2).

Ces images mettent en valeur la présence d'agrégats dont la quantité diminue quand le pourcentage de MTES initial augmente (A1 à D1). D'une manière générale la présence de ces agrégats peut être limitée en diminuant la concentration en précurseurs silylés (par exemple en abaissant la concentration  $[TEOS] + [MTES]$  de 340 à 100 mM) de manière à ralentir la vitesse du processus de polycondensation. Néanmoins, l'utilisation d'une concentration élevée en alcoxydes précurseurs dans le cadre de cette analyse de l'évolution de la morphologie des matériaux formés nous permet de mettre en évidence une diminution de la vitesse de gélification au fur et à mesure de l'augmentation du pourcentage molaire de MTES dans le sol de départ. En effet, la diminution de l'épaisseur des films formés (images A2 à E2) associée à la baisse de la quantité d'agrégats produits (images A1 à D1) permet de déduire que les cinétiques de condensation diminuent avec l'accroissement du rapport  $[MTES] / [TEOS]$  dans le sol de départ. Ici, l'épaisseur estimée des films passe de 250 nm pour un film préparé sans MTES à 160 nm pour un film préparé avec 30 % de MTES, et descend à environ 80 nm pour un film préparé avec 60 % de MTES. Cette variation (apparemment linéaire) de l'épaisseur se retrouve aussi lors de synthèses

utilisant un sol plus dilué (une concentration totale en précurseurs silylés de 100 mM au lieu de 340 mM) : les films ainsi synthétisés présentent une épaisseur (mesurée par AFM : voir tableaux 2.5 et 3.1) diminuant de  $83 \pm 4$  nm (00 % MTES) à  $11 \pm 3$  nm (60 % MTES).

Cette apparente diminution de la vitesse de dépôt trouve son origine dans les cinétiques de condensation et de co-condensation des précurseurs utilisés. En effet, la littérature contient quelques études cinétiques des processus d'hydrolyse/condensation de certains (organo)-alcoxy-silanes dans des milieux variés. Ainsi, en étudiant des réactions d'hydrolyse/condensation de mélanges MTES-TEOS par RMN du  $^{29}\text{Si}$  et spectroscopie XPS des solides formés, un groupe a pu montrer que le TEOS et le MTES présentaient des cinétiques d'hydrolyse/condensation en milieu basique comparable lorsqu'ils étaient mélangés, et que la cinétique de copolymérisation MTES/TEOS était plus faible que leurs cinétiques d'homo-condensation respectives dans des systèmes purs [114]. Il a aussi été établi que le MTES présentait une plus faible réactivité que le TEOS dans le cas de réactions d'hydrolyses/condensations menées en milieu basique [115]. Néanmoins, les observations réalisées par microscopie électronique à balayage semblent indiquer que les sols contenant une quantité initiale importante de MTES sont moins réactifs en raison de la présence plus importante d'oligomères de silice méthylés, qui présentent donc de fait une plus faible aptitude à la co-condensation [113]. Malgré l'absence d'études de réactions intervenant dans un tel mélange en milieu acide ("temps d'hydrolyse" du sol), il convient de noter que la réactivité du MTES est supérieure à celle du TEOS dans une solution hydro-alcoolique de pH proche de 3 [116]. La baisse de la vitesse de dépôt concomitante à l'augmentation de MTES dans le sol de départ, s'explique donc principalement par le fait que les sols sont de plus en plus réactifs durant le "temps d'hydrolyse" à bas pH, et de moins en moins réactifs durant le processus de formation du film qui se fait en milieu basique. À ceci s'ajoute le fait que les oligomères de silice méthylés s'interconnectent moins bien que des oligomères non fonctionnalisés. Il pourrait être objecté le fait que la vitesse de dépôt est peut-être juste diminuée par l'augmentation du ratio  $[\text{MTES}] / [\text{TEOS}]$ , et que le MTES ne participe pas à la formation du film. Ainsi, afin d'éliminer cette hypothèse, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées pour prouver de manière directe la présence de fonctions  $-\text{CH}_3$  dans les matériaux déposés.

## 2.5 Mises en évidence directes de la présence de groupements méthyle

### 2.5.1 Spectroscopie de photo-électrons X

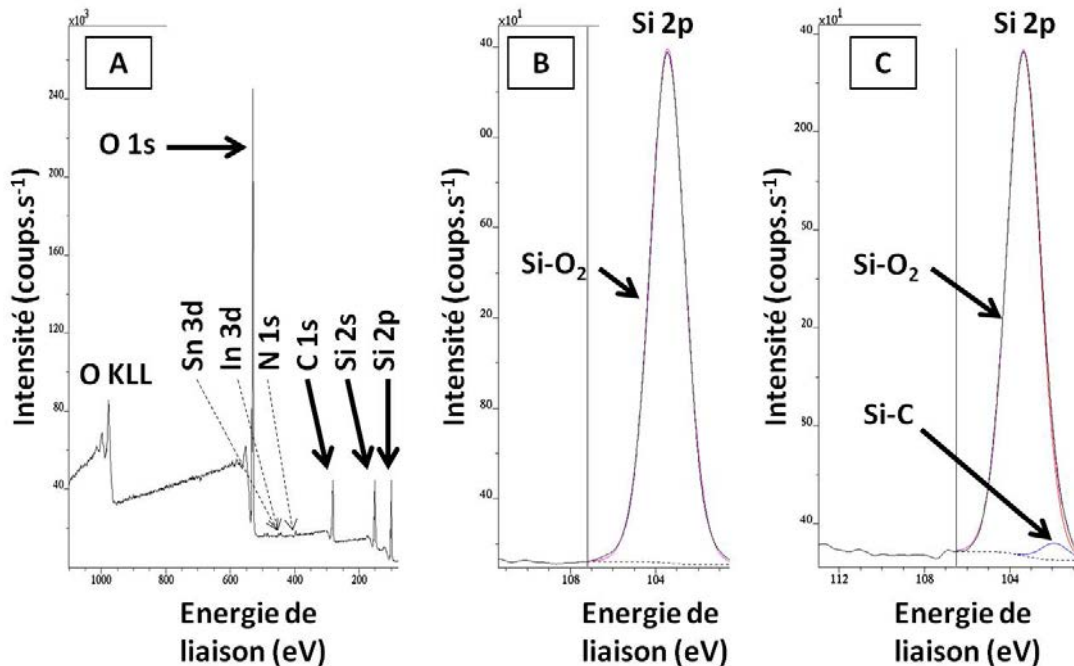


FIGURE 2.15 – Analyse par spectroscopie de photo-électrons X de la surface de films électrogénérés à l'aide de sols hydro-alcooliques dilués contenant 0 (A et B) ou 60 % de MTES (C) : spectre général (A), déconvolution du pic Si 2p (B et C).

La spectroscopie XPS est un outil particulièrement adapté à la caractérisation de la réactivité de surfaces. Les couches minces produites dans ce travail ont été analysées par cette technique après extraction du tensioactif. La figure 2.15 présente le spectre général obtenu pour un film non méthylé (A) et les détails du pic correspondant au niveau d'énergie 2p du silicium (B) pour le comparer avec celui obtenu pour un film méthylé préparé avec 60 % de MTES dans de départ (C). Les résultats obtenus n'ont pu permettre de montrer une augmentation graduelle de la quantité en groupements méthyle dans les films synthétisés. L'analyse XPS ne sondant que les 5 premiers nanomètres de l'épaisseur d'un matériau, il est raisonnable d'en conclure que les groupements Si-CH<sub>3</sub> sont difficilement révélables en raison d'une localisation préférentielle à l'intérieur du film. Le pic C 1s correspond à une contamination par du carbone pouvant venir de l'atmosphère ambiante (avant la mise sous ultra-vide), et peut aussi masquer d'autres environnements chimiques de cet atome. L'analyse du pic du silicium a cependant

permis de révéler dans le pic Si 2p l'apparition d'une contribution liée à la présence de liaisons Si-C. Une augmentation graduelle de cette contribution en fonction du taux de méthylation n'a cependant pas pu être obtenue. Le spectre général obtenu pour un film non méthylé présente tout de même l'intérêt de montrer que la surface est presque exclusivement composée de silicium, d'oxygène et de carbone de contamination.

Pic	Position (eV)	Concentration atomique (%)
O 1s	532.8	51.62
Sn 3d	486.7	0.07
In 3d	445.4	0.08
N 1s	399.9	0.51
C 1s	284.6	21.04
Si 2p	103.3	26.66

TABLE 2.3 – Composition atomique (obtenue par spectroscopie XPS) de la surface d'une électrode d'ITO modifiée par un film non méthylé (après extraction du CTAB) préparé à l'aide d'un sol dilué (TEOS 100 mM). Ces valeurs correspondent au spectre présenté à la partie A de la figure 2.15.

Le tableau 2.3 regroupe les concentrations atomiques quantifiées par spectroscopie XPS pour chaque élément détecté. Le fait notable réside dans la faiblesse des concentrations détectées pour l'indium et l'étain, ceci montrant que les pores sont obstrués (carbone?). L'azote détecté correspond certainement à des restes de tensioactif, mais sa concentration est tellement faible qu'il est possible de conclure que la méthode d'extraction est efficace.

## 2.5.2 Mesures d'angle de contact

L'observation du comportement d'une goutte d'eau déposée sur une surface permet de caractériser le caractère hydrophobe de cette dernière. En pratique, il s'agit de mesurer (en utilisant le milieu de la base de la goutte comme centre) l'angle formé par les droites suivantes : la ligne de surface et la tangente obtenue au croisement d'un bord extrême de la goutte et de la surface analysée. Plus la surface est hydrophobe et plus la surface de contact entre la goutte et la surface est faible. Ceci se caractérise par un angle de contact de plus en plus grand. En augmentant le taux de méthylation de films formés par la méthode EASA, ce genre d'évolution était attendu. La figure 2.16 présente les photographies de gouttes d'eau déposées sur des surfaces variées. La nature des surfaces ainsi que la moyenne des mesures d'angle de contact effectuées (intégrant des méthodes de mesures manuelle et automatique) sont spécifiées dans le tableau 2.4. En comparant

les images A1 et B1, il apparait que la surface d'ITO présente un caractère beaucoup plus hydrophile que le verre. La comparaison des images A1 et C1 démontre que l'aspect nanostructuré d'un film préparé par auto-assemblage électro-assisté (après extraction du surfactant) augmente l'angle de contact par rapport à de la silice amorphe (verre). Ceci se comprend en prenant en compte le fait qu'une telle surface est composée d'air à environ 50 %. Néanmoins, cet effet apparemment comparable à l'effet lotus que l'on peut observer pour des surfaces microstructurées, semble en fait moins fort en intensité et lié à un phénomène différent spécifique de l'échelle nanométrique des irrégularités d'une telle interface [117].

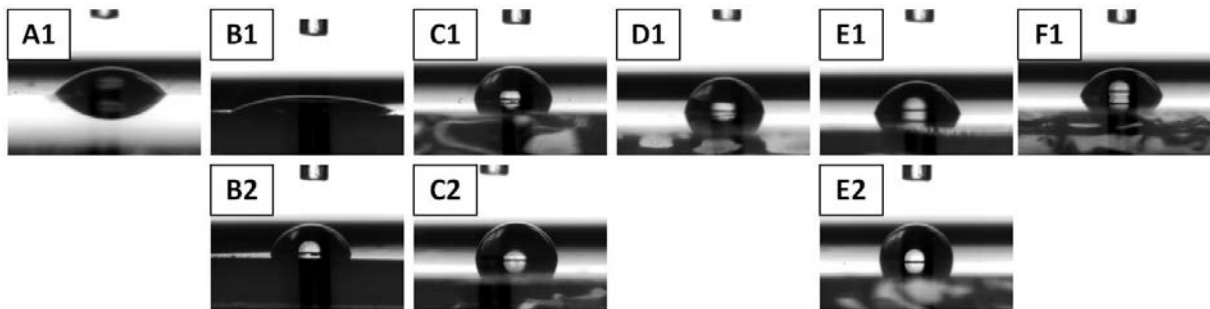


FIGURE 2.16 – Images optiques obtenues lors de l'analyse de l'angle de contact formé par une goutte d'eau distillée reposant sur des électrodes d'ITO modifiées par différents films de silice préparés à l'aide de sols dilués et dont le CTAB a été préalablement extrait (voir tableau 2.4).

	Type de surface	Moyenne des mesures d'angle de mouillage (°)
<b>A1</b>	verre	53.5
<b>B1</b>	ITO nu	43.0
<b>C1</b>	ITO + film 00 % MTES	77.5
<b>D1</b>	ITO + film 20 % MTES	78.5
<b>E1</b>	ITO + film 40 % MTES	70.1
<b>F1</b>	ITO + film 60 % MTES	54.2
<b>B2</b>	ITO nu fonctionnalisé par HMDS	82.6
<b>C2</b>	ITO + film 00 % MTES fonctionnalisé par HMDS	87.9
<b>E2</b>	ITO + film 40 % MTES fonctionnalisé par HMDS	104.6

TABLE 2.4 – Moyenne des mesures d'angle de contact présentées à la figure 2.16.

L'incorporation de groupements méthyle dans le film augmente légèrement l'angle de mouillage (C1 à D1), mais ce dernier tend à baisser quand le pourcentage de MTES dans le sol de départ dépasse les 20 %. La raison d'un tel comportement se situe peut-être dans la baisse de l'épaisseur des films qui sont fortement méthylés, pouvant ainsi augmenter la probabilité d'apparition de défauts de surface. Cette tendance peut aussi trouver

une origine sur la méthode d'extraction du tensioactif qui peut appauvrir le matériau en groupements hydroxyle en augmentant la quantité de résidus issus d'une éthanolyse dans le milieu d'extraction (les films les moins fonctionnalisés ne seraient donc pas assez hydroxylés et présenteraient alors un angle de mouillage surévalué). En revanche, si l'on effectue une post-fonctionnalisation à l'aide d'hexaméthylidisilazane (HMDS) (dans un bain de toluène chauffé à reflux pendant une heure), il est possible de masquer ces défauts tout en augmentant le taux de fonctionnalisation et le caractère hydrophobe de la surface. L'apport en hydrophobie de surface de cette fonctionnalisation n'est pas négligeable, mais il est cependant possible d'entrevoir la contribution des groupements méthyle fixés pendant l'électrogénération du film. En effet, l'ITO fonctionnalisé présente dans ce cas un angle de contact de  $83^\circ$  environ contre  $43^\circ$  avant fonctionnalisation. Le film méthylé par l'utilisation de 20 % de MTES dans le sol de départ passe  $79$  à  $88^\circ$ , et le film préparé à l'aide de 40 % de MTES voit son angle de mouillage augmenter de  $70$  à  $105^\circ$ . Ceci démontre à la fois une réparation des défauts de surface, mais aussi l'importance du degré de méthylation dans l'augmentation de l'hydrophobie des films. En effet, l'augmentation du taux de méthylation diminue la présence de groupements silanolate disponible pour la silanisation par le HMDS.

### 2.5.3 Spectroscopie infrarouge en réflexion

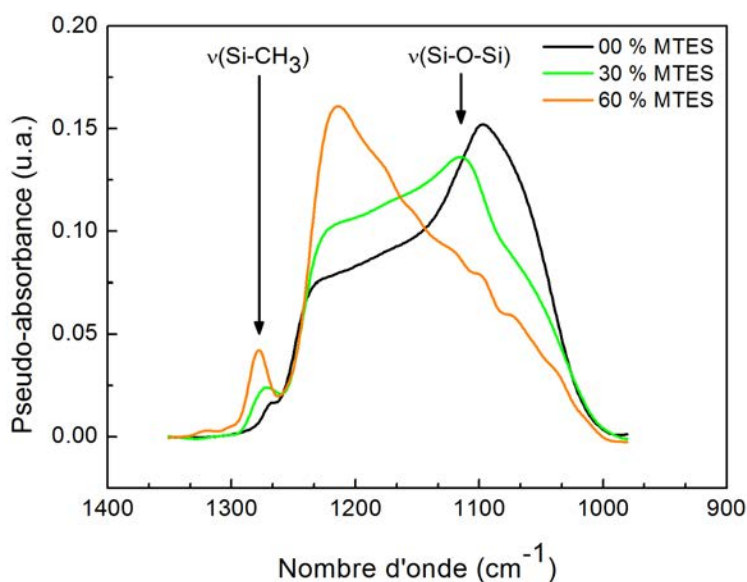


FIGURE 2.17 – Spectres infrarouge obtenues par réflexion diffuse pour des films siliceux présentant différents taux de méthylation (films préparés à l'aide de sols dilués contenant 00, 30 et 60 % de MTES).

L'incorporation de groupements  $\text{-CH}_3$  au sein des films a pu être évaluée par spectroscopie infrarouge en réflexion. Il aurait aussi été intéressant de quantifier les groupements incorporés par analyse élémentaire, mais cette méthode ne peut être envisagée en raison d'une trop faible masse à analyser. La figure 2.17 présente les spectres obtenus pour 3 cas extrêmes (films préparés à partir des sols contenant 00 %, 30 % et 60 % de MTES). Comme les 3 films analysés présentent des épaisseurs différentes, et par conséquent des quantités de matière différentes, leurs spectres correspondant ont été normalisés par rapport à leur masse en se basant sur l'aire des bandes de vibration Si-O-Si et Si- $\text{CH}_3$  entre  $930$  et  $1300 \text{ cm}^{-1}$  [118].

La présence de groupements méthyle est confirmée par la présence d'une bande d'absorption à  $1277 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de déformation de liaisons Si-C des groupements Si- $\text{CH}_3$  [119, 120]. L'intensité de ce pic d'absorption augmente avec la quantité de MTES introduit dans le sol de départ, prouvant ainsi une augmentation du taux de fonctionnalisation de manière équivalente à ce qui a déjà pu être décrit pour des films préparés par dip-coating [120]. Le large massif d'absorption visible entre  $1000$  et  $1250 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux élongations asymétriques du réseau Si-O-Si hautement ramifié. Ceci se caractérise par deux modes de vibration (phonons) [118, 119] de l'enchevêtrement de ponts siloxanes : un mode optique transversal ("transverse optic mode" : TO) localisé dans la zone  $1050\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ , et un mode optique longitudinal ("longitudinal optic mode" : LO) qui est généralement situé vers  $1210 \text{ cm}^{-1}$  par la littérature [121, 122]. Il est intéressant de noter que concomitamment à l'augmentation de la teneur en méthyle, le mode LO gagne en intensité alors que le mode TO décroît et glisse vers des nombres d'onde légèrement supérieurs. Ceci peut trouver une explication dans le fait que l'introduction croissante de liaisons Si- $\text{CH}_3$  induit un réseau de ponts siloxanes moins connecté. Une autre raison possible serait que la diminution d'épaisseur des films mette en exergue un plus grand "stress" des liaisons Si-O impliqués dans un désordre structural du réseau silicique à l'interface ITO/ film [123]. Enfin, le film le moins organisé préparé à partir d'un sol contenant 60 % de MTES présente une contribution vibrationnelle aux alentours de  $1160 \text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être due à la présence de liaisons Si-O-C [124] provenant d'une éthanolyse de certains groupements silanol lors de l'extraction du tensioactif par la solution d'éthanol acidifiée.



## 2.6 Caractérisations électrochimiques de l'effet de la teneur en groupements méthyle sur les processus de transfert de matière

### 2.6.1 Évaluation qualitative de la perméabilité par voltampérométrie cyclique

Afin d'évaluer qualitativement l'effet de la quantité de groupements méthyle introduits sur l'efficacité du transfert de matière au sein des films électrogénérés, différentes voltampérométries cycliques ont été effectuées à l'aide de deux sondes redox de taille et de charge différentes : le ferrocène-éthanol (FcEtOH) et le ruthénium trisbipyridine ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ). L'amplitude des pics d'oxydation et de réduction, permettent ainsi de renseigner sur la quantité relative de molécules redox pouvant traverser le film à travers sa porosité et ainsi accéder à l'électrode sous-jacente [125].

#### 2.6.1.1 Sonde redox $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

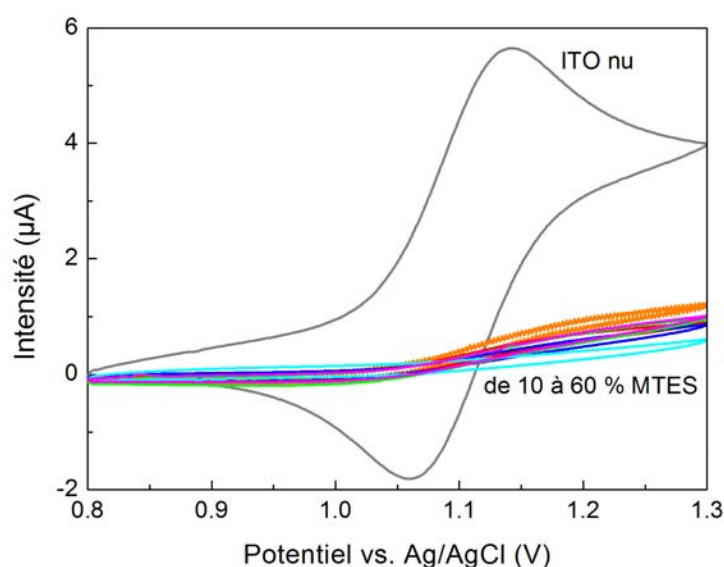


FIGURE 2.18 – Voltampérogrammes ( $2^{\text{nd}}$  cycle, 20 mV/s) obtenus avant extraction du tensioactif pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés et méthylés dans une solution de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  0.5 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogène-phthalate 0.05 M). Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques contenant des quantités variables de MTES (de 10 à 60 %).

La figure 2.18 présente les voltampérogrammes obtenus avec la sonde  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  sur les films méthylés avant extraction du tensioactif. Les signaux obtenus montrent la suppression des pics d'oxydation et de réduction obtenus dans le cas d'une électrode d'ITO non modifiée, indiquant ainsi l'impossibilité de la sonde de traverser le film quand le tensioactif est encore présent dans les films. Dans ce cas, la suppression du signal électrochimique est très marquée, car des répulsions électrostatiques entre les charges positives des têtes ammonium des tensioactifs et les molécules de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  s'ajoutent à l'effet « barrière » du film. De plus ces résultats permettent de montrer que les couches minces de silice sont uniformément déposées sur les électrodes. Un faible courant résiduel dans la gamme de potentiel comprise entre 1.1 et 1.3 V est cependant notable. Cependant, la très faible intensité de ce signal ne peut être corrélé à la présence de défauts (même micrométriques) car le courant que généreraient ces derniers serait beaucoup plus important [126].

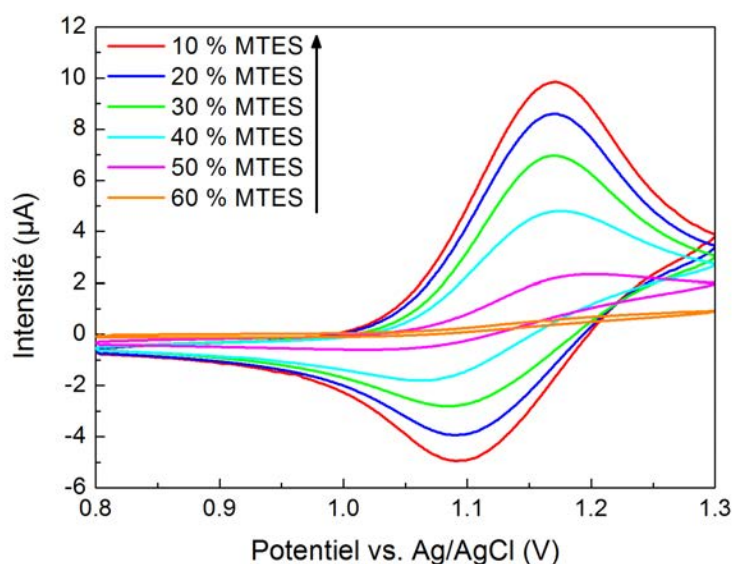


FIGURE 2.19 – Voltampérogrammes (2<sup>nd</sup> cycle, 20 mV/s) obtenus après extraction du tensioactif pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés et méthylés dans une solution de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  0.5 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogène-phthalate 0.05 M). Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques contenant des quantités variables de MTES (de 10 à 60 %).

Après extraction du tensioactif, la sonde peut accéder à l'électrode sous-jacente par diffusion au travers du réseau mésoporeux grâce à la libération de la porosité dans les films. Ces films étant hautement poreux, les voltampérogrammes présentent des pics de courant très intenses (figure 2.19, dont l'amplitude est comparable au signal obtenu sur ITO nu (pour les films les moins fonctionnalisés). De plus, le taux de méthylation des films a manifestement un effet flagrant sur l'amplitude des pics et donc sur le transfert

de matière qui est de moins en moins rapide au fur et à mesure de l'accroissement de la quantité en groupements  $-CH_3$ . Ceci induit des coefficients de diffusion de la sonde de plus en plus faibles quand le taux de fonctionnalisation augmente. Ce fait peut s'interpréter par l'augmentation du caractère hydrophobe des films et/ou par le rétrécissement du diamètre des pores induit par l'accroissement de la quantité de méthyles à la surface des murs des pores. Enfin, il est intéressant de noter que l'amplitude de certaines courbes (de 10 à 30 % MTES : de 7 à 10  $\mu A$ ) est légèrement supérieure à celle obtenue dans le cas d'une électrode d'ITO nue (un peu moins de 6  $\mu A$ ). Ceci résulte d'une accumulation de la sonde au sein du film,  $(Ru(bpy)_3^{2+})$  étant capable d'interaction électrostatique avec les groupements silanolate  $Si-O^-$ . Cet effet disparaît au fur et à mesure que le taux de groupements méthyle augmente, en raison de la diminution de la teneur en groupements silanolate à la surface des pores.

### 2.6.1.2 Sonde redox FcEtOH

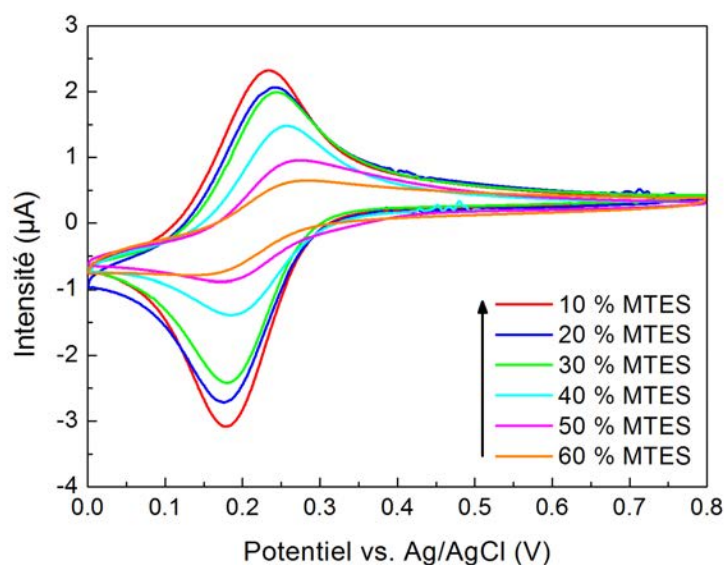


FIGURE 2.20 – Voltampérogrammes ( $2^{nd}$  cycle, 20 mV/s) obtenus après extraction du tensioactif pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés et méthylés dans une solution de FcEtOH 0.5 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogène-nophtalate 0.05 M). Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques contenant des quantités variables de MTES (de 10 à 60 %).

L'utilisation d'une sonde neutre (FcEtOH) a aussi permis de montrer des diminutions similaires du signal électrochimique consécutives à l'augmentation de groupements  $-CH_3$  pour les mêmes types de films après extraction du CTAB. De la même manière, le réseau poreux permet une bonne diffusion de la sonde au sein du film mais aussi une

résistance croissante au transfert de matière avec l'augmentation de la teneur en méthyle (figure 2.20). Cette tendance est tout de même moins marquée que celle observée précédemment avec la sonde  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Ceci peut se justifier par le caractère hydrophobe de  $\text{FcEtOH}$  qui facilite son incorporation au volume interne du film par rapport au ruthénium trisbipyridine qui se trouve plus facilement déstabilisé en milieu hydrophobe en raison de sa charge. Il convient aussi de noter la différence de taille entre les deux sondes : le ferrocenylethanol présente une taille plus faible (4-5 Å) que le ruthénium trisbipyridine (11 Å). De plus, aucun effet d'accumulation ne peut être observé pour  $\text{FcEtOH}$ , car cette molécule n'est pas chargée. Un autre élément notable est la légère variation du potentiel du pic d'oxydation vers des potentiels plus élevés quand la quantité de MTES dans le sol de départ augmente (de +0.23 V pour 10 % de MTES à +0.27 V pour 50 % de MTES). Cette observation corrobore l'augmentation du caractère hydrophobe pour les films hautement méthylés. En effet, outre une possible interaction entre la sonde et les groupements méthyle, le produit d'oxydation  $[\text{FcEtOH}]^+$  est hydrophile et donc moins stable en milieu hydrophobe.

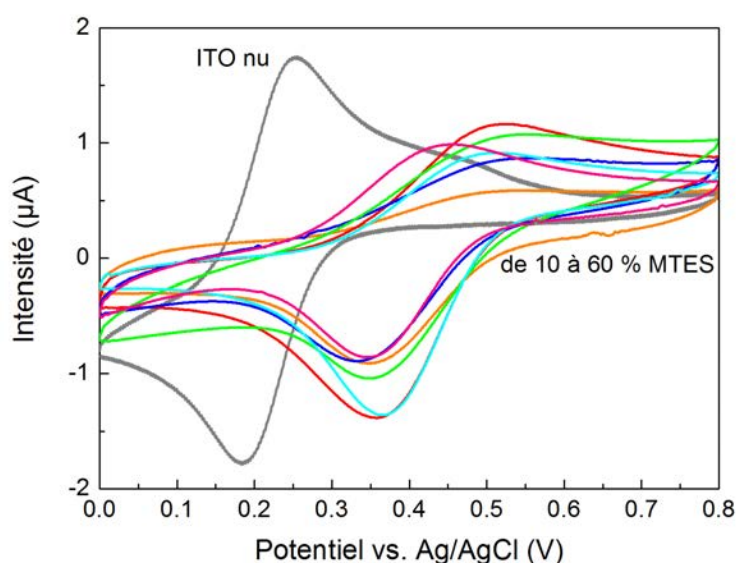


FIGURE 2.21 – Voltampérogrammes (2<sup>nd</sup> cycle, 20 mV/s) obtenus avant extraction du tensioactif pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés et méthylés dans une solution de  $\text{FcEtOH}$  0.5 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogène-nophtalate 0.05 M). Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques contenant des quantités variables de MTES (de 10 à 60 %).

La majeure différence entre le comportement de cette sonde et la précédente peut s'observer sur les voltampérogrammes obtenus avant extraction du tensioactif. Ces derniers (voir figure 2.21) montrent un signal électrochimique non négligeable en raison du

fait que FcEtOH est capable de se solubiliser dans les micelles de CTAB et de diffuser vers l'électrode sous-jacente pour être détectée. Les potentiels de pics sont plus élevés que ceux observés avec une électrode nue : un décalage de + 0.25 V peut être noté. Ceci résulte du fait que la sonde sous forme réduite est stabilisée par interaction hydrophobe avec le cœur des micelles de CTAB, et que la forme oxydée et chargée positivement est déstabilisée dans cet environnement micellaire par répulsion électrostatique avec les têtes ammonium des molécules de CTAB. Il peut être ainsi déduit que le taux de méthylation des films n'influe globalement pas sur le transport de la sonde au sein des cylindres micellaires qui ne semblent donc pas être affectés par la présence de groupements  $-CH_3$ . Suite à l'évaluation qualitative de la perméabilité de ces films méthylés, d'autres méthodes électrochimiques ont été utilisées afin d'approfondir l'investigation du transfert de matière au sein de ces couches minces et de quantifier les processus diffusionnels mis en jeu.

## 2.6.2 Évaluation quantitative de la perméabilité

Les électrodes d'ITO modifiées par un film de silice présentant un cadre poreux vertical se comportent comme des surfaces partiellement bloquées. Ceci induit des effets de diffusion non-linéaire par rapport au transfert d'électron [127]. En effet pour les sondes redox utilisées, l'accessibilité de l'électrode sous-jacente ne peut se faire que par diffusion au travers des mésopores. Cependant, étant donné que la taille des pores et la distance inter-pores sont faibles par rapport à l'épaisseur totale de la couche de diffusion, et que les volumes de diffusion induits par chaque pore se recouvrent, la couche de diffusion linéaire en regard de la globalité de la couche mince est dépendante du temps. Ainsi la caractérisation quantitative de la perméabilité pour un tel système peut se faire en utilisant des techniques électrochimiques s'opérant dans des conditions de diffusion stationnaire. Ceci peut être réalisé en utilisant des conditions hydrodynamiques (électrode tournante, utilisation d'un flux de solution au voisinage de l'électrode), ou une ultramicro-électrode.

### 2.6.2.1 Ampérométrie en mode hydrodynamique

Le transport moléculaire au sein de films mésoporeux peut être caractérisé quantitativement en utilisant des méthodes électrochimiques hydrodynamiques, le but étant d'obtenir des mesures de coefficient de diffusion en s'affranchissant du transport moléculaire en solution afin de quantifier uniquement les processus diffusionnels mis en jeu au sein de la couche mince. L'ampérométrie en mode hydrodynamique par flux orthogonal ("wall-jet electrochemistry") est un outil de choix pour la détermination quantitative du transport de matière au sein d'un matériau mésoporeux [71]. Le principe

de cette méthode repose sur la mesure du courant d'oxydation ou de réduction d'une sonde redox en imposant un flux de solution (débit  $V$ ) perpendiculaire à l'électrode. La mesure est répétée en imposant différents débits de solution. L'électrode est soumise à un potentiel de + 0.8 V choisi pour oxyder la sonde (FcEtOH), et les variations du courant limite de diffusion (stationnaire) correspondant sont enregistrées pour différentes valeurs de  $V$ . Dans le cas d'un flux théoriquement infini, ce courant limite ( $I_{lim}$ ) est défini par l'équation 2.2 où seul le transport moléculaire dans le film est pris en compte, et peut s'exprimer selon les paramètres suivants :

- $d$  : épaisseur du film mésoporeux
- $n$  : nombre d'électrons échangés
- $F$  : constante de Faraday
- $A$  : surface de l'électrode
- $P$  : constante de partage de la sonde entre le film et la solution
- $D_f$  : coefficient de diffusion de la sonde dans le film
- $C$  : concentration de la sonde en solution

$$\frac{1}{I_{lim}} = \frac{d}{nFA(PD_f)C} \quad (2.2)$$

En traçant la droite  $1/I_{lim}$  en fonction de  $V^{-3/4}$ , il est alors possible de déterminer le coefficient de diffusion de la sonde dans le film en extrapolant les valeurs expérimentales dans le but d'obtenir l'ordonnée à l'origine de la droite. Cette valeur correspond à l'inverse du courant limite de diffusion dans le cas théorique d'un flux infini ( $1/I_{lim}$  ne dépend alors plus de  $V^{-3/4}$  [128]). Les valeurs expérimentales, ainsi que les droites [ $1/I_{lim} = V^{-3/4}$ ] extrapolées pour chaque film méthylé sont présentés dans la figure 2.22. Les points expérimentaux sont typiquement en accord avec une relation linéaire entre  $1/I_{lim}$  et  $V^{-3/4}$ . Dans cette expérience, le choix de la sonde (FcEtOH) a été guidé par le fait que cette dernière présente de très faibles interactions avec le film de silice, ce qui permet de faire l'hypothèse d'une constante de partage entre le film et la solution égale à environ 1. Ainsi, à partir des ordonnées à l'origine de chaque droite et des épaisseurs de chaque film (déterminées par microscopie à force atomique), il est possible de calculer le produit  $P.D_f$  qui peut être considéré en première approximation comme étant égal au coefficient de diffusion de la sonde FcEtOH dans le film étudié. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 2.5.

La tendance observée dans l'étude de la perméabilité de ces films par voltampérométrie cyclique se retrouve ici aussi : un film méthylé à 10 % de MTES dans le sol de

départ induit un coefficient de diffusion de la sonde environ cinq fois inférieur à la valeur obtenue dans la cas d'un film non méthylé. Cette diminution de la perméabilité s'accroît au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en méthyle dans le film. Par exemple le coefficient de diffusion apparent ( $P.D_f$ ) obtenu pour un film préparé à l'aide d'un sol contenant 50 % de MTES est d'un ordre de grandeur plus faible que la valeur déterminée pour un film préparé avec 10 % de MTES.

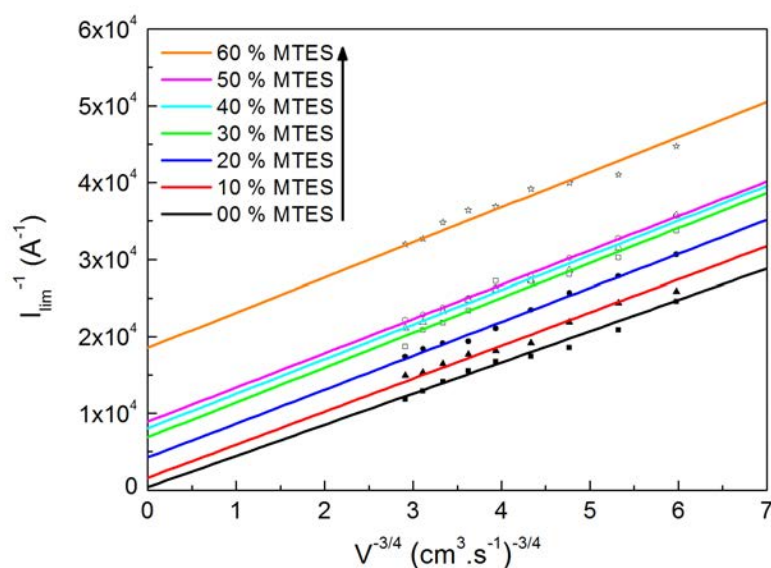


FIGURE 2.22 – Droites  $1/I_{lim} = f(V^{-3/4})$  obtenues par chronoampérométrie dans des conditions hydrodynamiques pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés et méthylés (après extraction) dans une solution de  $FcEtOH$  1 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogène-phthalate 0.05 M). L'électrode est polarisée à + 0.8 V et les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques contenant des quantités variables de MTES (de 10 à 60 %).

MTES (% molaire dans le sol)	Épaisseurs du film (nm)	$P.D_f$ ( $cm^2.s^{-1}$ )
00	83 ( $\pm$ 4)	$1.1 \times 10^{-7}$
10	68 ( $\pm$ 5)	$2.2 \times 10^{-8}$
20	60 ( $\pm$ 5)	$7.3 \times 10^{-9}$
30	47 ( $\pm$ 6)	$3.5 \times 10^{-9}$
40	28 ( $\pm$ 5)	$1.8 \times 10^{-9}$
50	25 ( $\pm$ 8)	$1.4 \times 10^{-9}$
60	11 ( $\pm$ 3)	$3.1 \times 10^{-10}$

TABLE 2.5 – Épaisseurs (évaluées par AFM) et vitesses de transfert de matière (évaluées par ampérométrie hydrodynamique à flux orthogonal) correspondant aux films méthylés (de 0 à 60 % de MTES dans le sol initial) préparés à l'aide de sols dilués.

Ces résultats suggèrent donc qu'il est possible de contrôler la perméabilité de films mésostructurés à porosité orienté en modifiant la balance hydrophobe/hydrophile par la fixation de groupements méthyle au squelette siliceux. Ceci peut se faire dans une gamme de deux ordres de grandeur en ce qui concerne le coefficient de diffusion apparent : c'est-à-dire une modulation de  $D_f$  dans la gamme  $10^{-10}$ - $10^{-7}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour la sonde FcEtOH.

### 2.6.2.2 Microscopie électrochimique à balayage

La faible surface d'une ultramicro-électrode (UME) à disque induit une prépondérance des phénomènes de diffusion radiale par rapport à la diffusion orthogonale au plan de l'électrode. Le volume de diffusion généré au voisinage de ce type d'électrode peut être modélisé par une hémisphère de rayon égal à deux fois le rayon de la surface circulaire de l'UME. La particularité de ce type d'électrode est de présenter une petite surface dont la taille est du même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion de l'espèce à détecter. Ainsi, le courant induit par une transformation électrochimique sur ce type d'électrode est stationnaire et indépendant du temps.

Ici, les cinétiques de transfert d'électrons ont été déterminées en réalisant des courbes d'approche à l'aide du microscope électrochimique à balayage ("Scanning ElectroChemical Microscopy" : SECM) développé au laboratoire par Mathieu Etienne. Le principe de cette analyse repose sur l'utilisation d'une UME de platine présentant une surface circulaire de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre. Cette dernière est approchée de l'électrode modifiée par le film à analyser dans une solution contenant une sonde redox appropriée. Dans cette expérience, le ferrocène-diméthanol ( $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ ) a été choisi du fait de sa meilleure stabilité vis-à-vis de l'oxygène de l'air que la sonde FcEtOH utilisée précédemment. Celle-ci contenait une très faible proportion de ferricinium qui aurait été gênante dans le cas d'une analyse aussi fine. Un potentiel adéquat (+ 0.6 V) pour oxyder la sonde est appliqué à l'UME pendant l'approche, et le substrat est polarisé à 0 V pour favoriser la réduction de  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+$ . D'une manière générale, le courant est stable et constant en solution, mais celui-ci varie quand l'UME est placée au voisinage d'une surface. En effet, le courant diminue quand l'UME est approchée d'un matériau isolant ("negative feedback"), alors qu'il augmente dans le cas d'une approche vers un matériau conducteur en raison d'une régénération électrochimique locale de la sonde ("positive feedback"). Ceci est illustré dans la figure 2.23, où des courbes d'approche réalisées sur une plaque de verre (isolant) et une plaque d'ITO nue (conducteur) sont présentées. Les courbes d'approche représentent les variations relatives du courant ( $I_N$ ) en fonction de la distance entre le substrat analysé et l'UME. Il est



de coutume d'exprimer cette distance ( $L$ ) en normalisant la distance réelle ( $d$ ) par le rayon de l'électrode ( $a$ ), et de normaliser le courant mesuré par le courant  $I_{lim}$  obtenu dans le volume de la solution. Quand les variations de courant mesurées sont comprises entre les situations extrêmes (feedback négatif et feedback positif), on parle de feedback intermédiaire. Ceci est le cas des courbes d'approche réalisées sur les électrodes d'ITO modifiées par les films siliceux méthylés. Ces dernières sont aussi présentées dans la figure 2.23. En outre, dans le cas de feedback intermédiaires, il est possible, à partir de ces courbes, d'estimer la constante cinétique apparente de transfert d'électron ( $k_{app}$ ) permettant de décrire le processus global (transport de matière et transfert d'électrons) [129].

Pour résumer, la sonde redox utilisée est oxydée à l'UME par l'application d'un potentiel adéquat et le substrat est polarisé à un potentiel permettant sa réduction. En approchant l'UME au voisinage de l'échantillon à analyser, une pile chimique se construit si la sonde est capable de traverser le film déposer sur l'électrode d'ITO. Ainsi, l'intensité du courant mesuré à l'UME dépend de l'aptitude de la sonde sous forme oxydée à se régénérer à l'interface ITO/film. De plus, comme le substrat est polarisé pour favoriser la régénération de la sonde et la réversibilité du couple redox  $Fc(MeOH)_2/Fc(MeOH)_2^+$ , il est convenable de considérer que la constante apparente de transfert d'électron  $k_{app}$  décrit seulement le transport de matière des espèces  $Fc(MeOH)_2$  et  $Fc(MeOH)_2^+$  au sein du film.

Quand l'électrode d'ITO est modifiée par un film mésoporeux à base de silice, la régénération de la sonde à l'interface ITO/film est essentiellement limitée par la diffusion de cette dernière dans le film. Là encore, l'effet de la méthylation croissante sur la perméabilité des films vis-à-vis de la sonde utilisée ne fait aucun doute : la figure 2.23 montre clairement que les courbes d'approche obtenues passent progressivement d'une tendance type "feedback" positif à des "feedback" de plus en plus négatifs quand le taux de méthyle augmente. Ceci préfigure d'un ralentissement du processus de transfert de matière quand le taux de fonctionnalisation augmente.

La constante cinétique apparente du transfert d'électron ( $k_{app}$ ) peut être obtenue en simulant ces courbes expérimentales à l'aide d'un modèle approprié [130]. D'après l'équation 2.3, il est ainsi possible d'obtenir des constantes de diffusion normalisées ( $\kappa$ ) à partir desquelles le calcul de  $k_{app}$  peut se faire si le rayon de l'électrode ( $a = 12,5 \mu m$ ) et le coefficient de diffusion de la sonde en solution ( $D_s = 5,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) sont connus.

$$k_{app} = \frac{\kappa D_s}{a} \quad (2.3)$$

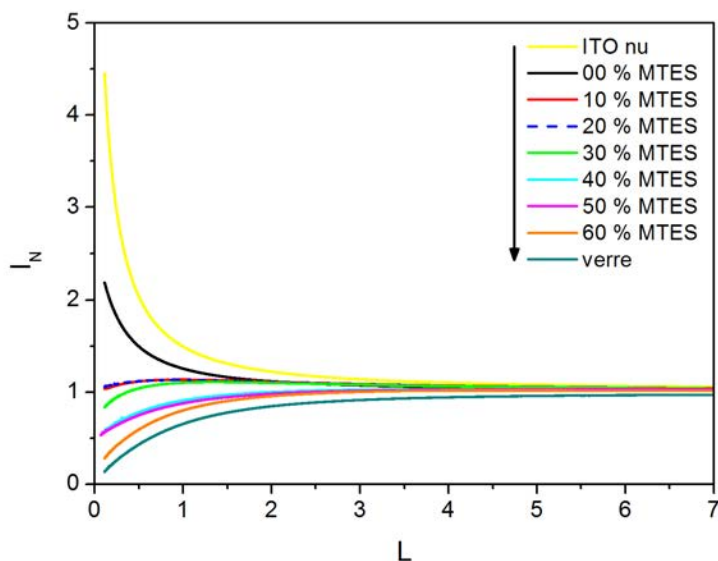


FIGURE 2.23 – Courbes d'approches (variations relatives du courant en fonction de la distance UME-substrat) obtenues à l'aide d'un microscope électrochimique à balayage pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés et méthylés (après extraction) dans une solution de  $Fc(MeOH)_2$  1 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogène-phthalate 0.05 M). Le substrat est polarisé à 0 mV et l'UME (Pt 25  $\mu$ m) est maintenue à un potentiel de +600 mV. Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques contenant des quantités variables de MTES (de 10 à 60 %).

Les valeurs de  $k_{app}$  ainsi déterminées sont rassemblées dans le tableau 3.1. À la manière de ce qui a été observé en utilisant la méthode ampérométrique en mode hydrodynamique, une diminution sans équivoque peut être observée quand on augmente la quantité de groupements  $-CH_3$  dans le film. La valeur obtenue pour le film non méthylé (83 nm d'épaisseur) est intéressante car celle-ci est supérieure d'au moins quatre ordres de grandeur aux valeurs reportées dans la littérature pour des films de silice non mésostructurés et synthétisés par PECVD ("plasma-enhanced chemical vapour deposition") :  $0,01-0,17 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$  pour un film de 40 nm d'épaisseur en utilisant le ferrocène-méthanol comme sonde redox) [131]. Cette énorme différence de perméabilité démontre ainsi l'intérêt de synthétiser des films mésostructurés à porosité orientée et hautement ordonnée pour améliorer les cinétiques de transfert de matière (qui constituent bien souvent l'étape cinétique déterminante de nombreuses applications électrochimiques [132]) mis en jeu dans des électrodes modifiées à base de silice. De plus, même les films méthylés présentent des valeurs de  $k_{app}$  supérieures à celles obtenues pour les couches minces de silice préparées par PECVD ( $k_{app}$  supérieur de deux ordres de grandeur pour le film préparé avec 30 % de MTES, et 20 fois supérieur pour le film préparé avec 60 % de MTES).

Ce fait remarquable sous-entend que la résistance au transfert de matière induite par les groupements méthyle peut être contrecarrée de manière satisfaisante par un réseau poreux idéalement orienté (pores perpendiculaires au substrat) et accessible.

MTES (% molaire dans le sol)	Épaisseurs du film (nm)	$10^4 \cdot k_{app}$ (cm.s <sup>-1</sup> )
00	83 ( $\pm$ 4)	212
10	68 ( $\pm$ 5)	46
20	60 ( $\pm$ 5)	42
30	47 ( $\pm$ 6)	29
40	28 ( $\pm$ 5)	7
50	25 ( $\pm$ 8)	4
60	11 ( $\pm$ 3)	2

TABLE 2.6 – Épaisseurs (évaluées par AFM) et vitesses de transfert de matière (évaluées par SECM) correspondant aux films méthylés (de 0 à 60 % de MTES dans le sol initial) préparés à l'aide de sols dilués.

## 2.7 Applications potentielles

Les films méthylés à porosité orientée synthétisés dans ce travail pourraient faire l'objet d'applications dans des domaines variées. Cependant les applications les plus évidentes sont à envisager dans le domaine de la micro-électronique (films à faible constante diélectrique [92, 133], fabrication de condensateurs), de la micro-fluidique ou encore de la séparation moléculaire (application à la nanofiltration [134], utilisation en tant que membranes hydrophobes présentant une stabilité améliorée dans des environnements aqueux [93, 135]).

## 2.8 Conclusions

Cette étude démontre la faisabilité d'une fonctionnalisation en une étape par co-condensation d'alcoxysilanes et d'(organo)-alcoxysilanes lors de la synthèse de films mésostructurés à porosité orienté par auto-assemblage électro-assisté en milieu basique lorsque l'agent directeur de structure est un tensioactif cationique.

Le maintien de l'orientation verticale du réseau poreux ainsi que sa qualité est rendu possible par le choix d'un groupement fonctionnalisant petit et non chargé. La

mésostructure recherchée pour sa facilité à garantir l'accessibilité des mésopores est conservée pour de hauts pourcentages en méthyltriéthoxysilane dans le sol de départ (jusqu'à 50 % de MTES dans le sol de départ).

La vitesse de croissance du film est directement influencée par les cinétiques d'hydrolyse-condensation des précurseurs utilisés. Une diminution de la quantité d'agrégats surplombant le film, ainsi qu'une diminution de son épaisseur ont pu être démontrées quand le pourcentage de MTES dans le sol de départ augmentait.

L'incorporation contrôlée de groupements méthyle au sein de films siliceux présentant un haut degré d'organisation et une orientation idéale du réseau poreux permet de modifier directement la réactivité de la surface des pores et par conséquent de moduler les transports de matières au sein de telles couches minces. En effet, après extraction du tensioactif, les films présentent une haute perméabilité diffusionnelle pour des molécules neutres ou chargées positivement quand les groupements silanol de surface sont déprotonnés. L'accroissement de la teneur en méthyle se traduit par une diminution (certes limitée) du paramètre de réseau et par l'apparition d'une résistance de plus en plus forte au transport de matière en raison de l'augmentation de l'hydrophobie des films. L'effet limitatif des groupements méthyle sur la perméabilité des couches minces ainsi synthétisées semble tout de même être atténué par l'orientation unique et orthogonale au substrat des nano-canaux structurant ces films, leur procurant par là une bonne accessibilité de leur porosité et permettant ainsi de moduler leur perméabilité dans une gamme de coefficients de diffusion proche de ceux observés en solution pour des sondes redox variées.





---

## Chapitre 3

# Électrogénération de couches minces siliceuses en milieu aqueux : variations morphologiques et structurales

---

### 3.1 Introduction

La méthode électrochimique EASA est un procédé souple et fiable permettant de préparer des couches minces de silice présentant un réseau mésoporeux orienté de façon orthogonale au substrat. En effet, si certaines conditions relatives à la composition du sol sont respectées, la mésostructuration du produit final ainsi que l'orientation remarquable de son réseau poreux sont obtenues de manière quasi-certaine. Ainsi, contrairement aux approches basées sur l'évaporation du solvant (EISA) qui permettent l'obtention de mésostructures variées [25] (lamellaire, cubique, hexagonale 3D, hexagonale 2D...), l'auto-assemblage électro-assisté tel que développé et étudié par Émilie Sibottier [2] et al. et Aurélie Goux et al. [3] ne semble pas pouvoir permettre de modifier l'organisation mésostructurale orthogonale du matériau en modulant le rapport [CTAB] / [TEOS] [136].

La structure poreuse obtenue est soit inexistante (amorphe), soit hexagonale 2D avec mésopores alignés perpendiculairement au substrat. De plus, l'obtention de films siliceux à mésopores "verticaux" par le procédé EASA nécessite l'emploi d'une solution hydro-alcoolique où le rapport volumique éthanol / eau doit être proche de 1 quand le CTAB est utilisé comme agent directeur de structure. Augmenter la quantité d'eau dans le sol tend à former des matériaux amorphes, et augmenter la proportion d'éthanol donne des sols moins réactifs et plus volatils (ce qui favorise la formation de silice par évaporation avant l'étape de rinçage du film), ainsi que des matériaux où la structure semble se désordonner [3].

Il a été montré précédemment que la qualité des structures silice/CTAB auto-assemblées par voie électrochimiquement assistée était clairement dépendante des concentrations en TEOS et CTAB ainsi que du rapport molaire CTAB/TEOS [3]. Ainsi, il est possible de réaliser des couches minces mésoporeuses par EASA quand les concentrations en CTAB et TEOS sont respectivement comprises dans les gammes suivantes : 20-200 mM et 50-350 mM. Il a aussi pu être mis en évidence qu'un rapport molaire CTAB/TEOS proche de 0.32 est une valeur optimale assurant la formation de films bien structurés présentant une perméabilité optimale (notamment vis-à-vis des sondes redox FcEtOH et Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>) [3]. Cependant, il est important de noter que même en gardant ce rapport fixé à la valeur optimale de 0.32, il n'est pas possible d'obtenir des films présentant une mésostructure de qualité quand la concentration en CTAB est fixée en dessous de 20 mM ou au dessus de 200 mM. Cette limite basse de 20 mM correspond approximativement à la concentration micellaire critique (CMC) du CTAB qui est égale à environ 22 mM [111,137] dans une solution constituée de volumes équivalents d'éthanol et d'eau. De plus, augmenter la concentration en CTAB dans un milieu donné tend, au delà d'un certain seuil, à changer ses propriétés d'agrégation, ce qui provoque des changements de forme micellaire induits par une diminution des répulsions inter-micellaires. Ceci est classiquement observé dans des solutions aqueuses, et correspond généralement à des transition de formes de sphères à cylindres (CMC2) suivis par la formation de micelles géantes de formes aléatoires ou non définies. Les concentrations critiques de changement de comportement de micellisation sont plus élevées en milieu hydro-alcoolique et il est probable qu'elles existent aussi pour le CTAB dans ce type de milieu, même si la concentration correspondant à la transformation micellaire sphères-cylindres pour le CTAB n'est actuellement pas décrite dans la littérature scientifique. Néanmoins, cette CMC2 a pu être établie comme étant proche de 210 mM pour le chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC) [112] dans un mélange éthanol/eau (50 % / 50 % volume). Par conséquent, le comportement de micellisation du CTAB (qui dépend fortement de la composition en solvants du sol) est un point crucial à contrôler pour l'obtention de structures siliceuses



bien organisées par l'approche EASA. La présence d'une quantité suffisante de co-solvant dans le sol de départ est nécessaire pour l'obtention d'un matériau bien structuré et amène l'hypothèse que la présence de micelles cationiques de forme sphérique dans le milieu d'électrogénération est un prérequis nécessaire à un auto-assemblage électro-assisté réussi.

La présence d'éthanol dans le milieu d'électrogénération est tout de même un élément dommageable, dans le sens où elle empêche l'élaboration de nouveaux sols destinés à produire le même type de couches minces avec une porosité augmentée. En effet, l'utilisation de copolymères triblocs est proscrite si la quantité d'éthanol n'est pas sévèrement abaissée. Par exemple, aucune phase micellaire n'a pu être identifiée pour le P123 lorsque la fraction massique en éthanol de la solution hydro-alcoolique est supérieure à 25 % [138]. L'utilisation d'agents gonflants hydrophobes tel que le triméthylbenzène (TMB) est elle aussi impossible du fait de la non-encapsulation préférentielle de ce dernier dans les cœurs micellaires en présence d'un co-solvant (voir figure 3.1). Ainsi, s'affranchir de la présence de ce dernier lors d'une synthèse électrochimiquement assistée présente un intérêt majeur pour développer de nouveaux sols destinés à offrir de nouvelles opportunités chimiques pour moduler les propriétés finales du film (porosité et structure). En effet, de nouvelles phases mésoporeuses pourraient être formées en tirant parti de changements de forme micellaires induits par la nature et la force de l'atmosphère ionique, et l'obtention de couches minces à pores plus larges pourraient devenir possible par l'utilisation de molécules hydrophobes gonflantes [139–143] ou par l'utilisation de micelles mixtes à base de tensioactifs non-ioniques et cationiques [144].

Pour réussir la synthèse de matériaux structurés par EASA à partir de sols principalement aqueux, et compte tenu de concentrations micellaires critiques nettement plus basses qu'en milieu hydro-alcoolique, il convient de s'attacher particulièrement aux effets Hofmeister vis-à-vis des formes micellaires et de leurs changements de morphologie mis en jeu durant la gélification ainsi que des réactions d'hydrolyse-condensation du TEOS [145]. Ainsi, le but du travail présenté dans cette partie est de fournir une étude détaillée de l'auto-assemblage électrochimiquement assisté pour différentes compositions de sols. Après quelques généralités sur la micellisation des tensioactifs ioniques et son influence sur le mécanisme d'auto-assemblage silice/CTAB, un éclairage de l'importance du rôle du co-solvant pour une électrosynthèse efficace de couches minces siliceuses mésostructurées est proposé. Par la suite, ce chapitre s'attache à étudier l'impact de la nature de l'électrolyte support (nécessaire à l'étape d'électrodépôt) et de sa concentration, ainsi que celui de la concentration en tensioactif sur le mécanisme d'électrogénération en milieu aqueux au travers de l'observation des matériaux obtenus. La démarche retenue consiste en une analyse systématique par microscopie électronique à transmission des matériaux synthésés, cou-

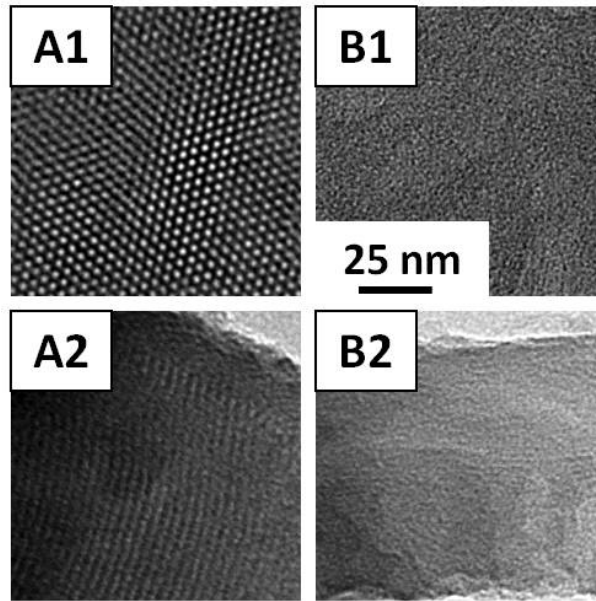


FIGURE 3.1 – Observations par microscopie électronique à transmission (vues en coupe : A2 et B2) de matériaux siliceux électrogénérés à  $-1.3$  V durant 30 s sur ITO à partir de sols composés d'eau et de diméthylformamide en volumes égaux, de 1.28 mmol de CTAC, de 2 mmol de NaCl, de  $48 \mu\text{mol}$  d'HCl et de 4 mmol de TEOS. Les matériaux sont électrogénérés absence de triméthylbenzène (A) et en présence de 6.4 mmol de triméthylbenzène (B).

plée avec des observations par microscopie électronique à balayage et des mesures d'ordre structural par diffraction des rayons X, dans le but de lier le degré d'ordre mésoscopique avec la morphologie du matériau. Cette démarche entend ainsi dégager les facteurs favorisant un mécanisme réussi d'auto-assemblage électro-assisté en milieu majoritairement hydrique.

## 3.2 Généralités sur le comportement de micellisation de tensioactifs ioniques

### 3.2.1 Comportement général dans le volume d'une solution

#### 3.2.1.1 Le paramètre d'empilement $P$

$$P = \frac{\nu_0}{a_e l_0} \quad (3.1)$$

Le concept de paramètre d'empilement  $P$  issu du travail pionnier d'Israelachvili [146] permet de facilement appréhender l'impact de la composition d'un solvant sur

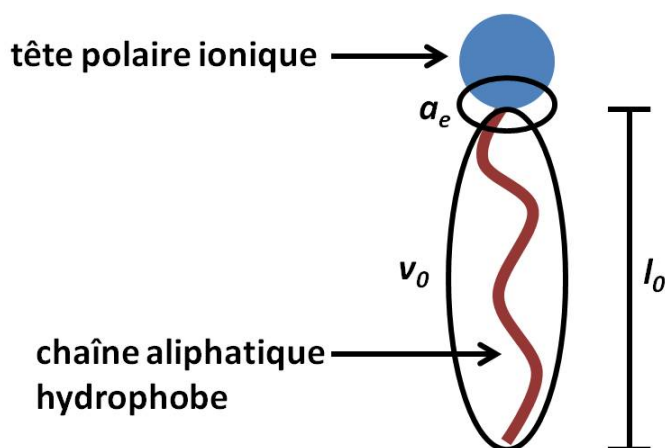


FIGURE 3.2 – Représentation schématique d'un tensioactif ionique et de ses caractéristiques utilisées pour la définition du paramètre d'empilement  $P$ .

le comportement de micellisation de tensioactifs ioniques. Il repose sur la prédiction de la forme probable d'agrégats micellaires en prenant en compte des caractéristiques géométriques simples d'une molécule de tensioactif (voir figure 3.2). Il est défini par l'équation 3.1 où  $\nu_0$  et  $l_0$  représentent respectivement le volume du tensioactif et la longueur de sa chaîne hydrocarbonée, et  $a_e$  la surface de section principale de la tête du tensioactif. Ensuite, en raison du fait que la plus petite dimension de l'édifice supramoléculaire formé ne peut excéder  $l_0$ , il est possible de définir des domaines d'existence de différentes formes micellaires (voir figure 3.3) en fonction du paramètre  $P$ . On a donc :

- $0 \leq P \leq 1/3$  : empilement sphérique
- $1/3 \leq P \leq 1/2$  : empilement cylindrique
- $1/2 \leq P \leq 1$  : empilement en "bi-couche"

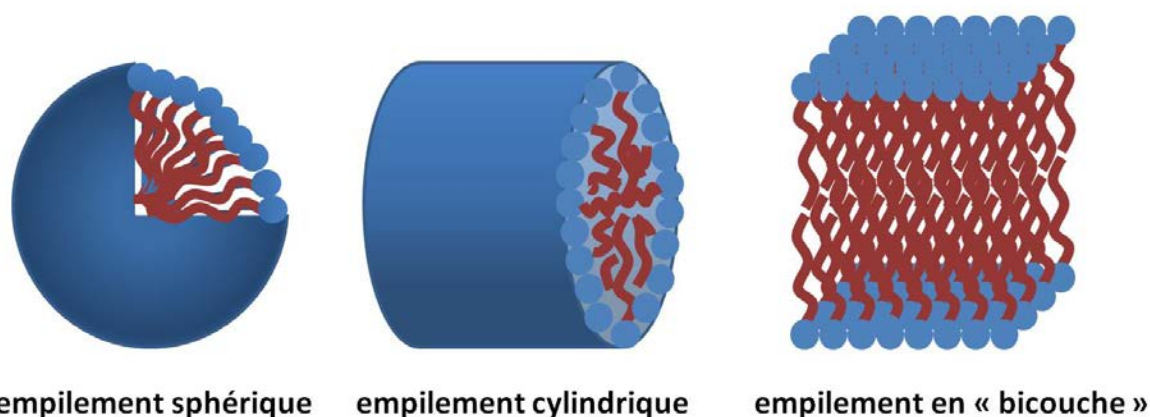


FIGURE 3.3 – Représentation schématique d'édifices micellaires résultants de différents modes d'empilement.

Pour un tensioactif donné, il est alors possible de modifier la morphologie de

l'auto-assemblage résultant en imposant une fluctuation de la variable  $a_e$ , dont la valeur devrait plutôt être considérée comme une quantité thermodynamique plutôt que purement géométrique. En effet, depuis les travaux de Tanford [147, 148], celle-ci correspond à la surface d'équilibre moyenne définie à l'interface formée par le contact d'une tête polaire de l'édifice micellaire avec le milieu dispersant. La condition d'équilibre thermodynamique entre phase micellaire et phase dispersante permet de définir  $a_e$  selon l'équation 3.2 où  $\alpha$  est le paramètre de répulsion entre deux têtes polaires et  $\sigma$  est la tension interfaciale s'exerçant entre la phase continue et la partie hydrophobe du tensioactif.

$$a_e = \left(\frac{\alpha}{\sigma}\right)^{1/2} \quad (3.2)$$

Il est alors possible d'envisager l'impact de la modification des paramètres  $\alpha$  et  $\sigma$  sur la forme globale des micelles dans un milieu donné. En partant d'une phase aqueuse riche en électrolytes induisant une répulsion entre têtes hydrophiles minimale et une tension interfaciale  $\sigma$  maximale, il est possible de réduire la courbure des agrégats micellaires formés en diminuant la force ionique et/ou en ajoutant un co-solvant miscible dans la solution pour minimiser la répulsion entre la phase dispersante et les zones hydrophobes de la phase dispersée.

Par conséquent, la stratégie de ce travail repose pleinement sur la réflexion suivante. Dans quelles mesures est-il possible de contrôler la forme des micelles de cétyltriméthylammonium ( $\text{CTA}^+$ ) dans un solvant favorisant normalement la formation de structures micellaires avec un faible rayon de courbure? Le but étant, *in fine*, de réussir à obtenir des micelles sphériques en maximisant la surface d'équilibre  $a_e$  grâce à un accroissement de la répulsion entre les têtes hydrophiles des tensioactifs. La nature et les concentrations des différents anions en présence dans le sol s'imposent donc comme des paramètres capitaux à maîtriser pour étendre le procédé EASA à des solutions sans co-solvant ajouté.

### 3.2.1.2 La série Hofmeister des anions

La série Hofmeister des anions est très utile en Biochimie et classe les anions en fonction de leur aptitude à dénaturer les structures secondaire et tertiaire de protéines. Elle est généralement donnée selon l'ordre suivant [145] :  $\text{SO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^- < \text{OH}^- < \text{F}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{ClO}_4^-$ .

Cette liste se divise en deux parties : les ions situés à gauche de  $\text{Cl}^-$  ont tendance

à exacerber les interactions hydrophobes ("salting-out" : diminution de la solubilité de la protéine et cristallisation). Ils présentent généralement une meilleure affinité pour l'eau que pour les charges protéiques positives et sont aussi souvent qualifiés d'hydrotropiques ou encore de cosmotropiques. À la droite de  $\text{Cl}^-$ , les anions sont dits chaotropiques et présentent un caractère plus lyotropique ("salting-in" : augmentation de la solubilité de la protéine et dénaturation).

Il apparait donc clairement que les interactions entre les têtes de  $\text{CTA}^+$  et les anions  $\text{X}^-$  en présence a une grande influence sur d'une part la densité de charge des surfaces micellaires, et d'autre part sur la forme des volumes micellaires au travers de la répulsion électrostatique inter-tensioactifs. Par exemple, le CTAB en présence d'ions nitrate tend à former des micelles présentant une plus haute densité de charge que du CTAC en milieu chloruré. En effet, on obtient respectivement des micelles allongées [149–151] ou géantes [152–156] et des micelles de CTAC sphériques qui gardent cette morphologie jusqu'à une concentration en tensioactif de 100 mM [157], voire 150 mM [158] en présence de KCl (dans une gamme de concentration pouvant aller jusqu'à 1 M). Ceci est dû au fait que les ions chlorure sont plus "durs" que les anions nitrate et bromure : ils "écrantent" moins bien les charges des têtes ammonium et ont donc une plus faible capacité à promouvoir une croissance micellaire [159] (la présence de chlorure n'impacte que très peu la répulsion électrostatique entre les groupements ammonium).

### 3.2.2 Comportement à une interface solide/liquide : micelles adsorbées

Contrôler la forme globale des édifices micellaires dans le sol avant l'étape d'électrogénération devrait apporter quelques indices pour aboutir à l'obtention de matériaux présentant des mésostructures de qualité. Cependant, le comportement micellaire directement à la surface de l'électrode apparaît aussi crucial si l'on considère que ce sont les premières structures micellaires à s'engager dans le processus d'auto-assemblage quand le film commence à croître.

Chun et al. ont pu démontrer l'importance de la nature cristalline du substrat sur l'ordre et l'orientation de micelles adsorbées [160]. Leurs formes peuvent être sondées par AFM et réflectrométrie optique : dans l'eau, au dessus de la CMC et sur une surface de silice, le CTAB et le CTAC s'adsorbent respectivement sous la forme de micelles géantes sans formes ("wormlike") et de micelles cylindriques [161]. Ceci confirme le

fait que le nombre d'agrégation micellaire est augmenté au voisinage d'une surface par rapport à sa valeur dans le volume de la solution. En effet, dans des conditions similaires, des micelles cylindriques et sphériques sont respectivement attendues pour le CTAB [151] et le CTAC [157]. L'effet du contre-ion déjà observé en solution, ainsi que la possibilité d'obtenir et de détecter des micelles adsorbées en dessous de la CMC a pu être confirmée [162]. La même tendance se retrouve dans le travail de Lamont : la courbure d'agrégats micellaires cationiques adsorbés peut être augmentée en utilisant des cations "mous" qui sont alors soupçonnés d'intervenir de manière compétitive dans le processus d'adsorption de  $\text{CTA}^+$  [163].

Ces considérations soulignent l'importance de la densité de charge portée par le substrat. Celle-ci influe directement sur les morphologies micellaires adsorbées : les paires ioniques  $\text{CTA}^+ / \text{X}^-$  s'adsorbent et s'empilent avec un plus grand nombre d'agrégation qu'en solution pour s'adapter au caractère électrostatique "mou" du substrat. Cependant, l'application d'un potentiel au substrat durant le processus d'électrogénération peut également avoir un effet sur les agrégats micellaires adsorbés. Outre la formation d'ions hydroxyde, l'application d'un potentiel cathodique a aussi un effet sur la densité de charge de la surface de l'électrode. L'électrode peut être considérée comme un plan d'anions dont la dureté augmente quand un potentiel négatif est appliqué, les micelles de surface adaptant alors leurs formes pour diminuer leur densité de charge (augmentation des répulsions entre les têtes polaires et de la courbure de l'édifice micellaire). Ce comportement trouve confirmation dans différents travaux conduits pour élucider l'agrégation de surface de tensioactifs ioniques sous contrôle de potentiel [98–101, 164]. Rappelons qu'en milieu hydro-alcoolique, il a été montré que le procédé EASA permet l'obtention de films mésoporeux à mésostructure hexagonale "verticale" grâce à une adsorption transitoire d'hémi-micelles sous contrôle de potentiel [43] couplée avec une polycondensation pH-catalysée d'oligomères de silice dans un processus d'auto-assemblage concerté avec les micelles en présence.

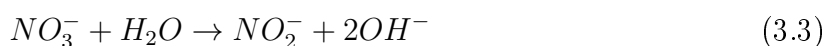
### 3.2.3 L'auto-assemblage silice/CTAX

Le processus d'auto-assemblage d'une interface silice/micelles est gouverné par un changement de la densité en groupements silanolate au voisinage des surfaces micellaires au fur et à mesure de l'augmentation du pH. Le processus réactionnel induit lors d'un auto-assemblage entre des oligomères de silice négativement chargés ( $\text{I}^-$ ) et des tensioactifs cationiques ( $\text{S}^+$ ) est souvent schématisé comme un processus direct  $\{\text{S}^+ \text{I}^-\}$ . Cependant dans le cas d'une synthèse utilisant une catalyse basique électrochimiquement provoquée,

les anions  $X^-$  provenant de l'utilisation d'un sel de fond devraient être pris en compte, à l'instar du mécanisme généralement admis pour les synthèses en milieu acide ( $\{S^+ X^- I^+\}$ ). L'importance de l'anion pour une synthèse en milieu basique est confirmée par un travail de Badiei et al. [165] qui a pu montrer que les anions en présence dans le sol se retrouvaient inclus dans le matériau final (avant l'extraction du tensioactif) dans des proportions liées à la force de la liaison  $CTA^+ / X^-$ . Ainsi, une modification de la représentation du mécanisme d'auto-assemblage par catalyse basique fût proposée : ( $\{S^+, mX^- (1 - m)I^-\}$ ).

### 3.2.4 Particularité électrochimique des électrodes d'ITO

Contrairement aux travaux précédents traitant de l'élaboration de couches minces mésoporeuses par le procédé EASA [2, 3, 6–8, 109], les sols élaborés dans ce travail comprennent de l'eau oxygénée, qui est utilisée comme précurseur supplémentaire d'ions hydroxyde durant le processus de dépôt. Cet ajout s'est révélé nécessaire pour pouvoir travailler avec des sols aqueux de bas pH sur des électrodes d'ITO. En effet, selon un travail de Monk et al. [166], les centres redox de surface de l'ITO subissent des processus de réduction (notamment de l'insertion de proton) quand un potentiel négatif (à partir de -0.7 V) lui est appliqué. Cette "réduction" s'accompagne d'une perte de conductivité et de solidité mécanique et peut être visualisée par une coloration de l'électrode initialement transparente qui devient alors beige-marron. Ce phénomène n'a pas été repéré lors des travaux précédents quand les temps d'électrogénération étaient relativement courts (< 2 min), alors qu'il est observable plus tôt pour un sol sans co-solvant ajouté : à partir de 30 secondes si l'électrolyte support utilisé est le nitrate de sodium, et à partir de 5 secondes quand un autre sel de fond est employé (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Ceci s'explique par le fait que l'éthanol pourrait légèrement empêcher la pénétration d'eau dans la couche mince d'ITO, et donc "protéger" le matériau d'électrode d'une réduction trop rapide. De plus, cette fragilité électrochimique des électrodes d'ITO peut être diminuée par l'ajout d'un couple redox capable de fournir une espèce à réduire en amont de la réduction des protons et des molécules d'eau [166]. Ce fait se vérifie par la coloration beaucoup plus tardive de l'ITO lorsque le sol contient des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. En effet, ces derniers sont supposés subir une co-réduction avec les molécules d'eau (voir équation 3.3) [167].



La figure 3.4 présente la différence de comportement électrochimique de l'interface ITO/solution induite par l'ajout de peroxyde d'hydrogène dans un sol sans éthanol ajouté.

Les voltampérogrammes montrent clairement un courant de réduction plus intense lorsque de l'eau oxygénée est ajoutée au sol. La présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$  induit aussi la quasi-disparition des signaux d'oxydo-réduction observés entre -0.9 V et -1.1 V. Ces derniers ne sont pas clairement attribuables mais peuvent être associés à la transformation électrochimique que subit l'ITO quand il n'est pas "protégé" par des nitrates ou de l'eau oxygénée lors de l'application d'un potentiel cathodique.

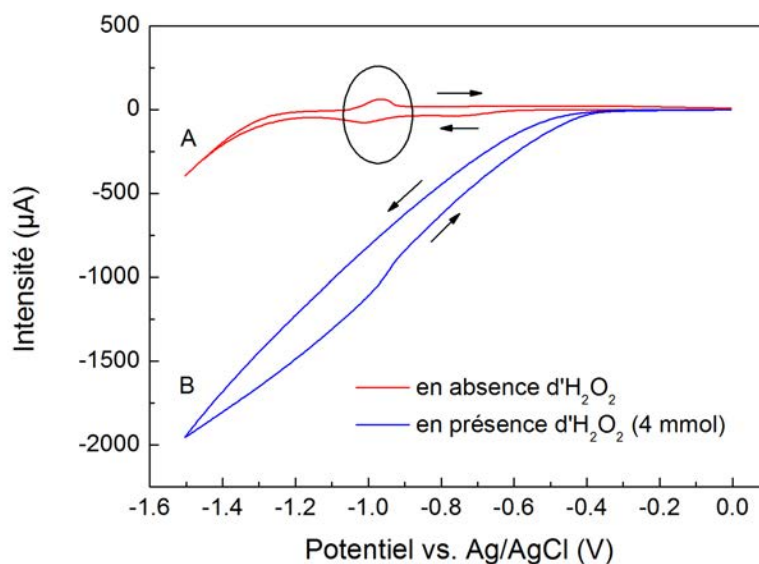


FIGURE 3.4 – Voltampérogrammes (1<sup>er</sup> cycle) obtenus sur des électrodes d'ITO immergées dans un sol dilué (4 mmol TEOS) sans co-solvant ajouté et contenant 1.28 mmol de CTAB, 4 mmol de NaCl, 48  $\mu\text{mol}$  d'HCl : en absence d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (A) et en présence de 4 mmol d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (B).

Par conséquent, les sols de cette étude ont été préparés avec un ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le but de tirer un avantage de sa réduction en amont de celle du solvant pour pouvoir électrogénérer des matériaux siliceux sur ITO à partir de sols acides principalement aqueux sans "abîmer" la surface de dépôt. Cet ajout s'est révélé efficace et est compatible avec le processus d'auto-assemblage électro-assisté. En effet, comme le montrent les clichés de diffraction GIXD de la figure 3.5, son utilisation dans un sol hydro-alcoolique n'empêche pas la formation de mésopores assemblés de façon régulière et perpendiculaire au substrat. Dans un tel cas, le cliché de diffraction présente les tâches (dans le plan équatorial) caractéristiques d'une mésostructuration "verticale" de qualité. Il est cependant possible de noter une légère augmentation du paramètre de réseau de moins d'1 angström quand  $\text{H}_2\text{O}_2$  est utilisé. Ceci pourrait être lié à une gélification plus rapide en raison d'un plus fort gradient de pH à l'interface électrode/solution quand le peroxyde d'hydrogène est utilisé (l' électrosynthèse d'ions hydroxyde commençant alors à plus bas potentiel).



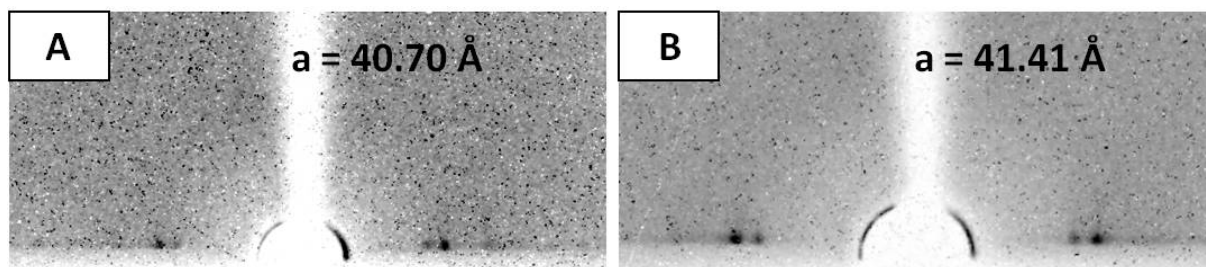


FIGURE 3.5 – Clichés de diffraction des rayons  $X$  sous incidence rasante obtenus pour des films siliceux mésostructurés à porosité orientée préparés par auto-assemblage électro-assisté ( $-1.3$  V durant 30 s sur ITO) en utilisant des sols hydro-alcooliques dilués à pH 3 contenant 4 mmol de TEOS, 1.28 mmol de CTAB, 2 mmol de  $\text{NaNO}_3$  en absence d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (A) et en présence de 4 mmol d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (B).

### 3.2.5 Composition des sols et mode opératoire

Le tableau 3.2 répertorie quelques paramètres expérimentaux ainsi que les quantités des différents réactifs utilisés dans la préparation des sols. Les informations et quantités indiquées sont valables pour tous les sols de ce chapitre sauf indication contraire. Le protocole d'électrogénération est pratiquement identique à celui du chapitre précédent : vieillissement du sol sous agitation pendant 1 heure, électrogénération à  $-1.3$  V durant un temps  $t$ , rinçage à l'eau distillée et stockage à  $130^\circ$  durant 12 heures ou plus. Si nécessaire, l'extraction du tensioactif est réalisée par calcination du film à  $450^\circ$  pendant 15 minutes.

Éléments	Sols hydro-alcooliques	Sols principalement aqueux
$\text{H}_2\text{O}$	20 mL	40 mL
Co-solvant	EtOH, AcOH, DMF : 20 mL	-
$\text{H}_2\text{O}_2$	-	4 mmol
Tensioactif	CTAB, CTAC, $\text{CTAHSO}_4$ : 1.28 mmol	
Électrolyte	$\text{NaNO}_3$ , NaCl, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 4 mmol	
pH	48 $\mu\text{mol}$ HCl (CTAB, CTAC) ou 700 $\mu\text{mol}$ NaOH ( $\text{CTAHSO}_4$ )	
TEOS	4 mmol	

TABLE 3.1 – Compositions typiques de sols hydro-alcooliques et aqueux pour l'électrogénération de silice mésostructurée par auto-assemblage électro-assisté.

### 3.2.6 Électro-dépôt de silice en milieu aqueux

La figure 3.6 présente la variation du courant de dépôt en fonction du temps pour des combinaisons tensioactif/électrolyte variées. On peut distinguer des plateaux de

courant d'intensité variées en fonction de la nature des anions présents dans le sol. En l'absence d'autres indices, ces courbes se révèlent difficiles à interpréter et ne sont donc présentées qu'à titre informatif.

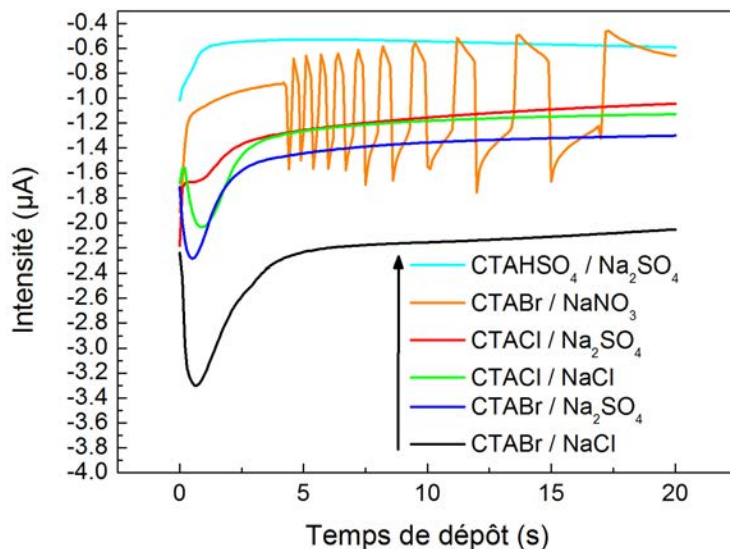


FIGURE 3.6 – Courbes d'électrogénération (variations du courant de dépôt en fonction du temps pour un potentiel appliqué de  $-1.3\text{ V}$ ) obtenues à l'aide de sols principalement aqueux basés sur différentes combinaisons tensioactif/électrolyte ( $32\text{ mM}$  /  $100\text{ mM}$ ) et une concentration en TEOS de  $100\text{ mM}$ .

### 3.3 L'importance du co-solvant dans la synthèse de silice mésostructurée par EASA

La composition du sol permettant l'auto-assemblage électro-assisté de couches minces présentant des mésopores "verticaux" est basée sur l'emploi d'une solution hydroalcoolique (eau et éthanol en volumes équivalents) dans laquelle le CTAB et le TEOS sont ajoutés après avoir fixé le pH du sol à une valeur proche de 3. Si la procédure d'électrogénération est réalisée avec un sol sans co-solvant ajouté, le matériau obtenu est drastiquement différent et ne présente aucune organisation à l'échelle mésoscopique, comme le prouvent les clichés de diffraction de la figure 3.7 (utilisation de sols hydroalcooliques [A1 à D1], et de sols aqueux [A2 à D2]).

Ce résultat peut se comprendre à la lueur des connaissances actuelles sur les propriétés et la micellisation du CTAB, un tensioactif largement étudié dans la littérature scientifique. En effet, il est clairement établi que l'addition d'éthanol dans une solution

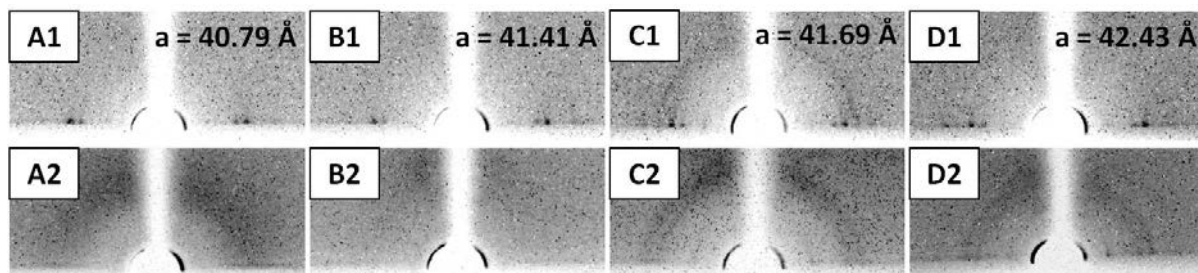


FIGURE 3.7 – Clichés de diffraction des rayons  $X$  sous incidence rasante obtenus pour des matériaux siliceux électro-déposés à  $-1.3$  V durant 30 s sur ITO à partir de sols hydro-alcooliques (première ligne) et principalement aqueux (deuxième ligne). Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTABr /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (A), CTABr /  $\text{NaNO}_3$  (B), CTABr /  $\text{NaCl}$  (C) and CTACl /  $\text{NaCl}$  (D).

micellaire de CTAB est capable de changer la façon dont les amphiphiles ioniques s'agrègent. L'éthanol a tendance à remplacer des molécules d'eau dans la couche de Stern et induit une diminution du nombre d'agrégation et subséquemment une plus haute CMC. À  $25$  °C, celle-ci passe de  $0.9$  mM dans l'eau pure, à  $22$  mM quand la fraction volumique d'éthanol ajouté est fixée à  $0.5$  [111, 168]. De plus, les micelles de CTAX sont connues pour subir une croissance dans l'eau quand  $\text{X}^-$  est un anion mou (e.g. bromure, nitrate), ceci provoquant la formation de micelles cylindriques [149–151] ou de micelles géantes sans forme préférentielle ("wormlike") [152–156]. Cependant, en observant la première ligne de la figure 3.7, il apparaît que l'atmosphère ionique du sol n'influe pas sur la mésostructuration du matériau quand de l'éthanol est utilisé. L'éthanol semble annihiler l'influence du contre-anion sur le comportement d'agrégation du CTAX (ou augmenter la CMC2 liée au changement de forme) en diminuant la quantité de contre-ions liés aux molécules de  $\text{CTA}^+$ . Ce phénomène a déjà été décrit dans quelques travaux [169–171] et est aussi confirmé par les résultats présentés à la figure 3.7. Cet effet n'est pas strictement spécifique à l'éthanol, il est en fait attribuable de manière plus générale aux solvants polaires miscibles avec l'eau. En effet, il est aussi possible d'obtenir des couches minces de silice à porosité organisée et orientée en utilisant de l'acétone ou du diméthylformamide par exemple (voir les clichés de diffraction correspondants à la figure 3.8 et l'observation MET d'un film préparé dans un mélange eau/DMF à la figure 3.1).

La première ligne de clichés de la figure 3.7 montre que l'atmosphère ionique du sol n'affecte que très peu le matériau final quand un sol hydro-alcoolique est utilisé. Chaque cliché présente les tâches équatoriales significatives d'une mésostructure "verticale", ceci indiquant que l'éthanol induit un comportement de micellisation relativement indifférent à la nature des anions en présence. Néanmoins, il est possible de noter une légère variation

du paramètre de réseau, ainsi que des anneaux de diffraction caractéristiques d'une quantité importante d'agrégats mésostructurés pour le film préparé à partir de CTAB et de chlorure de sodium (cliché C1 de la figure 3.7). La raison de ces variations peut s'expliquer par des gradients de pH différents en fonction du sel de fond utilisé et est confirmée par les courants d'électrodépôts observés (voir figure 3.6 au paragraphe 3.2.6). La seconde ligne de clichés présente les résultats obtenus pour des films synthétisés dans des conditions semblables mais sans co-solvant ajouté. Même si les "spots" équatoriaux sont perdus pour chaque film préparé à partir d'un sol aqueux, des variations du contraste de diffusion des rayons X peuvent être remarquées. En effet, en diminuant la quantité d'anions mous (de B2 à D2), des anneaux de diffraction apparaissent et conduisent à penser que le matériau obtenu est constitué de particules de silices organisées dont la mésostructure est spatialement distribuée de façon aléatoire. En plus de son effet sur le nombre d'agrégation des micelles de CTAX et sur la quantité de contre-ions fixés, le co-solvant est aussi suspecté d'avoir une influence cruciale sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation du TEOS. Ceci a déjà été mis en avant par Anderson et al. [172, 173] pour le méthanol et d'autres co-solvants en montrant que l'auto-assemblage de micelles de CTAB avec des oligomères inorganiques conduit à des particules plus petites et présentant un plus grand rayon de courbure quand un co-solvant est utilisé. En évaluant le niveau d'organisation de l'assemblage mésoporeux en fonction de la fraction volumique d'éthanol par des mesures par diffraction des rayons X, une autre équipe a aussi pu montrer qu'un mélange éthanol/eau en proportions équivalentes constituait un milieu optimal pour obtenir des particules de silice avec une mésostructure de qualité (avec le CTAB comme agent structurant) [137]. Comme le processus d'auto-assemblage entre la silice et les micelles de tensioactif est supposé être basé sur un mécanisme coopératif, il est alors logique de considérer que les caractéristiques micellaires (taille, forme moyenne, densité de charge) ont un impact considérable sur la morphologie et le niveau d'ordre mésoscopique du matériau final. Sa structuration et sa morphogénèse peuvent être modulées par une modification de la fusion inter-micellaire, qui est interactivement influencée par la vitesse de gélification.

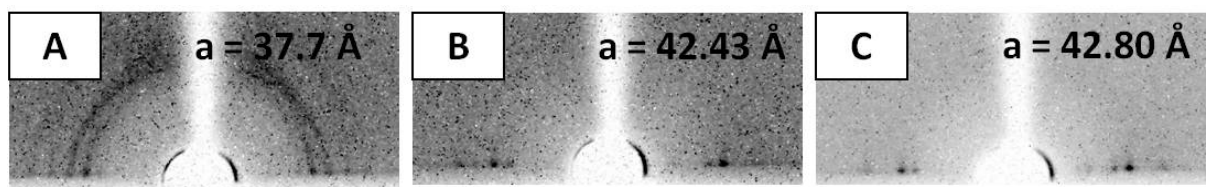


FIGURE 3.8 – Clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenus pour des films siliceux mésostructurés à porosité orientée préparés par auto-assemblage électro-assisté (-1.3 V durant 30 s sur ITO) en utilisant des sols incorporant un co-solvant : diméthylformamide (A), éthanol (B) et acétone (C).

### 3.4 Caractérisations morphologiques et structurales des matériaux obtenus en milieu aqueux

#### 3.4.1 Influence de la nature de l'atmosphère anionique du sol sur la morphologie et la structure des matériaux générés

L'importance de l'effet Hofmeister et de son implication dans la construction d'interfaces silice/micelles par électrogénération sol-gel en milieu aqueux a pu être illustrée en choisissant trois combinaisons tensioactif/électrolyte limites : CTAB en présence de nitrate de sodium (nitrate = anion "mou"), CTACl en présence de chlorure de sodium (chlorure = anion "borderline") et CTAHSO<sub>4</sub> en présence de sulfate de sodium (sulfate = anion cosmotropique). La figure 3.9 présente les observations par microscopie électronique des trois matériaux électrogénérés en milieu aqueux.

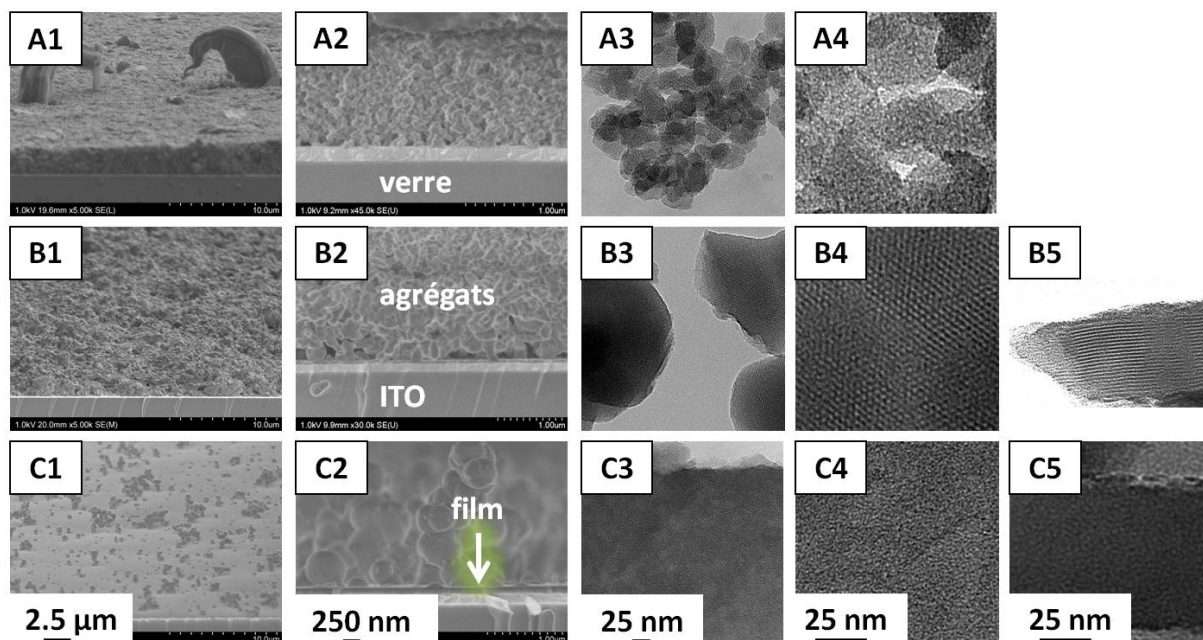


FIGURE 3.9 – Observations par microscopies électroniques (à transmission et à balayage) de matériaux siliceux électrogénérés à  $-1.3$  V durant 30 s (60 s pour B5) sur ITO à partir de sols principalement aqueux : vues de dessus et vues en coupe (A2, B2, B5, C2, C5). Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTABr / NaNO<sub>3</sub> (A), CTACl / NaCl (B) and and CTAHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D).

Les matériaux obtenus sont extrêmement différents, autant au niveau de leur morphologie que de leur structure. Utiliser un sol contenant des ions bromure et/ou nitrate conduit à la formation d'agrégats amorphes (images A1 à A4 de la figure 3.9). Par contre si l'atmosphère anionique est exclusivement composée d'ions chlorure (hormis les ions silanolate), il est possible d'obtenir des particules (images B1 à B5 de la figure

3.9) présentant un excellent niveau d'ordre structural confirmé par le cliché D2 de la figure 3.7. Enfin, remplacer les ions  $\text{Cl}^-$  par des  $\text{SO}_4^{2-}$  conduit à la perte totale de la mésostructuration, mais permet par ailleurs un meilleur contrôle de la morphologie du matériau : obtention d'un film homogène avec peu de particules.

Ces résultats peuvent être clairement compris si l'on envisage le processus d'auto-assemblage comme une compétition entre les anions de l'électrolyte de fond et les entités silanolate (dont la quantité augmente durant l'électrogénération) aux surfaces micellaires de  $\text{CTA}^+$ . En effet, l'augmentation locale du pH à l'interface électrode/solution permet de déclencher la transition sol-gel, et ceci s'accompagne d'une concomitante déprotonation des groupements silanol. Les ions silanolate en cours de formation interagissent fortement avec les têtes polaires des groupements ammonium des tensioactifs. Parallèlement, les micelles de CTAX se voient forcées de fusionner et de changer de forme de manière à adapter leur densité de charge à celle des anions silanolate. Ainsi, l'augmentation de la densité de charge en silanolate induit une modification des formes micellaires qui affecte alors l'assemblage silice/  $\text{CTA}^+$  (mécanisme concerté). Par conséquent, l'obtention de structures mésoporeuses bien organisées nécessite que les micelles de  $\text{CTA}^+$  puissent adapter leur densité de charge pour égaler celle des oligomères de silice en cours de formation. Pour ce faire, les édifices micellaires doivent présenter la plus faible densité de charge possible avant la transition sol-gel : ceci est le cas quand les micelles sont initialement de forme sphérique. Cette considération peut être vérifiée en comparant le niveau d'ordre structural pour les films A et B de la figure 3.9. Comme spécifié précédemment, les micelles de CTAB en présence de nitrates ont une densité de charge beaucoup plus forte (micelles "wormlike") que des micelles de CTAC en présence de chlorure (micelles sphériques). Ainsi, si le sol est préparé avec des anions chaotropiques, le matériau obtenu est alors constitué d'un amas de particules amorphes avec des batonnets de silice ayant la forme de cornes. Ceci est le signe d'une gélification rapide et incompatible avec la création d'un ordre mésoscopique en raison de la forme initiale des micelles. Ces dernières sont allongées en raison d'une fusion micellaire induite par les ions nitrate et présentent alors une densité de charge accrue et à même d'accélérer les réactions de condensation [145, 174]. Dans le cas de silices préparées en milieu chloruré, la quantité de particules est aussi très élevée, mais il est possible de distinguer une couche très mince juste au dessus de la surface de l'électrode. Il a été possible d'obtenir une observation en coupe de ce petit film par microscopie électronique à transmission (image B5) en augmentant le temps de dépôt à 60 secondes. Le film présente une structure horizontalement stratifiée, alors que les particules le surplombant présentent une organisation de type hexagonal 2D. Encore une fois, la présence d'une grande quantité de

particules est en faveur d'une gélification très rapide. Mais, contrairement aux agrégats préparés en présence d'anions mous, ceux-ci sont mésostructurés et présentent des formes plus homogènes. À la différence des ions bromure, les ions chlorure ont une meilleure affinité pour l'eau et interagissent plus faiblement avec les groupements ammonium des tensioactifs. Ainsi, les surfaces micellaires sont directement affectées par les groupements silanolate des oligomères en cours de formation : l'auto-assemblage est donc facilité par une plus grande disponibilité des micelles vis-à-vis des anions silanolate [175].

Le troisième matériau (préparé en présence d'ions sulfate) est très intéressant en raison de sa morphologie : un film mince accompagné de peu de particules. Ceci est le signe d'une vitesse de gélification beaucoup plus modérée. La forme globale de ce matériau se rapproche fortement de celle observée pour les films mésostructurés préparés à l'aide de sols hydro-alcooliques. Ainsi, à la manière de l'éthanol, les ions sulfate semblent permettre un certain contrôle de la vitesse de croissance du matériau siliceux. Cependant, les images obtenues par microscopie électronique à transmission (numérotées C1 à C5 sur la figure 3.9) montrent une absence totale d'ordre mésoscopique pour ce type de film. Le caractère totalement amorphe de cette couche mince peut s'expliquer par un écrantage marqué des charges positives des surfaces micellaires. En effet, les micelles de  $\text{CTA}_2\text{SO}_4$ , qui peuvent rester sphériques en solution aqueuse jusqu'à une concentration en sulfates de 1 M [176], semblent présenter une charge globale négative. Le comportement spécifique des anions divalents vis-à-vis des surfaces micellaires [177], permet d'expliquer une forte interaction  $\text{CTA}^+ - \text{SO}_4^{2-}$  [178]. Ainsi, la charge nette négative de tels édifices micellaires perturbe le processus d'auto-assemblage en empêchant le remplacement des ions sulfate par des groupements silanolate aux surfaces micellaires. Il convient aussi de noter que cet anion est très polarisable et possède un rayon hydraté élevé, ce qui induit un écrantage fort des charges positives des têtes ammonium des tensioactifs. Cependant, cet ion ne favorise pas la croissance micellaire comme peut le faire l'ion nitrate. En effet, pour ce type de micelles la transition sphères-cylindres est retardée en raison de répulsions électrostatiques fortes entre les micelles négativement chargées (contrairement au CTAC dont les répulsions inter-micellaires sont basées sur une charge nette positive).

Dans le but de prouver l'impact des contre-anions associés aux entités  $\text{CTA}^+$  sur la transition sol-gel, la morphologie de plusieurs matériaux électro-déposés à des temps différents a été examinée par microscopie électronique à balayage. Les résultats sont présentés à la figure 3.10 : des vues de dessus et des vues en coupe sont proposées pour des matériaux déposés en 10, 60 et 120 s à partir de sols aqueux contenant des ions chlorure (A1 à A3) ou sulfate (B1 à B3).

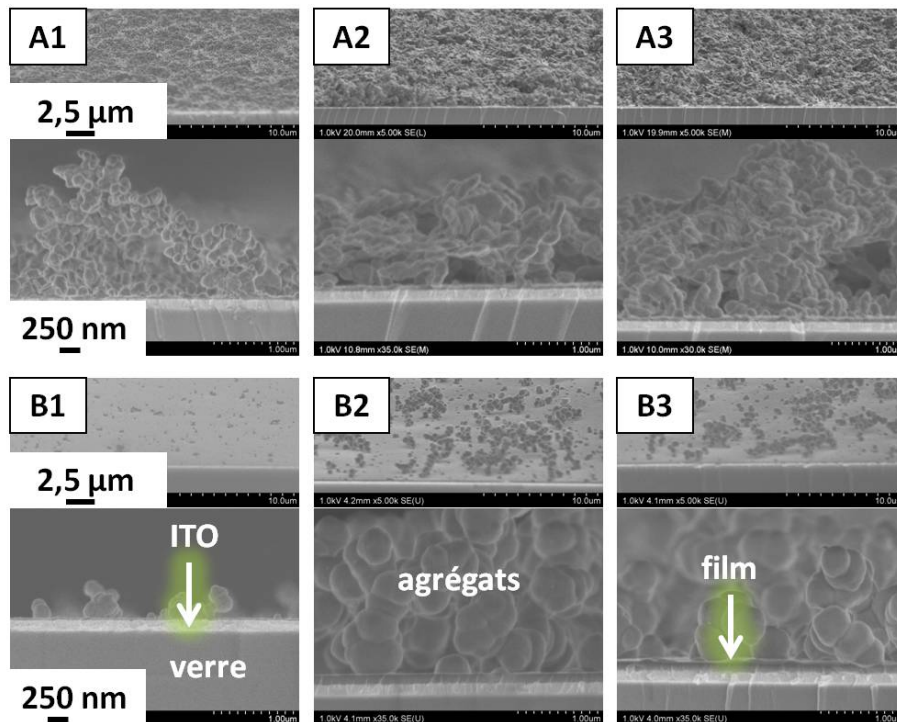


FIGURE 3.10 – Observations par microscopie électronique à balayage de matériaux siliceux électrogénérés à  $-1.3$  V sur ITO à partir de sols principalement aqueux. Les temps de dépôts sont : 10 (A1, B1), 60 (A2, B2) et 120 s (A3, B3). Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTACl / NaCl (A) et CTAHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B).

Dans le cas d'un matériau déposé à partir d'un sol préparé à l'aide de CTAC et de NaCl, il apparaît clairement qu'une grande quantité d'agrégats est formée, et que leur quantité augmente (avec des variations de forme notables) avec le temps d'électrogénération. La présence d'une couche très mince en dessous de l'amas de particules pourrait être juste favorisée par la surface de l'électrode. En effet, celle-ci permet d'organiser des points de croissance sur un même plan (idée utilisée par Ogawa et al. pour obtenir des films mésoporeux en milieu basique par le simple trempage d'une surface dans un sol [108]). Cependant, ce film mince ne croît pas pour des temps de dépôt plus longs. Par contre, en utilisant un sol à base de sulfate, la quantité d'agrégats est considérablement réduite et l'épaisseur du film peut être accrue en augmentant le temps d'électrosynthèse.

### 3.4.2 Méthodes pour l'obtention de films mésostructurés en milieu aqueux

En sachant que l'utilisation de micelles chlorurées et sulfatées en milieu aqueux permet respectivement l'accès à des particules mésostructurées et à un film amorphe, l'idée d'utiliser des mélanges d'anions s'est rapidement imposée pour tenter de former des films



mésosstructurés dans l'eau. En effet, en considérant qu'une micelle est un objet dynamique soumis à des échanges de molécules de tensioactif et de contre-anions en équilibre avec la solution dispersante, des micelles mixtes (utilisant deux types de contre-ions différents) peuvent être facilement formées. Ainsi deux types de combinaisons tensioactif / électrolyte se sont révélées intéressantes : CTACl / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et CTAB / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cette dernière combinaison a notamment été utilisée dans le but de confirmer que le caractère amorphe et particulaire du matériau formé avec la combinaison CTAB / NaNO<sub>3</sub> (images A de la figure 3.9) était plutôt du à la "mollesse" des ions nitrate plutôt qu'à une trop forte concentration en CTAB (rappel : les combinaisons tensioactif / électrolyte sont préparées à partir des concentrations suivantes : 32 mM / 100 mM). Les matériaux obtenus ont été observés par microscopie électronique (à transmission et à balayage) : les images correspondantes sont présentées à la figure 3.11.

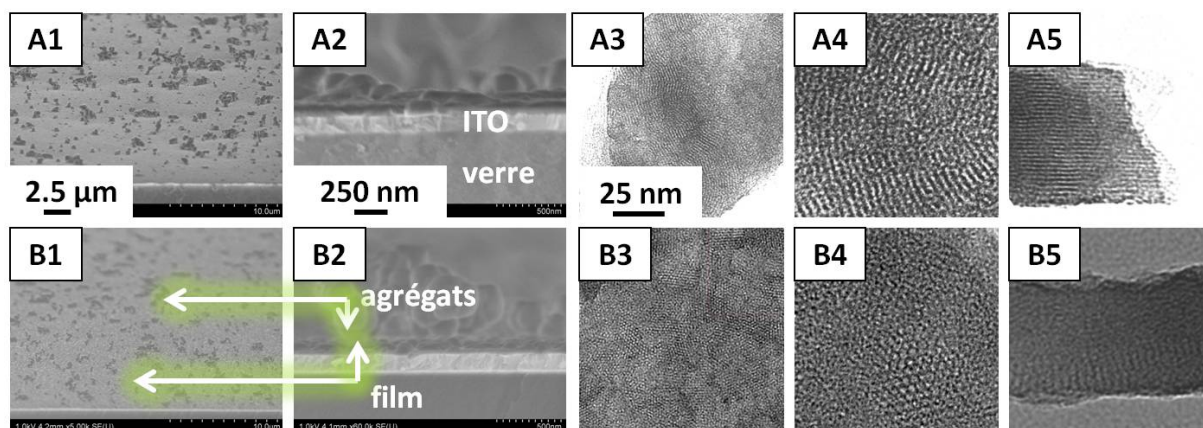


FIGURE 3.11 – Observations par microscopies électroniques (à transmission et à balayage) de matériaux siliceux électrogénérés à  $-1.3$  V durant 10 s sur ITO à partir de sols principalement aqueux : vues de dessus et vues en coupe (A2, B2, A5, B5). Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTABr / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (A) et CTACl / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B).

Comme pour les matériaux obtenus à partir de sols hydro-alcooliques, l'utilisation du sulfate comme anion de l'électrolyte de fond permet dans les deux cas d'obtenir un dépôt sous la forme d'un film accompagné de peu d'agrégats (dont l'origine est attribuée à une gélification isotrope dans le volume de la solution dans le cas de sols hydro-alcooliques [3]). La principale différence entre ces deux films concerne leur type de mésosstructure. Utiliser du CTAB en présence de sulfate permet d'électrodéposer un film "horizontalement" structuré (image A5 de la figure 3.11), et la vue de dessus obtenue par microscopie électronique à transmission (image A4 de la figure 3.11 révèle une structure analogue à une "empreinte digitale". Il est important de noter que le contraste électronique observé n'est pas forcément du à une structure lamellaire perpendiculaire au substrat [179] : ce type d'observation est tout à fait compatible avec une mésostruc-

ture hexagonale 2D avec pores parallèles au substrat (confirmée par la vue en coupe du film). Pour pouvoir éliminer la possibilité d'être face à une structure lamellaire, le même matériau a été observé par microscopie électronique à transmission après extraction du tensioactif. Les images C de la figure 3.12 révèlent que le film ne se disloque pas, indiquant donc que les mésopores sont assemblés dans un squelette de silice robuste et continu. Ceci ne serait évidemment pas le cas si les murs inorganiques étaient simplement stratifiés entre des plans micellaires (comme dans le cas d'une silice de type MCM-50).

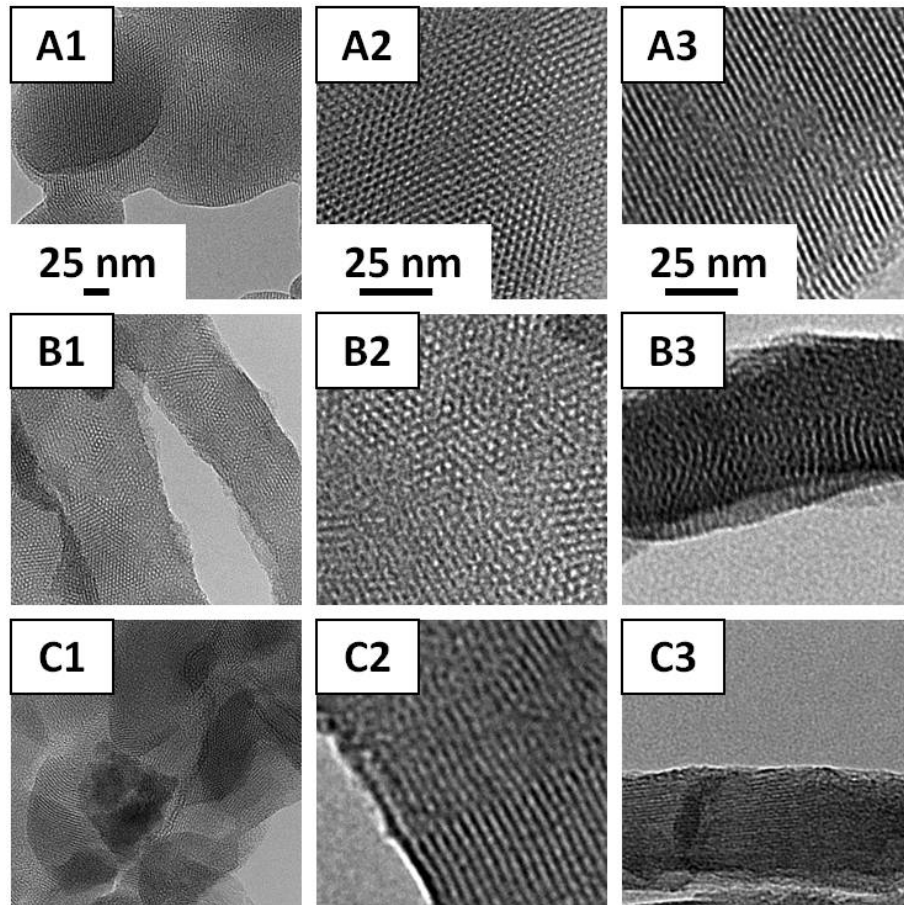


FIGURE 3.12 – Observations par microscopie électronique à transmission après extraction du tensioactif (15 minutes à 450 °C) de matériaux siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 30 s sur ITO à partir de sols principalement aqueux : vues de dessus et vues en coupe (A3, B3, C3). Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTACl / NaCl (A), CTACl / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B) et CTABr / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (C).

Si l'on considère que la structure finale de ce matériau est orthogonale à celle que l'on peut obtenir avec un sol hydro-alcoolique, il est raisonnable de soupçonner que la forme initiale des micelles dans le sol n'est pas sphérique mais plutôt cylindrique. C'est pourquoi différentes synthèses ont été réalisées en diminuant les concentrations en tensioactif et en électrolyte de fond. Cependant, ces essais se sont révélés peu fructueux dans le sens où ils tendent à donner des films de plus en plus fins et présentant une méso-

structure peu ordonnée de type "wormlike" (voir figure 3.13). Ceci est vraisemblablement dû à une augmentation du rapport [tensioactif] / [alcoxysilane]. Ce dernier ne peut être gardé constant en raison d'une diminution significative de la vitesse de dépôt induite par la baisse de la concentration en précurseurs silylés.

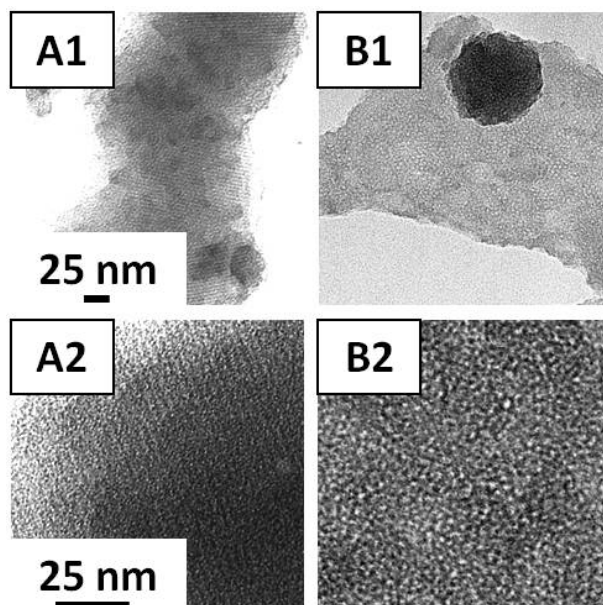


FIGURE 3.13 – Observations (vues de dessus) par microscopie électronique à transmission après extraction du tensioactif de films siliceux électrogénérés à  $-1.3$  V durant 60 s sur ITO à partir de sols principalement aqueux utilisant CTABr /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  comme combinaison tensioactif / électrolyte. Les concentrations correspondantes sont : : 8 mM / 100 mM (A) and 4 mM / 5 mM (B).

L'observation de la tranche du film (image A5 de la figure 3.11) rappelle celle observée quand le sol est composé de CTAC et de NaCl. Cependant cette dernière n'a pu être observée qu'une seule fois (sa faible épaisseur diminue la probabilité de trouver des portions de film positionnés sur leur tranche) en utilisant un temps de dépôt long (60 s), et ce film ne croît pas avec l'augmentation du temps d'électrogénération. De plus, cette composition de sol conduit d'une manière générale à des particules organisées (voir images A de la figure 3.12 pour l'observation après extraction du tensioactif). Le niveau d'ordre mésoscopique de ces matériaux (CTACl / NaCl et CTAB /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a pu être sondé par diffraction des rayons X en géométrie "Bragg-Brentano" : les résultats sont présentés à la figure 3.14 et montrent des différences notables dans leur processus d'auto-assemblage. En effet, le matériau préparé à partir du sol contenant des ions chlorure semble être plus sensible au gradient de pH imposé durant le dépôt (diffractogrammes A de la figure 3.14). Une augmentation de la quantité d'ions hydroxyde électrogénérés conduit à une diminution du paramètre de réseau avec une diminution concomitante du niveau d'organisation nanométrique. En comparaison, le film utilisant la combinaison CTAB /

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  (diffractogrammes B de la figure 3.14) tend à présenter une augmentation du paramètre de maille avec un plus haut niveau d'organisation quand la quantité d' $\text{OH}^-$  produits est accrue. En revanche, le matériau est aussi désorganisé et présente un plus grand paramètre de réseau si la quantité de catalyseur de condensation est trop importante (40 mC). Ces variations de comportement ne sont pas clairement expliquées, mais elle pourraient être attribuées à la composition anionique du sol durant la synthèse. Dans le cas du sol CTAC / NaCl, les charges micellaires positives sont très peu "écrantées" par les ions chlorure et sont donc plus "sensibles" aux variations de densité de charge du réseau siliceux en formation : l'auto-assemblage est moins progressif et directement affecté par la concentration en silanolates. On obtient donc des particules présentant un niveau d'organisation optimale dès 10 mC. De plus, si le sol est composé d'anions ayant une force de liaison élevée avec les groupements ammonium (CTAB /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), il est possible d'obtenir des films mésostructurés dans une plus large gamme de force de gradient de pH (mésostructuration optimale au voisinage de 20 mC).

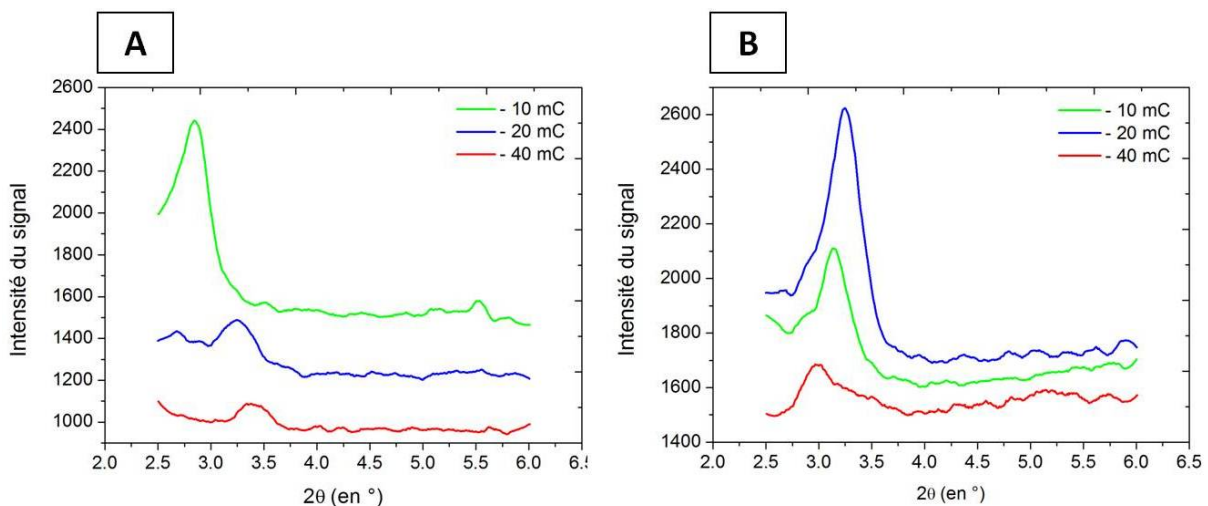


FIGURE 3.14 – Diffractogrammes (rayons X) obtenus pour des matériaux siliceux mésostructurés par auto-assemblage électro-assisté (-1.3 V sur ITO) en utilisant des sols principalement aqueux et différentes quantités de catalyseur de condensation. Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTAC / NaCl (A) et CTAB /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Un autre matériau remarquable a pu être obtenu en utilisant un sol composé de CTAC et d'ions sulfate. Il consiste en un film organisé présentant des mésopores perpendiculaires au substrat qui ne sont cependant visibles que sur la moitié de l'épaisseur du film, le reste de l'épaisseur étant peu ou pas organisée (voir image B5 de la figure 3.11). Malgré la présence d'un ordre structural partiel, sa caractérisation par diffraction des rayons X sous incidence rasante n'a pas donnée de résultats concluants (le cliché correspondant est présenté à la figure 3.15) en raison d'une trop faible épaisseur de la partie structurée.

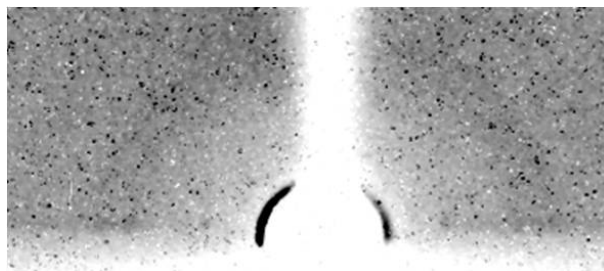


FIGURE 3.15 – Cliché de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenu pour un film siliceux électro-déposé à  $-1.3$  V durant 30 s sur ITO à partir d'un sol aqueux contenant 1.28 mmol de CTAB, 4 mmol de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 48  $\mu\text{mol}$  d' $\text{HCl}$  et 4 mmol de TEOS. Il s'agit du même matériau que celui des images B de la figure 3.12.

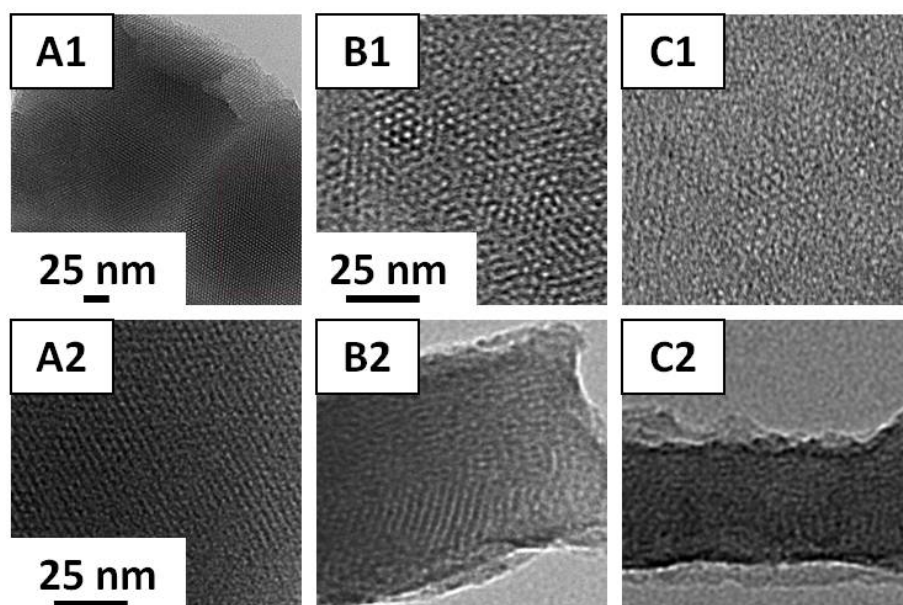


FIGURE 3.16 – Observations par microscopie électronique à transmission de films siliceux électrogénérés à  $-1.3$  V durant 30 s sur ITO à partir de sols principalement aqueux : vues de dessus et vues en coupe (B2, C2). Les concentrations des combinaisons tensioactif / électrolyte sont : 1.28 mmol  $\text{CTAHSO}_4$  / 4 mmol  $\text{NaCl}$  (A), 1.28 mmol  $\text{CTACl}$  / 0.72 mmol  $\text{NaCl}$  + 2 mmol  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (B) et 1.28 mmol  $\text{CTACl}$  / 8 mmol  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (C).

Des tentatives pour augmenter la taille de la partie organisée ont été réalisées en faisant varier le rapport  $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  dans le sol (voir figure 3.16, mais les résultats obtenus confirment qu'une augmentation de la proportion d'ions chlorure favorise la formation de particules mésostructurées, et qu'un accroissement en ions sulfate favorise la formation d'un film avec une partie organisée relative de plus en plus petite. Néanmoins, ce dernier matériau (tel que présenté à la figure 3.12) peut tout de même fournir un accès structuré à la surface de l'électrode sous-jacente. De plus, la porosité organisée au voisinage du substrat est "verticalement" orientée et assure au film une meilleure stabilité mécanique après extraction du tensioactif en comparaison avec un film "horizontalement" organisé

(comparer les images B5 et A5 de la figure 3.11 avec les images B3 et C3 de la figure 3.12).

### 3.5 Caractérisations électrochimiques de la perméabilité des matériaux obtenus en milieu aqueux

Les perméabilités des trois matériaux présentés à la figure 3.12 ont été évaluées de manière qualitative en réalisant des voltampérométries cycliques en présence d'une sonde redox.  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  a été choisie en raison de sa capacité à pouvoir électrostatiquement interagir avec les groupements silanolate [105] portés par les silices déposées sur l'ITO. En raison d'une possible accumulation locale de la sonde au sein du film, cette interaction est généralement accompagnée d'une réponse électrochimique de l'électrode modifiée supérieure à celle obtenue sur une électrode nue. Ceci n'étant cependant observable que si la densité en groupements silanolate est supérieure à la concentration de la sonde dans le volume de la solution [71]. Ceci ne s'est pas révélé être le cas pour les films de cette étude : les voltampérogrammes sont présentés à la figure 3.17.

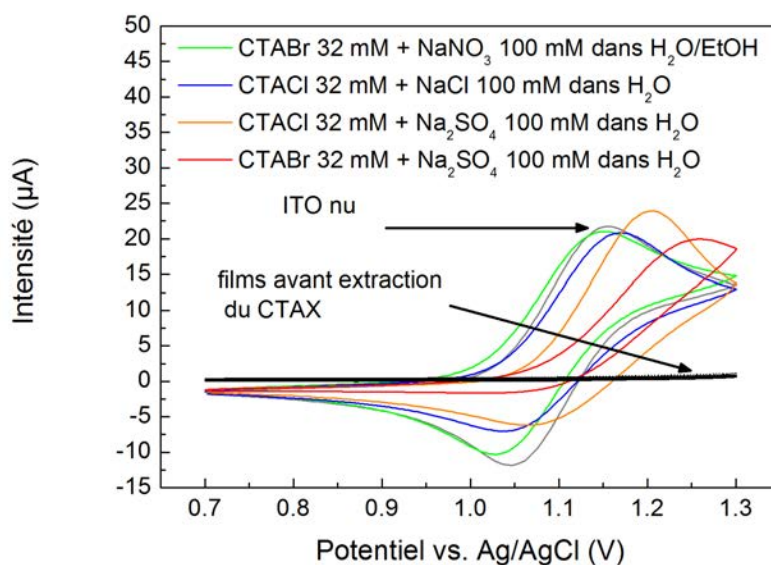


FIGURE 3.17 – Voltampérogrammes ( $2^{\text{nd}}$  cycle,  $20 \text{ mV/s}$ ) obtenus avant et après extraction du tensioactif pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux préparés à partir de sols utilisant différentes combinaisons surfactant/électrolyte et électrogénérés à  $-1.3 \text{ V}$  durant  $20 \text{ s}$  sur ITO. Le milieu de mesure consiste en une solution de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} 0.5 \text{ mM}$  tamponnée à  $\text{pH } 4.1$  (hydrogènophtalate  $0.05 \text{ M}$ ).

Les matériaux réalisés dans ce travail ont été élaborés à partir de principalement

aqueux et sont donc très réactifs. En conséquence, les quantités de matières déposées sont relativement importantes. Ainsi, même en abaissant la concentration de la sonde à 0.5 mM, aucun effet d'accumulation n'a pu être révélé. Néanmoins, les résultats obtenus montrent des variations importantes du transport moléculaire mis en jeu au sein de ces échantillons. Avant extraction du tensioactif, les silices déposées se comportent comme des couches minces isolantes et ne présentent aucune perméabilité vis-à-vis de la sonde en raison de la bonne homogénéité des dépôts (absence de défauts). Après calcination des films, il est possible de noter des réponses présentant des potentiels de pic et des intensités différentes (la réponse électrochimique d'un film préparé à partir d'un sol contenant un co-solvant est donnée à titre de comparaison). Dans tous ces cas, l'intensité du courant est comparable à celui mesuré sur une électrode nue, ceci démontrant l'efficacité de la porogénèse dans le procédé d'auto-assemblage utilisé. Les trois matériaux issus de cette étude présentent une diminution de la réponse électrochimique avec un décalage du potentiel du pic d'oxydation vers des potentiels plus élevés dans l'ordre suivant des combinaisons tensioactif / électrolyte utilisées : CTAC / NaCl ; CTAC / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; CTAB / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cette augmentation de la résistance au transfert de matière est corroboré par l'observation de structures dont l'orientation est de plus en plus défavorable au transport moléculaire. Si l'on compare les structures de ces trois solides (voir figure 3.12), il est possible de classer les anions X<sup>-</sup> en fonction de la force de la liaison CTA-X en milieu basique : Cl<sup>-</sup> < SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < Br<sup>-</sup>. Ceci est aussi confirmé par le classement identique que l'on peut faire pour leur aptitude à augmenter le temps d'induction de la gélification en milieu acide [180].

### 3.6 Conclusions et perspectives

Ce chapitre a permis d'évaluer les différentes possibilités pour étendre le procédé EASA à des milieux principalement aqueux. En raison d'interactions CTA<sup>+</sup> / X<sup>-</sup> exacerbées, la suppression du co-solvant nécessite de judicieusement choisir l'électrolyte support tout autant que le tensioactif CTAX et leurs concentrations. L'auto-assemblage coopératif mis en jeu entre les précurseurs inorganiques et les micelles peut être modulé par la nature des anions ajoutés dans le sol. Les forces des liaisons mises en jeu entre les anions et les surfaces micellaires positivement chargées peuvent interférer avec le processus d'auto-assemblage des micelles avec les silanolates des oligomères silylés. Ceci permet de provoquer des ruptures dans l'adaptation conjuguée des densités de charges micellaires et inorganiques ( $\{S^+, mX^- (1 - m)I^-\}$ ) et de provoquer des conséquences marquées au niveau de la morphologie et de la structure de la silice électrogénérée. La morphologie est directement reliée à la réactivité des surfaces micellaires : les anions faiblement liés (Cl<sup>-</sup>) favorisent la formation de particules en raison d'une gélification

trop rapide, alors que les ions sulfates permettent d'obtenir des films homogènes et bien définis. Ces derniers sont cependant amorphes en raison d'une inversion de la charge nette des micelles qui subissent un écrantage électrostatique marqué de la part des ions sulfates. L'auto-assemblage  $\{S^- I^-\}$  n'étant pas effectif, la condensation du squelette siliceux ne peut se faire diriger par les surfaces micellaires. De plus, l'utilisation d'anions chaotropiques devrait être restreinte à une concentration maximale égale à celle du tensioactif afin d'éviter une croissance micellaire avant l'étape d'électrogénération (la conséquence consiste généralement en l'obtention d'agrégats non structurés). L'anion sulfate est tout de même un électrolyte support de choix car il permet l'obtention de nouvelles mésostructures par EASA quand il est co-utilisé avec des ions chlorure ou bromure. En effet les sols basés sur la combinaison CTAB /  $Na_2SO_4$  permettent d'obtenir des films présentant une organisation hexagonale 2D parallèle au substrat. La synthèse de films présentant des mésopores "verticalement" alignés pourrait être possible en utilisant la combinaison CTAC /  $Na_2SO_4$ , mais la trop forte affinité des sulfates pour les têtes ammonium (en comparaison avec celle des chlorures) empêche une mésostructuration totale du matériau. Le tableau 3.2 réunit différentes conclusions sur les trois ions utilisés dans cette étude.

	$Br^-$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$
comportement Hofmeister	chaotropique	"borderline"	cosmotropique
force de liaison CTA-X	+++	+	++
charge micellaire nette	$\approx 0$ +	+	-
croissance micellaire	+++	.	.
vitesse de gélification	+++	++	+
morphologie du matériau obtenu	particules	particules	film
mésostructuration	non	oui	non

TABLE 3.2 – Regroupement de remarques et conclusions sur les caractéristiques de trois anions limites dans le processus d'auto-assemblage électro-assisté en milieu principalement aqueux.

Cette étude est un premier pas vers l'élaboration de nouveaux sols destinés à produire des matériaux organisés présentant des mésopores de plus grande taille. Un travail préliminaire visant à utiliser ces sols principalement aqueux pour encapsuler un agent gonflant hydrophobe dans les cœurs micellaires est présenté dans le chapitre suivant. Ce dernier regroupe différentes stratégies pour électrogénérer des couches minces mésostructurées présentant de plus importants volumes poreux.







---

## Chapitre 4

# Évaluation de stratégies de synthèse destinées à augmenter le volume poreux de couches minces mésoporeuses électrogénérées

---

### 4.1 Introduction

En raison notamment d'une industrie micro-électronique en plein essor et d'une demande sociétale insatiable en matériaux toujours plus performants et plus "intelligents", les deux dernières décennies ont vu la course technologique à la miniaturisation s'accélérer considérablement. En effet, les possibilités ouvertes par l'échelle nanométrique permettent d'une part de maximiser la performance d'un matériau fonctionnel donné en concentrant des propriétés choisies dans un espace restreint, mais aussi d'accéder à de nouveaux comportements directement reliés à des variations de taille (effet granulo-dépendant des nano-objets). Une grande partie des efforts de recherche s'est notamment concentré sur

la production de semiconducteurs et de structures métalliques nanométriques avec des dimensions de plus en plus faibles. La production de tels matériaux sous la forme de nanofils suscite un intérêt marqué en raison de leurs applications dans des domaines variés : nanoélectronique, nanophotonique, détection chimique, biologie [181–184], piles à combustible, catalyse [185], électrochimie [4, 132, 186, 187]... L'approche "bottom-up" est particulièrement adaptée pour la genèse de nano-objets par voie chimique voire physico-chimique. En conséquence, l'utilisation de couches minces mésoporeuses obtenues par auto-assemblage en tant que moules de fabrication constitue une méthode très pratique pour la genèse de nanofils [188–193] et/ou de nanoparticules [194] de tailles homogènes.

L'orientation particulièrement idéale du réseau poreux structurant les couches minces siliceuses préparées en milieu hydro-alcolique par l'approche EASA a initialement provoqué un vif intérêt pour utiliser ces dernières en tant que moules destinés à la synthèse de nanofils à propriétés catalytiques. Les films minces produits par auto-assemblage électro-assisté, bien qu'aussi adaptés à des méthodes chimiques de dépôt, sont particulièrement attractifs pour fournir un accès direct à l'électrode sous-jacente par le biais de l'orientation orthogonale des mésopores. Les méthodes électrochimiques de dépôt constituent donc un choix judicieux pour remplir les pores de ce type de film. De plus, le dépôt électrochimique est un outil puissant basé sur un appareillage léger et peu coûteux et permet des vitesses de croissance rapides, et ce, pour une large gamme de matériaux (conducteurs ou non) [188].

Aurélié Goux et al. ont pu ainsi essayer d'électro-déposer du bleu de prusse (pour une application en électrocatalyse) au sein de ces films minces [4]. Cependant la faible dimension des canaux poreux utilisés pour guider la croissance des nanostructures limite sévèrement la quantité électro-déposée, compliquant ainsi la genèse d'objets bien définis ainsi que leur caractérisation. Durant cette thèse, un certain nombre de tests ont été réalisés pour électro-déposer des nanofils métalliques dans les mésopores "verticaux" de couches minces siliceuses auto-assemblées par électrochimie. Ces derniers ont été menés dans des solutions aqueuses de pH variés en utilisant des cations ou des complexes métalliques négativement chargés comme précurseurs pour réaliser le dépôt de nanoparticules et/ou de nanofils d'or, de platine, de cuivre et d'argent à partir d'ions  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ . Malheureusement, le confinement des dépôts dans les nanopores des films siliceux préparés par EASA s'est vite révélé difficile. En effet, ces derniers avaient tendance à croître sous le film ou à l'intérieur du film puis à la surface de ce dernier à partir de défauts créés pendant le dépôt. Ainsi, aucune nanostructure

métallique n'a pu être confinée dans les mésopores en utilisant des méthodes classiques d'électrodépôt à partir de solutions aqueuses. Au vu de l'absence de résultats probants, les efforts de recherche se sont donc concentrés sur l'augmentation de la porosité des couches minces obtenues par EASA.

Ce chapitre présente donc les différentes stratégies adoptées pour augmenter la taille des mésopores et subséquemment l'efficacité du transport moléculaire mis en jeu au sein de nombreux films minces mésostructurés à base de silice (présentant des structures et des porosités variées). Dans un premier temps, l'effet de la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif sur la structure et la perméabilité des films est étudié. Puis, différentes possibilités concernant l'emploi d'agents gonflants sont évaluées et testées, notamment en utilisant les sols principalement aqueux décrits dans le chapitre précédent. Ensuite, une partie s'attache à évaluer comment le procédé EASA peut être étendu à l'utilisation de tensioactifs non-ioniques aptes à produire de plus grandes tailles de pores. Enfin, la dernière section démontre comment l'utilisation du procédé EASA sur des assemblages polymériques ouvre la voie à l'obtention de couches minces siliceuses présentant des porosités hiérarchisées et interconnectées (combinaison de mésopores et de macropores).

## 4.2 Utilisation de tensioactifs de type alkylammonium présentant différentes longueurs de chaîne hydrocarbonée

### 4.2.1 Introduction

L'auto-assemblage silice/colloïdes est un phénomène spontané basé sur l'exploitation d'interactions électrostatiques et/ou de liaisons hydrogène pouvant s'établir entre les oligomères inorganiques et un type d'agent structurant donné. Ainsi, le changement des conditions de synthèse et/ou de la nature du tensioactif utilisé nécessite de totalement recréer les conditions physico-chimiques particulières permettant une structuration réussie du matériau final. Dans le cas du procédé EASA, le nombre et la complexité des phénomènes physico-chimiques mis en jeu (micellisation, adsorption, contrôle de potentiel, variation de pH, polycondensation, adaptation conjointe des densités de charge micellaires et inorganiques) compliquent considérablement l'adaptation du protocole à des synthèses utilisant d'autres agents porogènes. Néanmoins, comme prouvé précédemment par Aurélie Goux et al. [3], il est possible de légèrement modifier la taille des pores des films obtenus

par EASA en faisant varier la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif utilisé. Ce procédé a déjà été décrit dans la littérature scientifique pour la modification de la taille des pores de silices mésoporeuses de type MCM-41 préparées par voie hydrothermale [195]. L'auto-assemblage étant gouverné par les têtes ammonium des tensioactifs, la modification de la taille de la partie hydrophobe de l'alkylammonium utilisé permet une modulation de la taille des pores tout en maintenant la plupart des paramètres expérimentaux du procédé EASA. Par conséquent, des films mésostructurés ont pu être préparés en utilisant les tensioactifs alkylammonium suivants : bromure de dodecadécyl- ( $C_{12}$ ), tétradécyl- ( $C_{14}$ ), d'hexadécyl- ( $C_{16}$ ), et d'octadécyltriméthylammonium ( $C_{18}$ ). Ce sous-chapitre se propose ainsi d'évaluer la gamme de taille de pores accessible par cette méthode simple, ainsi que d'étudier les répercussions induites sur le transport moléculaire au sein de ces matériaux.

### 4.2.2 Caractérisations structurales

Le protocole de synthèse utilisé est identique à celui présenté au paragraphe 2.2 (durée de dépôt : 20 s,  $[TEOS] = 340$  mM et  $[CTAB]/[TEOS] = 0.32$ ). Les films sont labellisés  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  et  $C_{18}$  en fonction du nombre de carbones portés par la chaîne alkyle du tensioactif utilisé pour les structurer.

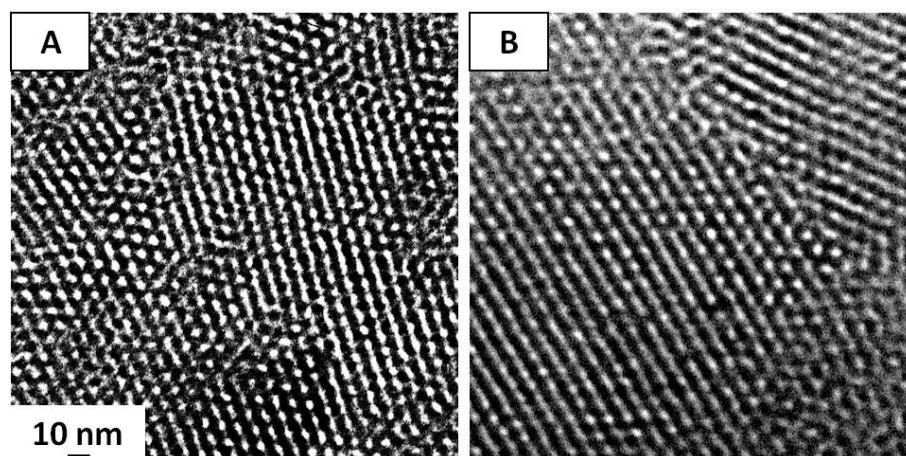


FIGURE 4.1 – Observations en microscopie électronique à transmission de films siliceux mésostructurés obtenus par auto-assemblage électro-assisté ( $-1.3$  V durant 20 s) à partir de sols hydro-alcooliques concentrés ( $TEOS$  340 mM) contenant deux tensioactifs (109 mM) différents :  $C_{14}$ , bromure de tétradécyltriméthylammonium (A) et  $C_{18}$ , bromure d'octadécyltriméthylammonium (B).

À l'exception du film  $C_{12}$  (amorphe en raison d'une concentration micellaire critique probablement supérieure à 109 mM [ $340 \times 0.32$ ]), les films synthétisés présentent une mésostructure hexagonale 2D et orthogonale au substrat. La figure 4.1 présente l'ob-

servation de leur structure ( $C_{14}$  et  $C_{18}$ ) à l'échelle nanométrique et confirme donc un haut niveau d'ordre structural. Par comparaison avec le film  $C_{16}$  précédemment présenté (voir figure 2.3), ces derniers présentent en apparence une plus faible qualité de leur organisation mésoporeuse. Il convient de noter que ceci est vraisemblablement dû à une trop grande épaisseur qui complique la recherche d'une large surface plane permettant une diffraction cohérente des électrons lors de l'analyse par microscopie électronique ([TEOS] = 340 mM pour  $C_{14}$  et  $C_{18}$  à la figure 4.1 et [TEOS] = 100 mM pour  $C_{16}$  à la figure 2.3). Pour les caractérisations suivantes, les films utilisés bénéficient de conditions identiques de synthèse.

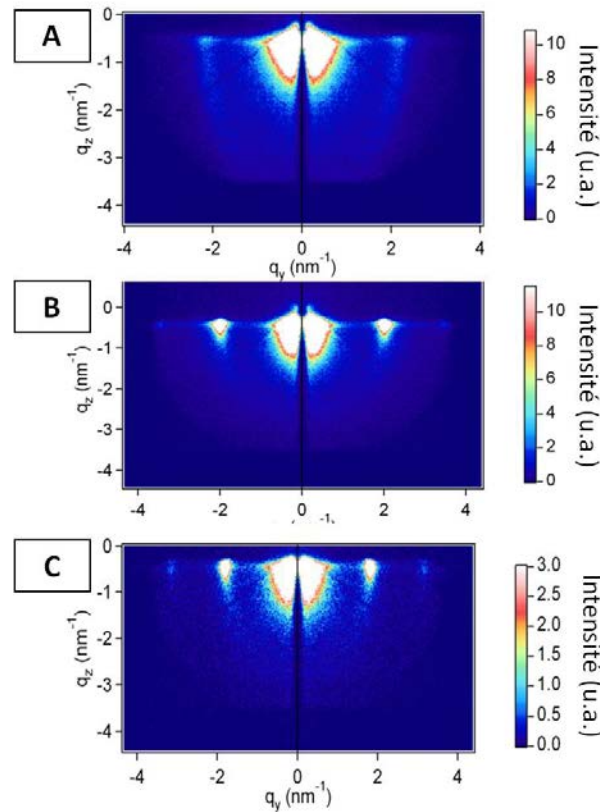


FIGURE 4.2 – Clichés de diffusion des rayons X aux bas angles sous incidence rasante obtenus pour des films de silice mésostructurée électrodéposés à  $-1.3$  V durant 20 s sur ITO à partir de sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS 340 mM) contenant trois tensioactifs (109 mM) différents :  $C_{14}$ , bromure de tétradécyltriméthylammonium surface (A),  $C_{16}$ , bromure de cétyltriméthylammonium (B) et  $C_{18}$ , bromure d'ctadécyltriméthylammonium (C).

En utilisant une concentration en TEOS de 340 mM pour la synthèse des trois films, le haut niveau d'ordre structural ainsi que l'orientation "verticale" de leur mésostructure a pu être confirmée par des mesures de diffusion de rayons X aux bas angles sous incidence rasante (GISAXS : "Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering"). Les contrastes de diffusion obtenus sont présentés à la figure 4.2 et la présence de pics

perpendiculaires (ou tâches allongées) au plan équatorial confirme une mésostructure (symétrie  $p6m$ ) orthogonale au substrat pour les trois matériaux. À l'instar du traitement que l'on peut faire à partir de clichés GIXD, il est possible d'en déduire la distance inter-pores moyenne à partir de la position des tâches que l'on peut indexer selon un mode d'assemblage hexagonal à l'aide des indices de Miller  $h$  et  $k$ . L'augmentation de la taille du tensioactif induit l'apparition de la tâche (20) à partir du film  $C_{16}$  ainsi qu'un déplacement global clair des tâches (10), (11) et (20) vers le centre du cliché. Cette contraction de l'espace réciproque est donc clairement attribuable à une augmentation du paramètre de réseau.

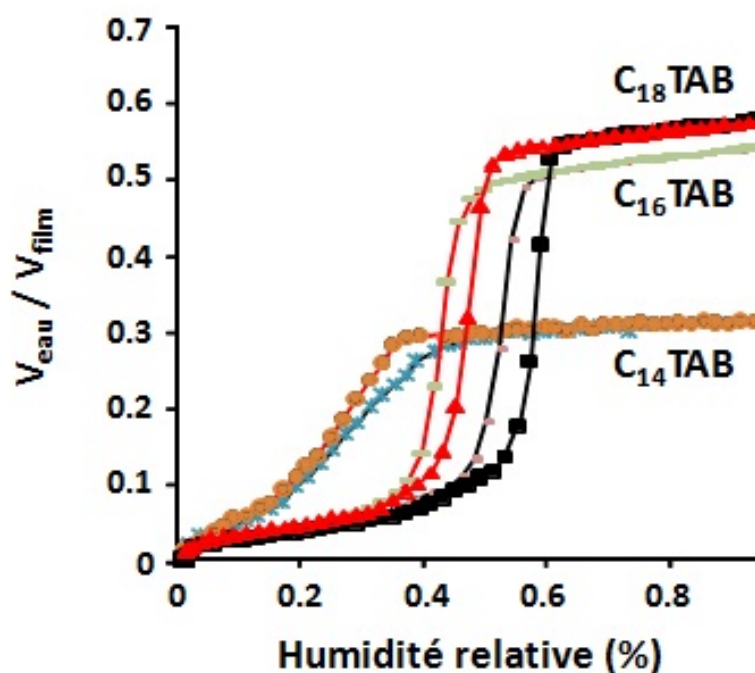


FIGURE 4.3 – Courbes d'absorption/désorption d'eau obtenues pour des films de silice mésostructurée électrodéposés à  $-1.3$  V durant 20 s sur ITO à partir de sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS 340 mM) contenant trois tensioactifs (109 mM) de type alkylammonium présentant des chaînes hydrophobes de longueurs variées.

L'épaisseur, la taille des pores et le volume poreux global de ces films ont pu être évalués par ellipso-porosimétrie [196]. La figure 4.3 présente la variation du volume d'eau absorbée par ces films en fonction de l'humidité relative de la chambre d'analyse. On remarque une corrélation directe entre la taille du tensioactif structurant et le volume poreux. De plus, il est intéressant de remarquer que ces matériaux se saturent en eau assez vite (à une humidité relative de 50 % pour le film  $C_{16}$ ). Ce fait expérimental pourrait notamment servir à construire des nano-interfaces liquide/liquide [197] dans le but de



localiser des réactions interfaciales pour la production de nano-objets. En effet, en tirant par exemple parti de la réactivité des alcoxydes de titane vis-à-vis de l'eau, il pourrait être envisagé de saturer les pores du film en eau pour ensuite générer des nanofils sol-gel à base de titane en plongeant le film dans du benzène contenant des précurseurs inorganiques fortement réactifs à la présence d'eau.

Le tableau 4.1 concluant cette sous-partie rassemble les caractéristiques des films quantifiées à partir de ces mesures : épaisseur, paramètre de réseau, volume poreux relatif et diamètre moyen des mésopores.

### 4.2.3 Évaluation qualitative de l'influence de la taille du tensioactif sur la perméabilité des films

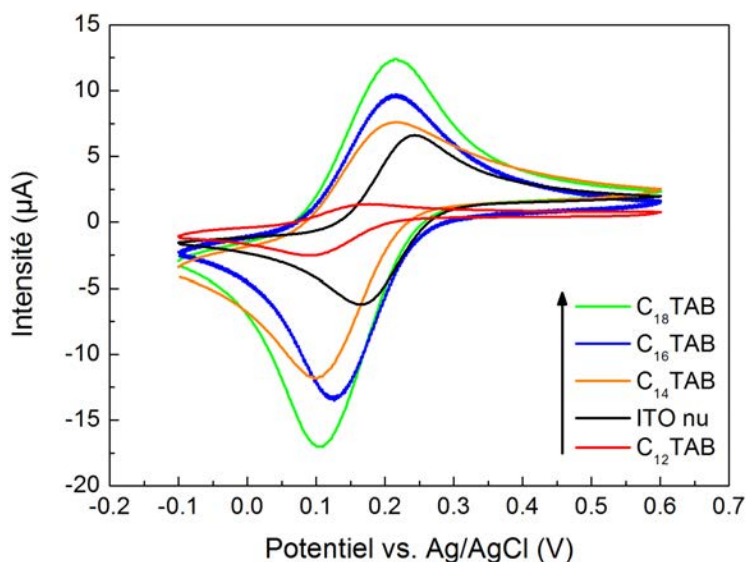


FIGURE 4.4 – Voltampérogrammes ( $2^{\text{nd}}$  cycle,  $20 \text{ mV/s}$ ) obtenus après extraction du tensioactif pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés dans une solution de  $\text{FcEtOH}$   $0.5 \text{ mM}$  en milieu tamponné à  $\text{pH}$   $4.1$  (hydrogènoptalate  $0.05 \text{ M}$ ). Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques concentrés ( $\text{TEOS}$   $340 \text{ mM}$ ) contenant des tensioactifs ( $109 \text{ mM}$ ) de type alkylammonium présentant des chaînes hydrophobes de longueurs variées.

La figure 4.4 présente les voltampérogrammes obtenus pour une électrode d'ITO nue et des électrodes recouvertes des films  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$  et  $\text{C}_{18}$  dont le tensioactif a préalablement été extrait par calcination. La sonde utilisée est le ferrocène-éthanol ( $0.5 \text{ mM}$  dans une solution d'hydrogènoptalate de potassium  $0.05 \text{ M}$  tamponnée à  $\text{pH}$   $4.1$ ). Cette caractérisation qualitative permet de montrer une augmentation de l'intensité de

la réponse électrochimique concomitante à l'augmentation de la taille de la chaîne alkyle du tensioactif utilisé lors de la synthèse. Il est raisonnable d'attribuer ce comportement à des transports de matière de moins en moins limités en raison d'une augmentation de la surface accessible de l'électrode lorsque l'on passe du film C<sub>12</sub> au C<sub>14</sub>. De plus, ces voltampérogrammes correspondent au deuxième cycle d'analyse et permettent donc de montrer une accumulation locale de la sonde (au travers de sa forme oxydée [FcEtOH]<sup>+</sup>) qui augmente avec la taille de la partie hydrophobe de l'alkylammonium utilisé (de C<sub>14</sub> à C<sub>18</sub>). En effet, si l'on fait l'hypothèse d'une variation négligeable du nombre de mésopores, l'augmentation du diamètre mésoporeux moyen induit une plus grande surface siliceuse (dans le volume du film) disponible pour interagir avec les entités [FcEtOH]<sup>+</sup>. Enfin, le faible signal observé pour le film C<sub>12</sub> (qui ne présente aucune organisation mésostructurale) permet de mettre en exergue l'intérêt des couches minces à mésostructure "idéalement" orienté pour un transport moléculaire efficace et facilité.

#### 4.2.4 Évaluation quantitative de l'influence de la taille du tensioactif sur la perméabilité des films

À la manière de ce qui a pu être réalisé pour les films orientés et méthylés du chapitre 2, l'effet de ces variations de porosité sur les constantes cinétiques apparentes de transfert d'électron a pu être quantitativement caractérisé à l'aide de courbes d'approche obtenues par microscopie électrochimique à balayage. Les analyses ont été conduites dans une solution de Fc(MeOH)<sub>2</sub> 1 mM (en présence de 0.05 M d'hydrogèno-phthalate de potassium). La figure 4.5 présente les courbes d'approche obtenues. Ces dernières montrent des courants de "feedback" de type intermédiaire qui tendent à devenir de plus en plus négatifs quand la longueur de l'alkylammonium structurant diminue, et confirment donc la tendance précédemment observée par voltampérométrie cyclique.

En utilisant la même méthode qu'au paragraphe 2.6.2.2, l'ajustement de courbes simulées (à partir du modèle développé par Cornut et al. [130]) à ces résultats expérimentaux ont permis de quantifier les constantes cinétiques apparentes d'oxydation de la sonde Fc(MeOH)<sub>2</sub> pour les films C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub>. Les résultats obtenus sont rassemblés avec ceux issus des analyses structurales dans le tableau 4.1.

#### 4.2.5 Conclusions

En appliquant un temps d'électrogénération de 20 secondes, les trois films C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub> présentent une épaisseur similaire comprise entre 196 nm (C<sub>14</sub>) et 225 nm

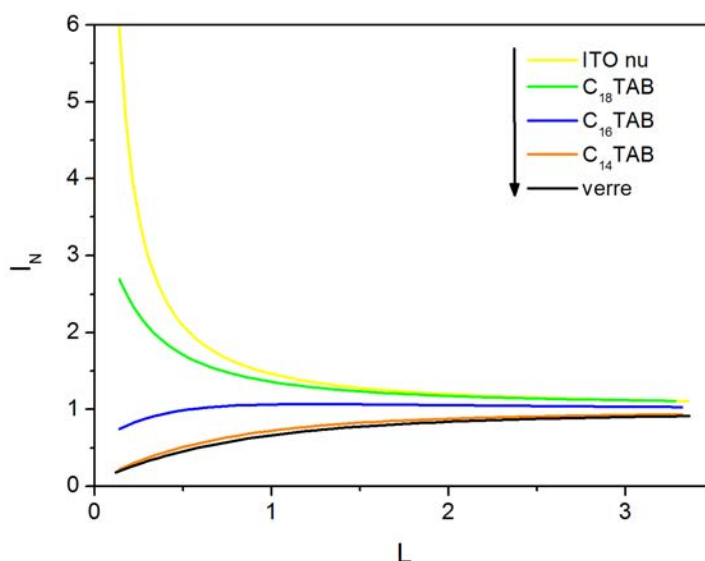


FIGURE 4.5 – Courbes d'approches (variations relatives du courant en fonction de la distance UME-substrat) obtenues à l'aide d'un microscope électrochimique à balayage pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés (après extraction) dans une solution de  $Fc(MeOH)_2$  1 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogènoptalate 0.05 M). Le substrat est polarisé à 0 mV et l'UME (Pt 25  $\mu$ m) est maintenue à un potentiel de +600 mV. Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques concentrés contenant des tensioactifs (109 mM) de type alkylammonium présentant des chaînes hydrophobes de longueurs variées.

(C<sub>16</sub>). L'augmentation de la chaîne alkyle de l'agent directeur de structure (de 14 à 18 carbonés) induit une variation du paramètre de réseau de 2.93 à 3.46 nm (déterminé à partir des mesures GISAXS), ainsi qu'un accroissement du diamètre poreux de 1.3 à 3.3 nm (déterminé à partir des mesures d'absorption d'eau en utilisant un modèle de pores cylindriques). Ces changements structuraux ont une conséquence nette et marquée sur la diffusion moléculaire au sein de ces films. Ceci est clairement démontré par la quantification de constantes cinétiques apparentes de l'oxydation de la sonde ferrocène-diméthanol. Ces dernières augmentent d'un ordre de grandeur à chaque fois que le tensioactif voit sa chaîne hydrophobe augmentée de deux carbonés :  $1 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$  pour C<sub>14</sub>,  $2 \times 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$  pour C<sub>16</sub> et  $1.6 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  pour C<sub>18</sub>. Même si elles peuvent être aussi influencées par l'interface électrode/film [3], ces importantes variations sont principalement expliquées par l'augmentation de la taille des mésopores. Parallèlement, ces résultats mettent aussi en avant l'intérêt que peuvent présenter les courbes d'approche SECM pour la caractérisation quantitative et comparative des transports de matière mis en jeu au sein de films minces présentant une structure identique associée à des tailles de pores différentes.

	Épaisseur (nm)	Porosité (%)	Ø(nm)	d(10) (nm)	$k_{app}$ (cm.s <sup>-1</sup> )
C <sub>14</sub>	196	30	1.3 - 1.2	2.93	1 x 10 <sup>-4</sup>
C <sub>16</sub>	225	50	2.8 - 2.0	3.11	2 x 10 <sup>-3</sup>
C <sub>18</sub>	202	53	3.3 - 2.2	3.46	1.6 x 10 <sup>-2</sup>

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des résultats issus des caractérisations de films de silice mésostructurée électro-déposés à -1.3 V durant 20 s sur ITO à partir de sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS 340 mM) contenant trois tensioactifs (109 mM) de type alkylammonium présentant des chaînes hydrophobes de longueurs variées. Les diamètres poreux donnés (Ø) correspondent aux valeurs estimées à partir des branches d'absorption/désorption d'eau obtenues par ellipso-porosimétrie.

La partie suivante de ce chapitre se focalise sur l'utilisation d'agents gonflants destinés à être encapsulés dans le cœur des micelles de CTA<sup>+</sup> afin d'augmenter leur volume.

## 4.3 Utilisation conjointe de CTAB et d'un agent gonflant

### 4.3.1 Introduction

La deuxième stratégie envisagée pour augmenter la taille des pores des films obtenus par EASA repose sur l'emploi d'agents gonflants. À la manière de l'approche basée sur l'augmentation de la taille de la chaîne alkyle, cette méthode présente *a priori* l'intérêt de ne pas trop modifier le mécanisme du type d'assemblage utilisé. En effet, la mésostructuration reste basée sur la construction d'une interface silice/micelles induite par les interactions entre groupements ammonium et silanolate créées en milieu basique. Seul le cœur des micelles vise à être modifié par l'ajout d'additifs organiques capables de se solubiliser dans la partie interne hydrophobe des structures micellaires. Ceci est connu pour conduire à une augmentation du volume micellaire que l'on qualifie généralement de "gonflage" [198]. Parmi les molécules aptes à remplir ce rôle, on peut citer : le triméthylbenzène (TMB), le triisopropylbenzène, le dodécane, les amines tertiaires ou encore le polypropylène glycol [28]. Ce sous-chapitre se propose donc d'évaluer les possibilités d'élargissement des pores apportées par l'emploi d'amines tertiaires et de TMB.

### 4.3.2 Incorporation d'amines hydrocarbonées

Les travaux de Sayari et al. [199, 200] démontrent différentes approches possibles pour l'obtention de particules de silice de type MCM-41 à pores élargis. Dans le procédé de synthèse utilisé, il est possible d'obtenir de bons résultats en ajoutant conjointement du CTAB et de la diméthylhexadécylamine (DMHA). La largeur des pores obtenus peut alors atteindre 7.7 nm. Une autre solution efficace est d'utiliser la DMHA ou bien des amines à plus courte chaîne (diméthyldécylamine : DMDA) lors d'un procédé post-synthèse réalisé dans une autoclave (à une température comprise entre 70 et 140 °C). Ces stratégies ont été appliquées à la synthèse de films minces par le procédé EASA. La figure 4.6 présente les clichés GIXD obtenus pour l'utilisation de DMHA comme agent gonflant dans un traitement post-synthèse (B) et dans une synthèse en une étape (C).

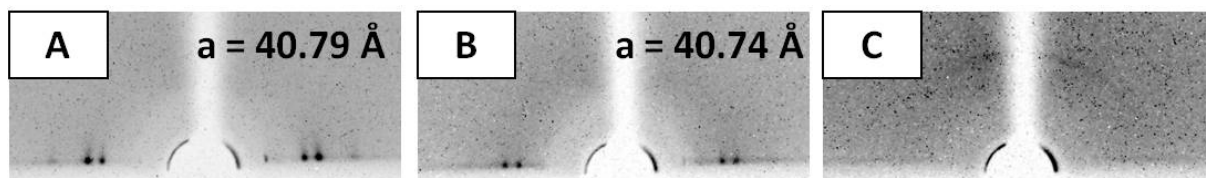


FIGURE 4.6 – Clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenus pour des matériaux siliceux électro-déposés à  $-1.3$  V durant 20 s sur ITO à partir de sols hydroalcooliques concentrés (TEOS 340 mM) : pour un film sans modification (A), pour un film ayant subi un traitement post-synthèse dans une solution aqueuse de DMHA sous agitation pendant 25 heures à température ambiante (B) et pour un film électrogénéré en présence de 4.35 mmol de DMHA (C).

Des films ont donc été électrogénérés en présence de DMDA et DMHA. Et ces dernières ont aussi été utilisées pour réaliser le procédé post-synthèse décrit par Sayari et al. [199] pour des particules mésoporeuses. Malheureusement, ce dernier s'est révélé impossible à reproduire avec des films minces préparés par EASA, le matériau initial se dissolvant alors totalement dans la solution (probablement en raison de la température et d'un trop faible rapport volumique matière/solution). Ce traitement est en fait une réorganisation du matériau basée sur des étapes d'hydrolyse et de recondensation pour permettre l'incorporation des amines dans la phase micellaire. Cette approche, manifestement adaptée à l'élargissement des pores de particules, ne semble donc pas convenir à un matériau mésoporeux déjà déposé sur son support. Le même traitement a aussi été conduit à température ambiante durant 25 heures dans les mêmes solutions d'amines maintenues sous agitation modérée. Les images A et B de la figure 4.6 montrent clairement que ce procédé est sans effet sur la structure du film.

Ces amines ont aussi été utilisées directement dans le sol de départ. Le cliché

GIXD de la figure 4.6 correspond à un film préparé en présence de 1.28 mmol de DMHA selon le protocole utilisé au paragraphe 2.2 (durée de dépôt : 20 s,  $[\text{TEOS}] = 100 \text{ mM}$  et  $[\text{CTAB}]/[\text{TEOS}] = 0.32$ ). La disparition des tâches équatoriales caractéristiques de l'orientation "verticale" des mésopores indique une modification du processus d'auto-assemblage attendu (le résultat est identique pour l'utilisation de DMDA). En effet, les amines utilisées étant positivement chargées à pH 3 (pour éviter une gélification avant l'étape d'électrogénération), leur déprotonation durant l'électrodépôt (formation d'ions hydroxyde) peut s'accompagner d'une gélification non dirigée par l'auto-assemblage entre les ions silanolate et les têtes ammonium des tensioactifs. En effet, ces derniers sont soupçonnés de se former en même temps que la déprotonation des ions ammonium (formés par la protonation initiale des amines) et le caractère basique des amines est alors aussi apte à catalyser la polycondensation des précurseurs silylés. De plus, la présence d'alcool et le pH initial du sol ne garantissent pas une encapsulation préférentielle de ces amines dans les cœurs micellaires de CTAB.

### 4.3.3 Incorporation d'un agent gonflant hydrophobe

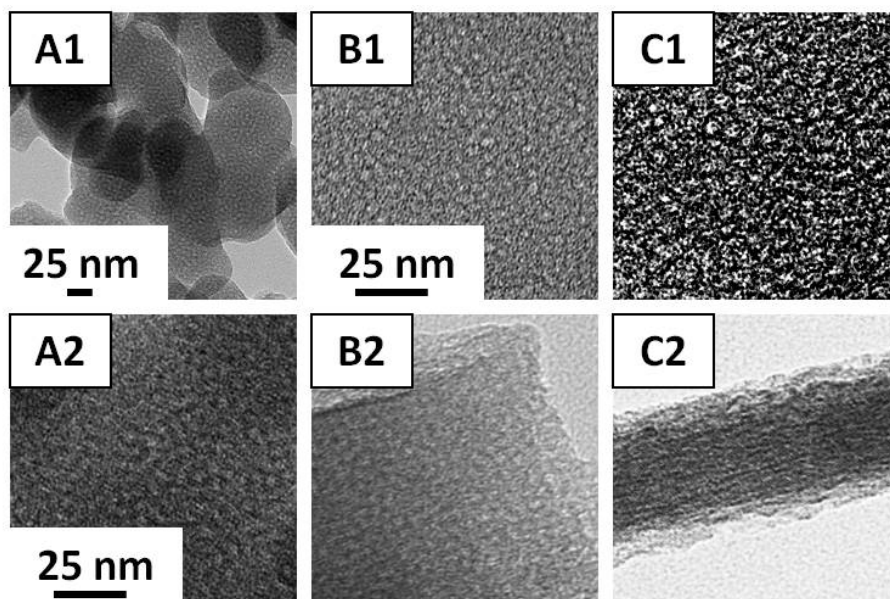


FIGURE 4.7 – Observations en microscopie électronique à transmission de matériaux siliceux électrogénérés à  $-1.3 \text{ V}$  durant 20 s sur ITO à partir de sols principalement aqueux contenant 6.4 mmol de TMB : vues de dessus et vues en coupe (B2, C2). Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTACl / NaCl (A), CTACl /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (B) et CTABr /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (C).

Le triméthylbenzène (TMB) est une molécule hydrophobe largement utilisée (conjointement à un tensioactif qu'il soit ionique [139–142] ou non [201,202]) pour accéder

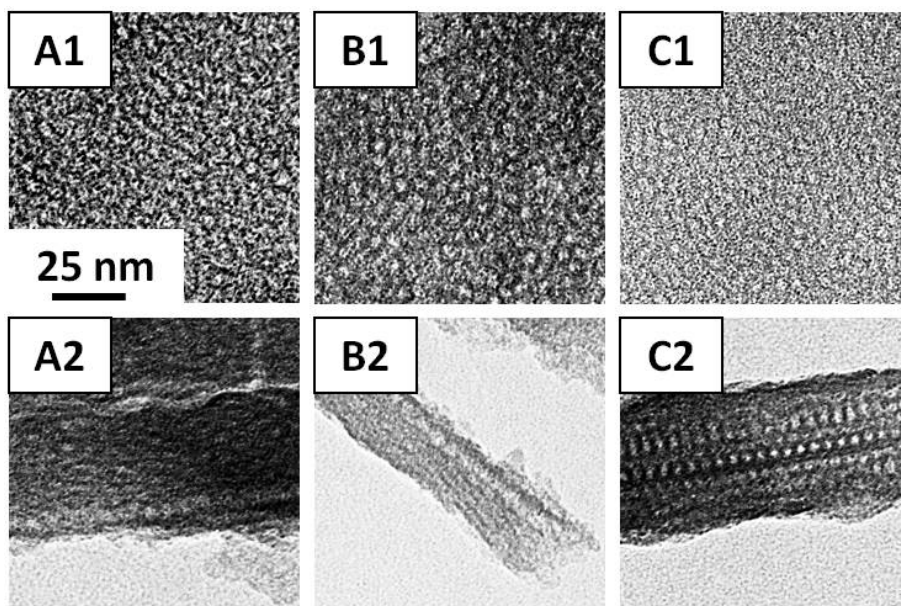


FIGURE 4.8 – Observations en microscopie électronique à transmission de matériaux siliceux électrogénérés à  $-1.3$  V durant 300 s (B et C) ou 120 s (A) sur ITO à partir de sols principalement aqueux contenant 4 mmol de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et de TEOS ainsi que des quantités variables de CTAB et TMB : vues de dessus et vues en coupe (A2, B2 et C2). Les quantités en CTAB / TMB (mmol) utilisées sont : 0.64 / 3.84 (A), 0.32 / 1.92 (B) et 0.32 / 0.32 (C).

à des matériaux mésoporeux présentant des pores élargis [203]. Néanmoins, l'assemblage de mésopores résultant est généralement assez pauvrement ordonné [28].

Les matériaux présentés dans ce paragraphe font directement suite au chapitre 3. En effet, comme décrit précédemment, il est nécessaire de s'affranchir de la présence du co-solvant dans le sol pour éviter une interaction entre les têtes ammonium du  $\text{CTA}^+$  et le système  $\pi$  du noyau benzénique porté par le TMB, ceci résultant alors en l'obtention d'un matériau totalement amorphe (voir figure 3.1). L'encapsulation totale ou majoritaire du TMB à l'intérieur de micelles de CTAB ne peut être effective que si la tension interfaciale entre le solvant et les chaînes hydrophobes des tensioactifs est importante. Ceci peut être atteint en travaillant avec des sols principalement aqueux. Par conséquent, les sols aqueux aptes à produire des matériaux structurés (développés au chapitre 2) ont été utilisés pour tester l'effet de l'ajout direct de TMB dans le sol sur la structure des matériaux obtenus. Les combinaisons tensioactif/électrolyte retenues sont donc : CTACl/NaCl, CTACl/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et CTAB/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La figure 4.7 présente donc les observations obtenues par microscopie électronique à transmission pour les matériaux préparés à partir de ces trois sols en présence de TMB. Le caractère mésoporeux de ces trois matériaux est indéniable et le volume poreux semble apparemment augmenté. Cependant, le niveau d'ordre

structural est faible et il n'a donc pas été possible d'obtenir de résultats probants par diffraction des rayons X. On peut tout de fois noter que les effets d'anion observés précédemment se retrouvent ici aussi (obtention de particules en présence d'ions chlorure et de films en présence d'ions sulfate).

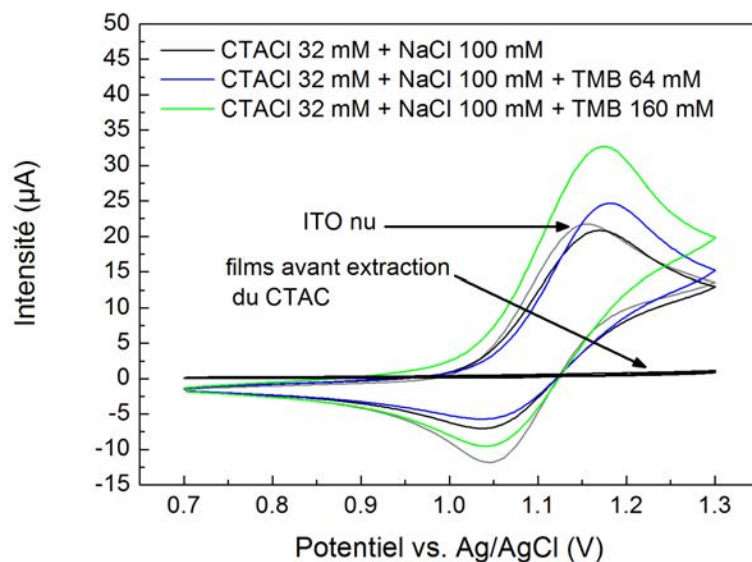


FIGURE 4.9 – Voltampérogrammes (2<sup>nd</sup> cycle, 20 mV/s) obtenus après extraction du tensioactif (15 minutes à 450 °C) pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 20 s sur ITO à partir de sols principalement aqueux dilués (TEOS 100 mM) et contenant des quantités variables de TMB. Le milieu de mesure consiste en une solution de  $Ru(bpy)_3^{2+}$  1 mM tamponnée à pH 4.1 (hydrogèno-phthalate 0.05 M).

L'ajout d'agents gonflants à des structures micellaires pouvant induire "l'explosion" de ces dernières, il serait intéressant d'étudier la qualité structurale des matériaux en fonction des concentrations en  $CTA^+$  et TMB et du rapport molaire  $CTA^+/TMB$ . La figure 4.8 présente les variations structurales que l'on peut observer en faisant varier ces trois paramètres. Ce résultat préliminaire semble montrer qu'une structure de meilleure qualité est atteignable en limitant la quantité de TMB utilisée. Cependant, le but étant d'obtenir un élargissement significatif de la taille des pores, il serait intéressant d'étudier ultérieurement l'impact d'autres paramètres physico-chimiques (température du sol, force ionique, ajout d'autres additifs) afin d'évaluer si l'obtention d'une mésostructure de qualité à pores agrandis est possible dans le cadre d'une synthèse EASA réalisée en présence d'agents gonflants. L'efficacité du transport moléculaire de ces derniers (présentés à la figure 4.7) a donc été qualitativement évaluée par voltampérométrie cyclique par comparaison avec leurs homologues synthétisés sans TMB. La figure 4.9 présente donc



les voltampérogrammes obtenus avec la sonde  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (1 mM dans une solution d'hydrogènophtalate de potassium 0.05 M tamponnée à pH 4.1) afin de montrer l'effet du TMB sur l'augmentation de la surface spécifique par l'observation du phénomène d'accumulation de la sonde au sein de ces films. Ainsi, il est remarquable de constater que l'augmentation de la quantité de TMB conduit à un effet d'accumulation de la sonde de plus en plus marqué, en dépit d'un ordre structural de plus en plus faible.

### 4.3.4 Conclusions

Cette partie ne constitue qu'une étude préliminaire et devrait être vue comme une démonstration de l'intérêt de travailler avec des sols principalement aqueux pour électrogénérer en une étape des matériaux incorporant des molécules hydrophobes. Par exemple, la synthèse de nanostructures de polypyrrole pourrait être effectuée en incorporant les monomères de pyrrole directement dans la partie micellaire du film, la polymérisation pouvant ensuite se faire à partir de ces réserves de monomères localisées de manière séparée. D'une manière plus générale, la structure et la porosité des films obtenus dans cette étude ainsi que les transports de matière mis en jeu au sein de ces derniers pourraient être optimisés par des études ultérieures et conduire à des applications en électrochimie et en biocatalyse via l'incorporation d'enzymes [34, 80, 204].

En raison des faibles variations de porosité que peuvent induire les tensioactifs à base d'ammonium quaternaire et de la difficulté à obtenir des mésostructures hautement ordonnées quand un agent gonflant est utilisé, il est nécessaire de se tourner vers l'utilisation de tensioactifs non-ioniques. Ces derniers, capables de former des pores de taille variant de 10 à 27 nm [28], constituent dans la littérature une famille d'agent directeur de structure largement utilisée pour la production de silices structurées présentant une haute porosité. La partie suivante vise ainsi à évaluer la compatibilité de ce type de colloïde (par l'intermédiaire de l'étude de l'utilisation du copolymère triblocs P123) avec une catalyse basique induite par le procédé EASA.

## 4.4 Utilisation d'un copolymère triblocs

### 4.4.1 Introduction

Parmis les différents tensioactifs non-ioniques commercialement disponibles, les copolymères triblocs (aussi appelés poloxamères et connus sous le nom commercial

de "Pluronic") constituent une famille largement utilisée en raison de leur faible prix, de leur caractère biodégradable et de leur non-toxicité. Depuis la proposition d'un mécanisme d'auto-assemblage concerté entre des précurseurs inorganiques et des tensioactifs non-ioniques par Zhao et al. [205, 206], ces derniers sont devenus de plus en plus populaires et de plus en plus utilisés pour la fabrication de matériaux mésoporeux présentant des structures variées et des tailles de pores pouvant être largement supérieures à 5 nm. Ces tensioactifs sont constitués de trois blocs PEO-PPO-PEO où PEO et PPO sont respectivement formés à partir d'unités répétées de polyoxyéthylène et de polyoxypropylène. Les plus populaires dans la littérature scientifique sont le P123 et le F127. Les deux premiers chiffres correspondent approximativement à un centième de la masse moléculaire du cœur de polyoxypropylène, et le troisième chiffre équivaut à un dixième du pourcentage massique en polyoxyéthylène. Enfin, la lettre précédant les chiffres renseigne sur l'état physique du composé (P pour une pâte, L pour un liquide et F pour des flocons).

Adapter le procédé EASA à l'emploi de poloxamères en ayant l'ambition de produire des mésostructures organisées et orientées, constitue un réel défi. En effet, l'emploi de copolymères triblocs dans un processus d'auto-assemblage concerté implique une transition sol-gel en milieu acide ou à un pH proche de 4.5 [28, 207]. Cette partie se propose ainsi d'évaluer comment ce type de tensioactif peut être utilisé dans le cadre d'une synthèse de silices mésoporeuses par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques en présence de CTAB, et à partir de sols aqueux contenant ou non un tensioactif cationique.

#### **4.4.2 Dans un sol hydro-alcoolique et en présence de CTAB**

Même si la micellisation des copolymères triblocs est impossible en présence d'une quantité importante d'éthanol (quand la fraction massique en éthanol d'une solution hydro-alcoolique est supérieure à 25 % [138]), des films minces ont tout de même été électrogénérés à partir de sols hydro-alcooliques contenant du CTAB et du P123. En effet, en modifiant la nature de l'électrolyte support, il est possible d'encapsuler une quantité plus ou moins grande du copolymère triblocs à l'intérieur des micelles de CTAB. En se basant sur une synthèse en milieu aqueux de particules de silice mésostructurée, un travail de Poyraz et al. [208] démontre la possibilité de faire varier la taille des pores à partir de micelles mixtes CTAB-P123 de tailles variées en se basant sur les effets Hofmeister d'anions variés. Ainsi, il est possible de faire varier la taille des pores de 4 à 7 nm environ en utilisant respectivement des ions nitrate et sulfate. Ceci prouve que l'augmentation des interactions hydrophobes en milieu aqueux par les anions sulfate est très efficace, et

permet donc l'incorporation d'une grande quantité de P123 dans les micelles de CTAB grâce à la déshydratation du cœur de ces micelles mixtes (les ions nitrate induisent l'effet inverse). Malgré le fait que les effets d'anions sont moins importants en milieu hydro-alcoolique, ces derniers existent tout de même, comme le prouve la série de clichés GIXD correspondant à des matériaux synthétisés en milieu hydro-alcoolique à partir de différents électrolytes de fond (voir figure 3.7). Par conséquent, des matériaux ont été synthétisés à partir des sols hydro-alcooliques suivants ( $\text{pH} = 3$ ;  $[\text{CTAB}]/[\text{TEOS}] = 0.32$ ) :

- N1 :  $[\text{CTAB}]/[\text{P123}] = 1$ ;  $[\text{NaNO}_3] = 0.1 \text{ M}$
- N3 :  $[\text{CTAB}]/[\text{P123}] = 3$ ;  $[\text{NaNO}_3] = 0.1 \text{ M}$
- S1 :  $[\text{CTAB}]/[\text{P123}] = 1$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$
- S3 :  $[\text{CTAB}]/[\text{P123}] = 3$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$

La figure 4.10 présente les clichés GIXD obtenus pour les matériaux préparés à partir des sols N3 et S3. On remarque que l'addition de P123 dans un sol hydro-alcoolique composé de TEOS et de CTAB ne perturbe pas l'auto-assemblage et permet l'obtention de pores orientés orthogonalement au support. L'effet de la nature de l'anion sur l'incorporation de P123 dans les micelles de CTAB n'est pas aussi flagrant qu'en solution aqueuse, mais il est possible de noter une augmentation du paramètre de maille de 1 Å quand l'anion de l'électrolyte support passe d'un comportement chaotropique à cosmotropique. Ceci semble donc montrer qu'il est possible d'encapsuler du P123 dans des micelles de CTAB en provoquant un accroissement des interactions hydrophobes dans le sol par la présence d'ions sulfate.

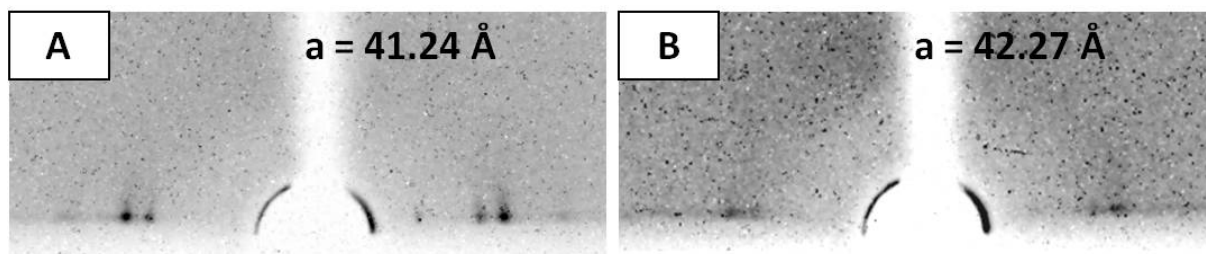


FIGURE 4.10 – Clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenus pour des films siliceux mésostructurés à porosité orientée préparés par auto-assemblage électro-assisté ( $-1.3 \text{ V}$  durant  $20 \text{ s}$  sur ITO) en utilisant des sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS  $340 \text{ mM}$ ) contenant du CTAB ( $109 \text{ mM}$ ), du P123 ( $36.3 \text{ mM}$ ) et des électrolytes de fond différents :  $[\text{NaNO}_3] = 0.1 \text{ M}$  (A) et  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$  (B).

Ces deux matériaux ont donc été analysés par microscopie électronique à transmission (voir figure 4.11). Il est possible de remarquer que l'incorporation de P123 dans les micelles de CTAB n'est pas sans effet sur la qualité de la mésostructure obtenue : le matériau préparé en présence d'ions nitrate présente une haute qualité mésostructurale, alors que celui obtenu à partir d'un sol contenant des ions sulfate est légèrement

plus désorganisé. En effet, en maximisant les interactions hydrophobes, une partie des molécules de P123 voient leur partie hydrophobe s'insérer dans les cœurs de micelles de CTAB et leur partie hydrophile se retrouve donc au voisinage des têtes ammonium. La partie polyoxyéthylène semble donc être plus à même d'interagir avec les têtes polaires du CTAB quand l'insertion de la partie polyoxypropylène à l'intérieur des micelles cationiques est favorisée [208, 209]. Bien que le matériau préparé à partir du sol N3 ne voit pas son paramètre de réseau varier de manière significative, il convient tout de même de remarquer que les domaines présentant un assemblage hexagonal des mésopores sont plus étendus qu'à l'accoutumée. Ceci peut être attribué à un ralentissement de la gélification (inhibition de la croissance de grains) par l'établissement d'interactions entre le copolymère triblocs et les centres de nucléation du matériau siliceux durant sa croissance. Ce mécanisme n'est pas vraiment élucidé mais a déjà pu être observé dans le cas de la synthèse de particules mésostructurées en milieu aqueux (catalyse basique) en présence de CTAB et du copolymère triblocs F127 [210, 211].

Afin de mettre en avant l'effet de ces variations structurales sur la perméabilité des couches minces préparées par utilisation conjointe de CTAB et P123 en milieu hydro-alcoolique, le transport de matière au sein des matériaux obtenus a été qualitativement évalué par voltampérométrie cyclique après extraction des tensioactifs. La figure 4.12 présente donc les voltampérogrammes obtenus à l'aide de la sonde FcEtOH (1 mM dans une solution d'hydrogènoptalate de potassium 0.05 M tamponnée à pH 4.1). Les courbes présentées correspondent au deuxième cycle d'analyse afin de mettre en exergue l'accumulation de  $[\text{FcEtOH}]^+$  au sein des films. Les variations obtenues ne sont pas évidentes à interpréter, car la présence de P123 dans le sol initial est susceptible de provoquer des variations de l'interface électrode/film. On remarque cependant une augmentation de l'accumulation de la sonde quand le P123 est utilisé conjointement avec des ions nitrate. Cependant, il semble exister une quantité optimum de P123 permettant de maximiser ce phénomène. En effet la diminution du rapport  $[\text{CTAB}]/[\text{P123}]$  indique ici une baisse de la quantité de molécules sonde préconcentrées dans le film. On retrouve la même tendance quand le P123 est utilisé en présence d'ions sulfate. De plus, l'accumulation de la sonde est dans ce cas moins importante que pour les matériaux préparés à partir d'ions nitrate, probablement en raison de la légère désorganisation du film induite par les interactions P123-CTAB quand le sol est composé d'ions sulfate.

En raison de la difficulté de former des micelles mixtes dans un sol hydro-alcoolique, il convient maintenant de s'intéresser à l'utilisation du P123 dans des sols totalement ou principalement aqueux.

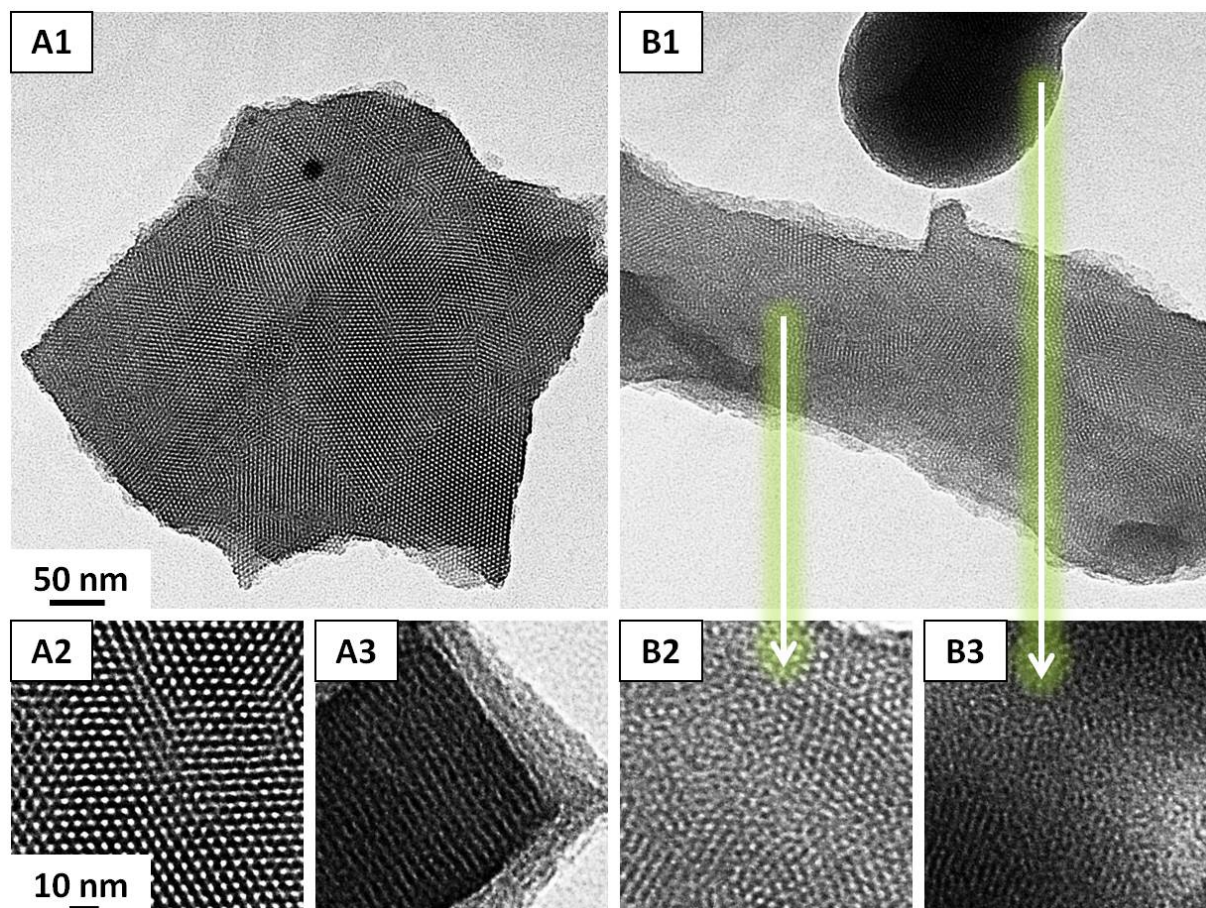


FIGURE 4.11 – Observations en microscopie électronique à transmission de films siliceux mésostructurés à porosité orientée préparés par auto-assemblage électro-assisté ( $-1.3$  V durant 20 s sur ITO) en utilisant des sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS 340 mM) contenant du CTAB (109 mM), du P123 (36.3 mM) et des électrolytes de fond différents :  $[\text{NaNO}_3] = 0.1$  M (A1, A2, A3) et  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1$  M (B1, B2, B3).

#### 4.4.3 Dans un sol principalement aqueux et en présence de $\text{CTA}^+$

La co-micellisation de tensioactifs ioniques et non-ioniques constitue une problématique importante pour la maîtrise de la forme et de la taille d'édifices colloïdaux en solution [144]. La compréhension des paramètres physico-chimiques favorisant la formation de ces structures colloïdales complexes dans des morphologies prédéfinies devrait permettre de moduler encore plus finement la porosité de matériaux nanostructurés, en particulier pour ceux potentiellement synthétisables par le procédé EASA dont le mécanisme d'auto-assemblage nécessite l'emploi de tensioactifs ioniques. L'obtention d'une émulsion monodisperse de micelles mixtes de taille contrôlée reste cependant difficile. En effet, pour une concentration fixe en copolymère triblocs, il est possible de distinguer trois comportements différents correspondants à des zones de concentration en tensioactif ionique. En augmentant cette dernière, les micelles initialement non-ioniques

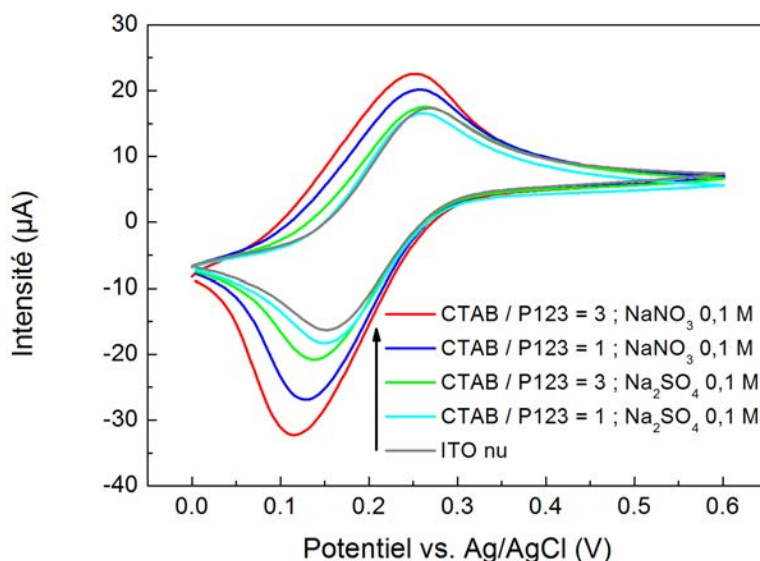


FIGURE 4.12 – Voltampérogrammes (2<sup>nd</sup> cycle, 20 mV/s) obtenus après extraction du tensioactif (15 minutes à 450 °C) pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 20 s sur ITO à partir de sols hydro-alcooliques dilués (TEOS 100 mM, CTAB 32 mM) utilisant des électrolytes de fond et des rapports molaires CTAB/P123 différents. Le milieu de mesure consiste en une solution de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  1 mM tamponnée à pH 4.1 (hydrogènphtalate 0.05 M).

se chargent en tensioactif ionique sans modification observable de leur taille. À un certain point, le cœur hydrophobe du copolymère commence à se réhydrater, provoquant ainsi la dégradation du complexe colloïdal. Ensuite, il est possible d'observer la formation de nouvelles micelles mixtes dont la taille diminue au fur et à mesure de l'accroissement de la concentration en tensioactif ionique. Ces observations ont pu être réalisées pour des mélanges P123/CTAC et F127/CTAC [212].

La littérature scientifique ne regorge pas d'exemples de matériaux nanostructurés préparés à l'aide de mélanges de tensioactifs ioniques et non-ioniques. On peut néanmoins citer la préparation de particules siliceuses mésostructurées en milieu acide à partir de P123 et de CTAB, dont la taille des pores peut varier de 4 à 7 nm en fonction de la nature du sel inorganique ajouté [208]. L'augmentation de la teneur en P123 dans la solution de départ induit une désorganisation grandissante du matériau. Il est néanmoins possible d'y remédier en ayant recours à l'utilisation d'ions fluorure (connus pour catalyser la polycondensation sol-gel [213] et augmenter le taux d'organisation de silices mésoporeuses [214]). Il est aussi possible de préparer des particules mésoporeuses de type SBA-15 en milieu basique en utilisant conjointement du P123, du CTAB et une concentration en

KCl de 3 M. Les particules obtenues présentent un diamètre poreux moyen de 6.3 nm [215].

Une taille de pore de 5 ou 7 nm constitue un objectif particulièrement intéressant pour des films minces de silice que l'on souhaite préparer par EASA. Cependant l'adaptation des protocoles cités précédemment n'a pu aboutir à l'obtention de films fins. Les dépôts obtenus consistaient en un amas particulaire d'apparence blanchâtre déposé de façon hétérogène sur l'électrode. Néanmoins, ce type de stratégie devrait être poursuivie en utilisant d'autres tensioactifs non-ioniques.

Les difficultés rencontrées pour utiliser conjointement du  $\text{CTA}^+$  avec un copolymère triblocs nous amènent maintenant à s'intéresser à l'utilisation solitaire du copolymère triblocs pour structurer des films par auto-assemblage électro-assisté.

#### 4.4.4 Dans un sol totalement aqueux et en absence de $\text{CTA}^+$

L'inconvénient majeur de vouloir structurer des films de silice à l'aide de P123 via une catalyse basique électrochimiquement provoquée réside dans l'absence d'auto-assemblage spontanée entre les blocs de polyoxyde d'éthylène et les oligomères de silice qui se retrouvent négativement chargés durant l'application du potentiel cathodique. En effet, les mécanismes d'auto-assemblage permis par les tensioactifs ioniques reposent soit sur la formation de liaisons hydrogènes entre le tensioactif ( $\text{S}^0$ ) et un anion ( $\text{X}^-$ ) en relation électrostatique avec des précurseurs silylés positivement chargés ( $\text{I}^+$ ) lors d'une catalyse acide, soit sur le pontage par liaisons hydrogènes du tensioactif ( $\text{S}^0$ ) avec des oligomères inorganiques neutres ( $\text{I}^0$ ) lors d'une gélification à un pH proche du pKa des groupements silanol. Les deux mécanismes d'auto-assemblage possibles sont donc :  $\{(\text{S}^0) \text{H}^+ \text{X}^- (\text{I}^+)\}$  et  $\{(\text{S}^0) \text{H}^+ (\text{I}^0)\}$  [28]. La première approche implique une catalyse acide que l'on pourrait provoquer par l'application d'un potentiel anodique apte à former un gradient de protons à l'interface électrode/solution. Cependant, l'absence répétée de dépôts a provoqué l'abandon de cette stratégie. L'approche basée sur une gélification en milieu neutre a donc été préférée.

L'auto-assemblage silice/P123 peut être réussi si le pH de gélification est contrôlé à une valeur proche de 4-4.5. Ceci peut-être réalisé en tamponnant le sol à l'aide du couple acido-basique acide acétique/acétate. En effet, Liu et al. ont pu réussir la préparation de particules siliceuses mésostructurées à partir de P123, d'acide acétique et d'acétate pour fixer le pH de la transition sol-gel à une valeur proche de 4.4 et en utilisant des

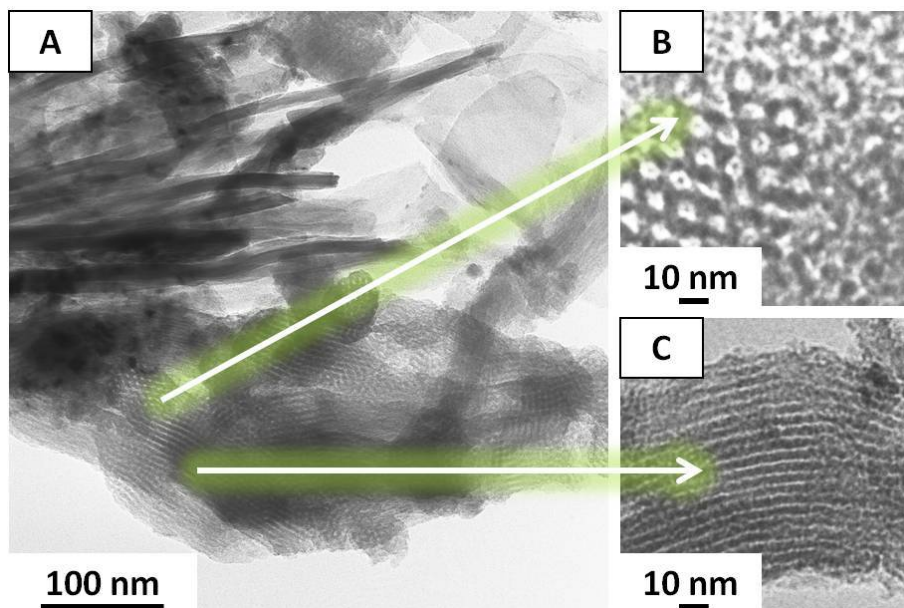


FIGURE 4.13 – Observations par microscopie électronique à transmission d'un matériau siliceux électrogénéré à  $-1.3$  V durant 60 s sur ITO à partir d'un sol aqueux composé de 12.5 mmol de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 0.221 mmol de P123 et de 7.2 mmol de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Le pH initial du sol est fixé à une valeur proche de 3.

mélanges TMOS/TEOS [143] et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ /TEOS [216] en tant que sources de silice. Ces protocoles ont été adaptés pour aboutir à la préparation de sols constitués de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , de P123 et de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en solution dans l'eau. La figure 4.13 présente le matériau obtenu (électrogénéré à  $-1.3$  V sur ITO durant 60 s après un "temps d'hydrolyse" d'une heure) à partir d'un sol composé de la manière suivante : 12.5 mmol de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 0.221 mmol de P123 et 7.2 mmol de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dans 50 mL d'eau dont le pH est préalablement fixé à pH 3 par l'ajout d'acide nitrique. Le matériau obtenu est composé de fibres lamellaires et est clairement mésostructuré. Ce résultat démontre donc qu'un auto-assemblage entre des oligomères de silice et un tensioactif non-ionique est réalisable dans le cadre d'une transition sol-gel électrochimiquement provoquée si l'intensité du gradient de pH est contrôlée par l'ajout d'un tampon dans le sol. Cependant il est impossible de distinguer une quelconque orientation préférentielle du réseau poreux structurant ce matériau. Ceci renforce donc l'idée que l'orientation "verticale" des films produits par EASA en présence de CTAB est en partie conditionnée par la préorganisation sous contrôle de potentiel des amphiphiles ioniques à la surface de l'électrode.

#### 4.4.5 Conclusions

Cette partie a permis d'évaluer différentes stratégies pour étendre le procédé d'auto-assemblage électro-assisté à l'utilisation de tensioactifs non-ioniques, dans le



but d'obtenir des films mésoporeux présentant des tailles de pore supérieures à 3 nm. Cependant, la réalisation d'un tel objectif nécessite de revoir entièrement la composition chimique du sol à utiliser. La présence de co-solvant doit être proscrite pour pouvoir permettre la micellisation de l'agent directeur de structure (P123). De plus, l'auto-assemblage silice/P123 peut être réussi à un pH modéré en utilisant un tampon acido-basique pour limiter l'augmentation du pH lors de l'application du potentiel cathodique. Cependant, si il est possible d'obtenir des matériaux structurés, le contrôle de l'orientation poreuse de tels matériaux n'est pas encore possible par le procédé EASA. En effet, ce contrôle semble nécessiter une organisation préalable du tensioactif à la surface de l'électrode. Combiner l'utilisation de P123 ou d'un autre tensioactif non-ionique avec un amphiphile cationique pourrait permettre d'accéder à des tailles de pore plus larges tout en contrôlant l'orientation des mésopores de la couche mince obtenue. Malheureusement, ceci s'avère extrêmement difficile en raison de la nécessité de concomitamment contrôler la co-micellisation des tensioactifs avec leur adsorption sur la surface de l'électrode, ainsi que les rapports [silice]/[tensioactif cationique], [tensioactif cationique]/[tensioactif non-ionique] tout en choisissant un électrolyte support compatible avec ces prérequis et un processus d'auto-assemblage réussi.

Le travail présenté dans la partie suivante est aussi motivé par la volonté d'augmenter le volume poreux de films électrogénérés. Cependant, l'approche présentée ne s'attache plus particulièrement à la composition du sol de départ, mais plutôt à l'extension de la méthode EASA sur des empilements polymériques aptes à permettre l'obtention de structures méso- et macroporeuses.

## 4.5 **Électrogénération de couches minces à porosités hiérarchisées : interconnection de mésopores et macropores**

### 4.5.1 **Introduction**

Le contrôle de la porosité de matériaux fonctionnels à des échelles multiples constitue un champ majeur d'investigation et concerne un grand nombre d'applications (catalyse, méthodes de séparation et de détection moléculaire, développement de matériaux d'électrode pour piles à combustible...) [217–220]. En effet, la maîtrise de la composition, des fonctionnalités et des dimensions des réseaux poreux structurant

un matériau constitue un but capital pour pouvoir optimiser ses propriétés en fonction des applications visées. Ainsi, la possibilité d'obtenir des matériaux poreux présentant deux types de porosités interconnectées est pleinement motivée par l'amélioration de leurs performances [221]. L'accès à des hybrides organo-inorganiques structurés par une porosité hiérarchisée combinant mésopores et macropores devrait donc permettre de cumuler les avantages de ces deux types de porosité dans le même matériau, les mésopores offrant alors (en raison d'une surface spécifique élevée) une haute concentration spatiale en sites réactifs accessibles qui peut être combinée à des transports moléculaires rapides au sein du matériau si celui-ci incorpore aussi un réseau macroporeux interconnecté.

Outre un exemple intéressant d'alumine macro- et mésoporeuse préparée à partir d'un seul type de colloïdes (CTAB) [222], la création de macropores nécessite généralement l'utilisation de particules colloïdales de taille supérieure à 50 nm. En effet, des développements récents d'un mécanisme transcriptif utilisant des cristaux colloïdaux ont pu fournir des méthodes de préparation de solides macroporeux tri-dimensionnellement organisés [218]. De plus, il est désormais bien établi que l'auto-assemblage coopératif de précurseurs inorganiques en présence de structures micellaires permet l'accès à un grand nombre de matériaux mésoporeux ordonnés [28]. La combinaison de ces deux méthodes de structuration avec le procédé sol-gel s'avère donc une opportunité intéressante pour la préparation de solides inorganiques à porosités hiérarchisées. En effet, en présence de molécules amphiphiles structurantes, la polycondensation sol-gel peut être confinée dans les interstices d'un empilement ordonné d'agrégats colloïdaux (billes à base de polymère), résultant ainsi en l'obtention (après dégradation du tensioactif et du polymère) d'une structure poreuse ordonnée et bimodale induite par des compartiments macroporeux et mésoporeux interconnectés [223, 224]. Ainsi, l'arrangement spatialement contrôlé de structures colloïdales de tailles variées ouvre la voie à l'élaboration de matériaux poreux organisés à des échelles multiples par la combinaison de micropores, mésopores et macropores [25, 225]. Cette approche a essentiellement été appliquée à la préparation de matériaux sous la forme de poudres et de monolithes [226, 227]. La préparation de couches minces à porosité hiérarchique est moins fréquemment décrite dans la littérature [228], probablement en raison de la difficulté d'adapter les techniques sol-gel basées sur l'évaporation du solvant (EISA) à des surfaces présentant une géométrie complexe induite par le tapissage d'assemblages polymériques. Néanmoins, un article relativement exhaustif d'Innocenzi et al. regroupe l'ensemble des méthodes et outils permettant à ce jour l'accès à des films minces présentant au moins deux sortes de porosités hiérarchisées [229].

L'élaboration de tels matériaux sous la forme de couches minces reste un objec-

tif important pour pouvoir utiliser leurs propriétés dans le cadre d'applications réelles [25, 132]. À ce jour, l'utilisation de méthodes électrochimiques s'est déjà révélée efficace pour la préparation de structures méso- et macroporeuses hiérarchiques. On peut notamment citer l'électroréduction de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en présence d'un tensioactif structurant dans les interstices d'assemblages de cristaux liquides, ou encore la préparation de silicium par anodisation électrochimique [230]. Cependant, le dépôt électro-assisté de silices à nanopores hiérarchiques et organisés n'a pas encore été démontré. Ainsi, ce travail se propose de montrer comment l'obtention de tels matériaux siliceux peut se faire grâce à l'extension de la méthode EASA à des surfaces tapissées de billes polymériques pré-arrangées. L'avantage d'une telle stratégie réside entre autres dans la très bonne connection physico-chimique entre le substrat et le matériau déposé (en raison d'une synthèse initiée à partir de la surface de l'électrode). Les temps de dépôts et la composition des sols ont été adaptés pour favoriser l'obtention de couches minces homogènes présentant une porosité bien définie. L'utilisation de sols hydro-alcooliques a été préférée pour sa faculté à produire des mésopores orthogonaux au substrat. Les caractéristiques morphologiques et structurales des matériaux obtenus ont pu être élucidées par des techniques usuelles basées sur la microscopie électronique et la diffraction de rayons X. Enfin, la relation structure-perméabilité a pu être étudiée par des techniques électrochimiques en comparant la perméabilité de ces matériaux avec des films mésoporeux et macroporeux afin d'évaluer l'intérêt d'une porosité hiérarchisée vis-à-vis du transport moléculaire mis en jeu au sein de tels films.

## 4.5.2 Stratégie et mode opératoire

### 4.5.2.1 Préparation des électrodes

Les billes de polystyrène ont été synthétisées par polymérisation en émulsion inverse en utilisant un protocole déjà existant [231]. En pratique, une suspension est préparée à partir des réactifs suivants : styrène (6 g), hexadécane (250 mg) et persulfate de potassium (334 mg) dans de l'eau distillée (24 mL). Celle-ci est ensuite filtrée afin d'éliminer d'éventuels agrégats et atteindre un pourcentage massique en polystyrène proche de 20 %.

Ensuite, le tapissage des électrodes d'ITO par les billes de polystyrène s'effectue par trempage ("dip-coating") dans la suspension précédemment préparée. L'humidité relative dans la chambre de dépôt est fixée à environ 20 %, et le retrait de la plaque d'ITO hors de la suspension se fait à une vitesse de  $4.8 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les électrodes obtenues peuvent ensuite être utilisées après un stockage à température ambiante d'une durée supérieure

ou égale à 24 heures.

#### **4.5.2.2 Étape d'électrogénération**

Les sols utilisés dans ce travail sont identiques à ceux utilisés dans le paragraphe 2.2. Le rapport [CTAB] / [TEOS] est fixé à 0.32, et la concentration en TEOS utilisée est proche de 170 mM. La composition exacte des sols est donc : 20 mL d'éthanol, 20 mL d'une solution aqueuse de  $\text{NaNO}_3$  0.1 M, 6.8 mmol de TEOS, 2.2 mmol de CTAB et 48  $\mu\text{mol}$  d'HCl pour que le mélange atteigne un pH proche de 3. L'électrogénération de silice mésoporeuse sur les électrodes d'ITO modifiées par les billes de polystyrène peut ensuite s'effectuer en appliquant un potentiel cathodique de -1.3 V à ces dernières après immersion dans le sol. Les temps de dépôt utilisés ici varient de 10 à 20 secondes, et sont ajustés pour remplir l'ensemble des interstices dans toute l'épaisseur de l'empilement de billes polymériques. Enfin, l'électrode est rapidement retirée de la solution et rincée à l'eau distillée.

#### **4.5.2.3 Libération de la porosité**

La température de transition vitreuse des billes de polystyrène étant proche de 120 °C, il a été choisi de consolider le squelette siliceux en stockant les films à 80 °C durant une nuit (contre 130 °C habituellement pour des films uniquement structurés par du CTAB). L'élimination du CTAB et des billes de polystyrène s'effectue ensuite par calcination des films en augmentant la température jusqu'à 550 °C à raison de 2°C/min. Cette rampe de température induit un ramollissement du polystyrène concomitant à une consolidation thermique progressive de la structure siliceuse. Les films sont ensuite maintenus à cette température pendant 4 heures afin de garantir la dégradation totale du polymère.

### **4.5.3 Caractérisations morphologiques et structurales**

#### **4.5.3.1 Texture macroporeuse**

Les billes de polystyrène qui ont servi à former les macrocavités dans les films de ce travail ont été observées par microscopie électronique à balayage (voir figure 4.14) : elles présentent un diamètre moyen de 100 nm environ. L'épaisseur de la couche de billes empilées peut être ajustée en faisant varier la concentration massique en polystyrène de la suspension et/ou en modifiant les paramètres du dépôt par trempage (humidité, vitesse de retrait). Les couches de billes utilisées présentaient une épaisseur comprise entre 600 et 1000 nm.

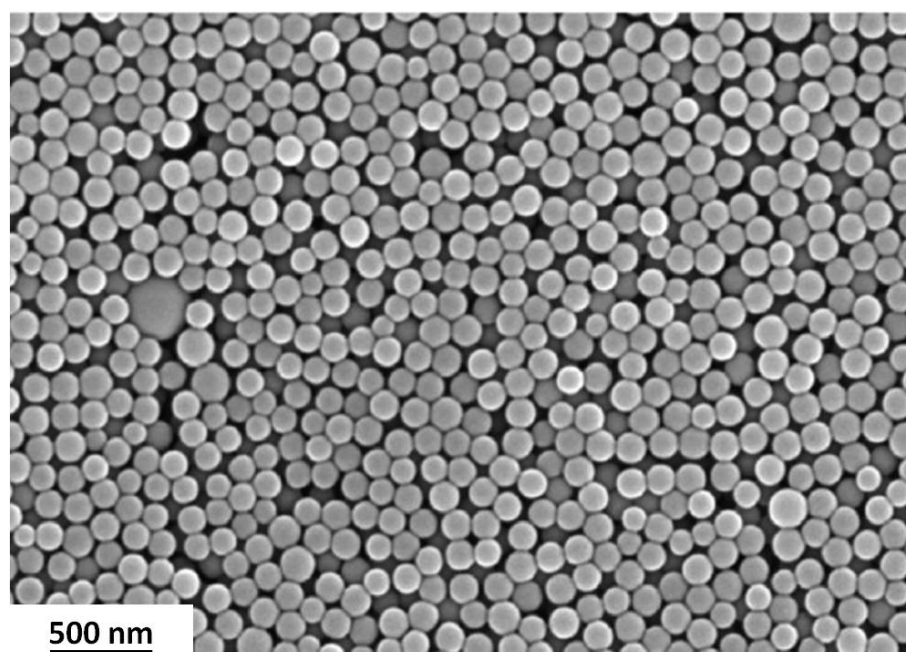


FIGURE 4.14 – Observation en microscopie électronique à balayage d'un empilement typique de billes de polystyrène avant l'étape d'électrodépôt sol-gel.

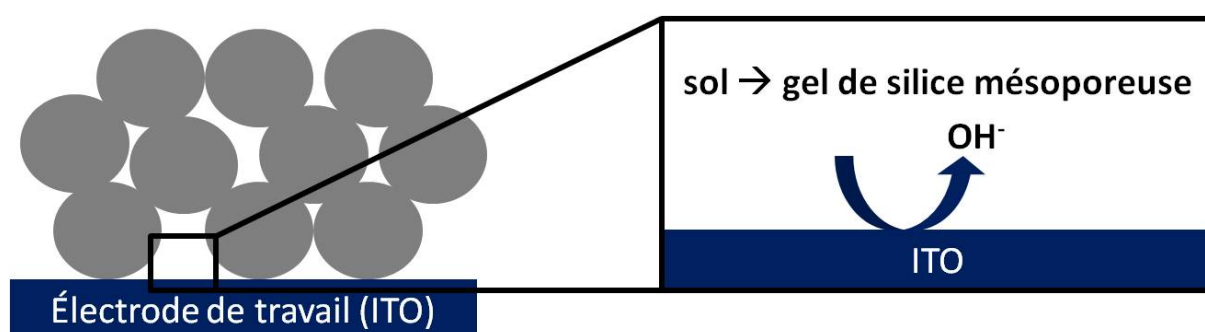


FIGURE 4.15 – Schéma de principe illustrant le concept de génération électrochimique de couches minces siliceuses méso- et macroporeuses.

L'utilisation d'électrodes modifiées par un empilement de billes de polystyrène dans le cadre d'une synthèse EASA permet alors la gélification de silice mésoporeuse à partir de la surface de l'électrode et dans les interstices de l'assemblage de nanoparticules polymériques. La figure 4.15 illustre schématiquement le principe de ce procédé de synthèse.

La figure 4.16 présente les observations (vues de dessus et en coupe) par microscopie électronique à balayage des matériaux obtenus pour différents temps de dépôt. Ces images démontrent le succès de cette méthode de synthèse et permettent d'identifier différentes étapes dans la croissance du film. Un temps de dépôt court (10 s) induit une croissance limitée de la couche mince qui rend donc difficile l'identification des macrocavités attendues en raison d'une faible quantité déposée. Cette dernière correspond

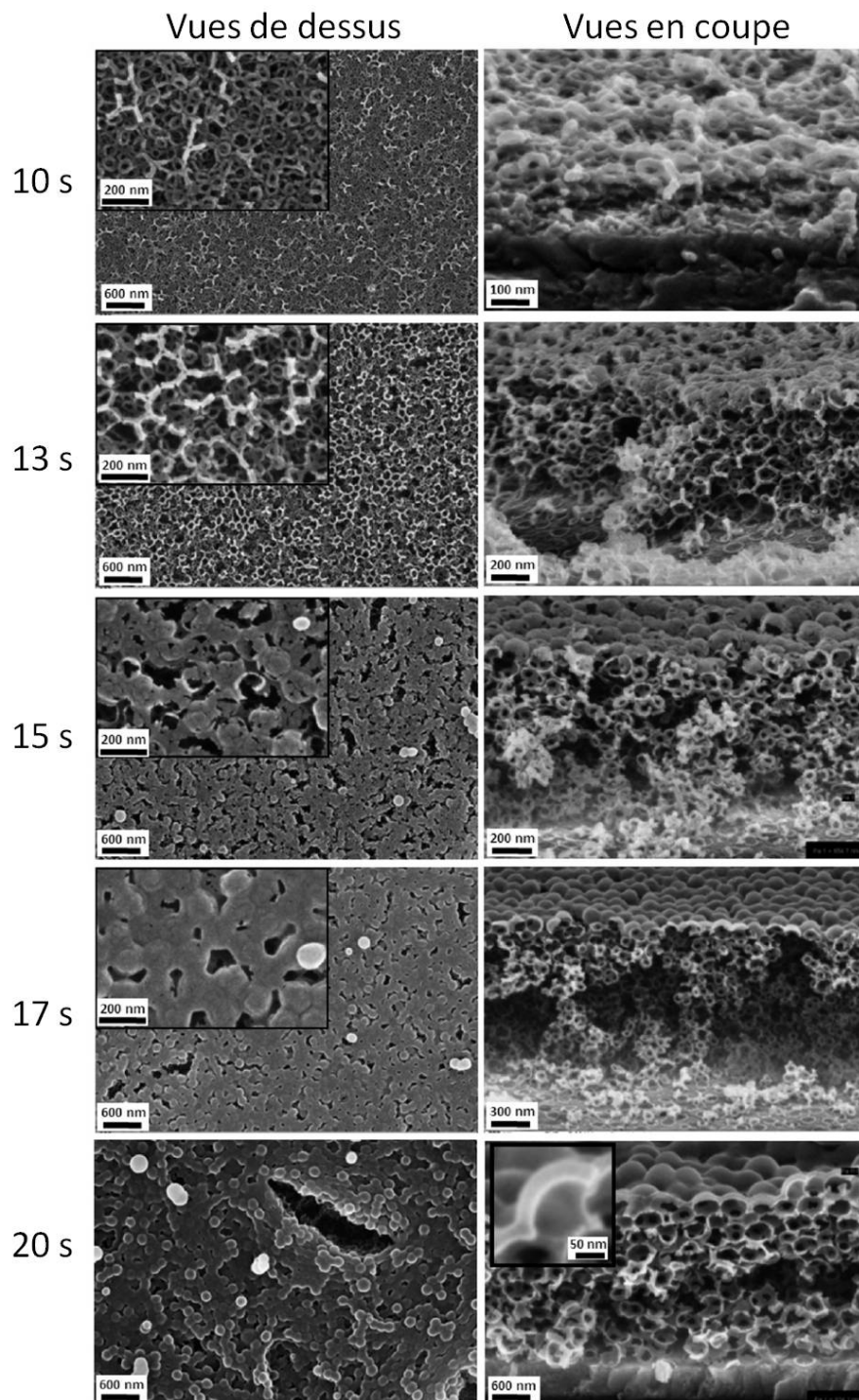


FIGURE 4.16 – Observations (vues supérieures et en coupe) en microscopie électronique à balayage de couches minces siliceuses à porosités hiérarchisées électrogénérées à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) sur des empilements de billes de polystyrène en utilisant des temps de dépôt variant de 10 à 20 secondes. Les échantillons subissent une métallisation au platine avant observation.

approximativement au remplissage des interstices sur une épaisseur de 2 ou 3 couches de billes empilées. La vue de dessus d'un film électrogénéré durant 13 secondes présente une morphologie similaire avec cependant une plus haute densité de matière. L'observation de la vue en coupe du même film révèle les cavités sphériques induites par les nanoparticules de polystyrène, et il est aussi possible d'y distinguer des interconnexions révélées par la dégradation des billes. L'augmentation du temps de dépôt à 15 secondes conduit à une densification de la matrice siliceuse et à un recouvrement complet des billes de polystyrène (avec cependant encore quelques défauts observables sur la vue de dessus). Si la durée d'électrogénération est encore accrue (17 et 20 secondes), un remplissage complet des interstices de l'empilement polymérique permet l'obtention d'un matériau dense. Parallèlement, il est possible de noter que le gel de silice continue de croître au-delà des billes. La vue en coupe du matériau obtenu après 20 secondes de dépôt montre une couche mince surplombant la partie macroporeuse du matériau. Cette dernière présente une épaisseur comprise entre 20 et 40 nm (voir l'agrandissement en encart de la vue en coupe). L'utilisation de temps de dépôt plus longs (et/ou de concentration en TEOS plus élevées) a pu montrer une contraction de la structure macroporeuse interne au film, induisant alors l'apparition de craquelures et d'une distortion notable des macropores (aussi décelable à 20 secondes de dépôt).

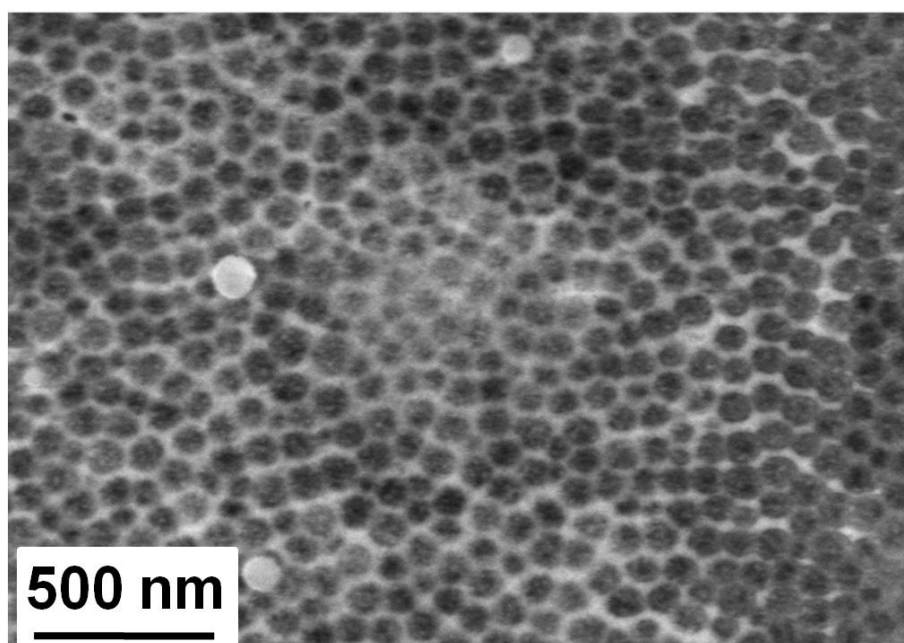


FIGURE 4.17 – Observation en microscopie électronique à balayage d'une couche mince siliceuse à porosités hiérarchisées électrogénérée à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) sur un empilement de billes de polystyrène en utilisant un temps de dépôt de 13 secondes. Cet échantillon est observé tel quel sans métallisation préalable au platine.

Il est important de noter que les images présentées à la figure 4.16 ont été obtenues après une métallisation des échantillons (étape nécessaire pour accéder à des images bien résolues). Afin de contrôler l'effet de ce traitement sur l'apparence réelle des structures macroporeuses, une observation d'un échantillon (dépôt de 13 s) a été réalisée sans métallisation préalable. Malgré une moins bonne résolution, l'observation de cet échantillon confirme sans ambiguïtés la possibilité d'électrogénérer des films uniformes de silice macroporeuse présentant une structure dite "d'opale inverse".

#### 4.5.3.2 Texture mésoporeuse

Le caractère mésoporeux des dépôts obtenus a pu être démontré avec succès par microscopie électronique à transmission. La figure 4.18 présente une sélection d'images montrant des détails de la structure nanométrique pour des films obtenus avec des temps de synthèse courts (A1 et A2) et longs (B1 et B2).

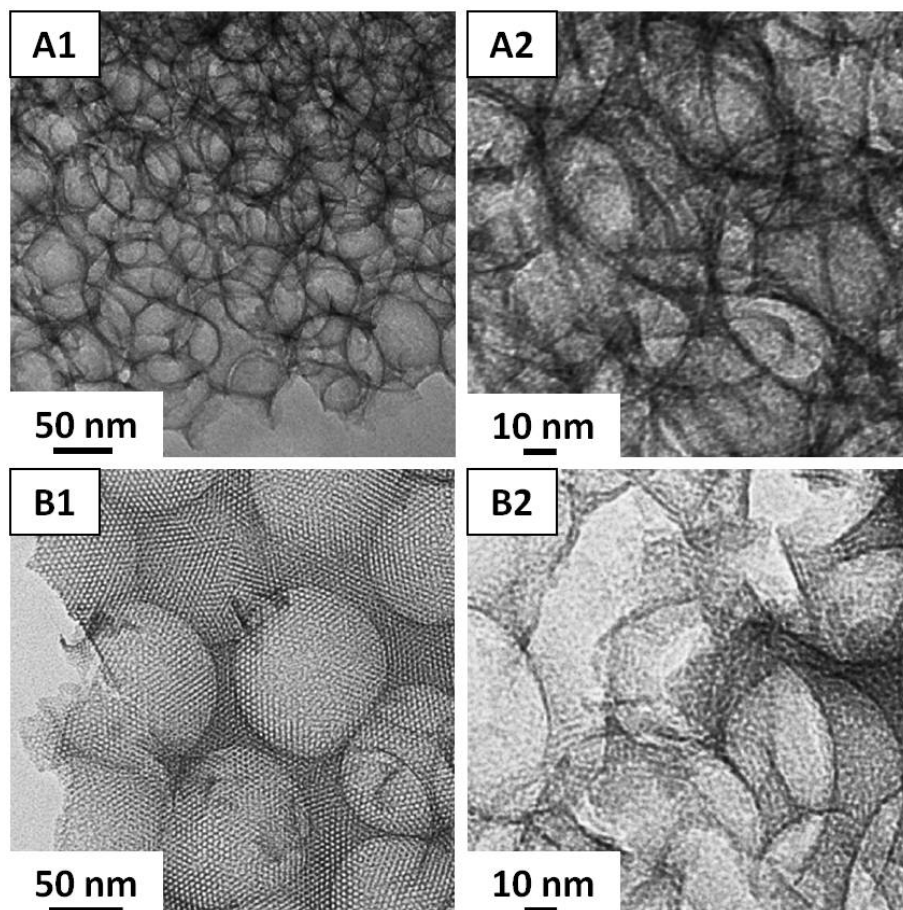


FIGURE 4.18 – Observations par microscopie électronique à transmission de fragments issus de couches minces siliceuses à porosités hiérarchisées électrogénérées à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) sur un empilement de billes de polystyrène en utilisant un temps de dépôt de 13 (A1 et A2) ou 17 (B1 et B2) secondes.



Une durée d'électrogénération courte (13 s) induit la formation de murs siliceux relativement fins entre les macrocavités (images A1 et A2 de la figure 4.18). Ces dernières ont par ailleurs une taille très proche de celle des billes utilisées pour les former (diamètre voisin de 100 nm). L'image B1 présente la vue de dessus d'un échantillon déposé pendant 17 secondes et révèle une mésostructure de type hexagonal 2D associée aux macropores. L'observation du même dépôt plus à l'intérieur de la couche macroporeuse révèle aussi des mésopores (image B2), avec cependant une moins bonne organisation apparente de ces derniers. Ces résultats suggèrent donc que la couche mince décelée à la partie supérieure de l'échantillon est constituée de mésopores assemblés de façon régulière et perpendiculaire au plan formé par le dépôt. Ceci est confirmé par l'observation de la tranche de ce film mince (voir figure 4.19). Le fait d'observer la présence de pores "verticalement" alignés au dessus de l'empilement macroporeux est tout à fait remarquable et implique que l'auto-assemblage silice-CTAB s'effectue sur l'empilement de billes de polystyrène (à une distance de 600 à 1000 nm de la surface de l'électrode) de la même manière que ce que l'on peut obtenir directement à la surface d'une électrode plane [2, 3, 6].

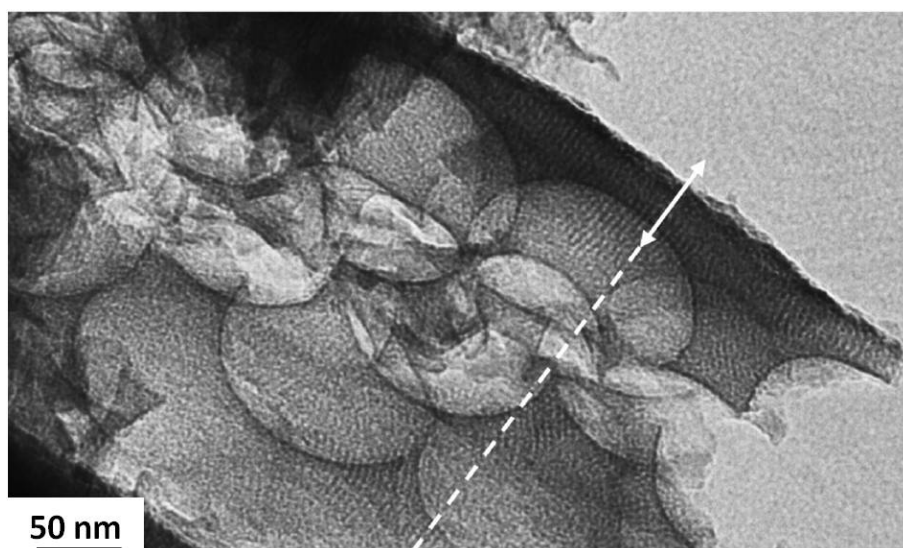


FIGURE 4.19 – Observation par microscopie électronique à transmission de la tranche d'un fragment issu d'une couche mince siliceuse à porosités hiérarchisées électrogénérée à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) sur un empilement de billes de polystyrène en utilisant un temps de dépôt de 20 secondes.

Malgré une faible quantité de matière, l'organisation orthogonale au substrat de la couche mince surplombant la partie méso- et macroporeuse du dépôt a pu être confirmée par diffraction de rayons X sous incidence rasante. Le cliché correspondant est présenté à la figure 4.20 et révèle les tâches équatoriales caractéristiques de ce type de mésostructure "verticalement" orientée. Malgré leur faible intensité, elles apportent la confirmation que cette fine couche est structurée de manière cohérente sur une large surface (l'obtention de

ce résultat n'est possible que pour des temps de dépôts longs). Pour élucider l'orientation du réseau mésoporeux interconnectant les macropores, des échantillons correspondant à des temps de dépôt plus courts ont été analysés par diffraction de rayons X en mode "Bragg-Brentano" et sous incidence rasante. Dans les deux cas, aucun signal de diffraction n'a pu être décelé en raison d'une trop faible quantité de matière apportée par les murs de silice entourant les macropores et/ou d'un manque de cohérence dans la diffraction induite par ces domaines organisés de très petite taille. Néanmoins, au vu de la figure 4.19, l'hypothèse d'une orientation perpendiculaire au substrat pour l'ensemble des mésopores du dépôt est tout à fait plausible. Dans un tel cas l'absence de signal DRX en mode "Bragg-Brentano" s'expliquerait alors par l'absence de réflexions spéculaires de Bragg induite par l'orientation globalement "verticale" du réseau mésoporeux.

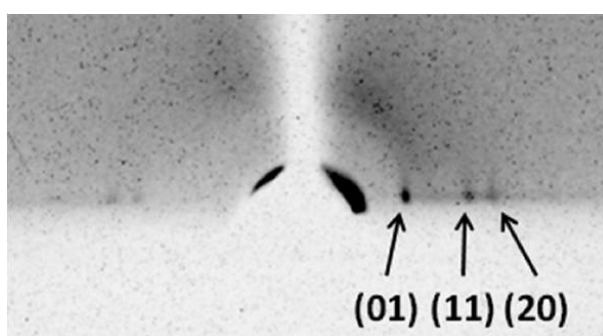


FIGURE 4.20 – Cliché de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenu pour une couche mince siliceuse à porosités hiérarchisées électrogénérée à partir d'un sol hydroalcoolique dilué (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) sur un empilement de billes de polystyrène en utilisant un temps de dépôt de 16 secondes

D'une manière générale, la surface spécifique et le volume poreux correspondant aux macropores pourraient être déterminés par porosimétrie au mercure. Cette technique nécessite au moins 150 mg de matériau à analyser pour obtenir un résultat fiable, et n'a donc pas pu être utilisée pour ces matériaux. Néanmoins, l'adsorption de Krypton à 77 K peut être réalisée avec de plus petites quantités de matière et a pu être effectuée sur un échantillon correspondant à 13 secondes d'électrogénération. Cette mesure permet de caractériser la surface spécifique de la partie mésoporeuse du matériau à l'aide de la théorie BET ("Brunauer-Emmett-Teller"). En accord avec la procédure standard, le calcul a pu être réalisé en utilisant les paramètres suivants pour le Krypton : une pression de saturation  $p^0$  de 2.6 Torr et une section d'encombrement de surface de  $20.5 \text{ \AA}^2$  [232]. Le graphique BET a été réalisé dans la région linéaire  $0.05 \leq p/p^0 \leq 0.22$  et a permis de définir une surface spécifique de  $61 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour ce matériau.

Les observations relatives à la morphologie et à la structure de ces matériaux permettent d'envisager quatre étapes dans le mécanisme de gélification à l'intérieur de

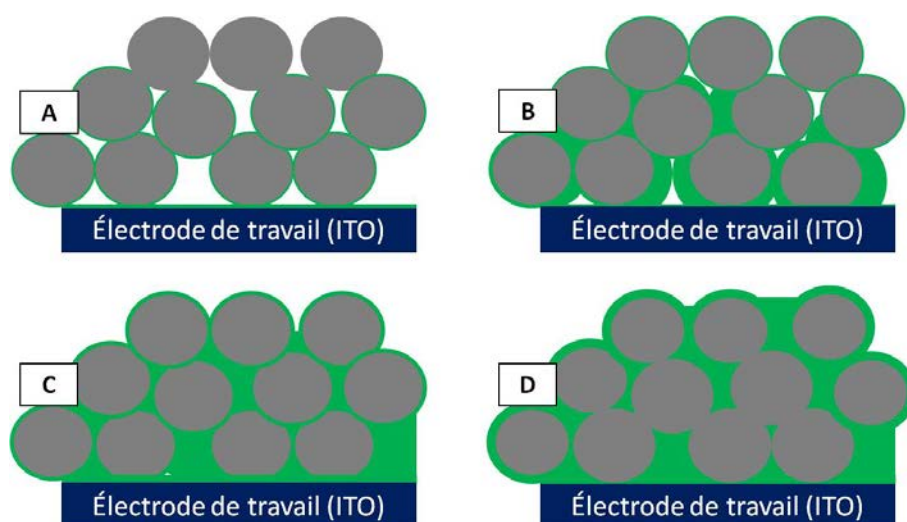


FIGURE 4.21 – Présentation schématique des étapes observées lors de l'électrodépôt de silice mésoporeuse sur un empilement de billes de polystyrène : formation d'une couche mince sur l'électrode et les premières billes (A), recouvrement de toutes les billes de l'empilement (B), densification de la matrice siliceuse (C) et croissance d'une couche mince au-dessus de l'empilement de billes (D).

l'empilement de billes de polystyrène. Ces dernières sont schématisées à la figure 4.21. Durant les premières secondes de croissance du dépôt, une fine couche de silice est formée à la surface de l'électrode et des billes les plus proches de l'électrode (A). Ce comportement a déjà été décrit dans le cas de l'électrodépôt de  $\text{TiO}_2$  [233] et corrobore bien l'idée d'une polycondensation plus rapide des précurseurs inorganiques sur une surface solide par rapport à une gélification dans le volume de la solution pour des sols homogènes [234]. L'accroissement du temps de dépôt permet de recouvrir l'ensemble des billes de polystyrène (B). Ensuite, le dépôt continue et favorise un meilleur remplissage des volumes libres entre les billes (C). Enfin, une fois que tous les interstices sont pleins et que la structure macroporeuse est formée, de la silice continue à se déposer à partir de la surface préexistante du dépôt et induit la formation d'une couche mince supérieure (D). Comme spécifié précédemment, cette dernière présente des mésopores bien organisés et alignés perpendiculairement au substrat.

#### 4.5.4 Étude des processus diffusionnels au sein des films : comparaison des systèmes mésoporeux, macro-mésoporeux et macroporeux

Les méthodes électrochimiques ne sont pas seulement adaptées à la synthèse de couches minces, elles se révèlent aussi particulièrement pratiques pour caractériser

les processus de transport de matière mis en jeu au sein de tels matériaux. L'analyse de la perméabilité par des méthodes électro-analytiques a déjà été démontré pour des couches minces de silice mésoporeuse présentant des mésostructures et des compositions variées [6, 71, 109].

#### 4.5.4.1 Comparaison qualitative par voltampérométrie cyclique

La technique de voltampérométrie cyclique est particulièrement adaptée pour une caractérisation qualitative simple de la perméabilité de couches minces déposées sur une électrode. Ici, des films (électrogénérés durant 13 secondes) ont été analysés après extraction du tensioactif et du polystyrène à l'aide de deux sondes redox différentes :  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  et  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Les mesures ont été réalisées dans une solution d'hydrogènoptalate de potassium 0.05 M à un pH de 4.1 dans le but d'éviter une dissolution de la silice durant l'analyse [235]. La concentration de chaque sonde est fixée à 1 mM, et la réponse électrochimique pour un film macro- et mésoporeux peut être comparée aux signaux obtenus pour une électrode nue et pour un film uniquement mésoporeux (préparé avec du CTAB par le procédé EASA en l'absence de billes de polystyrène). Les voltampérogrammes obtenus sont présentés à la figure 4.22.

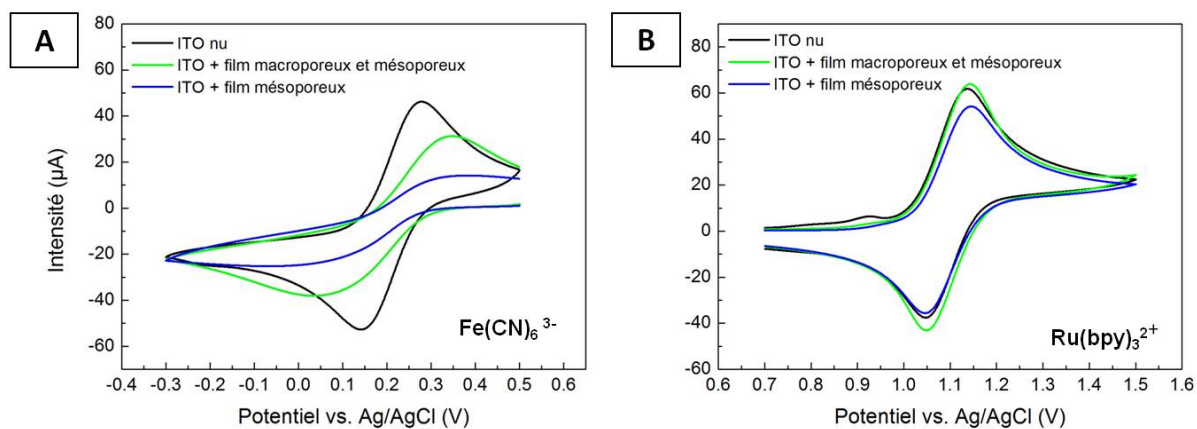


FIGURE 4.22 – Voltampérogrammes ( $2^{\text{nd}}$  cycle, 20 mV/s) obtenus après extraction du tensioactif et du polymère pour des électrodes d'ITO modifiées par des couches minces siliceuses : une macroporeuse, une mésoporeuse ainsi qu'une méso- et macroporeuse. Les matériaux sont obtenus à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) en utilisant un temps de dépôt de 13 secondes. Les milieux de mesure consistent en des solutions de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (A) et de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (B) 1 mM tamponnées à pH 4.1 (hydrogènoptalate 0.05 M).

Les résultats obtenus pour la sonde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  montrent que les films de silice induisent une limitation de la réduction de la sonde. En effet, on peut noter des pics de

courant d'intensités plus faibles que ceux obtenus sur une électrode nue. L'écart entre les potentiels de pics tend aussi à augmenter. Ces limitations résultent d'une augmentation de la résistance au transport de matière et sont aussi accentuées par les répulsions électrostatiques qui s'établissent entre les surfaces siliceuses négativement chargées et les molécules sonde [235]. La comparaison du film à porosité bimodale avec le film mésoporeux est intéressante car elle permet de mettre en avant la meilleure perméabilité du film à porosités hiérarchisées. Ceci suggère que la présence de macropores interconnectés augmente nettement l'accès de la sonde à la surface de l'électrode sous-jacente. La sonde  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  n'induit pas des réponses électrochimiques aussi différentes : les voltampérogrammes obtenus sont quasiment confondus. En effet, la résistance au transport moléculaire normalement induite par les différences structurales des deux films analysés est probablement masquée par une accumulation de la sonde au sein des films, ceci étant provoqué par l'attraction électrostatique mise en jeu entre cette dernière et les groupements silanolate portées par les murs siliceux [2, 71]. Néanmoins, la légère augmentation de l'intensité du courant pour le film à porosité bimodale (en comparaison avec le film mésoporeux) semble indiquer une meilleure préconcentration de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  dans le matériau méso- et macroporeux.

#### 4.5.4.2 Comparaison quantitative par ampérométrie en mode hydrodynamique

Les méthodes électrochimiques en régime de diffusion stationnaire permettent l'accès à la caractérisation quantitative du transport de matière à une surface d'électrode. C'est le cas de l'ampérométrie hydrodynamique à flux orthogonal ("wall-jet electrochemistry"), une technique développée pour caractériser la perméabilité de couches minces déposées sur une électrode plane [128]. Cette méthode a notamment déjà pu être appliquée avec succès à la mesure de la perméabilité de couches minces de silice mésoporeuses [6, 71, 109]. Le principe d'une telle mesure repose sur l'oxydation ou la réduction électrochimique d'une sonde électro-active capable de diffuser au sein de la couche mince à caractériser dans des conditions de convection contrôlées. Ceci permet de déterminer la constante cinétique apparente de transfert d'électron ( $k_{app}$ ) de la sonde utilisée, et devrait ici aider à évaluer l'intérêt d'interconnecter des macropores par des mésopores sur l'efficacité du transport moléculaire. Pour ce faire, on se propose de comparer la diffusion de la sonde  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  au sein de films minces siliceux présentant différents types de porosité : le film à porosité bimodale méso-et macroporeux développé dans cette étude, un film uniquement mésoporeux présentant des pores orthogonaux au substrat et un film uniquement macroporeux (préparé sans tensioactif). À titre informatif et de comparai-

son, ce dernier a été analysé par microscopie électronique à balayage (voir figure 4.23). Les résultats expérimentaux sont présentés à la figure 5.1, et les constantes cinétiques apparentes qui en sont déduites sont présentées dans le tableau 4.2.

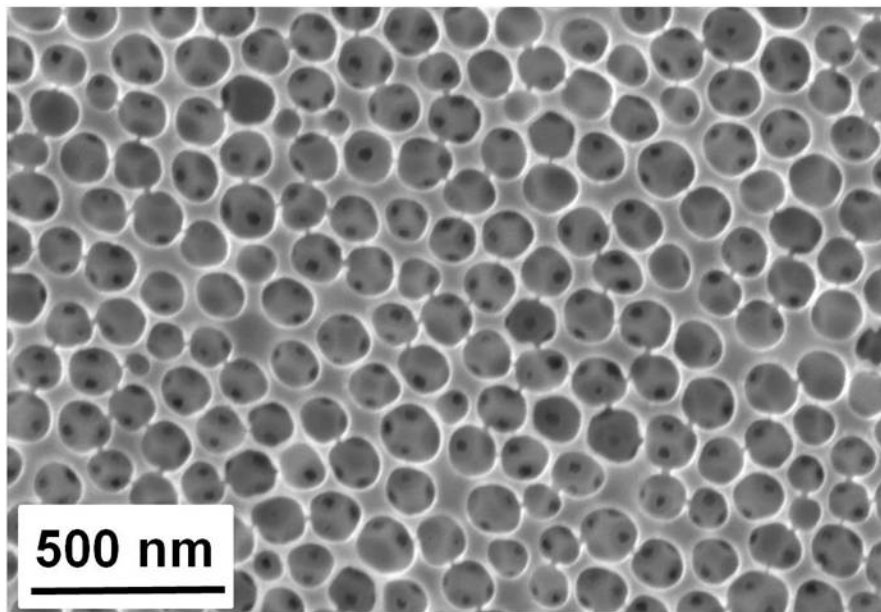


FIGURE 4.23 – Observation en microscopie électronique à balayage d'une couche mince siliceuse macroporeuse préparée à partir d'un sol sans tensioactif.

Ces résultats montrent clairement que les différents films analysés permettent tous un accès de la sonde  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  à l'électrode d'ITO. Cependant la constante cinétique apparente du transfert d'électron dépend fortement de la nature structurale de la porosité du film recouvrant l'électrode. La valeur obtenue pour un film méso- et macroporeux ( $3.8 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ ) est bien supérieure à celle obtenue pour le film mésoporeux ( $1.4 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ ), cette dernière étant proche de celle déterminée pour le film uniquement macroporeux ( $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ ). La meilleure efficacité du transport moléculaire pour le film à porosité bimodale est certainement due à l'interconnection des macropores qui est permise par la présence de mésopores dans la matrice siliceuse (par comparaison avec le film macroporeux dont les murs siliceux sont uniquement microporeux).

En faisant l'hypothèse que les films se comportent comme une membrane vis-à-vis de la diffusion de réactifs extérieurs, il est possible d'extraire le coefficient de diffusion apparent ( $PD_f$ ) à partir de la constante cinétique apparente de transfert d'électron selon l'équation 4.1, où  $P$ ,  $D_f$ , et  $d$  représentent respectivement le coefficient de partition de la sonde entre le film et la solution, le coefficient de diffusion apparent de la sonde dans le film ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) et l'épaisseur du film (cm).

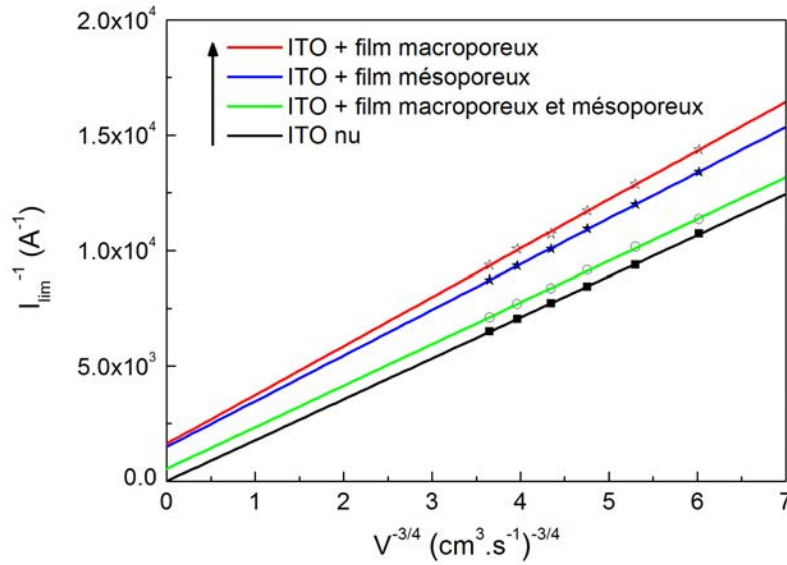


FIGURE 4.24 – Droites  $1/I_{lim} = f(V^{-3/4})$  obtenues par chronoampérométrie dans des conditions hydrodynamiques après extraction du tensioactif et du polymère pour des électrodes d'ITO modifiées par des couches minces siliceuses : une macroporeuse, une mésoporeuse ainsi qu'une méso- et macroporeuse. Les mesures sont réalisées dans une solution de  $Ru(bpy)_3^{2+}$  1 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogénophthalate 0.05 M) et l'électrode est polarisée à + 1.3 V. Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques dilués (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) en utilisant un temps de dépôt de 13 secondes. La couche mince uniquement macroporeuse est préparée sans tensioactif.

échantillon	macro-meso	meso	macro
$k_{app}$ (cm.s <sup>-1</sup> )	$3.8 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-2}$
$PD_f$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$2 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-8}$	$7 \times 10^{-7}$
$d$ (nm)	$\approx 600$	$\approx 30$	$\approx 600$

TABLE 4.2 – Épaisseurs, constantes cinétiques apparentes du transfert d'électron et coefficients de diffusion de la sonde  $Ru(bpy)_3^{2+}$  (évaluées par ampérométrie hydrodynamique à flux orthogonal) correspondant à des électrodes d'ITO modifiées par des couches minces siliceuses : une macroporeuse, une mésoporeuse ainsi qu'une méso- et macroporeuse.

$$k_{app} = \frac{PD_f}{d} \quad (4.1)$$

Ainsi, la perméabilité du film à porosité bimodale a pu être évaluée à environ  $2 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Cette valeur est significativement plus élevée que celle obtenue pour un film uniquement mésoporeux préparé avec le même temps de dépôt ( $4 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), et est très proche du coefficient de diffusion de la sonde en solution aqueuse ( $2.6 \times 10^{-8}$

$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ). Ceci démontre donc que les films à porosités hiérarchisées développés dans ce travail présentent une nature structurale à même d'améliorer le transport moléculaire, dans le sens où les limitations au transport de matière sont bien plus faibles que celles mises en jeu dans un film uniquement mésoporeux (en dépit de l'orientation idéale et verticale des mésopores).

### **4.5.5 Conclusions**

Pour résumer, cette étude montre pour la première fois comment des couches minces siliceuses à la fois méso- et macroporeuses peuvent être synthétisées sur des électrodes par le procédé EASA. L'utilisation d'un empilement de billes polymériques permet la formation de macrocavités, alors que la présence de tensioactif dans le milieu de synthèse assure la formation d'une porosité mésoscopique. Le remplissage des interstices de l'empilement colloïdal dépend très fortement du temps d'électrodépôt (et intrinsèquement de la concentration en précurseurs inorganiques dans le sol). Une faible durée d'électrogénération conduit seulement au dépôt d'une fine couche de silice à la surface des billes de polystyrène. L'accroissement du temps de dépôt permet un remplissage complet de l'assemblage polymérique suivi de la formation d'une fine couche de silice présentant des mésopores alignés régulièrement et perpendiculairement au substrat au sommet de ce dernier. Ce matériau à porosité bimodale et hiérarchique est hautement perméable à des réactifs extérieurs, et est donc très prometteur pour d'éventuelles applications nécessitant une efficacité accrue dans les processus de transport moléculaire mis en jeu aux interfaces solide-film-liquide. Enfin, et d'une manière plus générale, ce travail ouvre d'intéressantes perspectives dans le domaine de l'électrogénération de matériaux sol-gel et plus particulièrement dans le contrôle fin de leurs structures, porosités et réactivités.

## **4.6 Résumé**

Ce chapitre décrit l'étude de différentes approches visant à électrogénérer des films minces mésoporeux à base de silice présentant une porosité supérieure à celle classiquement obtenue par une structuration dirigée par le CTAB.

La gélification induite en milieu basique par le procédé EASA est compatible avec l'utilisation de tensioactifs alkylammonium de tailles variées. Cependant la gamme de tailles de pores accessible est, entre autres, limitée par l'offre commerciale de ce type d'amphiphiles. Il convient aussi de noter que les traitements post-synthèse utilisables



pour des particules ne semblent pas être indiqués pour ce type de couches minces. Par contre, les micelles de CTAB destinées à structurer le film peuvent être agrandies en utilisant un agent gonflant hydrophobe dans un sol sans co-solvant ajouté. L'agent gonflant utilisé se doit de ne posséder aucune propriété acido-basique, sous peine de perturber le mécanisme d'auto-assemblage entre les ions silanolate et les groupements ammonium. Ainsi, l'obtention de pores plus larges est possible mais l'obtention conjointe d'une mésostructure orientée de qualité reste difficile. L'extension de ce type de synthèse à l'utilisation de tensioactifs non-ioniques est aussi démontrée. Ceci implique de préparer des sols aqueux en présence d'un tampon acido-basique dont le rôle est de limiter le pH de gélification à une valeur proche de 4-4.5. Même si l'obtention de matériaux structurés par des micelles mixtes à base de tensioactifs cationiques et non-ioniques n'est pas démontrée, des travaux complémentaires basés sur l'étude de l'effet d'anions sur la co-micellisation et l'adsorption de ce type de micelles mériteraient d'être menés dans le futur. Enfin, le procédé EASA se révèle être suffisamment souple pour être appliqué à des surfaces présentant des géométries complexes. En effet, en réalisant l'électrodépôt dans les interstices d'un empilement de billes de polystyrène, il est possible d'obtenir des films minces présentant un réseau macroporeux interconnecté par des mésopores. Cette solution permet de considérablement augmenter le volume poreux du film obtenu et d'améliorer l'efficacité du transport moléculaire pouvant être mis en jeu au travers de ce dernier.

Le chapitre suivant se déconnecte un peu de ces problématiques pour se concentrer sur le transfert de l'électrodépôt de films sol-gel à l'échelle micrométrique en utilisant un microscope électrochimique à balayage (déjà utilisé pour des caractérisations électro-analytiques aux paragraphes 2.6.2.2 et 4.2.4) en tant que moyen de synthèse .



---

# Chapitre 5

## Localisation micrométrique du processus d'électrodépôt par l'utilisation d'un microscope électrochimique

---

### 5.1 Introduction

Les laboratoires d'analyse sur puce, la micro-électronique et la photonique étant des domaines où les films minces mésostructurés sont particulièrement fertiles en applications, le développement de méthodes pour disposer de ces matériaux à l'échelle micrométrique (voire nanométrique) s'est vite imposée pour permettre l'exploitation pratique de leurs propriétés. Un article d'Innocenzi et al. passe en revue les techniques de micro- et nanofabrication permettant l'obtention de cette famille de matériaux sous la forme de films de taille contrôlée à l'échelle locale [236]. La faisabilité de ces techniques est souvent démontrée par l'élaboration contrôlée de motifs et/ou de réseaux

de dépôts micro- ou nanométriques ("patterning"). La plupart du temps, les approches développées sont basées sur des extensions des méthodes déjà établies pour l'obtention de films minces continus à l'échelle macrométrique. Les matériaux sol-gel bénéficiant déjà d'un grand nombre de méthodes de fabrication existantes pour leur obtention dans de grandes dimensions, il en est de même en ce qui concerne leur micro-élaboration. Ainsi, outre des techniques de lithographie plus ou moins conventionnelles, beaucoup d'autres approches ont été développées et étudiées [236]. La liste suivante permet de donner un aperçu de la grande variété des outils déjà existants : réalisation de dépôts localisés à l'aide d'un rayonnement ultraviolet [237, 238], synthèse de dépôts en série par le procédé EISA dirigé par un "stylo" micrométrique [239] ou par une pointe AFM utilisée comme un pinceau ("dip-pen nanolithography") [240], élaboration de réseaux de dépôts spatialement contrôlés sur des surfaces préalablement structurées par des monocouches auto-assemblées [241, 242]. On peut aussi citer des méthodes basées sur la lithographie assistée par un faisceau d'électrons [243, 244], un procédé d'impression par jet d'encre [245], ou encore la réplique de moules micrométriques, de surfaces microstructurées ou de motifs à base de copolymères [246–248]. Même si ces stratégies de fabrication se révèlent efficaces pour la production de films minces mésostructurés à l'échelle locale, il convient néanmoins de noter que ces dernières sont restreintes à un usage sur des surfaces planes (hormis la méthode d'écriture localisée basée sur l'utilisation d'un aérosol [249]). De plus, le contrôle des caractéristiques de ces matériaux miniatures (composition, structure, porosité, orientation des mésopores) reste un défi de taille, car il nécessite un contrôle fin de leur structuration interne compatible avec leur mise en forme externe (morphologie, épaisseur, taille). C'est pourquoi l'éventail de techniques à même d'élaborer ce type de matériaux doit continuer à être élargi. En effet, ce domaine d'investigation est encore jeune, et de nouvelles techniques doivent continuer à être développées et testées afin d'aboutir à une meilleure maîtrise des propriétés physico-chimiques de ces films minces mésostructurés tout en contrôlant leur mise en forme (échelle micrométrique puis nanométrique) et en allégeant les conditions d'élaboration (recherche de méthodes souples et légères) [236].

Ce chapitre présente une étude visant à étendre le procédé d'auto-assemblage électro-assisté à l'échelle micrométrique. Ceci est rendu possible par l'utilisation d'un microscope électrochimique à balayage. En effet, l'électrodépôt sol-gel peut être spatialement confiné grâce à l'utilisation d'ultramicroélectrodes (UMEs). La faisabilité d'une telle approche est ici démontrée, et deux modes de dépôts conduisant à des matériaux de structures différentes sont étudiés et optimisés. Bien que le procédé EASA commence à être bien étudié et maîtrisé [2, 3, 6, 7], il convient tout de même de noter que la mise

en forme de matériaux mésostructurés à l'échelle locale par cette technique constitue un concept totalement nouveau [8] dont les tenants et aboutissants sont ici présentés.

La microscopie électrochimique à balayage (SECM) est aujourd'hui largement reconnue comme un outil souple et puissant lorsqu'elle est appliquée à la modification de surfaces. En effet, cette technique présente des aptitudes et une certaine efficacité d'utilisation pour le micro-usinage (micromachinage) électrochimique ou pour la réalisation de réseaux de dépôts micrométriques et/ou nanométriques [250–252]. Lorsqu'un microscope SECM est utilisé comme appareil de synthèse, le contrôle spatial du dépôt peut être atteint en tirant avantage des propriétés particulières d'une UME (taille variant de quelques dizaines de nm à quelques  $\mu\text{m}$ ). Les réactions de transfert d'électron peuvent être confinées sur une très petite surface en approchant l'UME au voisinage d'un support. Ainsi, la modification locale de surfaces par l'intermédiaire de réactifs électrochimiquement générés a pu notamment être exploitée pour la gravure électrochimique de métaux [253], la lithographie par oxydation électrochimique [254], la microstructuration de surfaces par des molécules organiques ou biologiques [255]. On peut aussi citer la possibilité de réaliser des électrodépôts localisés de haute résolution pour une large gamme de matériaux : métaux [256–258], polymères conducteurs [259, 260], molécules organiques ou biologiques [261, 262], dérivés organo-métalliques [263], matériaux inorganiques [264–266]...

La modification de surfaces par un procédé d'électrodépôt sol-gel utilisant un microscope SECM a aussi été décrite en parallèle à nos travaux dans le cas de matériaux à base de silice [267]. Cependant, cette méthode n'a pas été appliquée à la réalisation de réseaux de dépôts mésostructurés. La production de telles structures constitue l'objectif principal des développements décrits dans la suite de ce chapitre.

## 5.2 Généralités et description de l'appareillage SECM

La génération de dépôts micrométriques de silice incorporant du CTAB peut être réalisée à l'aide d'un microscope SECM intégrant un dispositif de positionnement non-électrochimique de l'UME. Cette méthode est basée sur le positionnement précis de l'UME au voisinage d'un support solide immergé dans un sol contenant des molécules de tensioactif et des oligomères silylés. La pointe électrochimique est ensuite utilisée en tant que "stylo" micrométrique pour spatialement diriger la polycondensation sol-gel. Cette étape peut être réalisée de deux manières différentes : l'UME peut servir d'électrode de

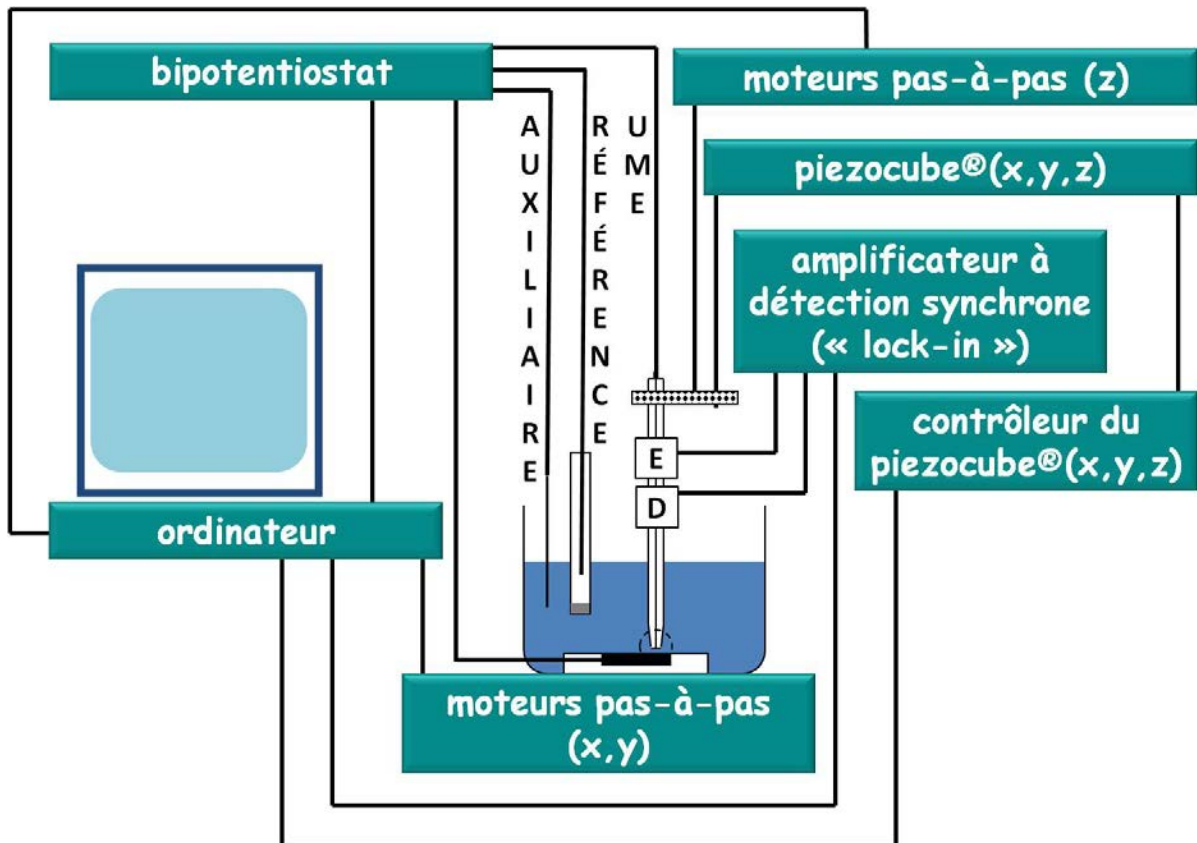


FIGURE 5.1 – Représentation schématique du microscope SECM utilisé pour électrogénérer des films microscopiques de silice (amorphe ou mésoporeuse).

travail (génération de la silice par l'UME - mode de dépôt N°1) ou de contre-électrode (génération de la silice par le substrat - mode de dépôt N°2). Les principes de ces deux modes sont détaillés aux figures 5.3 et 5.15 dans les sections 5.3.1 et 5.4.1. Dans les deux cas, la transition sol-gel est induite par une modification locale du pH qui est électrochimiquement provoquée entre le substrat et l'UME. Le mode 1 implique une formation du catalyseur de condensation à partir de l'UME, et le mode 2 permet la formation de microdépôts à partir d'un support conducteur capable d'être polarisé pour initier la formation d'ions hydroxyde. Dans ce dernier cas, l'UME permet de confiner les lignes de courant sur une petite partie du support, créant ainsi une "électrode de travail" locale et temporaire. Ce concept de microfabrication est nouveau et stratégiquement différent des autres approches lithographiques (celles basées sur des méthodes d'évaporation du solvant ou des traitements post-synthèse) en raison du fait que le mécanisme de construction du squelette minéral autour d'assemblages micellaires peut ici être gouverné par une polycondensation sol-gel sous contrôle de potentiel. Cette approche ouvre ainsi de nouvelles opportunités pour produire des réseaux de films mésoporeux à l'échelle locale, comme le prouve la fabrication de microdisques de silice mésostructurée à porosité "idéa-

lement" orientée par le mode N°2 (synthèse décrite dans la deuxième partie de ce chapitre).

La figure 5.1 présente un schéma de l'appareillage du microscope SECM. Ce dernier utilise une cellule électrochimique à trois électrodes reliée à un bipotentiostat. L'UME peut être utilisée comme électrode de travail ou comme contre-électrode. Cette dernière est couplée à un moteur pas-à-pas pour la positionner dans l'axe vertical  $z$ . Le support où se fait le dépôt est inclus dans la cellule électrochimique et peut être déplacé dans le plan horizontal  $xy$  par deux autres moteurs pas-à-pas. Le positionnement de l'UME peut encore être affiné en utilisant un cube de piézo-électriques permettant une plus haute résolution de placement (précision voisine de quelques nanomètres). Un ordinateur permet de contrôler tous ces éléments (bipotentiostat, moteurs, piézo-électriques) grâce à un logiciel d'acquisition permettant de fixer et mesurer le courant, le potentiel et les coordonnées spatiales de l'UME et du support.

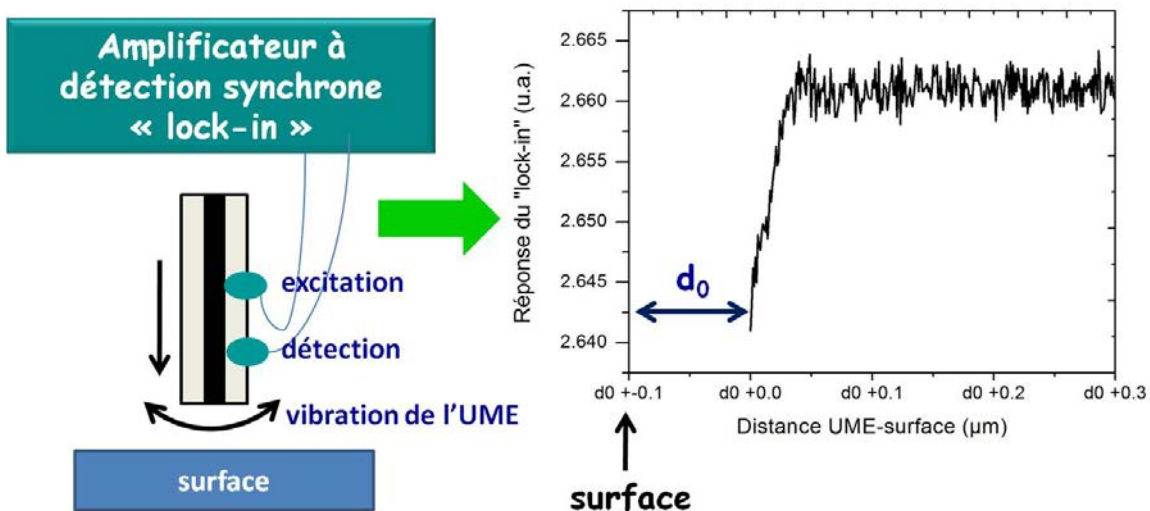


FIGURE 5.2 – Représentation schématique du système de contrôle des forces de cisaillement utilisé pour ajuster la distance UME-support et illustration de l'utilisation de ce système par une courbe d'approche typiquement obtenue pour une UME de platine de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Ce montage est complété d'un système de détection de la surface du support à modifier. Il est basé sur une détection non optique des forces de cisaillement. Cette détection repose sur l'utilisation de deux céramiques piézo-électriques permettant de faire vibrer la pointe électrochimique à une fréquence donnée et de mesurer les variations de fréquence pouvant être induites par la présence d'une surface au voisinage de l'UME. L'application et la mesure simultanée de la fréquence de vibration est rendue possible par l'utilisation d'un amplificateur à détection synchrone. La figure 5.2 présente schématiquement

ment le fonctionnement de ce système non-électrochimique de localisation du support. L'approche de l'UME au voisinage de la surface du support induit une variation nette de la fréquence de vibration de la pointe électrochimique. La réponse du "lock-in" varie aussi brutalement et permet alors d'arrêter l'UME tout près de la surface : à une distance  $d_0$  souvent égale à quelques micromètres. Cette distance est d'autant plus faible que la surface de l'UME est petite. Elle peut ensuite être aisément déterminée en réalisant des courbes d'approche électrochimique sur des substrats variés (or et verre par exemple) en utilisant la même UME. Ces courbes expérimentales peuvent ensuite être ajustées à des courbes simulées par un modèle adéquat (Cornut, Lefrou et al.), ceci permettant ensuite de déterminer  $d_0$  à partir de caractéristiques connues de l'UME (diamètre de la partie électro-active,  $R_g$  = rayon de la partie électro-active / rayon total de l'UME, asymétrie du positionnement de la partie électro-active dans l'UME...).

## 5.3 Électrogénération de microdisques de silice non-organisée par le mode N°1

### 5.3.1 Principe

La pointe électrochimique utilisée par le microscope SECM consiste en une UME à disque présentant un rayon plus petit que l'épaisseur de la couche de diffusion pouvant s'y établir en un temps donné. Cette couche de diffusion est considérablement moins étendue que celles généralement mises en jeu dans des méthodes électrochimiques conventionnelles. Ainsi, quand une UME est immergée dans une solution contenant un électrolyte de fond et des espèces électro-actives, le fait de la polariser à un potentiel à même de réduire ou d'oxyder ces espèces induit l'observation de courants stationnaires résultants d'un flux constant d'espèces redox à la surface de l'électrode. En effet, pour une telle géométrie d'électrode, la diffusion est principalement gouvernée par des flux radiaux (la diffusion perpendiculaire au plan de l'électrode est minoritaire en raison de sa faible surface) qui induisent alors un volume de diffusion de forme approximativement hémisphérique au voisinage de l'UME. Cette hémisphère est aplatie et présente une base élargie au voisinage de l'UME qui mesure environ deux fois le diamètre de l'électrode ainsi qu'une épaisseur environ égale au rayon de l'UME. Ainsi, en approchant la pointe électrochimique au voisinage d'une surface, il est possible de perturber ce volume de diffusion stationnaire dès que la distance UME-surface avoisine quelques rayons de l'UME. Ceci induit une modification du courant d'autant plus forte que la pointe est proche du support perturbateur. Ce concept constitue la base d'une expérience SECM



classique et peut être utilisé pour positionner l'UME à une certaine distance du support ou encore pour imagier les zones isolantes et conductrices d'une surface [268].

Dans le cas présent, la pointe SECM est utilisée pour créer des ions  $\text{OH}^-$  à sa surface dans un volume hémisphérique dans le but d'augmenter localement le pH de la solution dans la zone UME-support en l'approchant de la zone de la surface où l'on souhaite effectuer la polycondensation sol-gel. Le principe de cette méthode est présenté à la figure 5.3.

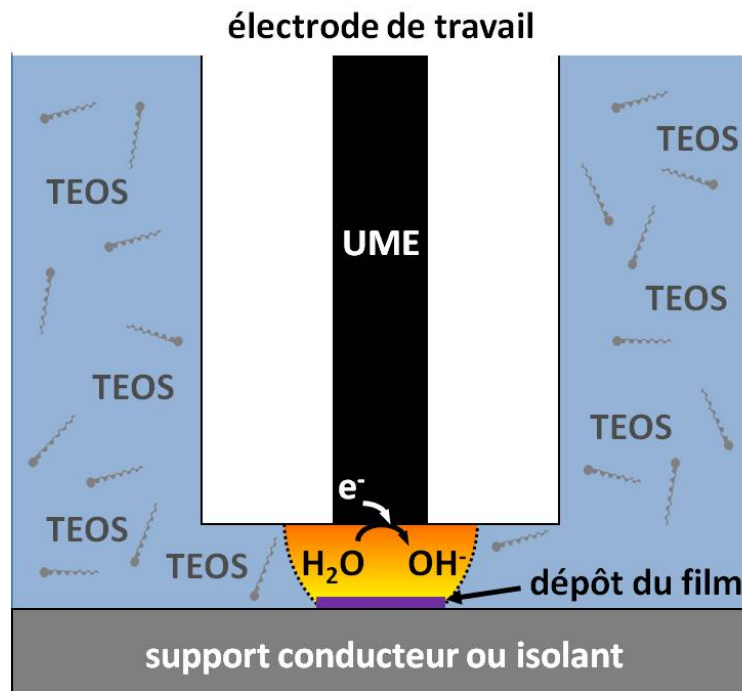


FIGURE 5.3 – Représentation schématique du mode de dépôt N°1 où l'UME est utilisée comme électrode de travail pour induire une gélification localisée.

Cette méthode d'électrodépôt utilise directement l'UME comme le générateur du catalyseur de la gélification. Elle nécessite de préalablement bien positionner l'UME à une distance UME-support préalablement choisie, le but étant d'établir un chevauchement de l'hémisphère contenant les espèces hydroxyde avec une zone sphérique du substrat afin d'effectuer le dépôt par une augmentation suffisante du pH. Ceci a pu être réalisé grâce à un système de détection des forces de cisaillement qui permet une modulation de la distance UME-support indépendamment des conditions électrochimiques (voir figure 5.2). Le schéma présenté à la figure 5.4 illustre le mécanisme mis en jeu dans ce mode de dépôt.

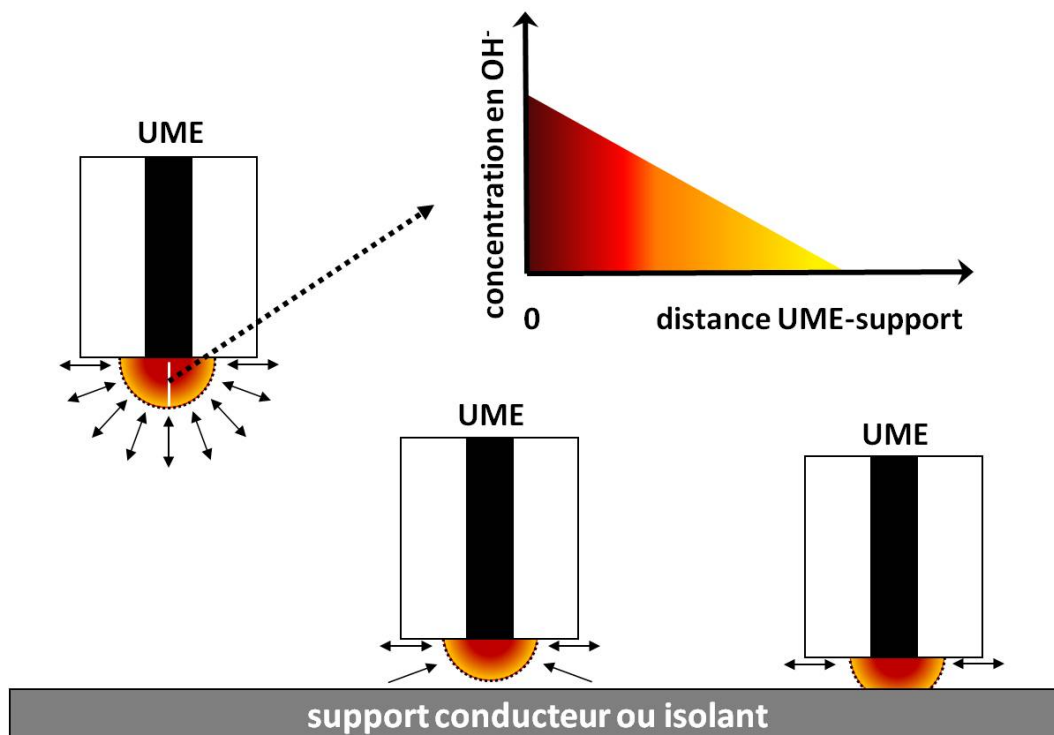


FIGURE 5.4 – Représentation schématique de l'interface UME-solution montrant les variations du gradient hémisphérique d'ions  $\text{OH}^-$  quand l'UME est approchée d'une surface : cas de l'application à l'UME d'un potentiel négatif à même de réduire des protons et des molécules d'eau pour générer des anions hydroxyde.

### 5.3.2 Mode opératoire

La composition du sol utilisé pour réaliser des microdépôts par le mode N°1 est identique à celui présenté au paragraphe 2.2 (20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  + 20 mL EtOH + 2 mmol  $\text{NaNO}_3$  + 48  $\mu\text{mol}$  HCl + 4.35 mmol CTAB + 13.6 mmol TEOS). Dans ce travail, le sol bénéficie généralement d'un "temps d'hydrolyse" d'environ une heure avant de procéder au dépôt.

Ce mode de dépôt implique d'utiliser l'UME comme électrode de travail. Cette dernière consiste en un fil de platine enfermé dans un capillaire en verre par une résine isolante de type époxy, résultant en un microdisque jouant le rôle de l'électrode de travail. Des dépôts ont ainsi pu être réalisés en utilisant des UME présentant des surfaces circulaires de 10, 25 et 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. Sauf indication contraire, un potentiel de -1.1 V est appliqué à l'UME pendant 2 secondes et cette dernière est généralement positionnée à une distance UME-support égale à environ trois quarts du rayon du disque de platine utilisé. La cellule de dépôt est complétée par un fil d'acier inoxydable et un fil d'argent (recouvert d'AgCl) pour être respectivement utilisés comme contre-électrode et

électrode de (pseudo)référence.

L'avantage de ce mode de dépôt réside dans le fait que le substrat peut être conducteur ou isolant. Même si les résultats présentés dans cette partie concernent majoritairement des dépôts réalisés sur ITO, il a également été possible de réaliser des microdisques similaires sur des surfaces d'or, de carbone vitreux et de verre.

Après l'étape d'électro-dépôt, le support est de suite rincé à l'eau distillée pour éviter un dépôt de silice par évaporation du sol. Les surfaces modifiées par les microdépôts sont ensuite stockées à 130 °C durant une nuit. Si nécessaire, le tensioactif peut être extrait par calcination (450 °C durant 15 minutes).

### 5.3.3 Mise en évidence de "l'encrassement" subi par l'UME

La formation de microdisques de silice sur des surfaces variées (conductrices ou isolantes) est rendue possible par l'utilisation d'une UME en platine judicieusement positionnée au voisinage d'une surface isolante ou conductrice dans un sol hydro-alcoolique composé de CTAB et de TEOS (pH 3). L'application d'un potentiel cathodique (-1.1 V) permet d'induire une augmentation locale du pH entre l'UME et la surface du support à modifier. Ceci résulte de la réduction de protons et de molécules d'eau [263], et permet ainsi de provoquer la transition sol-gel sur une zone confinée du support. Il est possible de réaliser des dépôts successifs en déplaçant l'UME dans le plan  $xy$  et en la replaçant à la distance UME-support voulue entre chaque dépôt. Le système de positionnement par contrôle des forces de cisaillement est ici très pratique en raison de la difficulté de parfaitement maintenir l'horizontalité d'une surface sur des distances millimétriques (avec une déviation de hauteur inférieure à 1  $\mu\text{m}$ ), et de la possibilité d'automatiser tous ces repositionnements. La figure 5.5 montre les dépôts obtenus avec une UME de platine de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre quand celle-ci est polarisée 6 fois de suite à un potentiel de -1.1 V pendant 2 secondes à une distance de 10  $\mu\text{m}$  du support.

On observe clairement six microdisques de silice dont la taille diminue dépôt après dépôt. Ces variations ne sont pas vraiment acceptables si l'on envisage de réaliser des dépôts en série. Ce phénomène résulte d'une modification de la surface de l'UME après chaque dépôt. Ce "vieillessement" de l'UME est en fait du à la croissance d'un gel de silice directement sur la pointe électrochimique (en plus de celui formé sur le substrat sous-jacent). Cette observation n'est pas vraiment étonnante et est cohérente avec celles réalisées sur des électrodes macrométriques polarisées à des potentiels cathodiques [3, 77].

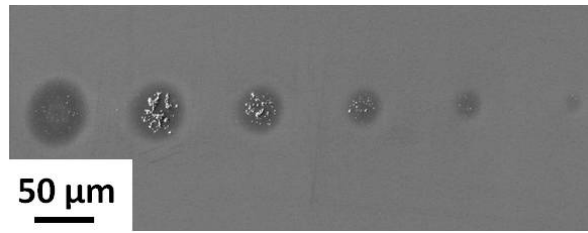


FIGURE 5.5 – Observation en microscopie électronique à balayage de microdisques de silice électrogénérés successivement par une UME de platine de  $25\ \mu\text{m}$  de diamètre polarisée à  $-1.1\ \text{V}$  durant 2 secondes à  $10\ \mu\text{m}$  du support. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à  $\text{pH}\ 3$  contenant du TEOS ( $340\ \text{mM}$ ) et du CTAB ( $109\ \text{mM}$ ).

De plus, il est raisonnable de penser que la couche de silice formée sur l'UME est de plus en plus épaisse dépôt après dépôt, ceci contribuant à restreindre de plus en plus la génération d'ions hydroxyde et la génération subséquente des microdisques de silice. La figure 5.5 confirme que l'augmentation du nombre des dépôts précédents induit des microdisques de plus en plus petits et présentant de moins en moins de matière. Il est par conséquent nécessaire de renouveler la surface de l'UME entre chaque processus d'électrodépôt. Ceci peut notamment se faire grâce à un polissage mécanique. Cependant, même si cette méthode est efficace et permet l'obtention de dépôts de qualité répétable, elle est aussi très coûteuse en temps et en manipulations : l'UME doit être enlevée du système de positionnement, puis polie à un autre endroit et enfin replacée à sa position initiale. Cette possibilité n'est donc pas adaptée à l'élaboration d'une technique permettant la formation de dépôts en série de manière automatique. Des procédures de nettoyage électrochimique ont aussi été testées (application de rampes de potentiels et/ou de potentiels anodiques ou cathodiques à l'UME quand celle-ci est éloignée de la surface du support). Même si ces dernières sont compatibles avec un procédé d'électrodépôt automatisé, la faible amélioration apportée dans le caractère répétable des dépôts ne s'est pas révélée satisfaisante. Les meilleurs résultats ont en fait été obtenus grâce à une procédure de nettoyage chimique automatisée.

### 5.3.4 Automatisation d'une procédure de nettoyage de l'UME pour la réalisation de dépôts en série

En tirant parti du système de positionnement de l'UME par le contrôle des forces de cisaillement, il a été possible de développer une procédure automatisée de nettoyage chimique de la surface de l'UME. Elle consiste à déplacer l'UME après chaque dépôt pour la sortir du sol, la nettoyer et la repositionner à une distance UME-substrat fixée pour le dépôt suivant. Le nettoyage commence d'abord par une dissolution de la silice

de la surface de l'UME dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (5 %) durant une seconde, puis une étape de rinçage dans de l'eau distillée (durant 10 s) est prévue pour éliminer le maximum d'ions fluorure à la surface de la pointe électrochimique (dans le but d'éviter une polycondensation sol-gel catalysée par  $F^-$  à la surface de l'électrode quand celle-ci sera replongée dans le sol). Enfin, l'électrode est séchée à l'air ambiant durant 60 secondes avant d'être positionner à l'endroit idoine (positionnement grossier par les moteurs pas-à-pas suivi d'un positionnement fin par la détection des forces de cisaillement) pour effectuer le dépôt suivant. Toutes ces étapes sont automatisées par une programmation préalable des moteurs pas-à-pas, du cube de piézo-électriques et du potentiostat. La figure 5.6 présente un schéma décrivant l'ensemble des étapes de cette procédure.

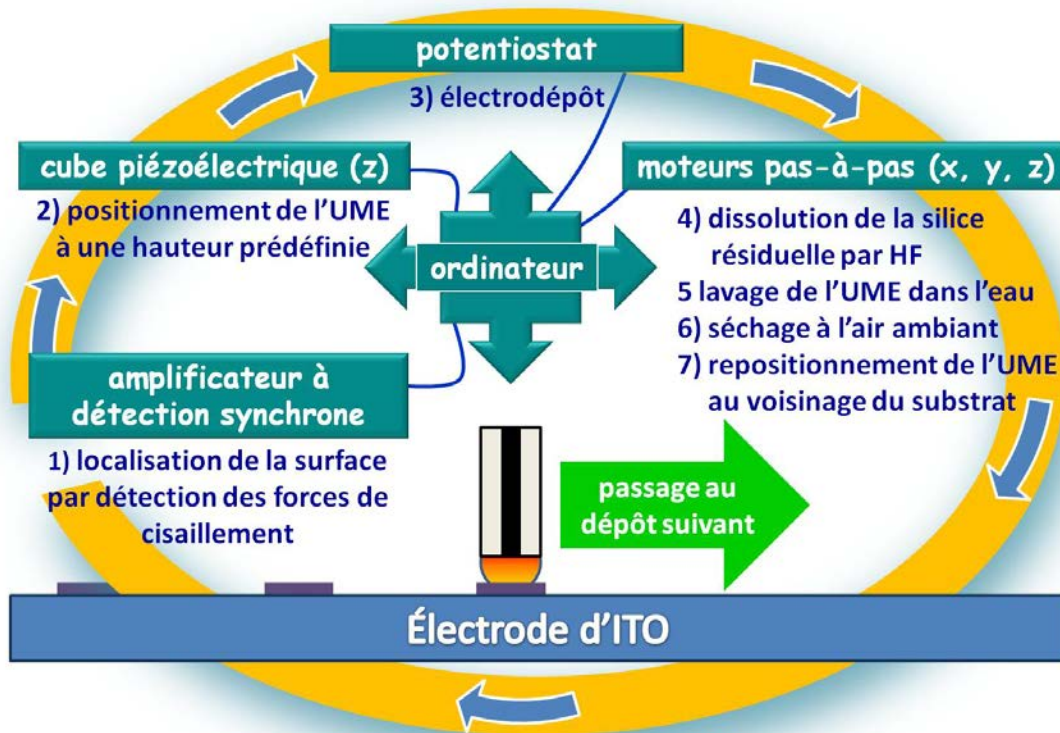


FIGURE 5.6 – Représentation schématique du procédé utilisé pour nettoyer l'UME de manière automatique entre chaque électrodépôt (mode N°1).

La figure 5.7 présente des dépôts successifs obtenus en utilisant cette procédure de nettoyage. Il apparaît clairement que cette méthode est efficace et permet la réalisation en série de dépôts identiques avec une bonne répétabilité.

La répétabilité des dépôts étant démontrée, il convient de noter que cette procé-

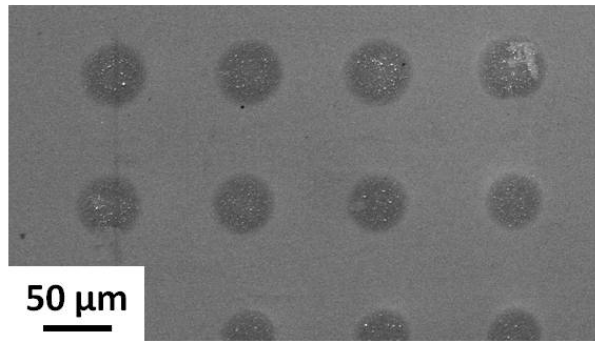


FIGURE 5.7 – Observation en microscopie électronique à balayage de microdisques de silice électrogénérés successivement grâce à la procédure de nettoyage décrite à la figure 5.6. L'UME de platine de 25 µm de diamètre est polarisée à -1.1 V durant 2 secondes à 10 µm du support. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM).

Le processus automatisé fournit aussi un outil très intéressant pour facilement étudier l'impact des paramètres d'électrogénération sur la morphologie des microdisques obtenus. En effet, si la faisabilité de ce mode de dépôt est prouvée, une étude détaillée de tous les paramètres affectant le processus de dépôt est nécessaire pour définir les conditions optimales permettant l'accès à des dépôts reproductibles, répétables et présentant des caractéristiques contrôlées.

### 5.3.5 Optimisation des conditions de dépôts par évaluation visuelle de la morphologie des microdépôts

Ce procédé d'électrogénération localisée peut être affecté par plusieurs paramètres : le potentiel appliqué, la distance UME-surface, la durée de l'électrodépôt et le diamètre de la zone électro-active de l'UME. La maîtrise de ces derniers est nécessaire pour contrôler les caractéristiques des microdisques de silice : forme, épaisseur et diamètre.

#### 5.3.5.1 Influence du potentiel d'électrolyse et de la distance UME-substrat

La figure 5.8 présente l'influence du potentiel d'électrolyse et de la distance UME-substrat sur l'aspect visuel des microdisques. Ceux-ci ont pu être élaborés successivement en utilisant la procédure automatique de nettoyage précédemment décrite. Ceci confirme ainsi l'intérêt de cette méthode électrochimique automatisée de "patterning" dans le cadre d'une étude de l'influence de paramètres multiples en une seule série de synthèses rapides (contrairement aux autres techniques lithographiques).

En accord avec les précédentes investigations réalisées sur le dépôt électro-assisté

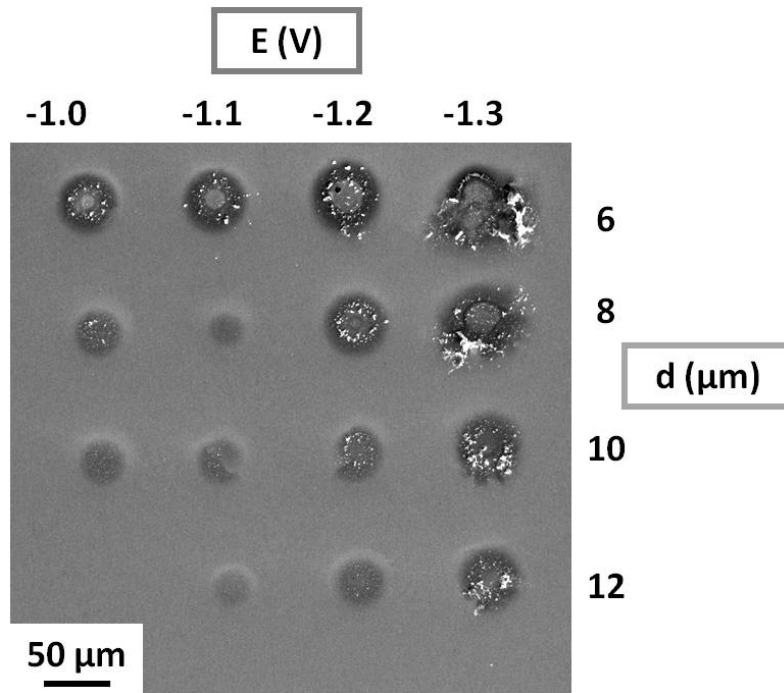


FIGURE 5.8 – Observation en microscopie électronique à balayage de microdisques de silice électrogénérés successivement grâce à la procédure de nettoyage décrite à la figure 5.6. L’UME de platine de  $25\ \mu\text{m}$  de diamètre est polarisée durant 2 secondes à différents potentiels (de  $-1.0$  à  $-1.3\ \text{V}$ ) et à des distances du support variées (de  $6$  à  $12\ \mu\text{m}$ ). Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à  $\text{pH}\ 3$  contenant du TEOS ( $340\ \text{mM}$ ) et du CTAB ( $109\ \text{mM}$ ).

de films sol-gel macrométriques (mésosstructurés ou non) [2, 45, 77], l’augmentation du potentiel cathodique (en valeur absolue) conduit à des dépôts plus épais présentant de plus grandes quantités d’agrégats (comparaison des lignes de dépôts verticales de la figure 5.8). Ceci s’explique par de plus grandes quantités d’ions  $\text{OH}^-$  générées à l’UME quand le potentiel appliqué est de plus en plus négatif.

Le contrôle de la distance entre l’UME et le support permet de moduler à la fois la morphologie et l’épaisseur du dépôt. En effet, l’intersection du gradient de concentration en ions hydroxyde créé à l’interface UME-surface avec le substrat induit un  $\text{pH}$  de plus en plus grand à la surface de ce dernier quand la distance UME-support diminue (voir figure 5.4). Quand la distance UME-support est environ égale à trois quarts du rayon électroactif de l’UME ( $10\ \mu\text{m}$  pour électrode de  $25\ \mu\text{m}$  de diamètre), il est possible d’obtenir des dépôts homogènes et uniformes. Quand la distance est accrue, des dépôts plus fins sont obtenus (la quantité d’ $\text{OH}^-$  à la surface du support est plus faible). Réciproquement, une plus faible distance UME-support induit des dépôts plus épais présentant une forme d’anneau en raison de plus grandes concentrations en  $\text{OH}^-$  sur les bords externes de

l'UME. Ceci souligne la nécessité de bien contrôler la distance UME-substrat, ce qui est ici le cas grâce au positionnement de l'UME par contrôle des forces de cisaillement.

### 5.3.5.2 Influence du temps de dépôt

À l'instar des paramètres étudiés précédemment, le temps durant lequel le potentiel cathodique est appliqué à l'UME permet aussi de moduler la quantité de catalyseur de condensation produite durant le dépôt. Augmenter cette durée conduit à la formation de films micrométriques qui deviennent plus épais et plus larges. En raison de l'évolution particulière du gradient de pH hémisphérique, un changement progressif d'une forme en disque à une morphologie de type anneau est aussi constatable. La figure 5.9 présente les dépôts obtenus dans des conditions similaires pour des temps de dépôts de 2, 4 et 8 s.

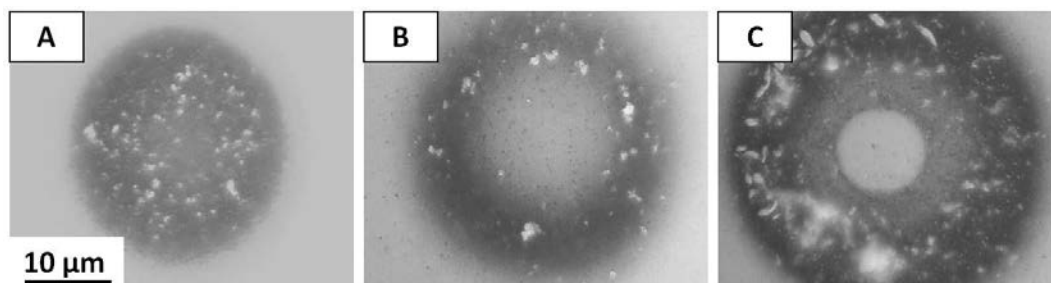


FIGURE 5.9 – Observation en microscopie optique de microdisques de silice électrogénérés par une UME de platine de  $25\ \mu\text{m}$  de diamètre polarisée à  $-1.1\ \text{V}$  durant 2 (A), 4 (B) et 8 (C) secondes à  $10\ \mu\text{m}$  du support. Un polissage mécanique est utilisé entre chaque dépôt et le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS ( $340\ \text{mM}$ ) et du CTAB ( $109\ \text{mM}$ ).

Il convient ici de remarquer que les microdisques de silice paraissent environ deux fois plus petits quand l'image est obtenue par microscopie optique (comparaison avec les observations réalisées par microscopie électronique à balayage). Ceci est dû au fait que les dépôts sont "bombés" : l'épaisseur est minimale aux extrémités. De plus, la microscopie optique ne semble pas permettre de détecter des dépôts présentant une épaisseur trop faible.

### 5.3.5.3 Influence de la taille de l'UME

En faisant varier la taille de l'UME utilisée et en ajustant la distance UME-support à environ trois quarts du rayon électro-actif de la pointe électrochimique, il est évidemment possible de moduler le diamètre des dépôts obtenus à des valeurs directement proportionnelles au diamètre de l'électrode. La figure 5.10 présente les microdisques obtenus pour trois électrodes présentant un diamètre différent ( $10$ ,  $25$  et  $50\ \mu\text{m}$ ).



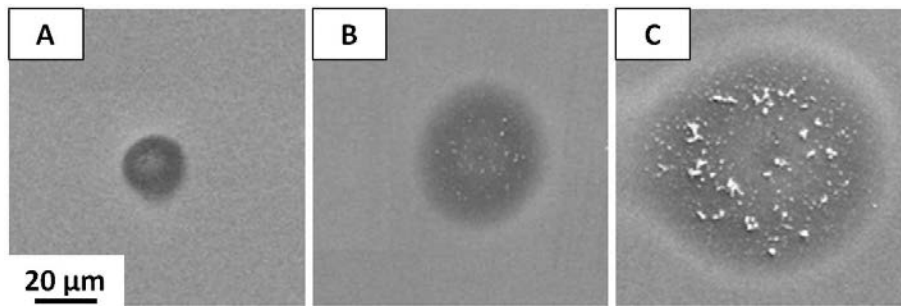


FIGURE 5.10 – Observation en microscopie électronique à balayage de microdisques de silice électrogénérés par des UMEs de platine de 10 (A), 25 (B) et 50 (C)  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces dernières sont polarisées à  $-1.1\text{ V}$  durant 2 secondes à 4 (A), 10 (B) et 18 (C)  $\mu\text{m}$  du support. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM).

### 5.3.6 Caractérisations structurales et morphologiques

#### 5.3.6.1 Évaluation de la structure à l'échelle nanométrique

La procédure automatisée de nettoyage de l'UME par l'acide fluorhydrique s'est aussi révélée très utile pour fabriquer un grand nombre de dépôts. En effet, une quantité importante de microdisques est nécessaire pour tenter d'évaluer leur structure nanométrique par microscopie électronique à transmission. La technique d'analyse étant basée sur le transfert de fragments de silice dans la chambre d'analyse, l'augmentation de la quantité de microdisques sur la surface du support augmente la probabilité d'en retrouver sur la grille du microscope. La figure 5.11 présente la structure typique des dépôts obtenus quand l'UME est utilisée comme électrode de travail. Bien que l'électrochimie est à même de produire des films organisés présentant des mésopores verticalement orientés [2], les dépôts micrométriques synthétisés par le mode N°1 d'électrogénération localisée se révèlent peu ordonnés. Il apparaît tout de même que ces derniers sont poreux grâce à l'incorporation de molécule de CTAB, mais l'auto-assemblage silice-CTAB s'effectue ici sans orientation préférentielle. Ce mode de dépôt ne semble donc pas être compatible avec une croissance ordonnée de cylindres micellaires dans la matrice siliceuse. La structure du gel formé à l'UME n'a pas pu être analysée (il pourrait être organisé), le dépôt obtenu sur la surface sous-jacente est en revanche amorphe. Ce concept de dépôt est tout de même intéressant, car il permet de déposer de la matière isolante (avant extraction du CTAB) sur des substrats conducteurs (des applications sont envisageables en micro-électronique) ou isolants.

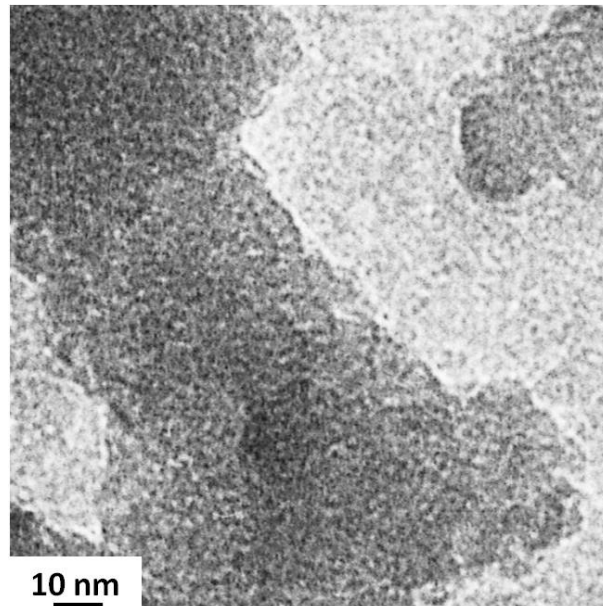


FIGURE 5.11 – Observation en microscopie électronique à transmission d'un fragment issu de microdisques de silice électrogénérés par une UME de platine de  $25\ \mu\text{m}$  de diamètre polarisée à  $-1.1\ \text{V}$  durant 2 secondes à  $10\ \mu\text{m}$  du support. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS ( $340\ \text{mM}$ ) et du CTAB ( $109\ \text{mM}$ ).

### 5.3.6.2 Épaisseur et morphologie de dépôts "optimaux "

Au vu de l'analyse de l'influence des paramètres d'électrogénération sur la morphologie du microdisque obtenu, l'utilisation d'une UME de platine de  $25\ \mu\text{m}$  de diamètre polarisée à  $-1.1\ \text{V}$  durant 2 secondes à  $10\ \mu\text{m}$  du support s'est révélée être propice à l'obtention de dépôts visuellement homogènes. L'homogénéité et l'uniformité des microdisques ainsi obtenus ont pu être confirmées par leur examen en microscopie à force atomique et microscopie électronique à balayage. En effet, la figure 5.12 présente les résultats de ces analyses et confirme la présence d'un dépôt sous la forme d'un microdisque présentant un diamètre du même ordre de grandeur que celui de la partie électro-active de l'UME. En accord avec l'électrogénération de films sol-gel fonctionnalisés et/ou mésostructurés sur des surfaces larges [2, 3, 6, 77, 109], l'analyse morphologique du dépôt révèle la présence de billes de silice surplombant un film fin (épaisseur moyenne environ égale à  $40\ \text{nm}$ ). La présence de ces agrégats est clairement démontrée par les images FE-SEM et le profil topologique AFM du microdisque. Comme dans le cas d'une gélification réalisée dans le volume d'une solution, ces particules sont issues d'une gélification spatialement isotrope entre l'UME et le substrat en raison de la production d'ions hydroxyde dans l'ensemble de la zone située entre le support et la pointe électrochimique. La formation préférentielle d'un film mince à la surface du support est encore une fois observée (comme dans le cas de l'électrogénération de films macrométriques), ceci étant corroboré par des travaux ayant

déjà démontré la production de films de silice mésoporeuse sur des surfaces de solides macroscopiques à partir de solutions alcalines [108,269].

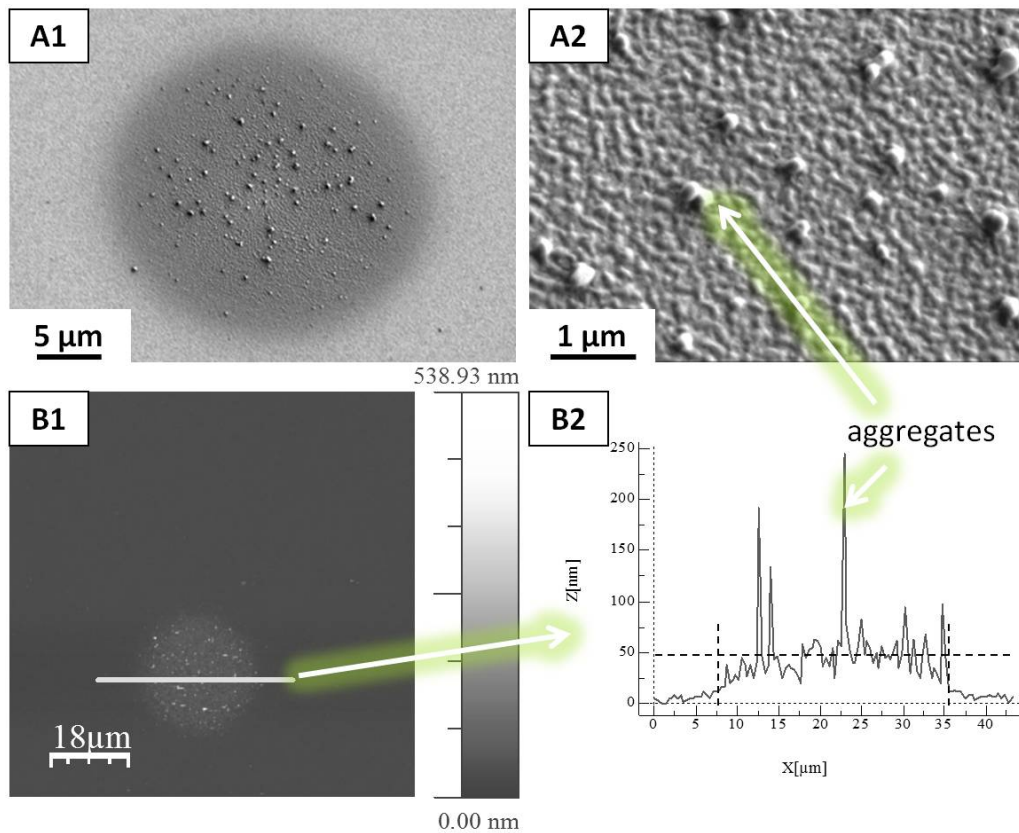


FIGURE 5.12 – Observations par microscopie électronique à balayage (A1, A2) et microscopie à force atomique (B1, B2) d'un microdisque de silice électrogénéré par le mode N° 1 grâce à une UME de platine de 25 µm de diamètre polarisée à -1.1 V durant 2 secondes à 10 µm du support. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM).

La morphologie de ce type de dépôt étant contrôlée, il convient maintenant d'évaluer la sélectivité spatiale de ce mode de dépôt ainsi que le caractère isolant des microdisques obtenus.

### 5.3.7 Caractérisation des surfaces modifiées

#### 5.3.7.1 Évaluation de la sélectivité spatiale du mode de dépôt : pouvoir couvrant

La spectroscopie XPS est un outil particulièrement adapté à la caractérisation de l'extrême surface d'un matériau, l'identification d'éléments chimiques ne se faisant que dans les cinq premiers nanomètres du matériau. Ainsi, le pouvoir couvrant des micro-

disques électrogénérés par le mode N°1 a pu être évalué par cette méthode en utilisant le mode imagerie. La figure 5.13 présente l'image d'un réseau de 16 microdisques (déposés sur ITO) réalisée en détectant les photo-électrons émis à partir de l'orbitale 3d de l'Indium (444.7 eV). Les 16 microdisques sont révélés par le fait qu'ils empêchent la détection de l'indium du support sous-jacent. Ces 16 tâches noires confirment donc le recouvrement local de l'ITO par de la silice et démontrent aussi que ce mode de dépôt permet une sélection précise et propre de la zone à couvrir (le reste de la surface n'étant pas modifiée).

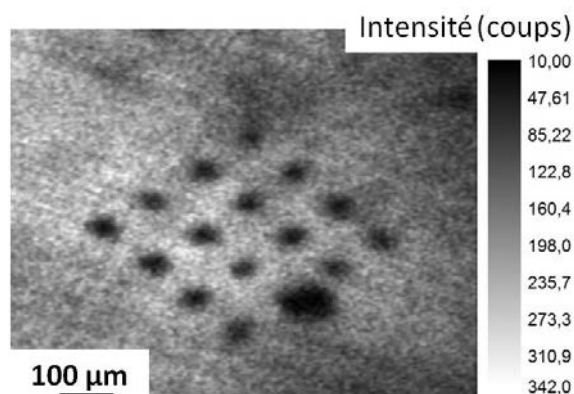


FIGURE 5.13 – Image d'un réseau de 16 microdisques de silice obtenue par spectroscopie XPS (suivi de  $In(3d)$  à 444.7 eV). Ces microdisques sont électrogénérés successivement grâce à la procédure de nettoyage décrite à la figure 5.6. L'UME de platine de 25 µm de diamètre est polarisée à -1.1 V durant 2 secondes à 10 µm du support. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM).

### 5.3.7.2 Évaluation locale de l'aptitude au transfert de charge des surfaces modifiées : pouvoir isolant

Lorsque le CTAB n'est pas extrait, ces films micrométriques à base de silice sont électriquement isolants. Les résultats présentés à la figure 5.15 montrent qu'en solution, les dépôts obtenus par le mode N°1 sont imperméables aux réactifs extérieurs. En effet, le microscope SECM utilisé pour leur fabrication peut aussi être exploité pour distinguer des zones isolantes de surfaces conductrices [251], mais aussi pour caractériser la perméabilité d'une couche mince isolante (silice mésoporeuse) déposée sur un substrat conducteur (électrode) [6]. En utilisant une UME plus petite que les microdisques d'un ordre de grandeur (UME de carbone de 5 µm de diamètre) dans une solution de pH 4.1 contenant une sonde redox ( $Ru(NH_3)_6^{3+}$  5 mM en présence d'hydrogènoptalate de potassium 0.05 M), il est possible de localement évaluer l'aptitude au transfert d'électron de ces surfaces

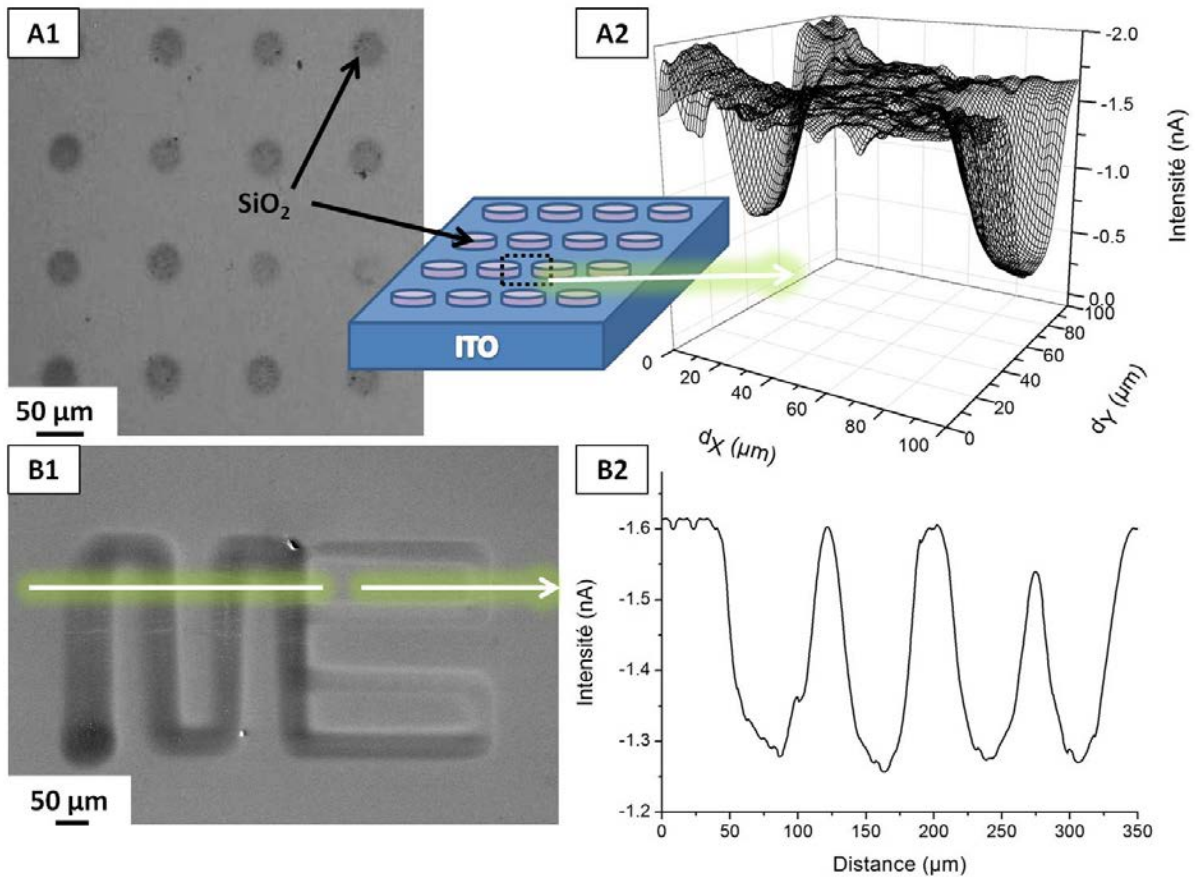


FIGURE 5.14 – Images (obtenues par différentes techniques d'analyses microscopiques) de motifs micrométriques de silice déposés par le mode N°1. (A1) Image optique d'un réseau de 16 microdisques électrogénérés successivement grâce à la procédure de nettoyage décrite à la figure 5.6 (mêmes conditions de synthèse que le réseau présenté à la figure 5.7). (A2) Image SECM en mode "feedback" de deux demi-microdisques (utilisation de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (5 mM) en tant que sonde redox et d'une UME de carbone de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre polarisée à -400 mV pour enregistrer le courant de régénération en balayant un plan carré de 0.01 mm<sup>2</sup>). (B1) Observation par microscopie électronique à balayage d'un motif siliceux micrométrique obtenu en déplaçant l'UME à 15  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  dans le plan xy lors de la synthèse (autres conditions de dépôt similaires à celle du réseau de l'image A1). (B2) Profil SECM correspondant à l'échantillon montré à l'image B1 et enregistré dans des conditions identiques à A2.

modifiées. Pour ce faire, il convient de polariser l'UME à un potentiel permettant de réduire la sonde redox (-400 mV) et de balayer la surface à caractériser en la maintenant à une distance constante du support (2  $\mu\text{m}$  dans ce cas). Ainsi, on peut observer un fort courant cathodique lorsque l'UME est en face de la surface de l'ITO en raison d'une régénération constante de la sonde par le substrat conducteur : "feedback" positif. La formation d'une telle pile chimique n'est pas possible lorsque l'ITO est recouvert de silice imperméable. La sonde ne pouvant alors se régénérer au substrat, le courant cathodique observé est donc beaucoup moins important lorsque l'UME est en face d'un microdisque

isolant (voir figure 5.20 pour une explication schématisée). Les données obtenues (parties A2 et B2 de la figure 5.15) soulignent donc l'intérêt de cette méthode d'électrogénération localisée pour réaliser des motifs isolants miniatures (micro- voire nanométriques) sur des substrats conducteurs (applications possibles en microélectronique). Ceci est illustré par les parties B1 et B2 de la figure 5.15 où le profil électrochimique d'un motif de silice micrométrique permet de distinguer la succession de microdomaines isolants et conducteurs. Ces mesures SECM ne prouvent pas seulement qu'un film est bien déposé, elles démontrent aussi que les matériaux déposés sont imperméables à des sondes redox, ceci suggérant alors que les microdisques sont uniformes et sans défauts (trous) sur l'ensemble de leurs surfaces (un défaut aurait induit un feedback positif et un courant cathodique non négligeable).

Après cette étude détaillée des possibilités offertes quand l'UME est utilisée comme électrode de travail, la suite de ce travail s'intéresse au procédé d'électrogénération localisée par le mode N°2 (utilisation de l'UME comme contre-électrode).

## 5.4 **Électrogénération de microdisques de silice à porosité orientée par le mode N°2**

Dans le domaine de la synthèse de matériaux mésoporeux, le contrôle de l'orientation du réseau poreux est une problématique centrale. En effet, obtenir des mésopores perpendiculaires au substrat est un but capital car les applications potentielles de tels dépôts repose majoritairement sur l'accessibilité du substrat sous-jacent et des murs des pores [47]. Avant ce travail, l'élaboration de réseaux de films micrométriques présentant une mésostructures hexagonale et "verticale" n'était pas encore démontrée. Comme montré précédemment, l'auto-assemblage silice-CTAB ne se fait malheureusement pas selon une direction préférentielle quand l'UME est utilisée comme électrode de travail. Par contre, l'obtention de mésostructures hexagonales 2D orthogonales au substrat est possible pour des films macrométriques quand le potentiel cathodique est appliqué au substrat à modifier [2, 3, 6]. Le deuxième mode d'électrogénération localisée présenté dans cette partie s'inspire de cela et utilise l'UME comme contre-électrode pour confiner le courant électrolytique de dépôt.

### 5.4.1 Principe

Dans ce mode d'électrogénération, le substrat est utilisé comme électrode travail et doit donc forcément être conducteur. En utilisant l'UME comme contre-électrode et en la positionnant à une distance UME-support entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ , il est possible de spatialement confiner les lignes de courant durant le dépôt. Ainsi des protons, des molécules d'eau et de dioxygène sont réduites en  $\text{OH}^-$  au substrat, pendant que d'autres molécules d'eau sont oxydées en  $\text{O}_2$  à l'UME (des bulles de dioxygène peuvent être observées durant le dépôt). La figure 5.15 présente schématiquement le principe de cette stratégie d'électrogénération localisée (mode N°2).

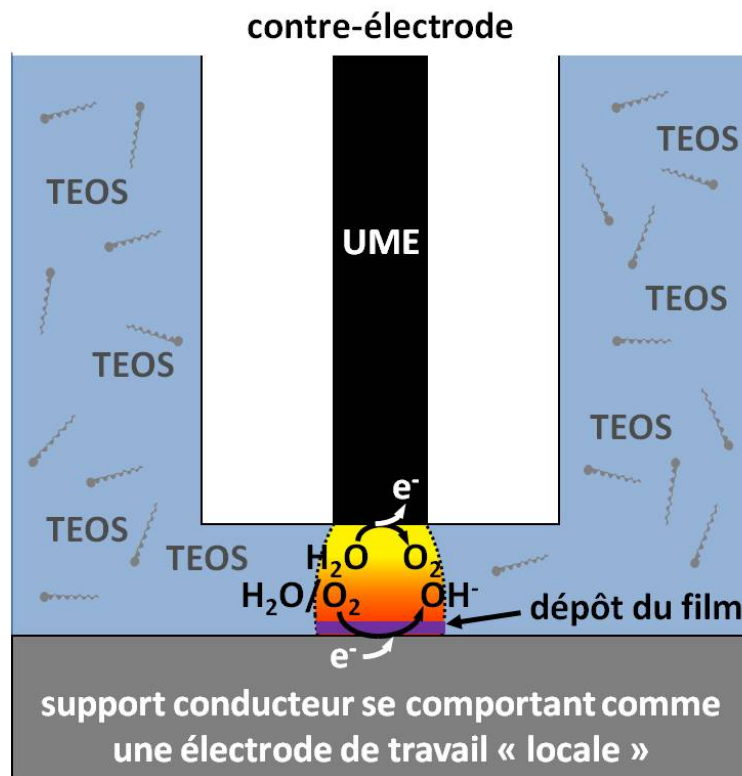


FIGURE 5.15 – Représentation schématique du mode de dépôt N°2 où l'UME est utilisée comme contre-électrode pour induire une gélification localisée sur un substrat conducteur utilisé comme une électrode de travail "locale".

### 5.4.2 Mode opératoire

La procédure expérimentale utilisée dans le mode N°2 ressemble à celle développée pour le mode N°1 (voir paragraphe 5.3.2), à ceci près que le substrat où se fait le dépôt est utilisé comme électrode de travail, et que l'UME sert de contre-électrode (un fil d'argent recouvert d'AgCl complète la cellule électrochimique pour être utilisé comme électrode de

(pseudo)référence). La réalisation d'un dépôt nécessite de positionner l'UME au voisinage du substrat (entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ ), et le support conducteur est polarisé à  $E_{\text{substrat}} = E_{i=0} - [1 \text{ mV}]$  durant un temps préalablement choisi (dans une gamme allant de 2 à 5 secondes).

### 5.4.3 Stratégies pour le confinement local du courant électrolytique

La réalisation de dépôts par le mode N°2 peut se faire aussi bien en utilisant des conditions galvanostatiques que potentiostatiques. Un dépôt potentiostatique nécessite de polariser le substrat à un potentiel légèrement plus négatif que le potentiel en circuit ouvert (un écart de 1 mV se révèle suffisant la plupart du temps). Ceci a pour conséquence de créer un courant capacitif transitoire (environ  $-1 \mu\text{A}$  durant quelques millisecondes) suivi d'un plateau de courant correspondant au dépôt proprement dit (on peut par exemple observer un plateau de  $-100 \text{ nA}$  pour un dépôt de 2 secondes en utilisant une distance UME-substrat de 25  $\mu\text{m}$ ). La deuxième approche repose sur l'application d'un courant entre l'UME et le support sous-jacent. Cette stratégie s'appuie sur la très grande différence de surface existant entre les deux électrodes (quelques  $\mu\text{m}^2$  pour l'UME contre quelques  $\text{cm}^2$  pour l'électrode de travail). Typiquement, des dépôts peuvent être obtenus en appliquant un courant important durant un temps très court (un "pulse" de  $-10 \mu\text{A}$  durant 10 ms pour charger la capacité de double couche du substrat) puis un courant de plateau de plus faible intensité (environ  $-100 \text{ nA}$  pour une électrode de platine de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre) pour réaliser le dépôt.

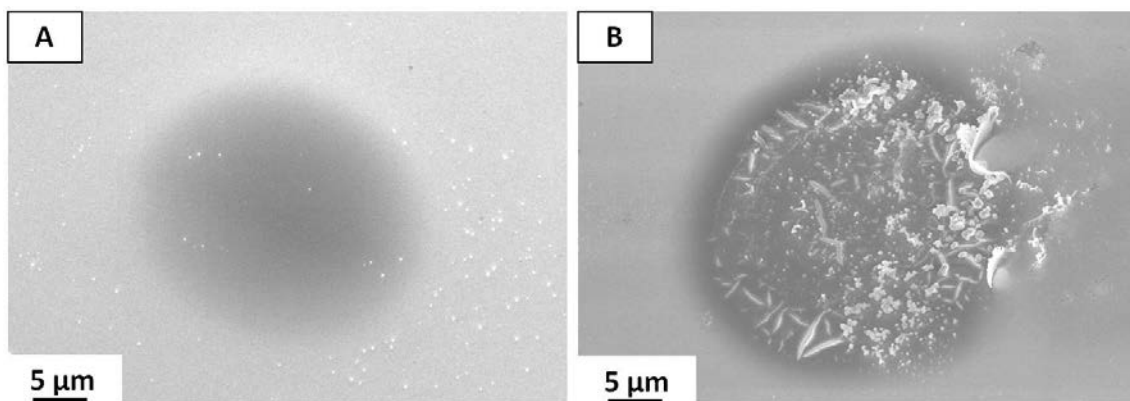


FIGURE 5.16 – Observation en microscopie électronique à balayage de microdisques de silice électrogénérés en polarisant le substrat à un potentiel 1 mV plus faible que le potentiel en circuit ouvert durant 2 secondes et en utilisant une UME de platine de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre placée à 25 (A) et 10 (B)  $\mu\text{m}$  du support d'ITO. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM).

Dans les deux approches, l'épaisseur et la taille du microdisque de silice sont ai-



sément contrôlées en faisant respectivement varier le temps d'électrogénération et le diamètre de l'UME utilisée (comme précédemment montré pour le mode N°1). Par exemple, l'épaisseur du microdisque peut être modulée entre 20 et 50 nm en ajustant le temps de dépôt entre 2 et 5 secondes. La distance UME-support doit aussi être bien choisie en fonction des autres paramètres d'électrogénération : la figure 5.16 présente un exemple de variation morphologique induite par des distances UME-substrat différentes.

## 5.4.4 Caractérisations morphologiques et structurales

### 5.4.4.1 Évaluation de la structure à l'échelle nanométrique

Ce mode de dépôt s'apparente à la configuration utilisée pour la croissance électro-assistée de films mésostructurés à porosité "idéalement" orientée. En effet, contrairement au mode 1, le film croît à partir d'une surface négativement polarisée et le dépôt peut être confiné grâce à l'utilisation d'une contre-électrode microscopique. Ainsi, cette stratégie permet un auto-assemblage silice-CTAB local sous contrôle de potentiel combiné à une transition sol-gel électrochimiquement provoquée, ceci résultant en une croissance localisée de silice mésostructurée présentant des mésopores perpendiculaires au substrat. La figure 5.17 présente les images obtenues par microscopie électronique à transmission pour des fragments de microdisques siliceux synthétisés par le mode N°2.

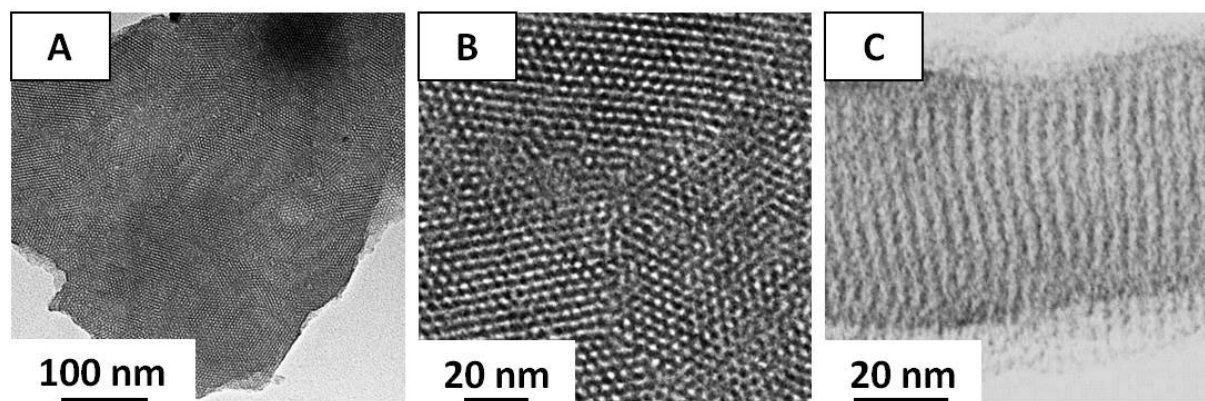


FIGURE 5.17 – Observations en microscopie électronique à transmission de fragments de microdisques de silice électrogénérés en polarisant le substrat à un potentiel 1 mV plus faible que le potentiel en circuit ouvert durant 5 secondes et en utilisant une UME de platine de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre placée à 25  $\mu\text{m}$  du support d'ITO. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM). (A) Vue de dessus d'une zone étendue. (B) Vue de dessus à plus fort grossissement. (C) Vue en coupe.

Même si l'observation de telles structures par microscopie électronique à transmission est rendue difficile par leur faible taille et la nécessité de prélever mécaniquement

des fragments directement à partir du substrat, l'observation de la vue de dessus confirme sans ambiguïté la présence d'un assemblage hexagonal et régulier de mésopores (voir partie B de la figure 5.17) sur de larges zones. De plus, en se basant sur l'observation de nombreux fragments issus de multiples échantillons, il peut être affirmé que l'obtention de telles structures est répétable et que l'organisation du réseau mésoporeux est uniforme sur l'ensemble de la surface de chaque microdisque (voir partie A de la figure 5.17). L'observation de la tranche d'un fragment de microdisque (voir partie C de la figure 5.17) démontre aussi l'organisation homogène du microdisque sous la forme de mésopores assemblés de manière orthogonale au plan du dépôt.

Le fait que le mode d'électrogénération N°2 donne naissance à des mésostructures orientées alors que le mode N°1 produit des microdisques amorphes apporte une preuve supplémentaire du rôle essentiel que joue la polarisation du substrat pour induire la croissance de cylindres micellaires perpendiculairement au substrat durant l'auto-assemblage silice-CTAB induit par la polycondensation des précurseurs silylés. Ce mécanisme d'auto-assemblage particulier semble être initié et permis par un arrangement spatial et régulier de l'agent directeur de structure (probablement sous la forme d'hémi-micelles [101]) à la surface de l'électrode avant et durant la gélification.

#### 5.4.4.2 Morphologie de dépôts "optimaux" et répétabilité

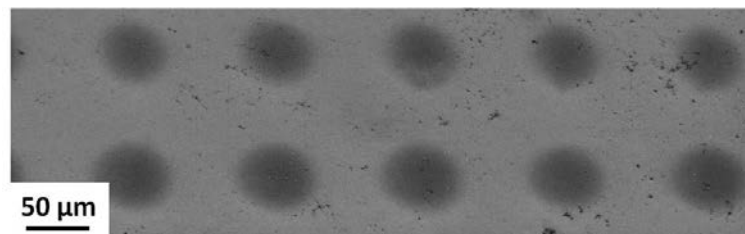


FIGURE 5.18 – Observations par microscopie électronique à balayage d'un réseau de 10 microdisques de silice électrogénérés en polarisant le substrat à un potentiel 1 mV plus faible que le potentiel en circuit ouvert durant 2 secondes et en utilisant une UME de platine de 25 µm de diamètre placée à 25 µm du support d'ITO. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM).

Contrairement au mode N°1, le mode d'électrogénération N°2 présente l'intérêt de produire successivement un grand nombre de microdisques sans phénomène d'encrassement de l'UME. La figure 5.18 présente un réseau de 10 microdisques élaborés successivement sans nettoyage de la contre-électrode. Ainsi, l'absence de traitement destiné à renouveler l'UME entre chaque dépôt permet de produire successivement des microdisques en plus grand nombre et de manière plus rapide. Cette particularité at-

trayante de ce mode d'électrogénération localisée est donc plus qu'adaptée à l'élaboration automatique de motifs miniatures en série. L'absence d'encrassement de l'UME peut s'expliquer par le fait que le catalyseur de condensation est directement formé au substrat et aussi par la réaction électrochimique s'exerçant à la pointe électrochimique (oxydation de molécules d'eau en dioxygène).

Comme pour les dépôts synthétisés par le mode N°1, il convient maintenant de s'intéresser à la sélectivité spatiale de cette méthode de microfabrication ainsi qu'à la perméabilité des microdisques.

### 5.4.5 Caractérisation locale de la réactivité des surfaces modifiées

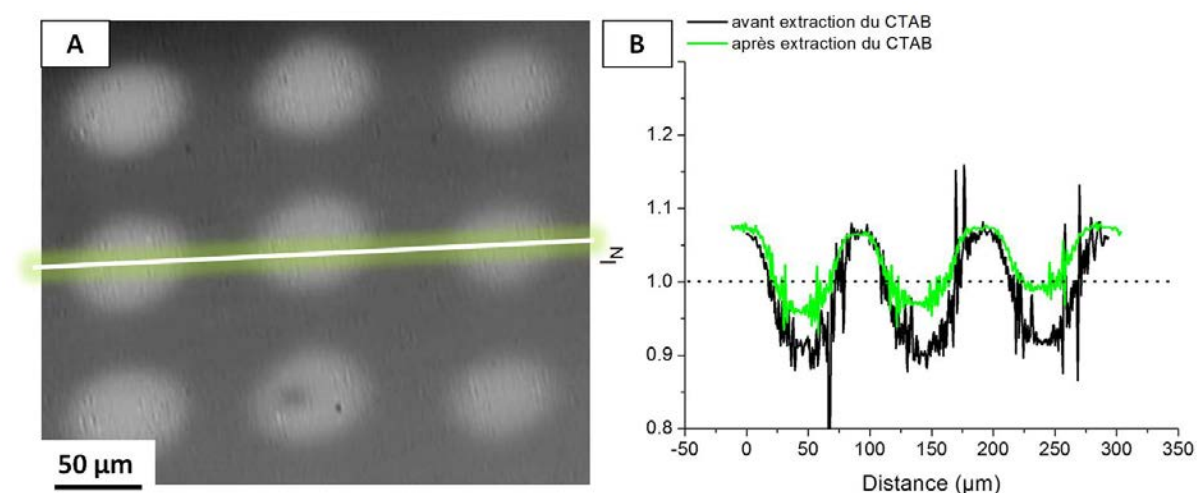


FIGURE 5.19 – (A) Image SECM en mode "feedback" de 9 microdisques [utilisation de  $Ru(NH_3)_6^{3+}$  (5 mM) en tant que sonde redox et d'une UME de carbone de 5 μm de diamètre polarisée à -400 mV pour enregistrer le courant de régénération en balayant un plan carré de 0.09 mm<sup>2</sup> (mêmes conditions de synthèse que le réseau présenté à la figure 5.18)]. (B) Profils SECM correspondants à la ligne de l'image A (courant de l'UME normalisé par celui observé dans le volume de la solution) obtenus avant et après extraction du CTAB.

Le pouvoir couvrant des microdisques, leur localisation et leur uniformité de surface peuvent être mis en évidence par la réalisation d'images électrochimiques par le microscope SECM. La figure 5.19 présente l'image SECM d'un réseau de 9 microdisques ainsi qu'un profil de courant normalisé issu de cette même image afin de mettre en évidence la succession de domaines isolants et conducteurs ainsi que l'effet de l'extraction du tensioactif sur la perméabilité des microdisques. Le contraste de l'image SECM est directement relié au courant observé à l'UME durant le balayage : les zones foncées et claires correspondent respectivement à des "feedbacks" positifs et négatifs. Les conditions

expérimentales utilisées sont similaires à celles employées au paragraphe 5.3.7.2.

Après extraction du tensioactif, le profil SECM est significativement modifié en raison du fait que le transport moléculaire de la sonde au travers du réseau poreux du microdisque est plus efficace. Ceci permet une régénération de la sonde au substrat d'ITO sous-jacent ainsi qu'une augmentation locale de la réversibilité cinétique du couple redox utilisé au voisinage des microdisques mésoporeux. La figure 5.20 fournit une explication schématique des phénomènes expliquant le comportement de ces surfaces modifiées.

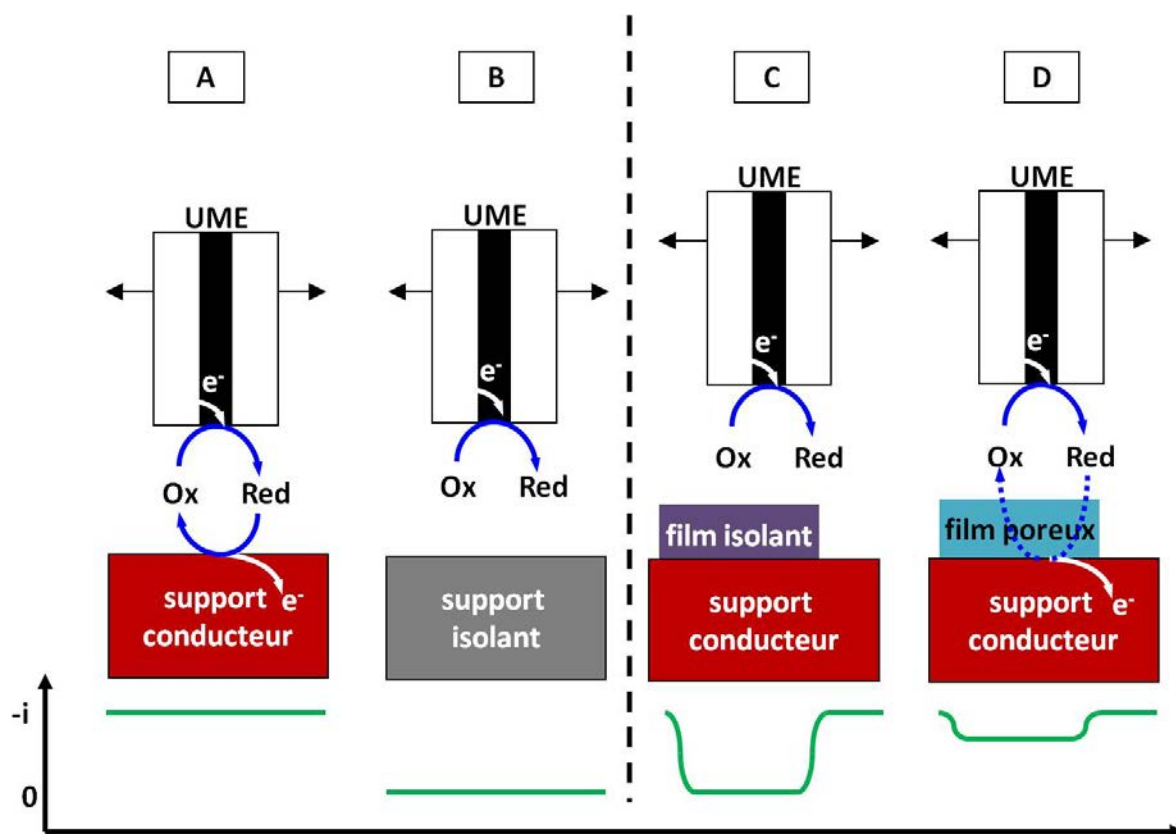


FIGURE 5.20 – Représentation schématique liant différents types de surface avec le courant SECM de régénération de la sonde ("feedback").

Quand une pointe SECM est déplacée à une distance constante d'un substrat solide dans une solution contenant une sonde redox adéquate (Ox dans le cas présent), l'application d'un potentiel cathodique à l'UME génère un courant correspondant à la réduction de Ox en Red. Différentes situations peuvent se présenter. Si l'UME est en face d'un substrat conducteur, les espèces Red produites à l'UME sont oxydées à la surface du support et un fort courant de "feedback" est observé (A). Si le substrat en face de l'UME est isolant, un courant beaucoup plus faible s'établit en raison de la non-régénération de la sonde au substrat (B). Si une couche isolante recouvre partiellement un substrat

conducteur, une succession de courants de "feedback" positifs et négatifs peuvent être observés en fonction de la position de l'UME (C). Enfin, si la couche mince isolante est poreuse, la régénération de la sonde est possible mais limitée par la diffusion de la sonde dans le film poreux. Cette dernière situation produit alors un "feedback" positif sensiblement inférieur à celui observé en l'absence de dépôt (D).

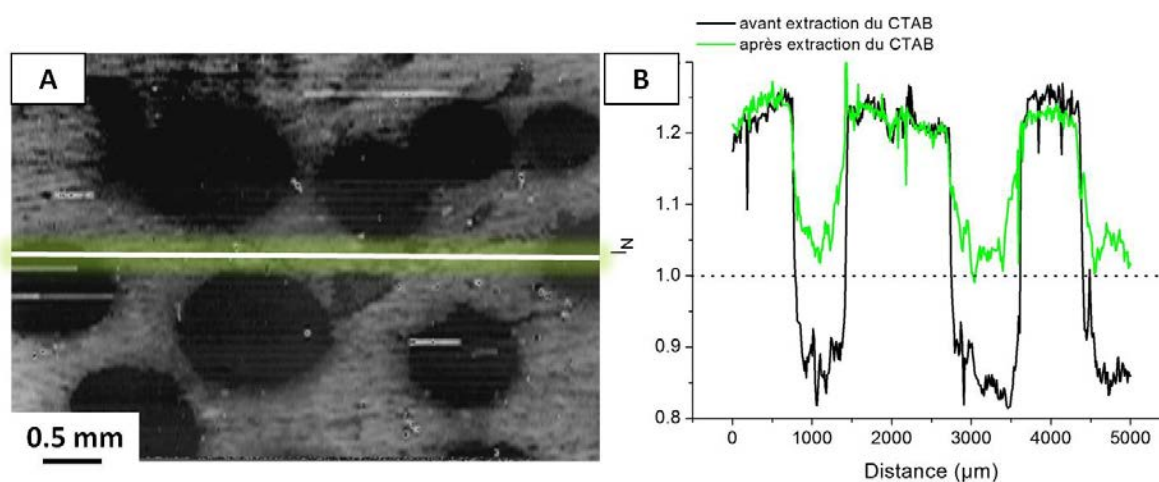


FIGURE 5.21 – (A) Image SECM en mode "feedback" d'un film mésoporeux à porosité "verticalement" orientée préparé par le procédé EASA et criblé de trous macrométriques à l'aide de gouttes d'acide fluorhydrique dilué [utilisation de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (5 mM) en tant que sonde redox et d'une UME de carbone de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre polarisée à -400 mV pour enregistrer le courant de régénération en balayant un plan rectangulaire de 18.5  $\text{cm}^2$ ]. (B) Profils SECM correspondants à la ligne de l'image A (courant de l'UME normalisé par celui observé dans le volume de la solution) obtenus avant et après extraction du CTAB.

Il convient aussi de noter que la caractérisation par imagerie SECM présentée à la figure 5.19 a été réalisée à l'aide d'une UME dont le diamètre est d'un ordre de grandeur inférieur à la taille des microdisques analysés. Ceci permet donc d'évaluer la perméabilité de l'ensemble de chaque dépôt. Afin de vérifier cette affirmation, une expérience de contrôle a été menée en réalisant une expérience mimant la situation présentée à la figure 5.19 à une plus grande échelle. Ainsi, un film mésoporeux à porosité "verticalement" orientée préparé par le procédé EASA sur une électrode macrométrique (dont l'organisation et l'orientation mésoporeuse est garantie sur toute sa surface par des mesures de diffraction de rayons X sous incidence rasante) a été criblé de trous millimétriques en utilisant des gouttes d'acide fluorhydrique dilué (5 %) pour ne pas endommager la surface d'ITO sous-jacente. Cette surface présentant des défauts macrométriques a ensuite été imagée par SECM dans des conditions similaires à ce qui est présenté à la figure 5.19 avant et après extraction du tensioactif. Les résultats sont présentés à la figure 5.21 et révèlent exactement le même type de comportement que les profils SECM réalisés sur les microdisques électrogénérés par le mode N°2, ceci suggérant

que leur structure est aussi homogène que celle obtenue pour des films macrométriques.

Par ailleurs, ce résultat indique que l'utilisation du microscope SECM en mode imagerie constitue une technique adaptée (bien qu'indirecte) à la caractérisation de la perméabilité de réseaux de microdisques de silice mésoporeuse. En effet, dans une situation où les techniques généralement employées pour caractériser la porosité (adsorption de gaz) ou l'orientation d'un réseau mésoporeux (diffraction de rayons X sous incidence rasante) ne peuvent être utilisées en raison d'une quantité trop faible de matière, les données SECM ajoutées aux images obtenues par microscopie électronique à transmission permettent de confirmer l'obtention de microdisques uniformes (sans défauts ni trous) présentant une structure homogène sur l'ensemble de leur surface. En effet, les microdépôts présentent des perméabilités similaires en raison de la qualité répétable de leurs mésostructures.

## 5.5 Conclusions et perspectives

La formation de microdisques de silice mésostructurée par du CTAB par l'alliance du procédé EASA et d'un microscope SECM constitue un concept singulièrement novateur si il est comparé aux autres approches précédemment développées pour la mise en forme de matériaux sol-gel mésoporeux à l'échelle locale. Cette nouvelle méthode permet l'obtention de deux types de matériaux différents. En effet, la génération de silice par l'UME (mode 1) permet d'électrodéposer localement un matériau amorphe et isolant sur n'importe quel type de support (conducteur ou non), alors que le mode 2 (génération par le support) permet l'obtention de microdisques présentant des canaux mésoscopiques assemblés de façon régulière et orthogonale à la surface de l'électrode. De plus, le nettoyage de la surface de l'UME n'étant pas nécessaire entre chaque dépôt, ce deuxième mode de synthèse présente donc l'avantage de pouvoir réaliser des dépôts en série de manière rapide et répétable. Le caractère isolant de ces microdisques mésostructurés peut être supprimé par l'extraction du tensioactif qui les structure. Ainsi, l'orientation "verticale" des mésopores leur confère alors une haute perméabilité aux réactifs extérieurs, ce qui permet d'envisager leur utilisation dans des applications nécessitant des transports de matière rapides ainsi qu'une bonne accessibilité du réseau poreux et/ou du support sous-jacent. Ces matériaux pourraient donc donner lieu à des applications dans des domaines variés tels que la microfluidique, la fabrication de laboratoires sur puce ou encore le développement de dispositifs micro-optiques ou micro(spectro)électrochimiques. De plus, un article a récemment montré que le dépôt localisé de matériaux mésoporeux est à même de fournir des propriétés additionnelles

à la surface ainsi modifiée, ce fait pouvant être exploité pour promouvoir l'adsorption d'espèces chimiques ciblées notamment dans le cadre d'applications en nanofluidique [270].

Cette nouvelle méthode de dépôt exploite un système de positionnement non-électrochimique basé sur la détection des forces de cisaillement. Le contrôle de la position de l'UME est particulièrement fin et compatible avec la modification de surfaces non-planes. De plus, la richesse de la chimie sol-gel alliée à la souplesse du procédé électrochimiquement assisté confère de larges possibilités à ce concept d'électrodépôt localisé. En effet, ce dernier peut être appliqué à la préparation de nanocomposites organiquement modifiés, à la génération d'oxydes métalliques autres que la silice, et d'une manière générale à tous les matériaux pouvant être synthétisés par des variations de pH électrochimiquement induites (comme les hydroxydes métalliques et certains polymères organiques).

Enfin, l'utilisation de nano-électrodes devrait permettre l'accès à des réseaux de structures mésoporeuses nanométriques potentiellement prometteuses pour des applications dans le monde de la nanochimie [271].





---

## Conclusion générale

---

Durant ce travail, le procédé d'auto-assemblage sol-gel/tensioactif électro-assisté a pu être étudié et adapté à la formation de matériaux mésoporeux présentant des caractéristiques variées au niveau de leur structure, morphologie, composition, porosité et perméabilité. Parallèlement, différentes techniques d'analyse électrochimique ont pu être employées avec succès pour sonder le transport moléculaire mis en jeu au sein de ces films. Ceci a notamment permis d'évaluer l'impact de leur structure et de leur réactivité de surface sur leur caractère perméable vis-à-vis de sondes données.

En premier lieu, l'obtention en une étape de films mésostructurés à base de silice fonctionnalisée par des groupements méthyle a pu être démontrée sur la base d'une co-condensation entre le tétraéthoxysilane et le méthyltriéthoxysilane. Le fait d'utiliser un alcoxyde modifié par un petit groupement organique non chargé permet de ne pas trop perturber l'auto-assemblage coopératif des micelles de CTAB et des oligomères de silice. Ainsi, des mésopores perpendiculaires au support et assemblés selon une symétrie hexagonale peuvent être obtenus jusqu'à de hautes proportions en organo-alcoxysilane dans le sol de départ. En effet, la mésostructure particulière de ces films est conservée jusqu'à une proportion de 50 % de MTES dans le sol, alors qu'elle est par exemple rapidement perdue (dès 10 %) dans le cas d'une co-condensation entre le TEOS et l'aminopropyltriéthoxysilane.

L'utilisation de quantités croissantes de MTES provoque une baisse de la réactivité des sols, qui se traduit par une diminution graduelle de l'épaisseur des films

pour un temps d'électrogénération donné. Si la qualité de la mésostructure obtenue n'est pas grandement modifiée, on peut tout de même noter une légère contraction du paramètre de réseau. En revanche, la méthylation progressive de la surface des pores induit une augmentation du caractère hydrophobe des films, ceci se traduisant par une diminution graduelle de leur perméabilité pour différentes sondes redox. En effet, l'utilisation de techniques électrochimiques opérant en conditions stationnaires a permis de montrer que le coefficient de diffusion apparent d'une sonde redox dans un film méthylé diminuait de manière inversement proportionnelle à sa teneur en groupements organiques. Si l'effet limitatif des groupements méthyle sur le transport de matière est indéniable, il convient tout de même de noter que l'orientation "idéale" du réseau poreux favorise l'interaction entre les sondes utilisées et les groupements  $-CH_3$ . Cette bonne accessibilité de la fonction incorporée permet alors de moduler les processus diffusionnels dans une gamme de valeurs proches de celles observables en solution.

Une partie de ce travail s'est attachée à identifier et maîtriser les paramètres permettant l'obtention de structures auto-assemblées et organisées dans des sols principalement aqueux. L'intérêt de cette étude est double : l'utilisation de sols sans co-solvant ajouté permet de modifier la porosité des films par l'utilisation de molécules hydrophobes "gonflantes" et/ou de copolymères triblocs, mais aussi de moduler la morphologie et la structure du matériau électrodéposé.

En effet, la gélification électro-assistée en milieu aqueux de silice mésoporeuse peut aboutir à des structures organisées en fonction des anions en présence dans le sol. La présence d'ions chaotropiques (nitrate, bromure) est incompatible avec un auto-assemblage organisé. En revanche, l'utilisation d'anions faiblement liés aux têtes ammonium du tensioactif CTA<sup>+</sup> (chlorure) permet d'électrodéposer des particules présentant un bon niveau de structuration. Il est possible de favoriser l'obtention d'un film en ralentissant la gélification par l'intermédiaire d'ions cosmotropiques fortement liés aux groupements ammonium (sulfate). Cependant, le film obtenu est totalement amorphe. Néanmoins, l'utilisation conjointe d'ions sulfate et chlorure permet d'aboutir à des films partiellement structurés et présentant des mésopores perpendiculaires au support. Enfin, la préparation d'un sol à base d'ions sulfate et bromure peut être utilisée pour former des films organisés présentant une mésostructure hexagonale 2D orientée parallèlement au plan du film.

Différentes stratégies peuvent être envisagées pour augmenter le volume et/ou le diamètre poreux de films obtenus par EASA. Des couches minces "verticalement" méso-

---

structurées peuvent être formées à l'aide d'autres tensioactifs de type alkylammonium. La taille de la chaîne alkyle ne changeant pas le mécanisme d'auto-assemblage, il est ainsi possible de faire varier le diamètre des mésopores de quelques Å.

L'utilisation d'agents gonflants a aussi été envisagée dans différentes situations. En raison de l'orientation "verticale" des mésopores, les traitements post-synthèse à base d'amines hydrocarbonées semblent contre-indiqués pour ce type de film mince solidaire de son substrat. Il est aussi montré que l'utilisation directe d'amines dans le sol de départ est incompatible avec une mésostructuration réussie. Il en est également de même pour le triméthylbenzène (TMB). En effet, la présence d'un co-solvant dans le sol défavorise une encapsulation préférentielle de cette molécule dans les cœurs micellaires. Par conséquent le noyau benzénique est à même de perturber l'auto-assemblage en interagissant avec les têtes polaires des molécules de CTAB. Cependant, en utilisant les sols principalement aqueux décrits dans la partie précédente, il est possible d'élaborer des films mésoporeux présentant une porosité mieux définie. Néanmoins, ces derniers présentent un niveau d'organisation pas totalement satisfaisant. Il conviendrait de s'assurer que la présence de TMB soit compatible avec la formation d'hémi-micelles transitoires. Ainsi, des études ultérieures mériteraient d'être menées pour évaluer la possibilité d'optimiser cette méthode de synthèse dans le but d'élaborer des films à porosité augmentée et présentant un meilleur niveau de structuration.

L'auto-assemblage électro-assisté peut aussi être étendu à l'utilisation de tensioactifs neutres. En effet, il a été démontré que l'utilisation d'un copolymère triblocs (P123) pouvait donner lieu à un matériau auto-assemblé et mésoporeux si le pH de gélification était contrôlé à des valeurs proches de 4-4.5 par l'utilisation d'un tampon acido-basique. Néanmoins, le réseau poreux du matériau ainsi synthétisé ne présente pas d'orientation préférentielle, ceci mettant en exergue l'importance de la préorganisation des amphiphiles sous contrôle de potentiel avant et pendant l'étape de dépôt pour la création de cylindres micellaires perpendiculaires à l'électrode. Une autre possibilité consiste à préparer des sols aqueux contenant des micelles mixtes CTA<sup>+</sup>-P123. Toutefois, cette stratégie ne s'est pas révélée directement fructueuse. Le concept étant déjà prouvé pour la synthèse de particules, d'autres tests en rapport avec cette approche pourraient être menés.

Enfin, en tirant parti du fait que l'approche EASA est une méthode de synthèse sol-gel qui est adaptée à la modification de surfaces présentant des géométries complexes, des couches minces siliceuses combinant macropores et mésopores ont été élaborées en réalisant le processus d'électrodépôt sur des empilements de billes de polystyrène. En étudiant l'impact du temps de dépôt et de la concentration du sol sur la morphologie et la structure des films obtenus, différentes étapes ont pu être identifiées dans la croissance

de telles structures. Une étude électrochimique du transport moléculaire au sein de ces matériaux associée à la comparaison avec des films uniquement mésoporeux et uniquement macroporeux a pu mettre en évidence l'intérêt d'une porosité hiérarchisée présentant des macropores interconnectés par des mésopores. En effet, ce type de structure permet des vitesses de transport de matière plus importante et pourrait être mise à profit pour l'élaboration d'électrodes modifiées présentant une haute sensibilité.

La dernière partie de ce travail démontre comment un microscope électrochimique à balayage peut être employé pour réaliser des dépôts sol-gel à l'échelle micrométrique. Le premier mode de dépôt utilise l'UME comme électrode de travail et permet de générer un gel amorphe sur une surface en lui appliquant un potentiel électrolytique cathodique. Cette méthode permet de modifier des supports conducteurs ou isolants, et peut être appliquée à la formation de motifs micrométriques complexes (la faisabilité du dépôt de lignes de silice est démontrée). En revanche, la réalisation de microdisques sol-gel en série nécessite d'automatiser une procédure de nettoyage de l'UME. En effet, cette dernière subit un "encrassement" à chaque dépôt, en raison du fait qu'elle est utilisée comme le générateur du matériau. L'utilisation d'un système de positionnement non-électrochimique (contrôle des forces de cisaillement) de l'UME est particulièrement avantageux pour automatiser un nettoyage chimique de sa surface. Ainsi, l'optimisation de nombreux paramètres de dépôt a pu être menée pour définir des conditions d'utilisation conduisant à des microdisques uniformes d'épaisseur contrôlée.

Le deuxième mode de dépôt présente un plus grand intérêt en raison de la possibilité d'obtenir des microdisques mésostructurés présentant des mésopores perpendiculaires au substrat. De plus, ce mode de synthèse ne nécessite pas de nettoyage entre les dépôts et est donc particulièrement adapté au "patterning" (réalisation en série de réseaux de motifs micrométriques ou nanométriques). Dans ce cas, l'UME est utilisée comme contre-électrode, et le support à modifier joue le rôle d'une électrode de travail localisée et renouvelable. L'uniformité des dépôts ainsi que leur homogénéité structurale a pu être démontrée en utilisant le microscope électrochimique à balayage en mode imagerie. En effet, avant extraction du tensioactif, les microdisques présentent un caractère isolant. La sensibilité de cette méthode de mesure permet de prouver l'uniformité des dépôts. De plus, dans le but de démontrer le caractère homogène de leur organisation structurale, la même image a été réalisée après extraction du tensioactif. Les microdisques perdent leur pouvoir isolant et sont alors à même de fournir un accès à l'électrode sous-jacente. Les courants mesurés se sont révélés homogènes pour l'ensemble des dépôts. Une expérience de contrôle a ensuite été réalisée en mimant cette situation à l'échelle macrométrique avec un film dont la mésostructure a pu être caractérisée sur

---

une large surface (par diffraction de rayons X sous incidence rasante). La cohérence des mesures réalisées dans ces deux cas permet d'avancer que les microdisques présentent une organisation nanométrique homogène et répétable d'un dépôt à un autre. Enfin, ceci met en avant la pertinence de l'utilisation du microscope électrochimique à balayage pour caractériser (certes indirectement) une mésostructure qui, en raison d'une trop faible quantité de matière, se révèle difficilement sondable par d'autres méthodes (porosimétrie, diffraction de rayons X).

Ce travail a permis d'étendre les possibilités de la stratégie de synthèse EASA à des niveaux variés : fonctionnalisation, utilisation de nouvelles compositions de sol, augmentation de la porosité, synthèse de nouvelles structures, et mise en forme localisée. Ainsi, les perspectives que l'on peut envisager de donner à ce travail sont multiples. Parmi elles, il pourrait être intéressant de combiner la possibilité d'obtenir un matériau fonctionnalisé en une étape avec une mise en forme particulière. Par exemple, l'électrogénération localisée de silice fonctionnalisée par un groupement hydrophobe pourrait être envisagée dans le cadre du développement de dispositifs microfluidiques. Une autre idée consisterait à élaborer des couches minces fonctionnalisées à porosité hiérarchisée pour évaluer leur intérêt dans le cadre de la fabrication d'un capteur électrochimique sensible. De manière plus fondamentale, il conviendrait aussi de s'attacher à l'extension du procédé EASA à l'électrogénération de matériaux à base d'autres oxydes inorganiques ( $\text{TiO}_2$ ...) qui pourraient alors déboucher sur d'autres domaines d'applications (spectro-électrochimie, surfaces catalytiques et/ou superhydrophiles). Enfin, la possibilité d'électrodéposer des matériaux mésostructurés à l'aide de sols aqueux mériterait d'être approfondie pour envisager l'utilisation de nouvelles combinaisons de colloïdes. Ceci pouvant se faire dans le but d'obtenir des matériaux structurés présentant un plus grand volume poreux (l'obtention de plus grandes tailles de pore devant alors ouvrir la voie à la possibilité d'électrogénérer des nanofils métalliques) ou encore pour produire des biocomposites qui ne peuvent être obtenus en une étape quand un co-solvant est présent dans le milieu de synthèse.



---

# Liste des figures

1.1	Représentation schématique des mésostructures des matériaux de la famille M41-S. . . . .	10
1.2	Représentation schématique du mécanisme transcriptif LCT ("Liquid Crystal Templating") appliqué à la synthèse de silice mésoporeuse de type MCM-41. . . . .	11
1.3	Représentation schématique du mécanisme transcriptif CTM ("Cooperative Template Mechanism") appliqué à la synthèse de silice mésoporeuse de type MCM-41. . . . .	11
1.4	Exemple de greffage post-synthèse (d'après Stein et al. [16]). . . . .	13
2.1	Présentation schématique du montage expérimental et du mécanisme soupçonné pour l'élaboration de couches minces mésostructurées à base de silice par auto-assemblage électro-assisté. . . . .	26
2.2	Présentation schématique de la cellule électrochimique dédiée à l'électrogénération de films sur plaques : vue d'ensemble (A), et vue supérieure (B) et inférieure (C) du réservoir destiné à recevoir le sol. . . . .	27
2.3	Observations en microscopie électronique à transmission d'un film siliceux mésostructuré obtenu par auto-assemblage électro-assisté à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 100 mM) : surface (A), vue d'ensemble (B) et vue en coupe (C). . . . .	29
2.4	Cliché de diffraction (de rayons X sous incidence rasante) obtenu pour un film siliceux mésostructuré à porosité orientée préparé par auto-assemblage électro-assisté à partir d'un sol hydro-alcoolique concentré (TEOS 340 mM). . . . .	30

2.5	Observations en microscopie électronique à balayage d'un film siliceux mésostructuré préparé par auto-assemblage électro-assisté à partir d'un sol hydro-alcoolique hydro-alcoolique concentré (TEOS 340 mM) : vues supérieures (A) et vues de la tranche (B). . . . .	31
2.6	Voltampérogrammes ( $2^{nd}$ cycle, 20 mV/s) obtenus pour des électrodes d'ITO modifiées par un film siliceux mésostructuré préparé par auto-assemblage électro-assisté à partir d'un sol hydro-alcoolique hydro-alcoolique dilué (TEOS 100 mM). Les solutions utilisées sont tamponnées à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M) et contiennent une sonde redox (0.5 mM) : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (A), $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (B) et $\text{FcEtOH}$ (C). . . . .	33
2.7	Observations en microscopie électronique à balayage de films siliceux mésostructurés préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir d'un sol hydro-alcoolique concentré (TEOS 340 mM : temps de dépôt de 10 s (A) et 20 s (B)). . . . .	35
2.8	Clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenus pour des films siliceux mésostructurés à porosité orientée préparés par auto-assemblage électro-assisté : utilisation d'un sol hydro-alcoolique dilué (A : TEOS 100 mM) et concentré (B : TEOS 340 mM). . . . .	36
2.9	Courbes d'électrogénération (variations du courant de dépôt en fonction du temps pour un potentiel appliqué de -1.3 V) obtenues à l'aide de sols hydro-alcooliques dilués contenant des pourcentages molaires variables de TEOS et MTES (de 0 à 100 %). . . . .	39
2.10	Spectres infrarouge obtenus par réflexion pour un film électrogénéré sur cuivre pendant 30 s à l'aide d'un sol dilué (TEOS 100 mM, 0 % MTES) : avant et après extraction du tensioactif. . . . .	41
2.11	Observations en microscopie électronique à transmission de films siliceux mésostructurés obtenus par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques concentrés contenant 0 (A), 10 (B), 30 (C), 50 (D) et 70 % (E) de MTES : surfaces (A1 à E1) et vues en coupe (A2 à E2). . . . .	43
2.12	Clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenus pour des films siliceux mésostructurés à porosité orientée préparés par auto-assemblage électro-assisté dans des sols hydro-alcooliques concentrés contenant 0 (A), 10 (B), 20 (C), 30 (D), 40 (E) et 50 % de MTES. Le temps de dépôt est de 20 s (A à D) ou de 60 s (E et F). . . . .	44



---

2.13	Variation du paramètre de réseau pour des films mésostructurés et électrogénérés à l'aide de sols hydro-alcooliques concentrés en fonction de la quantité de MTES ajoutée dans le sol de départ. . . . .	45
2.14	Observations en microscopie électronique à balayage de films siliceux mésostructurés obtenus par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques concentrés contenant 0 (A), 20 (B), 40 (C) et 60 % (D) de MTES : surfaces (A1 à D1) et vues de la tranche (A2 à D2). . . . .	46
2.15	Analyse par spectroscopie de photo-électrons X de la surface de films électrogénérés à l'aide de sols hydro-alcooliques dilués contenant 0 (A et B) ou 60 % de MTES (C) : spectre général (A), déconvolution du pic Si 2p (B et C). . . . .	48
2.16	Images optiques obtenues lors de l'analyse de l'angle de contact formé par une goutte d'eau distillée reposant sur des électrodes d'ITO modifiées par différents films de silice préparés à l'aide de sols dilués et dont le CTAB a été préalablement extrait (voir tableau 2.4). . . . .	50
2.17	Spectres infrarouge obtenues par réflexion diffuse pour des films siliceux présentant différents taux de méthylation (films préparés à l'aide de sols dilués contenant 00, 30 et 60 % de MTES). . . . .	51
2.18	Voltampérogrammes ( $2^{nd}$ cycle, 20 mV/s) obtenus avant extraction du tensioactif pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés et méthylés dans une solution de $Ru(bpy)_3^{2+}$ 0.5 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M). Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques contenant des quantités variables de MTES (de 10 à 60 %). . . . .	53
2.19	Voltampérogrammes ( $2^{nd}$ cycle, 20 mV/s) obtenus après extraction du tensioactif pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés et méthylés dans une solution de $Ru(bpy)_3^{2+}$ 0.5 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M). Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques contenant des quantités variables de MTES (de 10 à 60 %). . . . .	54

2.20	Voltampérogrammes ( $2^{nd}$ cycle, 20 mV/s) obtenus après extraction du tensioactif pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés et méthylés dans une solution de FcEtOH 0.5 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M). Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques contenant des quantités variables de MTES (de 10 à 60 %). . . . .	55
2.21	Voltampérogrammes ( $2^{nd}$ cycle, 20 mV/s) obtenus avant extraction du tensioactif pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés et méthylés dans une solution de FcEtOH 0.5 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M). Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques contenant des quantités variables de MTES (de 10 à 60 %). . . . .	56
2.22	Droites $1/I_{lim} = f(V^{-3/4})$ obtenues par chronoampérométrie dans des conditions hydrodynamiques pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés et méthylés (après extraction) dans une solution de FcEtOH 1 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M). L'électrode est polarisée à + 0.8 V et les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques contenant des quantités variables de MTES (de 10 à 60 %). . . . .	59
2.23	Courbes d'approches (variations relatives du courant en fonction de la distance UME-substrat) obtenues à l'aide d'un microscope électrochimique à balayage pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés et méthylés (après extraction) dans une solution de Fc(MeOH) <sub>2</sub> 1 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M). Le substrat est polarisé à 0 mV et l'UME (Pt 25 $\mu$ m) est maintenue à un potentiel de +600 mV. Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques contenant des quantités variables de MTES (de 10 à 60 %). . . . .	62
3.1	Observations par microscopie électronique à transmission (vues en coupe : A2 et B2) de matériaux siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 30 s sur ITO à partir de sols composés d'eau et de diméthylformamide en volumes égaux, de 1.28 mmol de CTAC, de 2 mmol de NaCl, de 48 $\mu$ mol d'HCl et de 4 mmol de TEOS. Les matériaux sont électrogénérés absence de triméthylbenzène (A) et en présence de 6.4 mmol de triméthylbenzène (B). . . . .	70

---

3.2	Représentation schématique d'un tensioactif ionique et de ses caractéristiques utilisées pour la définition du paramètre d'empilement $P$ . . . . .	71
3.3	Représentation schématique d'édifices micellaires résultants de différents modes d'empilement. . . . .	71
3.4	Voltampérogrammes (1 <sup>er</sup> cycle) obtenus sur des électrodes d'ITO immergées dans un sol dilué (4 mmol TEOS) sans co-solvant ajouté et contenant 1.28 mmol de CTAB, 4 mmol de NaCl, 48 $\mu$ mol d'HCl : en absence d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (A) et en présence de 4 mmol d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (B). . . . .	76
3.5	Clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenus pour des films siliceux mésostructurés à porosité orientée préparés par auto-assemblage électro-assisté (-1.3 V durant 30 s sur ITO) en utilisant des sols hydro-alcooliques dilués à pH 3 contenant 4 mmol de TEOS, 1.28 mmol de CTAB, 2 mmol de NaNO <sub>3</sub> en absence d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (A) et en présence de 4 mmol d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (B). . . . .	77
3.6	Courbes d'électrogénération (variations du courant de dépôt en fonction du temps pour un potentiel appliqué de -1.3 V) obtenues à l'aide de sols principalement aqueux basés sur différentes combinaisons tensioactif/électrolyte (32 mM / 100 mM) et une concentration en TEOS de 100 mM. . . . .	78
3.7	Clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenus pour des matériaux siliceux électro-déposés à -1.3 V durant 30 s sur ITO à partir de sols hydro-alcooliques (première ligne) et principalement aqueux (deuxième ligne). Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTABr / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (A), CTABr / NaNO <sub>3</sub> (B), CTABr / NaCl (C) and CTACl / NaCl (D). . . . .	79
3.8	Clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenus pour des films siliceux mésostructurés à porosité orientée préparés par auto-assemblage électro-assisté (-1.3 V durant 30 s sur ITO) en utilisant des sols incorporant un co-solvant : diméthylformamide (A), éthanol (B) et acétone (C). . . . .	80
3.9	Observations par microscopies électroniques (à transmission et à balayage) de matériaux siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 30 s (60 s pour B5) sur ITO à partir de sols principalement aqueux : vues de dessus et vues en coupe (A2, B2, B5, C2, C5). Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTABr / NaNO <sub>3</sub> (A), CTACl / NaCl (B) and and CTAHSO <sub>4</sub> / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (D). . . . .	81

3.10	Observations par microscopie électroniques à balayage de matériaux siliceux électrogénérés à -1.3 V sur ITO à partir de sols principalement aqueux. Les temps de dépôts sont : 10 (A1, B1), 60 (A2, B2) et 120 s (A3, B3). Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTACl / NaCl (A) et CTAHSO <sub>4</sub> / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (B). . . . .	84
3.11	Observations par microscopies électroniques (à transmission et à balayage) de matériaux siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 10 s sur ITO à partir de sols principalement aqueux : vues de dessus et vues en coupe (A2, B2, A5, B5). Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTABr / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (A) et CTACl / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (B). . . . .	85
3.12	Observations par microscopie électronique à transmission après extraction du tensioactif (15 minutes à 450 °C) de matériaux siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 30 s sur ITO à partir de sols principalement aqueux : vues de dessus et vues en coupe (A3, B3, C3). Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTACl / NaCl (A), CTACl / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (B) et CTABr / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (C). . . . .	86
3.13	Observations (vues de dessus) par microscopie électronique à transmission après extraction du tensioactif de films siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 60 s sur ITO à partir de sols principalement aqueux utilisant CTABr / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> comme combinaison tensioactif / électrolyte. Les concentrations correspondantes sont : : 8 mM / 100 mM (A) and 4 mM / 5 mM (B). . . .	87
3.14	Diffractogrammes (rayons X) obtenus pour des matériaux siliceux méso-structurés par auto-assemblage électro-assisté (-1.3 V sur ITO) en utilisant des sols principalement aqueux et différentes quantités de catalyseur de condensation. Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTACl / NaCl (A) et CTAB / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	88
3.15	Cliché de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenu pour un film siliceux électro-déposé à -1.3 V durant 30 s sur ITO à partir d'un sol aqueux contenant 1.28 mmol de CTAB, 4 mmol de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 48 μmol d'HCl et 4 mmol de TEOS. Il s'agit du même matériau que celui ddes images B de la figure 3.12. . . . .	89

---

3.16	Observations par microscopie électronique à transmission de films siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 30 s sur ITO à partir de sols principalement aqueux : vues de dessus et vues en coupe (B2, C2). Les concentrations des combinaisons tensioactif / électrolyte sont : 1.28 mmol CTAHSO <sub>4</sub> / 4 mmol NaCl (A), 1.28 mmol CTACL / 0.72 mmol NaCl + 2 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (B) et 1.28 mmol CTACL / 8 mmol Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (C). . . . .	89
3.17	Voltampérogrammes (2 <sup>nd</sup> cycle, 20 mV/s) obtenus avant et après extraction du tensioactif pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux préparés à partir de sols utilisant différentes combinaisons surfactant/électrolyte et électrogénérés à -1.3 V durant 20 s sur ITO. Le milieu de mesure consiste en une solution de Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> 0.5 mM tamponnée à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M). . . . .	90
4.1	Observations en microscopie électronique à transmission de films siliceux mésostructurés obtenus par auto-assemblage électro-assisté (-1.3 V durant 20 s) à partir de sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS 340 mM) contenant deux tensioactifs (109 mM) différents : C <sub>14</sub> , bromure de tétradécyltriméthylammonium (A) et C <sub>18</sub> , bromure d'ctadécyltriméthylammonium (B). . . . .	98
4.2	Clichés de diffusion des rayons X aux bas angles sous incidence rasante obtenus pour des films de silice mésostructurée électrodéposés à -1.3 V durant 20 s sur ITO à partir de sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS 340 mM) contenant trois tensioactifs (109 mM) différents : C <sub>14</sub> , bromure de tétradécyltriméthylammoniumsurface (A), C <sub>16</sub> , bromure de cétyltriméthylammonium (B) et C <sub>18</sub> , bromure d'ctadécyltriméthylammonium (C). . . . .	99
4.3	Courbes d'absorption/désorption d'eau obtenues pour des films de silice mésostructurée électrodéposés à -1.3 V durant 20 s sur ITO à partir de sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS 340 mM) contenant trois tensioactifs (109 mM) de type alkylammonium présentant des chaînes hydrophobes de longueurs variées. . . . .	100

- 4.4 Voltampérogrammes ( $2^{nd}$  cycle, 20 mV/s) obtenus après extraction du tensioactif pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés dans une solution de FcEtOH 0.5 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M). Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS 340 mM) contenant des tensioactifs (109 mM) de type alkylammonium présentant des chaînes hydrophobes de longueurs variées. . . . . 101
- 4.5 Courbes d'approches (variations relatives du courant en fonction de la distance UME-substrat) obtenues à l'aide d'un microscope électrochimique à balayage pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux mésostructurés (après extraction) dans une solution de Fc(MeOH)<sub>2</sub> 1 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M). Le substrat est polarisé à 0 mV et l'UME (Pt 25  $\mu$ m) est maintenue à un potentiel de +600 mV. Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques concentrés contenant des tensioactifs (109 mM) de type alkylammonium présentant des chaînes hydrophobes de longueurs variées. . . . . 103
- 4.6 Clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenus pour des matériaux siliceux électro-déposés à -1.3 V durant 20 s sur ITO à partir de sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS 340 mM) : pour un film sans modification (A), pour un film ayant subi un traitement post-synthèse dans une solution aqueuse de DMHA sous agitation pendant 25 heures à température ambiante (B) et pour un film électrogénéré en présence de 4.35 mmol de DMHA (C). . . . . 105
- 4.7 Observations en microscopie électronique à transmission de matériaux siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 20 s sur ITO à partir de sols principalement aqueux contenant 6.4 mmol de TMB : vues de dessus et vues en coupe (B2, C2). Les combinaisons tensioactif / électrolyte sont : CTACl / NaCl (A), CTACl / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B) et CTABr / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (C). . . . . 106
- 4.8 Observations en microscopie électronique à transmission de matériaux siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 300 s (B et C) ou 120 s (A) sur ITO à partir de sols principalement aqueux contenant 4 mmol de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de TEOS ainsi que des quantités variables de CTAB et TMB : vues de dessus et vues en coupe (A2, B2 et C2). Les quantités en CTAB / TMB (mmol) utilisées sont : 0.64 / 3.84 (A), 0.32 / 1.92 (B) et 0.32 / 0.32 (C). . . . . 107

---

4.9	Voltampérogrammes (2 <sup>nd</sup> cycle, 20 mV/s) obtenus après extraction du tensioactif (15 minutes à 450 °C) pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 20 s sur ITO à partir de sols principalement aqueux dilués (TEOS 100 mM) et contenant des quantités variables de TMB. Le milieu de mesure consiste en une solution de Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> 1 mM tamponnée à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M). . . . .	108
4.10	Clichés de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenus pour des films siliceux mésostructurés à porosité orientée préparés par auto-assemblage électro-assisté (-1.3 V durant 20 s sur ITO) en utilisant des sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS 340 mM) contenant du CTAB (109 mM), du P123 (36.3 mM) et des électrolytes de fond différents : [NaNO <sub>3</sub> ] = 0.1 M (A) et [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.1 M (B). . . . .	111
4.11	Observations en microscopie électronique à transmission de films siliceux mésostructurés à porosité orientée préparés par auto-assemblage électro-assisté (-1.3 V durant 20 s sur ITO) en utilisant des sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS 340 mM) contenant du CTAB (109 mM), du P123 (36.3 mM) et des électrolytes de fond différents : [NaNO <sub>3</sub> ] = 0.1 M (A1, A2, A3) et [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.1 M (B1, B2, B3). . . . .	113
4.12	Voltampérogrammes (2 <sup>nd</sup> cycle, 20 mV/s) obtenus après extraction du tensioactif (15 minutes à 450 °C) pour des électrodes d'ITO modifiées par des films siliceux électrogénérés à -1.3 V durant 20 s sur ITO à partir de sols hydro-alcooliques dilués (TEOS 100 mM, CTAB 32 mM) utilisant des électrolytes de fond et des rapports molaires CTAB/P123 différents. Le milieu de mesure consiste en une solution de Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> 1 mM tamponnée à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M). . . . .	114
4.13	Observations par microscopie électronique à transmission d'un matériau siliceux électrogénéré à -1.3 V durant 60 s sur ITO à partir d'un sol aqueux composé de 12.5 mmol de Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , 0.221 mmol de P123 et de 7.2 mmol de CH <sub>3</sub> COOH. Le pH initial du sol est fixé à une valeur proche de 3. . . . .	116
4.14	Observation en microscopie électronique à balayage d'un empilement typique de billes de polystyrène avant l'étape d'électrodépôt sol-gel. . . . .	121
4.15	Schéma de principe illustrant le concept de génération électrochimique de couches minces siliceuses méso- et macroporeuses. . . . .	121

4.16 Observations (vues supérieures et en coupe) en microscopie électronique à balayage de couches minces siliceuses à porosités hiérarchisées électrogénérées à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) sur des empilements de billes de polystyrène en utilisant des temps de dépôt variant de 10 à 20 secondes. Les échantillons subissent une métallisation au platine avant observation. . . . .	122
4.17 Observation en microscopie électronique à balayage d'une couche mince siliceuse à porosités hiérarchisées électrogénérée à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) sur un empilement de billes de polystyrène en utilisant un temps de dépôt de 13 secondes. Cet échantillon est observé tel quel sans métallisation préalable au platine. . .	123
4.18 Observations par microscopie électronique à transmission de fragments issus de couches minces siliceuses à porosités hiérarchisées électrogénérées à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) sur un empilement de billes de polystyrène en utilisant un temps de dépôt de 13 (A1 et A2) ou 17 (B1 et B2) secondes. . . . .	124
4.19 Observation par microscopie électronique à transmission de la tranche d'un fragment issu d'une couche mince siliceuse à porosités hiérarchisées électrogénérée à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) sur un empilement de billes de polystyrène en utilisant un temps de dépôt de 20 secondes. . . . .	125
4.20 Cliché de diffraction des rayons X sous incidence rasante obtenu pour une couche mince siliceuse à porosités hiérarchisées électrogénérée à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) sur un empilement de billes de polystyrène en utilisant un temps de dépôt de 16 secondes . . . . .	126
4.21 Présentation schématique des étapes observées lors de l'électrodépôt de silice mésoporeuse sur un empilement de billes de polystyrène : formation d'une couche mince sur l'électrode et les premières billes (A), recouvrement de toutes les billes de l'empilement (B), densification de la matrice siliceuse (C) et croissance d'une couche mince au dessus de l'empilement de billes (D). . . . .	127



---

4.22	Voltampérogrammes ( $2^{nd}$ cycle, 20 mV/s) obtenus après extraction du tensioactif et du polymère pour des électrodes d'ITO modifiées par des couches minces siliceuses : une macroporeuse, une mésoporeuse ainsi qu'une méso- et macroporeuse. Les matériaux sont obtenus à partir d'un sol hydro-alcoolique dilué (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) en utilisant un temps de dépôt de 13 secondes. Les milieux de mesure consistent en des solutions de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (A) et de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (B) 1 mM tamponnées à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M). . . . .	128
4.23	Observation en microscopie électronique à balayage d'une couche mince siliceuse macroporeuse préparée à partir d'un sol sans tensioactif. . . . .	130
4.24	Droites $1/I_{lim} = f(V^{-3/4})$ obtenues par chronoampérométrie dans des conditions hydrodynamiques après extraction du tensioactif et du polymère pour des électrodes d'ITO modifiées par des couches minces siliceuses : une macroporeuse, une mésoporeuse ainsi qu'une méso- et macroporeuse. Les mesures sont réalisées dans une solution de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 1 mM en milieu tamponné à pH 4.1 (hydrogènophtalate 0.05 M) et l'électrode est polarisée à + 1.3 V. Les films sont préparés par auto-assemblage électro-assisté à partir de sols hydro-alcooliques dilués (TEOS 170 mM, CTAB 54.4 mM) en utilisant un temps de dépôt de 13 secondes. La couche mince uniquement macroporeuse est préparée sans tensioactif. . . . .	131
5.1	Représentation schématique du microscope SECM utilisé pour électrogénérer des films microscopiques de silice (amorphe ou mésoporeuse). . . . .	138
5.2	Représentation schématique du système de contrôle des forces de cisaillement utilisé pour ajuster la distance UME-support et illustration de l'utilisation de ce système par une courbe d'approche typiquement obtenue pour une UME de platine de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre. . . . .	139
5.3	Représentation schématique du mode de dépôt N°1 où l'UME est utilisée comme électrode de travail pour induire une gélification localisée. . . . .	141
5.4	Représentation schématique de l'interface UME-solution montrant les variations du gradient hémisphérique d'ions $\text{OH}^-$ quand l'UME est approchée d'une surface : cas de l'application à l'UME d'un potentiel négatif à même de réduire des protons et des molécules d'eau pour générer des anions hydroxyde. . . . .	142

5.5	Observation en microscopie électronique à balayage de microdisques de silice électrogénérés successivement par une UME de platine de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre polarisée à -1.1 V durant 2 secondes à 10 $\mu\text{m}$ du support. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM). . . . .	144
5.6	Représentation schématique du procédé utilisé pour nettoyer l'UME de manière automatique entre chaque électrodépôt (mode N°1). . . . .	145
5.7	Observation en microscopie électronique à balayage de microdisques de silice électrogénérés successivement grâce à la procédure de nettoyage décrite à la figure 5.6. L'UME de platine de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre est polarisée à -1.1 V durant 2 secondes à 10 $\mu\text{m}$ du support. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM). . . . .	146
5.8	Observation en microscopie électronique à balayage de microdisques de silice électrogénérés successivement grâce à la procédure de nettoyage décrite à la figure 5.6. L'UME de platine de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre est polarisée durant 2 secondes à différents potentiels (de -1.0 à -1.3 V) et à des distances du support variées (de 6 à 12 $\mu\text{m}$ ). Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM). . . . .	147
5.9	Observation en microscopie optique de microdisques de silice électrogénérés par une UME de platine de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre polarisée à -1.1 V durant 2 (A), 4 (B) et 8 (C) secondes à 10 $\mu\text{m}$ du support. Un polissage mécanique est utilisé entre chaque dépôt et le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM). . . . .	148
5.10	Observation en microscopie électronique à balayage de microdisques de silice électrogénérés par des UMEs de platine de 10 (A), 25 (B) et 50 (C) $\mu\text{m}$ de diamètre. Ces dernières sont polarisées à -1.1 V durant 2 secondes à 4 (A), 10 (B) et 18 (C) $\mu\text{m}$ du support. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM). . . . .	149
5.11	Observation en microscopie électronique à transmission d'un fragment issu de microdisques de silice électrogénérés par une UME de platine de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre polarisée à -1.1 V durant 2 secondes à 10 $\mu\text{m}$ du support. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM). . . . .	150

---

5.12 Observations par microscopie électronique à balayage (A1, A2) et microscopie à force atomique (B1, B2) d'un microdisque de silice électrogénéré par le mode N° 1 grâce à une UME de platine de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre polarisée à -1.1 V durant 2 secondes à 10 $\mu\text{m}$ du support. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM). . . . .	151
5.13 Image d'un réseau de 16 microdisques de silice obtenue par spectroscopie XPS (suivi de In(3d) à 444.7 eV). Ces microdisques sont électrogénérés successivement grâce à la procédure de nettoyage décrite à la figure 5.6. L'UME de platine de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre est polarisée à -1.1 V durant 2 secondes à 10 $\mu\text{m}$ du support. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM). . . . .	152
5.14 Images (obtenues par différentes techniques d'analyses microscopiques) de motifs micrométriques de silice déposés par le mode N°1. (A1) Image optique d'un réseau de 16 microdisques électrogénérés successivement grâce à la procédure de nettoyage décrite à la figure 5.6 (mêmes conditions de synthèse que le réseau présenté à la figure 5.7). (A2) Image SECM en mode "feedback" de deux demi-microdisques (utilisation de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (5 mM) en tant que sonde redox et d'une UME de carbone de 5 $\mu\text{m}$ de diamètre polarisée à -400 mV pour enregistrer le courant de régénération en balayant un plan carré de 0.01 mm <sup>2</sup> . (B1) Observation par microscopie électronique à balayage d'un motif siliceux micrométrique obtenu en déplaçant l'UME à 15 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le plan $xy$ lors de la synthèse (autres conditions de dépôt similaires à celle du réseau de l'image A1). (B2) Profil SECM correspondant à l'échantillon montré à l'image B1 et enregistré dans des conditions identiques à A2. . . . .	153
5.15 Représentation schématique du mode de dépôt N°2 où l'UME est utilisée comme contre-électrode pour induire une gélification localisée sur un substrat conducteur utilisé comme une électrode de travail "locale". . . . .	155
5.16 Observation en microscopie électronique à balayage de microdisques de silice électrogénérés en polarisant le substrat à un potentiel 1 mV plus faible que le potentiel en circuit ouvert durant 2 secondes et en utilisant une UME de platine de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre placée à 25 (A) et 10 (B) $\mu\text{m}$ du support d'ITO. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM). . . . .	156

5.17	Observations en microscopie électronique à transmission de fragments de microdisques de silice électrogénérés en polarisant le substrat à un potentiel 1 mV plus faible que le potentiel en circuit ouvert durant 5 secondes et en utilisant une UME de platine de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre placée à 25 $\mu\text{m}$ du support d'ITO. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM). (A) Vue de dessus d'une zone étendue. (B) Vue de dessus à plus fort grossissement. (C) Vue en coupe. . . . .	157
5.18	Observations par microscopie électronique à balayage d'un réseau de 10 microdisques de silice électrogénérés en polarisant le substrat à un potentiel 1 mV plus faible que le potentiel en circuit ouvert durant 2 secondes et en utilisant une UME de platine de 25 $\mu\text{m}$ de diamètre placée à 25 $\mu\text{m}$ du support d'ITO. Le sol utilisé est une solution hydro-alcoolique à pH 3 contenant du TEOS (340 mM) et du CTAB (109 mM). . . . .	158
5.19	(A) Image SECM en mode "feedback" de 9 microdisques [utilisation de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (5 mM) en tant que sonde redox et d'une UME de carbone de 5 $\mu\text{m}$ de diamètre polarisée à -400 mV pour enregistrer le courant de régénération en balayant un plan carré de 0.09 $\text{mm}^2$ (mêmes conditions de synthèse que le réseau présenté à la figure 5.18)]. (B) Profils SECM correspondants à la ligne de l'image A (courant de l'UME normalisé par celui observé dans le volume de la solution) obtenus avant et après extraction du CTAB. . . . .	159
5.20	Représentation schématique liant différents types de surface avec le courant SECM de régénération de la sonde ("feedback"). . . . .	160
5.21	(A) Image SECM en mode "feedback" d'un film mésoporeux à porosité "verticalement" orientée préparé par le procédé EASA et criblé de trous macrométriques à l'aide de gouttes d'acide fluorhydrique dilué [utilisation de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (5 mM) en tant que sonde redox et d'une UME de carbone de 5 $\mu\text{m}$ de diamètre polarisée à -400 mV pour enregistrer le courant de régénération en balayant un plan rectangulaire de 18.5 $\text{cm}^2$ ]. (B) Profils SECM correspondants à la ligne de l'image A (courant de l'UME normalisé par celui observé dans le volume de la solution) obtenus avant et après extraction du CTAB. . . . .	161

---



---

# Liste des tableaux

2.1	Valeurs du paramètre de maille calculé pour les différents "spots" de diffraction obtenus pour un film mésostructuré à porosité orientée (voir figure 2.4). . . . .	31
2.2	Composition des sols utilisés pour la formation de films à base de silice méthylée. Les quantités de matière sont données sous la forme "sol concentré" / "sol dilué". . . . .	38
2.3	Composition atomique (obtenue par spectroscopie XPS) de la surface d'une électrode d'ITO modifiée par un film non méthylé (après extraction du CTAB) préparé à l'aide d'un sol dilué (TEOS 100 mM). Ces valeurs correspondent au spectre présenté à la partie A de la figure 2.15. . . . .	49
2.4	Moyenne des mesures d'angle de contact présentées à la figure 2.16. . . . .	50
2.5	Épaisseurs (évaluées par AFM) et vitesses de transfert de matière (évaluées par ampérométrie hydrodynamique à flux orthogonal) correspondant aux films méthylés (de 0 à 60 % de MTES dans le sol initial) préparés à l'aide de sols dilués. . . . .	59
2.6	Épaisseurs (évaluées par AFM) et vitesses de transfert de matière (évaluées par SECM) correspondant aux films méthylés (de 0 à 60 % de MTES dans le sol initial) préparés à l'aide de sols dilués. . . . .	63
3.1	Compositions typiques de sols hydro-alcooliques et aqueux pour l'électro-génération de silice mésostructurée par auto-assemblage électro-assisté. . .	77
3.2	Regroupement de remarques et conclusions sur les caractéristiques de trois anions limites dans le processus d'auto-assemblage électro-assisté en milieu principalement aqueux. . . . .	92

4.1	Tableau récapitulatif des résultats issus des caractérisations de films de silice mésostructurée électro-déposés à -1.3 V durant 20 s sur ITO à partir de sols hydro-alcooliques concentrés (TEOS 340 mM) contenant trois tensioactifs (109 mM) de type alkylammonium présentant des chaînes hydrophobes de longueurs variées. Les diamètres poreux donnés ( $\emptyset$ ) correspondent aux valeurs estimées à partir des branches d'absorption/désorption d'eau obtenues par ellipso-porosimétrie. . . . .	104
4.2	Épaisseurs, constantes cinétiques apparentes du transfert d'électron et coefficients de diffusion de la sonde $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (évaluées par ampérométrie hydrodynamique à flux orthogonal) correspondant à des électrodes d'ITO modifiées par des couches minces siliceuses : une macroporeuse, une mésoporeuse ainsi qu'une méso- et macroporeuse. . . . .	131







---

# Liste des abréviations

## **Réactifs :**

- C<sub>12</sub>TAB : bromure de dodécyltriméthylammonium
- C<sub>16</sub>TAB ou CTAB : bromure de cétyltriméthylammonium
- C<sub>14</sub>TAB : bromure de tétradécyltriméthylammonium
- C<sub>18</sub>TAB : bromure d'hexadécyltriméthylammonium
- CTAC : chlorure de cétyltriméthylammonium
- CTAHSO<sub>4</sub> : hydrogénosulfate de cétyltriméthylammonium
- APTES : aminopropyltriéthoxysilane
- HMDS : hexaméthylidisilazane
- MTES : méthyltriéthoxysilane
- MTMS : mercaptopropyltriéthoxysilane
- TEOS : tétraéthoxysilane
- DMDA : diméthyldécylamine
- DMHA : diméthylhexadécylamine
- TMB : triméthylbenzène
- AcOH : acétone
- DMF : diméthylformamide
- EtOH : éthanol
- Fc(MeOH)<sub>2</sub> : ferrocène-diméthanol
- FcEtOH : ferrocène-éthanol
- Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> : hexacyanoferrate
- Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> : ruthénium hexamine
- Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> : ruthénium trisbipyridine

## **Mécanismes et matériaux :**

- CTM : "cooperative template mechanism", mécanisme d'auto-assemblage coopératif
- LCT : "liquid crystal templating", structuration par une mésophase de cristaux liquides

- EASA : "electro-assisted self-assembly", auto-assemblage électro-assisté
- EISA : "evaporation induced self-assembly", auto-assemblage induit par évaporation du solvant
- MCM : "mobil composition of matter"
- SBA : "santa barbara amorphous"

**Techniques analytiques :**

- AFM : "atomic force microscopy", microscopie à force atomique
- DRX : diffraction des rayons X (géométrie "Bragg-Brentano")
- GISAXS : "grazing incidence small angle X-rays scattering", diffusion de rayons X aux bas angles sous incidence rasante
- GIXD : "grazing incidence X-rays diffraction", diffraction de rayons X sous incidence rasante
- FE-SEM : "field-emission scanning electron microscopy", microscopie électronique à balayage
- IR : spectroscopie infrarouge
- SECM : "scanning electrochemical microscopy", microscopie électrochimique à balayage
- TEM : "transmission electron microscopy", microscopie électronique à transmission
- UME : ultramicro-électrode





---

## Références bibliographiques

- [1] E. Sibottier. Génération électro-assistée de films à base de silice : fonctionnalisation, mésostructuration et applications analytiques. *Thèse de l'université Henri Poincaré (Nancy I)*, 2007.
- [2] A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne, and J. Ghanbaja. Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films. *Nature materials*, 6(8) :602–8, 2007.
- [3] A. Goux, M. Etienne, E. Aubert, C. Lecomte, J. Ghanbaja, and A. Walcarius. Oriented mesoporous silica films obtained by electro-assisted self-assembly (EASA). *Chemistry of Materials*, 21(4) :731–741, 2009.
- [4] A. Goux, J. Ghanbaja, and A. Walcarius. Prussian Blue electrodeposition within an oriented mesoporous silica film : preliminary observations. *Journal of Materials Science*, 44(24) :6601–6607, 2009.
- [5] M. Etienne, Y. Guillemin, D. Grosso, and A. Walcarius. Electrochemical approaches for the fabrication and/or characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films : a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2012.
- [6] Y. Guillemin, M. Etienne, E. Aubert, and A. Walcarius. Electrogenation of highly methylated mesoporous silica thin films with vertically-aligned mesochannels and electrochemical monitoring of mass transport issues. *Journal of Materials Chemistry*, 20(32) :6799–6807, 2010.
- [7] M. Etienne, S. Sallard, M. Schröder, Y. Guillemin, S. Mascotto, B. M. Smarsly, and A. Walcarius. Electrochemical generation of thin silica films with hierarchical porosity. *Chemistry of Materials*, 22(11) :3426–3432, 2010.
- [8] Y. Guillemin, M. Etienne, E. Sibottier, and A. Walcarius. Microscale controlled electrogeneration of patterned mesoporous silica thin films. *Chemistry of Materials*, 23(24) :5313–5322, 2011.
- [9] S. B. Bhaduri. The physics and chemistry of sol-gel processing (edited by C. J. Brinker and G. W. Scherer). *Materials and Manufacturing Processes*, 8(3) :391–392, 1993.

- [10] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27) :10834–10843, 1992.
- [11] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397) :710–712, 1992.
- [12] F. Di Renzo, H. Cambon, and R. Dutartre. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica. *Microporous Materials*, 10(4-6) :283–286, July 1997.
- [13] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, and J. L. Schlenker. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves : inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. *Chemistry of Materials*, 6(12) :2317–2326, 1994.
- [14] G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Goltner. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature*, 378(6555) :366–368, 1995.
- [15] C. Sanchez and F. Ribot. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, 18(10) :1007–1047, 1994.
- [16] A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schroden. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates - Nanoscopic reactors coming of age. *Advanced Materials*, 12(19) :1403–1419, 2000.
- [17] K. C. Vrancken, P. Van Der Voort, K. Possemiers, and E. F. Vansant. Surface and structural properties of silica gel in the modification with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 174(1) :86–91, 1995.
- [18] D. J. Macquarrie. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM. *Chemical Communications*, (16) :1961–1962, 1996.
- [19] S. L. Burkett, S. D. Sims, and S. Mann. Synthesis of hybrid inorganic/organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. *Chemical Communications*, (11) :1367, 1996.
- [20] C. Sanchez, F. Ribot, and B. Lebeau. Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 9(1) :35–44, 1999.



- 
- [21] B. Lebeau and C. Sanchez. Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(1) :11–23, 1999.
- [22] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Ribot, and M. In. Molecular design of sol-gel derived hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 19(1-3) :31–38, 2000.
- [23] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, and V. Cabuil. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks. *Chemistry of Materials*, 13(10) :3061–3083, 2001.
- [24] F. Mammeri, E. Bourhis, L. Rozes, and C. Sanchez. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36) :3787, 2005.
- [25] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, and L. Nicole. Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chemistry of Materials*, 20(3) :682–737, 2008.
- [26] M. Ogawa. Mesoporous silica films by supramolecular templating approach. *Current Topics in Colloid and Interface Science*, (4) :209–217, 2001.
- [27] D. Zhao, Y. Peidong, H. Qisheng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. Topological construction of mesoporous materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3(1) :111–121, 1998.
- [28] Y. Wan and D. Zhao. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chemical reviews*, 107(7) :2821–2860, 2007.
- [29] D. J. Macquarrie. Organically modified micelle templated silicas in green chemistry. *Topics in Catalysis*, 52(12) :1640–1650, 2009.
- [30] A. Walcarius and M. M. Collinson. Analytical chemistry with silica sol-gels : traditional routes to new materials for chemical analysis. *Annual Review of Analytical Chemistry (Palo Alto, Calif.)*, 2 :121–43, 2009.
- [31] I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, and V. S.-Y. Lin. Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications. *Advanced Functional Materials*, 17(8) :1225–1236, 2007.
- [32] A.-L. Pénard, T. Gacoin, and J.-P. Boilot. Functionalized sol-gel coatings for optical applications. *Accounts of chemical research*, 40(9) :895–902, 2007.
- [33] A. Walcarius. Impact of mesoporous silica-based materials on electrochemistry and feedback from electrochemical science to the characterization of these ordered materials. *Comptes Rendus Chimie*, 8(3-4) :693–712, 2005.
- [34] H. H. P. Yiu and P. A. Wright. Enzymes supported on ordered mesoporous solids : a special case of an inorganic-organic hybrid. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36) :3690, 2005.

- [35] S. Burleigh, M. C. and Dai, E. W. Hagaman, and J. S. Lin. Imprinted polysilsesquioxanes for the enhanced recognition of metal ions, 2001.
- [36] T. Asefa, N. Coombs, H. Grondy, M. Jaroniec, M. Kruk, M. J. MacLachlan, and G. A. Ozin. Bio-inspired nanocomposites : from synthesis toward potential applications, 2011.
- [37] C. Sanchez, B. Julián, and M. Belleville, P. and Popall. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36) :3559, 2005.
- [38] S. Angelos, E. Johansson, J. F. Stoddart, and J. I. Zink. Mesostructured silica supports for functional materials and molecular machines, 2007.
- [39] U.-H. Lee, M.-H. Kim, and Y.-U. Kwon. Mesoporous thin films with accessible pores from surfaces. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27(6) :808–816, 2006.
- [40] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, and C. Sanchez. Mesostructured hybrid organic-inorganic thin films. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36) :3598, 2005.
- [41] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan. Evaporation-induced self-assembly : nanostructures made easy. *Advanced Materials*, 11(7) :579–585, 1999.
- [42] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, and C. Sanchez. Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Advanced Functional Materials*, 14(4) :309–322, 2004.
- [43] K.-S. Choi, E.W. McFarland, and G.D. Stucky. Electrocatalytic properties of thin mesoporous platinum films synthesized utilizing potential-controlled surfactant assembly. *Advanced Materials*, 15(23) :2018–2021, 2003.
- [44] K.-S. Choi, H. C. Lichtenegger, G. D. Stucky, and E. W. McFarland. Electrochemical synthesis of nanostructured ZnO films utilizing self-assembly of surfactant molecules at solid-liquid interfaces, 2002.
- [45] R. Shacham, D. Avnir, and D. Mandler. Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces. *Advanced Materials*, 11(5) :384–388, 1999.
- [46] A. Walcarius and E. Sibottier. Electrochemically-induced deposition of amine-functionalized silica films on gold electrodes and application to Cu(II) detection in (hydro)alcoholic medium. *Electroanalysis*, 17(19) :1716–1726, 2005.
- [47] C. J. Brinker and D. R. Dunphy. Morphological control of surfactant-templated metal oxide films. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(2-3) :126–132, 2006.

- 
- [48] C. Ma, L. Han, Z. Jiang, Z. Huang, J. Feng, Y. Yao, and S. Che. Growth of mesoporous silica film with vertical channels on substrate using gemini surfactants. *Chemistry of Materials*, 23(16) :3583–3586, 2011.
- [49] C. A. Lundgren and R. W. Murray. Microporous glass films as support media for electroactive films on electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 227(1-2) :287–294, 1987.
- [50] O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, and S. Sampath. Sol-Gel materials in electrochemistry. *Chemistry of Materials*, 9(11) :2354–2375, 1997.
- [51] M. M. Collinson. Analytical applications of organically modified silicates. *Mikrochimica Acta*, 129(3-4) :149–165, 1998.
- [52] A. Walcarius. Analytical applications of silica-modified electrodes - A comprehensive review. *Electroanalysis*, 10(18) :1217–1235, 1999.
- [53] J. Wang. Sol-gel materials for electrochemical biosensors. *Analytica Chimica Acta*, 399(1-2) :21–27, 1999.
- [54] A. Walcarius. Electrochemical applications of silica-based organic-inorganic hybrid materials. *Chemistry of Materials*, 13(10) :3351–3372, 2001.
- [55] M. M. Collinson. Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(1) :31–39, 2002.
- [56] G. Shustak, S. Marx, I. Turyan, and D. Mandler. Application of sol-gel technology for electroanalytical sensing. *Electroanalysis*, 15(5-6) :398–408, 2003.
- [57] P. Audebert and A. Walcarius. Electrochemistry of sol-gel hybrid materials. *Organic-Inorganic materials*, 6 :172–209, 2004.
- [58] A. Walcarius. Electrochemistry of silicate-based nanomaterials. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2 :857–893, 2004.
- [59] A. Walcarius, D. Mandler, J. A. Cox, M. Collinson, and O. Lev. Exciting new directions in the intersection of functionalized sol-gel materials with electrochemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36) :3663, 2005.
- [60] L. Rabinovich and O. Lev. Sol-Gel derived composite ceramic carbon electrodes. *Electroanalysis*, 13(4) :265–275, 2001.
- [61] A. Walcarius, N. Lüthi, J.-L. Blin, B.-L. Su, and L. Lamberts. Electrochemical evaluation of polysiloxane-immobilized amine ligands for the accumulation of copper(II) species. *Electrochimica Acta*, 44(25) :4601–4610, 1999.
- [62] S. Sayen, M. Etienne, J. Bessière, and A. Walcarius. Tuning the sensitivity of electrodes modified with an organic-inorganic hybrid by tailoring the structure of the nanocomposite material. *Electroanalysis*, 14(21) :1521–1525, 2002.

- [63] A. Walcarius, M. Etienne, S. Sayen, and B. Lebeau. Grafted silicas in electroanalysis : amorphous versus ordered mesoporous materials. *Electroanalysis*, 15(5-6) :414–421, 2003.
- [64] A. Walcarius, S. Sayen, C. Gérardin, F. Hamdoune, and L. Rodehüser. Dipeptide-functionalized mesoporous silica spheres. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 234(1-3) :145–151, 2004.
- [65] C. Delacote, J.-P. Bouillon, and A. Walcarius. Voltammetric response of ferrocene-grafted mesoporous silica. *Electrochimica Acta*, 51(28) :6373–6383, 2006.
- [66] M. Etienne, J. Bessiere, and A. Walcarius. Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 76(1-3) :531–538, 2001.
- [67] S. Goubert-Renaudin, M. Moreau, C. Despas, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau, and A. Walcarius. Voltammetric detection of lead(II) using amide-cyclam- functionalized silica-modified carbon paste electrodes. *Electroanalysis*, 21(15) :1731–1742, 2009.
- [68] S. Sayen, C. Gérardin, L. Rodehüser, and A. Walcarius. Electrochemical detection of copper(II) at an electrode modified by a carnosine-silica hybrid material. *Electroanalysis*, 15(5-6) :422–430, 2003.
- [69] A. Walcarius and J. Bessiere. Silica-modified carbon paste electrode for copper determination in ammoniacal medium. *Electroanalysis*, 9(9) :707–713, 1997.
- [70] A. Walcarius, C. Despas, and J. Bessiere. Selective monitoring of Cu(II) species using a silica modified carbon paste electrode. *Analytica Chimica Acta*, 385(1-3) :79–89, 1999.
- [71] M. Etienne, A. Quach, D. Grosso, L. Nicole, C. Sanchez, and A. Walcarius. Molecular transport into mesostructured silica thin films : electrochemical monitoring and comparison between p6m , P6<sub>3</sub> / mmc , and Pm3n structures. *Chemistry of Materials*, 19(4) :844–856, 2007.
- [72] M. Etienne, J. Cortot, and A. Walcarius. Preconcentration electroanalysis at surfactant-templated thiol-functionalized silica thin films. *Electroanalysis*, 19(2-3) :129–138, 2007.
- [73] M. Etienne and A. Walcarius. Evaporation induced self-assembly of templated silica and organosilica thin films on various electrode surfaces. *Electrochemistry Communications*, 7(12) :1449–1456, 2005.
- [74] M. Etienne, A. Goux, E. Sibottier, and A. Walcarius. Oriented mesoporous organosilica films on electrode : a new class of nanomaterials for sensing. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9(4) :2398–2406, 2009.

- 
- [75] A. Sanchez and A. Walcarius. Surfactant-templated sol-gel silica thin films bearing 5-mercapto-1-methyl-tetrazole on carbon electrode for Hg(II) detection. *Electrochimica Acta*, 55(13) :4201–4207, 2010.
- [76] S. Sayen and A. Walcarius. Electro-assisted generation of functionalized silica films on gold. *Electrochemistry Communications*, 5(4) :341–348, 2003.
- [77] E. Sibottier, S. Sayen, F. Gaboriaud, and A. Walcarius. Factors affecting the preparation and properties of electrodeposited silica thin films functionalized with amine or thiol groups. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 22(20) :8366–73, 2006.
- [78] A. Walcarius. Electroanalysis with pure, chemically modified and sol-gel-derived silica-based materials. *Electroanalysis*, 13(8-9) :701–718, 2001.
- [79] R. Szamocki, A. Velichko, F. Mücklich, S. Reculosa, S. Ravaine, S. Neugebauer, W. Schuhmann, R. Hempelmann, and A. Kuhn. Improved enzyme immobilization for enhanced bioelectrocatalytic activity of porous electrodes. *Electrochemistry Communications*, 9(8) :2121–2127, 2007.
- [80] C.-H. Lee, T.-S. Lin, and C.-Y. Mou. Mesoporous materials for encapsulating enzymes. *Nano Today*, 4(2) :165–179, 2009.
- [81] Z. Dai, S. Liu, H. Ju, and H. Chen. Direct electron transfer and enzymatic activity of hemoglobin in a hexagonal mesoporous silica matrix. *Biosensors and Bioelectronics*, 19(8) :861–867, 2004.
- [82] A. Walcarius, C. Delacote, and S. Sayen. Electrochemical probing of mass transfer rates in mesoporous silica-based organic-inorganic hybrids. *Electrochimica Acta*, 49(22-23) :3775–3783, 2004.
- [83] A. Walcarius and C. Delacôte. Rate of access to the binding sites in organically modified silicates. 3. Effect of structure and density of functional groups in mesoporous solids obtained by the co-condensation route. *Chemistry of Materials*, 15(22) :4181–4192, 2003.
- [84] M. Etienne, S. Sayen, B. Lebeau, and A. Walcarius. Organically-modified mesoporous silica spheres with MCM-41 architecture as sorbents for heavy metals. In M Sayari, A and Jaroniec, editor, *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 141 of *Perspectives in Analytical Philosophy*, pages 615–622. Univ Ottawa, Fac Sci ; Natl Res Council Canada ; Steacie Inst Molec Sci, 2002.
- [85] A. Walcarius, M. Etienne, and B. Lebeau. Rate of access to the binding sites in organically modified silicates. 2. Ordered mesoporous silicas grafted with amine or thiol groups. *Chemistry of Materials*, 15(11) :2161–2173, 2003.

- [86] P. Audebert, P. Griesmar, and C. Sanchez. Electrochemical probing of the sol-gel-xerogel evolution. *Journal of Materials Chemistry*, 1(4) :699, 1991.
- [87] P. Audebert, S. Sallard, and S. Sadki. Electrochemical Investigation on the Polycondensation Kinetics of Silicon Alkoxides by Functionalization of the Silica Network by Redox Species. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(6) :1321–1325, 2003.
- [88] P. Audebert, P. Griesmar, P. Hapiot, and C. Sanchez. Sol-gel-xerogel evolution investigated by electroactive probes in silica and transition-metal oxide based gels. *Journal of Materials Chemistry*, 2(12) :1293, 1992.
- [89] P. Audebert, P. Calas, G. Cerveau, R.J.P. Corriu, and N. Costa. Modified electrodes from organic-inorganic hybrid gels containing ferrocene units covalently bonded inside a silica network. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 372(1-2) :275–277, 1994.
- [90] P. Audebert, G. Cerveau, R.J.P. Corriu, and N. Costa. Modified electrodes from organic-inorganic hybrid gels formed by hydrolysis-polycondensation of some trimethoxysilylferrocenes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 413(1-2) :89–96, 1996.
- [91] F ; Cagnol, D ; Grosso, and C ; Sanchez. A general one-pot process leading to highly functionalised ordered mesoporous silica films. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 10(15) :1742–3, 2004.
- [92] T.-J. Ha, S. G. Choi, S.-B. Jung, B.-G. Yu, and H.-H. Park. The improvement of mechanical and dielectric properties of ordered mesoporous silica film using TEOS-MTES mixed silica precursor, 2008.
- [93] H. L. Castricum, A. Sah, J. A. J. Geenevasen, R. Kreiter, D. H. A. Blank, J. F. Vente, and J. E. Elshof. Structure of hybrid organic-inorganic sols for the preparation of hydrothermally stable membranes, 2008.
- [94] Y. Yamauchi, A. Sugiyama, M. Sawada, M. Komatsu, A. Takai, C. Urata, N. Hirota, Y. Sakka, and K. Kuroda. Magnetically induced orientation of mesochannels inside porous anodic alumina membranes under ultra high magnetic field of 30 T : confirmation by TEM. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(1359) :1244–1248, 2008.
- [95] E. K. Richman, T. Brezesinski, and S. H. Tolbert. Vertically oriented hexagonal mesoporous films formed through nanometre-scale epitaxy. *Nature materials*, 7(9) :712–7, 2008.
- [96] A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, T. Yamashita, and N. Teramae. Self-assembly of a silica-surfactant nanocomposite in a porous alumina membrane. *Nature materials*, 3(5) :337–41, 2004.

- 
- [97] S. Nagarajan, M. Li, R. A. Pai, J. K. Bosworth, P. Busch, D.-M. Smilgies, C. K. Ober, T. P. Russell, and J. J. Watkins. An efficient route to mesoporous silica films with perpendicular nanochannels. *Advanced Materials*, 20(2) :246–251, 2008.
- [98] C. L. Brosseau, E. Sheepwash, I. J. Burgess, E. Cholewa, S. G. Roscoe, and J. Lipkowski. Adsorption of N-Decyl-N,N,N-trimethylammonium triflate (DeTATf), a cationic surfactant, on the Au(111) electrode surface. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 23(4) :1784–91, 2007.
- [99] S. Sek, M. Chen, C. L. Brosseau, and J. Lipkowski. In situ STM study of potential-driven transitions in the film of a cationic surfactant adsorbed on a Au(111) electrode surface. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 23(25) :12529–34, 2007.
- [100] M. Chen, I. Burgess, and J. Lipkowski. Potential controlled surface aggregation of surfactants at electrode surfaces - A molecular view. *Surface Science*, 603(10-12) :1878–1891, 2009.
- [101] A. E. Sánchez-Rivera, V. Vital-Vaquier, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, and M. Palomar-Pardavé. Electrochemical deposition of cetyltrimethylammonium surface hemimicelles at the Hg/0.1 M NaCl<sub>(aq)</sub> interface. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10) :C666, 2004.
- [102] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science (New York, N.Y.)*, 261(5126) :1299–303, 1993.
- [103] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, and G. D. Stucky. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials, 1994.
- [104] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, and B. F. Chmelka. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chemistry of Materials*, 6(8) :1176–1191, 1994.
- [105] G. Villemure and T. J. Pinnavaia. Cyclic voltammetry of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) cations adsorbed in electrodes modified with mesoporous molecular sieve silicas. *Chemistry of Materials*, 11(3) :789–794, 1999.
- [106] A. Yamaguchi, M. M. Mekawy, Y. Chen, S. Suzuki, K. Morita, and N. Teramae. Diffusion of metal complexes inside of silica-surfactant nanochannels within a porous alumina membrane. *The journal of physical chemistry. B*, 112(7) :2024–30, 2008.
- [107] P. Mandin, T. Pauporté, D. Lincot, and H. Roustand. Dépôt électrochimique d'

- une couche d'oxyde métallique sur électrode tournante : modélisation et simulation numérique. *pem.utbm.fr*, pages 1–6, 2002.
- [108] N. Shimura and M. Ogawa. Deposition of thin mesoporous silica films on glass substrates from basic solution. *Journal of colloid and interface science*, 303(1) :250–255, 2006.
- [109] M. Etienne, A. Goux, E. Sibottier, and A. Walcarius. Oriented mesoporous organosilica films on electrode : a new class of nanomaterials for sensing. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9(4) :2398–2406, 2009.
- [110] C. A. Fyfe and P. P. Aroca. A Kinetic analysis of the initial stages of the sol-gel reactions of methyltriethoxysilane (MTES) and a mixed MTES/tetraethoxysilane System by high-resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy, 1997.
- [111] W. Li, Y.-C. Han, J.-L. Zhang, and B.-G. Wang. Effect of ethanol on the aggregation properties of cetyltrimethylammonium bromide surfactant. *Colloid Journal*, 67(2) :159–163, 2005.
- [112] D. Li, H. Li, Y. Fu, J.-L. Zhang, W. Li, Y.-C. Han, and L. Wang. Critical micelle concentrations of cetyltrimethylammonium chloride and their influence on the periodic structure of mesoporous silica. *Colloid Journal*, 70(6) :747–752, 2008.
- [113] M. Matheron, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, P.-A. Albouy, J. Biteau, T. Gacoin, and J.-P. Boilot. Highly ordered CTAB-templated organosilicate films. *Journal of Materials Chemistry*, 15(44) :4741, 2005.
- [114] Y. Xu, R. Liu, D. Wu, Y. Sun, H. Gao, H. Yuan, and F. Deng. Ammonia-catalyzed hydrolysis kinetics of mixture of tetraethoxysilane with methyltriethoxysilane by  $^{29}\text{Si}$  NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(30-32) :2403–2413, 2005.
- [115] R. Liu, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, H. Gao, H. Yuan, and F. Deng. Comparative study on the hydrolysis kinetics of substituted ethoxysilanes by liquid-state  $^{29}\text{Si}$  NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 343(1-3) :61–70, 2004.
- [116] A. Jitianu, A. Britchi, C. Deleanu, V. Badescu, and M. Zaharescu. Comparative study of the sol-gel processes starting with different substituted Si-alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319(3) :263–279, 2003.
- [117] F. Müller-Plathe, S. Pal, H. Weiss, and H. Keller. Tutorial : Can nanostructuring improve the properties of hydrophobic surfaces ? *Soft Materials*, 3(1) :21–43, 2005.
- [118] S. Yu, T. K. S. Wong, X. Hu, and K. Pita. Sol-gel derived mesoporous silica films used as low dielectric constant materials. *Thin Solid Films*, 462-463(SPEC. ISS.) :311–315, 2004.



- 
- [119] S. Yu, T. K. S. Wong, K. Pita, X. Hu, and V. Ligatchev. Surface modified silica mesoporous films as a low dielectric constant intermetal dielectric. *Journal of Applied Physics*, 92(6) :3338, 2002.
- [120] J. Yang, J. Chen, and J. Song. Studies of the surface wettability and hydrothermal stability of methyl-modified silica films by FT-IR and Raman spectra. *Vibrational Spectroscopy*, 50(2) :178–184, 2009.
- [121] E. Kamitsos, A. Patsis, and G. Kordas. Infrared-reflectance spectra of heat-treated sol-gel-derived silica. *Physical Review B*, 48(17) :12499–12505, 1993.
- [122] T. A. Guiton and C. G. Pantano. Infrared reflectance spectroscopy of porous silicas, 1993.
- [123] M. Chigane, M. Ishikawa, and M. Izaki. Preparation of silica thin films by electrolyses of aqueous solution, 2002.
- [124] B. Tan and S. E. Rankin. Study of the effects of progressive changes in alcoxysilane structure on sol-gel reactivity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(45) :22353–64, 2006.
- [125] M. Etienne and A. Walcarius. Evaporation induced self-assembly of templated silica and organosilica thin films on various electrode surfaces, 2005.
- [126] S.e Sayen and A. Walcarius. Electro-assisted generation of functionalized silica films on gold. *Electrochemistry Communications*, 5(4) :341–348, 2003.
- [127] C. Amatore, J.-M. Savéant, and D. Tessier. Charge transfer at partially blocked surfaces, 1983.
- [128] A. M. Massari, R. W. Gurney, C. P. Schwartz, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp. Walljet electrochemistry : quantifying molecular transport through metallopolymetric and zirconium phosphonate assembled porphyrin square thin films. *Langmuir*, 20(11) :4422–4429, 2004.
- [129] G. Wittstock, M. Burchardt, S. E. Pust, Y. Shen, and C. Zhao. Scanning electrochemical microscopy for direct imaging of reaction rates. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 46(10) :1584–617, 2007.
- [130] R. Cornut and C. Lefrou. Studying permeable films with scanning electrochemical microscopy (SECM) : Quantitative determination of permeability parameter. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 623(2) :197–203, 2008.
- [131] S. Szunerits, C. N. Kirchner, G. Wittstock, R. Boukherroub, and C. Gondran. Electrochemical investigation of the influence of thin SiO<sub>x</sub> films deposited on gold on charge transfer characteristics. *Electrochimica Acta*, 53(27) :7908–7914, 2008.

- [132] A. Walcarius and A. Kuhn. Ordered porous thin films in electrochemical analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(7) :593–603, 2008.
- [133] H. Yuan, J. Xu, and L. Xie. Ultra low-dielectric-constant methylated mesoporous silica films with high hydrophobicity and stability. *Materials Chemistry and Physics*, 129(3) :1195–1200, 2011.
- [134] T. Tsuru, T. Nakasuji, M. Oka, M. Kanezashi, and T. Yoshioka. Preparation of hydrophobic nanoporous methylated SiO<sub>2</sub> membranes and application to nanofiltration of hexane solutions. *Journal of Membrane Science*, 384(1-2) :149–156, 2011.
- [135] H. L. Castricum, A. Sah, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, C. Huiskes, and J. E. Elshof. Microporous structure and enhanced hydrophobicity in methylated SiO<sub>2</sub> for molecular separation. *Journal of Materials Chemistry*, 17(15) :1509, 2007.
- [136] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, and C. Sanchez. Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly, 2004.
- [137] W. Li, Y.-C. Han, J.-L. Zhang, L.-X. Wang, and J. Song. Thermodynamic modeling of CTAB aggregation in water-ethanol mixed solvents. *Colloid Journal*, 68(3) :304–310, 2006.
- [138] S. S. Soni, G. Brotons, M. Bellour, T. Narayanan, and A. Gibaud. Quantitative SAXS analysis of the P123/water/ethanol ternary phase diagram. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(31) :15157–65, 2006.
- [139] A. Fukuoka, I. Kikkawa, Y. Sasaki, A. Shimojima, and T. Okubo. Control of silica-alkyltrimethylammonium bromide mesophases with 1,3,5-trialkylbenzenes under acidic conditions. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 25(18) :10992–7, 2009.
- [140] W. Guo, G. Luo, and Y. Wang. Synthesis and coating of ordered mesoporous silica. *China Particuology*, 1(4) :151–155, 2003.
- [141] M. F. Ottaviani, A. Moscatelli, D. Desplandier-Giscard, F. Di Renzo, P. J. Kooyman, B. Alonso, and A. Galarneau. Synthesis of micelle-templated silicas from cetyltrimethylammonium bromide/1,3,5-trimethylbenzene micelles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(32) :12123–12129, 2004.
- [142] A. Galarneau, M. Cangiotti, F. di Renzo, F. Sartori, and M. F. Ottaviani. Synthesis of large-pore micelle-templated silico-aluminas at different alumina contents. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(41) :20202–10, 2006.
- [143] J. Liu, L. Zhang, Q. Yang, and C. Li. Structural control of mesoporous silicas with large nanopores in a mild buffer solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1-3) :330–338, 2008.

- 
- [144] T. Hellweg. Block copolymer surfactant mixtures in aqueous solution : can we achieve size and shape control by co-micellization? *Advances in Polymer Science*, 242 :1–27, 2011.
- [145] E. Leontidis. Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(1-2) :81–91, 2002.
- [146] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 72 :1525, 1976.
- [147] C. Tanford. *The hydrophobic effect : formation of micelles and biological membranes*, volume 233. Wiley New York, 1980.
- [148] C. Tanford. *The Hydrophobic Effect*. Wiley-Interscience, New York, 1973.
- [149] T. Imae, R. Kamiya, and S. Ikeda. Formation of spherical and rod-like micelles of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous NaBr solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 108(1) :215–225, 1985.
- [150] J. N. Ness and D. K. Moth. Direct electron microscopical observation of rod-like micelles of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous sodium bromide solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 123(2) :546–547, 1988.
- [151] A. K. M. Ullah and I. Kamal. SANS analysis on CTAB (cetyltrimethyl ammonium bromide micellar solution). *Science*, IV(1) :59–62, 2007.
- [152] K. Kuperkar, L. Abezgauz, D. Danino, G. Verma, P. A. Hassan, V. K. Aswal, D. Varade, and P. Bahadur. Structural investigation of viscoelastic micellar water/CTAB/NaNO<sub>3</sub> solutions. *Pramana*, 71(5) :1003–1008, 2009.
- [153] K. Kuperkar, L. Abezgauz, D. Danino, G. Verma, P. A. Hassan, V. K. Aswal, D. Varade, and P. Bahadur. Viscoelastic micellar water/CTAB/NaNO<sub>3</sub> solutions : rheology, SANS and cryo-TEM analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 323(2) :403–409, 2008.
- [154] M. E. Helgeson, T. K. Hodgdon, E. W. Kaler, and N. J. Wagner. A systematic study of equilibrium structure, thermodynamics, and rheology of aqueous CTAB/NaNO<sub>3</sub> wormlike micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(1) :1–12, 2010.
- [155] C. Oelschlaeger, P. Suwita, and N. Willenbacher. Effect of counterion binding efficiency on structure and dynamics of wormlike micelles. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 26(10) :7045–53, 2010.
- [156] L. M. Walker. Rheology and structure of worm-like micelles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6(5-6) :451–456, 2001.

- [157] V. K. Aswal, P. S. Goyal, S. V. G. Menon, and B. A. Dasannacharya. Role of inter-micellar interaction on micellar growth. *Physica B : Condensed Matter*, 213-214 :607–609, 1995.
- [158] I. D. Charlton and A. P. Doherty. Voltammetric measurement of intermicellar interaction parameters ; correlation with predicted interaction energies. *Langmuir*, 15(16) :5251–5256, 1999.
- [159] L. J. Magid, Z. Han, G. G. Warr, M. A. Cassidy, P. D. Butler, and W. A. Hamilton. Effect of counterion competition on micellar growth horizons for cetyltrimethylammonium micellar surfaces : electrostatics and specific binding. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(40) :7919–7927, 1997.
- [160] J. Chun, J.-L. Li, R. Car, I. Aksay, and D. Saville. Anisotropic adsorption of molecular assemblies on crystalline surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(33) :16624–32, 2006.
- [161] S. B. Velegol, B. D. Fleming, S. Biggs, E. J. Wanless, and R. D. Tilton. Counterion effects on hexadecyltrimethylammonium surfactant adsorption and self-Assembly on silica. *Langmuir*, 16(6) :2548–2556, 2000.
- [162] V. Subramanian and W. A. Ducker. Counterion effects on adsorbed micellar shape : experimental study of the role of polarizability and charge. *Langmuir*, 16(10) :4447–4454, 2000.
- [163] R. E. Lamont and W. A. Ducker. Surface-induced transformations for surfactant aggregates. *Journal of the American Chemical Society*, 120(30) :7602–7607, 1998.
- [164] A. Koniari and A. Avranas. Adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and cetyldimethylbenzylammonium chloride on a hanging mercury electrode studied by adsorptive transfer stripping voltammetry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(1) :275–81, 2011.
- [165] A.-R. Badiei, S. Cantournet, M. Morin, and L. Bonneviot. Anion effect on surface density of silanolate groups in as-synthesized mesoporous silicas, 1998.
- [166] P. M. S. Monk and C. M. Man. Reductive ion insertion into thin-film indium tin oxide (ITO) in aqueous acidic solutions : the effect of leaching of indium from the ITO. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 10(2) :101–107, 1999.
- [167] K.-S. Choi, H. C. Lichtenegger, G. D. Stucky, and E. W. McFarland. Electrochemical synthesis of nanostructured ZnO films utilizing self-assembly of surfactant molecules at solid-liquid interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 124(42) :12402–12403, 2002.
- [168] W. Li, M. Zhang, J. Zhang, and Y. Han. Self-assembly of cetyl trimethylammonium

- 
- bromide in ethanol-water mixtures. *Frontiers of Chemistry in China*, 1(4) :438–442, 2006.
- [169] J. W. Larsen and L. B. Tepley. Effect of aqueous alcoholic solvents on counterion-binding to CTAB micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 49(1) :113–118, 1974.
- [170] R. Zana, S. Yiv, C. Strazielle, and P. Lianos. Effect of alcohol on the properties of micellar systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 80(1) :208–223, 1981.
- [171] H. Akbaş and Ç. Kartal. Conductometric studies of hexadecyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions of ethanol and ethylene glycol. *Colloid Journal*, 68(2) :125–130, 2006.
- [172] M. T. Anderson, J. E. Martin, J. G. Odinek, and P. P. Newcomer. Surfactant-Templated Silica mesophases formed in water :cosolvent mixtures. *Chemistry of Materials*, 10(1) :311–321, 1998.
- [173] M. T. Anderson, J. E. Martin, J. G. Odinek, and P. P. Newcomer. Effect of methanol concentration on CTAB micellization and on the formation of surfactant-templated silica (STS). *Chemistry of Materials*, 10(6) :1490–1500, 1998.
- [174] S. H. Tolbert, C. C. Landry, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, P. Norby, J. C. Hanson, and A. Monnier. Phase transitions in mesostructured silica/surfactant composites : surfactant packing and the role of charge density matching. *Chemistry of Materials*, 13(7) :2247–2256, 2001.
- [175] C.-F. Cheng, Z. Luan, and J. Klinowski. The role of surfactant micelles in the synthesis of the mesoporous molecular sieve MCM-41. *Langmuir*, 11(7) :2815–2819, 1995.
- [176] E. Feitosa, M. R. S. Brazolin, R. M. Z. G. Naal, M. P. F. de M. Del Lama, J. R. Lopes, W. Loh, and M. Vasilescu. Structural organization of cetyltrimethylammonium sulfate in aqueous solution : The effect of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(2) :883–9, 2006.
- [177] E. Lissi, E. Abuin, I. M. Cuccovia, and H. Chaimovich. Ion exchange between alkyl dicarboxylates and hydrophilic anions at the surface of cetyltrimethylammonium micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 112(2) :513–520, 1986.
- [178] G. Biresaw, D. C. McKenzie, C. A. Bunton, and D. F. Nicoli. Dynamic light scattering study of a micellar system of low fractional ionization : cetyltrimethylammonium sulfate  $(\text{CTA})_2\text{SO}_4$  + sodium sulfate. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(24) :5144–5146, 1985.
- [179] A. Chenite, Y. Le Page, and A. Sayari. Direct TEM imaging of tubules in calcined MCM-41 type mesoporous materials. *Chemistry of Materials*, 7(5) :1015–1019, 1995.

- [180] H.-P. Lin, C.-P. Kao, and C.-Y. Mou. Counterion and alcohol effect in the formation of mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 48(1-3) :135–141, 2001.
- [181] D. J. Law, M. and Sirbully, J. C. Johnson, J. Goldberger, R. J. Saykally, and P. Yang. Nanoribbon waveguides for subwavelength photonics integration. *Science (New York, N. Y.)*, 305(5688) :1269–73, 2004.
- [182] E. Katz and I. Willner. Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems : synthesis, properties, and applications. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 43(45) :6042–108, 2004.
- [183] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel, and A. A. G. Requicha. Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. *Nature materials*, 2(4) :229–32, 2003.
- [184] D. A. Schultz. Plasmon resonant particles for biological detection. *Current Opinion in Biotechnology*, 14(1) :13–22, 2003.
- [185] X. Sun and M. S. Saha. Nanotubes, nanofibers and nanowires as supports for catalysts. *Carbon Nanotubes*, 2000.
- [186] T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, and R. Gómez. The electrochemistry of transparent quantum size rutile nanowire thin films prepared by one-step low temperature chemical bath deposition. *Chemical Physics Letters*, 447(1-3) :91–95, 2007.
- [187] T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, and R. Gómez. Thin Films of Rutile Quantum-size Nanowires as Electrodes : Photoelectrochemical Studies. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(40) :15920–15928, 2008.
- [188] W. Schwarzacher, O. I. Kasyutich, P. R. Evans, M. G. Darbyshire, G. Yi, V. M. Fedosyuk, F. Rousseaux, E. Cambril, and D. Decanini. Metal nanostructures prepared by template electrodeposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 198-199 :185–190, 1999.
- [189] J.-Y. Piquemal, G. Viau, P. Beaunier, F. Bozon-Verduraz, and F. Fiévet. One-step construction of silver nanowires in hexagonal mesoporous silica using the polyol process. *Materials Research Bulletin*, 38(3) :389–394, 2003.
- [190] D. Wang, W. L. Zhou, B. F. McCaughey, J. E. Hampsey, X. Ji, Y.-B. Jiang, H. Xu, J. Tang, R.H. Schmehl, C. O'Connor, C. J. Brinker, and Y. Lu. Electrodeposition of metallic nanowire thin films using mesoporous silica templates. *Advanced Materials*, 15(2) :130–133, 2003.

- 
- [191] B. Völkel, G. Kaltenpoth, M. Handrea, M. Sahre, C. T. Nottbohm, A. Küller, A. Paul, W. Kautek, W. Eck, and A. Götzhäuser. Electrodeposition of copper and cobalt nanostructures using self-assembled monolayer templates. *Surface Science*, 597(1-3) :32–41, 2005.
- [192] B. Völkel, G. Kaltenpoth, M. Handrea, M. Sahre, C. T. Nottbohm, A. Küller, A. Paul, W. Kautek, W. Eck, and A. Götzhäuser. Electrodeposition of copper and cobalt nanostructures using self-assembled monolayer templates. *Surface Science*, 597(1-3) :32–41, 2005.
- [193] R. A. Farrell, N. Petkov, M. A. Morris, and J. D. Holmes. Self-assembled templates for the generation of arrays of 1-dimensional nanostructures : from molecules to devices. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(2) :449–72, 2010.
- [194] T. Gacoin, S. Besson, and J.-P. Boilot. Organized mesoporous silica films as templates for the elaboration of organized nanoparticle networks. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(13) :S85–S95, 2006.
- [195] S. K. Jana, A. Mochizuki, and S. Namba. Progress in pore-size control of mesoporous MCM-41 molecular sieve using surfactant having different alkyl chain lengths and various organic auxiliary chemicals. *Catalysis Surveys from Asia*, 8(1) :1–13, 2004.
- [196] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau, and C. Sanchez. Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 21(26) :12362–71, 2005.
- [197] R. Zhang, W. Ding, B. Tu, and D. Zhao. Mesoporous silica : an efficient nanoreactor for liquid-liquid biphasic reactions. *Chemistry of Materials*, 19(18) :4379–4381, 2007.
- [198] J. L. Ruggles, E. P. Gilbert, S. A. Holt, P. A. Reynolds, and J. W. White. Expanded mesoporous silicate films grown at the air-water interface by addition of hydrocarbons. *Langmuir*, 19(3) :793–800, 2003.
- [199] A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, and M. Jaroniec. Expanding the pore size of MCM-41 silicas : Use of amines as expanders in direct synthesis and postsynthesis procedures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(18) :3651–3658, 1999.
- [200] A. Sayari, S. Hamoudi, and Y. Yang. Applications of pore-expanded mesoporous silica. 1. Removal of heavy metal cations and organic pollutants from wastewater. *Chemistry of Materials*, 17(1) :212–216, 2005.
- [201] T. Yu, H. Zhang, X. Yan, Z. Chen, X. Zou, P. Oleynikov, and D. Zhao. Pore structures of ordered large cage-type mesoporous silica FDU-12s. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(43) :21467–72, 2006.

- [202] X. Zhou, S. Qiao, N. Hao, X. Wang, C. Yu, L. Wang, D. Zhao, and G. Q. Lu. Synthesis of ordered cubic periodic mesoporous organosilicas with ultra-large pores. *Chemistry of Materials*, 19(7) :1870–1876, 2007.
- [203] T. Sakai, H. Yano, H. Shibata, T. Endo, K. Sakamoto, H. Fukui, N. Koshikawa, H. Sakai, and M. Abe. Pore-size expansion of hexagonal-structured nanocrystalline titania/CTAB Nanoskeleton using cosolvent organic molecules. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 371(1-3) :29–39, 2010.
- [204] M. Hartmann. Ordered mesoporous materials for bioadsorption and biocatalysis. *Chemistry of Materials*, 17(18) :4577–4593, 2005.
- [205] D. Zhao. Triblock Copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350) :548–552, 1998.
- [206] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24) :6024–6036, 1998.
- [207] Y. Wan, Y. Shi, and D. Zhao. Designed synthesis of mesoporous solids via nonionic-surfactant-templating approach. *Chemical communications (Cambridge, England)*, (9) :897–926, 2007.
- [208] A. S. Poyraz and Ö. Dag. Role of organic and inorganic additives on the assembly of CTAB-P123 and the morphology of mesoporous silica particles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(43) :18596–18607, 2009.
- [209] A. S. Poyraz, C. Albayrak, and Ö. Dag. The effect of cationic surfactant and some organic/inorganic additives on the morphology of mesostructured silica templated by pluronics. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3) :548–555, 2008.
- [210] K. Suzuki, K. Ikari, and H. Imai. Synthesis of silica nanoparticles having a well-ordered mesostructure using a double surfactant system. *Journal of the American Chemical Society*, 126(2) :462–3, 2004.
- [211] K. Ikari, K. Suzuki, and H. Imai. Structural control of mesoporous silica nanoparticles in a binary surfactant system. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 22(2) :802–6, 2006.
- [212] J. Jansson, K. Schillén, G. Olofsson, R. Cardoso da Silva, and W. Loh. The interaction between PEO-PPO-PEO triblock copolymers and ionic surfactants in aqueous solution studied using light scattering and calorimetry. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1) :82–92, 2004.
- [213] T. N. M. Bernardes, M. J. Van Bommel, and J. A. J. Jansen. The effect of HF



- 
- in a two-step sol-gel process of TEOS. *Journal of sol-gel science and technology*, 13(1) :749–752, 1998.
- [214] A. E. C. Palmqvist. Synthesis of ordered mesoporous materials using surfactant liquid crystals or micellar solutions. *Current opinion in colloid & interface science*, 8(2) :145–155, 2003.
- [215] W.-H. Zhang, L. Zhang, J. Xiu, Z. Shen, Y. Li, P. Ying, and C. Li. Pore size design of ordered mesoporous silicas by controlling micellar properties of triblock copolymer EO20PO70EO20. *Microporous and Mesoporous Materials*, 89(1-3) :179–185, 2006.
- [216] J. Liu, Q. Yang, X. S. Zhao, and L. Zhang. Pore size control of mesoporous silicas from mixtures of sodium silicate and TEOS. *Microporous and Mesoporous Materials*, 106(1-3) :62–67, 2007.
- [217] Z.-Y. Yuan and B.-L. Su. Insights into hierarchically meso-macroporous structured materials. *Journal of Materials Chemistry*, 16(7) :663, 2006.
- [218] A. Stein, F. Li, and N. R. Denny. Morphological control in colloidal crystal templating of inverse opals, hierarchical structures, and shaped particles. *Chemistry of Materials*, 20(3) :649–666, 2008.
- [219] A. Thomas, F. Goettmann, and M. Antonietti. Hard templates for soft materials : creating nanostructured organic materials. *Chemistry of Materials*, 20(3) :738–755, 2008.
- [220] S. Tao, Z. Shi, and P. Li, G. and Li. Hierarchically structured nanocomposite films as highly sensitive chemosensory materials for TNT detection. *ChemPhysChem : a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 7(9) :1902–5, 2006.
- [221] M. Antonietti and G. A. Ozin. Promises and problems of mesoscale materials chemistry or why meso ?, 2004.
- [222] W. Deng, M. W. Toepke, and B. H. Shanks. Surfactant-Assisted Synthesis of Alumina with Hierarchical Nanopores. *Advanced Functional Materials*, 13(1) :61–65, 2003.
- [223] B. T. Holland, L. Abrams, and A. Stein. Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks, 1999.
- [224] Q. Luo, L. Li, b. Yang, and D. Zhao. Three-dimensional ordered macroporous structures with mesoporous silica walls. *Chemistry Letters*, (4) :378–379, 2000.
- [225] O. Sel, D. Kuang, M. Thommes, and B. Smarsly. Principles of hierarchical meso- and macropore architectures by liquid crystalline and polymer colloid templating. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 22(5) :2311–22, 2006.

- [226] F. Li, Z. Wang, N. S. Ergang, C. A. Fyfe, and A. Stein. Controlling the shape and alignment of mesopores by confinement in colloidal crystals : designer pathways to silica monoliths with hierarchical porosity. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 23(7) :3996–4004, 2007.
- [227] A. R. Loiola, L. R. D. da Silva, P. Cubillas, and M. W. Anderson. Synthesis and characterization of hierarchical porous materials incorporating a cubic mesoporous phase. *Journal of Materials Chemistry*, 18(41) :4985, 2008.
- [228] O. Sel, S. Sallard, T. Brezesinski, J. Rathouský, D. R. Dunphy, A. Collord, and B. M. Smarsly. Periodically ordered meso- and macroporous SiO<sub>2</sub> thin films and their induced electrochemical activity as a function of pore hierarchy. *Advanced Functional Materials*, 17(16) :3241–3250, 2007.
- [229] P. Innocenzi, L. Malfatti, and G. J. A. A. Soler-Illia. Hierarchical mesoporous films : from self-assembly to porosity with different length scales. *Chemistry of Materials*, 23(10) :2501–2509, 2011.
- [230] P. Granitzer, K. Rumpf, P. Pölt, A. Reichmann, and H. Krenn. Self-assembled mesoporous silicon in the crossover between irregular and regular arrangement applicable for Ni filling, 2007.
- [231] K. Landfester, M. Willert, and M. Antonietti. Preparation of polymer particles in nonaqueous direct and inverse miniemulsions, 2000.
- [232] S. J. Gregg and K. S. W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity, 1982.
- [233] Y. Xu, X. Zhu, Y. Dan, J. H. Moon, V. W. Chen, A. T. Johnson, J. W. Perry, and S. Yang. Electrodeposition of three-dimensional titania photonic crystals from holographically patterned microporous polymer templates. *Chemistry of Materials*, 20(5) :1816–1823, 2008.
- [234] Y. F. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. L. Gong, Y. X. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, and J. I. Zink. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol gel dip-coating. *Nature*, 389(6649) :364–368, 1997.
- [235] C. Song and G. Villemure. Electrode modification with spin-coated films of mesoporous molecular sieve silicas. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45 :679–689, 2001.
- [236] P. Innocenzi, T. Kidchob, P. Falcaro, and M. Takahashi. Patterning techniques for mesostructured films. *Chemistry of Materials*, 20(3) :607–614, 2008.
- [237] D. Doshi. Optically defined multifunctional patterning of photosensitive thin-film silica mesophases. *Science*, 290(5489) :107–111, 2000.

- 
- [238] A. M. Dattelbaum, M. L. Amweg, L. E. Ecke, C. K. Yee, A. P. Shreve, and A. N. Parikh. Photochemical pattern transfer and enhancement of thin film silica mesophases. *Nano Letters*, 3(6) :719–722, 2003.
- [239] H. Fan, Y. Lu, A. Stump, S. Reed, T. Baer, R. Schunk, V. Perez-Luna, G. P. Lopez, and C. J. Brinker. Rapid prototyping of patterned functional nanostructures. *Nature*, 405(6782) :56–60, 2000.
- [240] M. Su, X. Liu, S.-Y. Li, V. P. Dravid, and C. A. Mirkin. Moving beyond molecules : patterning solid-state features via dip-pen nanolithography with sol-based inks. *Journal of the American Chemical Society*, 124(8) :1560–1561, 2002.
- [241] H. Yang, N. Coombs, and G. A. Ozin. Mesoporous silica with micrometer-scale designs. *Advanced Materials*, 9(10) :811–814, 1997.
- [242] A. Hozumi, S. Kojima, S. Nagano, T. Seki, N. Shirahata, and T. Kameyama. Surface design for precise control of spatial growth of a mesostructured inorganic/organic film on a large-scale area. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 23(6) :3265–72, 2007.
- [243] C.-W. Wu, T. Aoki, and M. Kuwabara. Electron-beam lithography assisted patterning of surfactant-templated mesoporous thin films. *Nanotechnology*, 15(12) :1886–1889, 2004.
- [244] A. Hozumi and T. Kimura. Rapid micropatterning of mesoporous silica film by site-selective low-energy electron beam irradiation. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 24(19) :11141–6, 2008.
- [245] M. Mougnot, M. Lejeune, J. F. Baumard, C. Boissiere, F. Ribot, D. Grosso, C. Sanchez, and R. Noguera. Ink jet printing of microdot arrays of mesostructured silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6) :1876–1882, 2006.
- [246] P. Yang. Mirrorless lasing from mesostructured waveguides patterned by soft lithography. *Science*, 287(5452) :465–467, 2000.
- [247] R. A. Pai, R. Humayun, and M. T. Schulberg. Mesoporous silicates prepared using preorganized templates in supercritical fluids. *Science*, 303(5657) :507–510, 2004.
- [248] B. Su, X. Lu, Q. Lu, X. Li, C. You, and J. Jia. Self-movement inducing on-demand pattern of mesoporous silica thin film with oriented mesochannels. *Chemistry of Materials*, 21(20) :4970–4976, 2009.
- [249] J. Pang, J. N. Stuecker, Y. Jiang, A. J. Bhakta, E. D. Branson, P. Li, J. Cesarano, D. Sutton, P. Calvert, and C. J. Brinker. Directed aerosol writing of ordered silica nanostructures on arbitrary surfaces with self-assembling inks. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 4(7) :982–9, 2008.

- [250] R. Schuster. Electrochemical Micromachining. *Science*, 289(5476) :98–101, 2000.
- [251] A. J. Bard and M. V. Mirkin. *Scanning electrochemical microscopy*, volume 8. CRC Press, 2001.
- [252] F. C. Simeone, C. Albonetti, and M. Cavallini. Progress in micro- and nanopatterning via electrochemical lithography. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(44) :18987–18994, 2009.
- [253] M. Sheffer and D. Mandler. Why is copper locally etched by scanning electrochemical microscopy? *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 622(1) :115–120, 2008.
- [254] S. Hoepfener and U. S. Schubert. Electro-oxidative lithography and self-assembly concepts for bottom-up nanofabrication. *Applied Scanning Probe Methods XIII*, pages 45–70, 2009.
- [255] I. Turyan, T. Matsue, and D. Mandler. Patterning and characterization of surfaces with organic and biological molecules by the scanning electrochemical microscope. *Analytical Chemistry*, 72(15) :3431–3435, 2000.
- [256] I. Turyan, M. Etienne, D. Mandler, and W. Schuhmann. Improved resolution of local metal deposition by means of constant distance mode scanning electrochemical microscopy. *Electroanalysis*, 17(5-6) :538–542, 2005.
- [257] V. Radtke, Ch. Heß, and J. Heinze. Metal deposition by inducing a microgalvanic cell with the scanning electrochemical microscope (SECM). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 221(9-10) :1221–1236, 2007.
- [258] J. C. Lin, T. K. Chang, J. H. Yang, Y. S. Chen, and C. L. Chuang. Localized electrochemical deposition of micrometer copper columns by pulse plating. *Electrochimica Acta*, 55(6) :1888–1894, 2010.
- [259] C. Kranz, M. Ludwig, H. E. Gaub, and W. Schuhmann. Lateral deposition of polypyrrole lines by means of the scanning electrochemical microscope. *Advanced Materials*, 7(1) :38–40, 1995.
- [260] C. Kranz, H. E. Gaub, and W. Schuhmann. Polypyrrole towers grown with the scanning electrochemical microscope. *Advanced Materials*, 8(8) :634–637, 1996.
- [261] C. Cougnon, J. Mauzeroll, and D. Bélanger. Patterning of surfaces by oxidation of amine-containing compounds using scanning electrochemical microscopy. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 48(40) :7395–7, 2009.
- [262] M. Chen, I. Burgess, and J. Lipkowski. Potential controlled surface aggregation of surfactants at electrode surfaces - A molecular view, 2009.
- [263] A. K. Neufeld, A. P. O’Mullane, and A. M. Bond. Control of localized nanorod formation and patterns of semiconducting CuTCNQ phase I crystals by scanning elec-

- 
- trochemical microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 127(40) :13846–53, 2005.
- [264] I. Shohat. Deposition of nickel hydroxide structures using the scanning electrochemical microscope. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(4) :995, 1994.
- [265] S. Sauter and G. Wittstock. Local deposition and characterisation of  $K_2Co[Fe(CN)_6]$  and  $K_2Ni[Fe(CN)_6]$  by scanning electrochemical microscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 5(3) :205–211, 2001.
- [266] H. Reveron, C. Elissalde, C. Lecoutre, and Y. Garrabos. Synthesis of titania-based microwires by localized electrolytic deposition using a scanning electrochemical microscope (SECM). *Materials Letters*, 62(6-7) :1067–1070, 2008.
- [267] L. Liu, R. Toledano, T. Danieli, J.-Q. Zhang, J.-M. Hu, and D. Mandler. Electrochemically patterning sol-gel structures on conducting and insulating surfaces. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 47(24) :6909–11, 2011.
- [268] D. Mandler. Micro- and nanopatterning using the scanning electrochemical microscope. *Scanning Electrochemical Microscopy*, 2001.
- [269] M. Ogawa, N. Shimura, and A. Ayril. Deposition of thin nanoporous silica layers on solid surfaces. *Chemistry of Materials*, 18(7) :1715–1718, 2006.
- [270] M. Faustini, M. Vayer, B. Marmiroli, M. Hillmyer, H. Amenitsch, C. Sinturel, and D. Grosso. Bottom-up approach toward titanosilicate mesoporous pillared planar nanochannels for nanofluidic applications. *Chemistry of Materials*, 22(20) :5687–5694, 2010.
- [271] G. A. Ozin and A. C. Arsenault. *Nanochemistry : a chemical approach to nanomaterials*, volume 313. Royal Society of Chemistry, 2006.



---

**Annexe : Articles publiés au 15  
septembre 2012**

---

# Electrogeneration of highly methylated mesoporous silica thin films with vertically-aligned mesochannels and electrochemical monitoring of mass transport issues

Yann Guillemin,<sup>a</sup> Mathieu Etienne,<sup>a</sup> Emmanuel Aubert<sup>b</sup> and Alain Walcarius<sup>\*a</sup>

Received 4th February 2010, Accepted 6th May 2010

DOI: 10.1039/c0jm00305k

In this work, we describe a versatile approach to generate highly methylated mesoporous silica films exhibiting hexagonally-packed one-dimensional mesochannels oriented uniquely perpendicular to the underlying support. It involves the electro-assisted self-assembly (EASA) of tetraethoxysilane (TEOS) and methyltriethoxysilane (MTES) with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) under potential control. Transmission electron microscopy and grazing-incidence X-ray diffraction indicate that high level of ordering and vertical alignment of mesopores can be maintained at rather high MTES contents (up to 50–60 mol% with respect to total precursors in the starting sol). The rate of film growth decreased concomitantly to increasing the MTES/TEOS ratio, resulting in thinner films for higher functionalization degrees. This also led to more hydrophobic films (after template extraction), which tended to become less permeable to aqueous phase solutes, as pointed out qualitatively and quantitatively by several electrochemical methods and various redox probes. Effective rate constants for electron transfer were found to be several orders of magnitude higher than for other thin silica films on electrodes, explained by preferential porosity orientation.

## 1. Introduction

One of the most fascinating opportunities of nanoscience is mastering order at a nanoscale through self-assembly. Since the discovery that micellar and lyotropic liquid-crystal phases are likely to act as templates for the designed synthesis of periodically organized mesoporous materials,<sup>1,2</sup> there has been an explosive growth in the development of such nanoengineered solids exhibiting a regular mesostructure along with very high specific surface areas, thermal and mechanical stability, highly uniform pore distribution and tuneable pore size, high adsorption capacity and unprecedented hosting properties, as well as extraordinary wide possibilities of functionalization.<sup>3–6</sup> These materials are promising in various fields (*e.g.*, catalysis, separation, biology, electrochemistry, photochemistry, environment, sensors),<sup>7–15</sup> and thin-film configuration appears as particularly suitable for most real-world applications.<sup>10,16–18</sup> Since their first reports in mid-1990s,<sup>19–21</sup> periodically organized mesoporous thin films have now reached a level of maturity, as discussed in the well-documented review by Sanchez *et al.*<sup>16</sup>

The usual way to get mesoporous ordered layers of ceramic or organic–inorganic hybrid films onto solid substrates is the so-called “evaporation-induced self-assembly” (EISA) process,<sup>16,22–24</sup> even if some other methods have been also proposed.<sup>16</sup> In a typical EISA synthesis, a sol containing the sol–gel precursors along with

an appropriate template component is cast over the surface of the substrate and film formation is driven by solvent evaporation; an accurate control of experimental conditions (*i.e.*, sol composition, humidity, evaporation rate) enables fine tuning of the resulting mesostructure type (2D- or 3D-hexagonal, cubic, lamellar, ...).<sup>16,23</sup>

In the past few years, many efforts have been devoted to controlling pore arrangement with respect to both the underlying substrate and the film/solution or film/atmosphere interfaces in order to obtain mesoporous thin layers with accessible pores from surfaces.<sup>18</sup> This can be actually achieved by EISA *via* the preparation of 3D-hexagonal or cubic mesoporous films<sup>25</sup> whereas the most prevailing 2D-hexagonal mesostructures have their channels oriented parallel to the support.<sup>26,27</sup> Getting deposits with vertically-aligned mesochannels by EISA remains challenging.<sup>28</sup> The strategies applied to date gave usually rise to large pore mesostructures (>6 nm pore diameters) and were based on dimensional confinement of the self-assembly process (deposition through exotemplate membranes or pre-assembled block copolymer films),<sup>29–31</sup> support micropatterning,<sup>32</sup> magnetically-induced orientation,<sup>33</sup> or epitaxial growth.<sup>34</sup> These films remained non-functionalized.

Recently, we have shown that homogeneous mesoporous silica thin films with vertically-aligned pore channels of 2–3 nm in diameter, closely packed in a hexagonal geometry, can be easily obtained on various conducting supports by electrochemically-assisted self-assembly (EASA).<sup>35,36</sup> The method involves the application of a suitable cathodic potential to an electrode immersed in a hydrolyzed sol solution containing a surfactant template (*i.e.*, cetyltrimethylammonium bromide, CTAB); such a potential induces transient electrochemically-driven self-assembly of surfactants onto the electrode surface with concomitant generation of the hydroxide ions that are necessary

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564, CNRS – Nancy University, 405, rue de Vandoeuvre, F-54600 Villers-les-Nancy, France. E-mail: alain.walcarius@lcpme.cnrs-nancy.fr; Fax: (+33) 3 83 27 54 44; Tel: (+33) 3 83 68 52 59

<sup>b</sup>Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations, UMR 7036, CNRS – Nancy University, BP 70239, Boulevard des Aiguillettes, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex



to catalyze polycondensation of the precursors in the form of silica walls growing normal to the underlying substrate around surfactant assemblies. The vertical arrangement enables fast mass transfer rates for redox species from the surrounding solution across the film to the electrode surface. Functionalized and oriented mesoporous silica layers (*i.e.*, with aminopropyl groups) have been also prepared by this electrogeneration method but the mesostructure was only maintained up to 10% aminopropyltriethoxysilane in the precursor solution, higher contents giving rise to non-ordered films.<sup>37</sup>

In the present work we have extended the above method to the generation of highly methylated well-ordered mesoporous thin films exhibiting vertically aligned mesochannels. The motivation was dual-purpose: (1) to evaluate the maximal amount of organic groups that can be introduced into the film by direct co-condensation of methyltrimethoxysilane (MTES) and tetraethoxysilane (TEOS) without losing the oriented hexagonal mesostructure and (2) to modulate the hydrophobic/hydrophilic balance in these films and to investigate their permeability properties once methylated at various degrees. Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction at grazing incidence (GIXD) have been used to demonstrate that this oriented mesostructural order can be maintained up to 50% MTES in the starting sol and electrochemical methods have been applied to characterize the film permeability, showing slower mass transfer rates upon increasing the methyl group content in the material. This constitutes the first example of highly hydrophobic mesoporous organosilica films with vertically-aligned mesopores.

## 2. Experimental

### 2.1. Chemicals and reagents

Tetraethoxysilane (TEOS, 98%, Alfa Aesar), methyltriethoxysilane (MTES, 98%, Alfa Aesar), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, 99%, Acros), ethanol (95–96%, Merck), sodium nitrate ( $\text{NaNO}_3$ , 99%, Fluka), and HCl (37%, Riedel de Haen) were used as received for film synthesis onto indium-tin oxide (ITO) plates (surface resistivity 8–12  $\Omega$ , Delta Technologies). Analytical grade ferrocene ethanol (FcEtOH, Alfa Aesar), ferrocene dimethanol (Fc(MeOH)<sub>2</sub>, Aldrich) and tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) chloride hexahydrate ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Acros Organic), were used as redox probes for electrochemical monitoring of mass transport through the films. Potassium hydrogen phthalate (KHP, Fluka) was used as pH buffer. All solutions were prepared with high purity water (18 M $\Omega$  cm) from a Millipore milli-Q water purification system.

### 2.2. Electrogeneration of thin films

Methylated mesoporous silica thin films have been prepared by electro-assisted deposition from a starting sol consisting of typically 20 mL of ethanol, 20 mL of an aqueous solution of  $\text{NaNO}_3$  (0.1 mol L<sup>-1</sup>), TEOS and MTES precursors at a total concentration of 100 or 340 mmol L<sup>-1</sup>, CTAB template at a concentration adjusted to reach a template-to-precursors molar ratio of 0.32, and a suitable quantity of HCl (0.1 mol L<sup>-1</sup>) in order to reach pH 3. MTES was introduced in the medium at various molar ratios (up to 70 mol%). Sol solutions were allowed

to hydrolyze for 2.5 h in order to produce hydrolyzed precursors and functionalised oligomeric silica clusters before the electro-generation process, as supported by <sup>29</sup>Si NMR studies of the early stages of hydrolysis–condensation of MTES/TEOS mixtures in acidic media.<sup>44</sup> Afterwards, this solution was introduced in a home-made electrochemical cell at the bottom of which the ITO plate was placed horizontally and its surface was delimited by a round seal (9 mm inner diameter). A stainless steel counter-electrode and an AgCl-coated silver wire pseudo-reference electrode completed the device. A cathodic potential of –1.3 V was then applied for a selected time (20 s, unless stated otherwise), in order to generate the necessary hydroxyl ions to accelerate the condensation of the (organo)silica precursors.<sup>35</sup> The electrode was quickly removed from the solution and immediately rinsed with pure water to prevent any formation of an unwanted silica layer by evaporation. The deposit was finally dried and aged overnight in an oven at 130 °C. Surfactant extraction was typically carried out by immersing the film in an ethanol solution containing 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl, under moderate stirring, for 15 min.

### 2.3. Apparatus

Various physico-chemical techniques have been used to characterize the structure, morphology and thickness of the films. The level of mesostructural order was evaluated by transmission electron microscopy using a Philips CM20 microscope at an acceleration voltage of 200 kV. The samples were prepared by mechanically removing some pieces of the films, which were then supported on a carbon-coated copper grid. Quantitative analysis of the mesostructured layers was made by grazing-incidence X-ray diffraction (GIXD) using a Nonius Kappa CCD diffractometer equipped with an Apex II CCD detector (copper sealed-tube;  $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$ ). GIXD patterns were recorded by performing Kappa scans at fixed Omega orientation (90°) with a scan width of 0.4° (exposure time  $17 \times 10^3 \text{ s}^\circ$ ). The measurements of different areas of the sample were then performed by changing the value of the  $\phi$  angle of the goniometer. The large sample-to-detector distance was checked using a sample of known lattice parameter, and the beam size was collimated to a diameter of 350  $\mu\text{m}$ . Uncertainties on the measured lattice parameters were estimated from multiple measurements and were found to be less than 0.2  $\text{\AA}$ . This diffraction method does not need any additional sample preparation, the measurement being performed directly on the substrate. The morphology of the deposits was characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) using a Stereoscan 440 SEM apparatus (LEICA) having a 4.5 nm resolution. This technique was also applied to film thickness measurements. Contact-mode atomic force microscopy (AFM) was also used for that purpose, using a commercial microscope (MFP-3D-BIO Atomic Force Microscope, Asylum Research), using V-shaped silicon nitride tips (Ref MLCT-EXMT-BF, Veeco Instruments) with a spring constant of 0.1 N m<sup>-1</sup> (manufacturer specifications). Finally, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was applied to assess the presence of methyl groups in the final materials using a Nicolet 8700 apparatus equipped with a diffuse reflectance accessory (Smart Collector).

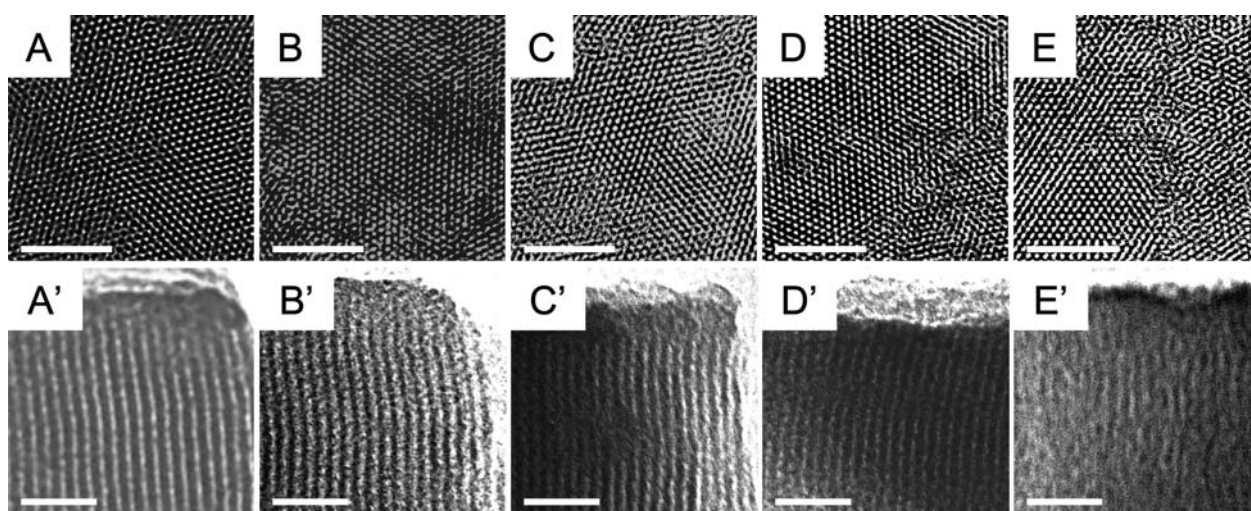
All electrochemical experiments were carried out at room temperature in a three-electrode cell with the aid of a  $\mu$ Autolab III potentiostat (Eco Chemie) monitored by the General Purpose Electrochemical System software. Except for film preparation (see above), all voltammetric and amperometric measurements were made using a platinum rod as a counter-electrode, an Ag/AgCl (3 M KCl) reference electrode, and methylated silica thin films deposited onto ITO plates as working electrodes. The film permeability was first qualitatively analyzed by cyclic voltammetry using  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  and FcEtOH as electroactive probes ( $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  in  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  KHP buffer at pH 4). Cyclic voltammograms have been typically recorded at a scan rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Quantitative analysis of permeability through the films was then performed by hydrodynamic amperometry in the flowing mode using a home-built wall-jet electrochemical setup<sup>25</sup> and FcEtOH as electroactive probe ( $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  in  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  KHP buffer at pH 4). It consisted in a syringe needle positioned 1 mm from the analyzed film, perpendicular to the film surface and pointing to the centre of the working electrode surface area defined by a round seal (0.4 mm inner diameter). A peristaltic pump connected to the syringe permitted to impose a defined mass flow to the electrode surface, and a potentiostat was used to monitor the FcEtOH oxidation current changes. Finally, film permeability properties were also characterized using a home-built SECM instrument equipped with a shear-forces detection positioning system and a bipotentiostat (Palm-Sens). All SECM backward curves were performed with a  $25 \mu\text{m}$  diameter Pt ultramicroelectrode ( $R_G = 5$ ) in a  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  KHP buffer solution containing 1 mM of ferrocene dimethanol as the redox probe.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structural characterization

Oriented mesoporous silica films are formed by combining electrochemically-driven cooperative self-assembly of surfactant micelles<sup>38</sup> and silica formation resulting from electrogeneration

of hydroxyl ions likely to catalyze the polycondensation of metal alkoxide precursors<sup>39</sup> around spatially arranged amphiphilic molecules at the electrode/solution interface.<sup>35,36</sup> The driving force of the process is the *in situ* formation of metastable amphiphilic assemblies on the working electrode, which are instantaneously captured by the inorganic deposits, resulting in the formation of new phases and new orientations of inorganic mesoporous structures.<sup>35,40,41</sup> TEM images in Fig. 1 show that electrochemical interfacial surfactant templating associated to sol-gel film electrogeneration can be successfully applied to the one-step preparation of highly ordered and oriented methyl-functionalized silica layers *via* MTES and TEOS co-condensation in the presence of CTAB template, which can reach up to 50% MTES in the starting sol. Contrary to CTAB-based methyl-functionalized mesoporous silica films prepared by spin-coating, for which different mesostructure types have been reported,<sup>42</sup> only vertically-aligned mesopores packed in a hexagonal arrangement have been observed here independently on the sol composition. The hexagonal packing can be evidenced from top views while the pore orientation is clearly seen from the film cross-sections. The presence of methyl groups in the material thus did not affect the final mesostructure, even at rather high organic group contents. It is also noteworthy that very high MTES contents (*e.g.*, 70%) still revealed some organization at the mesoporous level, yet less defined than in the 0–50% MTES series (compare E and E' data with A–D and A'–D' images in Fig. 1). Ordered methylated mesoporous silica films can be also obtained by evaporation up to 50% MTES.<sup>42</sup> By comparison, a high level of ordering was only maintained up to 10% organosilane in aminopropyl-functionalized silica films<sup>37</sup> (*i.e.*, using aminopropyltriethoxysilane instead of MTES). This difference can be explained by the larger size of the aminopropyl groups and their positive charge (amino groups are protonated at pH values below 10), which are likely to affect the template self-assembly process *via* steric constraints and/or unfavourable electrostatic interactions, these effects being not so prominent with the smaller and neutral methyl groups.

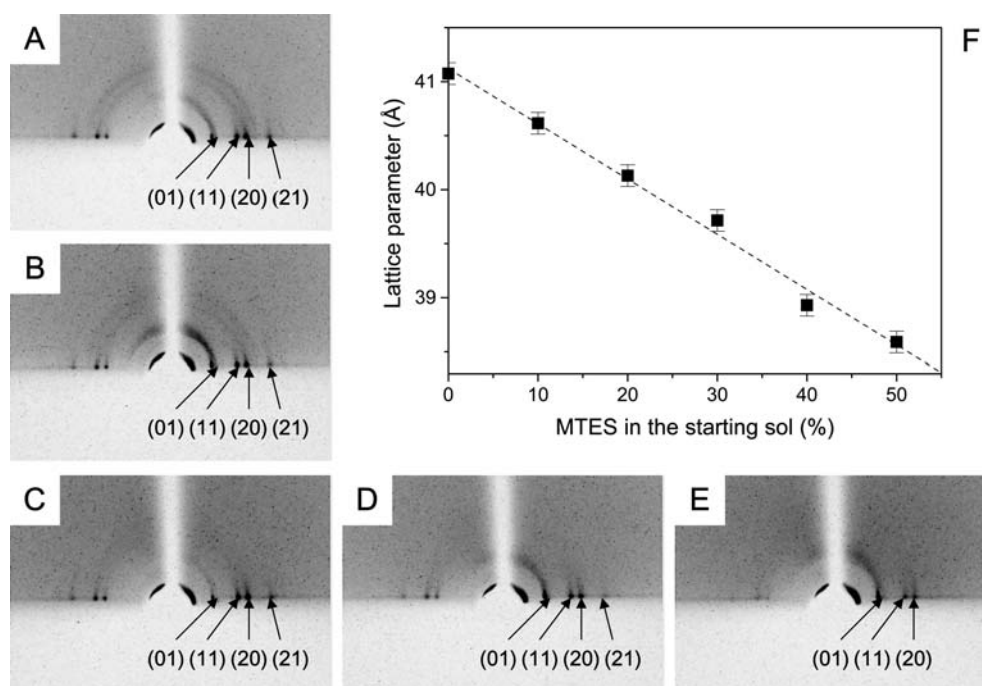


**Fig. 1** TEM images of EASA-produced mesoporous silica thin films incorporating various methyl group contents: top (A–E) and cross-sectional (A'–E') views correspond respectively to films obtained from sols prepared with 0, 10, 30, 50 and 70% MTES (molar ratio relative to the total “MTES + TEOS” precursor content). These films were electrogenerated onto ITO plates at  $-1.3 \text{ V}$  for 20 s, from sol solutions containing 340 mM of silica precursors (MTES + TEOS) and a CTAB content adjusted to reach  $[n_{\text{CTAB}}/(n_{\text{TEOS}} + n_{\text{MTES}})] = 0.32$ . Scale bars represent 50 nm (A–E) or 10 nm (A'–E').

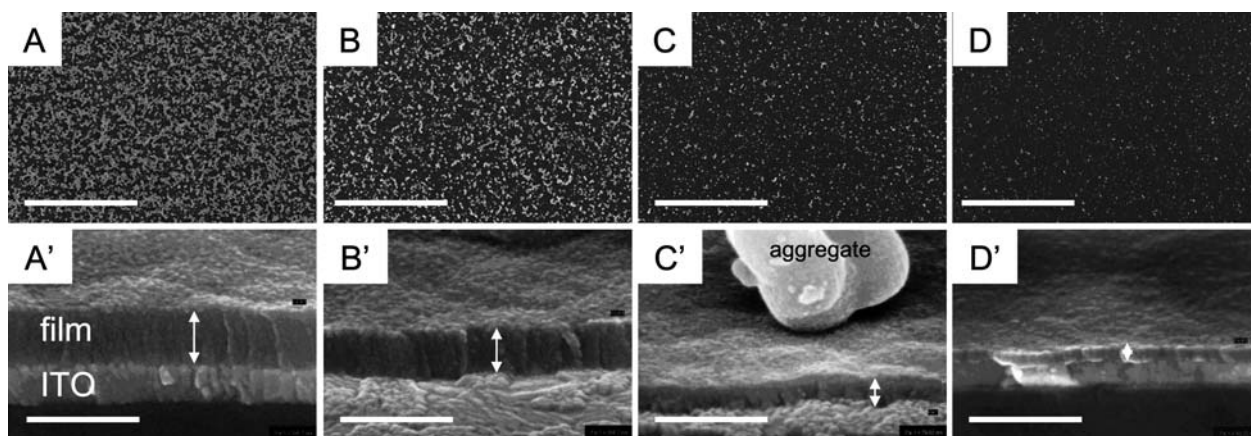
Two-dimensional X-ray diffraction was applied to confirm the mesostructure type, *in situ* over the whole sample volume (TEM experiments were based on some pieces of film scratched out from the electrode surfaces), and to quantitatively determine the unit cell parameter. Both the non-functionalized and methylated thin films were characterized by GIXD patterns exhibiting well-defined diffraction spots in the equatorial plane (Fig. 2), thus revealing mesopore channels aligned perpendicular to the underlying support. The mesostructure can be indexed to a hexagonal network with a unit-cell parameter decreasing linearly when gradually increasing the proportion of MTES in the synthesis medium (see part F in Fig. 2). By considering the monomer-cluster growth model and the lower nucleophilic susceptibility of MTES monomers, one can explain this significant lattice contraction by a progressive condensation at the internal surface of the silica clusters.<sup>42</sup> The simultaneous presence of the (10), (11), (20) and (21) signals indicates that the samples are made of hexagonal domains of regularly packed mesopore channels with the same hexagonal unit cell (*p6m* symmetry), up to 50% MTES. The films incorporating more methyl groups were impossible to characterize by GIXD due to a lack of sensitivity as a result of too small thickness. One should also note that the relative position of the beam stop vs. the incoming beam direction was slightly offset to enable visualization of the (10) spot on one side of the image (this spot was not visible in case of centred beam stop). Additional rings of much smaller intensity can be noticed from the GIXD patterns, the intensity of which becoming less and less visible for films of higher functionalization levels prepared in the same conditions (compare parts A–D in Fig. 2). This is explained by the presence of particulate

aggregates with randomly distributed wormlike mesostructure, appearing as a side-product of the electrogenerated layers at sufficiently long deposition times and/or high precursor concentrations, as firstly reported for non functionalized films.<sup>36</sup>

The presence of these aggregates is more clearly seen in FE-SEM pictures (see top views in Fig. 3). They originate from the particular sol-gel electrodeposition mechanism which involves not only a continuous thin film growing but also an additional and subsequent faster deposition step due to bulk gelification at the electrode/solution interface ( $\text{OH}^-$  catalyst is generated in the diffusion layer, which is much thicker ( $\sim 100 \mu\text{m}$  range) than the thin film ( $\sim 100 \text{ nm}$  range), in the form of aggregates onto the electrode surface, either in the presence of surfactant or not).<sup>35,43</sup> The presence of such aggregates can be avoided by decreasing the precursor concentration (*i.e.*, working with 100 mM TEOS instead of 340 mM) because this reduces the speed of the polycondensation process. Nevertheless, the results obtained using precursor mixtures (MTES and TEOS) at a total concentration of 340 mM are interesting as they enable to point out slower deposition processes when increasing the MTES/TEOS ratio in the starting sol. This is shown in Fig. 3 in the form of two distinct features: (1) the decreasing amount of aggregates (see top views A to D) and (2) the decreasing thickness of the oriented thin film (see cross-sectional views A' to D'). This latter was found to decrease from 250 nm (pure TEOS) to about 160 nm at 30% MTES and down to 80 nm when using 60% MTES. The same linear variation was observed when working with a more diluted sol (100 mM total precursor), giving rise to film thicknesses (as measured by AFM) decreasing linearly with the MTES content from 83 ( $\pm 4$ ) nm to 11 ( $\pm 3$ ) nm (Table 1).



**Fig. 2** Illustrative GIXD patterns of EASA-produced mesoporous silica thin films incorporating various methyl group contents, as prepared from sols containing (A) 0, (B) 10, (C) 20, (D) 30 and (E) 40% MTES (molar ratio relative to the total “MTES + TEOS” precursor content). These films were electrogenerated onto ITO plates at  $-1.3 \text{ V}$  for 20 s (A–D) or 60 s (E); other conditions as in Fig. 1. Part F of the figure shows the variation of the lattice parameter determined from GIXD measurements vs. the MTES content in the starting sol.



**Fig. 3** FE-SEM top (A–D) and cross-section (A'–D') views of electrogenerated mesoporous silica films prepared from 340 mM precursor solutions containing (A) 0, (B) 20, (C) 40 and (D) 60% MTES (molar ratio relative to the total precursor content), on ITO at  $-1.3$  V for 20 s. Scale bars represent 50  $\mu\text{m}$  (A–D) or 0.5  $\mu\text{m}$  (A'–D').

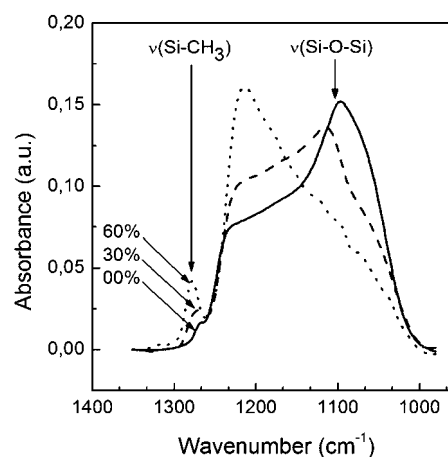
**Table 1** Film thicknesses evaluated from AFM measurements and transfer rate characteristics determined from wall-jet electrochemistry (FcEtOH probe) or by SECM (Fc(MeOH)<sub>2</sub> probe) for mesoporous silica films electrogenerated using various MTES contents. These films were synthesized onto ITO plates at  $-1.3$  V for 20 s, from sol solutions containing 100 mM of silica precursors (MTES + TEOS) and a CTAB content adjusted to reach  $[n_{\text{CTAB}}/(n_{\text{TEOS}} + n_{\text{MTES}})] = 0.32$

MTES (mol%)	Film thickness/nm	$PD_1^a/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$10^4 k_{\text{eff}}^b/\text{cm} \text{ s}^{-1}$
0	83 ( $\pm 4$ )	$1.1 \times 10^{-7}$	212
10	68 ( $\pm 5$ )	$2.2 \times 10^{-8}$	46
20	60 ( $\pm 5$ )	$7.3 \times 10^{-9}$	42
30	47 ( $\pm 6$ )	$3.5 \times 10^{-9}$	29
40	28 ( $\pm 5$ )	$1.8 \times 10^{-9}$	7
50	25 ( $\pm 8$ )	$1.4 \times 10^{-9}$	4
60	11 ( $\pm 3$ )	$3.1 \times 10^{-10}$	2

<sup>a</sup> Obtained from wall-jet electrochemistry (eqn (1)). <sup>b</sup> Obtained from scanning electrochemical microscopy (SECM) (eqn (2)).

Such slowdown of the deposition rates is in good agreement with slower copolymerization of MTES than TEOS in MTES/TEOS mixtures as reported on the basis of <sup>29</sup>Si NMR monitoring for the development of condensation kinetics in alkaline media.<sup>45</sup> Nevertheless, our observations seem to indicate that the reactivity of sols prepared with high MTES content is much lower because of the presence of methylated oligomeric silica clusters which present a low ability to cross-coupling.<sup>42</sup>

One can also hypothesize that such decrease in film thickness when raising the MTES/TEOS ratio would be only due to the lowering of the TEOS concentration without any participation of MTES to the deposition process (*i.e.*, no methyl groups in the final materials). FTIR was thus used to check that point and the results obtained for three “extreme” cases (pure TEOS, 30% and 60% MTES) are depicted in Fig. 4. As these films exhibit various thicknesses and subsequently different amount of matter, their corresponding spectra were normalized with the film mass on the basis of the Si–O–Si and Si–CH<sub>3</sub> vibration band areas between 950 and 1300  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>47</sup> The presence of methyl groups in thin films is ascertained by the absorption band located at 1277  $\text{cm}^{-1}$  which corresponds to vibration of the Si–CH<sub>3</sub> band.<sup>46–50</sup> The intensity of this band increased when increasing the MTES content in the



**Fig. 4** Diffuse reflectance FT-IR spectra recorded in the 950–1350  $\text{cm}^{-1}$  range for the EASA-produced films containing no methyl groups (—), or prepared from 30% (---) or 60% (···) MTES in the starting sol; other conditions as in Fig. 1.

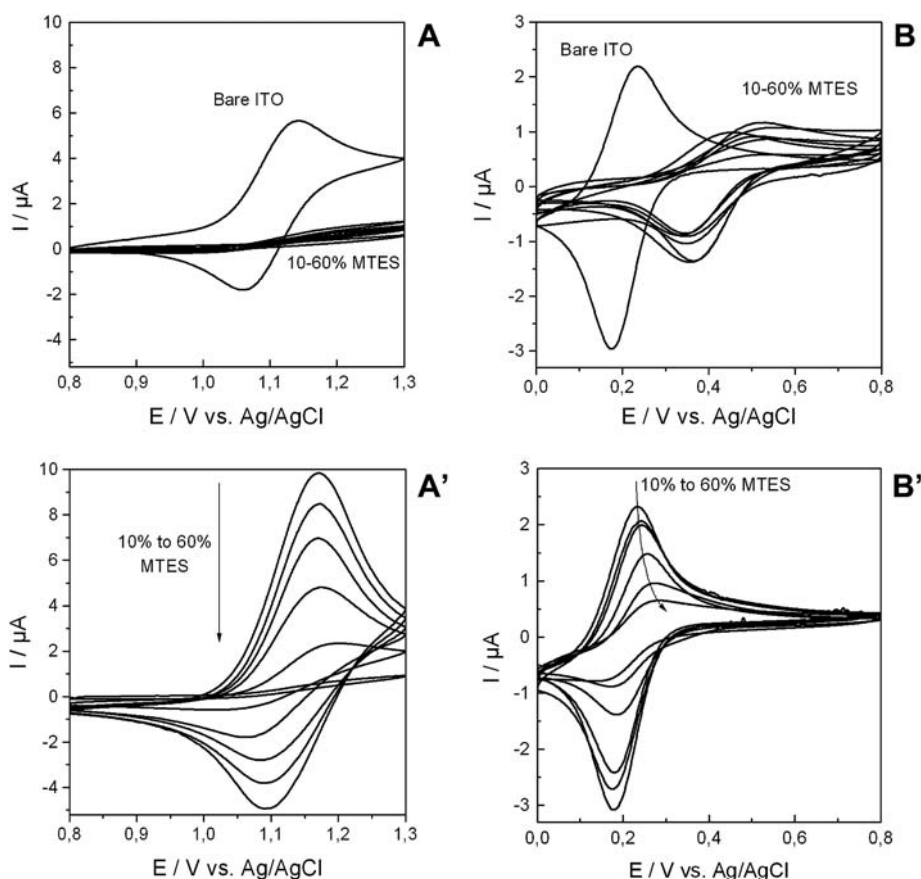
synthesis medium, demonstrating higher functionalization levels, as also reported for films prepared by dip-coating.<sup>50</sup> Quantifying the amount of methyl groups in the film (*i.e.*, by elemental analysis) was however prevented due to too low amount of matter. The broad absorption feature between 1000 and 1250  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the asymmetric stretching of the highly branched Si–O–Si network, and gives rise to two vibration modes of the Si–O–Si linkage (phonons):<sup>46,47</sup> a transverse optic (TO) mode in the 1050–1100  $\text{cm}^{-1}$  region, and a longitudinal optic (LO) mode which is believed to be located near 1210  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>51,52</sup> Concomitantly with methyl group content increase, the TO vibration mode is found to slightly decrease and shift towards higher wavenumbers whereas the LO mode is enhanced. This can be explained by the less branched Si–O–Si network due to the growing amount of Si–CH<sub>3</sub> bonds,<sup>52</sup> and by the thickness decrease, which might emphasize the bigger stress of Si–O bonds induced by a structural disorder at the ITO/film interface.<sup>53</sup> Finally, the less organized 60% MTES sample was characterized by a vibrational contribution around 1160  $\text{cm}^{-1}$ , possibly due to

Si–O–C units<sup>54</sup> resulting from ethanolized silanol groups (produced in the course of the surfactant removal step).

### 3.2. Electrochemical investigation of mass transport through the films

Cyclic voltammetry (CV) was first applied to get qualitative information on the films permeation properties using  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  and  $\text{FcEtOH}$  as redox probes, for which significant current response can be only observed if the probe is likely to reach the electrode surface by diffusion across the mesoporous coating.<sup>55</sup> Fig. 5A demonstrates that all films are crack-free and uniformly cover the whole electrode surface because its response to  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  was suppressed when non-extracted MTES-containing mesoporous films were deposited onto the electrode surface. The very low residual current response can be due to some defects, which remain however very small (as the presence of cracks would have resulted in much higher responses<sup>56</sup>). The  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  probe cannot cross the film because mesopore channels are filled with CTAB. After template removal, the films became highly porous and large CV peaks are observed (Fig. 5A') because the solution-phase probe is now capable of reaching the electrode surface by mass transport through the mesoporous film. As shown, the methylation degree has dramatic influence on peak heights, which decreased continuously with

increasing the MTES content. This reveals slower mass transport rates which can be explained by enhanced hydrophobicity of the film and/or less available free place in the mesochannels due to the presence of increasing amounts of methyl groups. Indeed, the intensity of some curves (*i.e.*, corresponding to 10–30% MTES films) was even larger than on bare ITO (see Fig. 5A and A') due to some accumulation of the probe into the film ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  cations interacting with silanolate groups), this effect being expected to be less important in highly methylated films as their surface contained less silanolate groups. Using  $\text{FcEtOH}$  as the probe revealed a similar decrease in peak currents by increasing the methylation degree for extracted films (see Fig. 5B'), for the same reason of resistance to mass transport. The trend was however less abrupt than for  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , which can be explained by the smaller size of  $\text{FcEtOH}$  (4–5 Å) in comparison to  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (~11 Å) and no accumulation effect was evidenced because the  $\text{FcEtOH}$  probe is not charged. One can also notice a small shift in peak potentials for  $\text{FcEtOH}$  oxidation towards more anodic values (*e.g.*, +0.23 V for 10% MTES and +0.27 V for 50% MTES) which supports the higher hydrophobic character of highly methylated films (the hydrophilic  $\text{FcEtOH}^+$  oxidation product is less stable in a hydrophobic environment). The behaviour of  $\text{FcEtOH}$  probe at electrodes covered with non-extracted films (see part B in Fig. 5) was significantly different to that of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (part A of the figure) because  $\text{FcEtOH}$



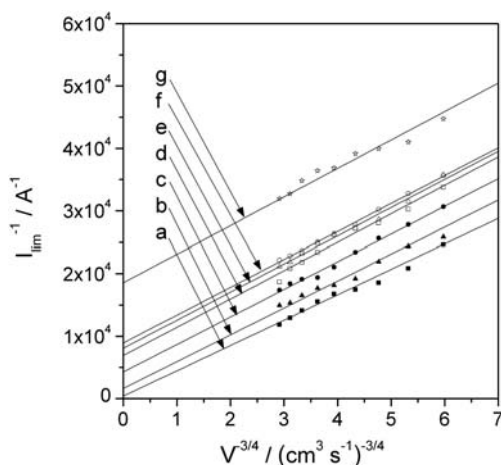
**Fig. 5** Cyclic voltammograms (second scans) recorded in 0.05 mol L<sup>-1</sup> hydrogen phthalate solutions containing 0.5 mmol L<sup>-1</sup>  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (A, A') or 0.5 mmol L<sup>-1</sup>  $\text{FcEtOH}$  (B, B'), recorded using ITO electrodes covered with methylated mesoporous silica thin films, respectively before (A, B) or after surfactant extraction (A', B'). The probe response obtained on the bare ITO electrode has been also added in parts A and B of the figure. These films were deposited at -1.3 V for 20 s from a sol containing 100 mM of silica precursors with  $[n_{\text{CTAB}}/(n_{\text{TEOS}} + n_{\text{MTES}})] = 0.32$ . Potential scan rate was 20 mV s<sup>-1</sup>.

species are likely to solubilise into the CTAB lyotropic phase and can thus be detected at the electrode surface even before surfactant extraction. Peak potentials are however shifted by *ca.* 0.25 V in the anodic direction due to stabilization of the reduced form of the probe and destabilization of the oxidation product, as discussed for oxidation of ferrocene derivatives in CTAB micelles.<sup>57,58</sup> An interesting feature of Fig. 5B is that the CV response of FcEtOH in CTAB-containing films was almost independent on the methylation degree (within the standard variation of measurements), suggesting that the template phase was not affected by increasing MTES content in the starting sol.

A more quantitative characterization of molecular transport through mesoporous thin films can be made by hydrodynamic methods and wall-jet electrochemistry.<sup>25</sup> The principle of the method is to flow a probe solution at various volume flow rates, *V*, perpendicularly to the electrode surface subjected to a suitable applied potential (*i.e.*, enabling oxidation of the FcEtOH probe), and to monitor the variation of the corresponding steady-state diffusion-limited currents,  $I_{\text{lim}}$ , as a function of *V*. The analytical expression describing  $I_{\text{lim}}$  for infinite flow rate is given by eqn (1):

$$\frac{1}{I_{\text{lim}}} = \frac{d}{nFA(PD_f)C} \quad (1)$$

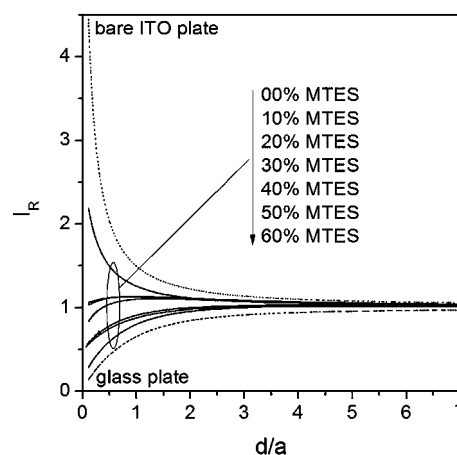
where *d* the thickness of the mesoporous film, *n* the number of exchanged electrons, *F* the Faraday constant, *A* the surface area of the electrode, *P* the solution-to-film partition coefficient,  $D_f$  the diffusion coefficient in the film and *C* the concentration of the redox probe in the solution. Plotting  $1/I_{\text{lim}}$  vs.  $V^{-3/4}$  thus provides a way to determine the permeability of the molecular probe into the mesoporous thin film, *via* the “*y*” intercept of the curve (*i.e.*, corresponding to infinite flow rate).<sup>59</sup> The probe used here (FcEtOH) has been selected on the basis of its expectedly weak interactions with the mesoporous film ( $P \sim 1$ ). Typical  $1/I_{\text{lim}}$  vs.  $V^{-3/4}$  plots are illustrated in Fig. 6, all of them exhibiting a linear relationship between  $1/I_{\text{lim}}$  and  $V^{-3/4}$ . From their “*y*” intercepts



**Fig. 6**  $1/I_{\text{lim}}$  vs.  $V^{-3/4}$  plots obtained from chronoamperometry experiments performed at  $E = 800$  mV vs. an Ag/AgCl reference electrode in 0.05 mol L<sup>-1</sup> potassium hydrogen phthalate solutions containing 1 mM FcEtOH using ITO electrodes modified with mesoporous silica films incorporating various methyl group contents (a–g correspond respectively to films prepared from sols containing (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50 and (g) 60% MTES). The films were prepared as in Fig. 5.

and taking into account the films thickness, one can calculate  $PD_f$  values in each case (see Table 1), which can be considered in good approximation as  $D_f$  values as no significant solution-to-film partition of the probe would exist. These results confirm the qualitative trend previously observed by CV and indicate that mass transport rates in a 10% MTES film were about five times slower than in a non-methylated mesoporous film, and continued to decrease when the films contained an increasing amount of methyl groups; for example, values obtained with the 50% MTES sample was one order of magnitude lower than that for the 10% MTES film. Tuning the hydrophobic/hydrophilic balance in such oriented mesoporous thin films (associated to some change in pore sizes, see Fig. 2F) is thus likely to control permeation rates over *ca.* two orders of magnitude (*i.e.*,  $D_f$  in the  $10^{-9}$ – $10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> range for FcEtOH).

ITO electrodes covered with mesoporous thin films behave as partially blocked surfaces inducing non-linear diffusion effects toward electron transfer.<sup>60</sup> Redox probes are only able to reach the electrode surface by diffusion through the pores. As both the pore size and the distance between the pores are small compared to the total diffusion layer, such systems can be analyzed using electrochemical techniques operating under steady-state conditions while linear diffusion is time-dependent. Here, approach curves recorded by using scanning electrochemical microscopy (SECM) have been exploited to evaluate effective electron transfer kinetics at such film-modified electrodes and to provide further evidence on the effect of methylation degree on the film properties. In such experiments, a tip ultramicroelectrode (UME) (25 μm in diameter) is approached to the sample surface in a solution containing a suitable redox probe (Fc(MeOH)<sub>2</sub> in the present case). The current response is decreasing when approaching an insulating material (negative feedback) while a current increase is observed in case of approaching



**Fig. 7** Experimental SECM approach curves recorded with a 25-μm-diameter Pt ultramicroelectrode (UME) approaching ITO plates modified with surfactant-extracted methyl-functionalized mesoporous silica thin films. Current variations (*i.e.*, normalized current,  $I_R$ , plotted as a function of the normalized UME–substrate distance,  $d/a$ ) were measured by using 1 mM Fc(MeOH)<sub>2</sub> as the redox probe in a 0.05 mol L<sup>-1</sup> potassium hydrogen phthalate solution. The tip voltage was held at +600 mV and ITO substrates were biased at 0 mV vs. a silver wire pseudo-reference. The films were prepared as in Fig. 5.

a conducting surface due to local electrochemical regeneration of the probe (positive feedback).<sup>61</sup> This is illustrated in Fig. 7 for a glass plate (insulating) and a bare ITO electrode (conducting). The approach curves are indicative of current variations as a function of the UME–substrate distance: for each curve, the normalized current ( $I_R$ ) was obtained by normalizing the tip current by the bulk steady-state current, and the UME–substrate distance ( $d$ ) was normalized by the electrode radius ( $a$ ). When the measured current is comprised in between positive and negative feedback, it is possible to estimate from the approach curve the apparent electron transfer kinetic constant ( $k_{\text{eff}}$ ) describing the overall process.<sup>62</sup>

Here, the tip potential is held at a suitable value permitting the probe oxidation (e.g., +600 mV), whereas the substrate is biased at 0 mV, thus permitting the probe reduction at the electrode surface if this latter is easily accessible. The tip generates  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+$  by oxidation of  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ . The diffusion-limited current recorded at the ultramicroelectrode thus depends on the regeneration rate of  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  at the film–ITO substrate. As ITO and tip ultramicroelectrodes have been biased at potential values ensuring reversibility to the  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2/\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+$  redox couple, one can assume that the regeneration process, quantitatively described by  $k_{\text{eff}}$ , is only limited by mass transport of  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  and  $\text{Fc}(\text{MeOH})_2^+$  species.

When the ITO electrode is covered with a mesoporous silica film, this latter is likely to affect the probe regeneration and thus to change the effective kinetic constant related to the electron transfer reaction. Results depicted in Fig. 7 show that the presence of the mesoporous films on ITO resulted in progressive shifts from positive to negative feedbacks, indicating qualitatively a slowdown of electron transfer processes, which were more and more restricted for films containing higher methyl group contents. Fitting the experimental approach curves to model curves enables to obtain normalized diffusion rate constants ( $\kappa$ ) from which one can calculate effective rate constants ( $k_{\text{eff}}$  values) according to eqn (2) if the radius of the ultramicroelectrode ( $a = 12.5 \mu\text{m}$ ) and the diffusion coefficient of the probe in solution ( $D_s = 5.1 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) are known.<sup>63</sup>

$$k_{\text{eff}} = \kappa D_s / a \quad (2)$$

$k_{\text{eff}}$  values obtained for various methylation degrees (from 0 to 60%) are reported in the last column of Table 1. They decreased dramatically upon increasing the amount of methyl groups in the material, in agreement with observations made by wall-jet electrochemistry. Interestingly the non-functionalized silica film (83 nm thick) gave rise to an effective rate constant higher by more than four orders of magnitude with respect to  $k_{\text{eff}}$  values reported for non-templated silica films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) (i.e.,  $0.01\text{--}0.17 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  for ferrocene methanol in films of 40 nm thickness<sup>64</sup>), demonstrating the interest of highly ordered and oriented mesoporous materials to improve charge/mass transfer kinetics of silica-based film electrodes, which constitutes most often the rate-determining step in various electrochemical applications.<sup>65</sup> Even the mesoporous films bearing methyl groups were characterized by higher  $k_{\text{eff}}$  values than non-methylated silica layers obtained by PECVD (e.g., by two orders of magnitude for 30% MTES and by 20 times for 60% MTES) in spite of their much

higher hydrophobicity, suggesting that resistance to permeability due to enhanced hydrophobic character can be satisfactorily overcome by effective oriented mesostructuration.

## 4. Conclusions

The generation of well-ordered and oriented mesoporous organosilica thin films bearing various amounts of methyl groups is demonstrated using an electro-assisted self-assembly method with CTAB as template and MTES + TEOS as precursors. The hexagonal mesostructure has unique orientation of mesochannels normal to the film and this arrangement is maintained up to 50–60 mol% MTES in the starting sol (with respect to total precursor content). Even at 70 mol% MTES some hexagonal packing of mesopores was still noticeable. The rate of film growth was dependent on the sol composition, decreasing regularly when increasing the MTES content. After template removal by solvent extraction, the oriented films were highly permeable to solution-phase redox probes but some resistance to mass transport through highly methylated films, and consequently some decrease in effective rate constants associated to electron transfer processes, appeared due to increased hydrophobicity. The method described here thus enables to prepare mesoporous silica films with tuneable hydrophobic/hydrophilic balance while maintaining good accessibility to external reagents. They could find applications in microelectronics (low- $k$  materials)<sup>66</sup> or in microfluidics and molecular separation (as hydrophobic membranes with improved stability in aqueous environments).<sup>67,68</sup>

## Acknowledgements

We are grateful to J. Ghanbaja and S. Borensztajn for TEM and FE-SEM experiments. Insitut Jean Barriol-Nancy-Université is acknowledged for financial support (P.R.I.M.E project) and for providing access to crystallographic facilities.

## References

- C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710–712.
- J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson and E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834–10843.
- F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell and M. Froeba, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 3216–3251.
- Y. Wan and D. Zhao, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2821–2860.
- A. Vinu, K. Z. Hossain and K. Ariga, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2005, **5**, 347–371.
- B. Lebeau, J. Patarin and C. Sanchez, *Adv. Technol. Mater. Mater. Proc. J.*, 2004, **6**, 298–307.
- D. J. MacQuarrie, *Top. Catal.*, 2009, **52**, 1640–1650.
- A. Walcarius and M. M. Collinson, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2009, **2**, 121–143.
- I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri and V. S.-Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 1225–1236.
- A.-L. Pénard, T. Gacoin and J.-P. Boilot, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 895–902.
- C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville and M. Popall, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3559–3592.
- A. Walcarius, *C. R. Chim.*, 2005, **8**, 693–712.
- H. H. P. Yiu and P. A. Wright, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3690–3700.
- M. C. Burleigh and S. Dai, *Ser. Chem. Eng.*, 2004, **4**, 756–771.
- T. Asefa, N. Coombs, H. Grondy, M. Jaroniec, M. Kruk, M. J. MacLachlan and G. A. Ozin, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2002, **707**, 93–104.

- 16 C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty and L. Nicole, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 682–737.
- 17 S. Angelos, E. Johansson, J. F. Stoddart and J. I. Zink, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 2261–2271.
- 18 U.-H. Lee, M.-H. Kim and Y.-U. Kwon, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2006, **27**, 808–816.
- 19 M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7941–7942.
- 20 H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov and G. A. Ozin, *Nature*, 1996, **381**, 589–592.
- 21 Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soye, B. Dunn, M. H. Huang and J. I. Zink, *Nature*, 1997, **389**, 364–368.
- 22 C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, *Adv. Funct. Mater.*, 1999, **11**, 579C.
- 23 D. Grosso, F. Cagnol, G. J. D. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois and C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**, 309–322.
- 24 P. Innocenzi, L. Malfatti, T. Kidchob and P. Falcaro, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2555–2564.
- 25 M. Etienne, A. Quach, D. Grosso, L. Nicole, C. Sanchez and A. Walcarius, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 844–856.
- 26 H. Yang, N. Coombs and G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1205–1211.
- 27 C. Song and G. Villemure, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, **44–45**, 679–689.
- 28 C. J. Brinker and D. R. Dunphy, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2009, **11**, 126–132.
- 29 A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, Y. Yamashita and N. Teramae, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 337–341.
- 30 E. M. Freer, L. E. Krupp, W. D. Hinsberg, P. M. Rice, J. L. Hedrick, J. N. Cha, R. D. Miller and H.-C. Kim, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 2014–2018.
- 31 S. Nagarajan, M. Li, R. A. Pai, J. K. Bosworth, P. Busch, D.-M. Smilgies, C. K. Ober, T. P. Russel and J. J. Watkins, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 246–251.
- 32 H. Fukumoto, S. Nagano, N. Kawatsuki and T. Seki, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1226–1234.
- 33 Y. Yamauchi, A. Sugiyama, M. Sawada, M. Komatsu, A. Takai, C. Urata, N. Hirota, Y. Sakka and K. Kuroda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2008, **116**, 1244–1248.
- 34 E. K. Richman, T. Brezesinski and S. H. Tolbert, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 712–717.
- 35 A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne and J. Ghanbaja, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 602–608.
- 36 A. Goux, M. Etienne, E. Aubert, C. Lecomte, J. Ghanbaja and A. Walcarius, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 731–741.
- 37 M. Etienne, A. Goux, E. Sibottier and A. Walcarius, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2009, **9**, 2398–2406.
- 38 M. Chen, I. Burgess and J. Lipkowski, *Surf. Sci.*, 2009, **603**, 1878–1891.
- 39 R. Shacham, D. Avnir and D. Mandler, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 384–388.
- 40 K. S. Choi, E. W. McFarland and G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 2018–2021.
- 41 K. S. Choi and E. M. P. Steinmiller, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6953–6960.
- 42 M. Matheron, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, P.-A. Albouy, J. Biteau, T. Gacoin and J.-P. Boilot, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 4741–4745.
- 43 E. Sibottier, S. Sayen, F. Gaboriaud and A. Walcarius, *Langmuir*, 2006, **22**, 8366–8373.
- 44 C. A. Fyfe and P. P. Aroca, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 9504–9509.
- 45 Y. Xu, R. Liu, D. Wu, Y. Sun, H. Gao, H. Yuan and F. Deng, *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351**, 2403–2413.
- 46 S. Yu, T. Wong, K. Pita, X. Hu and V. Ligatchev, *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**, 3338–3344.
- 47 S. Yu, T. Wong, X. Hu and K. Pita, *Thin Solid Films*, 2004, **462–463**, 311–315.
- 48 D. Yang, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, H. Zhu and F. Deng, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 999–1004.
- 49 T.-J. Ha, H.-H. Park, S.-B. Jung, H. Ryu and B.-G. Yu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **326**, 186–190.
- 50 J. Yang, J. Chen and J. Song, *Vib. Spectrosc.*, 2009, **50**, 178–184.
- 51 E. I. Kamitsos, A. P. Patsis and G. Kordas, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1993, **48**, 12499–12505.
- 52 T. A. Guiton and C. G. Pantano, *Colloids Surf., A*, 1993, **74**, 33–46.
- 53 M. Chigane, M. Ishikawa and M. Izaki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, **5**, D9–D12.
- 54 B. Tan and S. Rankin, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 22353–22364.
- 55 M. Etienne and A. Walcarius, *Electrochem. Commun.*, 2005, **7**, 1449–1456.
- 56 S. Sayen and A. Walcarius, *Electrochem. Commun.*, 2003, **5**, 341–348.
- 57 A. D. Ryabov, A. Amon, R. K. Gorbatoeva, E. S. Ryabova and B. B. Gnedenko, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 14072–14077.
- 58 C.-W. Lee, M.-K. Oh and J.-M. Jang, *Langmuir*, 1993, **9**, 1934–1936.
- 59 A. M. Massari, R. W. Gurney, C. P. Schwartz, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Langmuir*, 2004, **20**, 4422–4429.
- 60 C. Amatore, J.-M. Saveant and D. Tessier, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, **147**, 39–51.
- 61 A. J. Bard and M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, Dekker, New York, 2001.
- 62 G. Wittstock, M. Burchardt, S. E. Pust, Y. Shen and C. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 1584–1617.
- 63 R. Cornut and C. Lefrou, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **623**, 197–203.
- 64 S. Szunerits, C. N. Kirchner, G. Wittstock, R. Boukherroub and C. Gondran, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 7908–7914.
- 65 A. Walcarius and A. Kuhn, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2008, **27**, 593–603.
- 66 T. Ha, S. G. Choi, S. Jung, B. Yu and H. Park, *Ceram. Int.*, 2008, **34**, 947–951.
- 67 H. L. Castricum, A. Sah, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, C. Huiskes and J. E. ten Elshof, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 1509–1517.
- 68 H. L. Castricum, A. Sah, J. A. J. Geenevasen, R. Kreiter, D. H. A. Blank, J. F. Vente and J. E. ten Elshof, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2008, **48**, 11–17.



## Electrochemical Generation of Thin Silica Films with Hierarchical Porosity

Mathieu Etienne,<sup>\*,†</sup> Sébastien Sallard,<sup>‡</sup> Michael Schröder,<sup>‡</sup> Yann Guillemin,<sup>†</sup>  
Simone Mascotto,<sup>‡</sup> Bernd M. Smarsly,<sup>‡</sup> and Alain Walcarius<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564, CNRS – Institut Jean Barriol – Nancy-Université, 405, rue de Vandœuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France, and

<sup>‡</sup>Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Giessen, Heinrich-Buff-Ring 58, Giessen D-35392, Germany

Received February 10, 2010. Revised Manuscript Received April 20, 2010

Thin films with combined macropores (~100 nm) and mesopores (~3 nm) can be prepared by the electro-assisted deposition of a mesoporous silica material inside a polystyrene bead assembly. The filling of voids between the polystyrene beads template strongly depends on the deposition time, as demonstrated by systematic SEM analysis. Low deposition time leads only to very thin silica layers on the PS beads. Longer deposition time leads to the complete filling of the macroporous texture and to the growth of an additional overlayer with very well oriented pores normal to the electrode surface. The presence of mesopores into the film has been evidenced with using TEM, grazing incidence X-ray diffraction (GIXD), and Krypton sorption isotherm. The electrochemical characterization demonstrates that the hierarchical material is highly permeable to external reagents, being thereby promising for various applications involving such mass transport processes.

### 1. Introduction

Multiscale porosity control in functional materials is a major field of investigation, and it concerns numerous applications, including catalysis, separation science, drug delivery, electrode material for fuel cells, and sensing.<sup>1–4</sup> Rational control of matter and functionality over different length scales and/or pore dimensions to generate hierarchical systems is highly desired because it contributes to improve properties of porous materials.<sup>5</sup> For example, ordered hierarchical hybrid structures containing both mesopores and macropores in a single solid are expected to offer a high number of accessible reactive sites (due to large specific surface area of the mesoporous part) along with fast mass transport issues (thanks to the interconnected macroporous framework). It is now well-established that ordered mesoporous materials can be generated by soft-templating approaches,<sup>6</sup> and significant progress emerged recently in the preparation of three-dimensionally ordered macroporous solids by colloidal crystal templating.<sup>2</sup> These two concepts can be combined using sol–gel chemistry, that is, by infiltration of a sol solution containing both precursors and a molecular template into void

volumes defined by spatially arranged closed-packed colloidal crystals (e.g., polymer beads) and subsequent gelification in the form of a regular macroporous–mesoporous bimodal structure.<sup>7,8</sup> The careful arrangement of templates displaying various sizes allows then the production of materials with multiscale porosity, microporous, mesoporous, and macroporous.<sup>9,10</sup> Such an approach was essentially applied to the preparation of materials in the form of monoliths or powders, whereas thin films with hierarchical porosity are much less described,<sup>11</sup> probably due to the difficulty to combine evaporation methods of sol–gel deposition with colloidal crystal assemblies deposited onto solid surfaces.

The thin film configuration is, however, extremely important for various applications.<sup>9,12</sup> To date, electrochemistry has proven to be efficient to generate hierarchical nanoporous structures such as macroporous–mesoporous Pt deposits via electroreduction of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> through colloidal crystal assemblies in the presence of a surfactant template<sup>13</sup> or porous silicon by electrochemical anodization.<sup>14</sup>

\*Corresponding author. Tel: +33 (0)3 83 68 52 50. Fax: +33 (0)3 83 27 54 44. E-mail: etienne@lcpme.cnrs-nancy.fr.

(1) Yuan, Z.-Y.; Su, B. L. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 663.

(2) Lytle, J. C.; Stein, A. In *Annual reviews of nano research*; Cao, G., Brinker, C. J., Eds.; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, 2006; Vol. 1, pp 1–79.

(3) Thomas, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738.

(4) Tao, S.; Shi, Z.; Li, G.; Li, P. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1902.

(5) Antonietti, M.; Ozin, G. A. *Chem.—Eur. J.* **2004**, *10*, 28.

(6) Wan, Y.; Zhao, D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821.

(7) Holland, B. T.; Abrams, L.; Stein, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4308.

(8) Luo, Q.; Li, L.; Yang, B.; Zhao, D. *Chem. Lett.* **2000**, 378.

(9) Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 682.

(10) Sel, O.; Kunag, D. B.; Thommes, M.; Smarsly, B. *Langmuir* **2006**, *22*, 2311.

(11) Sel, O.; Sallard, S.; Brezesinski, T.; Rathousky, J.; Dunphy, D. R.; Collord, A.; Smarsly, B. M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3241.

(12) Walcarius, A.; Kuhn, A. *Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 593.

(13) Yamauchi, Y.; Kuroda, K. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1677.

(14) Granitzer, P.; Rumpf, K.; Poelt, P.; Reichmann, A.; Krenn, H. *Physica E: Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **2007**, *38*, 205.

No example of electro-assisted deposition of macroporous or hierarchical silica films has been reported to the best of our knowledge, and we demonstrate here that such an approach can be applied to prepare ordered sol–gel thin films exhibiting both macropores and mesopores. Among other advantages, the method permits growth of the film from the electrode substrate, which induces a good connection between the sol–gel material and the electrode. The electrochemical deposition of silica by the sol–gel process was introduced a decade ago by Shacham et al.<sup>15</sup> It involves the application of a suitable cathodic potential to an electrode immersed in a hydrolyzed sol solution to generate the hydroxide ions<sup>16</sup> that catalyze the precursors polycondensation to form a silica network as a thin film onto the electrode surface. This method was then extended to the generation of organically functionalized silica films.<sup>17</sup> We have recently shown that such electro-assisted deposition can be advantageously combined with the surfactant templating process to generate highly ordered mesoporous silica films with unique mesopore orientation normal to the underlying support,<sup>18,19</sup> and this was also exploited to prepare vertically aligned silica mesochannels bearing organo-functional groups.<sup>20</sup>

Here, we describe an electrochemical route to synthesize ordered silica gel thin films with combined macropores and mesopores. The method is simple and versatile, and the time scale of the deposition process is short, being on the order of tens of seconds only, which is well compatible with the mesostructuration occurring by combination of the electrochemically driven self-assembly of surfactants at solid/liquid interfaces and the sol–gel transition. In the present study, the sol composition and time of deposition were optimized to obtain homogeneous films with defined porosity. The materials characteristics and properties were determined using various physicochemical techniques to get insight in their structure and morphology as well as to discuss the effect of multiscale porosity on molecular transport through the films.

## 2. Experimental Section

**2.1. Chemicals and Reagents.** Styrene (Aldrich, reagent plus >99%), hexadecane (Flüka, >98%), potassium persulfate (Flüka, >99%), tetraethoxysilane (TEOS, 98%, Alfa Aesar), ethanol (95–96%, Merck), NaNO<sub>3</sub> (99%, Flüka), HCl (37%, Riedel de Haen), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, 99%, Acros), potassium hexacyanoferrate(III) (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, Flüka), ruthenium trispyridyl (Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, Acros), and potassium hydrogen phthalate (KHP, Flüka) were used as received. All solutions were prepared with high purity water (18 M $\Omega$  cm<sup>-1</sup>) from a Millipore milli-Q water purification system.

**2.2. Preparations.** Polystyrene (PS) beads (100 nm as average diameter) were synthesized from the literature<sup>21</sup> by inverse emulsion polymerization using chemicals in the following amounts: 6 g of styrene, 250 mg of hexadecane, 334 mg of potassium persulfate, and 24 g of distilled water. The suspension has been filtrated to remove unwanted aggregates and thus to get an aqueous suspension with 20% of PS as the weight ratio.

PS colloidal crystals have been dip-coated on indium tin oxide (ITO) plates (surface resistivity = 8–12  $\Omega$ , Delta Technologies) using the above aqueous suspension of PS beads with a withdrawal rate of 4.8 cm·min<sup>-1</sup> and humidity below 25%.

A typical sol for electrodeposition consisted of 20 mL of ethanol and 20 mL of aqueous solution of 0.1 M NaNO<sub>3</sub> to which 6.8 mmol TEOS and 2.2 mmol CTAB were added under stirring. A total of 480  $\mu$ L of HCl was added to reach a pH close to 3, and the sol was stirred for 2.5 h. After immersion of the electrode covered with the PS bead assembly into the sol, a cathodic potential of -1.3 V versus a silver quasi reference electrode was applied for periods ranging from 10 to 20 s. The electrode was then quickly removed from the solution and immediately rinsed with distilled water. Aging was done overnight at 80 °C, and then temperature was increased by 2 °C/min until reaching 550 °C; this temperature was maintained for 4 h to remove the template. This treatment allows first the mechanical stability of the silica backbone to be increased and then the PS beads and the surfactant template to be removed.

**2.3. Instrumentation and Analytical Procedures.** The film morphology was characterized by transmission electron microscopy (TEM) using a Philips CM20 microscope at an acceleration voltage of 200 kV. The samples were prepared by mechanically removing some pieces of the films which were then supported on a carbon-coated copper grid. FE-SEM images were obtained using a Stereoscan 440 SEM apparatus (LEICA) having a 4.5-nm resolution.

The film structure was characterized by X-ray diffraction (XRD) in Bragg–Brentano geometry using a Panalytical X'Pert Pro diffractometer operating with a copper cathode ( $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1.54056$  Å) and by grazing-incidence X-ray diffraction (GIXD) using a Nonius Kappa CCD diffractometer equipped with an ApexII CCD detector (copper cathode ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.54184$  Å)).

All electrochemical measurements were carried out at room temperature with an Autolab PGSTAT-12 potentiostat (Eco Chemie). Experiments were carried out in a three-electrode cell using a stainless steel counter-electrode and a Ag/AgCl reference electrode. Quantitative analysis of permeability through the mesoporous silica films was performed by hydrodynamic amperometry using a home-built wall-jet electrochemical setup.<sup>26</sup> It consisted of a syringe needle positioned 1 mm from the analyzed film, perpendicular to the film surface (pointing to the center of the electrode surface area defined by a seal (0.4 cm inner diameter)). A platinum wire and an Ag/AgCl reference (Metrohm) complete the device. Volume flow rates ( $V$ ) were controlled by a peristaltic pump.

Kr adsorption at 77 K was carried out by an automated gas sorption station Autosorb1MP, Quantachrome Corporation, Boyton Beach, FL. The SiO<sub>2</sub> electrodeposited ITO glasses were sliced in small plates and outgassed at 120 °C for 6 h before the measurement. The total volume of analyzed material was 2  $\times$  10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup> (surface: 5 cm<sup>2</sup>; thickness 4  $\times$  10<sup>-5</sup> cm, neglecting the volume occupied by the PS beads).

(15) Shacham, R.; Mandler, D.; Avnir, D. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 384.  
(16) Therese, G. H. A.; Kamath, P. V. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1195.  
(17) Sibottier, E.; Sayen, S.; Gaboriaud, F.; Walcarius, A. *Langmuir* **2006**, *22*, 8366.  
(18) Walcarius, A.; Sibottier, E.; Etienne, M.; Ghanbaja, J. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 602.  
(19) Goux, A.; Etienne, M.; Aubert, E.; Lecomte, C.; Ghanbaja, J.; Walcarius, A. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 731.  
(20) Etienne, M.; Goux, A.; Sibottier, E.; Walcarius, A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 2398.

(21) Landfester, K.; Willert, M.; Antonietti, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2370.

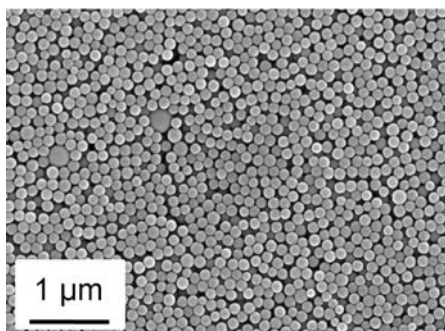


Figure 1. SEM picture of the PS bead assembly, before sol–gel deposition.

### 3. Results and Discussion

**3.1. Macroporous Texture.** Sol–gel silica films were grown on ITO electrodes covered by an assembly of PS beads of 100 nm in diameter (see SEM picture in Figure 1). The layer thickness of the polymer bead assembly can be adjusted by changing the bead concentration in the suspension and the dip-coating conditions. The layers used as template for electrochemical deposition were 600 to 1000 nm thick. ITO-PS was then inserted in the electrodeposition cell and put in contact with the starting sol, typically composed of the alkoxy silane precursors, water, ethanol, HCl, and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the molecular template. Gelification was initiated by applying a cathodic potential likely to increase pH from its starting value of 3 to values higher than 9 at the electrode/solution interface by reduction of protons, nitrate and water molecules. The CTAB concentration in the sol was adjusted above the critical micellar concentration (~30 mM).<sup>22</sup> Under these conditions, the gelification induces the formation of a mesoporous silica network growing from the electrode surface through the void volumes of the polymer nanoparticles assembly (see illustrative scheme of the process in Figure 2).<sup>19</sup> Finally, the porous material was obtained by calcinations at 550 °C.

Scanning electron micrographs (SEM) depicted in Figure 3 demonstrate successful deposition and show the influence of the deposition time, from 10 to 20 s, on the film aspect on the basis of both top and cross-sectional views. Short time deposition (10 s) only led to limited growth of the film, which means that only two or three bead layers have been filled with the silica gel and the bead shape was hardly observable. The top-view of a film deposited for 13 s shows a quite similar morphology but displays a higher material density. Here, spherical shapes and interconnections (originating from PS beads dissolution) are clearly visible. Note that all SEM pictures depicted in Figure 3 have been obtained from metalized samples, and this treatment (useful to get images with good resolution) might result in some distortion of the real appearance of the microstructures. A control experiment without metallization has thus been performed on the 13-s deposited sample, confirming unambiguously the homogeneous deposit of macroporous silica as inverse

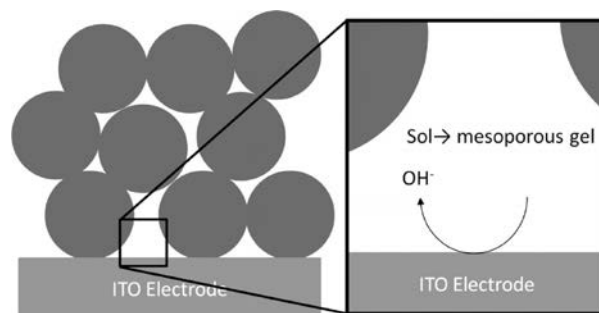


Figure 2. Schematic draw showing the principle of electrochemical generation of macroporous–mesoporous silica.

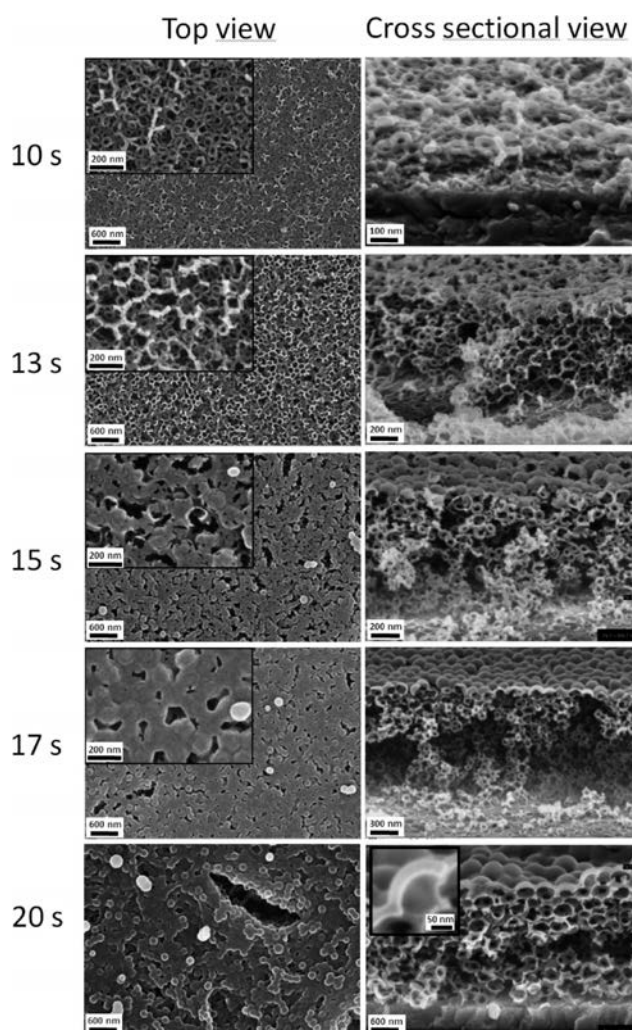
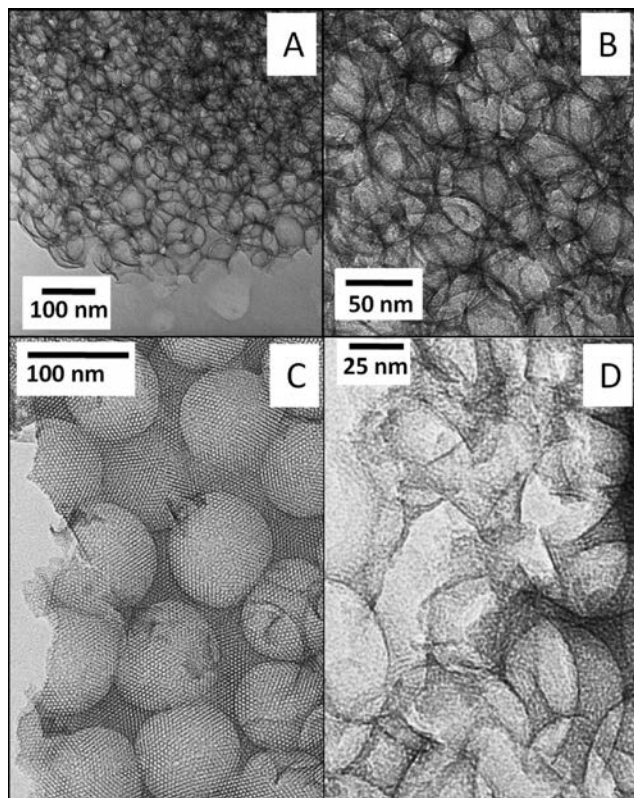


Figure 3. FE-SEM picture showing cross sectional and top views of films formed with electrodeposition time from 10 to 20 s.

opals, in spite of a lower resolution compared to metalized samples (see Figure SI 1 in Supporting Information). Increasing the deposition time to 15 s led to a further densification of the silica matrix and to the complete coverage of the PS beads, while small defects were still present in the top layer. Deposition times of 17 and 20 s allowed forming a dense material (i.e., resulting from dense packing of the silica shell around PS beads), as seen on the top view. In parallel to the densification of the whole layer,

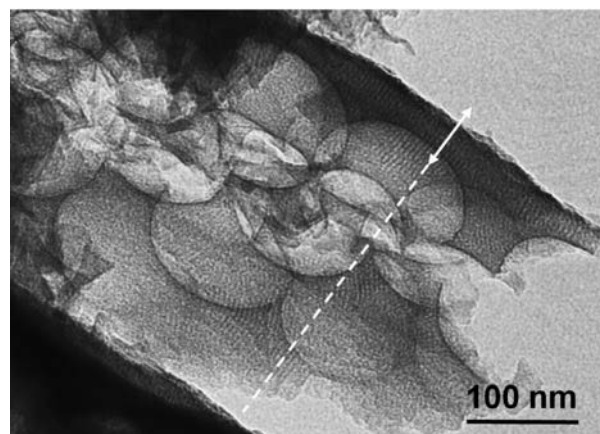
(22) Li, W.; Han, Y. C.; Zhang, J. L. *Colloid J.* **2005**, *67*, 159.



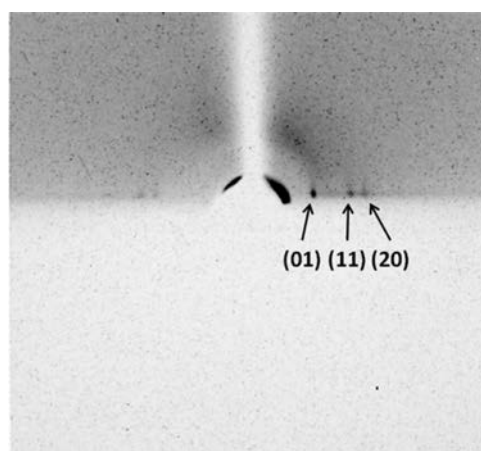
**Figure 4.** TEM picture of fragments of films deposited for 13 s (A and B) and 17 s (C and D).

increasing deposition time from 17 to 20 s also resulted in a further growth of the top layer of the macroporous film, which is characterized by a thickness of the upper silica walls increasing from about 20 to 40 nm (the thicker walls obtained for the 20-s deposit are shown in the enlarged view of the film cross-section, see inset in the right lower part of Figure 3). Shrinkage into the film was only observed for the longer deposition time with the presence of cracks into the film deposited with using 20 s electrolysis. A significant distortion of the macropores can also be evidenced on the SEM images.

**3.2. Mesoporous Texture.** Transmission electron microscopy (TEM) was then applied to evidence the mesoporous parts of the films. Figure 4 displays a set of TEM pictures showing details of electrogenerated films by applying respectively short (A and B) and long (C and D) electrolysis times. For short periods of electrolysis (13 s, Figure 4A,B) relatively thin walls were observed between the macropores. The macropore size corresponds to the diameter of the PS bead template, being in the range of 100 nm. Figure 4C shows the top view of a sample obtained after 17 s of deposition, that is, a longer period of time, revealing a very well ordered hexagonal mesostructure and macropores. Looking more inside the macroporous layer revealed also the presence of mesopores (Figure 4D). These results suggest that the thin layer (20–40 nm) formed on the top of the deposit displays a well ordered mesostructure normal to the underlying support, which is confirmed by the high resolution cross-sectional view of this top layer (see Figure 5). It is quite remarkable to observe the same vertical orientation of



**Figure 5.** Cross-sectional view obtained with TEM. The arrow indicates the direction normal to the substrate.



**Figure 6.** GIXD pattern obtained in the presence of thin silica layer deposited over PS bead assembly for 16 s.

mesopore channels on the top of the PS bead assembly, that is, at a distance about 600–1000 nm from the support, as that reported for oriented mesoporous silica films directly generated on a flat electrode surface.<sup>18,19</sup>

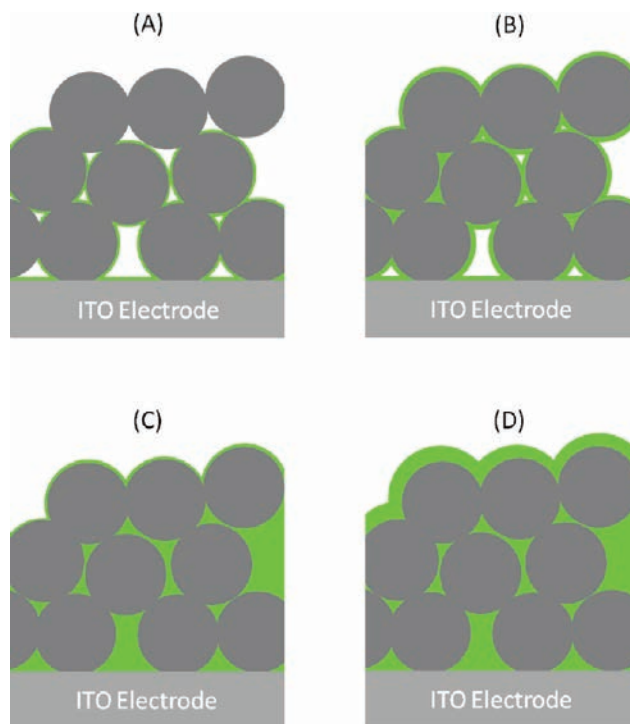
The presence of this oriented mesoporous layer was confirmed by small-angle X-ray scattering at grazing incidence, via diffraction signals of small intensity observed in the equatorial plane (Figure 6). In spite of the low intensity due to the very small amount of analyzed matter, this diffraction pattern can be assigned to a hexagonal mesostructure normal to the electrode substrate on the top of the silica film observed in Figure 4C. For the same reason, diffraction signals can only be observed in case of a sufficiently thick top layer. Attempts to evidence mesostructural order by X-ray scattering analysis in the Bragg–Brentano mode in the underlying macroporous part of the film failed, despite the observation of this mesostructure in TEM images, which can be explained by two possible reasons. First, the quantity of matter within the thin silica layers containing the mesopores was too low and the ordered domain too small to get measurable diffraction signals. A second possibility could be an orientation of the mesopores leading to off-specular Bragg reflections, which would be the case if mesopore channels are all

oriented normal to the underlying support, which constitutes a plausible hypothesis regarding the cross-sectional TEM picture (Figure 5). Finally, in agreement with the above discussion, no detectable diffraction signals were obtained for the films generated at low deposition times.

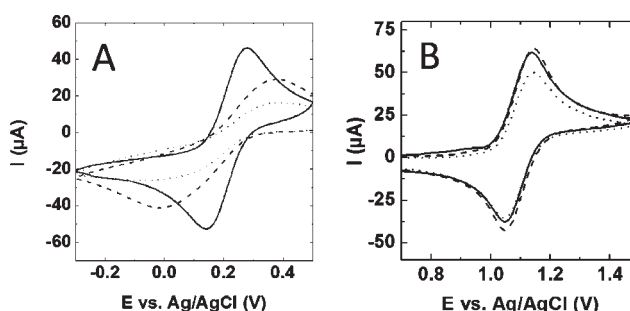
The surface area and pore volume corresponding to the macropores can, in principle, be determined by Hg porosimetry. However, this technique requires an amount of approximately 150 mg at minimum for a reasonable analysis and could not be done here. Kr adsorption at 77 K can be obtained with a much lower quantity of matter and has been performed on a film deposited for 13 s. This measurement allowed the determination of the BET surface area of the mesoporous part of the material, which resulted to be  $61 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ . According to the standard procedure, the saturation pressure of the supercooled Krypton ( $p^0 = 2.6 \text{ Torr}$ ) and the cross sectional area of  $20.5 \text{ \AA}^2$  were used for the calculation.<sup>23</sup> The BET plot was performed in the linearity region  $0.05 \leq p/p^0 \leq 0.22$ .

Thus, four different steps of sol-gel electrodeposition into the macroporous structure formed by PS bead assembly can be resumed (see scheme in Figure 7). (A) During the first seconds of deposition, only a thin silica layer is formed around the PS beads. This behavior has been already described for  $\text{TiO}_2$  electrodeposition<sup>24</sup> and agrees well with faster precursor polycondensation onto solid surfaces in comparison to bulk gelification from homogeneous sols.<sup>25</sup> Only a portion of the PS beads are covered by silica. (B) For longer deposition time, PS beads remain covered by a thin silica layer, but almost all beads become covered with silica. (C) Further deposition leads to a more complete filling of the voids between the PS particles. (D) In the last step of the process, the macroporous texture is formed and mainly the top layer of the macroporous film continues growing. As aforementioned, the top layer displays well ordered mesopores oriented normal to the electrode substrate.

**3.3. Electrochemical Characterization.** Electrochemical methods are not only suitable for synthesis but also very useful to characterize mass transport issues through porous layers, as previously shown for mesoporous silica thin films of various mesostructure types deposited onto electrode surfaces.<sup>26</sup> Cyclic voltammetry (CV) was first applied to get qualitative information. Experiments were performed with films deposited using 13 s electrolysis, of course after template extraction, using two distinct redox probes;  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (Figure 8A) or  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (Figure 8B). The experiments have been performed in potassium hydrogen phthalate solution 0.05 M at pH 4.1 for preventing silica dissolution during the analysis.<sup>27</sup> Three different curves are reported, the electrochemical response



**Figure 7.** Different steps that have been observed during electrochemical deposition of mesopores on the PS bead assembly. (A) Thin layer formation on a limited height, (B) thin silica layer on all layers of PS beads, (C) densification of the matrix, and (D) growth of a top layer over the PS bead assembly.



**Figure 8.** Cyclic voltammograms obtained in the presence of 1 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (A) or  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  (B) on ITO electrode (plain line) and ITO electrode modified with a bimodal macroporous-mesoporous film (dashed line) or a mesoporous film (dotted line).

of the bare electrode (plain line), the response observed in the presence of a purely mesoporous silica film (i.e., prepared with the CTAB but without colloidal crystal template, dotted line) and that in the presence of the bimodal macroporous-mesoporous film (dashed line). CVs in the presence of the negatively charged  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  probe clearly show that the silica films induce some limitations of the electrochemical process as characterized by lower peak current intensities and higher peak-to-peak potential separations. This limitation results from resistance to mass transport, which is accentuated by electrostatic repulsions between the negative probe and the negatively charged silica surface.<sup>27</sup> As shown, the bimodal film leads to a higher electrochemical response than the mesoporous film, suggesting that the presence of interconnected

(23) Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press: London, 1982.

(24) Xu, Y.; Zhu, X.; Dan, Y.; Moon, J. H.; Chen, V. W.; Johnson, A. T.; Perry, J. W.; Yang, S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1816.

(25) Brinker, C. J.; Gong, W.; Guo, Y.; Soye, H.; Dunn, B.; Huang, M. H.; Zink, J. I. *Nature* **1997**, *389*, 364.

(26) Etienne, M.; Quach, A.; Grosso, D.; Nicole, L.; Sanchez, C.; Walcarius, A. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 844.

(27) Song, C.; Villemure, G. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 679.

macropores clearly improves the access to the electrode surface. CV curves recorded in the presence of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  do not display such strong differences between the three electrodes, most probably because resistance to mass transport is hidden by the possible accumulation of the positively charged probe onto the silica surface via attractive interactions with silanolate groups.<sup>18,26</sup> A slight increase in peak current intensities is observed with the bimodal film, which could be due to a better preconcentration of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  into the macroporous–mesoporous material.

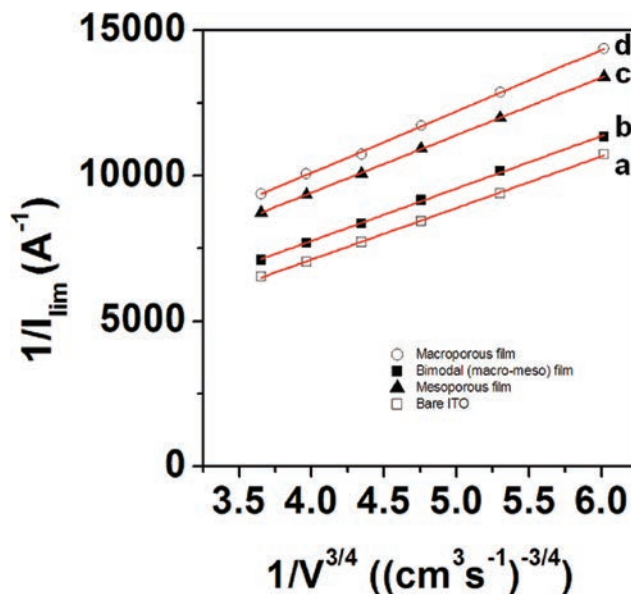
More quantitative characterization of mass transport can be achieved by using wall-jet electrochemistry (WJE), a technique developed for permeability measurements through thin films deposited on flat electrode surfaces,<sup>28</sup> which has been already successfully applied to mesoporous silica thin films.<sup>26</sup> It is based on the electrochemical oxidation (or reduction) of an electroactive probe likely to diffuse through the layer, under controlled convection. (i.e., measurement of effective kinetic constants,  $k_{\text{eff}}$  values). Such measurement should provide here further insight in the hierarchy between different porous films, that is, the macroporous–mesoporous bimodal film developed in the present study, a macroporous film prepared using colloidal crystal templating only (without surfactant and thus exhibiting no mesoporosity; its SEM picture is shown in Supporting Information Figure SI 2), and a pure mesoporous silica film (without macroporosity). The electrochemical data are shown in Figure 9 while the corresponding  $k_{\text{eff}}$  values calculated from these data are gathered in Table 1.

They clearly show that the underlying ITO electrode surface remains accessible to the probe ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) for all films, but the effective rate constant depended strongly on the porosity of the deposited layer. The value for the mesoporous–macroporous film ( $3.8 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ) was higher than the mesoporous one ( $1.4 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ), very close to the macroporous system ( $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ). The improved behavior of the bimodal film is certainly due to the interconnection between macropores, which can be facilitated by the existence of mesopores in the silica shells, by comparison to the film only composed of macropores (non- or poorly porous shells).

Assuming the diffusion into a membrane-like layer, it is possible to extract the permeability ( $PD_f$ ) from the effective kinetic constant, according to eq 1:

$$k_{\text{eff}} = PD_f/d \quad (1)$$

where  $P$  is the partition coefficient between the solution and the film,  $D_f$  the apparent diffusion coefficient through the film ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), and  $d$  the thickness of the layer (cm). With this hypothesis we found permeability values of about  $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  for the bimodal mesoporous–macroporous film. This value is significantly higher than the one found for a mesoporous film prepared with the same deposition time ( $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) and is very close to the diffusion



**Figure 9.**  $1/I$  versus  $1/V^{3/4}$  for (a) bare ITO electrode and ITO electrode modified by (b) bimodal macroporous–mesoporous film, (c) mesoporous film, and (d) macroporous film.

**Table 1. Electrochemical Data Characterizing Transport Properties through Thin Films (using  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  as the redox probe)**

sample	macroporous–mesoporous <sup>a</sup>	mesoporous <sup>b</sup>	macroporous <sup>a</sup>
$k_{\text{eff}}$ ( $\text{cm s}^{-1}$ )	$3.8 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-2}$
$PD_f$ ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$2 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-8}$	$7 \times 10^{-7}$

<sup>a</sup>  $d \sim 600 \text{ nm}$ . <sup>b</sup>  $d \sim 30 \text{ nm}$ .

coefficient of the molecular probe in solution ( $2.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), demonstrating that the electrogenerated mesoporous–macroporous layers developed in this study provide attractive features in terms of low limitation for the diffusion of molecular probes.

#### 4. Conclusion

In summary, we show here for the first time that silica gel layers with hierarchical porosity can be prepared on electrode surfaces by electro-assisted deposition. Macropores and mesopores are produced by PS beads and CTAB micelles templates, respectively. The filling of voids between the PS bead template strongly depends on the deposition time. Low deposition time leads only to the deposition of a very thin silica layer on the PS beads. Longer deposition time leads to the complete filling of the macroporous texture and to the growth of an additional layer with very well oriented pores normal to the electrode surface. The hierarchical material is highly permeable to external reagents, being thereby promising for various applications involving such mass transport processes. This work opens an interesting outlook for the electrodeposition of sol–gel type materials with finely tuned porosity and reactivity.

**Acknowledgment.** This work was supported by PHC-PROCOPE and partially funded by the European Community through the ERUDES project (FP7-NMP 213 487). We are

(28) Massari, M.; Gurney, R. W.; Schwartz, C. P.; Nguyen, S. B. T.; Hupp, J. T. *Langmuir* **2004**, *20*, 4422.

also grateful to J. Ghanbaja for TEM experiments, S. Borensztajn for FE-SEM experiments, and E. Wenger for his help with XRD measurements. We thank E. Aubert for GIXD experiment and the Service Commun de Diffraction X, Institut Jean Barriol, Nancy-Université, for providing access to crystallographic facilities.

**Supporting Information Available:** SEM image of the electro-deposited silica film with hierarchical porosity obtained without platinum metallization. SEM picture of a macroporous silica film. Additional TEM images of the hierarchical material are also provided (PDF). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

# Microscale Controlled Electrogeneration of Patterned Mesoporous Silica Thin Films

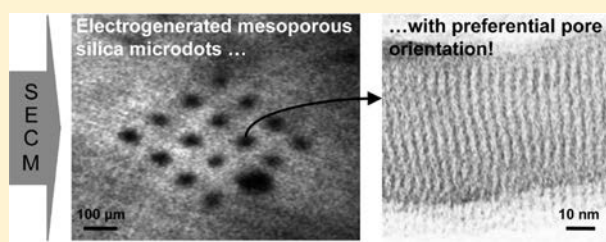
Yann Guillemin, Mathieu Etienne, Emilie Sibottier, and Alain Walcarius\*

Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564, CNRS–Nancy University, 405 rue de Vandoeuvre, F-54600 Villers-lès-Nancy, France

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** Mesoporous and mesostructured thin films typically prepared through the combination of low cost sol-gel processing and supramolecular chemistry are important in a wide range of applications including micro-optics and photonic devices, microelectronics, sensors, energy, environment, coatings, biomaterials, and biomicrofluidics, among others. For many of them, the full practical exploitation of these high-tech materials requires the development of micro- and nanofabrication technologies. Even if some patterning techniques have been proposed for mesostructured films (often based on extension of established procedures to mesoporous materials), controlling the important features of the local deposits (e.g., pore orientation) is still challenging. Here, we describe a novel concept to locally generate surfactant-templated silica nanostructures using a scanning electrochemical microscope. The method is based on a fine nonelectrochemical positioning of an ultramicroelectrode close to a solid support immersed in a surfactant-containing hydrolyzed sol solution, the tip electrode being then used as a micrometric “pen” inducing self-assembly polycondensation of the precursors by local pH change under potential control. Tuning the characteristics of the deposits (size, thickness, structure) can be easily achieved by adjusting some key parameters (potential, distance to the surface, size of the electrode). It was notably shown that using the tip as the counter-electrode and the underlying support as the working electrode enabled to get vertically oriented mesopores in honeycomb-structured microdots (i.e., the most suitable configuration for diffusion-controlled applications), which cannot be obtained by other patterning techniques. The proof-of-concept of electrochemically driven nanolithography demonstrated here for silica should be applicable to other patterned mesostructures (other oxides or functionalized materials).

**KEYWORDS:** mesoporous thin films, electrochemically assisted deposition, sol-gel, micropatterning, scanning electrochemical microscope, surfactant template, oriented porosity



## INTRODUCTION

Mesoporous and mesostructured materials prepared by bottom-up self-assembly of regular sol-gel networks around surfactant or polymer templates<sup>1–4</sup> are among the most attractive synthetic objects, exhibiting unprecedented properties in terms of porosity, structure and reactivity.<sup>4–10</sup> Though being manufactured in various forms,<sup>4</sup> the thin film configuration is highly recommended for several applications such as micro-optics and photonic devices, microelectronics, sensors, energy, environment, coatings, biomaterials, biomicrofluidics, among others.<sup>11–16</sup> Mesoporous films are typically prepared by sol-gel processing using primarily evaporation-induced self-assembly approaches associated to deposition by dip coating, spin coating, casting, or spraying.<sup>14,17–21</sup> Many examples of silica, metal oxide, and hybrid organic–inorganic films have been reported so far,<sup>14</sup> for which ordered mesophases can be obtained in distinct nanoscale morphologies (hexagonal, cubic, tetragonal, orthorhombic, bicontinuous, or less-ordered worm-like structures). Recent efforts have been focused on controlling mesopore orientation,<sup>22–25</sup> especially in a direction perpendicular to the underlying substrate,<sup>26–34</sup> or on generating thin

films with multimodal porosity,<sup>35,36</sup> because these lead to optimal configurations ensuring highest accessibilities from the film surface.

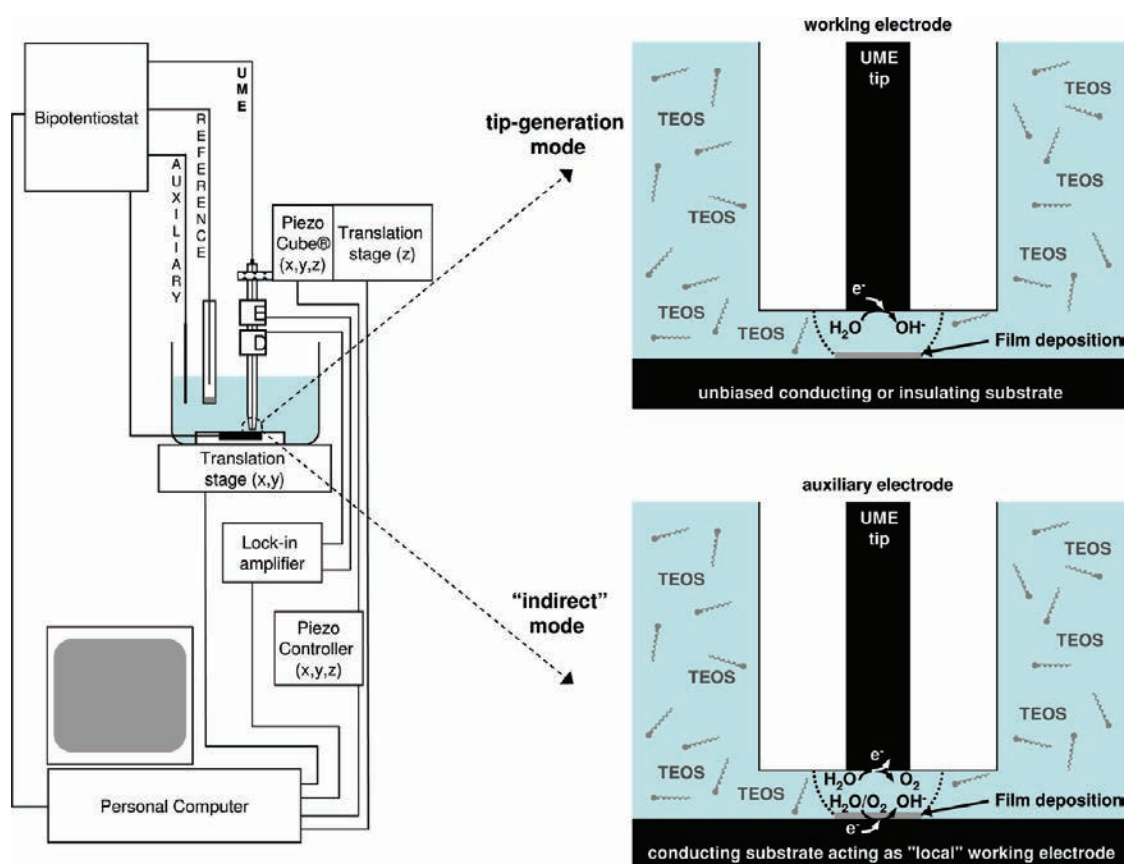
The full practical exploitation of these high-tech materials requires however the development of micro- and nanofabrication technologies, especially for applications in the field of microelectronics, photonics, or chip-based sensing devices. Some patterning techniques have been proposed for mesostructured films. They are often based on extension of established procedures to mesoporous materials, including conventional and less conventional lithographic techniques as well as some other approaches<sup>37</sup> (UV patterning,<sup>38,39</sup> rapid prototyping by micropen lithography,<sup>40</sup> dip-pen nanolithography,<sup>41</sup> site-selective deposition on surfaces prepatterned with self-assembled monolayers,<sup>42,43</sup> electron-beam lithography,<sup>44,45</sup> inkjet printing,<sup>46</sup> or replication of micromolds, micropatterned surfaces or copolymer patterns.<sup>47–49</sup> Even if these methods can

**Received:** February 5, 2011

**Revised:** November 15, 2011

**Published:** November 16, 2011





**Figure 1.** Schematic representation of the SECM device used to locally generate surfactant-templated mesoporous silica patterns. Left, schematic diagram of the SECM microscope. Right, expanded view of the UME–substrate region for both tip generation mode (top) and “indirect” mode (bottom), including redox reactions involved in the processes.

be effectively used to define patterns in mesoporous films, they are mostly restricted to flat surfaces only (except for aerosol writing<sup>50</sup>), and controlling the important features of local deposits (e.g., pore orientation) is still challenging. As mentioned in a recent review dealing with mesostructured films, the field is still largely unexplored and several new methods and techniques have yet to be tested.<sup>35</sup> Here we demonstrate the proof-of-concept of local deposition of surfactant-templated sol–gel silica using a scanning electrochemical microscope. Electro-assisted generation of templated sol–gel films has been previously reported,<sup>30,36,51</sup> but not yet at the local scale.

Scanning electrochemical microscopy (SECM) is now widely recognized as a useful tool for surface modification, with effective ability to micro- and nanopatterning or electrochemical micromachining.<sup>52–54</sup> It takes advantage of the confinement of electron transfer reactions to a small area of a support when an ultramicroelectrode (i.e., micrometer size or less) is brought near its surface. Local modification of substrates by electrochemically generated reagents has been notably exploited for, e.g., electrochemical etching of metals,<sup>55</sup> electro-oxidative lithography,<sup>56</sup> patterning of surfaces with organic or biological molecules,<sup>57</sup> as well as high-resolution electro-deposition of various compounds such as metals,<sup>58–60</sup> conducting polymers,<sup>60–62</sup> organic or biological molecules,<sup>63,64</sup> organometallic derivatives,<sup>65</sup> or inorganic materials.<sup>66–68</sup> Very recently, the local modification of surfaces with sol–gel by

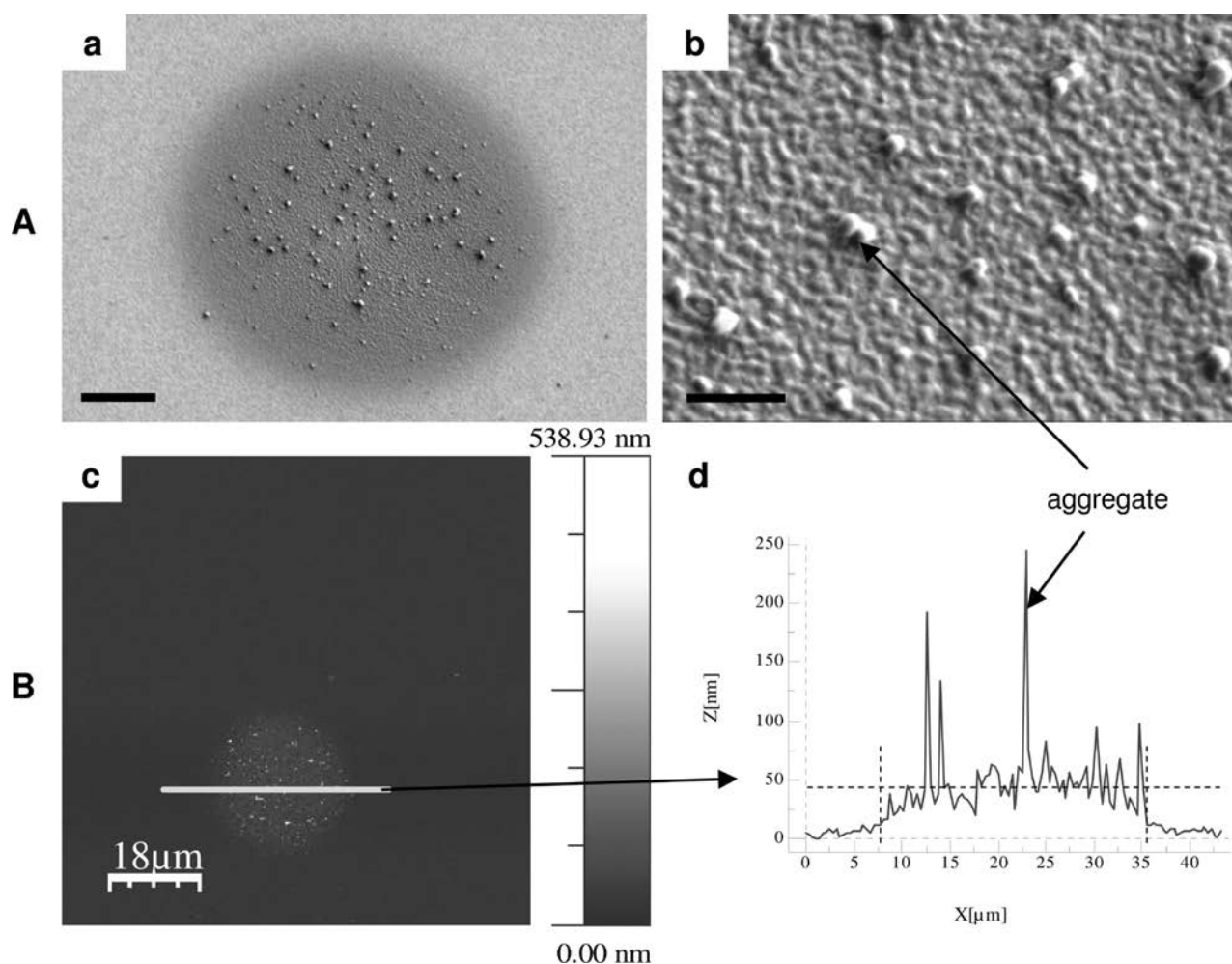
SECM has been described,<sup>69</sup> but to date the method was not applied to the surface patterning with mesostructured materials.

## EXPERIMENTAL SECTION

### Electrochemically Assisted Deposition of Silica Microdots.

Deposition was made from a starting sol consisting of typically 20 mL ethanol (95–96%, Merck), 20 mL aqueous solution of 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> (99%, Fluka), 340 mmol L<sup>-1</sup> tetraethoxysilane (TEOS, 98%, Alfa Aesar), 109 mmol L<sup>-1</sup> cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, 99%, Acros), and a suitable amount of 0.1 M HCl (37%, Riedel de Haen) to reach pH 3. The sol solution was allowed to hydrolyze for one hour prior to use. It was then introduced in a homemade electrochemical cell at the bottom of which the substrate (i.e., ITO plate (surface resistivity 8–12 Ω/sq, Delta Technologies), gold, glassy carbon, or glass) was placed horizontally.

For silica microdots deposition carried out in the tip-generation mode, the working electrode was a Pt ultramicroelectrode (UME) disk (diameter: 10, 25, or 50 μm) while a stainless steel counter-electrode and a AgCl-coated silver wire pseudoreference electrode completed the device. The UME tip was positioned at a distance from the substrate of about 2 thirds of the electrode radius and a cathodic potential of -1.1 V was applied for a selected duration time (2 s, unless stated otherwise) in order to generate the necessary hydroxyl ions to induce polycondensation of the silica precursors. In the goal to deposit a large number of microdots in a successive and reproducible way, an automated cleaning step of the UME surface between each deposition was applied thanks to a robust and fine positioning of the UME using a shearforce control. The general procedure consists in removing the tip from the sol solution after microdot deposition, transferring it in an etchant solution (5% HF, from Prolabo) to



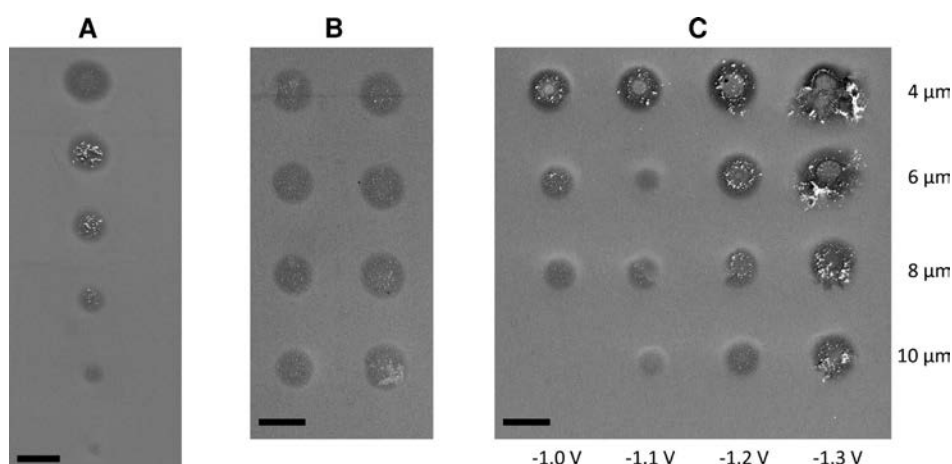
**Figure 2.** (A) SEM and (B) AFM images of a surfactant-templated silica microdot electrodeposited on ITO. (a) Low- and (b) high-magnification FE-SEM top views of a sample prepared using a 25  $\mu\text{m}$  diameter Pt UME (SECM tip) immersed in a 340 mM TEOS solution containing a CTAB content adjusted to reach  $[n_{\text{CTAB}}/n_{\text{TEOS}}] = 0.32$ . Scale bars correspond to (a) 5 and (b) 1  $\mu\text{m}$ . (c) AFM image of the same microdot, and (d) AFM profile on a line crossing the sample as shown in part c. Other conditions: 2 s electrodeposition using the Pt tip positioned at 10  $\mu\text{m}$  from the ITO surface and biased at  $E_{\text{tip}} = -1.10$  V.

remove any silica deposit on the UME surface, then to a water bath to wash the UME surface prior to the accurate repositioning of the tip at a desired distance close to the substrate in the sol solution to perform a new deposition step. The experimental procedure used in the “indirect mode” consists in using the UME tip as the counter-electrode and the substrate as the working electrode. This latter is biased at a constant potential value just below the open circuit potential ( $E_{\text{substrate}} = E_{i=0} - [1 \text{ mV}]$ ) for selected deposition times (typically in the 2–5 s range). After microdots deposition, the substrate was quickly removed from the solution and immediately rinsed with pure water to prevent any formation of an unwanted silica layer by evaporation. The deposits were finally dried and aged overnight in an oven at 130  $^{\circ}\text{C}$ . When necessary, extraction of the surfactant template was made by calcination (at 450  $^{\circ}\text{C}$  for 15 min).

**Apparatus.** A home-built SECM instrument equipped with a shearforce detection positioning system and a bipotentiostat (PalmSens) was used for microdots deposition as well as to probe the patterned silica thin deposits via electrochemical imaging of conductive and isolating parts of the modified surface. Local variations of electroactivity were revealed by feedback imaging of dried films using  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (5 mmol  $\text{L}^{-1}$ ) as the redox probe (in 0.05 mol  $\text{L}^{-1}$  potassium hydrogen phthalate at pH 4, prepared with high purity water (18  $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) from a Millipore milli-Q water purification system) with a carbon fiber tip (5- $\mu\text{m}$  in diameter) maintained at a

constant distance ( $z = 2 \mu\text{m}$ ) from the sample surface. The tip was held at a potential likely to reduce the redox probe ( $-400 \text{ mV}$ ) and the feedback current was recorded versus the tip location in the  $x$ - $y$  plane. The motor position and data acquisition were controlled by modified software initially developed by Sensolytics (Bochum, Germany).

Various physicochemical techniques have been used to characterize the structure, morphology and thickness of the microdots. The morphology of the deposits was characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) using a S-4800 Microscope (Hitachi) having a 2.0 nm maximum resolution. Contact-mode atomic force microscopy (AFM) was used to check the thickness and topography of some deposits by using a commercial microscope (MFP-3D-BIO Atomic Force Microscope, Asylum Research), using V-shaped silicon nitride tips (ref MLCT-EXMT-BF, Veeco Instruments) with a spring constant of 0.1  $\text{N m}^{-1}$  (manufacturer specifications). The mesostructure of the microdots was evaluated by transmission electron microscopy using a Philips CM20 microscope at an acceleration voltage of 200 kV. The samples were prepared by mechanically removing of some (pieces of) microdots, which were then supported on a carbon-coated copper grid. Numerous pieces of microdots were analyzed in order to check the existence of the mesostructure and pore orientation over large fractions of the deposited material.



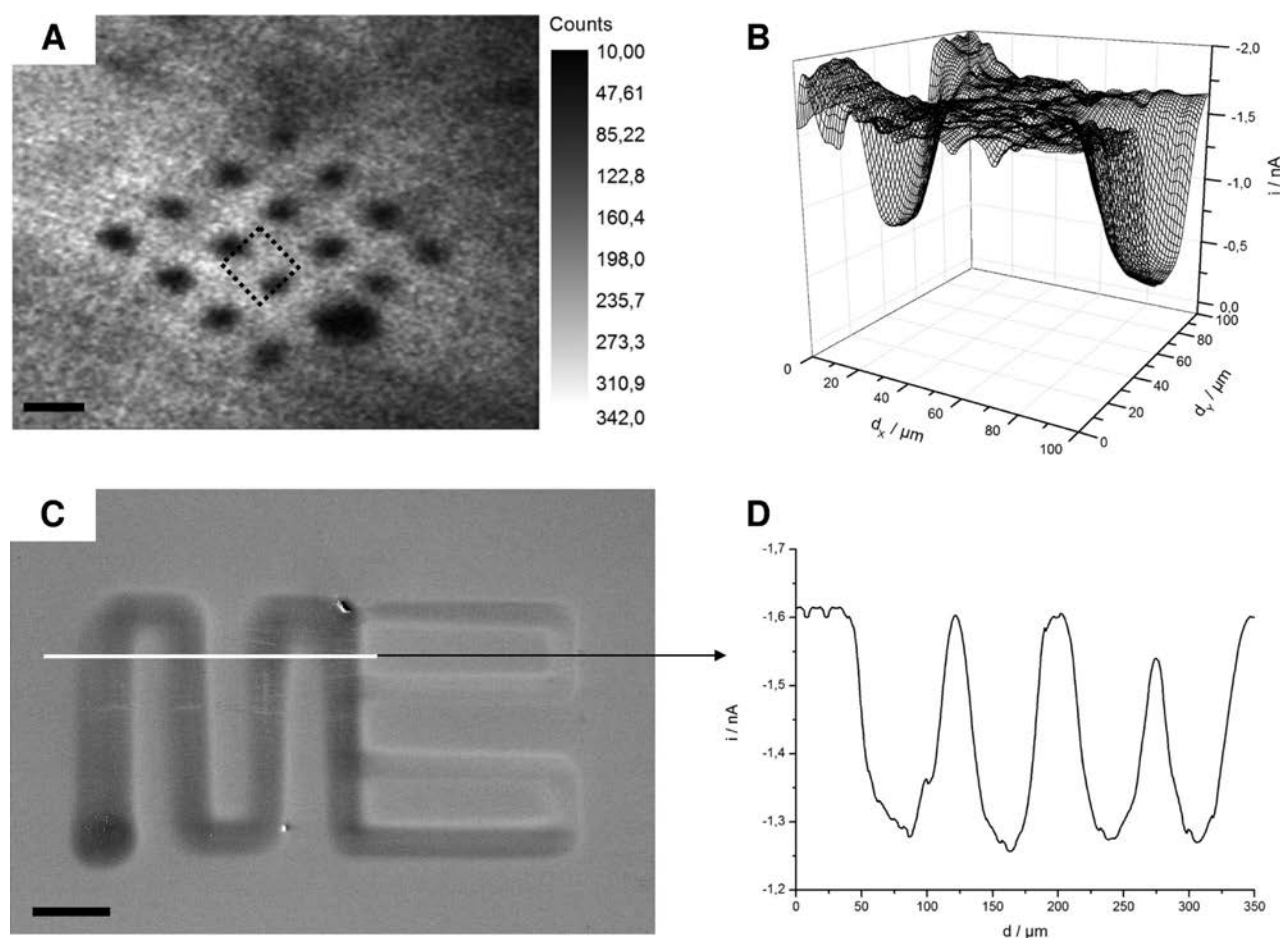
**Figure 3.** SEM images of surfactant-templated silica microdots formed on ITO by the SECM tip generation mode. (A) Six successive microdots formed in the same conditions as in Figure 2 without any treatment between each deposition. (B) Eight microdots formed as above but after HF cleaning of the SECM tip after each deposition. (C) Sixteen microdots formed as in B but at various applied potential values (horizontal) and tip–substrate distances (vertical). Scale bars correspond to 50  $\mu\text{m}$ . The automated cleaning procedure of the UME was performed as follows: (1) UME immersion in 4% HF solution for 2 s, (2) transfer to distilled water for 10 s, (3) drying for 2 min in atmosphere. Other experimental conditions as in Figure 2.

## RESULTS AND DISCUSSION

**General Considerations.** We show here how SECM integrating a fine nonelectrochemical positioning system is likely to generate local deposits of surfactant-templated mesoporous silica. The method is based on an accurate positioning of an ultramicroelectrode (UME) close to a solid support, which was immersed into a surfactant-containing hydrolyzed sol solution. The tip electrode was then used as a micrometric “pen” inducing self-assembly polycondensation of the precursors by local pH change under potential control. Electro-assisted deposition can occur in two distinct modes (Figure 1): (mode 1) a tip-generation approach in which the hydroxyl ion catalysts are electrogenerated at the SECM tip, and (mode 2) an “indirect mode” relying on the use of the SECM tip as a microscopic auxiliary electrode, which constrains the current lines near the underlying (conductive) substrate that acts as a “local” working electrode. The concept is new and strategically distinct from other lithographic approaches as the mechanisms for inorganic wall construction and amphiphilic assemblies are dominated by potential-controlled sol–gel polycondensation (i.e., different from those of evaporation methods or postsynthesis treatments). As a result, it offers new possibilities to produce patterned mesoporous films that cannot be produced by other means (e.g., microdots with vertically oriented mesopores, which can be obtained in the “indirect mode”, as described in the last part of this paper).

**Mode 1: “Direct” Tip Generation.** The SECM tip is an UME disk with a radius smaller than the diffusion layer thickness achieved in most conventional electrochemical experiments. When an UME is immersed in a solution containing an electrolyte and redox active species, and biased at a suitable potential likely to oxidize (reduce) these species (as in SECM), the observed currents rapidly reach a steady-state value resulting from a constant flux of redox active species driven by an essentially hemispherical diffusion layer around the electrode. Approaching the UME within a few tip diameters of a surface thus induces perturbation of the UME current, which constitutes the basis of the “classical” SECM response,

which was notably used to position the tip at a certain distance of the substrate or as imaging tool.<sup>70</sup> In the present case, however, the SECM tip is intended to generate  $\text{OH}^-$  species in a hemispherical region on the tip surface in order to increase pH locally on a small part of the underlying substrate. A prerequisite to successful film deposition is the fine and controlled positioning of the tip at a selected distance from the substrate so that the hemisphere containing  $\text{OH}^-$  species partly covers a spherical area where the film is expected to be formed (Figure 1A). This has been achieved here with the aid of a non-optical shearforce detection system integrated in the SECM, which provided a current-independent tip–surface distance positioning (see Figure S11 in Supporting Information for details). In such conditions, microdots of surfactant-templated silica can be obtained on various supports, conducting or not (indium–tin oxide, gold, glass), from precursor solutions containing prehydrolyzed tetraethoxysilane (TEOS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), at pH 3, by applying a suitable cathodic potential (typically  $-1.1$  V) at the platinum UME tip (25  $\mu\text{m}$  in diameter). This induces a pH increase between the macroscopic support and the much smaller SECM tip as a consequence of protons and water reduction,<sup>65</sup> resulting in self-assembly polycondensation of the sol and concomitant film deposition as a microdot onto the underlying surface. The microscopic examination by scanning electron microscopy (SEM, see Figure 2A) or by atomic force microscopy (AFM, see Figure 2B) confirms the presence of a deposit in the form of a thin microdot with a diameter of the same order of magnitude as that of the UME size. Consistent with the electro-assisted deposition of functionalized sol–gel and/or ordered mesoporous silica films onto large supports,<sup>30,34,51,71</sup> the morphology of the deposit reveals the presence of particles (aggregates) in addition to the thin film (average thickness of about 40 nm). These particles are formed because the polycondensation catalyst ( $\text{OH}^-$ ) is electro-generated in the whole region located between the SECM tip and the underlying surface, a region where gelification occurs as in bulk solution-phase, while preferential deposition as a thin layer on the support was always observed in agreement with

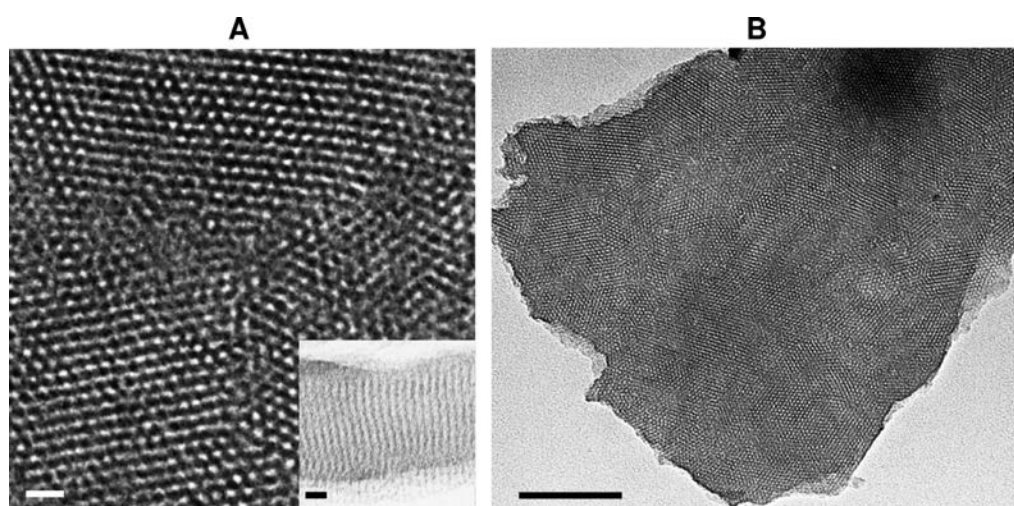


**Figure 4.** Imaging of surfactant-templated silica patterns by various techniques. (A) XPS imaging at the  $\text{In}_{3d}$  line (444.7 eV) of 16 microdots prepared as in Figure 3B. (B) SECM feedback imaging of two half microdots (corresponding to the square region in part A using  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  as the redox probe and a carbon fiber UME tip biased at  $-400$  mV, by recording the feedback current while using the tip to scan a square plane of  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ). (C) SEM image of a silica pattern obtained by moving the UME tip (at  $15 \mu\text{m s}^{-1}$ ) in the  $x$ - $y$  plane. (D) SECM profiles recorded in the same conditions as B along a selected line on the sample depicted in C. Scale bars correspond to  $100 \mu\text{m}$ .

mesoporous silica film formation on (macroscopic) solid surfaces from alkaline solutions.<sup>72,73</sup> Note that Figure 2 just demonstrates the feasibility of the local sol-gel electro-deposition and a detailed study of all parameters affecting this process is mandatory to define the optimal conditions leading to reproducible deposits with controlled characteristics.

The first observation was a significant decrease in the microdot diameter upon successive deposition of several microdots using the same SECM tip which was simply shifted from one place to another one on the  $x$ -axis (Figure 3A), the tip-surface distance being readjusted at its selected initial value between each spot by shearforce positioning (useful because the underlying substrate is difficult to be maintained perfectly horizontal over millimetric distances with a deviation less than  $1 \mu\text{m}$ ). Such variation is of course not acceptable as far as reproducible patterning is concerned. It results from some “unwanted aging” of the SECM tip due to the growth of a sol-gel layer onto the UME surface (in addition to microdot formation on the underlying substrate), consistent with observations made on larger electrodes biased at negative potentials.<sup>51,71</sup> The unwanted layer, expected to be thicker and thicker in multiple experiments, thus contributes to restrict more and more the effectiveness of  $\text{OH}^-$  generation and

subsequent microdot formation (the amount of deposited matter in multiple successive deposition became lower and lower and microdots smaller and smaller, Figure 3A). It is thus necessary to renew the UME tip surface between each deposit. This can be effectively made by mechanical polishing, leading to reproducible microdots deposition, but this approach is time-consuming and not really relevant to automatic patterning (as the UME has to be manually removed from the SECM device, polished elsewhere, and mounted again on the system). Electrochemical and chemical cleaning procedures, which are compatible with automation via the positioning system of the SECM apparatus, have been thus tested. Without going into details, one can state that in situ electrochemical treatments (e.g., applying low or high overvoltages or potential scans to the UME tip far from the underlying substrate), though giving rise to some improvement with respect to Figure 3A, were not totally satisfactory. The best results were obtained with chemical etching of the sol-gel layer by immersing the UME tip into a diluted HF solution (5%) between each microdot deposition (see Figure 3B for 8 microdots). This can be achieved by programming an automated procedure of the SECM setup, with optimum conditions as follow: microdot electrodeposition – tip immersion in HF for 2 s – washing



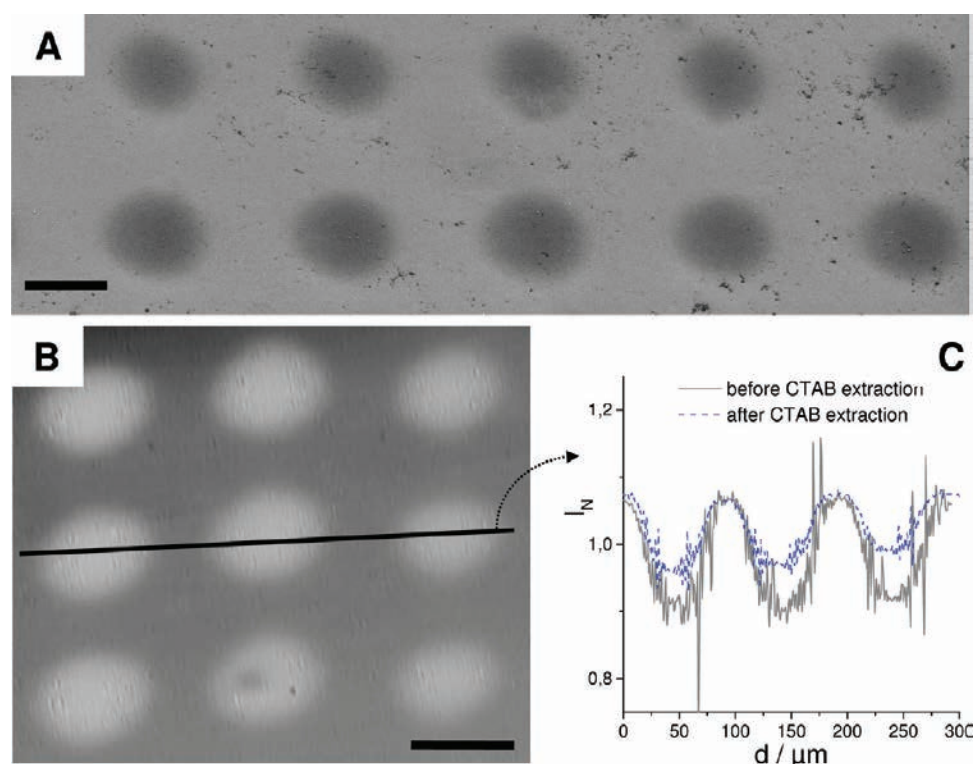
**Figure 5.** TEM images of surfactant-templated silica microdots formed by the SECM “indirect mode”: (A) top view and cross-sectional view as inset; (B) top view of an extended area. These films were electrogenerated for 5 s with the aid of a 25- $\mu\text{m}$ -diameter Pt UME biased at  $-1$  mV vs the open circuit potential and positioned at a distance of 25  $\mu\text{m}$  from an ITO substrate, from sol solutions containing 340 mM TEOS and a CTAB content adjusted to reach  $[n_{\text{CTAB}}/n_{\text{TEOS}}] = 0.32$ . Scale bars correspond to (A) 10 or (B) 100 nm.

with water – drying in air – repositioning of the tip close to the substrate by shearforce control and starting for a new deposit (see details in Experimental Section). The microdots can be also observed with an optical microscope (see Figure SI2 in the Supporting Information). The presence of silica microdots was further evidenced by X-ray Photoelectron Spectroscopy imaging (along the  $\text{In}_{3d}$  line at 444.7 eV) and the obtained results (see Figure 4A for 16 microdots) clearly show dark spots indicating the local coverage of the indium–tin-oxide support ( $\text{In}_{3d}$  signal not detectable under the silica microdots). The microdots depicted in Figures 3B and 4A have been prepared on ITO but the versatility of the method enables their formation on various substrates, conducting or not (we have tested gold, platinum, carbon, but also glass), onto which silica microdots can be easily deposited with the aid of the SECM tip biased at a cathodic potential.

Various parameters are likely to affect the localized deposition process, which can be adjusted to control the final characteristics of microdots: the applied potential, the distance between the UME tip and the underlying substrate, the electrodeposition time, and the UME diameter. Figure 3C illustrates the effect of the two first parameters. Consistent with previous investigations on electro-assisted deposition of sol–gel films (mesostructured or not) on large supports,<sup>30,71,74</sup> increasing the cathodic potential led to thicker deposits with larger amounts of aggregates (see horizontal lines in Figure 3C), which is explained by larger amounts of  $\text{OH}^-$  catalysts generated at the UME surface when applying more negative potential values. Note that the 16 deposits depicted in Figure 3C have been obtained in a single (programmed) experiment, pointing out the interest of the electrochemical patterning method for rapid multiparameter screening (contrary to other lithographic techniques). Controlling the distance between the UME tip and the underlying substrate was likely to tune both the microdot morphology and thickness as a result of the hemispherical  $\text{OH}^-$  concentration gradient existing at the UME-solution interface (schematically represented in Figure SI3 in the Supporting Information): the distance ensuring the formation of uniform microdots was about one-third of the

UME diameter (i.e., 10  $\mu\text{m}$  for a 25  $\mu\text{m}$  sized UME), while much thinner (or no) deposits were observed at longer distances (less  $\text{OH}^-$  species produced at the vicinity of the underlying substrate) and much thicker and ring-shaped deposits when approaching the UME tip closer to the substrate because of larger  $\text{OH}^-$  concentrations especially on the external borders of the UME. This underlines the major importance of controlling finely the tip-to-substrate distance, which can be accurately achieved by the shearforce positioning SECM system used here. Evidently, varying the UME size (and adjusting the distance between the UME tip and the substrate at the optimal value of about one-third of its diameter in each case) allowed tuning the diameter of the microdots at values directly proportional to the UME tip diameter (see Figure SI4 in the Supporting Information). Finally, increasing deposition times resulted in increasing the amount of electrogenerated  $\text{OH}^-$  catalysts and, thereby, to much thicker deposits that became progressively ring-shaped and wider (see Figure SI5 in the Supporting Information) due to the particular  $\text{OH}^-$  concentration gradients, as discussed above.

These surfactant-templated silica microdots are electrically isolating and not permeable to solution-phase reagents (prior to surfactant extraction, of course), as demonstrated by SECM imaging (see Figure 4B for two half microdots). Indeed, SECM can be used not only for microdots formation but also for distinguishing between conducting and isolating surfaces<sup>53</sup> as well as for the characterization of the permeability properties of an insulating layer (e.g., mesoporous silica) deposited onto a conductive surface (e.g., electrode surface).<sup>75</sup> Using a redox probe in solution (i.e., 5 mmol  $\text{L}^{-1}$   $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  in 0.05 mol  $\text{L}^{-1}$  potassium hydrogen phthalate at pH 4, in this case) and a carbon fiber tip (5  $\mu\text{m}$  in diameter, i.e., 1 order of magnitude smaller than the microdot size) maintained at a constant distance from the substrate bearing the microdots (2  $\mu\text{m}$  in this case), a large cathodic current was observed when the tip was facing the conductive ITO surface (because the redox probes are constantly regenerated at the substrate) whereas only reduction of the probe on UME can occur when the tip was facing the isolating silica microdot (see Figure SI6 in the



**Figure 6.** (A) SEM and (B) SECM imaging of surfactant-templated silica microdots formed by the SECM “indirect mode” on ITO. (A) SEM top views of 10 successive microdots electrogenerated for 2 s from a sol solution containing 100 mM TEOS (other conditions as in Figure 5) without any treatment between each deposition step. (B) SECM feedback imaging of a series of 9 microdots, performed in the same conditions as for Figure 4B. (C) SECM profiles (normalized currents with respect to the UME response far from the substrate surface) recorded along the selected line depicted in B, respectively, before and after template extraction. Scale bar corresponds to 50  $\mu\text{m}$ .

Supporting Information for schematic explanation). These data underline the interest of the local electrogeneration method to pattern isolating layers onto conducting substrates, with possible applications in, e.g., microelectronics. An illustrative example is shown in Figure 4C, along with selected SECM lines (Figure 4D) highlighting the succession of insulating and conducting microdomains. The SECM results not only prove that something was deposited, but also that the films are not permeable to the redox probes, suggesting uniform deposits without significant cracks/defects over the whole microdot surface (cracks or defects would have resulted in positive feedback).

**Mode 2: “Indirect” Generation.** One of the most intriguing tasks in the synthesis of mesoporous thin films is the vertical alignment of the pores as potential applications of such deposits rely on the ability to form films with accessible pores from the surface.<sup>24</sup> To date, alignment of a hexagonal mesostructure in a direction perpendicular to the substrate in patterned mesoporous films was not yet achieved. Unfortunately, the surfactant-templated silica microdots prepared using the tip-generation mode ( $\text{OH}^-$  catalysts electrogenerated at the SECM tip) were poorly ordered (see Figure SI7 in the Supporting Information), without preferential alignment of mesopores, unless electrochemistry was reported to be an effective way to grow vertically aligned mesopore channels on macroscopic supports.<sup>30</sup> Actually, getting ordered and oriented mesoporous silica thin microdots has required the application of an “indirect mode” based on the use of the SECM tip as a microscopic auxiliary electrode and the underlying substrate

acted as a local working electrode when the UME was approached close to itself (see right bottom in Figure 1). In that configuration, local surfactant self-assembly under potential control<sup>76</sup> and electrochemically induced polycondensation of precursors resulted in local growing of well-ordered silica mesochannels perpendicular to the substrate (Figure 5). Even if the observation of such samples by high-resolution TEM has proven to be technically difficult because of their small size and the necessity to mechanically remove the microdots from the substrate, the top view unambiguously shows the regular hexagonal arrangement of mesopores (see part A in Figure 5), over wide areas (see part B in Figure 5) and reproducibly on the basis of multiple TEM analyses of various samples, supporting the idea of uniform deposition over the whole microdot surface areas. In addition, the cross-sectional view (inset in Figure 5A) clearly demonstrates the uniform morphology of the microdot with packed mesochannels oriented normal to the microdot plan. The fact that the “indirect mode” gave rise to oriented mesostructures, while the tip generation one did not, demonstrates the essential role of the substrate polarization on surfactant self-assembly in a form (probably hemimicelles<sup>77</sup>) inducing silica microdots formation from mesopore channels growing perpendicular to the substrate.

The “indirect mode” can be basically applied using either potentiostatic or galvanostatic conditions. Potentiostatic deposition requires the application (to the substrate) of a potential slightly lower than the open circuit potential (typically 1 mV is enough), generating thereby a transient capacitive

current (about  $-1 \mu\text{A}$  for some milli-seconds) followed by a plateau current corresponding to the electro-assisted deposition process (e.g., plateau current close to  $-100 \text{ nA}$  for 2 s deposition with a tip–substrate distance of  $25 \mu\text{m}$ ). The second approach (application of a current between the UME tip and the underlying substrate) is even much easier because of the very big difference between electrode surface areas ( $\mu\text{m}^2$  range for UME and  $\text{cm}^2$  range for the substrate). Typically, this can be achieved by applying a short current pulse (i.e.,  $-1 \mu\text{A}$  for 10 ms to charge the double layer capacity at the large substrate surface) followed by a plateau current of lower intensity (i.e.,  $-100 \text{ nA}$  for a UME of  $25 \mu\text{m}$  in diameter) for deposition to take place. In both cases, the microdot thickness and size are easily controlled, respectively by varying the electrodeposition time and by tuning the UME diameter, similarly as for the tip generation mode (Figure 3C and Figure S15 in the Supporting Information). For instance, microdot thicknesses in the range 20–50 nm can be obtained by tuning the deposition time between 2 and 5 s.

Interestingly, the “indirect mode” was likely to produce patterns of several microdots by successive deposition without any “aging” effect neither any additional renewal treatment between each microdot formation (see Figure 6A for 10 successive microdots). This attractive feature with respect to automatic micropatterning over wide surfaces is explained by the fact that  $\text{OH}^-$  catalysts are formed directly on the substrate surface and the redox process involved at the SECM tip (water oxidation into molecular oxygen) does not induce any UME fouling effect. Again, full coverage of the underlying substrate by the surfactant-templated mesoporous silica over the whole microdot surface area can be evidenced by SECM imaging (Figure 6B), giving rise to current profiles (see, e.g., curve a in Figure 6C) indicating succession of conducting and isolating regions. After surfactant extraction, these profiles were significantly different (see, e.g., curve b in Figure 6C) because molecular transport of the probe across the oriented mesoporous silica microdots was effective, thus permitting the probe regeneration at the underlying conducting substrate and increasing locally the reversible kinetic character of these local patterned area. A more detailed explanation of this behavior is also given in Figure S16 in the Supporting Information. One has to remind here that SECM characterization was made using an UME tip smaller by 1 order of magnitude than the microdot size, in order to be able to evaluate the permeability properties over the whole region of deposition. A further control experiment to support this claim is illustrated in Figure S18 in the Supporting Information, mimicking the situation of Figure 6, but at a larger scale. Indeed, a homogeneous oriented mesoporous film (hexagonal mesostructure and pore orientation proved by grazing incidence X-ray diffraction), which was partly removed (mm scale) using HF drops without damaging the underlying ITO substrate, gave rise to the same SECM profiles as in Figure 6C before and after surfactant extraction. This result indicates thereby that SECM is the relevant technique, yet indirect, to analyze the permeability of patterned mesoporous silica dots. In a situation where other techniques currently employed for assessing the pore orientation (grazing incidence X-ray diffraction) or the porosity (gas adsorption) of mesoporous thin films failed because of too small quantity of material in microdots, the SECM data given here for individual microdots (which are similar to those obtained with larger oriented mesoporous films intentionally damaged at the mm scale;

compare Figure 6C with Figure S18 in the Supporting Information), along with TEM data (Figure 5), support the idea of uniform mesoporous deposits (i.e., deposits exhibiting homogeneous permeabilities owing to a homogeneous quality of their mesostructures) without significant cracks/defects over the whole microdot surface.

## CONCLUSIONS AND PROSPECTS

Formation of surfactant-templated silica microdots by SECM constitutes a conceptual novelty with respect to the previously reported patterning techniques used to grow mesoporous silica films on a microscopic scale. The approach can be used in both tip generation and “indirect” modes to generate isolating patterns on conducting substrates. Microdots of well-ordered mesostructures with unprecedented vertical orientation of mesopore channels can be obtained in a reproducible way using the “indirect” mode (UME as auxiliary electrode) without requiring any treatment of the SECM tip between each deposition event. Such oriented mesostructuration is highly recommended for practical applications requiring enhanced accessibility and fast mass transport issues. They could find interest in various domains, such as microfluidics, lab-on-a-chip manufacturing, micro-optics or micro(spectro)electrochemical devices development. A recent report showed that locally deposited mesoporous materials provide additional properties to the underlying surface, for example to promote the adsorption of chemical species and/or for nanofluidics applications.<sup>78</sup> The novel method is intended to have broad interests as the nonelectrochemical fine positioning system based on shearforce control is compatible with patterning of non flat surfaces and the versatility of electrochemically induced sol–gel processing can be exploited to prepare organically functionalized nanocomposites or to generate metal oxide coatings other than silica, or even to pattern any other kind of materials which can be deposited by electro-induced pH changes (as, for example, organic polymers or metal hydroxides). Finally, the resort to nanoelectrodes (they can be fabricated nowadays with diameters down to 10 nm) would open the way to nanopatterning of such mesoporous structures, with promising avenues in the land of nanochemistry.<sup>79</sup>

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

Additional figures (PDF). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Tel.: (+33) 3 83 68 52 59. Fax: (+33) 3 83 27 54 44. E-mail: [alain.walcarius@lcpme.cnrs-nancy.fr](mailto:alain.walcarius@lcpme.cnrs-nancy.fr).

## ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to J. Ghanbaja, L. Mouton, and A. Renard for TEM, FE-SEM and XPS experiments, respectively.

## REFERENCES

- (1) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- (2) Wan, Y.; Zhao, D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821–2860.
- (3) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froeba, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251.
- (4) Sanchez, C.; Rozes, L.; Ribot, F.; Laberty-Robert, C.; Grosso, D.; Sasse, C.; Boissiere, C.; Nicole, L. C. R. *Chim.* **2010**, *13*, 3–39.

- (5) Hartmann, M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577–4593.
- (6) Clark, J. H.; MacQuarrie, D. J.; Tavener, S. J. *Dalton Trans.* **2006**, 4297–4309.
- (7) Slowing, I. I.; Trewyn, B. G.; Giri, S.; Lin, V.S.-Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1225–1236.
- (8) Klichko, Y.; Liong, M.; Choi, E.; Angelos, S.; Nel, A. E.; Stoddart, J. F.; Tamanoi, F.; Zink, J. I. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *92*, S2–S10.
- (9) Vallet-Regi, M. *J. Intern. Med.* **2009**, *267*, 22–43.
- (10) Walcarius, A.; Mercier, L. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4478–4511.
- (11) Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Quach, A.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3598–3627.
- (12) Chao, K.-J.; Liu, P.-H.; Huang, K.-Y. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 727–739.
- (13) Penard, A.-L.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 895–902.
- (14) Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 682–737.
- (15) Walcarius, A.; Kuhn, A. *Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 593–603.
- (16) Hu, X.; Li, G.; Yu, J. C. *Langmuir* **2010**, *26*, 3031–3039.
- (17) Ogawa, M. *Curr. Top. Colloid Interface Sci.* **2001**, *4*, 209–217.
- (18) Lu, Y.; Ganguli, R.; Drewien, C. A.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J.; Gong, W.; Guo, Y.; Soyez, H.; Dunn, B.; Huang, M. H.; Zink, J. I. *Nature* **1997**, *389*, 364–368.
- (19) Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579–585.
- (20) Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G.J.D.A.A.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C. *Adv. Mater.* **2004**, *14*, 309–322.
- (21) Smarsly, B.; Fattakhova-Rohlfing, D. Evaporation-induced self-assembly for the preparation of porous metal oxide films. In *Solution Processing of Inorganic Materials*; Mitzi, D.B., Ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2009; Chapter 9, pp 283–312.
- (22) Yang, H.; Coombs, N.; Sokolov, I.; Ozin, G. A. *Nature* **1996**, *381*, 589–592.
- (23) Yang, H.; Kuperman, A.; Coombs, N.; Mamiche-Afara, S.; Ozin, G. A. *Nature* **1996**, *379*, 703–705.
- (24) Brinker, C. J.; Dunphy, D. R. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2006**, *11*, 126–132.
- (25) Lee, U.-H.; Kim, M.-H.; Kwon, Y.-U. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 808–816.
- (26) Yamaguchi, A.; Uejo, F.; Yoda, T.; Uchida, T.; Tanamura, Y.; Yamashita, T.; Teramae, N. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 337–341.
- (27) Freer, E. M.; Krupp, L. E.; Hinsberg, W. D.; Rice, P. M.; Hedrick, J. L.; Cha, J. N.; Miller, R. D.; Kim, H.-C. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2014–2018.
- (28) Yamauchi, Y.; Sawada, M.; Sugiyama, A.; Osaka, T.; Sakka, Y.; Kuroda, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3693–3700.
- (29) Fukumoto, H.; Nagano, S.; Kawatsuki, N.; Seki, T. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1226–1234.
- (30) Walcarius, A.; Sibottier, E.; Etienne, M.; Ghanbaja, J. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 602–608.
- (31) Nagarajan, S.; Li, M.; Pai, R. A.; Bosworth, J. K.; Busch, P.; Smilgies, D.-M.; Ober, C. K.; Russell, T. P.; Watkins, J. J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 246–251.
- (32) Richman, E. K.; Brezesinski, T.; Tolbert, S. H. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 712–717.
- (33) Platschek, B.; Koehn, R.; Doeblinger, M.; Bein, T. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2059–2067.
- (34) Etienne, M.; Goux, A.; Sibottier, E.; Walcarius, A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 2398–2406.
- (35) Sel, O.; Sallard, S.; Brezesinski, T.; Rathousky, J.; Dunphy, D. R.; Collord, A.; Smarsly, B. M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3241–3250.
- (36) Etienne, M.; Sallard, S.; Schröder, M.; Guillemin, Y.; Mascotto, S.; Smarsly, B. M.; Walcarius, A. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3426–3432.
- (37) Innocenzi, P.; Kidchob, T.; Falcaro, P.; Takahashi, M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 607–614.
- (38) Doshi, D. A.; Huesing, I. K.; Lu, M.; Fan, H.; Lu, Y.; Simmons-Potter, K.; Potter, B. G. Jr.; Hurd, A. J.; Brinker, C. J. *Science* **2000**, *290*, 107–111.
- (39) Dattelbaum, A. M.; Amweg, M. L.; Ecke, L. E.; Yee, C. K.; Shreve, A. P.; Parikh, A. N. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 719–722.
- (40) 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*, S6–60.
- (41) Su, M.; Liu, X.; Li, S.-Y.; Dravid, V. P.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1560–1561.
- (42) Yang, H.; Coombs, N.; Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 811–814.
- (43) Hozumi, A.; Kojima, S.; Nagano, S.; Seki, T.; Shirahata, N.; Kameyama, T. *Langmuir* **2007**, *23*, 3265–3272.
- (44) Wu, C.-W.; Aoki, T.; Kuwabara, M. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1886–1889.
- (45) Hozumi, A.; Kimura, T. *Langmuir* **2008**, *24*, 11141–11146.
- (46) Mougenot, M.; Lejeune, M.; Baumard, J. F.; Boissiere, C.; Ribot, F.; Grosso, D.; Sanchez, C.; Noguera, R. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 1876–1882.
- (47) 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*, 465–467.
- (48) Pai, R. A.; Humayun, R.; Schulberg, M. T.; Sengupta, A.; Sun, J.-N.; Watkins, J. J. *Science* **2004**, *303*, 507–511.
- (49) Su, B.; Lu, X.; Lu, Q.; Li, X.; You, C.; Jia, J. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4970–4976.
- (50) Pang, J.; Stuecker, J. N.; Jiang, Y.; Bhakta, A. J.; Branson, E. D.; Li, P.; Cesarano, J. III; Sutton, D.; Calvert, P.; Brinker, C. J. *Small* **2008**, *4*, 982–989.
- (51) Goux, A.; Etienne, M.; Aubert, E.; Lecomte, C.; Ghanbaja, J.; Walcarius, A. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 731–741.
- (52) Schuster, R.; Kirchner, V.; Allongue, P.; Ertl, G. *Science* **2000**, *289*, 98–101.
- (53) Mandler, D. In *Scanning Electrochemical Microscopy*; Bard, A. J., Mirkin, M. V., Eds.; Marcel Dekker: New York, 2001; pp 593–627.
- (54) Simeone, F. C.; Albonetti, C.; Cavallini, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18987–18994.
- (55) Sheffer, M.; Mandler, D. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *622*, 115–120.
- (56) Hoepfener, S.; Schubert, U. S. In *Applied Scanning Probe Methods XIII. Biomimetics and Industrial Applications*; Bhushan, B., Fuchs, H., Eds.; NanoScience and Technology book Series; Springer: Berlin, 2009; pp 45–70.
- (57) Turyan, L.; Matsue, T.; Mandler, D. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3431–3435.
- (58) Turyan, L.; Etienne, M.; Mandler, D.; Schuhmann, W. *Electroanalysis* **2005**, *17*, 538–542.
- (59) Radtke, V.; Hess, C.; Heinze, J. *Z. Phys. Chem.* **2007**, *221*, 1221–1236.
- (60) Lin, J. C.; Chang, T. K.; Yang, J. H.; Chen, Y. S.; Chuang, C. L. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1888–1894.
- (61) Kranz, C.; Ludwig, M.; Gaub, H. E.; Schuhmann, W. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 38–40.
- (62) Kranz, C.; Gaub, H. E.; Schuhmann, W. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 634–637.
- (63) Cougnon, C.; Mauzeroll, J.; Bélanger, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7395–7397.
- (64) Chen, P. C.; Chen, R. L. C.; Cheng, T. J.; Wittstock, G. *Electroanalysis* **2009**, *21*, 804–810.
- (65) Neufeld, A. K.; O'Mullane, A. P.; Bond, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13846–13853.
- (66) Shohat, I.; Mandler, D. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 995–999.
- (67) Sauter, S.; Wittstock, G. *J. Solid State Electrochem.* **2001**, *5*, 205–211.
- (68) Reveron, H.; Elissalde, C.; Lecoutre, C.; Garrabos, Y. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 1067–1070.
- (69) Liu, L.; Toledano, R.; Danieli, T.; Zhang, J.-Q.; Hu, J.-M.; Mandler, D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6909–6911.
- (70) Bard, A. J.; Fan, F. R. F.; Mirkin, M. V. *Electroanal. Chem.* **1994**, *18*, 243–373.
- (71) Sibottier, E.; Sayen, S.; Gaboriaud, F.; Walcarius, A. *Langmuir* **2006**, *22*, 8366–8373.



- (72) Ogawa, M.; Shimura, N.; Ayrál, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1715–1718.
- (73) Shimura, N.; Ogawa, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *303*, 250–255.
- (74) Shacham, R.; Avnir, D.; Mandler, D. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 384–388.
- (75) Guillemin, Y.; Etienne, M.; Aubert, E.; Walcarius, A. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6799–6807.
- (76) Choi, K.-S.; McFarland, E. W.; Stucky, G. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2018–2021.
- (77) Sanchez-Rivera, A. E.; Vital-Vaquier, V.; Romero-Romo, M.; Ramirez-Silva, M. T.; Palomar-Pardave, M. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, C666–C673.
- (78) Faustini, M.; Vayer, M.; Marmioli, B.; Hillmyer, M.; Amenitsch, H.; Sinturel, C.; Grosso, D. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5687–5694.
- (79) Ozin, G. A.; Arsenault, A. C.; Cademartiri, L. *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, 2nd ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 2009.

# Electrochemical approaches for the fabrication and/or characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films: a review

Mathieu Etienne · Yann Guillemin · David Grosso ·  
Alain Walcarius

Received: 15 May 2012 / Revised: 12 July 2012 / Accepted: 6 August 2012  
© Springer-Verlag 2012

**Abstract** Electrochemistry can be used for fabrication and characterization of mesoporous oxide films. First, this review provides insight into the methods used to prepare templated mesoporous thin films on an electrode surface, i.e., evaporation-induced self-assembly (EISA) and electrochemically assisted self-assembly (EASA). Electrochemical characterization of mass transport processes in pure and organically functionalized mesoporous oxide films is then discussed. The electrochemical response can be basically restricted by the electron/mass transfer reaction at the electrode–film interface and diffusion through mesopore channels. The contributions of cyclic voltammetry, hydrodynamic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electrochemical microscopy to the characterization of films with distinct mesostructures are finally described, with special emphasis on identification of conditions that can affect the electrochemical response recorded with such modified electrodes.

**Keywords** Ordered mesoporous thin films · Templated silica · Permeability · Voltammetry · SECM · Electrochemical impedance spectroscopy

## Introduction

Since the discovery of the M41S family of silica and aluminosilicate materials [1, 2], research on mesoporous materials has expanded substantially in several directions, as briefly summarized hereafter. A variety of organic templates (ionic and nonionic surfactants, block copolymers, biopolymers, ionic liquids, etc.) have been used to prepare a large variety of porous solids with distinct mesostructures and to design porous materials with a wide range of pore sizes (typically from 2 to 30 nm) [3–5]. The synthetic pathways (usually based on sol–gel processing) have been optimized to obtain well-defined morphology, for example particles with the desired shape and size, films with controllable porosity, and thickness [6], micropatterns [7, 8], or monoliths [9]. A large variety of oxide or non-oxide materials have been obtained by direct or repeated templating [10, 11]. Once functionalized, these ordered solids can also be designed in the form of organic–inorganic hybrid nanocomposites [12–16]. Compared with their non-ordered homologues, these mesostructured porous solids have significant advantages, for example exceptionally good accessibility to a very high number of functional groups and rapid mass transport. Moreover, the range of applications of these templated mesoporous oxide materials has increased during recent years [17], notably in catalysis [18], nanomedicine [19], energy [20–22], and

Published in the topical collection *Characterization of Thin Films and Membranes* with guest editors Daniel Mandler and Pankaj Vadgama.

M. Etienne (✉) · Y. Guillemin · A. Walcarius (✉)  
Université de Lorraine and CNRS, Laboratoire de Chimie  
Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564,  
405 rue de Vandoeuvre,  
54600, Villers-lès-Nancy, France  
e-mail: mathieu.etienne@lcpme.cnrs-nancy.fr  
e-mail: alain.walcarius@lcpme.cnrs-nancy.fr

D. Grosso  
Chimie de la Matière Condensée de Paris, UMR UPMC-CNRS  
7574, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6),  
Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot,  
75231, Paris, France

analytical chemistry [23–25]. They have also become increasingly popular in electroanalysis [26, 27], as novel electrode modifiers, which were initially dispersed as powders into conductive composite matrices (for example carbon-paste electrodes) but are now being increasingly exploited as thin films of mesostructured materials on solid electrode surfaces [28, 29].

Here, we review some electrochemical approaches used to fabricate and/or to characterize templated mesoporous oxide films (a general view of the different kinds of deposit considered here is given in Fig. 1). Electrochemical methods were first used/developed for characterization of charge transfer and mass transport reactions in mesoporous silica thin films prepared by use of the conventional evaporation-induced self-assembly (EISA) process. More recently, electrochemistry has been used to fabricate novel mesoporous oxide thin films with preferred pore orientation, leading to a new synthetic method called electro-assisted self-assembly (EASA). The basics and the different approaches for deposition and functionalization of ordered mesoporous thin films will be presented first in this review; in the second part we will discuss how selected electrochemical methods, (i.e., cyclic voltammetry (CV), hydrodynamic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and scanning electrochemical microscopy (SECM)), can be advantageously used for characterization of transport processes within/through such mesoporous thin films.

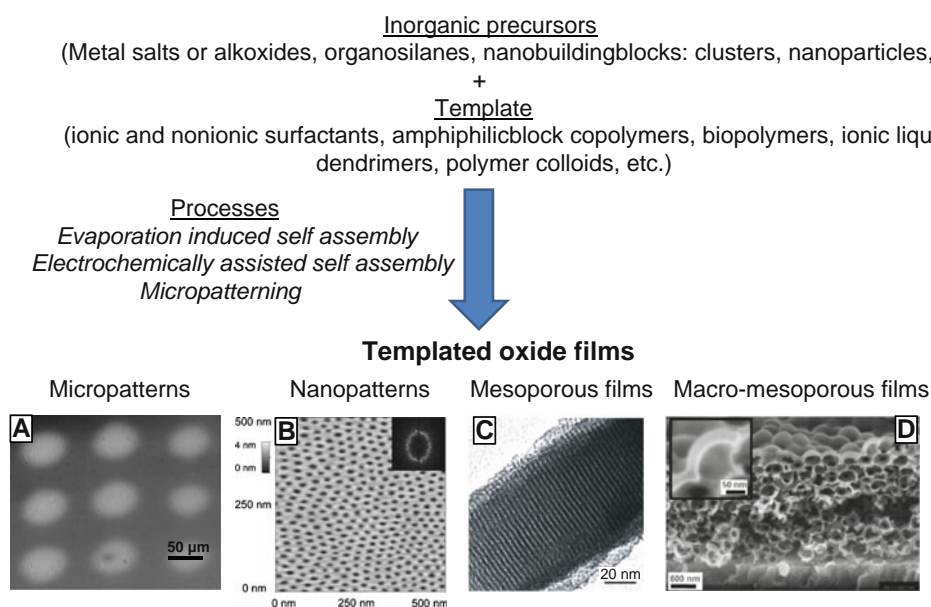
## Preparation of templated mesoporous oxides

### Principle of templating

Initially, mesoporous silica (or aluminosilica) was obtained in the form of powders, as prepared by precipitation or gelation of a starting sol containing the necessary metal oxide precursors and templates (examples are given at the top of Fig. 1) [2, 6, 30, 31]. Inorganic monomers and oligomers are progressively formed on condensation and an organized oxide structure is built around the organic template (a typical hexagonal mesostructure is illustrated in Fig. 2a). The template is then removed by calcination or solvent extraction to give the resulting ordered mesoporous open structure. The inorganic framework can be formed:

1. around pre-formed liquid crystal mesophases; or
2. by a self-assembly cooperative process occurring between the templates and the silica network precursors.

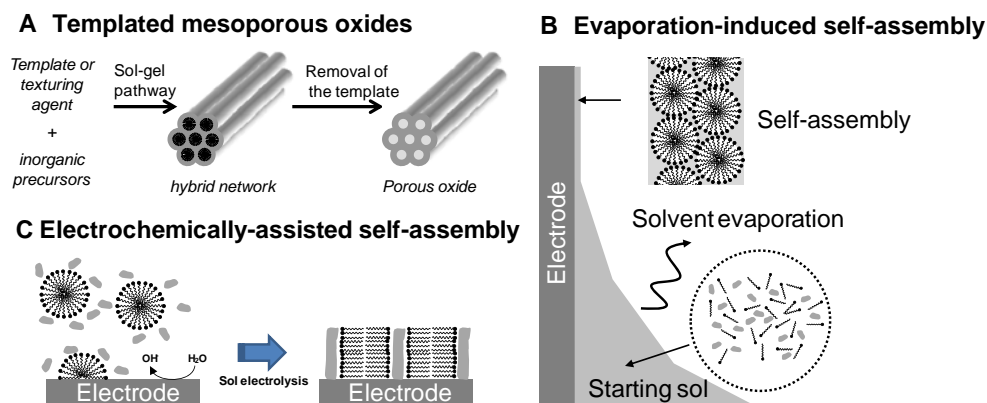
The exact mechanism of templating used for a specific synthesis depends on the experimental conditions (chemical and processing) and could be a combination of 1 and 2. The mesostructure that can be produced is highly dependent on the organic template. Cetyltrimethylammonium halides (e.g., cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) were first used, leading to the M41S class of materials MCM41 (hexagonal phase), MCM48 (cubic phase), and MCM50 (lamellar phase) [2]. Replacement of ionic templates by non-ionic templates (alkylamine, block copolymers P123 or F127,



**Fig. 1** Illustration of the different methods used to obtain micropatterns, nanopatterns, and films from templated metal oxides. **(a)** Micropatterns of mesoporous silica obtained by electrochemical deposition (used with permission from Guillemin et al. [52]). **(b)** Nanopatterned inorganic material surfaces prepared by a chemical solution deposition

method (used with permission from Kuemmel et al. [127]). **(c)** Mesoporous thin film with oriented mesopores prepared by EASA (used with permission from Walcarius et al. [49]). **(d)** Macro-mesoporous film prepared by electrochemically-assisted deposition in a polystyrene beads template (used with permission from Etienne et al. [51])

**Fig. 2** Illustration of the preparation of mesostructured oxide materials. (a) sol-gel processing of template mesoporous oxide materials; (b, c) film deposition by (b) evaporation-induced self-assembly (EISA) and (c) electro-assisted self-assembly (EASA)



Brij, KLE, ionic liquids, etc.) then led to other classes of material (MSU, HSM, SBA, KIT, ...) [3, 5, 6, 10, 11].

#### Film deposition by evaporation-induced self-assembly

Evaporation-induced self-assembly (EISA) was first described at the end of the nineties [32, 33]. In contrast with the processes described above, the initial sol is not sufficiently concentrated for rapid gelification and concomitant self-assembly. In EISA, gelification and templating are governed by solvent evaporation occurring in the course of deposition (which can be achieved by dip-coating, as illustrated in Fig. 2b, but could also be made by spin-coating or any other process involving evaporation) [34]. A variety of organic templates have been used (i.e., CTAB, pluronic F127, P123, Brij56, etc.), leading to mesostructured films with distinct symmetry (cubic, hexagonal, double gyroid, rhombohedral, etc.). The mechanism of formation is controlled at, and from, the wet film–environment interface, where exchanges between the condensed and the vapor phases take place. For this reason, the templating is very sensitive to the composition of the sol and to temperature, which must thus be highly controlled [35]. Under optimized chemical and processing conditions, ultrathin films with a controlled arrangement of nano-holes can be achieved, making possible the preparation of nanoelectrode arrays [36]. EISA has been used to obtain thin films made of a wide range of metal oxides ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.). The interested reader can obtain more information from recent reviews [6, 37]. Soft and hard templating can be combined for production of materials with different ranges of porosity (i.e., multimodal) [38–41]. Well-defined spatial arrangement of the templated metal oxide deposits can be also achieved by use of ink-jet-based micropatterning techniques [7].

#### Film deposition by electrochemically-assisted self-assembly

Electrochemical deposition of metal oxide can be initiated by an electrochemically-induced pH change at the electrode–solution interface by electrolysis. This local pH

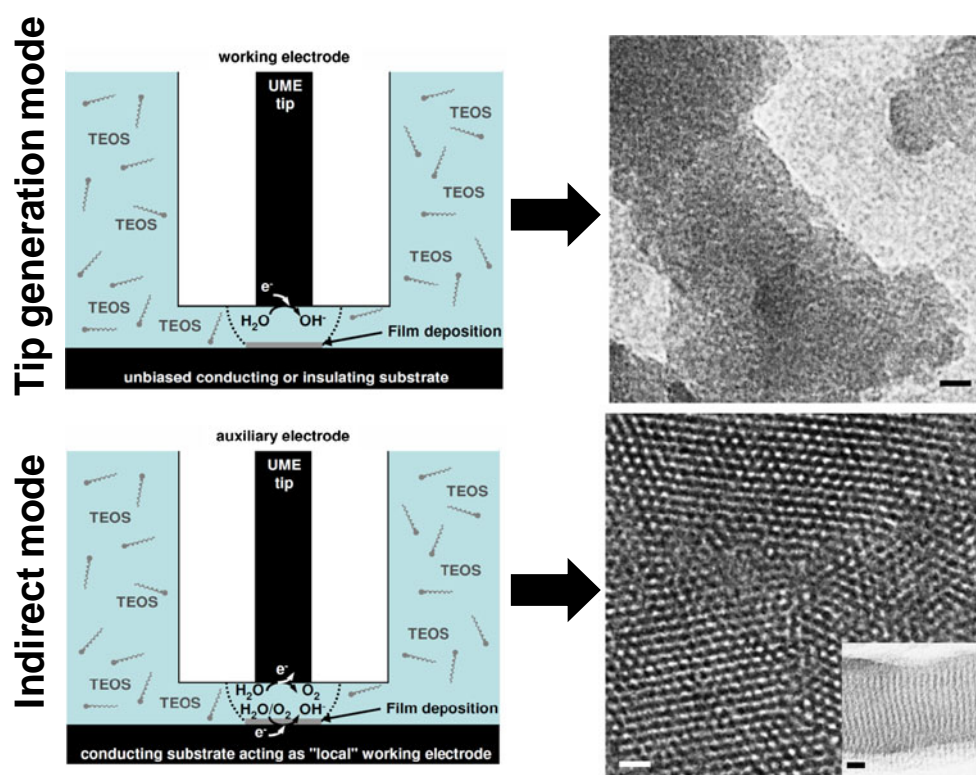
change (usually intended to produce  $\text{OH}^-$  species) leads to precipitation [42, 43] or gelification [44, 45] of the metal oxide onto the electrode surface. In the former,  $\text{OH}^-$  species are likely to react with metal ions to form the corresponding metal oxide; the latter exploits their catalytic action in the sol–gel process (acceleration of the polycondensation step upon pH increase). These particular methods of electrodeposition can be advantageously combined with soft templating to prepare mesostructured films.

The Stucky group first reported the electrodeposition of nanostructured zinc oxide [46] or tungsten oxide [47] in the presence of low concentrations of anionic surfactant, much below the critical micellar concentration. Preparation of nanostructured nickel oxide by use of this method has also been reported [48]. The nanostructure mechanism implies cooperative surface assembly of surfactants and precipitation of inorganic species under potential control.

On the other hand, the alkaline pH generated at an electrode–solution interface in a hydrolyzed sol can be used to induce a rapid gelification reaction only close to the electrode surface [44]. This method was combined with surfactant templates to electrogenerate a mesostructured thin film with pore channels oriented perpendicular to the electrode surface (illustrated in Fig. 2c), an ideal orientation for efficient mass transport processes [49, 50]. The method was, moreover, combined with hard template to produce bimodal macro and mesoporous films [51].

Finally, micropatterns of templated metal oxide can be obtained by electrochemical deposition, as recently shown by our group [52]. A scanning electrochemical microscope (SECM) was used to precisely position a microelectrode tip (the diameters of which can be adjusted from 5 to 50  $\mu\text{m}$ ) close to the surface to be modified, and sol electrolysis was performed locally in the thin layer formed between the microelectrode tip and the underlying surface. Under these conditions, and with the appropriate arrangement of the working and counter electrodes, thin films with mesopores perpendicular to the surface can be obtained, with the micropattern mimicking the microelectrode shape. Figure 3 shows two different electrode arrangements that have been used for

**Fig. 3** Schematic drawing and resulting TEM picture of micropatterns deposited by use of SECM in tip generation mode (*top*) and in indirect mode (*bottom*). Used with permission from Guillemin et al. [52]



local deposition of sol–gel microdots. In tip-generation mode (Fig. 3, top) the  $\text{OH}^-$  species are produced at the microelectrode and a sol–gel deposit is obtained on the surface of the substrate; this can be insulating or conductive. However, the microdeposit does not have the ordered mesostructure expected under these conditions. The second electrode arrangement can be called indirect mode. Here the microelectrode is used as a counter electrode and the  $\text{OH}^-$  species are produced at the substrate by applying a suitable potential. In that configuration, local surfactant self-assembly under potential control and electrochemically induced polycondensation of precursors resulted in local growth of well-ordered silica mesochannels perpendicular to the substrate (Fig. 3, bottom). Note that non-templated electrogenerated sol–gel micropatterns can be also obtained by SECM [53], but the resulting deposits are not mesostructured.

#### Functionalization to obtain organic-inorganic hybrid films

The film properties can be adjusted/extended by functionalization of the inorganic framework with selected organic moieties [54]. Different methods have been described for obtaining mesoporous organic–inorganic hybrid films bearing organic functionalities that are linked by strong covalent or ionic-covalent bonds (i.e., ensuring durable immobilization, in contrast with species simply adsorbed on or impregnated within the mesopore channels). The hybrid materials can be obtained by grafting on to the surface of the inorganic porous

film by use of appropriate reagents, i.e., organo-alkoxysilanes or organo-chlorosilanes for grafting on to silica-based materials [12, 55, 56], or other binding groups, for example phosphate, phosphonate, carboxylate, and polyphenol, which are likely to bind strongly to the metal centers of  $\text{TiO}_2$ -based or  $\text{ZrO}_2$ -based mesostructured metal oxides [57–61]. Beside post-synthesis grafting, one-step co-condensation of tetraalkoxysilane  $((\text{RO})_4\text{Si})$  and organo-trialkoxysilane  $((\text{RO})_3\text{Si-R}')$  reagents via the sol–gel route is another possibility for forming organic–inorganic hybrid films [62–64]. This second method has advantages over the grafting route, for example easier control of the amount of organo-functional groups incorporated and more homogeneous distribution of these groups throughout the material [65–67]. Usually, the total amount of organic groups that can be incorporated is limited to a value over which the mesostructure is lost [64, 68]. Bridged silsesquioxanes,  $(\text{RO})_3\text{Si-R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$ , can also be used to form so-called periodic mesoporous organosilica (PMO) with full integration of the organic groups into the mesopore walls [69–73]. Among the different groups that have been incorporated into mesoporous thin films, some are electroactive, e.g., ferrocene moieties [74–76].

#### Electrochemical characterization of mass transport in mesoporous thin films

The electrochemical behavior of mesoporous thin films is strongly affected by mass transport properties that become a

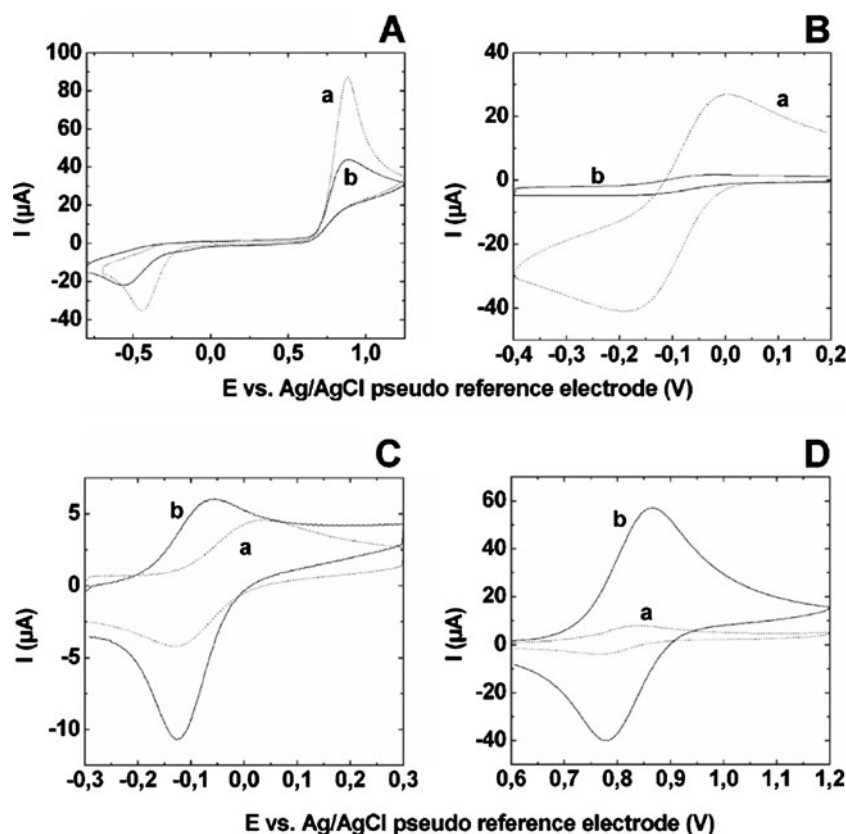
critical criterion when considering their applications [77, 78]. This section will give insight into some methods that can be used to analyze the reactivity of the mesoporous films and presents some chemical strategies for controlling this permeability.

### Cyclic voltammetry

Cyclic voltammetry can be used to characterize the permeability of template oxide films, by use of solution-phase redox probes that are expected to cross the film before being detected on the electrode surface. An example is given in Fig. 4, which shows the CV response of a mesoporous silica thin film (with cubic symmetry) prepared on an ITO electrode by EISA in the presence of CTAB as template [79]. CVs were recorded on the bare ITO electrode (curves a) and on the same electrode modified with the mesostructured silica film after surfactant extraction (curves b). These experiments were performed in the presence of a variety of redox probes characterized by different charge and size: (Fig. 4a)  $\Gamma^-$ , (Fig. 4b)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , (Fig. 4c) ferrocenemethanol (FcMeOH), and (Fig. 4d)  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Note that before the surfactant was removed, i.e., the hybrid films made of silica and CTAB template do not yet have an open mesostructure, no electrochemical signal was measured. This observation was conducted independently on the probe

used, and indicates the high quality of the thin layers, because the presence of defects (e.g., cracks) would have induced measurable currents with these molecular probes (especially the positively-charged ones, which are likely to accumulate at silica surfaces and give a significant response, even with poorly porous films) [79]. After surfactant extraction, electrochemical signals were obtained from all the electrodes (curves b) but the intensity of the peak currents was highly dependent on the charge (and size) of the molecular probe. The silica surface is indeed covered by silanol groups and some of these are deprotonated under the conditions used for such characterization ( $\sim\text{pH } 4$ ), leading to negative charges on the mesopore walls. One consequence is that the positively-charged  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  species can be adsorbed and/or accumulated on these surfaces before being electrochemically detected, as indicated by the higher current measured with the mesoporous film (Fig. 4d, curve b) than in the absence of the film (Fig. 4d, curve a). The second consequence is that electrochemical detection of negatively-charged  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  becomes very restricted, leading to a signal of very low intensity (Fig. 4b, curve b), which can be explained by electrostatic repulsion (the film acts somewhat as an electrostatic barrier preventing access of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  species to the electrode surface). Moreover, this signal approached the S shape characteristic of ensemble of micro or nano-electrodes (hemispherical diffusion),

**Fig. 4** Cyclic voltammetric (CV) curves recorded in  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  hydrogen phthalate solutions ( $\text{pH } 4.1$ ) containing (a)  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  KI, (b)  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , (c)  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  FcMeOH, and (d)  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$   $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  at a bare ITO electrode (dotted lines, curves a) and an ITO electrode coated with surfactant-extracted mesoporous silica thin film with cubic symmetry (plain lines, curves b). CV measurements were performed immediately after immersion of the electrode in the (quiescent) solution; scan rate was  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , and potentials are given versus a Ag/AgCl reference electrode. Used with permission from Etienne et al. [79]



which further supports the idea that the few sites that allow this electrochemical reaction are well separated from each other. This restriction is sensitive to both probe size and charge, because the smaller and less negative  $\Gamma$  probe was rather efficiently detected under the same conditions (Fig. 4a, curve b), the current measured on the film-modified electrode still being a factor of two lower than on the bare electrode (Fig. 4a, curve a).

Note that the electrostatic shielding effect arising from the presence of negative charges on the internal surface of the native mesoporous silica film can be partially masked by increasing the concentration of KCl-supporting electrolyte in the solution (up to 4 mol L<sup>-1</sup>). In this way, the intensity and shape of the electrochemical response measured for Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> oxidation could be increased and changed from hemispherical diffusion at low ionic strength to planar diffusion at high ionic strength [80]. Methylation of the surface silanol groups was also reported to attenuate the effect of the surface charge on the electrochemical response of the template films [81].

Permselectivity can be induced by including selected organo-functional groups in the film, as exemplified for mesoporous surfaces modified with aminopropyl groups [68, 82] or polyelectrolyte brushes [84, 85]. For such systems, the mass transport processes were indeed efficiently controlled by adjustment of pH (because of the acid–base properties of amino groups) [82, 83] or the concentration of Ca<sup>2+</sup> ions in the solution [84, 85]. The permeability is also very sensitive to the degree of ordering and the orientation of the mesopores in the thin film. A systematic electrochemical study performed to compare the permeability of thin mesoporous silica films with different mesostructural order revealed a significant advantage of the three-dimensional cubic arrangement (and, to a lesser extent, three-dimensional hexagonal mesostructures) in comparison with two-dimensional hexagonal arrangement of mesopore channels mainly oriented parallel to the electrode surface [79, 90]. Changing the two-dimensional hexagonal mesostructure orientation to a configuration normal to the underlying electrode led to a dramatic increase in the permeability properties [49]. It was also shown that the pore orientation had a critical effect on the permeability of TiO<sub>2</sub> mesoporous films as suppressed permeability was observed before the pores reached the proper vertical orientation arising from post-curing treatment [86].

Finally, the mass transport processes of porous films can be made sensitive to UV irradiation by functionalization of the mesopores with photoresponsive molecules, as demonstrated with azobenzene-modified nanoporous membranes [87] or with mesoporous film modified by polymer brushes [88]. Of related interest is ionic current–voltage characterization of thin SBA16 films deposited on silicon and filled with KCl solution. The ionic current passing through the

mesopores was measured by applying dc electric fields. Nonlinear behavior of  $I$ – $V$  curves was observed; this was attributed to the electric potential barrier created by the deprotonated surface silanol groups [89].

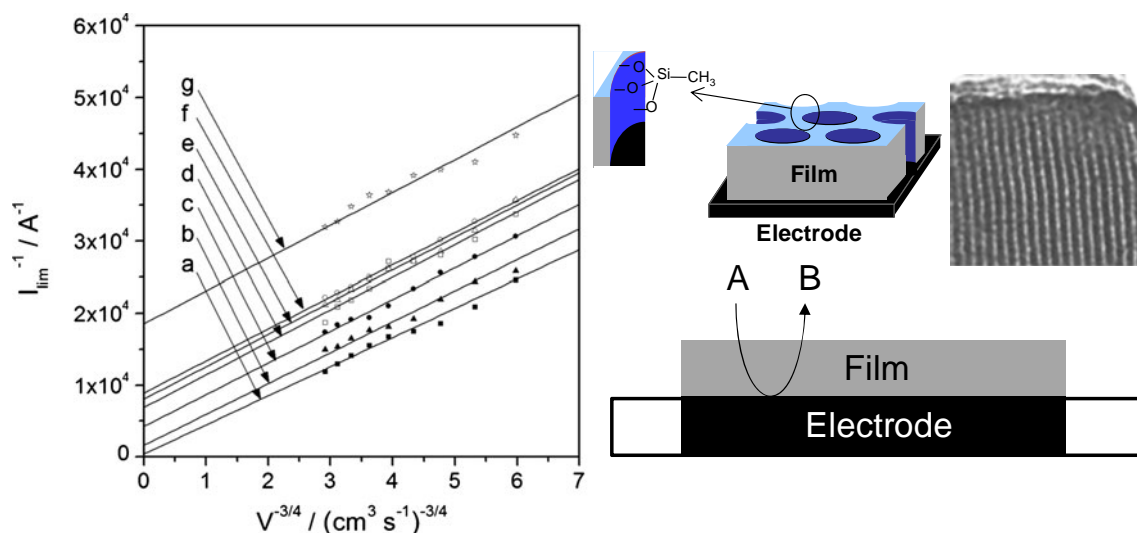
#### Voltammetric quantification of mass transport processes

The voltammetric response recorded with an electrode modified with a mesoporous thin film can be used to evaluate the apparent diffusion coefficient of redox species within the mesoporous material, by plotting the peak current response against the potential scan rate [90]. Another approach used to quantify such mass transport processes is voltammetric analysis under hydrodynamic conditions, using either a rotating disc electrode (RDE) [68] or a wall-jet cell (WJC) [79, 91, 92]. Strengthening the convection conditions led systematically to an increase in the measured limiting currents, which is linear for the bare electrode but tends to a plateau for an electrode coated with a permeable mesoporous film. The current measured on the electrode surface ( $I_{\text{lim}}$ ) is limited by mass transport in solution ( $I_{\text{MT}}$ ) and by the film permeability ( $I_{\text{perm}}$ ) (Eq. 1). At high convection, the electrode response will be dominated by film permeability. A plot of  $(I_{\text{measured}})^{-1}$  against  $(\text{flux})^{-3/4}$  for WJC or against  $(\text{rotation speed})^{-2}$  for RDE enables estimation of  $I_{\text{perm}}$  (typical plots are given on the left of Fig. 5). The terms of the final equation (Eq. 2) are  $d$ , the film thickness, which can, for instance, be determined by profilometry or ellipsometry [93],  $n$ , the number of exchanged electrons,  $F$ , the Faraday constant,  $A$ , the surface area of the electrode,  $C$ , the concentration of electroactive species in the solution,  $P$ , the partition coefficient between the film and the solution, and  $D_f$ , the diffusion coefficient of the molecular probe in the film. Estimation of  $P$  can be difficult and the results are often discussed on the basis of the permeability, which is defined as the product of  $P$  and  $D_f$ .

$$\frac{1}{I_{\text{lim}}} = \frac{1}{I_{\text{MT}}} + \frac{1}{I_{\text{perm}}} \quad (1)$$

$$\frac{1}{I_{\text{lim}}} = \frac{1}{I_{\text{perm}}} = \frac{d}{nFA(PD_f)C} \quad (2)$$

This method was used to estimate the permeability of mesoporous silica thin films with distinct mesostructure types (as prepared with CTAB as template) [79]. It seemed that cubic symmetry led to greater permeability than for films with hexagonal symmetry, especially when the mesopores were parallel to the electrode surface. Surprisingly, thin films with larger pores (for example those obtained by using the F127 pluronic template, characterized by a pore aperture of 6.4 nm, in comparison with 2.2 nm for those



**Fig. 5**  $1/I_{lim}$  vs.  $V^{-3/4}$  plots obtained from chronoamperometry experiments performed at a potential of 0.8 V vs. an Ag/AgCl reference electrode in  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  potassium hydrogen phthalate solutions containing  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  FcEtOH by use of ITO electrodes modified

with mesoporous silica films incorporating different methyl group content (*a–g* correspond, respectively, to films prepared from sols containing (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50, and (g) 60 % MTES). Used with permission from Guillemin et al. [92]

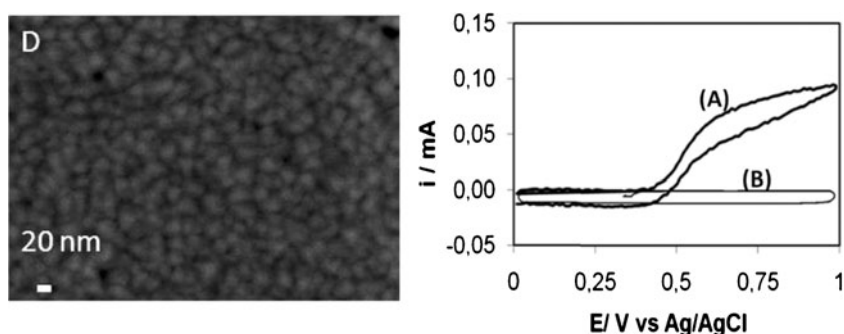
prepared with CTAB), did not result in greater permeability, being, in contrast, characterized by 5 to 10 times slower processes. Actually, the two materials do not have the same cubic mesostructure (CTAB: Pm3n with interconnected pores; F127: Im3n with discrete pores). The interconnections between the mesopores created by F127 are attributed to the microporosity created by the PEO chains, in which the mass transport processes are restricted [79]. So, the above observation suggests that not only average pore size, but also mesoporous structure and pore interconnections, are likely to affect mass transport in mesostructured thin films.

On the other hand, general trends can be drawn from a series of mesoporous films prepared by the same procedure but with distinct characteristics, for example a series of hexagonal and vertically oriented mesoporous silica thin films with different amounts of methyl groups (thereby inducing variations in both pore size and the hydrophobic–hydrophilic balance) [92]. Typical results are shown in Fig. 5 which shows that mass transport for a target redox probe (ferrocene–ethanol in this case) was increasingly restricted as the methyl group content of the material was

increased, owing to decreasing space available in the mesopore channels for the probe to diffuse. From these data, it is possible to extract permeability values; they were found to decrease from  $1 \times 10^{-7}$  to  $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  when the methyl group content was increased from 0 to 60 %, respectively.

Very thin templated metal oxides films can serve for fabrication of nanoelectrode arrays [36, 94, 95]. Here, electrochemistry enables characterization of the restricted access to the electrode surface (Fig. 6). For example, nanoelectrode arrays can be prepared with nanoporations of 8 nm radius in a thin film of crystalline zirconia deposited on a platinum electrode. By controlling the size, shape, and spacing of these nanoelectrodes, it was possible for the authors to investigate, by cyclic voltammetry, both mass transport and charge-transfer properties at this nanometer scale [94]. They observed that radial diffusion occurred when the experimental scan rate was higher than a theoretical scan rate estimated from the model proposed by Amatore et al. [96]. The theory defined for microelectrode arrays was transposed for these well-defined metal–ceramic nanocomposite nanoelectrodes.

**Fig. 6** **Left** FE-SEM of polymer-templated  $ZrO_2$  films with 1:100 mass ratio of copolymer to inorganic precursor. **Right** Cyclic voltammetric response (scan rate:  $3 \text{ V s}^{-1}$ ) of (A)  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  ferrocene in acetonitrile containing  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $LiClO_4$  and (B) the electrolyte. Ohmic drop is compensated. Used with permission from Fontaine et al. [94]





## Electrochemical impedance spectroscopy

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used by Wei and Hillhouse for systematic comparison of the permeability properties of different mesoporous silica thin films prepared by evaporation-induced self-assembly [97]. Five different organic templates (CTAB, P123, F127, and Brij 58) were used, leading to different mesostructures (double gyroid, cubic, hexagonal, or rhombohedral).

The Randles equivalent circuit used to analyze EIS data is presented in Fig. 7a and the electrode–solution interface with characteristic properties is shown schematically in Fig. 7b. The Faradic response was modeled by a charge-transfer resistance ( $R_{ct}$ ) and a mass-transfer impedance ( $Z_{mt}$ ) connected in series. Because the amplitude of the applied ac voltage was small, the relationship between the current and the overpotential was linear. Whereas the charge-transfer resistance was determined by the high-frequency data, the mass-transfer impedance dominated at lower frequencies. Overall, the experiment allowed extraction, by appropriate fitting, of an estimate of the coverage of the electroactive area and the diffusivity of the molecular probes (ferrocenedimethanol or  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ). For example, from this study, it seemed that the double gyroid mesostructure (space group Ia3d; typical EIS data are given in Fig. 7c) resulted in greater diffusivity for ferrocenedimethanol, approximately  $9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . This study also provided very good insight into the problem of rapid dissolution of the mesostructured films and confirms observations that larger pores do not always result in faster diffusion.

## Scanning electrochemical microscopy analysis and imaging

A last electrochemical approach used to characterize transfer processes through a templated inorganic thin film

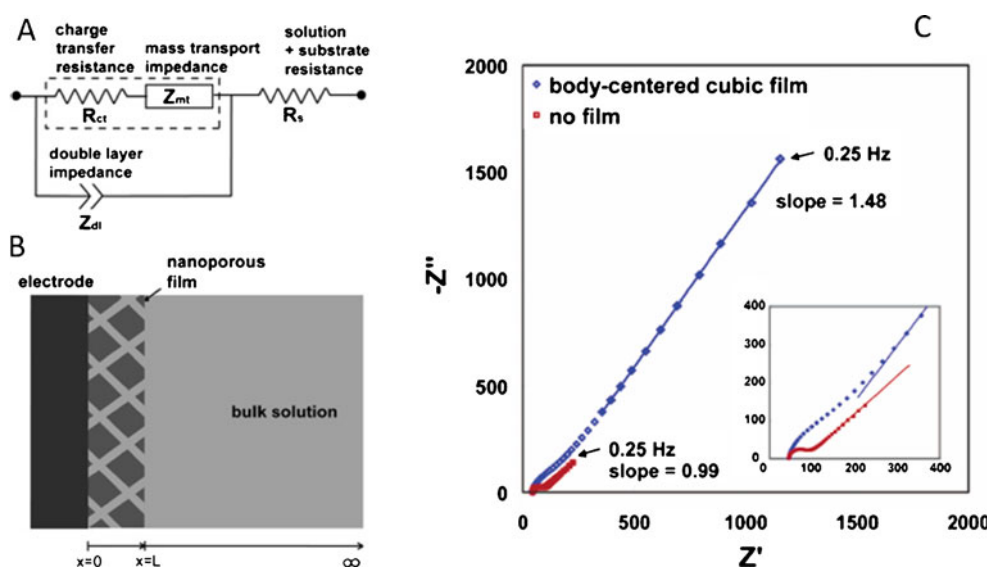
deposited onto an electrode surface is based on the scanning electrochemical microscope (SECM) [92]. As illustrated in Fig. 8a, in this experiment, a microelectrode is positioned close to the film–solution interface and solution-phase redox species are electrochemically oxidized or reduced. In this example, the chosen redox probe, ferrocenedimethanol ( $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ ), was oxidized to ferricinium at the microelectrode and was regenerated at the larger (underlying) electrode only if the molecular probe could diffuse through the film and access to the electrode–film interface. Figure 8b shows a series of SECM feedback curves recorded on an unmodified ITO electrode (dotted line) or on an ITO electrode modified with a hybrid mesoporous thin film based on silica and containing increasing amounts of methyltriethoxysilane (MTES; from 0 to 60 % relative to the total amount of precursors).

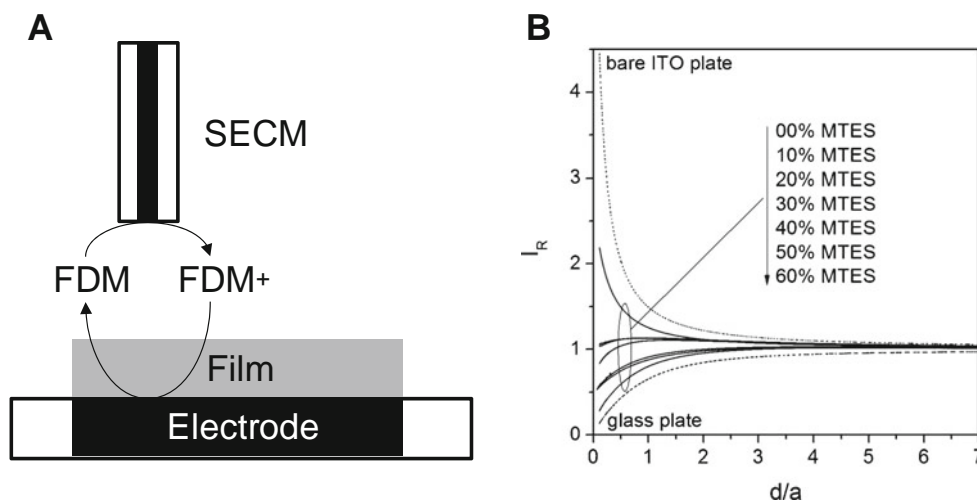
Fitting the experimental curves to an appropriate model enables normalized diffusion rate constants ( $\kappa$ ) to be obtained; from these one can calculate effective rate constants ( $k_{\text{eff}}$  values) by use of Eq. (3) if the radius of the ultramicroelectrode ( $a$ ,  $\sim 12.5 \mu\text{m}$ ) and the diffusion coefficient of the probe in solution ( $D_s$ ,  $\sim 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) are known [98].

$$k_{\text{eff}} = \kappa D_s / a \quad (3)$$

Here the apparent rate constant decreased substantially, i.e., by two orders of magnitude (from  $2.12 \times 10^{-2}$  to  $2 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ ) when the methyl group content was increased from 0 to 60 %. Interpretation of this rate constant depends on the nature of the film, because it can be affected both by the effective access to the electrode surface [99] or by restricted diffusion into the pores [100, 101]. From this perspective, SECM could furnish information different from that obtained by use of hydrodynamic voltammetry (Fig. 5).

**Fig. 7** (a) Randles equivalent circuit of the impedance response of a nanoporous electrode as reported in (b). (c) Argand diagram of EIS data collected for a bare FTO electrode and a body-centered cubic nanoporous film-coated FTO electrode. Used with permission from Etienne et al. [97]





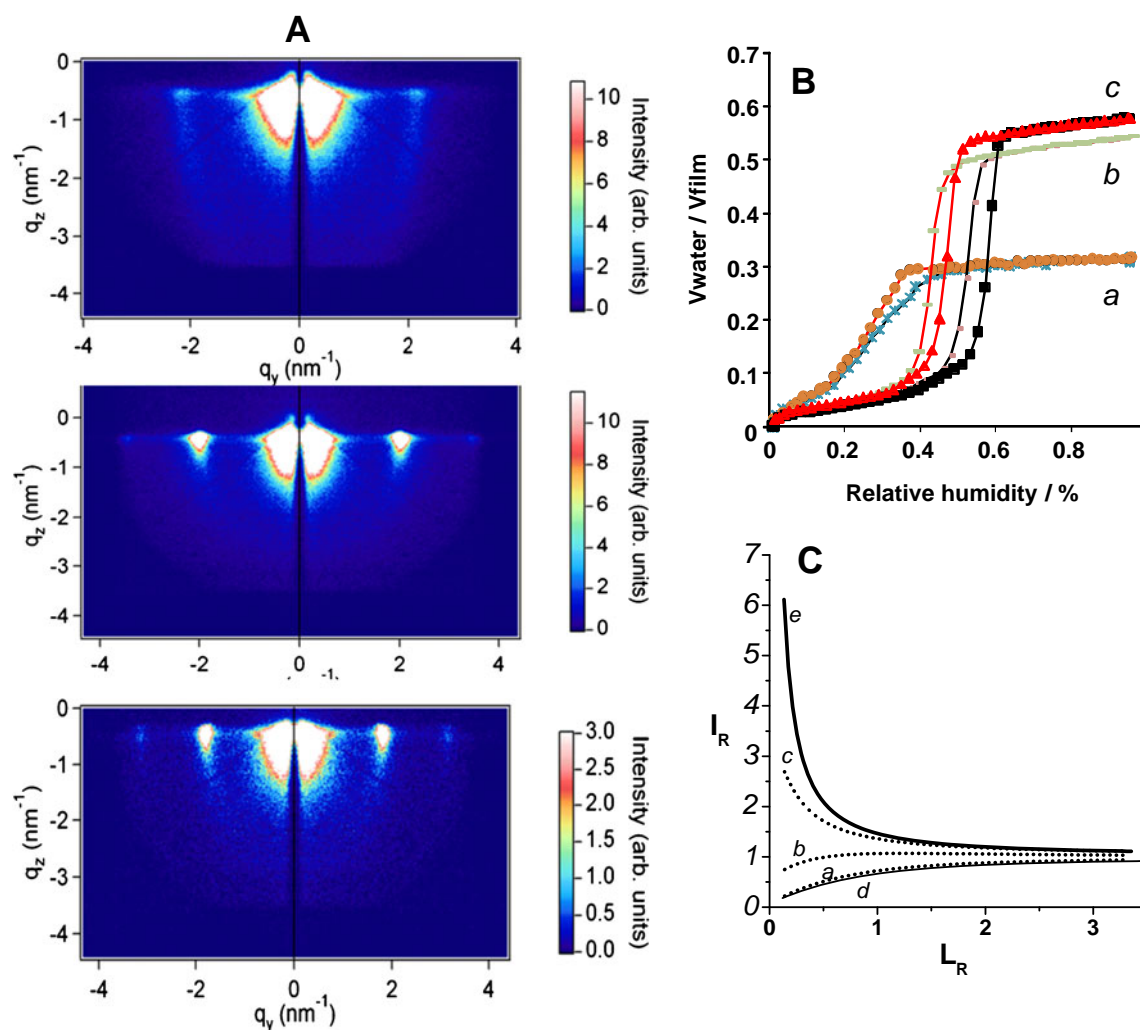
**Fig. 8** (a) Schematic drawing of the SECM experiment. Ferrocenedimethanol ( $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$ ;  $\text{FDM}$  in the figure) is oxidized at the microelectrode and the ferricinium ions can be regenerated at the larger electrode modified with a porous film only if the species can diffuse through the film and gain access to the electrode–film interface. (b) Experimental SECM approach curves recorded with a 25- $\mu\text{m}$ -diameter Pt ultramicroelectrode (UME) approaching ITO plates modified with

Figure 9 illustrates the efficiency of SECM for comparison of mass transport processes inside thin mesoporous silica films prepared by electrochemically-assisted self-assembly under similar conditions but using three alkylammonium-based templates with different chain lengths (i.e., tetradecyl ( $\text{C}_{14}$ ), hexadecyl ( $\text{C}_{16}$ ), or octadecyl ( $\text{C}_{18}$ ) trimethylammonium bromide). The three different films were characterized by grazing-incidence small angle X-ray scattering (GISAXS) and had similar 2D hexagonal  $\text{p6m}$  mesostructure with pores channels oriented perpendicularly to the substrate surface (Fig. 9a). The thickness and the porosity of the materials were analyzed by ellipsometry porosimetry [93] (Fig. 9b) and, finally, their electrochemical response to a solution-phase redox probe (ferrocenedimethanol) was studied by SECM (Fig. 9c). Because these are unpublished results, the different structural and pore characteristics of the films, and the corresponding  $k_{\text{eff}}$  values (calculated from electrochemical experiments) have been gathered in Table 1. When a 20-s deposition time was used, all these films had rather similar thickness—between 196 nm ( $\text{C}_{14}$ ) and 225 nm ( $\text{C}_{16}$ ). On increasing the alkyl chain length of the template from 14 to 18 carbons, the structural characteristics evolved substantially (i.e., increase in lattice parameter and pore size). The lattice parameter  $d(10)$  varied from 2.93 to 3.46 nm and the pore size determined from nitrogen adsorption (cylindrical pores model) increased from 1.3 to 3.3 nm. The consequence of such changes in electrochemistry can be evaluated by measurement of the effective

surfactant-extracted methyl-functionalized mesoporous silica thin films. Current variations (i.e., normalized currents,  $I/I_0$ , plotted as a function of the normalized UME–substrate distance,  $d/a$ ) were measured by using  $1 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$  as the redox probe in  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  potassium hydrogen phthalate solution. The tip potential was held at +600 mV and ITO substrates were biased at 0 mV vs. a silver wire pseudo-reference. Used with permission from Guillemain et al. [92]

heterogeneous rate constants ( $k_{\text{eff}}$  values, as derived from the approach curves depicted in Fig. 9c). They were found to vary by one order of magnitude from  $\text{C}_{14}$  ( $1 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ ) to  $\text{C}_{16}$  ( $2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ) and by another order of magnitude from  $\text{C}_{16}$  to  $\text{C}_{18}$  ( $1.6 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ). This important variation in the value of  $k_{\text{eff}}$  is mainly explained by the variation in pore size (although it could be also affected by the electrode–film interface [50]). SECM is, therefore, of interest for quantitative characterization and comparison of mass-transport processes for a series of isostructural mesoporous thin films with distinct pore sizes.

SECM also provides the opportunity to perform the electrochemical characterization on a local scale [52], as illustrated in Fig. 10 for the characterization of mesoporous silica micropatterns. Figure 10a shows typical microscopic imaging of the silica microdots obtained (as described above) by SECM patterning using the experimental arrangement shown schematically in Fig. 3). The micropatterns can be also imaged by SECM (Fig. 10b) by modification of the microelectrode tip intensity while scanning the electrode over the sample in a solution containing a suitable redox probe (i.e.,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  in this case). Figure 10c shows single line scans before and after template extraction. In both situations, the current increases on the unmodified ITO surface (positive SECM feedback) and decreases over the micropatterns (kinetically limited SECM feedback). After surfactant extraction, the current measured on the micropatterns becomes slightly higher (but still less than



**Fig. 9** (a) Grazing-incidence small angle X-ray scattering (GISAXS) patterns, (b) water ellipso-porosimetry, and (c) scanning electrochemical microscopy (SECM) performed on thin mesoporous films prepared by electrochemically assisted self-assembly in the presence of (a) tetradecyltrimethylammonium bromide, (b) hexadecyltrimethylammonium bromide, (c) octadecyltrimethylammonium bromide. SECM experiments were also performed on (d) a glass surface (negative feedback) and (e) a Pt surface (positive feedback). X-ray scattering experiments were

performed with a GISAXS-Rigaku S-max 3000 equipped with a micro-focus source  $\lambda=0.154$  nm and a 2D Gabriel type detector). Porosity measurements were performed with a Woolam UV-visible variable angle spectroscopic ellipsometer (WVASE) coupled with WVASE32 data-analysis software. Scanning electrochemical microscopy was performed in the presence of  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  Ferrocenedimethanol and  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  potassium hydrogen phthalate. A potential of 0 V was applied to ITO electrodes coated with thin mesoporous films

on the ITO). This modification of the feedback current is related to the possibility of the  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  molecular probe diffusing through the film and to be regenerated

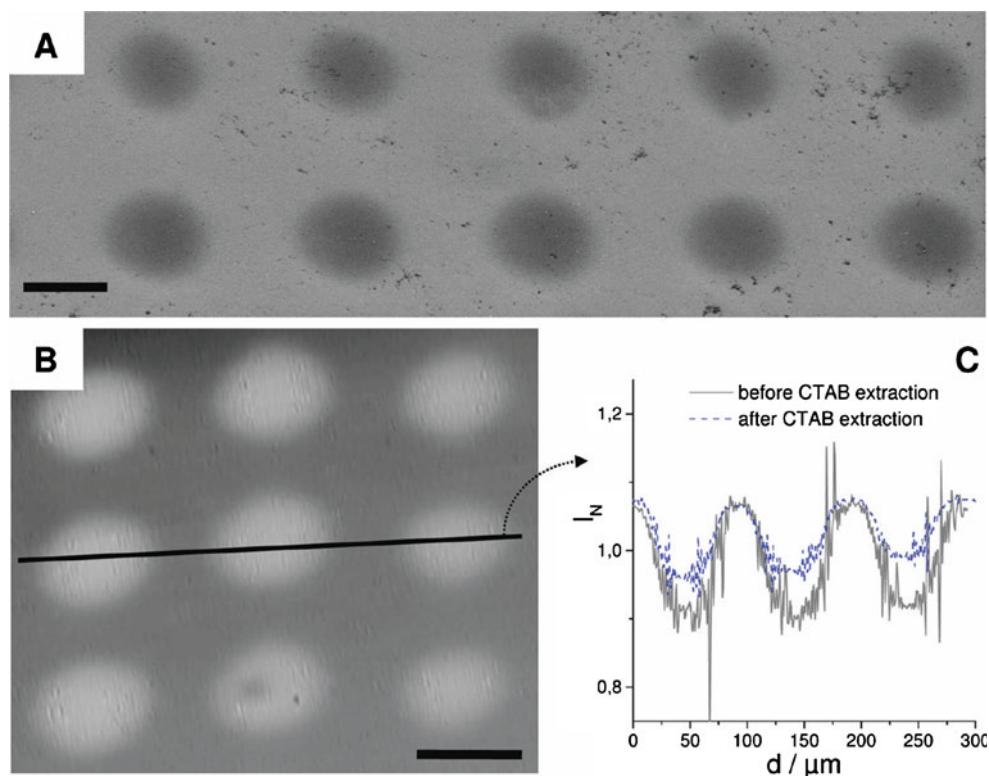
at the electrode support (as shown schematically in Fig. 8a but, this time, at the local scale, on a single microdot).

**Table 1** Characterization of mesoporous thin films prepared with tetradecyl ( $\text{C}_{14}$ ), hexadecyl ( $\text{C}_{16}$ ), and octadecyl ( $\text{C}_{18}$ ) trimethylammonium bromide

Template	d(10) (nm)	d(11) (nm)	Thickness (nm)	Porosity (%)	Pore size (nm)	$k_{\text{eff}}$ ( $\text{cm s}^{-1}$ )
$\text{C}_{14}$	2.93	–	196	30	$1.3^{\text{a}}$ and $1.2^{\text{b}}$	$1 \times 10^{-4}$
$\text{C}_{16}$	3.11	1.82	225	50	$2.8^{\text{a}}$ and $2.0^{\text{b}}$	$2 \times 10^{-3}$
$\text{C}_{18}$	3.46	1.99	202	53	$3.3^{\text{a}}$ and $2.2^{\text{b}}$	$1.6 \times 10^{-2}$

<sup>a</sup> Values estimated from the adsorption branch

<sup>b</sup> Values estimated from the desorption branch



**Fig. 10** (a) SEM and (b) SECM imaging of surfactant-templated silica microdots formed by SECM on ITO. (a) SEM top views of 10 successive microdots electrogenerated in indirect mode for 2 s with the aid of a 25- $\mu\text{m}$ -diameter Pt microelectrode biased at  $-1$  mV vs open-circuit potential and positioned 25  $\mu\text{m}$  from the ITO substrate. The sol solution contained  $100 \text{ mmolL}^{-1}$  TEOS and the CTAB content was adjusted to reach  $[\text{nCTAB}/\text{nTEOS}]=0.32$ . No treatment of the Pt

microelectrode was needed between each deposition step. (b) SECM feedback imaging of a series of nine microdots, performed using  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  as the redox probe and a carbon fiber UME tip biased at  $-400$  mV. (c) SECM profiles (currents normalized relative to the UME response far from the substrate surface) recorded along the line depicted in b, before and after template extraction. Scale bar corresponds to 50  $\mu\text{m}$ . Used with permission from Guillemain et al. [52]

#### Applications of mesoporous oxide thin films in the fields of electroanalysis

The range of analytical applications of templated mesoporous oxide materials has increased in recent years and the field has already been reviewed [23, 24, 26, 102]. Concerning electroanalysis, mesoporous thin films as electrodes have notably found application for preconcentration analysis of heavy metals and have been applied to bioelectrochemistry and biosensors. Just to give a sense of the potential of these materials in electroanalysis, some examples are briefly discussed.

#### Preconcentration electroanalysis of heavy metals or organic compounds

Heavy metal species can be adsorbed on metal oxides [103, 104] but nanoengineering of the surface of the templated material with specific functionality (thiol [105], amine [106], acetamide phosphonic acid [107], cyclam [108], 5-mercapto-1-methyltetrazole [109], ...) enables improvement of both the capacity and the selectivity of the accumulation

[110] process, for application in heavy metal remediation [111] or for sensing in the environment [110].

Several examples have been reported, describing the electroanalysis of Ag(I) [112], Hg(II) [113, 114], Pb(II) [115], or Cu(II) [68] by use of electrodes modified by mesoporous hybrid films. A typical experiment involves, first, preconcentration of the analyte in the mesostructured hybrid material, usually followed by its desorption and/or reduction in an appropriate detection medium, and subsequent electroanalysis, most often by stripping voltammetry. The selectivity of the recognition process enables, in principle, preconcentration of one target metal from a solution containing several potentially interfering species [108, 110].

#### (Bio)electrocatalysis and biosensors

Interest in templated metal oxides is because the sensitivity of the sensor can usually be increased, because of the large surface area of the material, enabling immobilization of large amounts of active biocomponents (and charge-transfer mediators also, if necessary, or any other useful reagent). For instance, ordered macroporous ruthenium

oxide electrodes have been described for electrocatalytic oxidation of NADH and for improved potentiometric pH measurements [116].

Another important electroanalytical field is electrochemiluminescence (ECL) [117, 118]. A dye-anchored mesoporous antimony-doped tin oxide (ATO) cell with ECL intensity two orders of magnitude higher than that of a cell fabricated from dense ATO was recently designed. Such improvement was attributed to the inherently greater surface area of the mesoporous host. In this case, enhancement of the luminescence intensity was found to be directly proportional to the material surface area, which implies that the conductive meso-ATO film effectively increased the active electrode surface area without sacrificing the electrical properties of the material. It is envisaged by the authors that meso-ATO films will provide new and useful electrodes for a wide range of optoelectronic applications [119].

Mesoporous materials have been also implemented in an original device as a synthetic solid-state nanopores array for investigation, as single-molecule sensors, for detection and characterization of DNA [120]. The authors describe the formation of “kinked” silica nanopores by use of evaporation-induced self-assembly, and their further modification and chemical derivatization by use of atomic-layer deposition. Compared with “straight through” proteinaceous nanopores of comparable dimensions, “kinked” nanopores result in up to fivefold reduction of translocation velocity, which has been identified as a critical issue in DNA sequencing. These authors also reported an efficient two-step approach for creation of a nanopore array with nearly perfect selectivity for single strain DNA over double strain DNA [120].

Mesoporous materials (not only films) with large surface area and pore sizes comparable with those of many biological molecules, have been extensively evaluated as supports for proteins in biocatalytic applications [121, 122]. Numerous biological entities, for example heme proteins, lipases, antibody fragments, and proteases, have been adsorbed in their structures. It was logical to integrate these biologically relevant materials into electrodes to perform bioelectrochemistry and, more recently, spectroelectrochemistry with redox proteins immobilized in transparent templated mesoporous films, for example TiO<sub>2</sub> [123], indium–tin oxide (ITO) [124, 125], or antimony doped-tin oxide [126].

## Conclusion

The electrochemistry of thin films deposited on electrode surfaces can be controlled by diffusion through the tortuous porosity of the mesoporous material, by limited access to the electrode surface area, or by electron transfer kinetics at the electrode–film interface. The limiting process is highly dependent on the probe used

to characterize the electrochemistry of the thin film. The surface charge of the oxide material, e.g. deprotonated silanol groups, strongly affects the electrochemistry of charged species (rejection of anions, accumulation of cations). Surface functionalization can introduce additional permselectivity and mass transport modulation, this latter can even be modified by UV-sensitive molecules immobilized on the surface of the mesopore surface. The choice of electrochemical method for characterization of these films and the extraction conditions also depends on hypotheses of the general behavior of the material, i.e. restricted permeability versus restricted access to the electrode surface, or a combination of both restrictions. In any case, characterization must be performed with films of very good coating quality, because any morphological or textural defect could induce an additional component of the electrochemical current response, which is not determined by the templated mesoporosity itself. In addition to electrode-supported thin films, it seems that well-designed films with specific mass-transport properties could find application in electrochemistry at the interface between two media separated by the mesoporous thin film, as shown recently for detection of the occurrence of DNA translocation.

Finally, it should be mentioned that electrochemistry, in addition to providing powerful methods of characterization, also seems a novel way of preparing well-ordered and oriented mesoporous metal oxide thin films, both on conventional large-area electrode surfaces and at the local scale in the form of microdots. In this latter case, SECM is a unique means of preparing oriented mesoporous deposits and of local characterization of their permeability properties.

## References

1. Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Schmitt KD, Chu CTW, Olson DH, Sheppard EW (1992) A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc* 114:10834–10843
2. Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS (1992) Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359:710–712
3. Soler-Illia GJAA, Sanchez C, Lebeau B, Patarin J (2002) Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem Rev* 102:4093–4138
4. Yang P, Deng T, Zhao D, Feng P, Pine D, Chmelka BF, Whitesides GM, Stucky GD (1998) Hierarchically ordered oxides. *Science* 282:2244–2246
5. Patarin J, Lebeau B, Zana R (2002) Recent advances in the formation mechanisms of organized mesoporous materials. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 7:107–115

6. Sanchez C, Boissière C, Grosso D, Laberty C, Nicole L (2008) Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chem Mater* 20:682–737
7. Fan H, Reed S, Baer T, Schunk R, López GP, Brinker CJ (2001) Hierarchically structured functional porous silica and composite produced by evaporation-induced self-assembly. *Microporous Mesoporous Mater* 44–45:625–637
8. Mougnot M, Lejeune M, Baumard JF, Boissière C, Ribot F, Grosso D, Sanchez C, Noguera R (2006) Ink jet printing of microdot arrays of mesostructured silica. *J Am Ceram Soc* 89:1876–1882
9. Yuan Z-Y, Su B-L (2006) Insights into hierarchically meso-macroporous structured materials. *J Mater Chem* 16:663–677
10. Tiemann M (2008) Repeated templating. *Chem Mater* 20:961–971
11. Shi Y, Wan Y, Zhao D (2011) Ordered mesoporous non-oxide materials. *Chem Soc Rev* 40:3854–3878
12. Moller K, Bein T (1998) Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts. *Chem Mater* 10:2950–2963
13. Stein A, Melde BJ, Schroden RC (2000) Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates - nanoscopic reactors coming of age. *Adv. Mater.* 14:1403–1419.
14. Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, Fröba M (2006) silica-based mesoporous organic – inorganic hybrid materials. *Angew Chem Int Ed* 45:3216–3251
15. Yang Q, Liu J, Zhang L, Li C (2009) Functionalized periodic mesoporous organosilicas for catalysis. *J Mater Chem* 19:1945–1955
16. Sanchez C, Rozes L, Ribot F, Laberty-Robert C, Grosso D, Sassoie C, Boissière C, Nicole L, Boissiere C (2010) “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *C R Chim* 13:3–39
17. Antonietti M, Ozin GA (2004) Promises and problems of meso-scale materials chemistry or why meso? *Chem Eur J* 10:28–41
18. Rao Y, Antonelli DM (2009) Mesoporous transition metal oxides: characterization and applications in heterogeneous catalysis. *J Mater Chem* 19:1937–1944
19. Li Z, Barnes JC, Bosoy A, Stoddart JF, Zink JI (2012) Mesoporous silica nanoparticles in biomedical applications. *Chem Soc Rev* 41:2590–2605
20. Ismail AA, Bahnemann DW (2011) Mesoporous titania photocatalysts: preparation, characterization and reaction mechanisms. *J Mater Chem* 21:11686–11707
21. Liu R, Duay J, Lee SB (2011) Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage. *Chem Commun* 47:1384–1404
22. Pan JH, Zhao XS, Lee WI (2011) Block copolymer-templated synthesis of highly organized mesoporous TiO<sub>2</sub>-based films and their photoelectrochemical applications. *Chem Eng J* 170:363–380
23. Walcarius A, Collinson MM (2009) Analytical chemistry with silica sol-gels: traditional routes to new materials for chemical analysis. *Annu Rev Anal Chem* 2:121–143
24. Nakanishi K, Tanaka N (2007) Sol-gel with phase separation. Hierarchically porous materials optimized for high-performance liquid chromatography separations. *Acc Chem Res* 40:863–873
25. Aggarwal P, Tolley HD, Lee ML (2012) Monolithic bed structure for capillary liquid chromatography. *J Chromatogr A* 1219:1–14
26. Walcarius A (2005) Impact of mesoporous silica-based materials on electrochemistry and feedback from electrochemical science to the characterization of these ordered materials. *CR Chim* 8:693–712
27. Walcarius A (2008) Electroanalytical Applications of Microporous Zeolites and Mesoporous (Organo)Silicas: Recent Trends. *Electroanalysis* 20:711–738
28. Walcarius A, Kuhn A (2008) Ordered porous thin films in electrochemical analysis. *Trends Anal Chem* 27:593–603
29. Walcarius A (2010) Template-directed porous electrodes in electroanalysis. *Anal Bioanal Chem* 396:261–272
30. Bagshaw SA, Prouzet E, Pinnavaia TJ (1995) Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science* 269:1242–1244
31. Tanev PT, Pinnavaia TJ (1996) Biomimetic Templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies. *Science* 271:1267–1269
32. Lu Y, Ganguli R, Drewien CA, Anderson MT, Brinker CJ, Gong W, Guo Y, Soyez H, Dunn B, Huang MH, Zink JI (1997) Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature* 389:364–368
33. Brinker CJ, Lu Y, Sellinger A, Fan H (1999) Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy. *Adv Mater* 11:579–585
34. Grosso D (2011) How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *J Mater Chem* 21:17033–17038
35. Grosso D, Cagnol F, Soler-Illia GJ de AA, Crepaldi EL, Amenitsch H, Brunet-Bruneau A, Bourgeois A, Sanchez C (2004) Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Adv. Funct. Mater.* 14:309–322
36. Laberty-Robert C, Kuemmel M, Allouche J, Boissière C, Nicole L, Grosso D, Sanchez C (2008) Sol-gel route to advanced nanoelectrode arrays (NEA) based on titania gold nanocomposites. *J Mater Chem* 18:1216–1221
37. Smarsly B, Fattakhova-Rohlfing D, Smarsly B, Fattakhova-Rohlfing D (2009) Evaporation-induced self-assembly for the preparation of porous metal oxide films. In: Mitzel DB (ed) *Solution Processing of Inorganic Materials*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, pp 283–312
38. Lytle JC, Stein A (2006) Recent progress in syntheses and applications of inverse opals and related macroporous materials prepared by colloidal crystal templating. *Annu Rev Nano Res* 1:1–79
39. Innocenzi P, Malfatti L, Soler-Illia GJAA (2011) Hierarchical mesoporous films: from self-assembly to porosity with different length scales. *Chem Mater* 23:2501–2509
40. Zhao B, Collinson MM (2010) Well-defined hierarchical templates for multimodal porous material fabrication. *Chem Mater* 22:4312–4319
41. Kanungo M, Deepa PN, Collinson MM (2004) Template-directed formation of hemispherical cavities of varying depth and diameter in a silicate matrix prepared by the sol-gel process. *Chem Mater* 16:5535–5541
42. Therese G, Kamath PV (2000) Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides. *Chem Mater* 12:1195–1204
43. Pauporté T, Goux A, Kahn-Harari A, de Tacconi N, Chenthamarakshan CR, Rajeshwar K, Lincot D (2003) Cathodic electrodeposition of mixed oxide thin films. *J Phys Chem Solids* 64:1737–1742
44. Shacham R, Avnir D, Mandler D (1999) Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces. *Adv Mater* 11:384–388
45. Sibottier E, Sayen S, Gaboriaud F, Walcarius A (2006) Factors affecting the preparation and properties of electrodeposited silica thin films functionalized with amine or thiol groups. *Langmuir* 22:8366–8373
46. Choi K-S, Lichtenegger HC, Stucky GD, McFarland EW (2002) Electrochemical synthesis of nanostructured ZnO films utilizing self-assembly of surfactant molecules at solid/liquid interfaces. *J Am Chem Soc* 124:12402–12403
47. Baeck S-H, Choi K-S, Jaramillo TF, Stucky GD, McFarland EW (2003) Enhancement of photocatalytic and electrochromic properties of electrochemically fabricated mesoporous WO<sub>3</sub> thin films. *Adv Mater* 15:1269–1273

48. Tan Y, Srinivasan S, Choi K-S (2005) Electrochemical deposition of mesoporous nickel hydroxide films from dilute surfactant solutions. *J Am Chem Soc* 127:3596–3604
49. Walcarius A, Sibottier E, Etienne M, Ghanbaja J (2007) Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films. *Nature Mater* 6:602–608
50. Goux A, Etienne M, Aubert E, Lecomte C, Ghanbaja J, Walcarius A (2009) Oriented mesoporous silica films obtained by electro-assisted self-assembly (EASA). *Chem Mater* 21:731–741
51. Etienne M, Sallard S, Schröder M, Guillemin Y, Mascotto S, Smarsly BM, Walcarius A (2010) Electrochemical generation of thin silica films with hierarchical porosity. *Chem Mater* 22:3426–3432
52. Guillemin Y, Etienne M, Sibottier E, Walcarius A (2011) Micro-scale controlled electrogeneration of patterned mesoporous silica thin films. *Chem Mater* 23:5313–5322
53. Liu L, Toledano R, Danieli T, Zhang J-Q, Hu J-M, Mandler D (2011) Electrochemically patterning sol-gel structures on conducting and insulating surfaces. *Chem Commun* 47:6909–6911
54. Nicole L, Boissière C, Grosso D, Quach A, Sanchez C (2005) Mesoporous hybrid organic-inorganic thin films. *J Mater Chem* 15:3598–3627
55. Vansant EF, Van der Voort P, Vrancken KC (1995) Characterisation and chemical modification of the silica surface. Elsevier, The Netherlands
56. Impens NRE, Van der Voort P, Vansant E (1999) Silylation of micro-, meso- and non-porous oxides: a review. *Microporous Mesoporous Mater* 28:217–232
57. Angelomé PC, Aldabe-Bilmes S, Calvo ME, Crepaldi EL, Grosso D, Sanchez C, Soler-Illia GJAA (2005) Hybrid non-silica mesoporous thin films. *New J Chem* 29:59–63
58. Angelomé PC, Soler-Illia GJAA (2005) *Chem Mater* 17:322–331
59. Martínez-Ferrero E, Franc G, Mazères S, Turrin C-O, Boissière C, Caminade A-M, Majoral J-P, Sanchez C (2008) Optical properties of hybrid dendritic-mesoporous titania nanocomposite films. *Chem Eur J* 14:7658–7669
60. Ide A, Drisko GL, Scales N, Luca V, Schiesser CH, Caruso RA (2011) Monitoring bisphosphonate surface functionalization and acid stability of hierarchically porous titanium zirconium oxides. *Langmuir* 27:12985–12995
61. Hong L-Y, Oh S-Y, Matsuda A, Lee C-S, Kim D-P (2011) Hydrophilic and mesoporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H system for fuel cell membrane applications. *Electrochim Acta* 56:3108–3114
62. Burkett SL, Sims SD, Mann S (1996) Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. *Chem Commun* 1367–1368
63. Macquarrie DJ (1996) Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM. *Chem Commun* 1961–1962
64. Cagnol F, Grosso D, Sanchez C (2004) A general one-pot process leading to highly functionalised ordered mesoporous silica films. *Chem Commun* 1742–1743
65. Lim MH, Stein A (1999) Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic-organic hybrid mesoporous materials. *Chem Mater* 11:3285–3295
66. Mercier L, Pinnavaia TJ (2000) Direct synthesis of hybrid organic-inorganic nanoporous silica by a neutral amine assembly route: structure-function control by stoichiometric incorporation of organosiloxane molecules. *Chem Mater* 12:188–196
67. Corriu RJP, Lancelle-Beltran E, Mehdi A, Reyé C, Brandès S, Guillard R (2002) Ordered mesoporous hybrid materials containing cobalt(ii) Schiff base complex. *J Mater Chem* 12:1355–1362
68. Etienne M, Goux A, Sibottier E, Walcarius A (2009) Oriented mesoporous organosilica films on electrode: a new class of nanomaterials for sensing. *J Nanosci Nanotechnol* 9:2398–2406
69. Asefa T, MacLachlan M, Coombs N, Ozin GA (1999) Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. *Nature* 402:867–871
70. Melde BJ, Holland BT, Blanford CF, Stein A (1999) Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks. *Chem Mater* 11:3302–3308
71. Inagaki S, Guan S, Fukushima Y, Ohsuna T, Terasaki O (1999) Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks. *J Am Chem Soc* 121:9611–9614
72. Shea KJ, Moreau J, Loy DA, Corriu RJP, Boury B (2004) Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineering nanostructured hybrid organic-inorganic materials. In: Gomez-Romero P, Sanchez C (eds) *Functional Hybrid Materials*. Wiley-VCH, Weinheim, pp 50–85
73. Hatton B, Landskron K, Whitnall W, Perovic D, Ozin GA (2005) Past, present, and future of periodic mesoporous organosilicas-the PMOs. *Acc Chem Res* 38:305–312
74. Fattakhova Rohlffing D, Rathouský J, Rohlffing Y, Bartels O, Wark M (2005) Functionalized mesoporous silica films as a matrix for anchoring electrochemically active guests. *Langmuir* 21:11320–11329
75. Sel O, Sallard S, Brezesinski T, Rathouský J, Dunphy DR, Collord A, Smarsly BM (2007) Periodically ordered meso- and macroporous SiO<sub>2</sub> thin films and their induced electrochemical activity as a function of pore hierarchy. *Adv Funct Mater* 17:3241–3250
76. Martínez-Ferrero E, Grosso D, Boissière C, Sanchez C, Oms O, Leclercq D, Vioux A, Miomandre F, Audebert P (2006) Electrochemical investigations into ferrocenylphosphonic acid functionalized mesostructured porous nanocrystalline titanium oxide films. *J Mater Chem* 16:3762–3767
77. Walcarius A (2001) Electroanalysis with pure, chemically modified and sol-gel-derived silica-based materials. *Electroanalysis* 13:701–718
78. Bae JH, Han J-H, Chung TD (2012) Electrochemistry at nanoporous interfaces: new opportunity for electrocatalysis. *Phys Chem Chem Phys* 14:448–463
79. Etienne M, Quach A, Grosso D, Nicole L, Sanchez C, Walcarius A (2007) Molecular transport into mesostructured silica thin films: electrochemical monitoring and comparison between p6 m, P63/mmc, and Pm3n structures. *Chem Mater* 19:844–856
80. Goux A, Ghanbaja J, Walcarius A (2009) Prussian Blue electro-deposition within an oriented mesoporous silica film: preliminary observations. *J Mater Sci* 44:6601–6607
81. Cox Ja, Wiaderek KM, Mehdi BL, Gudorf BP, Ranganathan D, Zamponi S, Berrettoni M (2011) Influence of silanization on voltammetry at electrodes modified with silica films of controlled porosity formed by electrochemically initiated sol-gel processing. *J Solid State Electrochem* 15:2409–2417
82. Fattakhova-Rohlffing D, Wark M, Rathouský J (2007) Ion-permeable pH-switchable mesoporous silica thin layers. *Chem Mater* 19:1640–1647
83. Fattakhova Rohlffing D, Wark M, Rathousky J (2007) Electrode layers for electrochemical applications based on functionalized mesoporous silica films. *Sens Actuators B* 126:78–81
84. Calvo A, Yameen B, Williams FJ, Azzaroni O, Soler-Illia GJAA (2009) Facile molecular design of hybrid functional assemblies with controllable transport properties: mesoporous films meet polyelectrolyte brushes. *Chem. Commun* 2553–2555
85. Brunen A, Diaz C, Pietrasanta LL, Yameen B, Ceolin M, Soler-Illia GJAA, Azzaroni O (2012) Proton and calcium-gated ionic mesochannels: phosphate-bearing polymer brushes hosted in mesoporous thin films as biomimetic interfacial architectures. *Langmuir* 28:3583–3592

86. Etienne M, Grosso D, Boissière C, Sanchez C, Walcarius A (2005) Electrochemical evidences of morphological transformation in ordered mesoporous titanium oxide thin films. *Chem Commun* 4566–4568
87. Dunphy DR, Atanassov P, Bunge SD, Chen Z, López GP, Boyle TJ, Brinker CJ (2004) Photoregulation of mass transport through a photoresponsive azobenzene-modified nanoporous membrane. *Nano Lett* 4:551–554
88. Brunsen A, Cui J, Ceolín M, del Campo A, Soler-Illia GJ a a, Azzaroni O (2012) Light-activated gating and permselectivity in interfacial architectures combining “caged” polymer brushes and mesoporous thin films. *Chem Commun* 48:1422–1424
89. Daiguji H, Hwang J, Takahashi A, Kataoka S, Endo A (2012) Ion transport in mesoporous silica SBA-16 thin films with 3D cubic structures. *Langmuir* 28:3671–3677
90. Song C, Villemure G (2001) Electrode modification with spin-coated films of mesoporous molecular sieve silicas. *Microporous Mesoporous Mater* 44–45:679–689
91. Massari AM, Gurney RW, Schwartz CP, Nguyen ST, Hupp JT (2004) Walljet Electrochemistry: quantifying molecular transport through metallopolymeric and zirconium phosphonate assembled porphyrin square thin films. *Langmuir* 20:4422–4429
92. Guillemain Y, Etienne M, Aubert E, Walcarius A (2010) Electrogeneration of highly methylated mesoporous silica thin films with vertically-aligned mesochannels and electrochemical monitoring of mass transport issues. *J Mater Chem* 20:6799–6807
93. Boissiere C, Grosso D, Lepoutre S, Nicole L, Bruneau AB, Sanchez C (2005) Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir* 21:12362–12371
94. Fontaine O, Laberty-Robert C, Sanchez C (2012) Sol–gel route to zirconia–Pt-nanoelectrode arrays 8 nm in radius: their geometrical impact in mass transport. *Langmuir* 28:3650–3657
95. Rue AE, Collinson MM (2012) Size and shape control of gold nanodeposits in an array of silica nanowells on a gold electrode. *Int J Electrochem* 2012:1–9
96. Amatore C, Savéant JM, Tessier D (1983) Charge transfer at partially blocked surfaces. *J Electroanal Chem* 147:39–51
97. Wei T-C, Hillhouse HW (2007) Mass transport and electrode accessibility through periodic self-assembled nanoporous silica thin films. *Langmuir* 23:5689–5699
98. Lefrou C (2007) A very easy kinetics determination for feedback curves with a microdisk SECM tip and rather rapid substrate reaction. *J Electroanal Chem* 601:94–100
99. Cannes C, Kanoufi F, Bard AJ (2002) Cyclic voltammetric and scanning electrochemical microscopic study of menadione permeability through a self-assembled monolayer on a gold electrode. *Langmuir* 18:8134–8141
100. Cornut R, Lefrou C (2008) Studying permeable films with scanning electrochemical microscopy (SECM): Quantitative determination of permeability parameter. *J Electroanal Chem* 623:197–203
101. Williams ME, Hupp JT (2001) Scanning electrochemical microscopy assessment of rates of molecular transport through mesoporous thin films of porphyrinic “molecular squares”. *J Phys Chem B* 105:8944–8950
102. Walcarius A, Mandler D, Cox JA, Collinson M, Lev O (2005) Exciting new directions in the intersection of functionalized sol–gel materials with electrochemistry. *J Mater Chem* 15:3663
103. Walcarius A, Bessière J (1999) Electrochemistry with mesoporous silica: selective mercury(II) binding. *Chem Mater* 11:3009–3011
104. Walcarius A, Despas C, Trens P, Hudson MJ, Bessière J (1998) Voltammetric in situ investigation of an MCM-41-modified carbon paste electrode - a new sensor. *J Electroanal Chem* 453:249–252
105. Sayen S, Etienne M, Bessière J, Walcarius A (2002) Tuning the sensitivity of electrodes modified with an organic–inorganic hybrid by tailoring the structure of the nanocomposite material. *Electroanalysis* 14:1521–1525
106. Walcarius A, Delacote C, Sayen S (2004) Electrochemical probing of mass transfer rates in mesoporous silica-based organic–inorganic hybrids. *Electrochim Acta* 49:3775–3783
107. Yantasee W, Deibler LA, Fryxell GE, Timchalk C, Lin Y (2005) Screen-printed electrodes modified with functionalized mesoporous silica for voltammetric analysis of toxic metal ions. *Electrochem Commun* 7:1170–1176
108. Goubert-Renaudin S, Moreau M, Despas C, Meyer M, Denat F, Lebeau B, Walcarius A (2009) Voltammetric detection of lead(II) using amide-cyclam- functionalized silica-modified carbon paste electrodes. *Electroanalysis* 21:1731–1742
109. Sánchez A, Morante-Zarcero S, Pérez-Quintanilla D, Sierra I, del Hierro I (2010) Development of screen-printed carbon electrodes modified with functionalized mesoporous silica nanoparticles: Application to voltammetric stripping determination of Pb(II) in non-pretreated natural waters. *Electrochim Acta* 55:6983–6990
110. Yantasee W, Lin Y, Hongsirikarn K, Fryxell GE, Addleman R, Timchalk C (2007) Electrochemical sensors for the detection of lead and other toxic heavy metals: the next generation of personal exposure biomonitors. *Environ Health Perspect* 115:1683–1690
111. Walcarius A, Mercier L (2010) Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. *J Mater Chem* 20:4478–4511
112. Etienne M, Cortot J, Walcarius A (2007) Preconcentration electroanalysis at surfactant-templated thiol-functionalized silica thin films. *Electroanalysis* 19:129–138
113. Walcarius A, Etienne M, Sayen S, Lebeau B (2003) Grafted silicas in electroanalysis: amorphous versus ordered mesoporous materials. *Electroanalysis* 15:414–421
114. Sanchez A, Walcarius A (2010) Surfactant-templated sol–gel silica thin films bearing 5-mercapto-1-methyl-tetrazole on carbon electrode for Hg(II) detection. *Electrochim Acta* 55:4201–4207
115. Yantasee W, Lin Y, Li X, Fryxell GE, Zemanian TS, Viswanathan VV (2003) Nanoengineered electrochemical sensor based on mesoporous silica thin-film functionalized with thiol-terminated monolayer. *Analyst* 128:899–904
116. Lenz J, Trieu V, Hempelmann R, Kuhn A (2011) Ordered macroporous ruthenium oxide electrodes for potentiometric and amperometric sensing applications. *Electroanalysis* 23:1186–1192
117. Miao W (2008) Electrogenerated chemiluminescence and its bio-related applications. *Chem Rev* 108:2506–2553
118. Fähnrich KA, Pravda M, Guilbault GG (2001) Recent applications of electrogenerated chemiluminescence in chemical analysis. *Talanta* 54:531–559
119. Hou K, Puzzo D, Helander MG, Lo SS, Bonifacio LD, Wang W, Lu ZH, Scholes GD, Ozin GA (2009) Dye-anchored mesoporous antimony-doped tin oxide electrochemiluminescence cell. *Adv Mater* 21:2492–2496
120. Chen Z, Jiang Y, Dunphy DR, Adams DP, Hodges C, Liu N, Zhang N, Xomeritakis G, Jin X, Aluru NR, Gaik SJ, Hillhouse HW, Brinker CJ (2010) DNA translocation through an array of kinked nanopores. *Nature Mater* 9:667–675
121. Hudson S, Cooney J, Magner E (2008) Proteins in mesoporous silicates. *Angew Chem Int Ed* 47:8582–8594



122. Diaz JF, Balkus KJ (1996) Enzyme immobilization in MCM-41 molecular sieve. *J Mol Catal B* 2:115–126
123. Renault C, Balland V, Martinez-Ferrero E, Nicole L, Sanchez C, Limoges B (2009) Highly ordered transparent mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films: an attractive matrix for efficient immobilization and spectroelectrochemical characterization of cytochrome c. *Chem Commun* 7494–7496
124. Frasca S, von Graberg T, J-ju F, Thomas A, Smarsly BM, Weidinger IM, Scheller FW, Hildebrandt P, Wollenberger U (2010) Mesoporous indium tin oxide as a novel platform for bioelectronics. *ChemCatChem* 2:839–845
125. Frasca S, Richter C, von Graberg T, Smarsly BM, Wollenberger U (2011) Electrochemical switchable protein-based optical device. *Eng Life Sci* 11:554–558
126. Kwan P, Schmitt D, Volosin AM, McIntosh CL, Seo D-K, Jones AK (2011) Spectroelectrochemistry of cytochrome c and azurin immobilized in nanoporous antimony-doped tin oxide. *Chem Commun* 47:12367–12369
127. Kuemmel M, Allouche J, Nicole L, Boissière C, Laberty C, Amenitsch H, Sanchez C, Grosso D (2007) A chemical solution deposition route to nanopatterned inorganic material surfaces. *Chem Mater* 19:3717–3725



---

# Résumé

Grâce à un mécanisme coopératif d'auto-assemblage électro-assisté ("Electro-Assisted Self-Assembly" : EASA), l'électrogénération de couches minces sol-gel à partir d'un sol constitué d'alcoxysilanes et d'un tensioactif cationique (bromure de cétyltriméthylammonium : CTAB) permet l'accès à des films mésostructurés présentant des mésopores orientés perpendiculairement au support. Des films mésostructurés à base de silice méthylée présentant une porosité organisée et "verticalement" orientée ont été électrogénérés en réalisant la co-condensation en une étape d'un alcoxysilane et d'un organo-alcoxysilane en présence de CTAB. Une étude des transferts de matière au sein de ces couches minces démontre que leur perméabilité peut être modulée par la teneur en groupements  $-CH_3$ . Le procédé EASA a ensuite été étendu à l'utilisation de sols principalement aqueux. Ceci permet l'accès à de nouvelles structures, au contrôle de l'orientation du réseau poreux et à la possibilité de moduler la morphologie du matériau déposé en faisant varier les contre-anions associés aux édifices micellaires. Différentes stratégies de synthèse visant à augmenter la porosité de films électrogénérés ont été évaluées (utilisation d'agents gonflants et d'un copolymère triblocs). Des résultats probants concernant l'électrogénération de couches minces à porosité hiérarchisée (interconnexion de mésopores et de macropores) sont aussi présentés. Enfin, la dernière partie s'attache à étendre le concept EASA à l'échelle locale (micrométrique) par l'utilisation d'un microscope électrochimique à balayage en tant que moyen de synthèse, ceci ouvrant la voie à l'électromicrolithographie sol-gel.

## Mots-clés :

procédé sol-gel, gel de silice, dépôt électrolytique, matériaux nanostructurés, surfactants



---

# Abstract

Thanks to an Electro-Assisted Self-Assembly (EASA) cooperative process, the sol-gel electrogeneration of silica thin films from sols containing alkoxy silanes and cationic surfactant molecules (cetyltrimethylammonium : CTAB) allows to obtain mesostructured films exhibiting mesopore channels orthogonal to the substrate. Organized methylated silica thin films with "vertically"-aligned mesopores were electrogenerated by performing a one-step co-condensation between alkoxy silanes and organo-alkoxy silanes in the presence of CTAB. Monitoring mass transport issues inside these thin layers demonstrates that their permeability can be modulated by the  $-CH_3$  moieties ratio. The EASA process was then extended to the use of mainly aqueous sols. This permits the electrogeneration of new structures, the control of the porous network orientation and a modulation of the deposited material morphology by changing the  $CTA^+$  counter-anion. Various synthesis strategies aiming at increasing the porosity of electrogenerated films were evaluated (use of swelling agents and a triblock copolymer). Some convincing results dealing with the electrogeneration of silica films exhibiting a hierarchical porosity (combination of mesopores with macropores) are also presented. Finally, the last part of this work demonstrates how the EASA process can be applied at the local scale (micrometric) by using a scanning electrochemical microscope as a synthesis tool, thus opening the way to the sol-gel electromicrolithography.

**Keywords :**

sol-gel process, silica gel, electrolytic deposition, nanostructured materials, surfactants





L'électrogénération de couches minces sol-gel à partir d'un sol constitué d'alcoxy-silanes et d'un tensioactif cationique (bromure de cetyltriméthylammonium : CTAB) permet l'accès à des films mésostructurés présentant des mésopores orientés perpendiculairement au support, par le biais d'un mécanisme coopératif d'auto-assemblage électro-assisté ("Electro-Assisted Self-Assembly" : EASA). Ce travail concerne divers développements et extensions de cette méthode de synthèse, et s'inscrit à l'interface entre le domaine des matériaux sol-gel mésostructurés et l'électrochimie analytique.

Des films mésostructurés à base de silice méthylée présentant une porosité "verticalement" orientée et hautement organisée ont été électrogénérés en réalisant la co-condensation en une étape d'un alcoxy-silane et d'un organo-alcoxy-silane en présence de CTAB. Une étude approfondie des transferts de matière au sein de ces couches minces démontre que la teneur en groupements  $-CH_3$  modifie la réactivité de la surface des pores et influence considérablement les processus de transfert de matière au sein de ces systèmes.

Les sols classiques à base de solutions hydro-alcooliques ne permettent pas d'utiliser des agents gonflants et/ou des copolymères triblocs. Une étude sur l'extension du procédé EASA à des sols principalement aqueux est donc proposée. Les sols ainsi développés ouvrent l'accès à l'électrogénération de nouvelles structures (mésopores alignés parallèlement au substrat...) et à la possibilité de moduler la morphologie du matériau déposé en faisant varier les contre-anions associés aux édifices micellaires.

Le quatrième volet de cette thèse évalue différentes stratégies de synthèse visant à augmenter la porosité de films obtenus par l'approche EASA. L'utilisation de différents tensioactifs cationiques, d'agents gonflants et d'un copolymère triblocs est ainsi abordée. De plus, des résultats probants concernant l'électrogénération de couches minces à porosité hiérarchisée (interconnexion de mésopores et de macropores) sont aussi présentés.

Enfin, la dernière partie vise à étendre le concept d'auto-assemblage électro-assisté à l'échelle micrométrique par l'utilisation d'un microscope électrochimique à balayage en tant que moyen de synthèse, ceci ouvrant la voie à la microlithographie sol-gel par électrogénération localisée.

**Mots-clés :**

électrogénération, sol-gel, films, particules, silice mésostructurée, matériaux hybrides organo-minéraux, groupements méthyle, sols aqueux, Hofmeister, anions, tensioactifs, micelles, agents gonflants, polymères, porosité hiérarchique, macropores, mésopores, microscopie électrochimique à balayage, électrogénération localisée, micrométrique