

## Résumé étendu en français

### Synthèse électrochimique de nanoréseaux métalliques et polymériques au travers de films minces de silice mésoporeuse à canaux verticalement orientés

*Wahid ULLAH* (doctorat)

Directeur de thèse  
*Dr. Alain WALCARIUS*

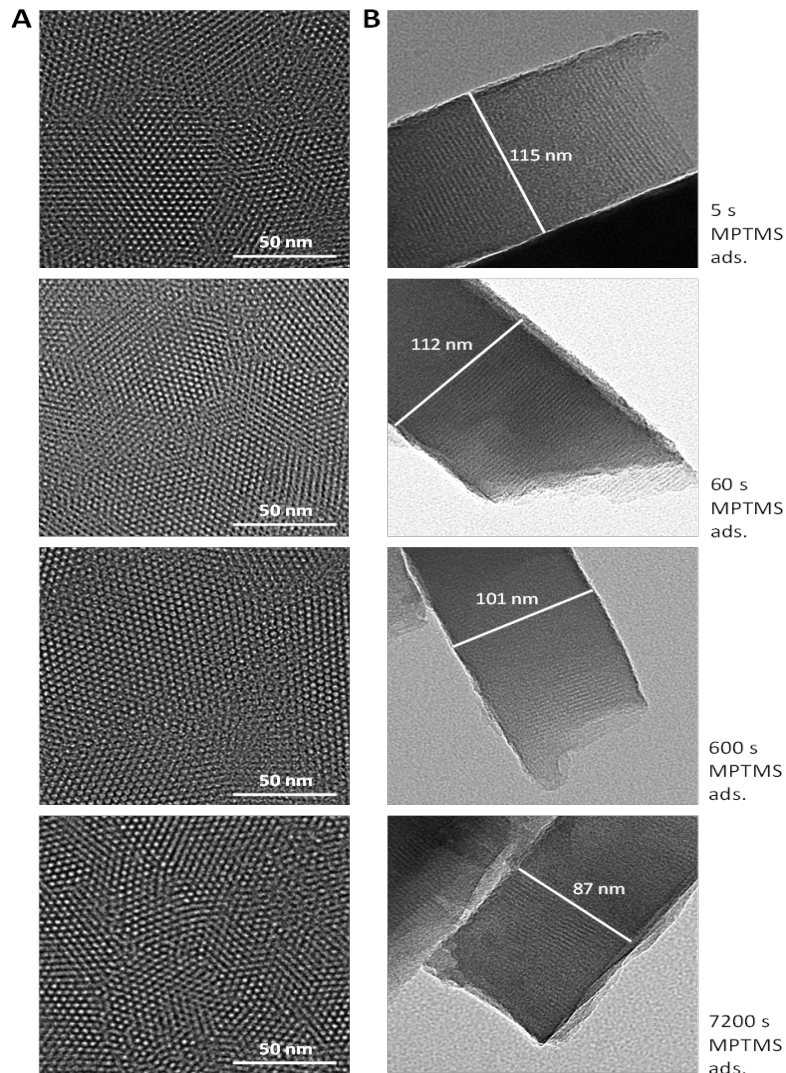
Le projet a été conçu à l'origine pour décorer des substrats conducteurs avec des nanoréseaux métalliques et organiques/polymères de faible dimension en utilisant une membrane de silice nanoporeuse orientée verticalement (synthétisée par auto-assemblage assisté électrochimiquement (EASA)) comme moule rigide couplé à des processus d'électrodépôt. L'EASA est une méthode bien établie, développée dans notre groupe, pour la préparation de films minces de silice mésoporeuse de diamètre étroit (2-3 nm, selon la taille du tensioactif agissant comme agent directeur de structure, par exemple le bromure de cétyle- ou d'octadécyltriméthylammonium (CTAB) ou (ODAB)) présentant une orientation verticale avantageuse des canaux mésoporeux par rapport à la surface d'électrode sous-jacente. Une telle configuration de la membrane est bien adaptée pour faciliter les réactions de transfert de charge induites par électrochimie au travers des canaux poreux orientés, ainsi que les transferts de matière entre la solution électrolytique et le substrat sous-jacent (l'électrode).

Un défi important qui restait à relever est la formation de films minces de silice mésoporeuse sans défaut et bien adhérents sur des substrats métalliques purs tels que l'or (Au). Bien que les films de silice mésoporeuse générés par EASA présentent une bonne adhérence aux électrodes à base d'oxyde, par exemple l'oxyde mixte d'indium et d'étain (ITO) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), en raison de leurs groupements hydroxyde de surface susceptibles de se condenser avec les précurseurs de silice et ainsi permettre une liaison de covalence avec les films de silice. Pour résoudre ce problème et générer des films de silice adhérents sur une électrode d'or, il est nécessaire de prétraiter la surface avec des groupes fonctionnels pour faciliter la liaison entre le film de silice et la surface de l'électrode. Dans la première partie de cette thèse, nous avons utilisé une monocouche auto-assemblée (SAM, *self-assembled monolayer*) de (3-mercaptopropyle) triméthoxysilane (MPTMPS) comme « colle » moléculaire, pour attacher les films de silice mésoporeuse à la surface sous-jacente Au. Grâce à la fonction thiol, qui établit une liaison covalente avec la surface de l'or, ses groupements alcoxysilane se condensent avec les matériaux

à base de silice. Les films minces de silice mésoporeuse générés sur les électrodes d'or en l'absence de MPTMS, se sont révélés être non adhérents, comme nous l'avons confirmé par des analyses de surface par en microscopie électronique à balayage associée à une microsonde. Ces observations ont été confirmées par des expériences de voltampérométrie cyclique en utilisant des sondes redox en solution,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  et ferrocènediméthanol ( $\text{Fe}(\text{MeOH})_2$ ), donnant lieu à des courants significatifs indiquant qu'une partie importante de l'électrode est restée non couverte malgré le dépôt du film de silice à la surface de l'électrode. Au contraire, les films de silice mésoporeuse générés sur les surfaces d'or traitées par le MPTMS ont montré une couverture complète de la surface par le dépôt silicique mésoporeux (confirmé par des analyses microscopiques et spectroscopiques). Ces expériences prouvent la formation des films de silice à la surface de l'or ; néanmoins, il faut également penser à l'impact possible des SAMs sur la croissance et la morphologie de ces films. Avant d'étudier cet aspect, nous avons tout d'abord vérifié comment les SAMs adsorbées à la surface des électrodes d'or, pour des temps d'adsorption croissants (5s, 60s, 600s, et 7200s) étaient susceptibles d'influencer la réponse électrochimique de différentes sondes redox ( $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ). Il s'est avéré que les processus de transport de matière à travers les couches de MPTMS et les réactions de transfert de charge s'en trouvent contraints et ce d'autant plus que le temps d'adsorption du MPTMS est long ; ceci indique que la quantité de molécules d' MPTMS adsorbées a augmenté avec le temps, contribuant donc à diminuer l'intensité des signaux voltampérométriques des espèces redox. Les électrodes d'or ainsi modifiées par des couches de MPTMS pré-adsorbées (0s, 5s, 60s, 600s, 7200s) ont ensuite été recouvertes par des films minces de silice mésoporeuse. Ces électrodes modifiées ont été à nouveau caractérisées par voltampérométrie cyclique dans des solutions de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  et  $\text{Fe}(\text{MeOH})_2$ , respectivement avant et après extraction du tensioactif (CTA+) des canaux de la silice (pour en libérer la porosité). Avant l'élimination du tensioactif, les films de silice générés sur des surfaces d'or traitées par MPTMS à temps trop court (5s) ou très long (7200s) ne permettent pas de bloquer l'électrochimie du  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  alors qu'une réponse négligeable du courant a été démontrée pour les films de silice générés avec des surfaces d'or traitées par MPTMS pendant 60s et 600s, confirmant un recouvrement optimal dans ce cas. Après l'élimination du tensioactif, les intensités des signaux voltampérométrique ont été restaurées de manière significative pour les deux derniers types d'électrodes recouvertes de films de silice. Ces observations ont été vérifiées avec la sonde redox  $\text{Fe}(\text{MeOH})_2$ , la seule qui permette une distinction non ambiguë entre les films de silice déposés

sur Au traités au MPTMS 60s et 600s et ceux modifiés par des SAMs de 5s et 7200s. En conclusion, les films de silice générés avec un traitement MPTMS de durée intermédiaire (60 s ou 600 s) permettent une bonne adhésion à la surface de l'électrode ainsi qu'un recouvrement total de la surface, reste à vérifier que l'orientation des canaux mésoporeux est bien préservée.

C'est ce que l'on a vérifié par microscopie électronique à transmission (MET). Les films obtenus sur diverses surfaces d'or traitées au MPTMS présentent une géométrie hexagonale compacte de canaux mésoporeux orientés perpendiculairement au substrat sous-jacent (Figure 1).

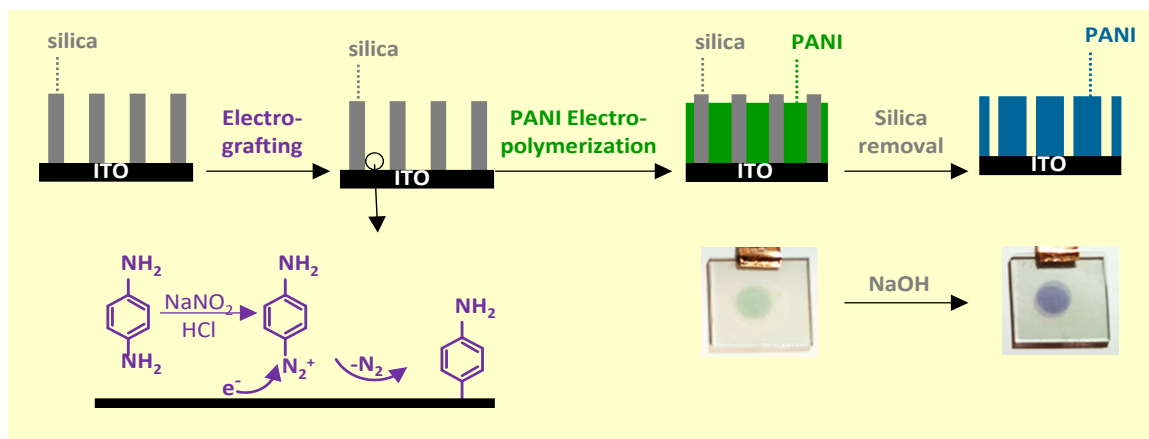


**Figure 1.** Micrographies MET de films de silice mésoporeuse générés sur des électrodes Au traitées avec du MPTMS pendant 5, 60, 600 et 7200 s (de haut en bas) : (A) vues de dessus et (B) coupes transversales.

Cependant, de petits défauts ont été observés dans le film déposé à la surface d'or traitée au MPTMS pendant 7200s. Bien que l'épaisseur du film pour un échantillon donné était uniforme sur l'ensemble de la surface de l'électrode, des variations d'épaisseur ont été observées en fonction du temps de traitement par le MPTMS (diminution de 115 à 87 nm pour des SAMs de MPTMS adsorbés de 5 à 7200s). Ce comportement s'explique par une épaisseur croissante de la couche de MPTMS ralentissant le processus EASA par limitation des transferts de masse et de charge. On a conclu que la couche de MPTMS ne change pas la géométrie des films de silice mésoporeuse générés par l'EASA, mais qu'elle a un certain effet sur l'épaisseur du film et sur certains défauts lorsque le film est déposé sur une couche de MPTMS plus épaisse à la surface de l'électrode d'Au.

Nous avons ensuite étudié la formation d'une monocouche de cuivre (Cu) par dépôt sous-potentiel (UPD, *underpotential deposition*), une technique qui permet d'effectuer un dépôt métallique sur électrode à des potentiels plus positifs (moins cathodiques) que le potentiel d'équilibre. Nous avons étudié l'électro-dépôt sous-potentiel de cuivre (Cu UPD) au travers d'une membrane de silice mésoporeuse déposée sur électrode d'or prétraitée par du MPTMS. A partir des courbes de voltampérométrie cyclique, il a été observé que la présence d'une couche de MPTMS entrave de manière significative la réaction de Cu UPD et qu'elle est encore plus lente lorsque l'électrode est modifiée avec des films de silice mésoporeuse. Pour déterminer précisément la quantité de matière correspondant à une monocouche ou une fraction de monocouche de Cu déposée au travers des canaux mésoporeux de silice, le Cu a été réduit par étapes pendant des temps croissants (5-100 s) à un potentiel constant (0,0 V) et chacune de ces étapes a été suivie des analyses par redissolution anodique (en mode voltampérométrie à balayage linéaire). Les charges calculées à partir des étapes de redissolution anodique indiquent que le processus de Cu UPD ne se s'effectue pas uniquement au fond des canaux mésoporeux mais aussi à l'interface entre la silice et le substrat Au (où se situe la SAM de MPTMS). Ceci démontre que la couche de MPTMS n'est pas assez dense pour empêcher la pénétration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans cette interface entre les parois de silice et l'électrode d'or. Un comportement similaire a été observé pour le dépôt de plomb (Pb UPD) au travers de ces mêmes films minces de silice mésoporeuse électrogénérés par EASA sur électrode d'or traitée par le MPTMS.

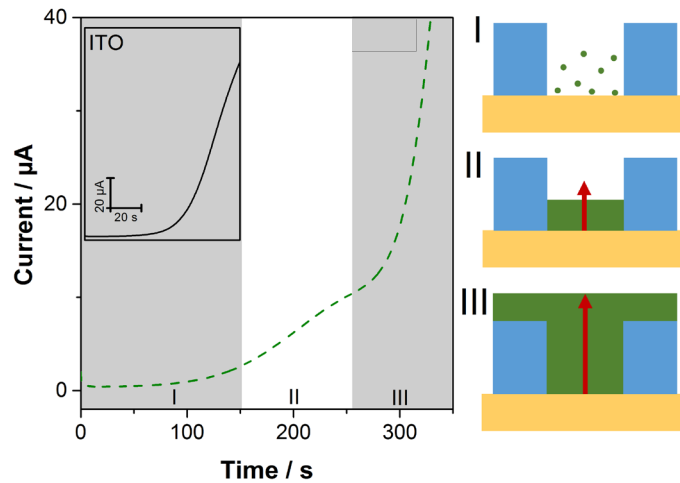
Dans la deuxième partie de la thèse, nous nous sommes attaqués à la génération de réseaux de nanofils de polyaniline (PANI) sur électrodes d'ITO. Nous savions déjà que cela était possible par électropolymérisation potentiostatique ou potentiodynamique de l'aniline au travers de films minces de silice mésoporeuse orientés verticalement, mais il restait à pouvoir proposer une stratégie conduisant à les attacher de manière covalente à la surface de l'électrode pour pouvoir les exploiter pleinement après dissolution du moule de silice. La stratégie que nous avons proposée pour pallier à cette limitation implique deux étapes : tout d'abord, des groupements organiques de type phénylamine (entités chimiquement apparentées à l'aniline) sont greffés électrochimiquement sur ITO au fond des canaux mésoporeux et, dans un deuxième temps, les réseaux de nanofils de PANI sont formés par électropolymérisation de l'aniline en mode potentiostatique (comme illustré à la Figure 2).



**Figure 2.** Illustration schématique de la génération de réseaux de nanofils de PANI au travers des films minces de silice mésoporeuse orientés verticalement sur électrode d'ITO après électro-greffage par réduction d'un sel de diazonium porteur de phénylamine.

L'électrogreffage a été réalisé *in situ* dans une solution contenant un sel de monodiazonium de phénylamine, qui a été généré en mélangeant de la *p*-phénylènediamine avec une concentration équivalente de nitrite de sodium dans une solution d'acide chlorhydrique. L'efficacité du greffage électrochimique a été confirmée par une caractérisation électrochimique des groupements phénylamine fixés en milieu acide sulfurique, complétée par des analyses par spectroscopie des photoélectrons X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*). L'électropolymérisation du PANI a ensuite été réalisée dans une solution acide d'aniline à un potentiel constant (+0,85 V). Les

différentes étapes de la polymérisation de l'aniline à l'intérieur des films minces de silice sont aisément mises en évidence par l'enregistrement du courant en fonction du temps, faisant apparaître trois étapes distinctes : une période d'induction (nucléation) à faible courant, suivie du remplissage des canaux mésoporeux par le PANI électrogénéré se traduisant par une augmentation de l'intensité pour atteindre un courant-plateau, et la croissance de PANI dans les trois dimensions de l'espace à l'extérieur du film de silice donnant lieu à une forte augmentation du courant (comme indiqué sur la Figure 3). Ce comportement est différent de celui observé à une électrode d'ITO nue qui ne montre que les étapes de nucléation et de croissance rapide d'un film 3D de PANI. Par conséquent, ce mode potentiostatique d'électropolymérisation permet de contrôler la croissance des réseaux de nanofils de PANI à l'intérieur des canaux mésoporeux en contrôlant le temps d'électropolymérisation.



**Figure 3.** Electropolymerisation potentiostatique de PANI (courbe courant–temps) à une électrode d'ITO recouverte d'un film de silice mésoporeuse, montrant les trois étapes du processus: (I) la période d'induction et de nucléation; (II) la formation de fils de PANI dans les canaux mésoporeux; (III) la croissance en 3D du PANI hors du film de silice. Insert: Electropolymerisation à une électrode nue d'ITO. La solution de polymérisation était constituée de 0.1 M aniline dans 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et le potentiel était +0.85 V.

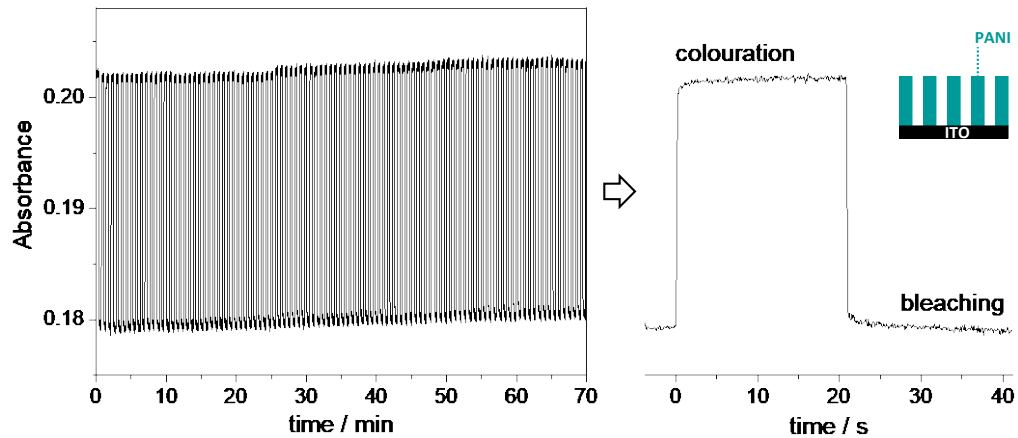
Cependant, il a été observé que l'électropolymérisation était beaucoup plus rapide lorsque le fond des canaux mésoporeux avait été au préalable modifié par électrogreffage du précurseur d'aniline. Nous avons également démontré que les nanofils PANI, générés sur des surfaces pré-greffées,

restent bien attachées à la surface de l'électrode lors de la dissolution du gabarit de silice (avec du NaOH 1 M pendant 10 minutes), alors que ceux qui avaient été électropolymérisés sans étape de pré-greffage sont perdus en solution, démontrant de ce fait l'intérêt de l'électrogreffage pour stabiliser les nanofils à la surface de l'électrode par liaison de covalence.

L'électropolymérisation des réseaux de nanofils de PANI a ensuite été réalisée avec deux films de silice de porosité distincte (diamètres de pores respectivement de 2 et 2,9 nm, générés en présence de tensioactifs à différente longueur de chaîne alkyle, respectivement le CTAB (C<sub>16</sub>) et l'ODAB (C<sub>18</sub>)). Dans les deux cas, les variations transitoires de courant au fil du temps ont indiqué un mécanisme similaire pour l'électropolymérisation du PANI, mais avec des intensités de courant plus élevées pour les films à plus grand diamètre de pores, indiquant une quantité relativement plus importante de PANI formé. Les deux types nanofils de PANI au sein de ces silices mésoporeuses à diamètre de pores variable ont donné lieu à des réponses voltampérométriques bien définies, évidemment avec des intensités de courant plus grandes pour les nanofilaments de plus grand diamètre, et ceci à la fois avant et après dissolution du moule de silice. Ceci démontre que le PANI était électrochimiquement accessible dans les deux cas, mais des courants significativement plus intenses ont été observés après avoir enlevé le gabarit de silice, en raison d'une plus grande exposition du polymère à la solution électrolytique.

Nous avons finalement exploité la réponse électrochimique rapide de ces nanofils de PANI pour une application dans le domaine de l'électrochromisme (le changement de couleur induit par électrochimie). Des spectres UV-visible ont été enregistrés *in situ* au cours de l'interconversion entre les formes oxydée (éméraldine) et réduite (leucoéméraldine) du PANI, obtenues lors de l'application de sauts de potentiel constant entre -0,2 et +0,3 V correspondant respectivement à l'oxydation et à la réduction du PANI en milieu 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La variation des bandes d'absorption, lors de l'application des potentiels, a révélé une conversion rapide des matériaux PANI d'un état redox à un autre, induisant de ce fait un changement de couleur du polymère. De même, les données spectroélectrochimiques correspondant à la variation du contraste optique enregistré à 750 nm pour l'interconversion successive du système éméraldine/leucoéméraldine ont révélé un temps de réponse ultra-rapide (0,1 s pour une coloration et un blanchiment réversible à 95% de la variation maximale de l'absorbance) et une excellente stabilité de cycle (100% du contraste optique maintenu après 200 cycles entre -0,2 et +0,3) pour les réseaux de nanofilaments de PANI

après dissolution du moule de silice (Figure 4). Pour le film composite PANI-silice mésoporeuse, le temps de réponse est nettement moins bon en raison du confinement du polymère dans la mésostructure silicique.



**Figure 4.** Stabilité de cyclage at 750 nm (200 cycles aux potentiels de commutation de -0,2 V et +0,3 V; 20 s chacun) pour des nanofilaments de PANI générés par 120 s d'électropolymerisation au travers d'un fil de silice mesoporeuse (2.0 nm de diamètre de pores) su électrode d'ITO (à droite, un cycle agrandi).

Dans une troisième partie, beaucoup plus préliminaire, nous avons effectué un co-dépôt électrochimique de Co et de Pt sur une électrode ITO nue et une électrode ITO recouverte d'un film de silice, avec l'idée de pouvoir produire des films continus ou des nanofilaments de CoPt et de vérifier si la morphologie de ces dépôts induisait des modifications de propriétés magnétiques ou électrocatalytiques. L'analyse de surface par microsonde et la caractérisation par XPS ont confirmé la présence de Co et de Pt dans le matériau déposé. L'analyse XPS révèle que le Co est présent sous la forme d'oxyde mixte (probablement du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à la surface des dépôts de CoPt) tandis que la nature du Pt déposé est métallique. Cependant, la dissolution irréversible du Co lors d'un traitement électrochimique (en milieu acide) indique que la majeure partie du Co devrait être métallique (car impossibilité d'oxyder  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans la fenêtre de potentiel analysée). Des expériences complémentaires sont nécessaires pour vérifier la validité de ces premières observations.