



HAL
open science

Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels

Sébastien Sallard

► **To cite this version:**

Sébastien Sallard. Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels. Autre. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2004. Français. NNT : . tel-00133730

HAL Id: tel-00133730

<https://theses.hal.science/tel-00133730>

Submitted on 27 Feb 2007

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.

Thèse de doctorat
de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan

Présentée par

Monsieur Sébastien Sallard

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan

Domaine :

Sciences physiques, option chimie

**Etudes électrochimiques des cinétiques de
polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels.**

Thèse présentée et soutenue à Cachan, le 23/11/04, devant le jury composé de :

Mr André Vioux	<i>Professeur, Université Montpellier II</i>	Président
Mr Clément Sanchez	<i>Directeur de recherche, Université Paris 6</i>	Rapporteur
Mr Fabien Miomandre	<i>Maître de Conférences, ENS-Cachan</i>	
Mr Pierre Audebert	<i>Professeur, ENS-Cachan</i>	
Mr Philippe Hapiot	<i>Directeur de recherche, Université Rennes I</i>	Rapporteur
Mr Saïd Sadki	<i>Professeur, Université Grenoble I</i>	

Laboratoire de Photophysique Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires
ENS-Cachan/CNRS/UMR 8531
61, avenue du Président Wilson
94 235 Cachan cedex



Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de Photophysique Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (CNRS/UMR-8531) sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur Pierre Audebert. Je le remercie pour son encadrement et pour les échanges scientifiques que nous avons eus.

Mon co-encadrant pour cette thèse fut Monsieur le Professeur Saïd Sadki, je le remercie tout particulièrement pour sa constante disponibilité, ses conseils et sa complicité.

Je suis reconnaissant envers Monsieur Fabien Miomandre, Maître de Conférences, son aide fut très constructive sur les électrodes modifiées et l'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire.

Monsieur Clément Sanchez, Directeur de Recherche, à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) me fait honneur en acceptant d'être rapporteur de ce travail. Son aide dans le domaine des sol-gels fut très précieuse et je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur Philippe Hapiot, Directeur de Recherche, à l'Université Rennes 1 a accepté de juger mon travail de thèse et je l'en remercie. Je lui témoigne toute ma gratitude pour sa gentillesse, son accueil chaleureux et ses conseils lors de mes deux séjours au sein de son équipe à Rennes.

Je suis honoré de la présence de Monsieur le Professeur André Vioux pour sa participation à ce jury.

Je témoigne ma gratitude envers Messieurs Cédric Boissière, Chargé de Recherche et Jean-François Bergamini, Ingénieur d'Etude, pour leur aide lors de mes nombreuses sollicitations.

Qu'il me soit permis de remercier toutes les personnes qui m'ont apporté aide et soutien dans mes travaux de recherche et d'enseignement. Je pense à tous les membres du PPSM et du département de chimie de l'ENS-Cachan. Je tiens particulièrement à nommer Madame Marie-Claude Vernière, Assistante Ingénieur, et Monsieur Gilles Clavier, Chargé de Recherche, pour leurs conseils, leur aide et leur patience (qui furent mises à rude épreuve), et Monsieur Jean-Pierre Lefèvre, Ingénieur CNAM, pour son art de ciseler le téflon[®].

Une dernière pensée pour ma famille et les êtres qui me sont chers en reconnaissance de leur affection et de leur soutien.

Glossaire des abréviations et des symboles :

Acac :	acétylacétone
AFM :	microscopie de force atomique
Bu :	groupement butyl
D :	coefficient moyen de diffusion
DEDMS :	diéthoxyméthylsilane
d_f :	dimension fractale
DMAP :	diméthylaminopyridine
DMF :	diméthylformaldéhyde
DMSO :	diméthylsulfoxyde
d_s :	dimension spectrale
D_0 :	coefficient de diffusion moyen à $t = 0$
E_N :	électronégativité
Et :	groupement éthyl
EXAFS :	structure fine étendue d'adsorption de rayons X
Fc :	ferrocène
Fc^+ :	ferricinium
FPA :	acide ferrocénylphosphonique
FT-IR :	infra rouge à transformée de Fourier
M :	atome métallique ou de silicium
Me :	groupement méthyl
MTEOS :	méthyltriéthoxysilane
MTMOS :	méthyltriméthoxysilane
N :	nombre maximum de coordination d'un atome M dans un oxyde

OAc :	groupement acétate
OTs :	groupement tosyle
Ph :	groupement phényl
PPA :	acide phénylphosphonique
Pr :	groupement propyl
r :	rayon ionique
R :	groupement organique
RMN :	résonance magnétique nucléaire
RMN-MAS :	résonance magnétique nucléaire à angle magique
RX :	rayon X
SAXS :	absorption des rayons X aux petits angles.
SN :	substitution nucléophile
TEOS :	tétraéthoxysilane
TEM :	transmission électronique microscopique
THF :	tétrahydrofurane
TGA :	analyse thermique gravimétrique
t_{gel} :	temps de gel
TMOS :	tétraméthoxysilane
UME :	ultra microélectrode
XANES :	structure par rayons X au seuil d'adsorption
z :	état d'oxydation d'un atome M
$\delta(X)$:	charge partielle de la molécule ou atome X.

Introduction générale	p.1
Chapitre I : Etat de l'art des sol-gels et de l'électrochimie:	p.7
I.1. Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel :	p.7
I.1.1. L'hydrolyse.	p.7
I.1.2. L'effet du catalyseur.	p.8
I.1.3. La polymérisation :	p.11
I.1.3.1. La polycondensation :	p.11
I.1.3.1.1. L'alcoxolation.	p.11
I.1.3.1.2. L'oxolation.	p.12
I.1.3.2. La polymérisation par coordination :	p.13
I.1.3.2.1. L'alcoolation.	p.13
I.1.3.2.2. L'olation.	p.14
I.1.4. Les réactions inverses.	p.14
I.1.5. Influence respective des différents paramètres.	p.15
I.2. Paramètres influençant les propriétés des réactants (précurseurs et dérivés) et la structure des polymères formés :	p.15
I.2.1. La nature du centre métallique.	p.15
I.2.2. Influence des substituants alcoxy :	p.16
I.2.2.1. Précurseurs $M(OR)_n$.	p.16
I.2.2.2. Précurseurs modifiés.	p.16
I.2.3. Structure des précurseurs alcoxydes des métaux de transition :	p.17
I.2.3.1. Le propoxyde de zirconium.	p.18
I.2.3.2. Le propoxyde de titane.	p.19
I.2.4. Effets du solvant.	p.20
I.2.5. Le taux d'hydrolyse.	p.21
I.2.6. Modification chimique des alcoxydes métalliques :	p.22
I.2.6.1. L'acide acétique.	p.23
I.2.6.2. L'acétylacétone (2,4 pentadione).	p.24
I.2.6.3. Le taux de complexation.	p.27
I.3. Principaux états du système lors de la transition sol-gel :	p.28
I.4. Croissance des sols, gélification et vieillissement des gels :	p.31
I.4.1. Modèles de croissance :	p.31
I.4.1.1. Modèle d'équilibre.	p.31
I.4.1.2. Modèles par agrégation :	p.32
I.4.1.2.1. Les modèles monomère-cluster.	p.32
I.4.1.2.2. Le modèle cluster-cluster.	p.34
I.4.2. La gélification.	p.34
I.4.3. Vieillissement du gel.	p.35
I.5. Structures formées :	p.36

I.5.1. Gels de silice obtenus par catalyse basique.	p.36
I.5.2. Gels de silice obtenus par catalyse acide.	p.36
I.5.3. Les matériaux hybrides :	p.37
I.5.3.1. Les ormosils.	p.37
I.5.3.2. Les hybrides titanés phosphonates.	p.38
I.6. Electrochimie dans les sol-gels :	p.40
I.6.1. Introduction à l'électrochimie :	p.41
I.6.1.1. Appareillage.	p.41
I.6.1.2. La voltampérométrie cyclique.	p.43
I.6.1.3. La chronoampérométrie.	p.44
I.6.1.4. Les ultra-micro-électrodes (UMEs).	p.46
I.6.2. Principe de la sonde électrochimique.	p.48
I.6.3. Electrodes modifiées.	p.51
I.6.4 Propriétés électrochimiques des fractales.	p.52
I.7. Conclusion :	p.55
Chapitre II : Synthèses des sondes redox :	p.62
II.1. Synthèse de la sonde ferrocène-trialcoxysilane :	p.62
II.1.1. Première voie de synthèse :	p.62
II.1.1.1. Produits.	p.62
II.1.1.2. Protocole expérimental :	p.64
II.1.1.2.1. Synthèse du 6-bromopropa-1-one-1-ferrocène.	p.64
II.1.1.2.2. Synthèse du 6-bromohexane-1-ferrocène.	p.65
II.1.1.2.3. Synthèse du 9-nonène-1-ferrocène.	p.66
II.1.1.2.4. Synthèse du 9-triéthoxysilane-1-ferrocène.	p.67
II.1.1.3. Discussion.	p.67
II.1.2 Seconde voie de synthèse :	p.67
II.1.2.1 Produits.	p.67
II.1.2.2. Protocole expérimental :	p.69
II.1.2.2.1. Synthèse du ferrocène méthanol.	p.69
II.1.2.2.2. Synthèse du 6-hexène-1-ferrocène.	p.69
II.1.2.2.3. Synthèse du 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène.	p.71
II.1.2.3. Discussion.	p.71
II.2. Synthèse de la sonde ferrocène-acétylacétone :	p.72
II.2.1.Synthèse du 1-acétylacétone-méthyl-1-ferrocène :	p.72
II.2.1.1 Produits.	p.72
II.2.1.2 Protocole expérimental.	p.72
II.2.2. Synthèse du 5-acétylacétone-pentyl-1-méthylferrocène :	p.74
II.2.2.1. Produits.	p.74
II.2.2.2 Synthèse du 5-bromo-pentyl-1-méthylferrocène.	p.75
II.2.3. Synthèse du 6-acétylacétone-hexyl-1-ferrocène :	p.75
II.2.3.1. Première voie de synthèse :	p.75
II.2.3.1.1. Produits.	p.75

II.2.3.1.2. Synthèse du 6-bromo-hexyl-1-ferrocène.	p.76
II.2.3.2. Deuxième voie de synthèse.	p.77
II.2.3.2.1. Produits.	p.77
II.2.3.2.2. Protocole expérimental :	p.77
II.2.3.2.2.1. Synthèse du 6-bromohexane-1-ferrocène.	p.77
II.2.3.2.2.2. Synthèse du 6-acétylacétone-hexyl-1-ferrocène.	p.79
Chapitre III : les sol-gels de silice :	p.82
III.1. Etudes cinétiques de la transition sol-gel de tétralcoxysilanes :	p.82
III.1.1. Partie expérimentale :	p.82
III.1.1.1. Appareillage.	p.82
III.1.1.2. Préparation des gels.	p.83
III.1.2. Résultats :	p.83
III.1.2.1. Gels par catalyse aux fluorures	p.83
III.1.2.1.1. Comparaison avec le ferrocène libre.	p.86
III.1.2.1.2. Comparaison avec les UMEs.	p.86
III.1.2.2. Gels par catalyse basique (DMAP).	p.87
III.1.2.3. Gels par catalyse acide.	p.90
III.1.3. Discussions :	p.93
III.1.3.1. Sols et gels par catalyse basique :	p.93
III.1.3.1.1. Evolution du sol.	p.93
III.1.3.1.2. Evolution du gel.	p.95
III.1.3.2. Sols et gels par catalyse acide :	p.96
III.1.3.2.1. Evolution du sol.	p.96
III.1.3.2.2. Evolution du gel.	p.97
III.1.4. Conclusion.	p.97
III.2. Etudes structurales des xérogels de silice :	p.98
III.2.1. Préparations des électrodes modifiées.	p.98
III.2.2. Résultats discussions :	p.99
III.2.2.1. Xérogels obtenus par catalyse acide.	p.99
III.2.2.2. Xérogels obtenus par catalyse aux fluorures.	p.101
III.2.2.3. Influence de la composition chimique du gel.	p.103
III.2.2.4. Détermination du coefficient de diffusion apparent et des constantes de transfert.	p.103
III.2.3. Conclusions.	p.105
Chapitre IV : les sol-gels hybrides à matrice ormosils :	p.108
IV.1. Partie expérimentale :	p.108
IV.1.1. Préparation des gels.	p.108
IV.1.2 Appareillage.	p.109
IV.2. Résultats :	p.109

IV.2.1. Etudes avec la sonde 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène :	p.109
IV.2.1.1. Systèmes Si/Zr :	p.110
IV.2.1.1.1 Rapport $n_{Zr}/n_{Si} = 0,05$.	p.110
IV.2.1.1.2. Comparaison avec les rapports $n_{Zr}/n_{Si} = 0,025$ et $0,0125$.	p.112
IV.2.1.2. Systèmes Si/Ti.	p.113
IV.2.1.2.1. Rapport $n_{Ti}/n_{Si} = 0,05$.	p.113
IV.2.1.2.2. Comparaison avec les rapports $n_{Si}/n_{Ti} = 0,025$ et $0,0125$.	p.116
IV.2.2. Etudes avec la sonde 6-acétylacétone-hexyl-1-ferrocène et le ferrocène :	p.118
IV.2.2.1. Systèmes Si/Zr.	p.118
IV.2.2.2. Systèmes Si/Ti.	p.120
IV.3. Discussion :	p.121
IV.3.1. Structure du gel à t proche de t_{gel} .	p.121
IV.3.2. Evolution du gel Si/Zr.	p.123
IV.3.2. Evolution du gel Si/Ti.	p.124
IV.4 Conclusions.	p.126
Chapitre V : les sol-gels hybrides titane-phosphonate :	p.129
V.1. Partie expérimentale :	p.129
V.1.1. Préparation des gels.	p.129
V.1.2. Appareillage.	p.130
V.2. Résultats discussions :	p.130
V.2.1. Etudes préalables du système $Ti(O^iPr)_4/PPA$.	p.130
V.2.2. Polymérisation du système titane-phosphonate :	p.132
V.2.2.1.. Ajout en une seule fois de la quantité stœchiométrique d'eau.	p.133
V.2.2.2. Ajout en deux étapes de la quantité stœchiométrique d'eau.	p.135
V.3. Conclusions.	p.136
Conclusions générales	p.138
Annexes.	

Introduction Générale

Depuis plus d'un siècle, les matériaux de synthèse remplacent peu à peu les matériaux traditionnels. L'approfondissement des connaissances tant fondamentales que technologiques permet d'améliorer les propriétés de ces nouveaux matériaux et d'innover sans cesse dans ce domaine.

1. Historique :

L'obtention de matériaux sol-gels est assez ancienne puisqu'elle a été décrite pour la première fois en 1845 par Ebelmen¹. Il s'agissait de la formation de gel de silice initié spontanément par l'humidité de l'air à partir de tétraoalcoxysilane $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Mendeleev² proposa l'intervention de multiples phénomènes de condensations pour former des polysiloxanes de fortes masses, mais le réel début des matériaux des sol-gels n'eut lieu qu'à partir des années 1930, coïncidant avec la reconnaissance du modèle covalent des polymères, permettant d'établir les bases fondamentales dans la compréhension des mécanismes d'hydrolyse et de condensation. Hurd³ prouva que les gels de silice sont un réseau constitué d'un squelette polymérique d'acide silicique contenant une phase liquide continue. Le procédé sol-gel quitta le seul domaine de la chimie pour de véritables applications industrielles avec les premiers brevets et applications pour l'obtention de poudres⁴, de fibres⁵, de matériaux catalytiques⁶, céramiques⁷ et verres technologiques⁸.

Par la suite les efforts se portèrent sur la compréhension de l'organisation structurale et la réactivité des précurseurs. Certains auteurs⁹ datent l'explosion de la recherche de ces 20 dernières années à partir des travaux de Yoldas¹⁰ et Yamane¹¹ montrant l'importance du séchage des gels pour l'obtention d'objets monolithiques.

2. Présentation du procédé sol-gel : ^{9,12}

Les procédés conventionnels, pour former de nouvelles liaisons d'oxydes métalliques et obtenir des matériaux ou des structures polymériques de natures inorganiques, consistent en des procédés verriers ou céramistes. Ils sont liés à la chimie de l'état solide et nécessitent généralement de hautes températures avec fusion ou interdiffusion des réactifs et nucléation d'intermédiaires cristallins. Ces phénomènes ne sont pas encore complètement compris et maîtrisés.

Le procédé sol-gel fait intervenir des précurseurs moléculaires sous forme d'alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$. Leur utilisation se fait le plus souvent à température ambiante ou tout au moins bien inférieure à celle des procédés classiques. La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basée sur le contrôle cinétique du chemin réactionnel. Ce contrôle cinétique est possible par une bonne connaissance de chacun des mécanismes réactionnels et permet de comprendre la relation cause/effet entre les paramètres du procédé utilisé et les propriétés finales du matériau.

Cette voie présente certains désavantages (connaissances incomplètes de tous les mécanismes réactionnels présents, stockage de composés coûteux et réactifs) qui limitent encore beaucoup d'applications. Mais l'amélioration des connaissances et de la maîtrise

technologique devraient permettre à terme de franchir ces obstacles dans de nombreux domaines industriels.

Malgré le très grand nombre de précurseurs possibles, la plupart des travaux portent sur les dérivés du silicium. En effet, le silicium est le constituant principal du verre. Les alcoxydes de silicium sont parmi les plus stables des alcoxydes métalliques¹³, ce qui permet un contrôle de leur réactivité bien plus aisé. Entre autre la RMN du ²⁹Si autorise une meilleure compréhension (mécanistique et organisation structurale) dans les études portant sur ces matériaux. Ce qui fait qu'à l'heure actuelle les matériaux sol-gels à bases du silicium sont les plus étudiés et les mieux connus.

3. Les matériaux hybrides :

Le domaine des matériaux obtenus par voie sol-gel ne se limite pas aux seuls matériaux inorganiques : au sein de ce domaine, les matériaux hybrides connaissent un véritable boom. Dans le but d'obtenir des matériaux polymériques avec les propriétés tant chimiques que physiques requises pour de nouvelles applications, la plupart d'entre eux sont maintenant des mélanges ou des composites. Les propriétés de ces matériaux composites dépendent non seulement de la propriété individuelle de chacun des composants, mais aussi des morphologies de chaque phase et particulièrement des propriétés interfaciales, le degré de séparation de phase étant lui aussi extrêmement important.

Les matériaux hybrides existaient bien avant que le procédé sol-gel ne se développe. Cependant il s'agissait le plus souvent de matériaux organiques renforcés par un composante minérale¹⁴ tel les matériaux en fibres de verre. Le procédé sol-gel permet un mélange à l'échelle nanoscopique des polymères organiques et inorganiques. A cause de ce mélange très poussé, ces matériaux hybrides possèdent donc des propriétés très intéressantes comparés aux autres composites. De plus, la formation de la phase inorganique à température ambiante permet d'économiser de l'énergie.

Différentes classifications des matériaux hybrides ont été proposés^{15, 16} et deux classes principales se dégagent :

-La première classe correspond aux systèmes dans lesquels aucune liaison covalente ou iono-covalente n'existe entre la phase organique et la phase inorganique. Dans ces matériaux les seules interactions existant entre les deux phases sont les interactions faibles (liaisons hydrogènes, van der Waals, électrostatiques).

-Dans la seconde classe de matériaux hybrides les composantes organiques et inorganiques sont liées par des liaisons fortes (covalentes, iono-covalentes).

Le procédé le plus commun pour obtenir des matériaux hybrides de classe 1, consiste à dissoudre ou disperser des molécules organiques dans le précurseur inorganique ou dans le sol pour se retrouver piégé dans le gel. Ceci permet de combiner les propriétés optiques ou catalytiques du composé organique dans une matrice chimiquement inerte et transparente, comme pour l'obtention de biocapteurs¹⁷.

La conservation des propriétés des matériaux de la seconde classe est directement liée à la stabilité de la liaison chimique qui associe les différents composants. Dans cas aussi le silicium est l'élément le plus utilisé car la liaison Si-C est stable dans les conditions douces du procédé sol-gel (attaque nucléophile de l'eau, des alcools...). Un très grand nombre de précurseurs peuvent être obtenus. Il peut s'agir d'alcoxydes de silicium organo-substitués $R'_xSi(OR)_{4-x}$ ou de précurseurs sesquisiloxanes pontés $X_3Si-R'-SiX_3$ ($X = Cl, Br, OR$).

R' est un groupement organique qui peut être réactif ou non réactif. S'il est polymérisable (fonction époxy, pyrrole...) il est ainsi possible de former un matériau contenant deux réseaux polymériques interpénétrés et liés par des interactions fortes¹⁸. Dans le cas des sesquisiloxanes pontés, le matériau formé peut être homogène sans séparation de phases¹⁹.

La liaison M-O-C ou M est un métal de transition est trop fragile vis-à-vis d'agent nucléophile¹³, pour permettre de lier directement un groupement organique à un réseau d'oxydes de métaux de transitions. Mais générer une interaction forte est possible au moyen d'un organoalkoxysilane avec formation de liaisons M-O-Si-C²⁰⁻²², ou par l'utilisation d'un complexant fonctionnalisé (dérivés d'acide acétique ou de β -dicétonate)^{13, 23} pour former des liaisons M-O-C. Ces liaisons présentent quand même une certaine réactivité, mais ces deux procédés sont toujours largement utilisés.

Indépendamment de l'interface entre les phases organiques et inorganiques, les propriétés des matériaux hybrides dépendent aussi fortement du procédé utilisé²⁴ :

-La voie conventionnelle consiste à mélanger les précurseurs et initier la polymérisation. Cette voie simple est peu onéreuse mais forme généralement des matériaux avec des structures polydisperses et une composition chimique locale hétérogène^{20, 21, 25, 26}.

-Pour contrôler les structures locales, il est possible de former des matériaux auto-assemblés comme pour les systèmes mésoporeux, de préformer des clusters ou des nanoparticules et de les connecter par un composant organique pour obtenir un matériau de nano-objets assemblés, ou de combiner ces deux voies^{24, 27}.

Ainsi de nombreux domaines sont concernés par l'émergence sans cesse croissante des matériaux hybrides et concernent de nombreux domaines de recherches et d'applications^{28, 29} que se soit pour les revêtements de surface³⁰, la formation de fibres³¹, les activités optiques³², photovoltaïques³³...

4. Notre étude :

La compréhension globale des mécanismes dans des systèmes aussi complexes est encore bien incomplète, notamment au niveau de l'évolution des coefficients de diffusion des espèces présentes. Cette évolution de la diffusion des espèces (moléculaires et macromoléculaires) a un très fort impact sur leur réactivité et la structure du matériau formé. Notre étude utilise les techniques d'électrochimie pour étudier ces évolutions.

Tout d'abord, pour bien comprendre notre démarche un état de l'art sur le domaine des sol-gels et des l'électrochimie sera présenté.

L'électrochimie est utilisée dans les sol-gels depuis une dizaine d'années^{23, 34-36} mais la préparation d'une nouvelle sonde covalente apporte de nouvelles informations. Notre seconde partie porte donc sur les différents travaux de synthèse entrepris pour obtenir ces sondes rédox qui soient capables de se lier de manière irréversible aux réseaux en croissance et de posséder des propriétés électrochimiques détectables.

Les polymérisations sol-gels à base de tétralcoxydes de silicium étant les plus étudiées et les mieux connues, il nous est apparu que le meilleur moyen de valider notre approche serait de les étudier avec différents paramètres (catalyseurs acido-basiques et fluorures) en présence de nos nouvelles sondes électrochimiques.

L'analyse des résultats obtenus étant compatible avec les données existantes sur ces matériaux, nous avons voulu étudier l'influence de ces mêmes paramètres sur les propriétés électrochimiques du matériau final (xérogel) dans des électrodes modifiées. Dans ce milieu solide le transfert d'électron ne se fait plus par diffusion des espèces mais par saut d'électron. Les travaux d'Andrieux et de Savéant³⁷ ont démontré que dans le cas de milieux isotropes le transfert d'électron est semblable à un phénomène de pseudo-diffusion. Andrieux et Audebert³⁸ ont effectués les calculs théoriques en reprenant la même démarche mais appliquée aux systèmes fractals que se soit avec une matrice inorganique³⁹ ou organique⁴⁰.

Ensuite, nous nous sommes attachés à étudier les matériaux hybrides. La compréhension de l'évolution de ces systèmes lors de la polymérisation sol-gel est bien plus complexe. La différence de réactivité de chacun des précurseurs employés et la stabilité des structures intermédiaires peuvent entraîner de fortes différences dans l'évolution du système et la structure finale du matériau par rapport aux synthèses classiques.

Pour obtenir un maximum d'informations valables, nous avons donc fait varier la nature des constituants et leurs quantités respectives. Nous avons utilisé différentes sondes électrochimiques^{23, 41} pour pouvoir obtenir des informations spécifiques au niveau de chacun des constituants. Le recoupement des informations obtenues par ces différentes sondes et les travaux précédents d'autres équipes de recherche^{20, 21, 25, 26, 42-48} sur des systèmes proches, permettent de dresser un modèle dans la formation du gel et son évolution en tenant compte les quantités respectives des précurseurs et de leur nature chimique.

Enfin, nous avons appliqué cette technique de sonde se liant aux réseaux en croissance pour étudier une nouvelle classe de matériaux hybrides métal-phosphonate⁴⁹⁻⁵¹ (M = Ti ou Zr) développés par l'équipe du professeur Vioux. Ces matériaux présentent une meilleure stabilité que les hybrides obtenus par les voies conventionnelles que nous avons décrites précédemment. La découverte de cette nouvelle famille de matériaux hybrides étant récente, il nous est apparu propice d'effectuer des études cinétiques de polymérisation pour étudier l'influence des quantités respectives de chacun des précurseurs et réactifs ainsi que de différents procédés.

Bibliographie :

- 1 Ebelmen M., *Ann. Chim. Phys.*, **1845**, 15, 319.
2 Mendeleev D. I., *Khim. Zhur. Sok. i. Eng.*, **1860**, 4, 65.
3 Hurd C. B., *Chem. Rev.*, **1938**, 22, 403.
4 Roy R., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1956**, 39, 145.
5 Beasley R. M., Johns H. L., brevet (U.S.A.), 1963, 3,311,689
6 Marisic M. M., brevet (U.S.A.), 1945, 2,385,217
7 McLachlan Jr D., brevet (U.S.A.), 1942, 2,269,059
8 Dislich H., *Angewandte Chemie*, **1971**, 10 (6), 363.
9 Yoldas B. E., *J. Mater. Scien.*, **1975**, 10, 1856.
10 Yamane M., Shinji A., Sakaino T., *J. Mater. Scien.*, **1978**, 13, 865.
11 Brinker C.J., Sherrer G.W., *Sol-Gel Science, the Physicq and Chemistry Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989.
12 Wright J. D., Sommerdijk N. A. J. M., *Sol-Gel Materials : Chemistry and Applications*, Advanced Chemistry Texts, ed. Phillips D., et Roberts S., Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 2001, **4**, 41.
13 Livage J., Henry M., Sanchez C., *Progress in Solid State Chemistry*, **1988**, 18, 259.
14 Yoldas B. E., *J. Mater. Scien.*, **1986**, 21, 1080.
15 Novak B. M., *Adv. Mater.*, **1994**, 5, 422.
16 Sanchez C., Ribot F., *New Journal of Chemistry*, **1994**, 18, 1007.
17 Dave B. C., Dunn B., Valentine J. S., Zink J. I., *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 1120.
18 Gangopadhyay A. De, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 608.
19 Cerveau G., Corriu R. J. P., *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, 178-180, 1051.
20 Diré S., Babonneau F., Carturan G., Livage J., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1992**, 147-148, 62.
21 Babonneau F., *New Journal of Chemistry*, **1994**, 18, 1065.
22 Julián B., Gervais C., Cordoncillo E., Escribano P., Babonneau F., Sanchez C., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 3026.
23 Thèse Cattey H., 'Etude de la gelification d'alcoxydes de zirconium et de titane par voie électrochimique. Elaboration d'électrodes modifiées et de structures composites organiques-inorganiques.' Université de Franche-Comté, Besançon, 1997.
24 Sanchez C., Soler-Illia G. J. A. A. de, Ribot F., Lalot T., Mayer C. R., Cabuil V., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3061.
25 Babonneau F., *Polyhedron*, **1994**, 13 (8), 1123.
26 Diré S., Babonneau F., Sanchez C., Livage J., *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2(2), 239.
27 Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., *Nature*, **1992**, 359, 710.
28 Gómez-Romero P., Sanchez C., *Functional Hybrid Materials*, Gómez-Romero P., Sanchez C., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
29 Brinker C.J., Sherrer G.W., *Sol-Gel Science, the Physicq and Chemistry Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989, p. 864.
30 Schottner G., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3422.
31 Lannutti J. J., Clark D. E., *Better Ceramics Through Chemistry III*, Clark D. E. Brinker C. J., et Ulrich D. R., Elsevier, New York, 1984, p. 369.
32 Schaudel B., Guermeur C., Sanchez C., Nakatani K., Delaire J.A., *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7 (1), 61.
33 Brabec C. J., Sariciftci N. S., Hummelen J.C., *Adv. Func. Mater.*, **2001**, 11, 15.
34 Audebert P., Griesmar P., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1, 699.

- 35 Audebert P., Griesmar P., Hapiot P, Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 12.
36 Audebert P., Griesmar P., Hapiot P., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1993**, 2, 1293.
37 Andrieux C. P., Savéant J.-M., *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 111, 377.
38 Andrieux C. P., Audebert P., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 444.
39 Audebert p., Sadki S., Miomandre F., Lanneau F., Frantz R., Durand J. O., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1.
40 Randriamahazaka H., Noël V., Chevrot C., *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, 556, 35.
41 Audebert P., Sallard S., Sadki S., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 1321.
42 Babonneau F., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, **1994**, 346, 949.
43 Andrianainarivelo M., Corriu R., Leclercq D., Mutin P. H., Vioux A., *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1665.
44 Gervais C., Babonneau F., Smith M. E., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1971.
45 Babonneau F., Maquet J., Diré S., *Polymer Preprints*, **1993**, 34, 246.
46 Delattre L, Babonneau F., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2385.
47 Crouzet L., Leclercq D., Mutin P. H., Vioux A., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1530.
48 Dirken P. J., Dupree R., Smith M. E., *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5 (8), 1261.
49 Guerrero G., Mehring M., Mutin P. H., Dahan F., Vioux A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1537.
50 Guerrero G., Mutin P. H., Vioux A., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1268.
51 Medoukali D., Mutin P.H., Vioux A., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2553.

Chapitre I :

Etat de l'art des sol-gels et de l'électrochimie

Dans cette partie nous allons exposer la bibliographie relative à la réactivité des alcoxydes métalliques, précurseurs des sol-gels (les mécanismes réactionnels, l'effet du catalyseur, l'effet du métal et les principaux autres paramètres). Nous expliquerons l'importance des différents processus de croissance des alcoxydes de silicium (théorie de Flory-Stockmayer, percolation, agrégation) et leur influence sur les structures formées. Nous définirons les différents états qui apparaissent lors de la polymérisation sol-gel. Nous expliquerons ensuite les techniques électrochimiques utilisées pour l'étude cinétique des sol-gels et leur pertinence. Finalement nous décrirons le comportement des différentes sondes électrochimiques au cours de la polycondensation, et les informations qu'elles permettent d'obtenir sur la connaissance de la structure des gels formés.

I.1. Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel : ¹⁻³

La réactivité des précurseurs est due aux groupements alcoxy électroattracteurs qui renforcent le caractère électrophile du métal. Dans le cas des métaux de transition, la réactivité est aussi due aux insaturations de coordinance.

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

I.1.1. L'hydrolyse :

L'hydrolyse est définie par l'équation-bilan suivante :



Elle débute dès l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome de silicium avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3), (figure I.1).

Cette réaction d'hydrolyse est d'autant plus favorisée que :

- La molécule entrante est nucléophile $\delta(\text{H}_2\text{O}) > 0$.
- Le centre métallique est électrophile, $\delta(\text{O}) \ll 0$, $\delta(\text{M}) \gg 0$.
- Le groupe partant est nucléofuge, $\delta(\text{ROH}) \gg 0$.

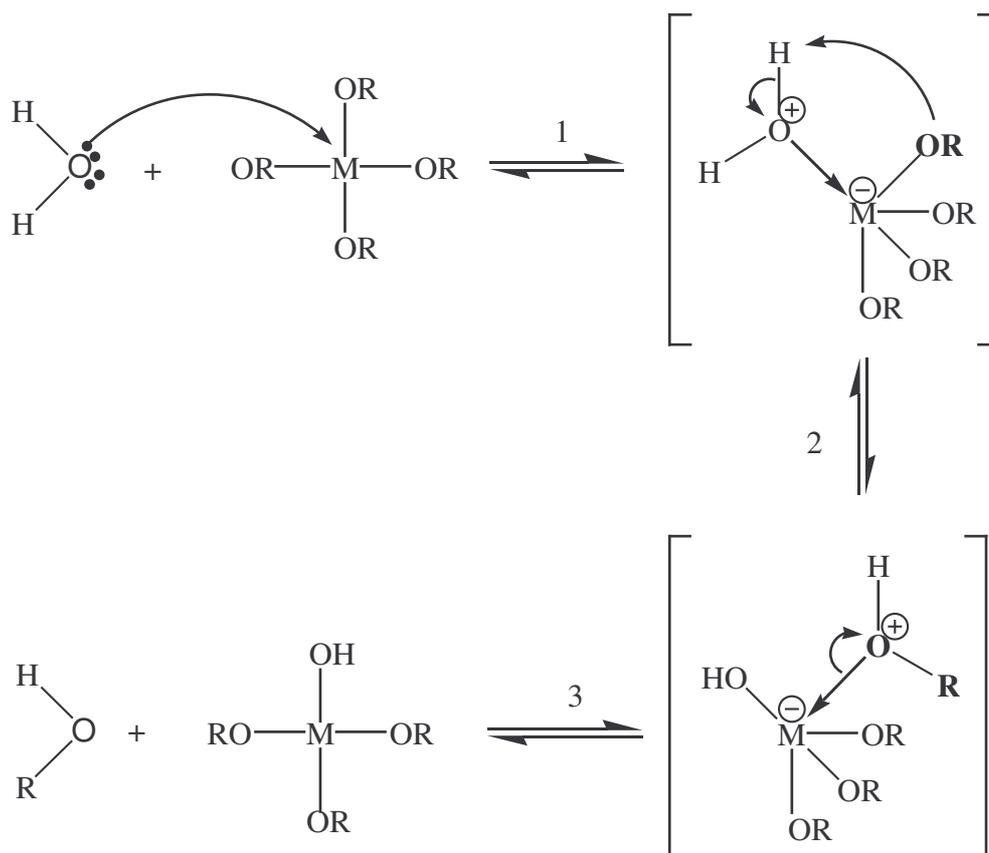


Figure I.1 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

De plus, la vitesse de la substitution nucléophile dépend de :

-L'insaturation de coordination du centre métallique M dans l'alcoxyde, qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N de l'atome métallique dans l'oxyde et son état d'oxydation z . Plus $(N-z)$ est élevé plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est faible.

-La capacité du proton à être transférée dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible.

I.1.2. L'effet du catalyseur :

La réaction d'hydrolyse est fortement accélérée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, et de nature organique ou inorganique.

Dans le cas de la catalyse acide⁴, un groupe alcoxyde, portant une charge partielle négative, est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente le caractère nucléofuge du

groupe partant. Au niveau cinétique le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire (figure I.2).

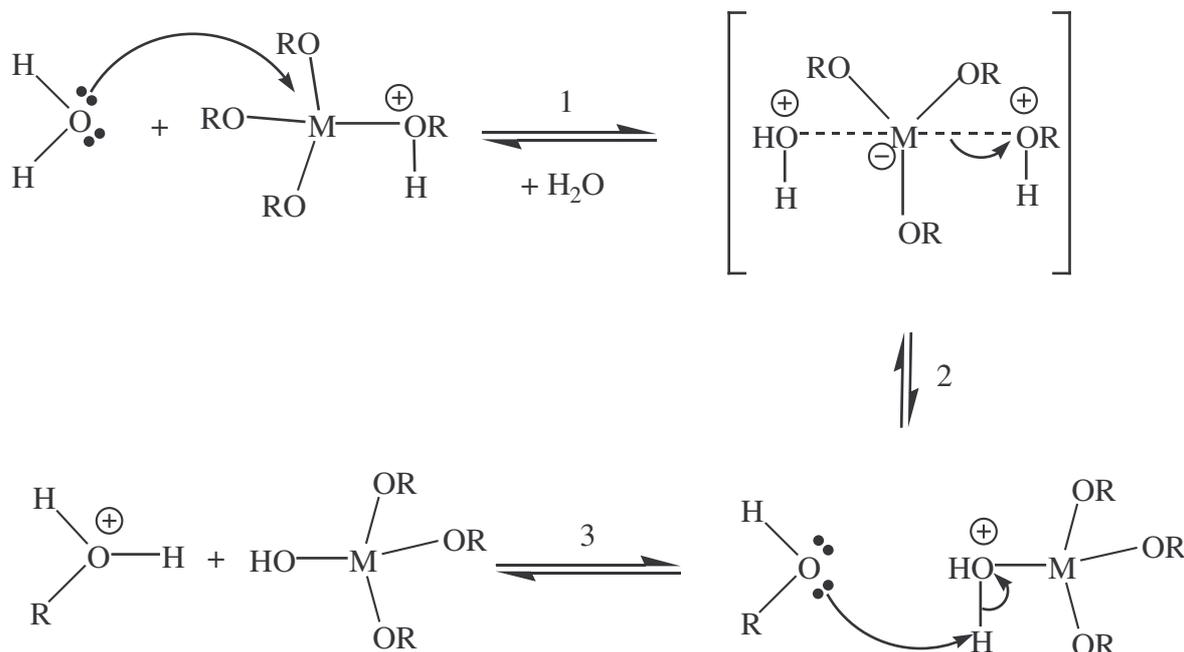


Figure I.2 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

Pour les catalyses basiques^{5, 6} l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est bien plus réactif, l'étape (1) se retrouve accélérée (figure I.3).

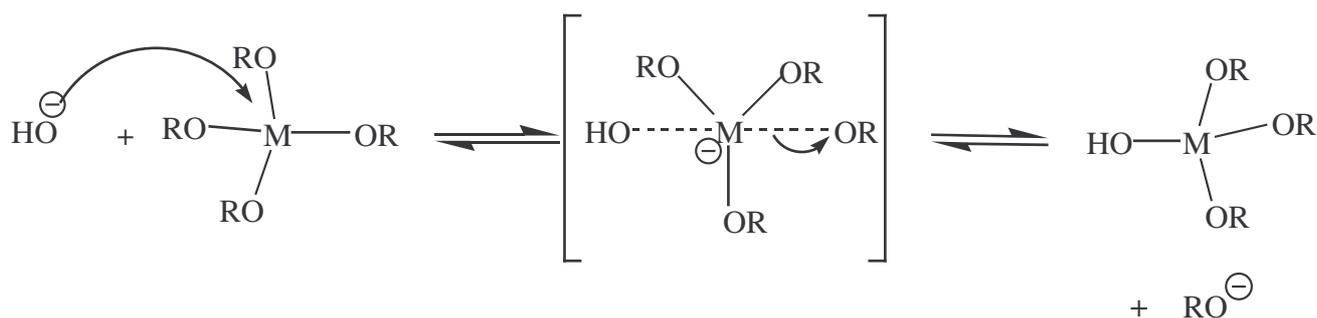


Figure I.3 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

Les mécanismes des processus catalytiques sont très divers pour les alcoxydes de silicium. Selon les cas, on observe l'inversion du tétraèdre^{5, 6}, témoin d'une SN_2 (acide et basique). Dans d'autres cas, il peut s'agir de mécanismes par dismutation (acide),⁷ par attaque de flanc (acide)⁶ ou utilisant un intermédiaire penta-coordiné stable (base).⁷

Le principal impact des catalyseurs acido-basiques pour les hydrolyses successives des tetraalcooxysilanes porte sur les effets électroniques :

-Dans le cas des catalyses acides, l'intermédiaire réactionnel étant chargé positivement, plus les groupements alcoxydes sont remplacés par des groupes hydroxydes et moins l'intermédiaire réactionnel devient stable et plus la vitesse de la réaction d'hydrolyse diminue.

-Au contraire pour les catalyses basiques, l'intermédiaire réactionnel étant chargé négativement, plus il y a de groupements hydroxydes, plus l'intermédiaire réactionnel est stable et plus les réactions d'hydrolyses successives seront rapides.

Pour les sol-gels à base de silicium le temps de gel est le plus long au point isoélectrique du précurseur hydroxyle (pH = 2,2).⁸

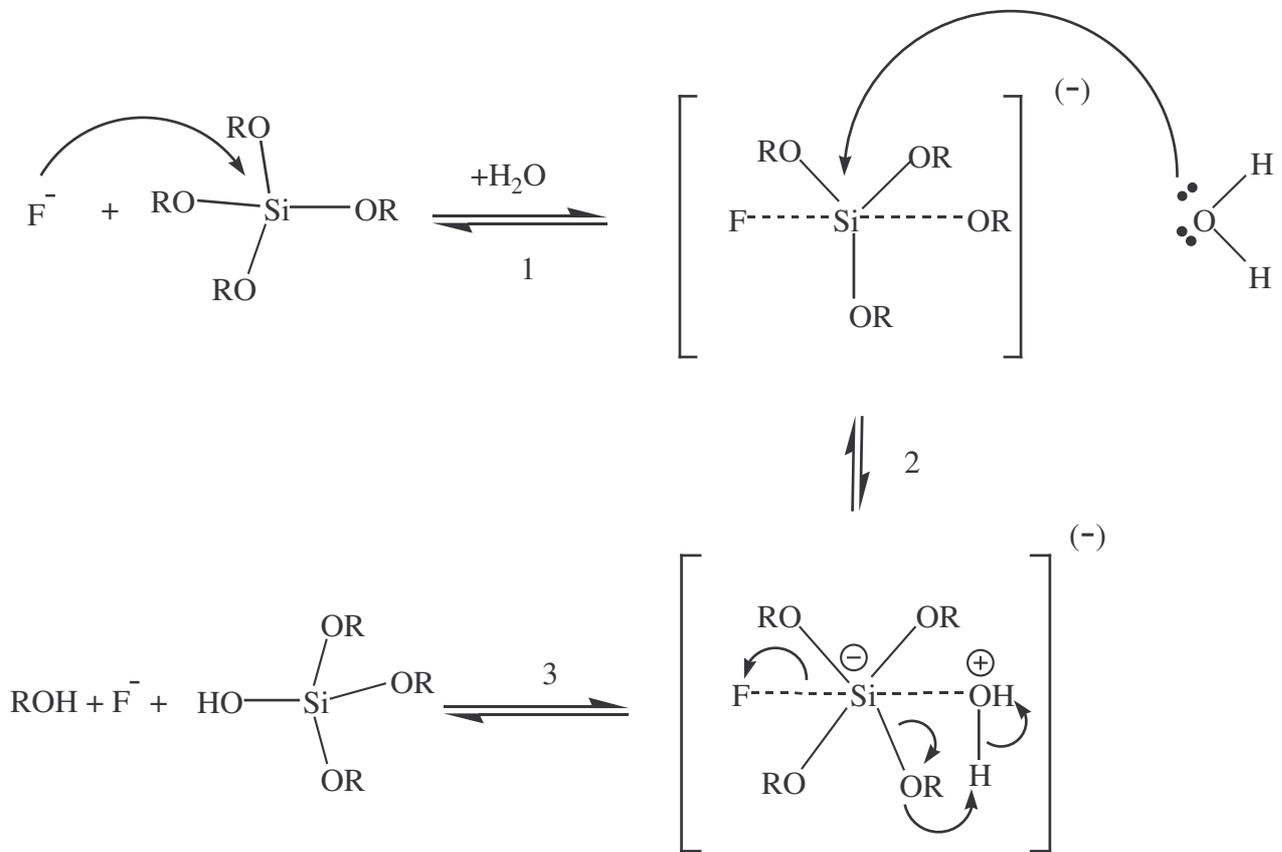


Figure I.4 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse au fluorure des alcoxydes de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$.

Dans les sol-gels de silicium, les catalyseurs à bases de fluorures comme l'acide fluorhydrique (HF) ou les fluorures alcalins (KF, NaF...) présentent de fortes similitudes avec les bases.

L'ion fluorure est d'une taille similaire à l'ion hydroxyde et possède lui aussi la capacité d'augmenter la coordination du silicium au-delà de quatre, en passant par un état de transition hypervalent, penta (ou même hexa) coordonné⁹.

Les fluorures sont les catalyseurs les plus efficaces vis-à-vis de la gélification. L'effet catalytique du fluorure accélère le déplacement d'un alcoolate via un mécanisme nucléophile bimoléculaire (SN₂-Si) dans lequel le nucléophile, l'ion fluorure, attaque l'atome de silicium suivi par une hydrolyse de la liaison Si-F¹⁰. La première étape est la formation rapide et réversible d'un intermédiaire pentacoordiné¹¹ (étape 1) où la liaison Si-OR est étirée et fragilisée. La seconde étape, qui est cinétiquement déterminante (étape 3), est l'attaque nucléophile de l'eau sur le silicium pour une substitution nucléophile, transfert de proton et élimination d'alcool (figure I.4).

I.1.3. La polymérisation :

La polymérisation commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Le phénomène est complexe car quatre mécanismes (l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation, et l'olation) peuvent être en concurrence pour la polymérisation. Toutefois, dans le cas du silicium seules l'alcoxolation et l'oxolation existent. L'importance relative de chacun des mécanismes dépend des conditions expérimentales.

I.1.3.1. La polycondensation :

Tout d'abord le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleure nucléophile que le groupement alcoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse.

Il va se former un pont M-O-M avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal.

Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation.

I.1.3.1.1. L'alcoxolation :

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé :



Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse (figure I.5).

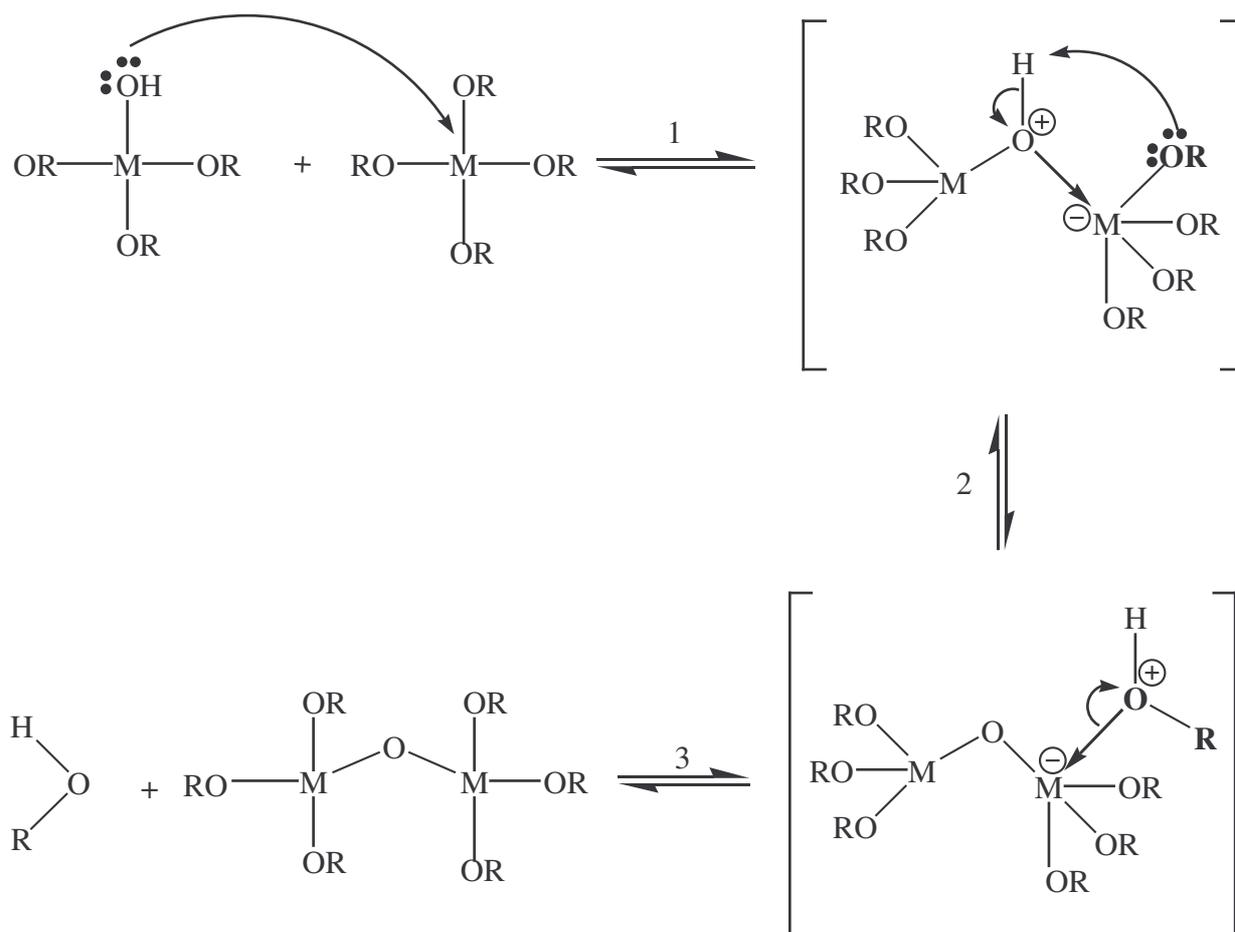


Figure I.5 : Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

I.1.3.1.2. L'oxolation :

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés :



Le mécanisme reste le même si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (figure I.6).

Tout comme l'hydrolyse les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres métalliques.

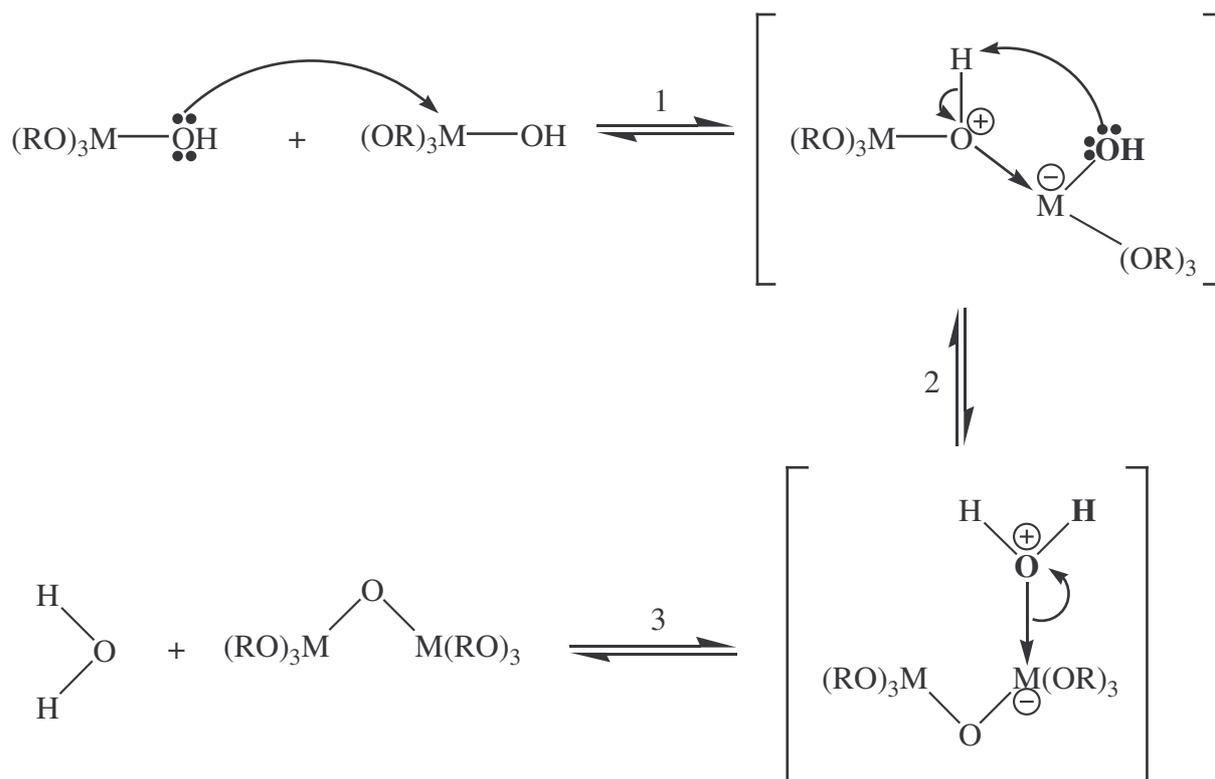


Figure I.6 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

I.1.3.2. La polymérisation par coordination :

Ces mécanismes ont lieu quand la coordination du métal n'est pas satisfaite sous sa forme alcoxyde ($N-z$ différent de 0). Dans ce cas et à condition que l'encombrement stérique dû aux ligands le permette, un pont M-OX-M peut être formé. Là aussi, deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoolation et l'olation

Il s'agit d'une simple addition nucléophile entre un groupement OR (alcoolation) ou OH (olation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement.

I.1.3.2.1. L'alcoolation :

Elle ne nécessite pas d'hydrolyse pour se faire :



Certains ligands OR terminaux (liés à un seul centre métallique) peuvent servir de pont entre les centres métalliques (figure I.7).

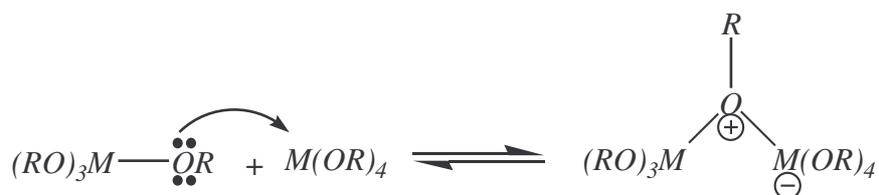


Figure I.7 : Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

C'est l'alcoolation qui induit la complexité moléculaire des espèces au cours de la polymérisation par formation d'oligomères avant ajout d'eau. Avant que ne commence l'étape d'hydrolyse, il est en général difficile de former des molécules de fortes masses, cette réaction étant fortement sensible à l'encombrement stérique du système.

I.1.3.2.2. L'olation :

L'olation est très proche de l'alcoolation mais elle nécessite une hydrolyse préalable d'un alcoxyde métallique :



Elle suit le même mécanisme que l'alcoolation sauf que le pont formé est un pont hydroxyle (figure I.8).

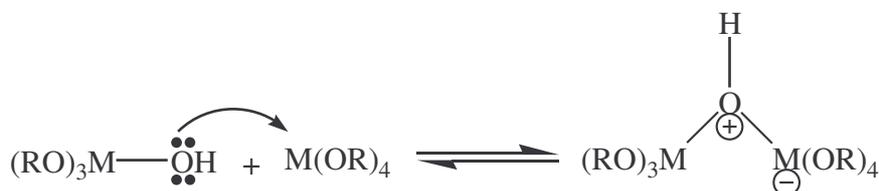


Figure I.8 : Mécanisme d'olation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

I.1.4. Les réactions inverses :

Toutes les réactions décrites précédemment sont réversibles.

-Pour l'hydrolyse, la réaction inverse est la réestérification. Ces réactions de réestérifications sont bien plus importantes¹² en catalyses acides comparées aux catalyses basiques. De multiples explications ont été avancées. La plus simple est que dans les conditions utilisées en catalyse acide (pH = 1-3), il est plus facile de protoner une fonction hydroxyle du silane que de déprotoner l'alcool dans les conditions faiblement basique normalement utilisées (pH = 8-10).

-Pour la polymérisation, la réaction inverse est l'hydrolyse ou l'alcoolyse des ponts oxo. Les mécanismes sont encore mal connus. On sait seulement que la dissolution de gels en milieux aqueux est très fortement dépendante des ions hydroxydes, qui en augmentant la coordination des centres métalliques diminueraient la stabilité des ponts oxo⁵.

I.1.5. Influences respectives des différents mécanismes :

Les cinq réactions vues précédemment (hydrolyse, alcoxylation, oxolation, alcoolation et olation) agissent dans la transformation des précurseurs alcoxydes métalliques en un réseau d'oxydes métalliques. La structure et la morphologie de l'oxyde résultant dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chaque réaction. Ces contributions peuvent être optimisées par un ajustement des conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes du réseau obtenu (nature de l'atome métallique et des groupements alkyles, structure des précurseurs moléculaires) et externes (taux d'hydrolyse et de complexation, nature du catalyseur, concentration de l'alcoxyde métallique, solvant, température).

Le développement de matériaux hybrides organiques/inorganiques et/ou à multi-métalliques nécessite l'utilisation de précurseurs possédant des propriétés différentes, notamment au niveau de la réactivité. Différents procédés ont été développés et différentes structures ont été obtenues. Ces points seront développés ultérieurement.

I.2 Paramètres influençant les propriétés des réactants (précurseurs et dérivés) et la structure des polymères formés : ^{3, 13}

I.2.1. La nature du centre métallique :

Eléments	E_N	δ_M	r (nm)	N
Si	1,74	+0,32	0,26	4
Ti	1,32	+0,60	0,61	6
Zr	1,29	+0,64	0,78	7

Tableau I.1 : Caractéristiques physiques des centres métalliques avec E_N : électronégativité du métal, δ_M : charge partielle, r : rayon ionique et N : nombre de coordination maximum de métaux tétravalents ($z = 4$).

Les métaux de transitions sont moins électronégatifs que le silicium, mais ils présentent un caractère plus électrophile que les précurseurs silylés du fait de l'insaturation de

coordinance (tableau I.1). En conséquence les alcoxydes des métaux de transitions réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau.

I.2.2. Influence des substituants alcoxy :

I.2.2.1. Précurseurs $M(OR)_n$:

Pour les alcoxydes de silicium, il a été prouvé que la vitesse d'hydrolyse décroît lorsque la taille des substituants augmente^{14, 15}. Il en est de même pour l'hydrolyse des alcoxydes de titane¹⁶.

L'augmentation de la taille des substituants entraîne une diminution de la charge partielle positive sur les centres métalliques. La sensibilité des alcoxydes à l'hydrolyse diminue donc elle aussi.

I.2.2.2. Précurseurs modifiés :

Les dérivés alcoxysilanes ne comportent pas la seule famille des tétralcoxysilanes (TMOS, TEOS,...). Il est possible de faire de nombreuses liaisons autres que Si-O. Ainsi de nombreux procédés utilisent la forte réactivité des liaisons Si-H et Si-Cl.

De nombreuses fonctions et structures sont utilisables (figure I.9). Par l'utilisation de silanes mono, bi ou tri organiques, par la modification de la longueur, de la composition (réactif ou non-réactif) et de la structure de la partie organique, il est ainsi possible de modifier à l'infini les propriétés de la matrice sol-gel.

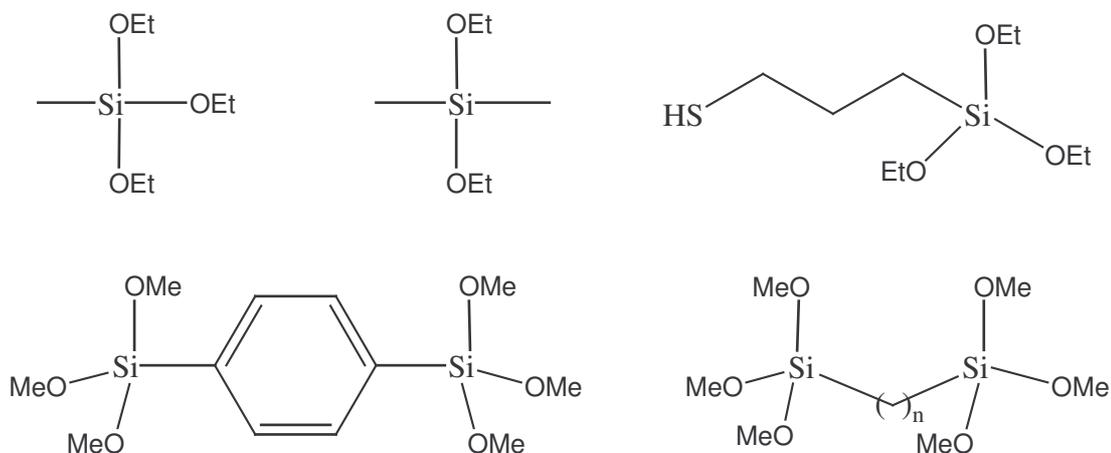


Figure I.9 : Exemples d'organosilsesquioxanes.

Pour moduler les effets de ces groupements on fait généralement une co-condensation entre un silane trifonctionnel et un tétrafonctionnel (TMOS ou TEOS). Une autre méthode introduite dans les années 70 par Yoldas¹⁷ consiste à ajouter quelques pourcentages d'un alcoxyde de métal de transition sur des organosilanes préhydrolysés afin d'obtenir des matériaux homogènes conjuguant les propriétés des deux oxydes¹⁷⁻²⁶.

Bien que l'hydrolyse et la condensation du méthyltriéthoxysilane soit plus rapide par catalyse acide, dû à l'effet inductif donneur du groupe alkyl comparé à un groupe alcoxyde, la gélification est retardée comparé aux systèmes ne contenant que du TEOS. Cela est dû non seulement à la diminution de la connectivité (3 ligands au lieu de 4 peuvent participer à la formation du réseau), mais aussi au fait que la polymérisation du méthyltrialcoxysilane se fait par élimination d'eau et non par formation d'alcool²⁷.

I.2.3. La structure des précurseurs alcoxydes des métaux de transitions :

Comme nous l'avons déjà vu les alcoxydes de métaux de transition, sont bien plus réactifs avec l'eau que les alcoxydes de silicium, du fait de leur coordinence insatisfaite. Ainsi, la vitesse de l'attaque nucléophile est bien plus élevée que celle de l'alcoxyde de silicium équivalent (la constante de vitesse d'hydrolyse à pH = 7 est de $5.10^{-9} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{Si}(\text{OEt})_4$ et de $10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{Ti}(\text{OEt})_4$).

Dans les alcoxydes métalliques, l'état d'oxydation z du centre métallique est généralement plus petit que le nombre normal de coordination N . Pour acquérir un nombre de coordinence plus satisfaisant le centre métallique tend à utiliser ses orbitales d vacantes pour accepter les doublets non liants des atomes d'oxygènes.

Lorsqu'ils sont purs ou dissous dans des solvants non polaires, l'expansion de coordination des centres métalliques se produit, par la formation de ponts alcoxy. On forme des oligomères plus ou moins condensés, dans lesquels le centre métallique possède un nombre de coordination supérieur au monomère alcoxyde.

Cette oligomérisation est une addition nucléophile d'un groupement OR chargé négativement sur un centre métallique M chargé positivement (figure I.10).

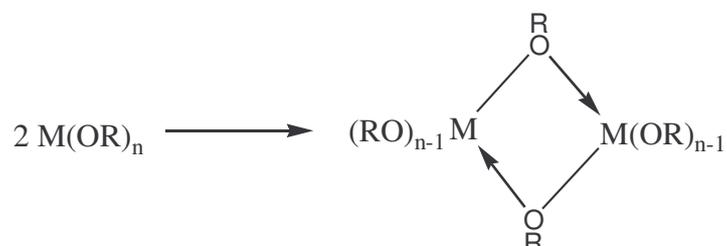


Figure I.10 : Représentation de l'oligomérisation d'alcoxydes métalliques.

Le degré d'association dépend de la nature du centre métallique, la complexité moléculaire augmente avec la taille du centre métallique.

Ce degré d'association dépend aussi de la nature du groupe alcoxy. La complexité moléculaire diminue avec la taille et le taux de branchement du groupe alcoxy à cause des effets stériques.

Selon Bradley²⁸ les alcoxydes s'associent pour former l'unité structurale la plus petite possible où les centres métalliques atteignent le nombre maximal de coordinence.

I.2.3.1. Le propoxyde de zirconium :

Le propoxyde de zirconium est généralement commercialisé en solution à 70 % en masse dans du propan-1-ol pour le protéger de l'eau.

D.C. Bradley et coll. ont été les premiers²⁹ à déterminer en 1978 par ébullioscopie du benzène une complexité moléculaire du zirconium de 3,6. Deux autres études structurales ont été menées ces dernières années :

- absorption des rayons X au seuil K du zirconium^{30,31}.
- RMN ¹³C.

Les structures proposées trouvent une coordinence du zirconium égale à 6³².

D. Peter et coll.³¹, avec la méthode EXAFS, ont déterminé deux distances Zr-O différentes correspondant aux ligands terminaux et pontant. Ces résultats liés à ceux de simulations (nombres d'atomes d'oxygènes et de zirconium voisins), leurs permettent de conclure que le propoxyde de zirconium se présente soit sous forme de trimère, soit sous forme de dimère (figure I.11).

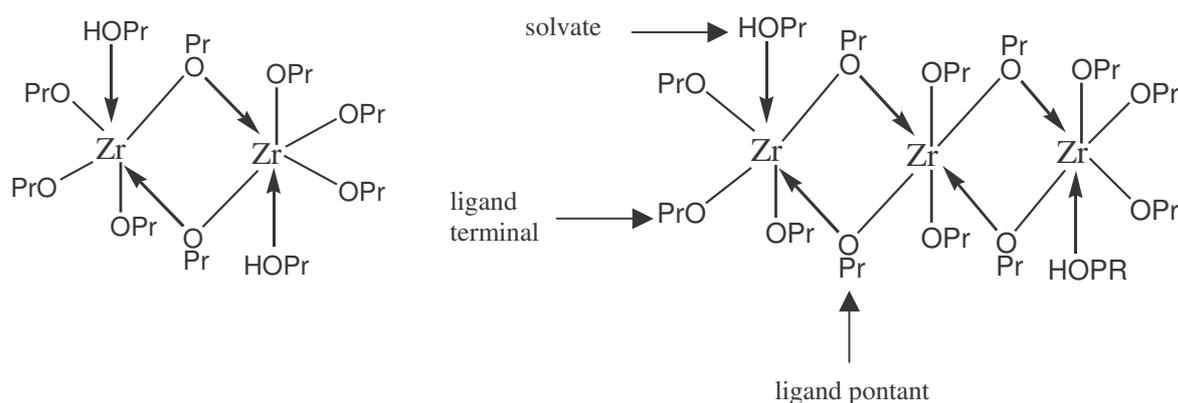
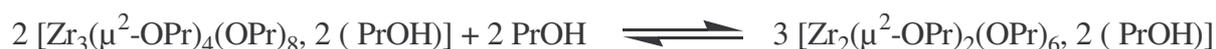


Figure I.11 : Structures possibles du propoxyde de zirconium (dimère et trimère) solvaté.

L'équilibre entre dimère et trimère s'écrit :



Plus le zirconium est dilué dans le propanol, plus l'équilibre sera déplacé vers la forme dimère.

I.2.3.2. Le propoxyde de titane :

Les précurseurs de titane se présentent sous forme liquide pour une pureté de 99 %. Ils sont très sensibles à l'hydrolyse mais un peu moins toutefois que les alcoxydes de zirconium.

La valence du titane sous forme alcoxyde est égale à 4, ce qui correspond à son degré d'oxydation le plus élevé.

La structure des alcoxydes de titane liquides dépend de deux effets antagonistes :

-Le titane tend à augmenter sa coordinence pour atteindre celle de l'oxyde TiO_2 (coordinence de 6). Ceci peut avoir lieu par formation de pont alcoxy.

-La taille des groupements alcoxydes peut empêcher la formation des ponts alcoxy par simple encombrement stérique.

Le degré d'association des alcoxydes de titane est proche de 3.

La structure du butoxyde de titane a été déterminée par EXAFS³³, sous forme d'oligomères. Sa coordinence dans les alcoxydes liquides est de 5, tout comme l'éthoxyde et le propoxyde de titane.

Ces résultats suggèrent une structure trimère de l'alcoxyde de titane sous forme pure ou dissous dans le benzène (figure I.12).

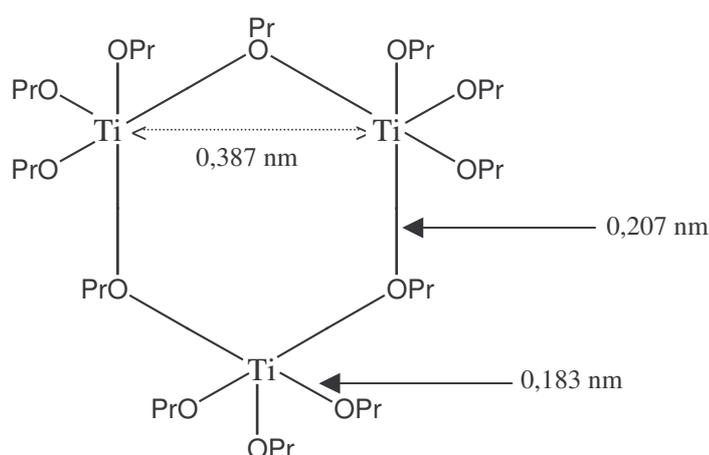


Figure I.12 : Structure du $\text{Ti}(\text{OPr})_4$.

Dissous dans des alcools, l'alcoxyde de titane peut aussi se dimériser partiellement à cause de la solvation.

I.2.4. Effets du solvant :

Les caractères hydrophiles ou hydrophobes des précurseurs sont aussi à prendre en compte. Du fait de leur nature hydrophobe les alcoxydes de silicium ne sont pas miscibles avec l'eau. Une dissolution complète visant l'obtention d'une solution homogène nécessite en général l'ajout d'un solvant ou une activation (ex : ultrasons).

Outre son pouvoir solvatant, les autres paramètres importants du solvant sont sa polarité, et son caractère protique ou aprotique.

Le solvant le plus couramment employé est l'alcool parent du précurseur alcoxyde, car il permet de négliger les transestérifications qui pourraient affecter les réactions d'hydrolyse et de polymérisation. Dans le cadre des alcoxydes de silicium, les solvants utilisés dépendent principalement de la nature du précurseur. Les solvants les plus polaires (alcool, eau, DMF...) sont surtout utilisés pour les tétralcoxydes. Les solvants moins polaires comme le THF peuvent être utilisés pour des alcoxydes alkyl-substitués et/ou des systèmes incomplètement hydrolysés.

La constante diélectrique du solvant détermine la distance à travers laquelle la charge d'une espèce peut être détectée par les espèces environnantes. Plus ce moment dipolaire est grand plus cette distance est petite. Ce paramètre est important pour les systèmes électrostatiquement stabilisés. Ainsi des espèces catalytiques chargées (ions hydroxydes, hydroxoniums et fluorures) voient leurs activités catalytiques dépendre du solvant utilisé.

Les solvants à fortes constantes dipolaires sont aussi responsables de la scission des liaisons polaires M-O-C, ce qui modifie les réactions d'hydrolyse et de condensation. Il est généralement reconnu que la scission s'effectue sur les liaisons M-O^{34, 35}. Ceci n'est pas forcément vérifié lorsque les alcoxydes tertiaires sont hydrolysés. Les intermédiaires hautement réactifs tels que les carbocations ne peuvent plus être négligés.

Les solvants aprotiques ne génèrent pas de liaisons hydrogènes avec les ions hydroxydes. En conséquence les ions hydroxydes sont plus nucléophiles, alors que les solvants protiques rendent les ions hydroxoniums plus électrophiles³⁶. Corriu et collaborateurs³⁷ notent que dans les mélanges solvants organiques/eau (ex : ROH/H₂O), le solvant organique modifie l'organisation des molécules d'eau et que l'acidité ou la basicité sont souvent plus faibles comparées à de l'eau pure.

La nature du solvant joue aussi sur le résultat final de la réaction. Généralement les interactions polymères/solvant sont beaucoup moins favorables que les interactions monomères/solvant. Ainsi selon la nature du solvant ou de l'alcoxyde métallique utilisés différents résultats sont possibles (voir tableau I.2).

I.2.5. Le taux d'hydrolyse : ¹³

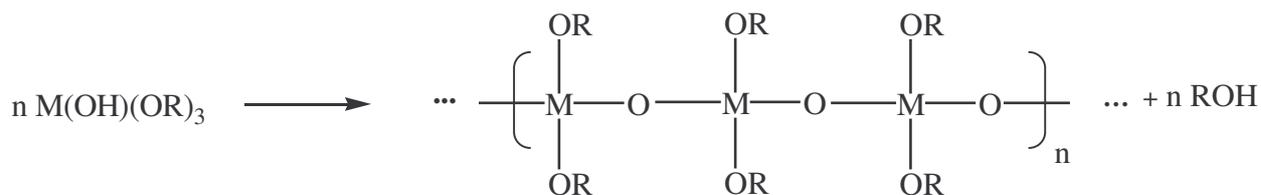
Le principal paramètre externe est le taux d'hydrolyse h qui peut être défini par :

$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_n]}$$

On observe trois principaux domaines :

$-h < 1$: Dans ce domaine la condensation est principalement gouvernée par les réactions d'alcoolation et d'alcoxolation. La fonctionnalité du précurseur envers l'acoxolation est toujours inférieure à un, alors que pour l'alcoolation la fonctionnalité peut aller jusqu'à la valeur $(z-1)$, soit trois molécules d'eau pour un métal tétravalent. Dans ces conditions, il est rare d'obtenir un réseau infini. Aucune gélification ni précipitation ne peuvent se produire tant que l'hydrolyse reste précisément contrôlée, c'est à dire qu'il n'y a pas d'excès local d'eau. Pour les alcoxydes de silicium l'alcoolation ne peut avoir lieu par le fait que $N-z = 0$. Toutefois, il est possible de former par alcoxolation des composés moléculaires (dimères, trimères, tétramères ...) caractérisés par RMN du ²⁹Si en solution³⁸.

$-1 < h < z$: Dans ce domaine, ce sont les mécanismes d'oxolation et d'alcoxolation qui sont en concurrence. Dans ces conditions, les chaînes de polymères s'accordent avec le modèle linéaire simplifié ci dessous :



Il est ainsi possible d'obtenir un réseau moyennement réticulé. Avec une hydrolyse plus poussée, la charge partielle des groupements alcoxy OR devient de plus en plus positive. Le transfert du proton peut dans ce cas devenir l'étape limitante. L'hydrolyse ne peut alors être totale même lorsque $h = 4$. Cette prédiction est en accord avec l'expérimentation qui montre la difficulté à faire réagir le quatrième groupe alcoxy par hydrolyse ou alcoxolation³⁹. C'est pourquoi la condensation par oxolation devient très compétitive quand le nombre maximal de coordination N du centre métallique est satisfait (TMOS, TEOS...).

Cependant, dans le cas des métaux de transition l'olation peut agir préférentiellement car les conditions de charges requises ($\delta(OH) \ll 0$, $\delta(M) \gg 0$ et $N-z \gg 0$) sont remplies. La

formation de polymères olatés dans ce domaine est fortement accentuée par le vieillissement, le solvant étant rejeté par synérèse.

-h > z : Les polymères ramifiés, gels ou précipités peuvent être obtenus quand un excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde. Le taux d'hydrolyse⁴⁰⁻⁴² influe fortement sur la taille et la masse des macromolécules formées. Cela s'applique aussi bien pour les alcoxydes de silicium, que de titane et de zirconium. Par utilisation d'un excès d'eau, des poudres mono disperses de TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅ sont obtenues par précipitations contrôlée de Ti(OEt)₄⁴³, de Zr(OPr)₄⁴⁴ et de Ta(OEt)₅⁴⁵ Comme la précipitation est un processus lent, il est très probable que ce soit l'olation et non l'oxalation qui soit le mécanisme prépondérant pour la condensation. Du fait de l'insaturation de coordinence, les cinétiques des alcoxydes de métaux de transition sont globalement beaucoup plus rapides que celles des alcoxydes de silicium.

I.2.6. Modification chimique des alcoxydes métalliques :

L'un des principaux avantages des alcoxydes de métaux de transition est leur très forte réactivité avec l'eau. Pour éviter une trop grande surcharge locale d'eau et mieux contrôler l'homogénéité du système et/ou obtenir de meilleures propriétés du matériau, on utilise des additifs. Ces additifs peuvent être des solvants⁴⁶, des stabilisants⁴⁷, de catalyseurs acides ou basiques⁴⁸, ou des agents de contrôle du séchage⁴⁹. Dans la plupart des cas, ce sont des agents nucléophiles XOH qui réagissent avec l'alcoxyde pour former de nouvelles molécules⁵⁰ :



L'addition ou la substitution aboutissent à de nouveaux précurseurs qui réagissent différemment au cours de l'hydrolyse et de la condensation. La distribution de charges du centre métallique et de ces ligands est modifiée. Les deux effets induisent une modification des réactions nucléophiles associées avec une différenciation de la réactivité des ligands pour l'hydrolyse et la condensation. Il faut noter que la réactivité chimique et la fonctionnalité des alcoxydes métalliques mixtes M(OR)_{n-x}(OX)_x ne sont pas simplement déduits des propriétés des alcoxydes métalliques parents M(OR)_n et M(OX)_n.

La modification moléculaire des alcoxydes a un fort effet sur différents paramètres tels que le temps de gel, la morphologie, la porosité... La transition sol-gel dans la chimie des polymères est généralement donnée par l'équation^{51, 52} :

$$t_g = [C_o k (f^2 - 2f)]^{-1}$$

Trois paramètres peuvent donc être ajustés pour optimiser le procédé sol-gel, il s'agit de C_o (la concentration en monomère), k (le taux de condensation bimoléculaire) et f (la fonctionnalité). Selon l'ajustement de ces trois paramètres on obtient différents matériaux (tableau I.2).

L'un des moyens les plus efficaces de modification de la fonctionnalité des alcoxydes métalliques est l'utilisation de systèmes chélatants.

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de condensation	Résultats
Lent	Lent	Colloïdes/sols
Rapide	Lent	Gels polymères
Rapide	Rapide	Gel colloïdal ou précipité gélatineux
Lent	Rapide	Précipitation contrôlée

Tableau I.2 : Produits obtenus en accord avec la vitesse relative d'hydrolyse et de condensation.

I.2.6.1. L'acide acétique :

Des alcoxo-acylates métalliques stables peuvent être obtenus quand de l'acide acétique est ajouté aux alcoxydes métalliques²⁹. L'acide acétique est souvent utilisé comme catalyseur acide pour le procédé sol-gel d'alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ avec $M = Si^{53}, Al^{54}, Ti^{55,56}$ ou $Zr^{41,50}$. La catalyse acide est connue pour augmenter la vitesse d'hydrolyse et l'acide acétique est couramment utilisé pour diminuer les temps de gélification de $Si(OR)_4$ ⁴⁸. L'effet inverse a été obtenu avec les alcoxydes des métaux de transition comme $Ti(OR)_4$ ou $Zr(OR)_4$. La précipitation est immédiate quand l'eau est ajoutée à l'alcoxyde alors qu'en présence d'acide acétique^{41,50}, des gels homogènes et transparents de TiO_2 et ZrO_2 sont obtenus. Le temps de gélification peut donc varier de quelques minutes à quelques jours. Ceci peut-être attribué à la capacité de complexation du ligand acétate (figure I.13).

Une réaction exothermique a lieu lorsque de l'acide acétique est ajouté à $Ti(O^nBu)_4$. Une solution limpide est alors obtenue.

Des expériences d'absorption des rayons X sur les précurseurs de $Ti(O^nBu)_4$ montrent que le nombre de coordination de Ti augmente de 5 à 6 lors de l'addition d'acide acétique⁵⁵. La RMN 1H et ^{13}C du précurseur modifié montre que les groupements acétate sont liés au titane alors que spectre infrarouge indique que CH_3COO^- se comporte comme un bidentate (pontage et chélation).

Une réaction chimique stoechiométrique a lieu de la manière suivante avec un rapport de un pour un :



Les expériences de RMN et infrarouge montrent que les groupes (nBuOH) sont les premiers mis en réaction lors de l'hydrolyse. Pendant ce temps, les acétates chélatants restent liés plus longtemps et ralentissent la gélification⁵⁷.

Comme les groupements acétates ne réagissent pas immédiatement lors de l'hydrolyse et de la condensation, la fonctionnalité de $Ti(O^nBu)_3(OAc)$ est plus faible que celle de $Ti(O^nBu)_4$. Plus le titane est entouré de groupes (OAc), plus la fonctionnalité est faible et plus la gélification sera lente. En accord avec cette analyse, le temps de gélification augmente fortement lorsque le rapport molaire HOAc/Ti tend vers 2.

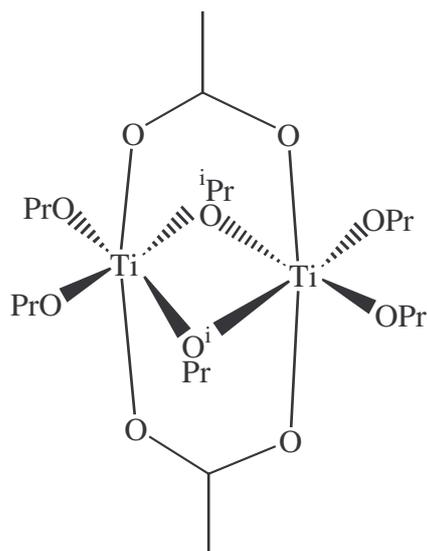


Figure I.13 : Structure de l'alcoxyde de titane chélaté par l'acide acétique.

I.2.6.2. L'acétylacétone (2,4 pentadione) :

L'acétylacétone est connue comme étant un chélatant très puissant, et de nombreux cas de métaux β -dicétonates ont déjà été décrit. Ainsi l'acétylacétone est très souvent utilisée comme agent stabilisant de nombreux alcoxydes métalliques dont $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ ⁵⁸ et $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ ⁵⁹.

L'acétylacétone existe sous deux formes tautomériques (figure I.14), en équilibre fortement déplacé vers la forme énolique.

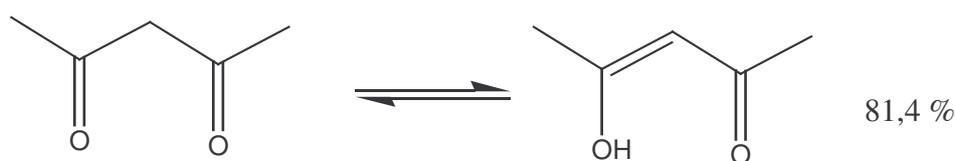


Figure I.14 : Formes tautomériques de l'acétylacétone.

Celle-ci possède un groupe hydroxy très réactif qui permet à ce ligand de réagir très facilement avec les alcoxydes métalliques, du fait de la forte stabilisation par entropie (effet chélate) et par résonance⁶⁰ (figure I.15).

On signale dans la littérature de nombreux composés métallo-organiques : $\text{W}(\text{OET})_6$ ⁶¹, $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ^{58, 62}, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ⁵⁵, $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ ⁵⁹, ou $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_3$ ⁶³ dans lesquels l'acétylacétone entre dans la sphère de coordination du métal.

Avec le titane, certains de ces composés ont été isolés, par exemple $(\text{TiO}(\text{acac})_2)_2$ ⁶⁴, $\text{TiCl}(\text{acac})_2\text{CHCl}_3$ ⁶⁵ et $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{iPr})_2)_2$ ⁶⁶ dont les structures ont été résolues par diffraction des rayons X.

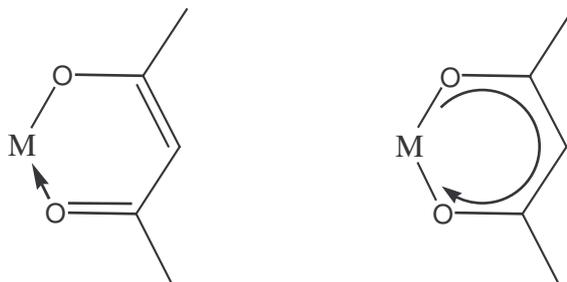


Figure I.15 : Mode de fixation bidentate du ligand acétylacétone sur les alcoxydes métalliques.

La réaction de substitution des ligands OR par l'acac, étudiée par U.B. Saxena⁶⁷, se produit de façon bidentée. Tous les dérivés $\text{Zr}(\text{OR})_{4-x}(\text{acac})_x$ ont pu être obtenus avec de très bon rendements. Cette réaction semble stoechiométrique.

Dans les composés cristallins à base de titane, l'acétylacétone est coordonnée de façon bidentée (chélatée). Les distances moyennes titane-oxygène sont légèrement différentes (Ti-O d = 0,195 nm et 0,205 nm) indiquant une fixation dissymétrique de l'acétylacétone sur le titane.

A. Leautic et F. Babonneau^{55, 68} ont montré que l'acétylacétone permettait de modifier la réactivité des alcoxydes de titane et d'obtenir des colloïdes photo-sensibles stables dans une grande gamme de pH. La réaction équimolaire de l'acétylacétone avec le butoxyde de titane est exothermique, la solution passe du jaune clair à une couleur jaune orangée..

La mise en commun d'acétylacétone et de propoxyde de zirconium se traduit aussi par un dégagement de chaleur et une coloration jaune.

L'étude de la modification chimique de l'alcoxyde de titane par l'acétylacétone montre que la réaction est stoechiométrique :



D'après la théorie de Bradley²⁹ et les études structurales, le précurseur d'alcoxyde de titane en présence d'acétylacétone augmente sa coordinence de 4 à 5 (monomère) ou à 6 (dimère) (figure I.16). Ces structures ont été confirmées par une combinaison de RMN, IR, et d'EXAFS^{69,70}.

Dans certains brevets, l'acétylacétone est utilisé pour améliorer le procédé⁷¹. Des colloïdes de TiO_2 ont été stabilisés en présence d'acétylacétone par un pH élevé⁷². L'ajout d'acétylacétone sur du propoxyde de titane est aussi exothermique et la coordination du titane

atteint une valeur de 6 (dimère) dès que l'eau est ajoutée au précurseur modifié $Ti(O^iPr)_3$ (acac).

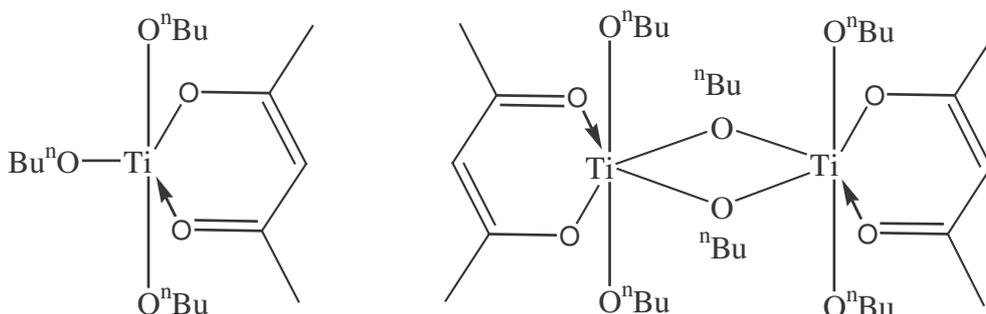


Figure I.16 : Précurseurs de $Ti(OBu)_4$, modifié par l'acétylacétone.

L'EXAFS met en évidence des interactions Ti-Ti ce qui montre que l'hydrolyse entraîne la formation d'espèces condensées. La RMN et l'infrarouge montrent que les groupements propoxydes sont les premiers hydrolysés. Dans ces conditions, tous les ligands acac ne peuvent pas avoir tous réagi même lorsqu'un excès d'eau a été ajouté. Ni précipitation, ni gélification ne sont observées, et de petites particules colloïdales aux environs de 5 nm de diamètres sont obtenues. Ces colloïdes sont plus petits que ceux obtenus sans ajout d'acac (15 nm), ce qui montre que le nouveau ligand ralentit la condensation^{50, 73}.

Dans le cas du système bis-acac comme $Ti(O^iPr)_2$ (acac)₂, les polymères monodimensionnels peuvent former des fibres⁷⁴.

M. In³² s'est intéressé à déterminer la constante d'équilibre de substitution associée à cette réaction pour le propoxyde de zirconium.

La constante de l'équilibre de substitution K_M définie comme précédemment est évaluée à 10^6 .

$$K_M = \frac{[Zr(OR)_3(acac)] [ROH]}{[Zr(OR)_4] [acacH]}$$

Toujours d'après la théorie structurale de Bradley²⁹, la structure la plus probable pour le propoxyde de zirconium modifié $Zr(O^iPr)_3(acac)$ est celle d'un dimère (figure I.17). Dans d'autres métaux tétravalents, la même structure a été observée par diffraction des Rayons X⁷⁵⁻⁷⁷.

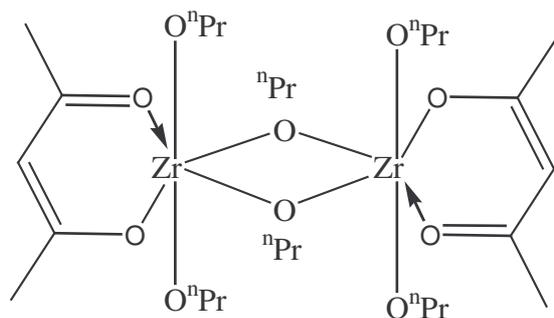


Figure I.17 : Précurseurs de $Zr(OR)_4$, modifié par l'acétylacétone.

Les agent chélatants sont aussi utilisés dans les systèmes hybrides M/Si (M = Al, Zr, Ti) ^{53, 78-81} pour diminuer la différence de réactivité entre les métaux de transition et les alcoxydes métalliques (notamment hybrides) et obtenir des matériaux plus homogènes.

I.2.6.3. Le taux de complexation : ^{13, 32, 76}

La présence d'acétylacétone modifie le système suivant le taux de complexation x (tableau I.3). ¹

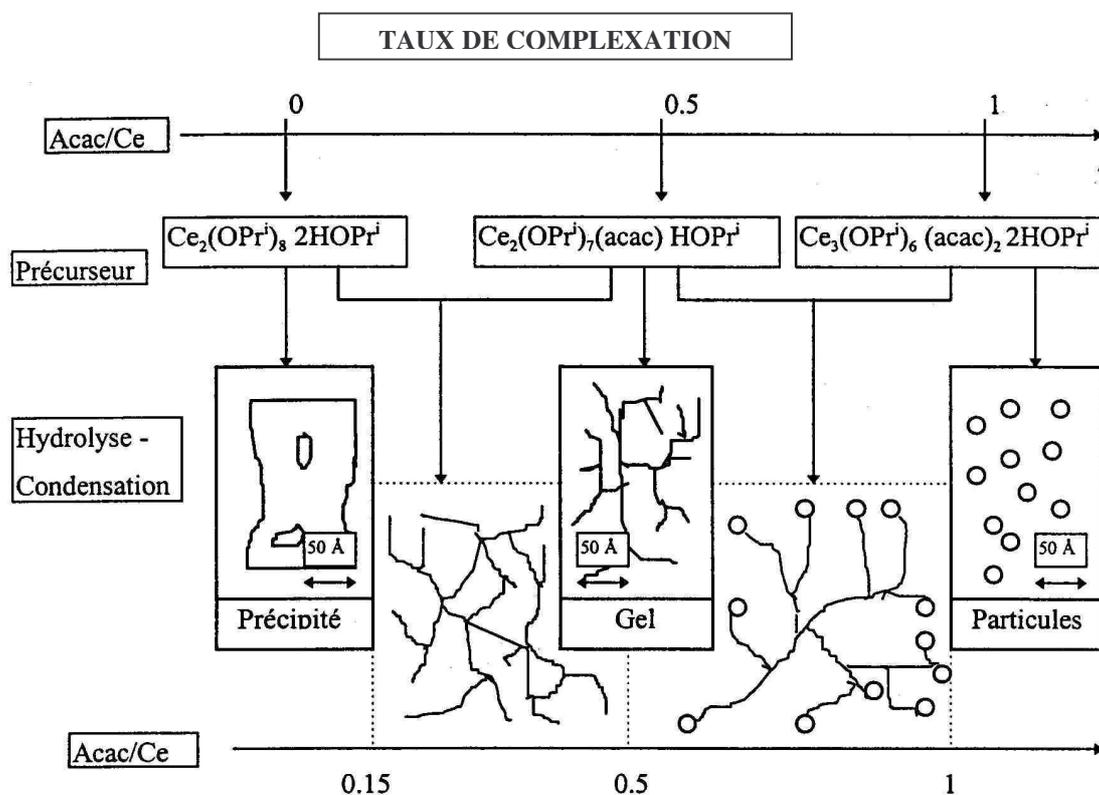


Tableau I.3 : Différents états de précurseurs d'alcoolates de Cérium modifiés par l'introduction d'acétylacétone en fonction du taux de complexation x .

Ce taux de complexation correspond au rapport de la concentration totale du complexant sur la concentration en alcoxyde métallique introduit. De plus la présence d'acétylacétone change les précurseurs et les mène à différents comportements, car seul les précurseurs avec moins de deux acac réagissent facilement :

-pour les faibles valeurs du taux de complexation x , l'hydrolyse mène à la précipitation, donc à la formation de petites particules polydisperses.

-pour les forts taux ($x > 1$), de petites espèces oligomériques sont formées et restent stables sans gélification.

-pour des valeurs de x intermédiaires, des sols sont obtenus. Leurs diamètres hydrodynamiques peuvent être modulés selon x (de 1 nm à 50 nm). On peut également obtenir des gels.

Ainsi, la complexation d'alcoolates métalliques par l'acétylacétone aboutit au même effet qu'une diminution de la fonctionnalité. Ce ligand agit donc comme contrôleur de fonctionnalité. Les sols se convertissent plus ou moins rapidement en gel suivant la concentration en métal.

L'utilisation d'agents chélatants permet d'obtenir plus facilement des matériaux avec des tailles de cristaux, de colloïdes ou des morphologies contrôlées comparée aux méthodes plus classiques.

I.3 Principaux états du système lors de la transition sol-gel (figure I.18) :

Le premier état est celui de sols hydrolysés et/ou condensés (a) : solution liquide d'alcoxydes métallique et partiellement dissous dans un solvant.

L'adjonction d'eau (1) entraîne l'apparition de l'hydrolyse et des réactions de polymérisation. Il se forme des oligomères et des polymères en solution (b). La viscosité de la solution augmente jusqu'à l'obtention d'un gel au t_{gel} (temps nécessaire à l'obtention du gel après l'ajout d'eau aux conditions considérées) (c).

Le mot gel n'a de signification qu'au niveau macroscopique, ou il apparaît comme un solide, bien que contenant encore une grande quantité de liquide interstitiel.

Au niveau moléculaire rien ne change, le maillage du gel est très lâche juste après le point de gel, et les espèces non liées au gel peuvent toujours diffuser et réagir (polymérisation, dépolymérisation et greffage au réseau).

Puis le gel vieillit (3), par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement. Cette période peut durer plusieurs t_{gel} . On peut parfois observer une synérèse (expulsion du solvant).

Le gel peut être séché dans des conditions douces. Il durcit en se compactant : c'est un xérogel (e) (application ultérieure pour former des verres et céramiques denses).

Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (5) (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un aérogel (f).

Lorsque l'on n'en est encore qu'à l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface (6) pour former des films de xérogels en couches minces (techniques de spin-coating et deep-coating) (h).

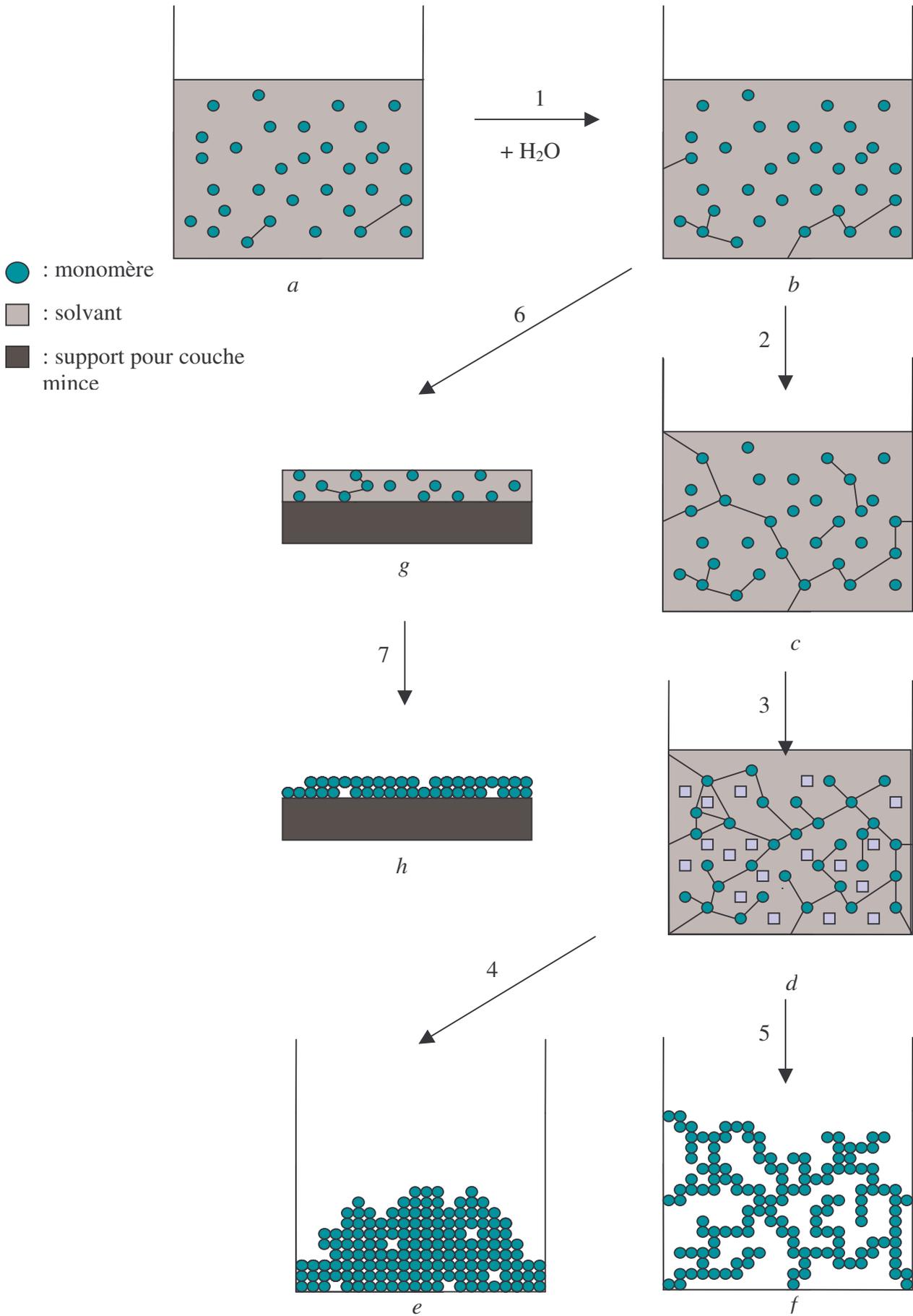


Figure I.18 : Principales évolutions du système sol-gel.

I.4. Croissance des sols, gélification et de vieillissement des gels :

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents les systèmes sol-gels peuvent être décrits en trois domaines principaux : le sol, le gel frais et le gel vieilli.

Si les structures finales (gel vieilli) et leurs propriétés sont assez bien décrites (voir chapitre I.5), il est beaucoup plus difficile de prévoir par un simple modèle cinétique les espèces polymériques et l'ensemble des mécanisme qui en sont à l'origine.

En effet, les mécanismes réactionnels des monomères et l'ensemble des paramètres importants sont bien connus (voir chapitres précédents), mais dans un système sol-gel, il y a compétition entre les différentes réactions comme l'hydrolyse, la condensation (sous ses multiples mécanismes), et les réactions inverses. Très peu de temps après le début de l'hydrolyse, des oligomères de différentes tailles et/ou structures sont formées.

Dans ces conditions, la réalisation d'un modèle cinétique, pour un silicium localisé, prenant en compte les trois mécanismes fondamentaux de croissance des alcoxydes (hydrolyse, condensation hydroxyle-hydroxyle, et condensation alcoxyde-hydroxyle), aboutit à près de $2 \cdot 10^5$ coefficients de vitesse. Seule la description cinétique des premières étapes de polymérisation est possible.

I.4.1. Modèles de croissance :

Pour décrire les processus de croissance des dérivés d'alcoxydes, qui formeront les espèces oligomériques et polymériques à l'origine du gel, différents modèles plus généraux de croissances ont été développés.

I.1.4.1.1. Modèle d'équilibre :

Le premier modèle proposé pour la polymérisation et la gélification des sol-gels fut celui utilisé classiquement pour la polycondensation des polymères organiques : le modèle de Flory-Stockmayer^{51, 82-84}. Selon ce modèle, la croissance en taille des molécules se fait par rencontre au hasard des fonctions réactives entre espèces adjacentes au cours des chocs moléculaires. Ce modèle permet de décrire facilement la distribution des masses moléculaires pour des catalyses acides mais il ne tient pas compte des effets de volume exclu et il ne prédit pas la formation d'espèces cycliques.

I.4.1.2. Modèles par agrégation : ^{1, 85}

Pour être en concordance avec la formation d'espèces cycliques et la présence de volume exclu, les modèles d'agréations ont été développés.

I.4.1.2.1. Les modèles *monomère-cluster* :

Le modèle le plus classique est le modèle d'agrégation monomère-cluster limitée par diffusion (AMCDL ou DLMCA en anglais). Dans ce modèle la croissance des molécules se fait au niveau de germes (ou cluster), ces germes sont considérés en dilution infinie, c'est-à-dire que les interactions entre germes sont considérées comme nulles, et la croissance du germe se fait particule par particule.

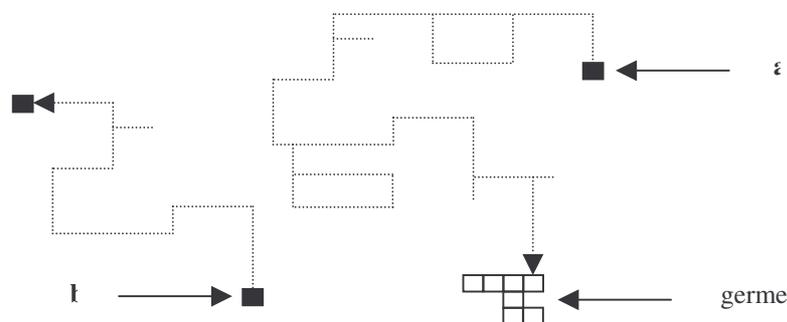
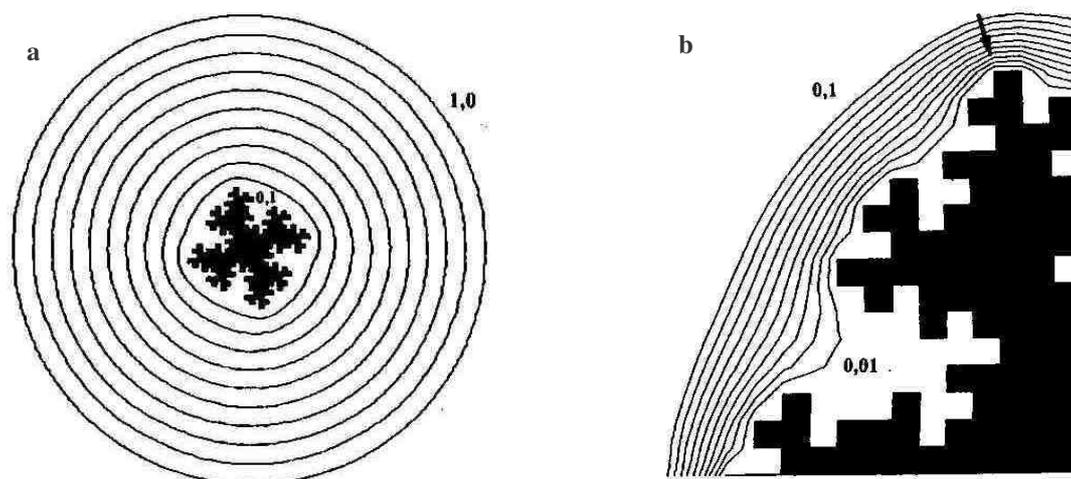


Figure I.19 : Illustration du processus d'agrégation particule-amas contrôlée par diffusion.

A l'origine le germe se réduit à une seule particule, autour de laquelle des molécules se déplacent selon une marche au hasard régi par le mouvement Brownien (figure I.19). Si une de ces particules (**a**) se retrouve suffisamment proche pour interagir avec le germe, elle se lie de manière irréversible et immédiate, venant grossir le germe. L'énergie d'agrégation est supposée nulle.

Ce processus conduit à la formation d'amas très branchés. Puisque l'approche des particules vers la surface du germe se fait selon une marche aléatoire et que ces particules disparaissent dès qu'elles entrent en contact avec le germe, la distribution des courbes d'équiprobabilité de présence des particules sont les plus rapprochées (et le gradient de diffusion le plus fort) au voisinage des zones les plus exposées.

Pour les zones profondes du cluster ces courbes d'équiprobabilités sont plus écartées, et les particules n'ont alors qu'une faible probabilité de pouvoir y pénétrer (figures I.20.a et I.20.b).



Figures I.20.a et I.20.b : Distribution des courbes d'équiprobabilités de présence des particules agrégantes aux environs du germe.

On obtient alors des germes dont la ramification s'auto-amplifie (figure I.21).

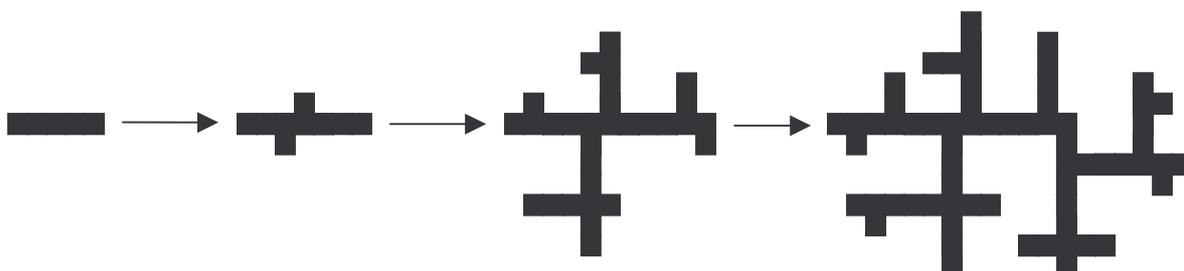


Figure I.21 : Evolution des clusters selon le modèle d'agrégation par diffusion contrôlée

Suivant ce modèle, les clusters sont relativement mono dispersés⁸⁶, possèdent peu ou pas de boucles, et les branches ont une épaisseur moyenne à peu près constante. Les structures formées possèdent une dimension fractale dont la dimension est $d_f = 1,7$ si l'agrégation se fait dans un espace de dimension $d = 2$ et $d_f = 2,5$ pour $d = 3$.

Cependant, les structures formées peuvent parfois être bien plus régulières ($d_f = 3$). Le modèle limité par réaction (AMCRL, RMLCA) est alors utilisé. Le modèle est proche du précédent si ce n'est que la formation d'une liaison monomère-cluster ne se fait pas forcément au premier contact. Du fait de l'existence d'une barrière de potentiel, un certain nombre de collisions peuvent être nécessaires avant qu'une liaison ne se forme.

Plus le nombre de collisions nécessaires est grand, plus les monomères ont le temps de diffuser à l'intérieur de la structure du cluster et moins la structure finale sera fractale. De plus, les clusters formés sont légèrement plus polydispersés⁸⁶.

Ces deux modèles d'agrégations sont aussi couramment appelés processus d'agrégation rapide pour l'AMCDL et d'agrégation lente pour l'AMCRL.

Pour être valable le modèle d'agrégation monomère-cluster nécessite une source continue de monomères, ce qui est le cas des solutions basiques pour lesquelles les espèces les plus présentes sont les siliciums non condensés (monomères) et complètement condensés.

I.4.1.2.2. Le modèle *cluster-cluster* :

Pour des solutions très fortement acides (pH= 1) la RMN ²⁹Si a mis en évidence la disparition rapide ($t/t_{gel} < 0,01$) des monomères. Les espèces formées possèdent un nombre conséquent de boucles ce qui invalide les modèles monomère-clusters.

Le modèle cluster-cluster prévoit la disparition par condensation des espèces les plus basiques (les plus réactives) qui sont les siliciums non-condensés ou mono-condensés.

Dans la plupart des conditions acides expérimentées, le modèle de réaction limité cluster-cluster prédomine dès les premières étapes de la condensation. La structure finale formée est très ouverte et fractale, ($d_f = 2,09$)⁸⁷ plus proche d'un système plan que volumique.

I.4.2. La gélification : (figure I.18.c)

Si les différents modèles d'agrégations permettent de bien décrire les cinétiques de croissance et les structures des clusters formés, elles ne permettent pas de prévoir une gélification. Cela s'explique par le fait que ces modèles et les études qui les corrélaient correspondent à des solutions très diluées.

En fait la modélisation du processus de gélification est complexe, cela tient en fait à la compréhension même de ce que sont les gels. Jusque dans les années 30, la structure des gels était supposée être une sorte d'émulsion ou de mousse (les vitesses de diffusions des espèces dissoutes et l'évaporation de solvant étant du même ordre que pour des phases liquides), avant que le modèle de structure polymérique ne s'impose définitivement⁸⁸.

La différence communément admise entre un gel et une solution de polymères fortement visqueuse, c'est qu'un gel ne coule pas, c'est-à-dire qu'il n'est pas visqueux mais viscoélastique. Cependant au niveau des processus de gélification, le temps de gel (t_{gel}) est très difficile à définir car il ne s'accompagne d'aucune variation thermique, et que les variations des propriétés mécaniques (viscosité et élasticité) dépendent des conditions opératoires. Une valeur particulière de viscosité ou d'élasticité peut-être observée pour des écarts de quelques secondes à quelques heures après le t_{gel} selon les cas.

Le modèle de percolation^{1, 85, 89, 90} introduit par Hammersley en 1957, permet de bien décrire les changements soudains de la matière à l'échelle macroscopique à partir de l'évolution progressive des interactions entre molécules ou clusters.

Cette évolution se fait en utilisant une sorte de damier ou treillis régulier (figure I.22). Les éléments voisins (clusters et/ou monomère) forment des liaisons entre eux au hasard. Ce qui caractérise la gélification ce n'est pas le nombre de liaisons totales créées sur le treillis mais la formation, parmi un ensemble d'agrégats finis, d'un agrégat infini (S_∞) permettant de passer continûment d'un bord à l'autre du treillis.

Le modèle de percolation se caractérise par l'existence d'une concentration critique des réactifs appelée seuil de percolation p_c . En dessous de ce seuil il n'est pas possible d'obtenir cet amas infini et donc un gel.

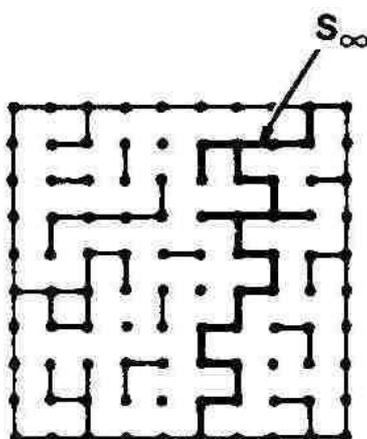


Figure I.22 : Schéma théorique de gélification selon le modèle de la percolation par un treillis quadratique.

Le modèle de la percolation est valable pour des systèmes concentrés car il n'est pas nécessaire de faire de grands mouvements pour que deux éléments voisins interagissent, et il tient compte du volume exclu. Il permet de prédire précisément l'évolution des propriétés à proximité du t_{gel} et les simulations effectuées par ordinateur concordent avec les données expérimentales (évolutions de l'élasticité, de la conduction électrique, prédiction de l'exposant d'échelle « *scaling exponent* »...).^{85, 91}

I.4.3. Vieillessement du gel : (figure I.18.d)

Une fois le gel formé, le système continue à évoluer par fixation progressive des espèces libres⁹². A température ambiante ce phénomène peut durer pendant des mois selon le pH, de la température et la composition des gels.

L'effet sur le réseau de ces processus est un renforcement et un retrait des gels. Le retrait est dû à la formation de nouvelles liaisons où auparavant seules des interactions faibles opéraient entre la surface hydroxylée et des groupes alcoxydes. Le retrait entraîne l'expulsion du solvant des pores du gels ce qui transforme progressivement un gel avec une phase liquide continue en un gel comprenant des phases séparées de liquide, pour aboutir à un monolithe solide compact.

I.5. Structures formées :

La structure finale du gel (petite et grande échelles) dépend donc de l'ensemble des processus décrits ci-dessus.

I.5.1. Gels de silice obtenus par catalyses basiques :

Dans le cadre des catalyses basiques les hydrolyses successives sont de plus en plus rapides (chapitre I.1.2.) et l'espèce formée est de plus en plus nucléophile. Suivant le modèle d'agrégation monomère-cluster par diffusion contrôlée, on obtient des clusters de plus en plus ramifiés.

Au bout d'une certaine taille, les clusters diffusent la lumière, phénomène qui s'amplifie avec leur croissance. Ainsi les sols deviennent de plus en plus opaques. On aboutit à la formation d'un gel mou qui se densifie, pour former un système proche de la structure macroscopique du polystyrène expansé, où de larges pores séparent les particules interconnectées (figure I.23).



Figure I.23 : Gels obtenus à partir de tétralcoxydes de silicium par catalyse basique.

I.5.2. Gels de silice obtenus par catalyses acides :

Dans le cadre de gels catalysés par des acides, on forme un système isotrope pour le gel mou sous forme d'un réseau proche de fils emmêlés. Lors du vieillissement, le gel devient compact pour aboutir à une structure translucide et dense (figure I.24) à la texture

semblable à celle du verre. Mais la résistance mécanique du gel est moindre que celle du verre car son réseau polymérique est beaucoup moins régulier (boucles et bouts pendants).

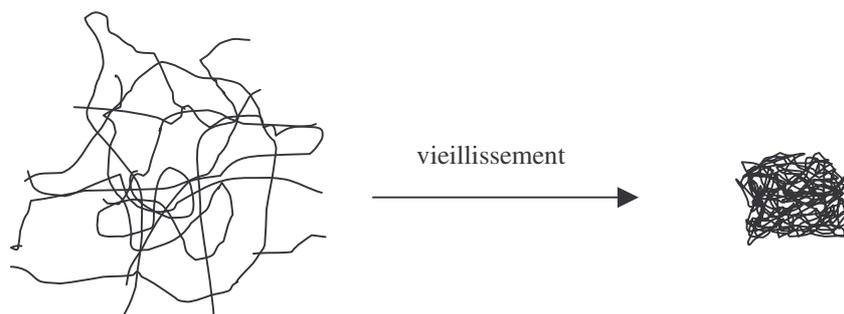


Figure I.24 : Gels obtenus à partir de tétralcoxydes de silicium par catalyse acide.

I.5.3. Les matériaux hybrides :

Les matériaux hybrides possèdent à la fois des composants organiques et inorganiques. Les matériaux sol-gels hybrides sont généralement obtenus à partir de multiples précurseurs. Ces précurseurs possèdent des réactivités différentes entre eux et avec les tétralcoxysilanes, l'évolution du système et les structures finales formées seront différentes.

I.5.3.1. Les ormosils (organically modified silicons) : ⁹³

Les précurseurs hybrides d'alcoxyde de silicium ont une réactivité bien plus faible que les équivalents tétralcoxysilanes.

Les structures correspondant à la formule $R-SiO_{3/2}$, obtenues à partir de l'hydrolyse et de la condensation d'organotrialkoxysilanes sont généralement appelées sesquisiloxanes. L'évolution des précurseurs en conditions fortement acides aboutit à des polymères à structure en forme d'échelle, via un intermédiaire de type cage (figure I.25).

La présence d'un substituant non hydrolysable diminue la connectivité du réseau par la création de bras morts. Ceux-ci ont un impact très important sur le matériau car ils modifient ses propriétés mécaniques et la composition chimique de la surface des pores. Le choix du substituant organique est donc primordial pour les applications ultérieures du matériau.

Mais le plus souvent les précurseurs hybrides ne sont pas utilisés seuls. Pour accélérer l'obtention du produit final, tout en conservant l'intérêt de posséder des groupements organiques en surface on les fait réagir en présence d'agents plus actifs (tétralcoxysilanes ou alcoxydes de métaux de transition) ^{20, 21, 26, 80, 94}

Ainsi pour des mélanges de TEOS et de MTEOS la formation de longues chaînes polymériques est inhibée au profit de cages de sesquisiloxanes (T_8), ce qui modifie les propriétés optiques du matériau.

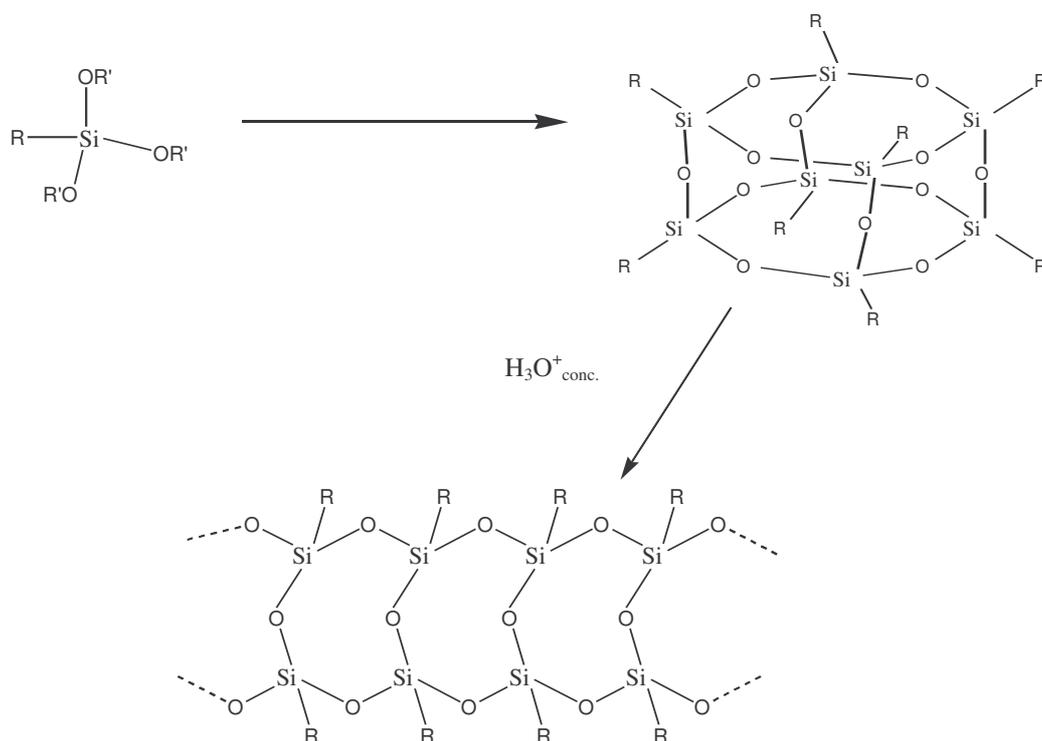


Figure I.25 : Evolution des organotrialkoxysilanes en milieu fortement acide.

I.5.3.2. Les hybrides titanes-phosphonates :

La préparation de matériaux hybrides dont la matrice est faite d'oxydes métalliques autre que la silice montre un intérêt croissant, car ces matériaux permettraient l'obtention de nouvelles propriétés. Le titane par exemple offre une bonne résistance chimique aux agents alcalins, un indice de réfraction plus élevé, et des propriétés photochimiques.

Puisque les liaisons métal-carbone (Al, Ti, Zr,...) ne sont pas stables en présence d'eau, deux approches principales ont été développées pour lier de manière covalente le groupement organique au réseau de l'oxyde métallique⁹⁵ :

-Dans la première le groupement organique est lié à l'oxyde métallique via des liaisons M-O-SiC. Les liens sont formés par hydrolyse condensation entre l'alcoxyde métallique et l'organoalcoxysilane.

-Dans la seconde approche les liaisons M-O-C sont formées par complexation. Cette complexation nécessite l'utilisation d'un acide carboxylique ou d'un β -dicétonate. De plus cette complexation du métal a pour effet de diminuer la réactivité des groupements alcoxydes du métal de transition vis-à-vis de l'hydrolyse (chapitre I.2.7).

Ces deux approches ont été intensément utilisées pour la préparation de matériaux hybrides dans de nombreux domaines, comme l'optique, la catalyse, la résistance à l'abrasion⁹⁶. Cependant, les liaisons M-O-Si ou M-O-C sont hydrolysables, ce qui constitue leur principal défaut. Par exemple $\text{Ti}(\text{OSiMe}_3)_4$ s'hydrolyse très rapidement même en conditions neutres⁹⁷.

Certains phosphates mixtes de titane ont des applications comme les conducteurs ioniques $[\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3]$ ⁹⁸, l'optique non linéaire (KTiOPO_4) ⁹⁹ ou composés échangeurs d'ions $[\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2]$ ^{100, 101}. Mais il s'agit de phosphates de cations tétravalents, et non de matériaux polymériques.

La liaison P-C est stable vis-à-vis de l'hydrolyse¹⁰² (acide et basique) et la fonction P-OH permet de condenser avec les alcoxydes métalliques. Ainsi différentes tentatives ont été menées, notamment par Livage et coll. pour obtenir des gels hybrides issus d'alcoxydes métalliques et de l'acide phosphorique par procédé sol-gel.

Malheureusement, l'acide phosphorique étant trop réactif, l'évolution du système conduit à la formation de précipités¹⁰³ qui, certes sont des polymères présentant un fort taux de liaisons Ti-O-P, mais ne permettent pas d'obtenir des gels et des matériaux à l'architecture contrôlée.

L'utilisation de modificateurs de polymérisation (β -dicétonates, dicarboxylates) ne permet pas d'améliorer le procédé car l'acide phosphorique se substitue très rapidement à ces modificateurs en tant que ligand du titane¹⁰⁴.

En s'inspirant des polymères biologiques (ATP, ADN...) les esters de l'acide phosphorique $\text{PO}(\text{OR})_4$ semblaient être de bons précurseurs¹⁰⁵, mais ils ne condensent pas en présence d'alcoxydes métalliques¹⁰⁶ à température ambiante. L'hydrolyse de leurs groupements alcoxydes étant bien trop lente, elle nécessite une catalyse enzymatique. Ces esters peuvent être utilisés comme composants du gel mais aucune ou très peu de liaisons P-O-M sont alors observées.

Une alternative consiste à utiliser des esters mixtes de l'acide phosphorique $\text{PO}(\text{OR})_{3-x}(\text{OH})_x$ qui condensent sans former de précipité¹⁰⁵, permettant l'obtention de solutions colloïdales stables de précurseurs de phosphates (KTiOPO_4) ou $(\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3)$ pour des gels en couche mince^{103, 104}.

Enfin, un procédé non hydrolytique a été développé, en utilisant des précurseurs chlorés et une matrice phosphate¹⁰⁷, ou hybride (Si/P, Co/P)..^{108, 109} Mais cette voie n'a pas été poursuivie par la suite.

Récemment Vioux et coll. ont proposé une nouvelle famille de composés pour les procédés sol-gel à base d'alcoxyde de titane et de zirconium^{110, 111}. Il s'agit de phosphonates et de phosphinates dont le potentiel de synthèse de nouveaux hybrides organiques-inorganiques a été démontré¹¹²⁻¹¹⁶.

Des hybrides de type oxyde métallique/phosphonate ont été préparé par procédé sol-gel en deux étapes (figure I.26). Dans la première étape la condensation non hydrolytique d'un alcoxyde métallique avec l'acide phosphonique a lieu, et pour la seconde étape l'hydrolyse/condensation des groupements alcoxydes restants permet la formation de liaisons M-O-M.

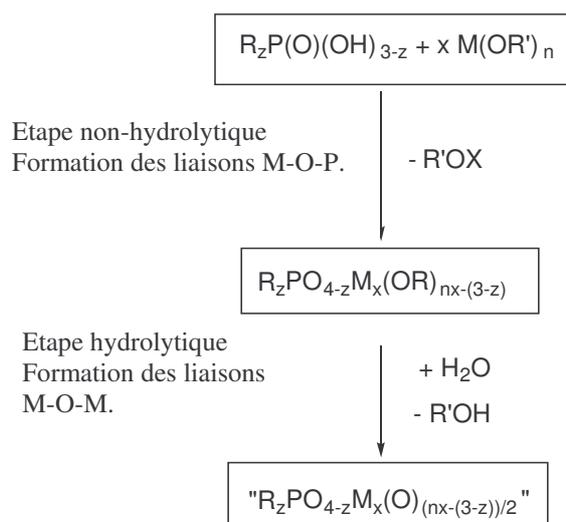


Figure I.26 : Résumé de la préparation des gels.

La composition, l'homogénéité, et la structure des xérogels hybrides ont déjà été étudiées. Les techniques spectroscopiques, plus particulièrement les RMN-MAS du ^{31}P et du ^{17}O , donnent des informations sur le mode de liaison des unités^{116, 117}. Les sols intermédiaires ont été étudiés par RMN du ^{31}P pour obtenir des informations supplémentaires sur les réactions de condensations qui ont lieu dans la première étape du procédé sol-gel¹¹⁶.

Bien que la RMN soit une technique très puissante, du fait de la lente acquisition des spectres, elle n'offre pas la possibilité d'étudier la plupart des cinétiques. A l'opposé, il a été démontré que l'électrochimie est valable pour apporter des informations sur les systèmes sol-gels, sur les processus de diffusion et le transport d'espèces électroactives dans le milieu¹¹⁸⁻¹²³.

1.6. L'électrochimie dans les sol-gels :

Du fait de leur très fort développement les sol-gels¹²⁴⁻¹³¹ ont entraîné un certain intérêt de la communauté électrochimique depuis les dix dernières années. Au départ l'électrochimie était utilisée comme une technique de caractérisation pour décrire les propriétés des matériaux issus du procédé sol-gel, et étudier les réactions de transfert de matière dans les xérogels.

Ensuite l'utilisation des propriétés de ces matériaux (surtout à base de silicium) ont permis diverses applications, que ce soit comme procédé de fabrication d'électrodes modifiées¹³², pour la réalisation de capteurs et de biocapteurs¹³³ électrochimiques, comme matrice pour des réseaux interpénétrés^{134, 135} avec les polymères conducteurs, les matrices pour les conducteurs ioniques solides², les matériaux électrochromes¹³⁶, les supercondensateurs¹³⁷, la protection anti-corrosion^{138, 139}...

Toutefois notre approche est différente par ses objectifs. Comme nous l'avons vu si les modèles d'agrégations et de percolation permettent de décrire l'évolution du système sol-gel, ils ne permettent aucune prédiction cinétique. Avant de l'exposer, nous allons introduire quelques rappels d'électrochimie en rapport avec ce travail.

I.6.1. Introduction à l'électrochimie : ¹⁴⁰

Les méthodes électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie permettent d'accéder aux coefficients de diffusions des espèces électroactives présentes en solution.

Nous utilisons comme espèce redox, des ferrocènes qui constituent des systèmes électrochimiques rapides (réversibles) et monoélectroniques, ce qui permet l'utilisation de la loi de Nernst :

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0(t)}{C_R(t)}$$

I.6.1.1. Appareillage :

Le dispositif expérimental utilisé comprend (figure I.27) :

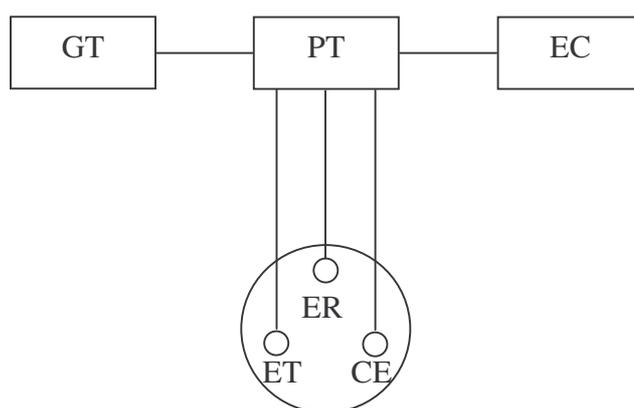


Figure I.27 : Schéma du dispositif expérimental.

Un potentiostat (PT) : il contrôle la tension entre l'électrode de travail (ET) et la contre-électrode (CE). Il régule cette tension de manière à maintenir la différence de potentiel entre les électrodes de travail et de référence (ER) conforme au programme fourni par le

générateur de signaux. C'est le courant qui est la grandeur expérimentalement mesurable par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie.

Un générateur de tension continue (GT)

Un enregistreur de courbe intensité-potentiel (EC)

Une cellule à trois électrodes :

- électrode de travail (ET) en carbone vitreux ou en platine
- électrode de référence (ER) Ag/AgCl
- contre-électrode (CE) en platine

Le potentiel E de l'électrode de travail est toujours donné par rapport à une électrode de référence (ici Ag/AgCl).

Du point de vue électrique, une cellule électrochimique se comporte comme un réseau d'impédances (figure I.28), Z_c et Z_f représentent les impédances interfaciales à l'électrode de travail et à la contre électrode. La résistance est séparée en deux fractions R_Ω et R_u . La valeur de ces fractions dépend de la position de l'électrode de référence de la cellule. C_d représente la capacité de la double couche qui se forme à la surface de l'électrode de travail, elle dépend de la nature et de l'état de surface de l'électrode de travail, du solvant et de l'électrolyte de support.

En présence de forts courants faradiques ou dans des solutions à forte résistivité ($> 1000 \Omega$), la résistance interne de l'électrolyte ne devient plus négligeable. Dans ce cas le potentiel véritable de l'électrode de travail peut différer de celui que l'on croit imposer.

On peut remédier à ce problème en ajoutant à l'entrée du potentiostat une différence de potentiel de correction proportionnelle au courant (on compense la chute ohmique). Contrairement aux potentiostats classiques, notre prototype fabriqué à l'Université Paris 7 est parfaitement adapté pour effectuer une compensation quasi-complète et stable de R_u .

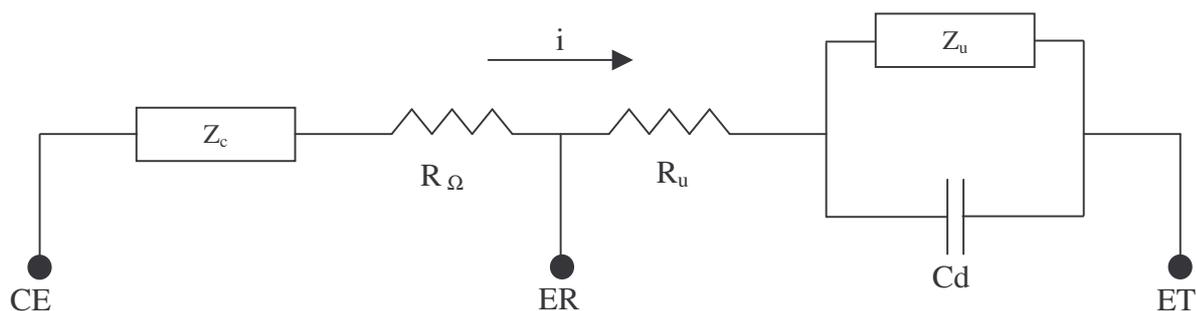


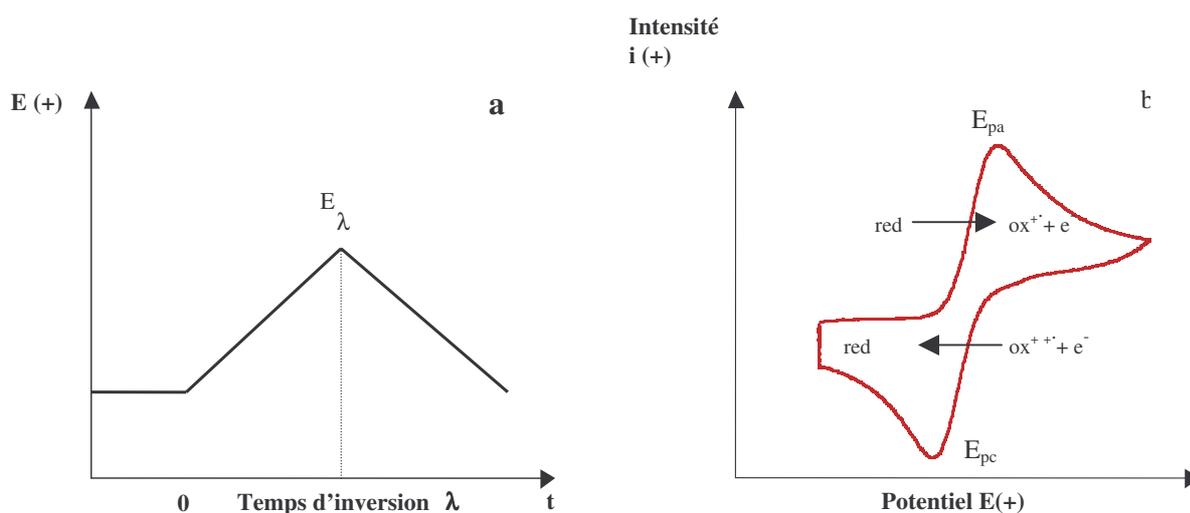
Figure I.28. : Circuit électrique équivalent pour une cellule électrochimique à trois électrodes.

Généralement, on augmente la compensation jusqu'à observer les oscillations du potentiostat puis on diminue de 5 à 10 % la compensation pour obtenir un comportement stable et on admet alors que la compensation critique est la compensation exacte, mais une telle méthode nécessite une certaine prudence.

I.6.1.2. La voltampérométrie cyclique :

Lors de l'expérience le potentiel initial E_i est choisi suffisamment négatif pour qu'aucune réaction ne se produise sur l'électrode de travail. On procède par application d'un balayage cyclique de potentiel, c'est à dire un potentiel variant linéairement avec le temps de façon positive de t_0 à t_λ et variant de façon inverse après t_λ jusqu'à revenir à E_i (figure I.29.a).

En même temps, on enregistre la réponse du système par une courbe $i = f(E)$ caractéristique (courbe intensité-potential) de l'espèce électroactive (figure I.29.b). Cette courbe permet de connaître les potentiels d'oxydations (E_{pa}) et de réductions (E_{pc}), ainsi que les intensités des courants des pics (i_{pc} et i_{pa}) de l'espèce étudiée (figure I.30).



Figures I.29 : (a) Rampe de potentiel et (b) voltampérométrie cyclique d'un couple rédox.

Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction rédox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec transfert d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode.

Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum (E_{pa}) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant.

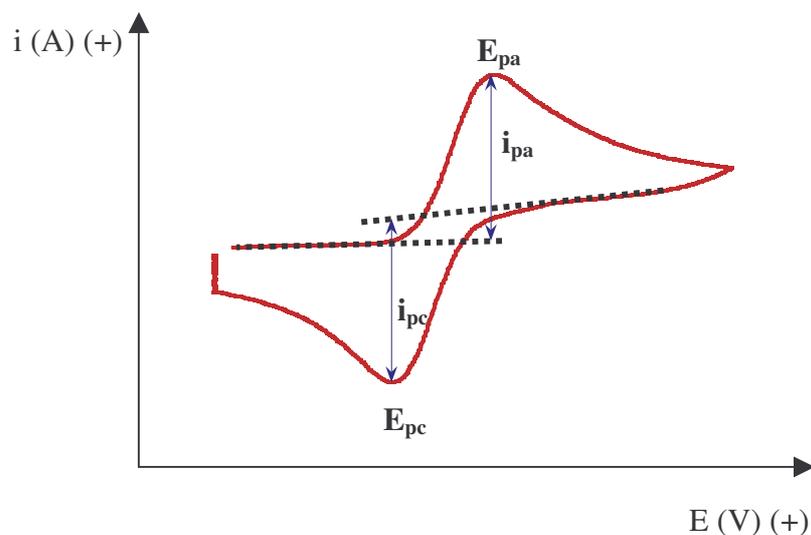


Figure I.30 : Voltampérométrie cyclique d'un couple rédox

Pour un potentiel $E_{pa} + 200 \text{ mV}$ le courant est totalement dû à la diffusion des espèces réduites, on considère habituellement que l'étape du transfert d'électron est négligeable comparé au phénomène de diffusion. On dit alors que l'on se trouve dans la zone diffusante des espèces réduites.

Par la détermination des courants i_{pc} et i_{pa} , on peut accéder aux coefficients de diffusion au moyen de l'équation de Randles – Sevcik¹⁴²:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_o^*$$

Où i_p est le potentiel de pic, n est le nombre d'électrons échangés par le couple rédox ($n = 1$ pour le ferrocène), A est l'aire de l'électrode (en cm^2), D est le coefficient de diffusion (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), v = vitesse de balayage (en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$), et C_o^* la concentration en espèces électroactives dans la solution (en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Cette technique nous permet principalement de vérifier que le comportement du système observé est de type diffusif.

I.6.1.3. La chronoampérométrie :

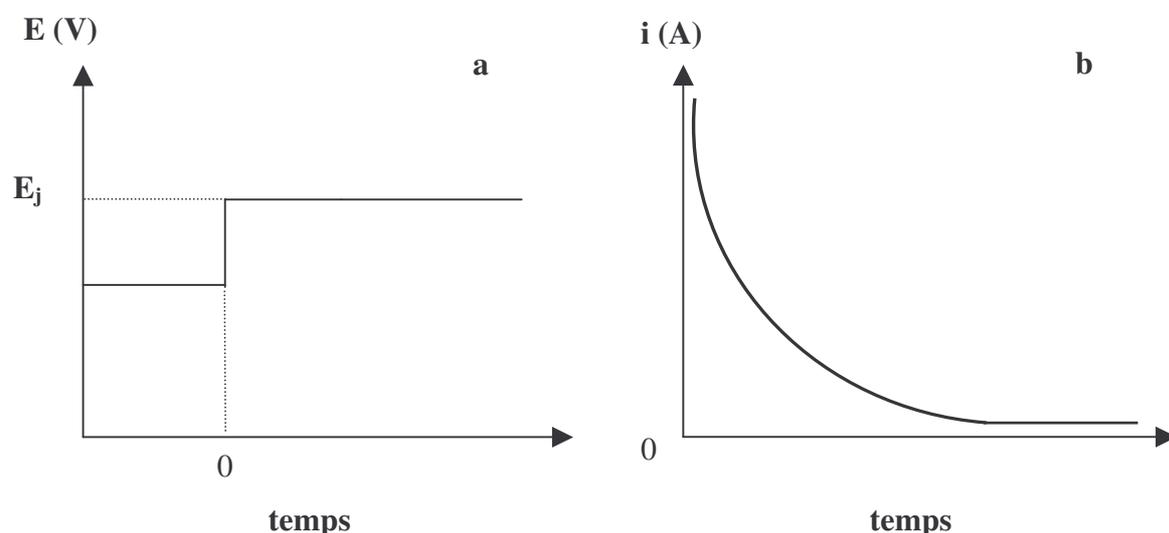
Tout comme l'expérience de la voltampérométrie cyclique, celle de la chronoampérométrie commence à un potentiel E_i où aucune réaction ne peut se produire (figures I.31.a et I.31.b).

La chronoampérométrie se distingue par l'imposition immédiate d'un échelon de potentiel à une valeur E_j suffisamment supérieure à la valeur E° du couple étudié, pour que l'oxydation du réducteur soit considérée comme immédiate et que sa concentration à l'électrode tende vers zéro. E_j sera la région de « transfert de matière limite » où le courant sera limité par la diffusion des espèces à la surface de l'électrode.

La réaction met en jeu un courant fort car l'oxydation de l'espèce réduite a créé un gradient de concentration qui génère à son tour un flux de ferrocène sous forme non oxydée Fc vers la surface de l'électrode. Ce composé n'étant pas stable à la surface de l'électrode au potentiel E_j , il est éliminé par oxydation.

Le flux d'espèces réduites, et donc le courant induit, est proportionnel au gradient de concentration à la surface de l'électrode.

Lors de l'application du potentiel E_j la consommation continue de l'espèce réduite provoque un élargissement de la zone où il y a appauvrissement. Il en résulte une diminution de la pente de profil de concentration à la surface de l'électrode en fonction du temps et par conséquent une diminution du courant.



Figures 1.31 : Saut de potentiel (a) et courant induit (b) par chronoampérométrie.

La zone de potentiel à appliquer est connue grâce à la voltampérométrie cyclique. En général elle est supérieure d'environ 200 mV au potentiel de pic E_{pc} . La voltampérométrie cyclique permet de déterminer si dans cette zone le signal ne va pas être perturbé par des réactions parasites (réductions du solvant, de l'oxygène dissous...).

La connaissance du coefficient de diffusion apparent est directement issue de l'équation de Cottrell¹⁴³ :

$$i = \frac{n F A D^{1/2} C}{(\pi t)^{1/2}}$$

Cette équation n'est valable que dans la région de limitation par la diffusion. Dans cette équation n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction (ici $n = 1$), F est la constante de Faraday (96485 C), A la surface de l'électrode (en cm^2), D_0 est le coefficient de diffusion de l'espèce réduite (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et C_0^* la concentration initiale en espèces électroactives ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Si on est bien dans la zone de limitation diffusionnelle, en traçant $i = f(t^{-1/2})$, on obtient une droite passant par l'origine (figure I.32). La valeur de la pente permet d'accéder directement à D_0 , à condition que tous les autres paramètres soient connus.

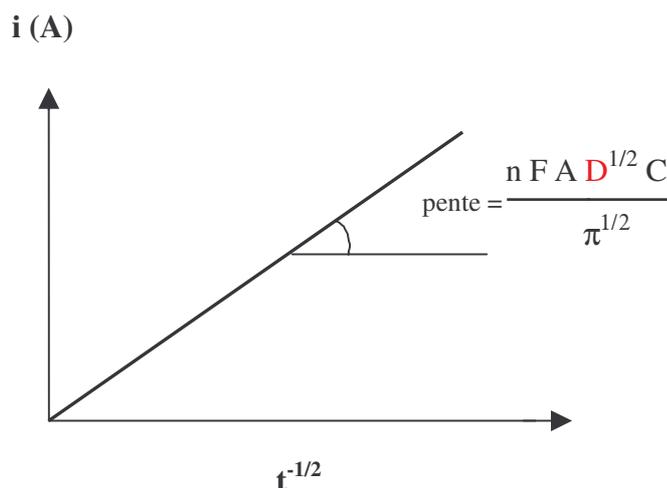


Figure I.32 : Allure d'un courant de chronoampérométrie en zone de limitation diffusionnelle pour $i = f(t^{-1/2})$.

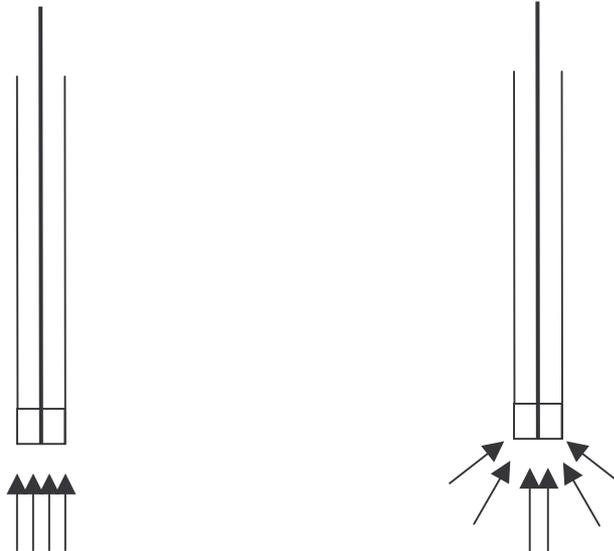
I.6.1.4. Les ultra-micro électrodes (UMEs) :

C'est à partir de la fin des années 70 que les travaux de l'équipe de Fleischmann ont montré la singularité des électrodes de taille micrométriques. Ils ont mis en évidence que la diminution de la surface de l'électrode avait non seulement des effets quantitatifs mais aussi qualitatifs¹⁴⁴⁻¹⁴⁷, comme par exemple le non-respect de la loi de Cottrell pour les chronoampérométries, même en utilisant des électrodes planes pour lesquelles un état stationnaire indépendant du temps était obtenu très rapidement. D'autres phénomènes observés montrent une haute densité de courant bien que les courants mesurés soient faibles. On peut aussi utiliser des systèmes très résistifs (faible concentration en électrolyte dans les solvants non polaires, dans les solides et même dans les gaz). La taille critique admise d'une UME est de 25 μm de diamètre.

L'utilisation des UME, en chronoampérométrie, permet de connaître à la fois la valeur de la concentration et le coefficient de diffusion moyen des espèces électroactives, suivant la loi de D. Shoup et A. Szabo :

$$i = \left(\frac{8}{\pi^2} \right) \times F \times A \times C \times \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} + 4 \times F \times D \times C \times r$$

diffusion linéaire
diffusion sphérique



On obtient comme signal une droite ne passant par l'origine (figure I.33) :

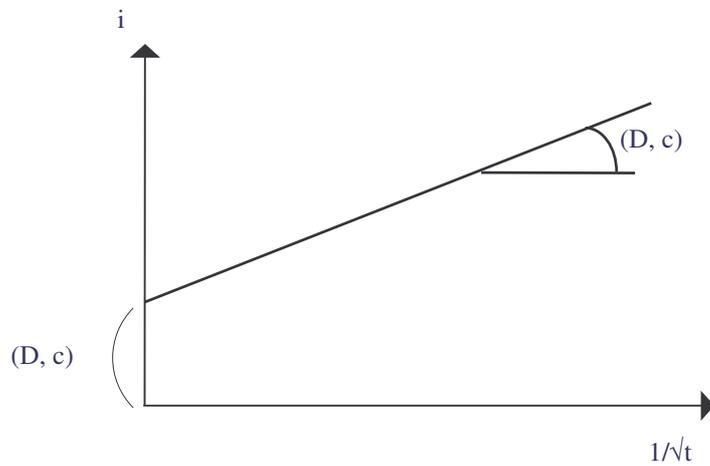


Figure I.33 : Aspect d'une chronoampérométrie sur UME.

Par recoupement des données sur l'ordonnée à l'origine et la valeur de la pente on obtient séparément D et c.

I.6.2. Principe de la sonde électrochimique :

Les méthodes électrochimiques permettent donc d'accéder aux coefficients de diffusions des espèces électroactives présentes en solution.

Ces méthodes ont été utilisées pour la première fois en milieu sol-gel par P.Audebert et coll.^{118, 120} pour étudier la diffusion de ferrocènes libres dans des matrices sol-gels.

Le ferrocène (dicyclopentadienyl ferreux), appartient à un couple d'oxydoréduction Fc^+/Fc dont le potentiel standard est : $E^{\circ}_{Fc^+/Fc} = 0,31 \text{ V}$ par rapport à ECS dans l'acétonitrile, $LiClO_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. (Figure I.34).

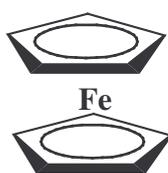


Figure I.34 : Représentation du ferrocène.

Les propriétés du ferrocène sont connues, et ce composé est souvent utilisé comme sonde électrochimique : détermination de potentiels rédox, étude de la porosité de matériaux... Mais du fait de sa petite taille, pour les études cinétiques de polymérisations sol-gels, les variations réelles du coefficient de diffusion du ferrocène ne sont détectables que bien après le temps de gel. Des essais ont été effectués avec des ferrocènes fonctionnalisés¹¹⁸ se liant aux silanes, mais des mécanismes probables de relargage de ces sondes rédox ne permettent pas de détecter les diminutions de courant pour des états avancés du système. Ces résultats ont été confirmés récemment par l'utilisation de d'ultramicroélectrodes^{148, 149}.

Ces derniers travaux ont aussi mis en évidence que la variation de la diffusion des sondes rédox dépendait beaucoup de la charge des sondes utilisées. Alors que la diffusion des espèces cationiques, et dans une moindre mesure, celle des espèces neutres diminue durant l'étape de séchage, il n'y a pas de variation notable observée pour les espèces anioniques. Ceci s'explique par l'existence probable d'interactions plus favorables entre les parois des pores de la silice avec les cations qu'avec les anions.

Une nouvelle approche a été utilisée dans la thèse d'Hélène Cattey³. Le projet repose sur l'hypothèse que le coefficient de diffusion D des espèces soit directement relié à la taille des chaînes macromoléculaires suivant la loi de Stokes-Einstein :

$$\left(\frac{D}{D_0} \right)^3 = \frac{M_0}{M}$$

La méthode consiste à synthétiser un ferrocène fonctionnalisé qui puisse se greffer sur les chaînes macromoléculaires en cours de croissance (figure I.35).

-A $t = 0$, ce coefficient de diffusion D est égal au coefficient moyen de diffusion D_0 des monomères, ceux-ci n'ayant pas commencé à polymériser (à ce niveau l'influence de l'alcoolation sur D est considéré comme négligeable).

-Après l'ajout d'eau, l'hydrolyse entraîne tout de suite le début de la polymérisation. La formation de macromolécules de plus en plus grandes rend leur diffusion de plus en plus difficile. Leur coefficient de diffusion diminue donc en même temps qu'elles augmentent en taille.

Etat initial

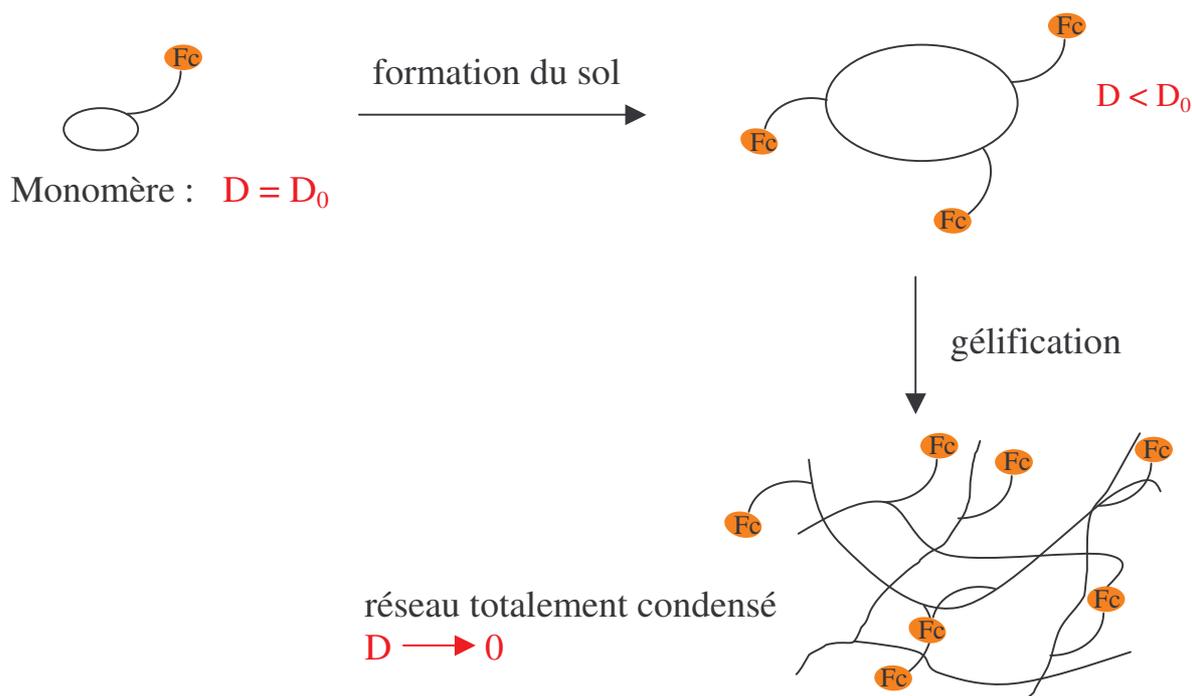


Figure I.35 : Principe de la sonde électrochimique lors de la transition sol-gel incorporée au système en croissance.

-Lors de la formation du gel, le réseau du gel lui-même ne peut plus diffuser, et les molécules en solution diffusent très difficilement, gênées par le réseau formé. Pour un gel complètement condensé le coefficient de diffusion des espèces est donc nul ou presque (les oscillations locales du réseau autour de l'électrode peuvent être source d'artefacts).

La sonde redox doit posséder une fonction chimique qui lui permet de se greffer au réseau. Pour les travaux d'Hélène Cattey^{3, 150}, il s'agissait des fonctions pentanedione et acide salicylique (figure I.36), les sondes se greffant par complexation sur les atomes de zirconium et de titane. Ces sondes sont efficaces, et elles ont permis de mieux appréhender les cinétiques de formation et l'état final des gels de zirconium.

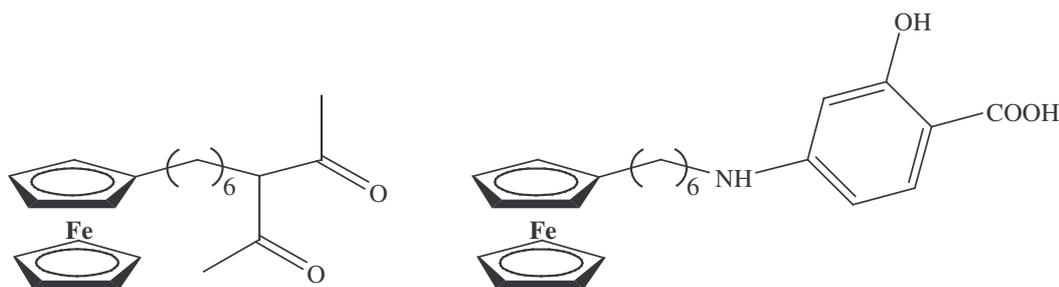


Figure I.36 : Sondes synthétisées et utilisées par Hélène Cattey pour des sol-gels de zirconium et de titane.

Notre étude porte sur des gels de silice. Il fallait donc concevoir une sonde qui puisse se greffer de manière covalente sur le réseau. Nous avons décidé de fonctionnaliser un ferrocène par une chaîne alkyle présentant à son extrémité une fonction triéthoxysilane. C'est cette fonction qui va réagir sur les alcoxydes de silicium pour fixer la sonde aux chaînes macromoléculaires qui vont former par la suite le réseau du gel (figure I.37).

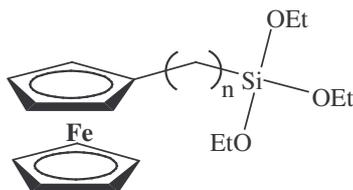


Figure I.37 : Exemple d'espèce électroactive, utilisée comme sonde électrochimique dans les sol-gels à base d'alcoxydes de silicium.

Pour que les résultats obtenus avec la sonde soient valables, il faut que la réactivité de sa fonction triéthoxysilane soit identique ou quasi identique à celle de l'alcoxyde métallique précurseur du sol-gel.

Les deux conditions à remplir sont :

- Le ferrocène ne doit pas être trop encombrant. La chaîne alkyle entre les deux fonctions doit être suffisamment grande, mais pas trop de manière à éviter les repliements et les problèmes de solvation.

- L'hydrolyse doit se faire de manière comparable sur les groupements alcoxydes de la sonde et sur les groupements de l'alcoxyde métallique.

Des études électrochimiques sur les gels organiques ont aussi été menées, elles ont permis de comprendre la structure de ces matériaux¹⁵¹⁻¹⁵³, notamment le fait que les sols et les gels sont en constante évolution à cause des mécanismes permanents de la polycondensation et parfois des processus de dépolymérisation.

I.6.3. Electrodes modifiées :

C'est dans les années 70¹⁵⁴ qu'est apparu l'intérêt de créer des électrodes modifiées. Le principe des électrodes modifiées consiste à fixer par adsorption ou par liaison covalente des espèces électroactives sur une électrode métallique ou de carbone vitreux. Les électrodes chimiquement modifiées possèdent de multiples applications en électroanalyse et électrocatalyse^{155, 156}.

L'utilisation d'organosilanes permet une attache covalente entre la surface active de l'électrode et le dépôt¹⁵⁷⁻¹⁵⁹. De très nombreuses espèces électroactives ont ainsi été utilisées comme le ferrocène, le viologène...¹⁶⁰⁻¹⁶²

La fabrication d'électrodes modifiées hybrides consiste en une électrode classique sur laquelle est déposée une goutte de sol (a), qui va très rapidement former un xérogel par séchage (b) et être utilisée dans un système classique (c) à trois électrodes (figure I.38).

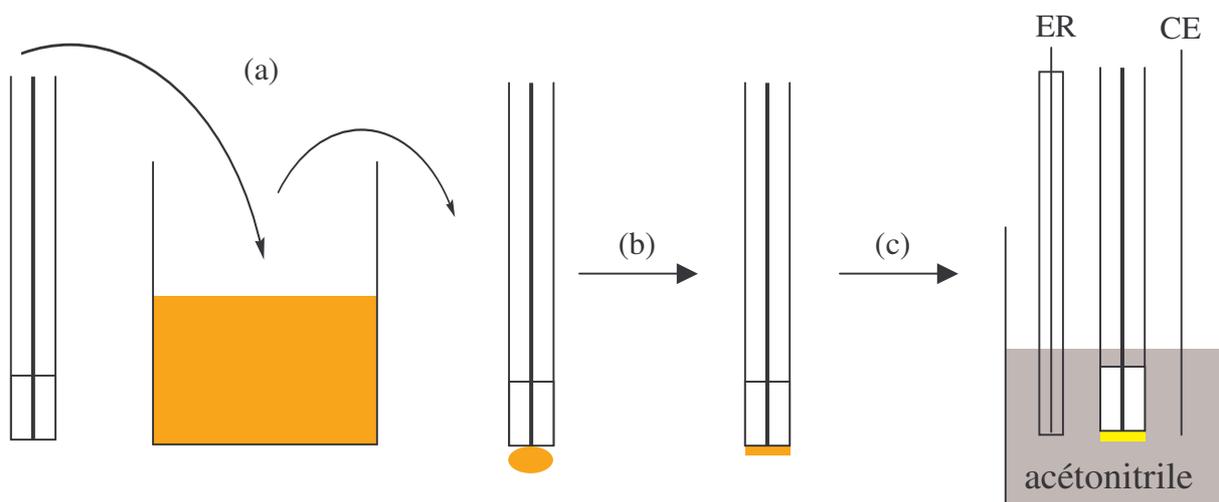


Figure I.38 : Fabrication d'électrodes modifiées

Dans le cadre de films contenant des espèces redox dispersées de manière homogène, la propagation électronique au sein du film suit la loi d'Andrieux-Savéant-Laviron¹⁶³ :

$$D_{\text{app}} = k \delta^2 C_0^*$$

Où D_{app} est le coefficient de diffusion apparent ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), k est la constante de transfert de charge entre deux sites adjacents participants aux transferts d'électrons, δ est la distance entre sites redox (cm), et C_0^* est la concentration en sites redox ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

La propagation électronique est semblable à une diffusion d'espèces électroactives en milieu isotrope même si l'intensité des courants détectés est mille fois moins intense en moyenne.

Le processus électrochimique est composé de deux types de mécanismes (figure I.39) :

- un transfert électronique hétérogène (a) entre l'électrode et les sites rédox adjacents.
- un transfert homogène (b) à l'intérieur du film entre sites électroactifs.

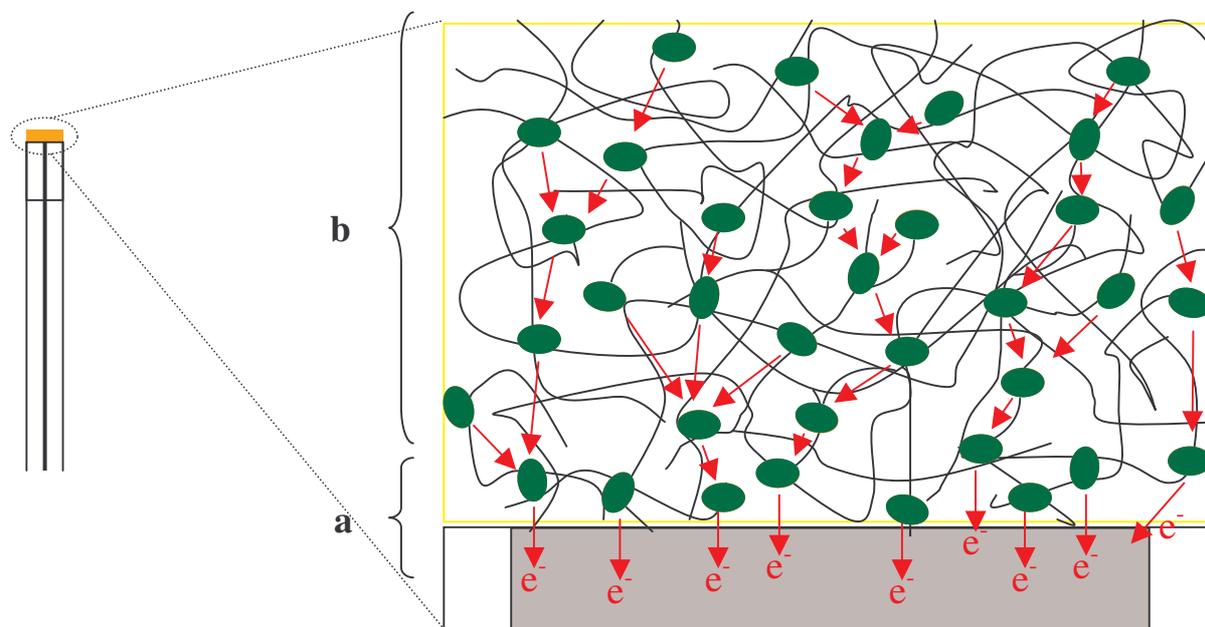


Figure I.39 : Propagation électronique au sein d'une électrode modifiée selon le modèle d'Andrieux-Savéant-Laviron.

Seul les sites électroactifs proches sont à même de réagir directement avec l'électrode de travail. Les autres sites étant immobilisés et trop éloignés, le transfert d'électrons se fait de site redox en site redox, par saut (hopping).

I.6.4. Propriétés électrochimiques des domaines fractals :

Depuis qu'Avnir et Pfeiffer¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ ont mis en évidence l'existence d'une structure fractale de la silice, de très nombreux travaux ont porté sur l'identification des différents matériaux possédant cette propriété et sur la détermination précise de leur dimension fractale¹⁶⁷⁻¹⁷². Les matériaux poreux, et donc les sol-gels, par leurs structures complexes, irrégulières ont toujours été difficiles à caractériser. Les notions de structures et de dimensions fractales, introduites par Mandelbrot^{173, 174} à partir des paysages naturels, ont permis de simplifier cette caractérisation.

La technique la plus ancienne et la plus communément utilisée pour déterminer l'organisation fractale de matériaux est l'adsorption de gaz^{164-166, 175-177}. D'autres techniques existent telles la diffusion des rayons X aux petits angles¹⁷⁵, la diffusion de sondes fluorescentes¹⁶⁷, la RMN^{178, 179}, l'AFM¹⁸⁰, l'électrochimie¹⁸⁰⁻¹⁹¹, la rhéologie¹⁹²⁻¹⁹⁴ ...

Le Mehaute et Crepy¹⁸¹ ont été les premiers à mettre en évidence l'impact d'une surface fractale sur le phénomène d'impédance, notamment au niveau des phénomènes de transport.

La détermination par des techniques électrochimiques¹⁸³ de la dimension fractale a été suggérée par Nyikos et Pajkossy. Dans le cas d'électrodes à surfaces fractales, celles-ci ne suivent plus la loi de Cottrell, l'organisation fractale des matériaux se définissant par une répétition à multiples échelles d'une structure ou organisation spatiale, l'influence de la fractalité sur les propriétés de ces matériaux s'observe sur de plusieurs ordres de grandeurs. On obtient une loi de puissance $i(t) \propto t^{-\alpha}$, où α est défini par :

$$\alpha = \frac{D_f - 1}{2}$$

d_f étant la dimension fractale de l'interface sur l'électrode de travail. Les différents travaux de Nyikos et Pajkossy proposent le modèle de surfaces fractales irrégulières comme étant à même de mieux décrire les phénomènes observés. Malheureusement pour obtenir une valeur précise de la dimension fractale, il est nécessaire de connaître D^* (coefficient de diffusion fractionnaire) induit par la surface fractale. $D^* \propto D^{3-d_f}$, mais son calcul exact est complexe.

De même les techniques d'impédancemétrie¹⁹⁵ et de voltampérométrie cyclique¹⁸⁵ ont été utilisées. Dans le cas de la voltampérométrie cyclique, en dérivant l'équation de Randles-Sevcik on obtient comme relation $i_{pa} \propto v^\alpha D^{1-\alpha}$ mais le calcul exact de la dimension fractale demeure difficile.

Pour les électrodes modifiées, l'utilisation d'une matrice fractale modifie la réponse électrochimique. La loi d'Andrieux-Savéant-Laviron, valable dans les milieux isotropes¹⁶³, ne s'applique plus telle quelle. Andrieux et Audebert¹⁸⁹ se sont intéressés à l'influence sur la réponse électrochimique d'une distribution fractale de sites rédox dans un réseau. Le problème porte sur un système comportant des sites redox avec un transfert rapide d'électrons entre sites obéissant à la loi d'Andrieux-Savéant-Laviron mais pour un milieu fractal.

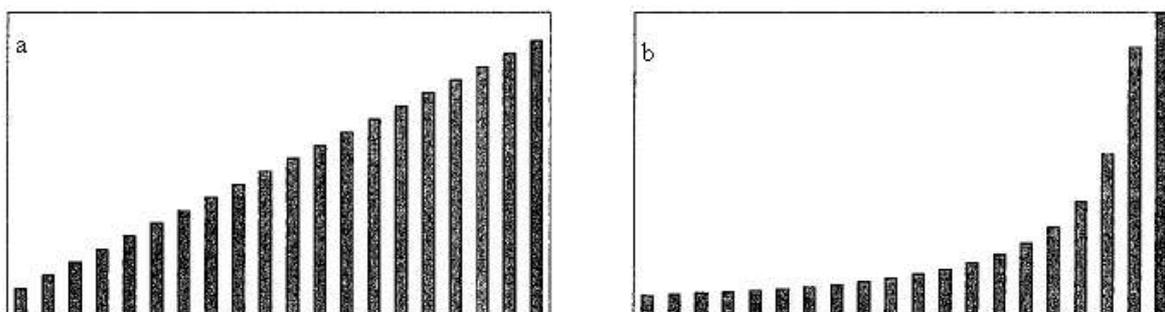


Figure 1.40 : Variation de la pseudo-diffusion des électrons en fonction de la fraction de sites redox accessibles (a) pour un milieu isotrope à structure triangulaire, (b) pour un milieu fractal.

Pour comprendre le phénomène il faut prendre en compte l'accessibilité des sites rédox selon l'organisation du milieu. En considérant la diffusion comme un phénomène semblable à la percolation, pour un milieu isotrope avec une structure à géométrie triangulaire le nombre de chemins possibles pour le transfert d'électrons croît linéairement en fonction de la fraction de sites accessibles, c'est-à-dire que la pseudo diffusion des électrons croît linéairement selon l'accessibilité des sites (figure I.40.a).

Dans le cas des milieux fractals (figure I.40.b), à partir des travaux d'Alexander et Orbach¹⁹⁶ on obtient la relation $D \propto 1/r^{2(d_f/d_s-1)}$ où r est la distance à partir d'une origine arbitraire, et d_s la dimension spectrale avec $d_s < d_f$. Le chemin moyen possible pour le transfert d'électron devient proportionnel à $r^{-\theta/2}$ où $\theta = 2(d_f/d_s-1)$, ce qui revient d'après les auteurs¹⁸⁹ à étudier le cas d'une pseudo-diffusion d'électrons dans un milieu isotrope avec un cheminement variant selon d/y^θ où d est l'épaisseur de la couche compacte considérée et y variant entre 0 et 1.

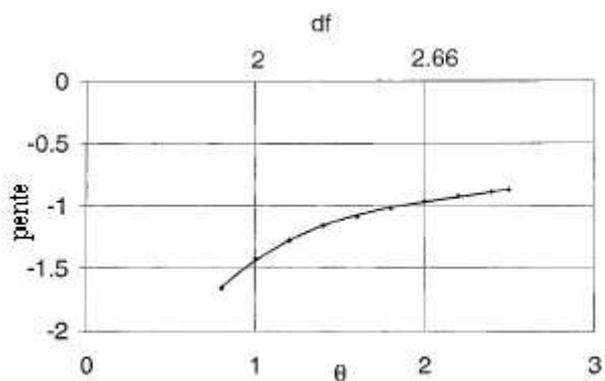


Figure 1.41 : Evolution de la dimension fractale en fonction de la valeur de la pente $\log i = f(\log t)$ pour les chronampérométries.

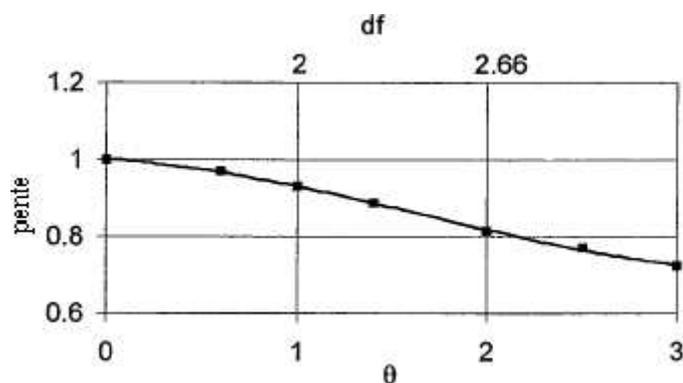


Figure 1.42 : Evolution de la dimension fractale en fonction de la valeur de la pente $\log i_{pa} = f(\log v)$ pour les voltampérométrie cycliques.

Les calculs ont montré que la réponse électrochimique du milieu est liée de manière monotone à sa dimension fractale à la fois pour la chronoampérométrie et la voltampérométrie cyclique. Des tables ont pu être établies, elles permettent de calculer la dimension fractale à partir de la valeur des pentes $\log i = f(\log t)$ pour la chronoampérométrie (figure 1.41) et $\log i_{pa} = f(\log v)$ pour la voltampérométrie cyclique (figure 1.42).

Il apparaît que la variation de la réponse pour les chronoampérométries est relativement plus importante que celle des voltampérométries.

I.7 Conclusion :

La voie sol-gel facilite l'obtention de matériaux existants et elle rend possible la synthèse de nouveaux matériaux. Les récents progrès, dans le contrôle des paramètres influençant la formation de ces matériaux sol-gel, permettent la formation de matériaux fonctionnalisés. Notamment pour les hybrides, ce qui ouvre un grand nombre d'applications potentielles.

Les méthodes électrochimiques, qui existent depuis une dizaine d'années, rendent possible la compréhension et l'influence des mécanismes de diffusion lors de la synthèse de ces matériaux sol-gels et d'étudier leur organisation structurale.

Bibliographie :

- 1 Brinker C.J., Sherrer G.W., *Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989.
- 2 Livage J., Barboux P., Navabi M., Judeinstein P., *Solid State Ionics*, **1989**, 135, 131.
- 3 Thèse Cattey H., 'Etude de la gélification d'alcoxydes de zirconium et de titane par voie électrochimique. Elaboration d'électrodes modifiées et de structures composites organiques-inorganiques.' Université de Franche-Comté, Besançon, 1997.
- 4 Pohl E. R., Osterholtz F. D., *Molecular Characterisation of Composites Interfaces*, Kruna G. Ishida H., Plenum, New York, 1985.
- 5 Iler R. K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- 6 Keefer K. D., *Better Ceramics Through Chemistry*, Clark D.E. Brinker C.J., Ulrich D. R., North-Holland, New York, 1984.
- 7 Timms R. E., *Journal of Chemical Society*, **1972**, A, 1969.
- 8 Coltrain B. K., Melpolder S. M., Salva J. M., *Proc. IV Int. Conf. Ultrasrtucture Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, D. R. Ulmann et D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1989.
- 9 Winter R., Chan J.-B., Frattini R., Jonas J., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1988**, 105, 214.
- 10 Andrianov K.A., *Metal Organic Polymers*, Wiley, New York, 1965.
- 11 Corriu R. J. P., Young J.C., chapitre 20, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, The chemistry of Organic Silicon Compounds, ed. Patai S., Rappoport Z., Wiley, New-York, 1989, 1241.
- 12 Brinker C.J., Keefer K. D. Schaefer D.W., Ashley C. S., *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, 48, 47.
- 13 Livage J., Henry M., Sanchez C., *Progress in Solid State Chemistry*, **1988**, 18, 259.
- 14 Schmidt H., Scholze H., Kaiser A., *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 63, 1.
- 15 Aelion R., Loebel A., Eirich F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 1605.
- 16 Bristan E., Gomay I., *Chem. Zverti.*, **1951**, 72, 1905.
- 17 Yoldas B. E., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1980**, 38-39, 81.
- 18 Philipp G., Schmidt H., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1984**, 63, 283.
- 19 Schmidt H., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1989**, 112, 419.
- 20 Diré S., Babonneau F., Sanchez C., Livage J., *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2(2), 239.
- 21 Diré S., Babonneau F., Carturan G., Livage J., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1992**, 147-148, 62.
- 22 Babonneau F., *New Journal of Chemistry*, **1994**, 18, 1065.
- 23 Bertrand S., Bresson F., Audebert P., Tribillon G., *Optics Communications*, **1995**, 117, 90.
- 24 Audebert P., Bresson F., Devillers R., Tribillon G., *Synthetic Metals*, **1996**, 81, 315.
- 25 Salvado I. M. M., Navarro J. M. F., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1992**, 147-148, 256.
- 26 Julián B., Gervais C., Cordoncillo E., Escribano P., Babonneau F., Sanchez C., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 3026.
- 27 van Bommel M. J., Bernards T. N. M., Boonstra A. H., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1991**, 189, 212.
- 28 Bradley D. C., *Nature*, **1958**, 182, 1211.
- 29 Bradley D. C., Mehrotra R.C., Gaur D. P., *Metal Alcoxydes*, Academic Press, Londres, 1978.
- 30 Sanchez C., In M., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1992**, 147, 1.
- 31 Peter D., Ertel T. S., Bertagnolli H., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1994**, 1994, 91.
- 32 Thèse de In M., Université Paris 6, Paris, 1994.

- 33 Thèse de Doeuff S., Université Paris 6, Paris, 1988.
- 34 Kashkin I. G., brevet (SSSR), 1952,
- 35 D'Adamo A.F., Kienle R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 4408.
- 36 Morrinson R. T., Boyd R. N., *Organic Chemistry*, Allyn et Bacon, Boston, 1966.
- 37 Corriu R. J. P., Leclercq D., Vioux A., Pauthe M., Phalippou J., *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Mackenzie J. D. et Ulrich D. R., Wiley, Wiley, 1988, 113.
- 38 Artaki I., Sinha S., Iruvin A. D., Jonas J., *J. Non-Cryst. Solids*, **1985**, 72, 391.
- 39 Barringer E. A., Bowen H. K., *Langmuir*, **1985**, 1, 420.
- 40 Yoldas B. E., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1982**, 65, 387.
- 41 Yoldas B. E., *J. Mater. Scien.*, **1986**, 21, 1080.
- 42 Yoldas B. E., *J. Mater. Scien.*, **1986**, 21, 1087.
- 43 Barringer E. A. and Bowen H. K., *Langmuir*, **1985**, 1, 414.
- 44 Fegley B., White P., Bowen H. K., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1985**, 68, C60.
- 45 Ogihara T., Ikemoto T., Mitzunati N., Kato M., Mitarai Y., *J. Mater. Scien.*, **1986**, 21, 2771.
- 46 Chen K. C., Tsuchiya T., Mackenzie J.D., *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, 86, 231.
- 47 Delzikolar J. C., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1986**, 86, 231.
- 48 Pope E. J. A., Mackenzie J. D., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1986**, 87, 185.
- 49 Ulrich D. R., *American Ceramic Society Bulletin*, **1985**, 64, 1444.
- 50 Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1988**, 100, 65.
- 51 Stockmayer W. H., *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11, 45.
- 52 Bechtold M. F., *J. Polym. Sci.*, **1951**, 7, 591.
- 53 Sakka S., Kamiya K., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1980**, 42, 403.
- 54 Yoldas B. E., *American Ceramic Society Bulletin*, **1975**, 54, 289.
- 55 Sanchez C., F. Babonneau, Doeuff S., Leautic A., *Ultrastructure processing of advanced ceramics*, Mackenzie J. D., et Ulrich D. R., Wiley, New-York, 1988, 77.
- 56 Doeuff S., Henry M., Sanchez C., Livage J., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1987**, 54, 289.
- 57 Henry M., Vioux A., J. Livage, brevet (France), 1985, 8512019
- 58 Debsikdar J. C., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1986**, 86, 231.
- 59 Emeli M., Incoccia L., Mobilio S., Fagherazzi G., Guflielmi M., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1985**, 74, 11.
- 60 Mehrotra R. C., Bohra R., Gaur D. P., *Metal beta-diketonates and allied derivatives*, Academic Press, Londres, 1978.
- 61 Unama H., Tokoka T., Suzuki Y., Furusaki T., Kodaira K., Hatsushida T., *J. Mater. Sci. Lett.*, **1986**, 5, 1248.
- 62 Debsikdar J. C., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1986**, 87, 343.
- 63 Debsikdar J. C., *J. Mater. Scien.*, **1985**, 20, 44.
- 64 Smith G. D., Caughlan C. N., Campbell J. A., *Inorganic Chemistry*, **1978**, 11, 2989.
- 65 Watenpaugh K., Caughlan C. N., *Inorganic Chemistry*, **1967**, 6, 963.
- 66 Bird P. H., Fraser A; R., Lau C. F., *Inorganic Chemistry*, **1973**, 12, 1322.
- 67 Saxena U. B., Rai A. K., Mathur V. K., Mehrotra R. C., Bradford D., *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 904.
- 68 Babonneau F., Doeuff S., Leautic A., Sanchez C., Cartier C., Verdaguer M., *Inorganic Chemistry*, **1988**, 27, 3166.
- 69 Livage J., Sanchez C., Henry M., Doeuff S., *Solid State Ionics*, **1989**, 32-33, 633.
- 70 Babonneau F., Leautic A., Livage J., *Better Ceramics Through Chemistry III*, Clark D. C. Brinker C. J., et Ulrich D. R., Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1988, **121**, p. 317.
- 71 Haslam J. H., *Adv. Chem. Ser.*, **1959**, 23, 272.

- 72 Livage J., *Better Ceramics through chemistry II*, Clark D. C. Brinker C. J., et Ulrich
 D. R., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburg, 1986, **73 M.R.S.**, 717.
- 73 LaCourse W. C., Kim S., *Science of Ceramic Chemical Processing*, Hench L. L., et
 Ulrich D. R., Wiley, New York, 1986, 310.
- 74 Matijevic E., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **1985**, 15, 483.
- 75 Vaartstra B., Daran J. C., Gradeff P. S., Hubert-Pfalzraf L. G., Huffman J. C., Parraud
 S., Yunlu K., Caulton K. G., *Inorganic Chemistry*, **1990**, 29, 3126.
- 76 Toledano P., Ribot F., Sanchez C., C. R. Acad. Sci. Paris Serie II, 1990, **311**, 1315.
- 77 Chandler C. D., FallonvG. D., Koplick A. J., West B. O., *Australian Journal of
 Chemistry*, **1987**, 40, 1427.
- 78 Delattre L, Babonneau F., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2385.
- 79 Yamada N., Yoshinaga I., Katayama S., *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7(8), 1491.
- 80 Gervais C., Babonneau F., Smith M. E., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1971.
- 81 Cordoncillo E., Guaita F; J;, Escribano P., Philippe C., Viana B., Sanchez C., *Optical
 Materials*, **2001**, 18, 309.
- 82 Flory P. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3083.
- 83 Flory P. J., *J. Phys. Chem.*, **1942**, 46, 132.
- 84 Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell U. P., Ithaca, New York, 1953.
- 85 Daoud M., Van Damme, *La Juste Argile*, Daoud M., Williams C., Les Editions de
 Physique, Les Ulis, 1995, 43.
- 86 Kolb M., *Polymer Gels and Networks*, **1996**, 4, 375.
- 87 Meakin P., *On Growth and Form*, Stanley H. E., Ostrowsky N., Martinus-Nijhoff,
 Boston, 1986, 111.
- 88 Hurd C. B., *Chem. Rev.*, **1938**, 22, 403.
- 89 Martin J. E., Keefer K. D., *Phys. Rev.*, **1986**, A34, 4988.
- 90 Bourchaud E., Delsanti M., Adam M., Daoud M., Durand D., *J. Phys.*, **1986**, 47, 1273.
- 91 Roux S., Guyon E., *On Growth and Form*, Stnalely H. E., et Ostowski N., Martinus
 Nijhoff, Boston, 1986, 273.
- 92 Vega A.J., Scherer G. W., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1989**, 111, 153.
- 93 Wright J. D., Sommerdijk N. A. J. M., *Sol-Gel Materials : Chemistry and
 Applications*, Advanced Chemistry Texts, ed. Phillips D., et Roberts S., Gordon and
 Breach Science Publishers, Amsterdam, 2001, **4**, 41.
- 94 Julián B. Gervais C., Rager M.-N., Mauet J., Cordoncillo E., Escribano P., Babonneau
 F., Sanchez C., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 521.
- 95 Judeinstein P., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 511.
- 96 Wen J., Wilkes G. L., *J. Inorg. and Organometallic Pol.*, **1995**, 5, 242.
- 97 Bradley D. C., Demas-Prevedorou C., *Can. J. Chem.*, **1963**, 41, 629.
- 98 Subramanian M. A., Subramanian R., Clearfield A., *Solid State Ionics*, **1986**, 18-
 19, 562.
- 99 Stucky G. D., Phillips M. L. P., Gier T. E., *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 492.
- 100 Albert G., Galli P.C., Costantino U., Toracca E. J., *Inorganic Chemistry*, **1967**, 29,
 562.
- 101 LeFlem G., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1991**, 28, 3.
- 102 Clearfield A., *Current Opinion in Solid State and Material Science*, **1996**, 1, 268.
- 103 Schmutz C., Barboux P., Ribot F., Taulelle F., Verdaguer M., Fernadez-Lorenzo C., *J.
 Non-Cryst. Solids.*, **1994**, 170, 250.
- 104 Schmutz C., Basset E., Barboux P., Maquet J., *J. Mater. Chem.*, **1993**, 3 (4), 393.
- 105 Livage J., Barboux P., Vanderborre M. T., Schmutz C., Taulelle F., *J. Non-Cryst.
 Solids.*, **1992**, 147-148, 18.
- 106 Cox J. R., Ramsay O. B., *Chem. Rev.*, **1964**, 64, 317.

- 107 Toy D. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 2065.
- 108 Von Goubeau J., Kriste K. O., Teske W., Wilborn W., *Z. Anorg. Chem*, **1963**, 325, 26.
- 109 Kanchata A. N., Wongnawa S., *Inorg. Chem. Acta*, **1987**, 134, 135.
- 110 Mutin P. H., Delenne C., Medoukali D., Corriu R., Vioux A., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, **1998**, 519.
- 111 Mutin P. H., Delenne C., Medoukali D., Corriu R., Vioux A., *Mater. Res. Symp. Proc.*, Laine R., Sanchez C., Brinker C. J., et Giannelis E., Materials Research Society, Warrendale, 1998, **519**.
- 112 Bach U., Lupo D., Comte P., Moser J.E., Weissörtel F., Salbeck J., Speitzer H., Grätzel M., *Nature*, **1998**, 395, 583.
- 113 Kruegger J., Bach U., Plass R., Cevey L., Piccirelli M., Grätzel M., *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 2085.
- 114 Medoukali D., Mutin P.H., Vioux A., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2553.
- 115 Guerrero G., Mehring M., Mutin P. H., Dahan F., Vioux A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1537.
- 116 Guerrero G., Mutin P. H., Vioux A., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1268.
- 117 Lafond V., Gervais C., Maquet J., Prochnow D., Babonneau F, Mutin P.H., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4098.
- 118 Audebert P., Griesmar P., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1, 699.
- 119 Audebert P., Griesmar P., Hapiot P, Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 12.
- 120 Audebert P., Griesmar P., Hapiot P., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1993**, 2, 1293.
- 121 Audebert P., Demaille C., Sanchez C., *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 911.
- 122 Audebert P., Cattetey C., Sanchez C., Hapiot P., *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 1193.
- 123 Audebert P., Sallard S., Sadki S., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 1321.
- 124 Alber K. S., Cox J. A., *Mikrochim. Acta*, **1997**, 127, 131.
- 125 Dave B. C., Dunn B., Zink J. I., *Access Nanoporous Mater*, Pinnavaia T. J., Thorpe M. F., New York, 1995, 141.
- 126 Lev O., Wu Z., Bharathi S., Glezer V., Modestov A., Green J., Rabinovitch L., Sampath S., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2354.
- 127 Walcarius A., *Electroanalysis*, **1998**, 10, 1217.
- 128 Walcarius A., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3351.
- 129 Walcarius A., *Electroanalysis*, **2001**, 13, 701.
- 130 Wang J., *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 399, 21.
- 131 Rabinovitch L., Lev O., *Electroanalysis*, **2001**, 13, 265.
- 132 Coche-Guerente L., Cosnier S., Desperz V., Lable P., Petridis D., *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 401, 253.
- 133 Drukman S., Avnor D., Ottolenghi M., Braun S., *Matter. Let.*, **1990**, 10, 1.
- 134 Sanchez C., Alonso B., Chapusot F., Ribot F., Audebert P., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1994**, 2, 261.
- 135 Mattes B. R., Knobe E. T., Fuqya P. D., Nishida F., Chang E. W., Pierce B. M., Dunn D., Kaner R. B., *Synth. Met.*, **1991**, 43, 3183.
- 136 Bange K., Gambke T., *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 434.
- 137 Zeng J-P., Cygan P.J., Jav T.R., *Electrochem. Soc*, **1999**, 142, 2699.
- 138 Guglielmi M., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1997**, 8, 443.
- 139 Thèse de Roux S., 'Préparation de matériaux hybrides à base de polymères conducteurs. Applications à la protection d'un acier doux.' Université de Franche-Comté, Besançon, 2000.
- 140 Bard A.J., Faulkner L. R., *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, John Wiley and sons inc., 2001.
- 141 Garreau D., Savéant J. M., *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, 35, 309.

- 142 Bard A.J., Faulkner L. R., *Electrochemical methods, fundamentals and applications*,
John Wiley and sons inc., 2nd edition, 2001, 231.
- 143 Bard A.J., Faulkner L. R., *Electrochemical methods, fundamentals and application*,
John Wiley and sons inc., 2nd edition, 2001, 163.
- 144 Heinze J., *Berichte der Bunsen-Gesellschaft fuer Physikalische Chemie*, **1981**, 85,
1096.
- 145 Heinze J., *Berichte der Bunsen-Gesellschaft fuer Physikalische Chemie*, **1980**, 84, 785.
- 146 Scharifker B. R., Hills G. J., *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, 130, 81.
- 147 Hills G., Pour K. A., Sharifker B., *Electochemica Acta*, **1983**, 28, 891.
- 148 Collinson M. M., Zambrano P. Z., Wang H., Taussig J. S., *Langmuir*, **1999**, 15, 662.
- 149 Howells A. R., Zambrano P. J., Collinson M. M., *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 5275.
- 150 Cattey H., Audebert P., Sanchez C., Hapiot P., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 1193.
- 151 Terrill R. H., Hutchinson J. E., Murray R. W., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 1535.
- 152 Williams M. E., Masui H., Long J. W., Malik J., Murray R. W., *J. Amer. Chem. Soc.*,
1997, 119, 1997.
- 153 Audebert P., Divisia-Blohorn B., Cohen-Adad J. P., *Polymer Bull.*, **1997**, 39, 225.
- 154 Lane R. F., Hubbard A. T., *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, 1401.
- 155 Ozsoz M., Erdem A., Ozkan D., Kerman K., Pinnavaia T. J., *Langmuir*, **2003**, 19,
4728.
- 156 Wang Q., Lu G., Yang B., *Langmuir*, **2004**, 20, 1342.
- 157 Murray R. W., *Electroanal. Chel.*, **1983**, 13, 1.
- 158 Fujihira M., *Topics in Organic Electrochemistry*, et Britton W. E. Fry A. J., Plenum,
New York, 1986.
- 159 Murray R. W., *Molecular Design of Electrodes Surfaces*, Techniques in Chemistry,
ed. Weissberger A., Wisley-Interscience, New York, 1992, **22**.
- 160 Tse D. C. S., Kuwana T., Royer G. P., *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 98, 345.
- 161 Koval C. A., Anson F. C., *Anal. Chem.*, **1978**, 50, 223.
- 162 Lenhard J. R., Murray R. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 7870.
- 163 Andrieux C. P., Savéant J.-M., *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 111, 377.
- 164 Avnir D., Farin D., P. Pfeiffer, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 3566.
- 165 Avnir D., Pfeifer P., *Nouv. Jour. Chim.*, **1983**, 7, 71.
- 166 Avnir D., Farin D., Pfeiffer P., *Nature*, **1984**, 308, 261.
- 167 Avnir D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 2931.
- 168 Sahimi M., *The Chemical Engineering Journal*, **1996**, 64, 21.
- 169 Shiyani A. A., *Physics Letters A*, **1996**, 220, 117.
- 170 Coppens M.-O., *Colloid and Surfaces A*, **2001**, 187-188, 257.
- 171 Lattuada M., Wu H., Hasmy A., Morbidelli M., *Langmuir*, **2003**, 19, 6312.
- 172 Kant R., Rangarajan S. K., *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, 552, 141.
- 173 Mendelbrot B. B., *Fractals*, Freeman, San Francisco, 1977.
- 174 Mendelbrot B. B., *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, 1982.
- 175 Drake J. M., Levitz P., Klaffer J., *New J. Chem.*, **1990**, 14, 77.
- 176 Fadeev A. Y., Borisova O. R., Lisichkin G. V., *J. Col. Inter. Sci.*, **1996**, 183, 1.
- 177 Kukovecz Á., Kónya Z., Pálkó I., Mönster D., Reschetilowski W., Kiricsi I., *Chem.*
Mater., **2001**, 13, 345.
- 178 Klemm A., Müller H.-P., Kimmich R., *Physica A*, **1999**, 266, 242.
- 179 Wonorahardjo S., Ball G., Hook J., Moran G., **1998**, 16, 5-6, 511.
- 180 Go J.-Y., Pyun S.-I., Hahn Y.-D., **2003**, 549, 49.
- 181 Le Mehaute A., Crepy G., *Solid State Ionics*, **1983**, 8-9, 17.
- 182 Nyikos L., Pajkossy Y., *Electrochimica Acta*, **1985**, 30, 1533.
- 183 Nyikos L., Pajkossy Y., *Electrochimica Acta*, **1986**, 31, 1347.

- 184 Pajkossy T., Nyikos L., *Electrochimica Acta*, **1989**, 34, 171.
185 Pajkossy T., Nyikos L., *Electrochimica Acta*, **1989**, 34, 181.
186 Dassas Y., Duby P., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 12, 4175.
187 Strømme M., Niklasson G. A., Ganqvist C. G., *Pergamon*, **1995**, 96, 151.
188 Strømme M., Niklasson G. A., Ganqvist C. G., *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, 192.
189 Andrieux C. P., Audebert P., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 444.
190 Audebert p., Sadki S., Mimandre F., Lanneau F., Frantz R., Durand J. O., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1.
191 Randriamahazaka H., Noël V., Chevrot C., *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, 556, 35.
192 Ponton A., Griesmar P., Barboux-Doeuff S., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 3125.
193 Jokinen Mika, Györvary E., Rosenholm J. B., *Colloid and Surfaces A*, **1998**, 141, 205.
194 Williams P. R., Williams R. L., Jones R., Al-Hussany A., Ravji S., *J. Non-Cryst. Solids.*, **2001**, 293-295, 731.
195 Gomez M. M., Vazquez L., Salvarezza R. C., Vara J. M., Arvia A. J., *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 317, 125.
196 Alexander S., Orbach R., *J. de Phys.*, **1982**, 43, L 625.

Chapitre II :

Synthèse des sondes rédox

La thématique développée par Pierre Audebert et collaborateurs depuis une dizaine d'années repose donc sur le principe d'une sonde redox fonctionnalisée pouvant se lier aux macromolécules en croissance pour étudier *in situ* les variations de micro-diffusions.

Les travaux antérieurs n'ont malheureusement pas permis d'étudier les sol-gels de silicium sans que soit rencontré un problème de dégradation de la sonde redox conduisant au relargage de ferrocène libre. Ainsi les sondes redox utilisées préalablement ne permettaient pas l'étude de système sol-gels à base de silicium.

La molécule que nous avons synthétisée présente une plus forte résistance à la dégradation puisque les fonctions redox et alcoxysilanes ne sont reliées que par une chaîne alkyl (figure II.1).

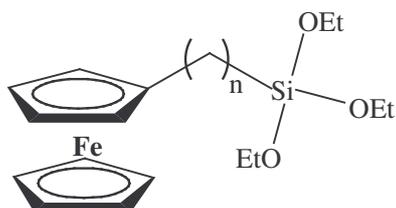


Figure II.1 : sonde électrochimique dans les sol-gels à base d'alcoxydes de silicium.

Nous avons initialement prévu de suivre la voie de synthèse développée par Hélène Cattey^{1, 2} pour les sol-gels à base d'alcoxydes de titane et de zirconium, et de l'adapter aux silanes.

II.1. Synthèse de la sonde ferrocène-trialcoxysilane :

II.1.1. Première voie de synthèse : (figure II.2)

II.1.1.1. Produits :

Le ferrocène (98 %), le bromopentionyle de chlorure d'acyle (99 %), le dichlorure de mercure (98 %), et le bromure d'allyle sont de provenance Aldrich. Le trichlorure d'aluminium (98,5 %) et le magnésium en tournure (99,8 %) sont de provenance Acros. Le 5-bromopent-1-ène (95 %) est de source Avocado. Le tetraborohydruure, et le dihydrure d'hexachloroplatinate (97 %) sont de provenance Lancaster. Le triethoxysilane (97 %) est de provenance ABCR. Le zinc en poudre (99 %) est de provenance Fluka. Le sulfate de sodium (98 %), est de provenance Prolabo. L'acide chlorhydrique concentré (35 % en masse), le chlorure de sodium (99,9 %), le dichlorométhane, le cyclohexane (99,5 %), le toluène (99,5

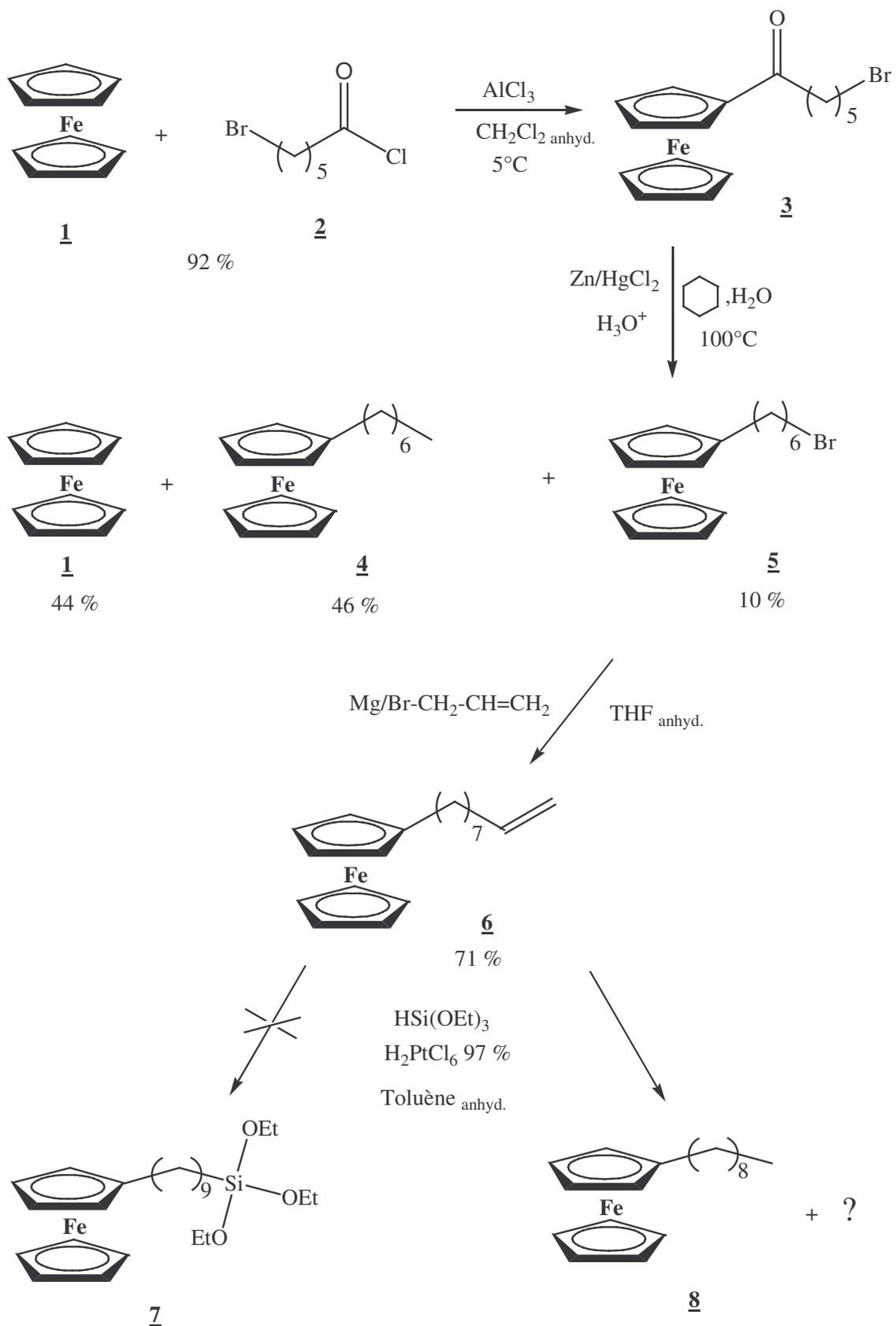


Figure II.1 : Première voie de synthèse de la sonde ferrocène-trialcoxysilane.

(%), l'isopropanol (99,7 %), l'éther de pétrole (99,8 %), le tétrahydrofurane (99,7 %), l'hexane (99,6 %) et le diéthoxyde (99,7 %), l'éthanol (95 %), les plaques de silice sur aluminium et la silice de chromatographie sur colonne sont de provenance SDS.

II.1.1.2. Protocole expérimental :

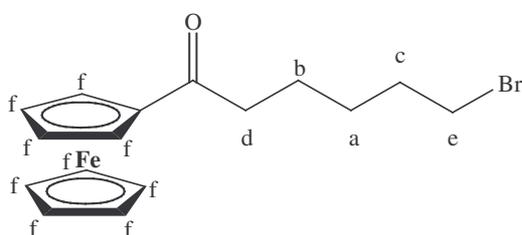
II.1.1.2.1. Synthèse du 6-bromopropa-1-one-1-ferrocène : **3** par réaction de Friedel-Craft

Le ferrocène **1** (13,37 g, 71,9 mmol) est dissous dans du dichlorométhane (25 mL) anhydre sous atmosphère d'argon à 5°C (bain eau-glace). Le trichlorure d'aluminium (8,72 g, 65,4 mmol) est ajouté en 5 ou 6 fois, et on attend qu'il vire au vert foncé. Puis on ajoute le bromopentionyle de chlorure d'acyle **2** (13,5 g, 63,5 mmol), préalablement dissous dans du dichlorométhane (25 mL) anhydre, goutte à goutte au moyen d'une ampoule de coulée. Le mélange devient violet, il est agité pendant 10 minutes à 5 °C, puis 10 minutes à température ambiante. La solution est versée dans de l'eau glacée (200 mL), puis le produit est extrait trois fois au dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées, lavées trois fois par une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous vide. Le brut est purifié sur colonne chromatographique (éluant éther de pétrole puis dichlorométhane). On recueille une poudre rouge brique.

Résultats :

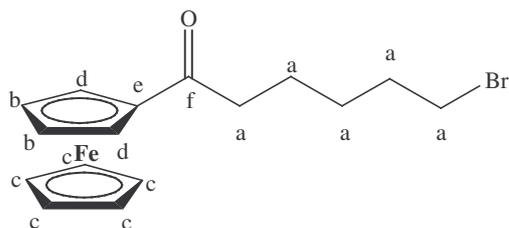
Masse de produit obtenu : 22,5 g
 Rendement de la réaction : 90 %
 R_f = 0,4 (dichlorométhane)

Interprétation du spectre RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) :



$\delta_a = 1,5$ ppm, 2 H, q, $J_{ab} = 7$ Hz, $J_{ac} = 7$ Hz
 $\delta_b = 1,71$ ppm, 2 H, q, $J_{ba} = 7$ Hz, $J_{bd} = 7,3$ Hz
 $\delta_c = 1,9$ ppm, 2 H, q, $J_{ca} = 7$ Hz, $J_{ce} = 6,6$ Hz
 $\delta_d = 2,7$ ppm, 2 H, t, $J_{db} = 7,3$ Hz
 $\delta_e = 3,41$ ppm, 2 H, t, $J_{ec} = 6,6$ Hz
 $\delta_f = 4,15-5,3$ ppm, 9 H, m

Interprétation du spectre RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) :



$\delta_a = 23,57 \text{ ppm}, 28,08 \text{ ppm}, 32,69 \text{ ppm}, 33,72 \text{ ppm}, 39,38 \text{ ppm}$
$\delta_b = 69,31 \text{ ppm}$
$\delta_c = 69,77 \text{ ppm}$
$\delta_d = 72,19 \text{ ppm}$
$\delta_e = 79,08 \text{ ppm}$
$\delta_f = 204,06 \text{ ppm}$

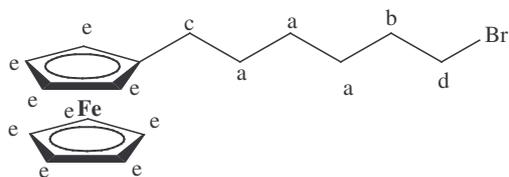
II.1.1.2.2. Synthèse du 6-bromohexane-1-ferrocène : 4 par réduction de Clemmensen

Le dichlorure de mercure (3,5 g, 12,9 mmol) est recouvert par de l'eau distillée (30 mL) et de l'acide chlorhydrique concentré (4 mL), puis le zinc (41 g, 0,627 mol), préalablement activé par trois décapages successifs à l'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L⁻¹ (240 mL en tout), est ajouté. La solution est agitée pendant 10 minutes à température ambiante, puis laissée à décanter, l'eau distillée (12 mL) et l'acide chlorhydrique concentré (15 mL) sont ajoutés, suivis par le 6-bromohexan-1-one-1-ferrocène 3 (7,7 g, 20,4 mmol) dissout dans du cyclohexane (30 mL). Le mélange est chauffé au reflux (100°C) pendant 4h30 sous forte agitation. Le produit est extrait successivement trois fois avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies, lavées trois fois avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous vide. Le brut est purifié par colonne chromatographique (éluant éther de pétrole puis éther de pétrole/diéthoxyde 80/20). On recueille 4 fractions : la première et la dernière sous forme d'une poudre rouge, les autres sous forme liquide jaune orangée.

Résultats :

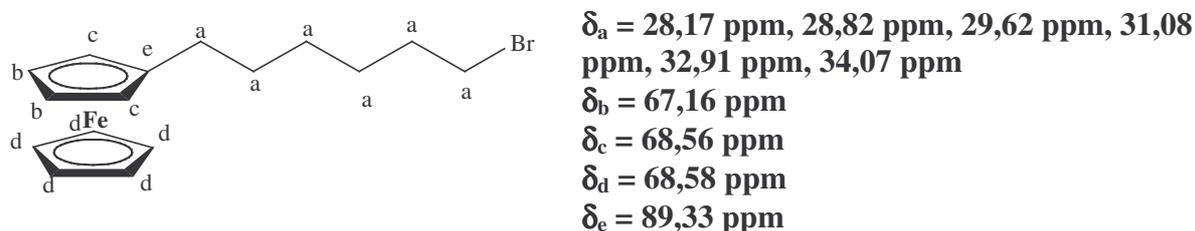
- la première est celle du ferrocène 1 1,44 g (Rf = 1 dans éther de pétrole).
- la seconde est celle du produit réduit mais aussi débromé 4 2,06 g (Rf = 0,50 dans éther de pétrole).
- la troisième est celle du produit voulu 5 0,64 g (Rf = 0,33 dans éther de pétrole, rdt = 10 %)
- la quatrième est le produit de départ 3 0,65 g (Rf = 0,30 dans éther de pétrole/diéthoxyde 80/20)

Interprétation du spectre RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) :



$\delta_a = 1,25-1,57 \text{ ppm}, 6 \text{ H}, \text{ m}$
$\delta_b = 1,86 \text{ ppm}, 2 \text{ H}, \text{ q}, J_{bd} = 6,6 \text{ Hz}, J_{ba} = 7,3 \text{ Hz}$
$\delta_c = 2,33 \text{ ppm}, 2 \text{ H}, \text{ t}, J_{ca} = 7,3 \text{ Hz}$
$\delta_d = 3,41 \text{ ppm}, 2 \text{ H}, \text{ t}, J_{db} = 6,6 \text{ Hz}$
$\delta_e = 4-4,1 \text{ ppm}, 9 \text{ H}, \text{ m}$

Interprétation du spectre RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) :



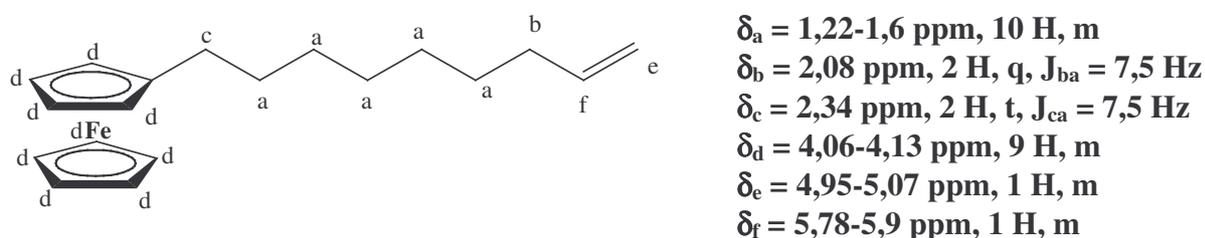
II.1.1.2.3. Synthèse du 9-nonène-1-ferrocène : 6

Le magnésium (0,41 g, 16,7 mmol) est mis dans du THF anhydre (35 mL) sous atmosphère d'argon, le 6-bromohexan-1-ferrocène 5 (200 mg, 0,66 mmol) est ajouté, puis la solution est agitée. Le bromure d'allyle (1,6 mL, 18,5 mmol) est ajouté goutte à goutte, au bout de quelques instant. Cette étape est exothermique. La solution est agitée pendant deux heures puis versée dans de l'eau glacée (50 mL) très légèrement acidifiée (pH = 4-5). Le produit est extrait trois fois par du dichlorométhane. Les phases organiques sont regroupées, lavées par une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous vide. Le brut est purifié par colonne chromatographique sur silice (éluant : éther de pétrole).

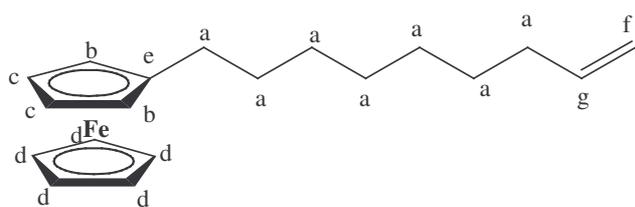
Résultats :

Masse de produit obtenu : 150 mg
 Rendement de la réaction : 75,8 %
 Rf : 0,8 (éther de pétrole)

Interprétation du spectre RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) :



Interprétation du spectre RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) :



δ_a	= 29,04 ppm, 29,21 ppm, 29,48 ppm, 29,70 ppm, 29,82 ppm, 31,22 ppm, 33,91 ppm
δ_b	= 67,07 ppm
δ_c	= 68,14 ppm
δ_d	= 68,53 ppm
δ_e	= 89,62 ppm
δ_f	= 114,27 ppm
δ_g	= 139,26 ppm

II.1.1.2.4. Synthèse du 9-triéthoxysilane-1-ferrocène : 7

Le 6-hexène-1-ferrocène 6 (200 mg, 0,74 mmol) est dissout dans du toluène (10 mL) anhydre, sous argon. Le dihydrohexachloroplatinate à 99,7 % (17 mg, 74 μ mol), dissout dans de l'isopropanol (0,74 mL), est ajouté goutte à goutte, la solution vire de l'orange au vert marron, puis elle est agitée pendant une heure. Le triéthoxysilane (1,2 mL, 0,83 mmol) est ajouté au mélange qui est porté au reflux (110 °C) pendant trois heures.

Le brut est purifié sur colonne chromatographique (éluant : éther de pétrole).

Résultats :

Masse de produit obtenu : 248 mg mais l'étude RMN (^1H et ^{13}C) montre l'absence de liaison Si-C.

II.1.1.3. Discussion :

La première voie de synthèse que nous avons utilisée se révèle peu pratique car les rendements cumulés des trois premières étapes sont faibles, principalement dû aux problèmes de désalkylation et de débromation lors de la réduction de Clemmensen. Ainsi nous ne disposons pas d'une quantité suffisante de ferrocène alcène 6 pour effectuer efficacement la dernière étape d'hydrosilylation.

En conséquence nous avons développé une nouvelle voie de synthèse à partir d'un précurseur ferrocène fonctionnalisé, le ferrocène carboxaldéhyde.

II.1.2 Seconde voie de synthèse : (figure II.3)

II.1.2.1 Produits :

Le ferrocène carboxaldéhyde (98 %), est de provenance Aldrich. Le magnésium en tournure (99,8 %) est de provenance Acros. Le 5-bromopent-1-ène (95 %) est de source Avocado. Le tetraborohydure de potassium (98 %), et le chlorure de tosylo (98 %) sont de provenance Lancaster. Le triéthoxysilane (97 %) et le divinyltétramétoxisilane de platine (2,1-

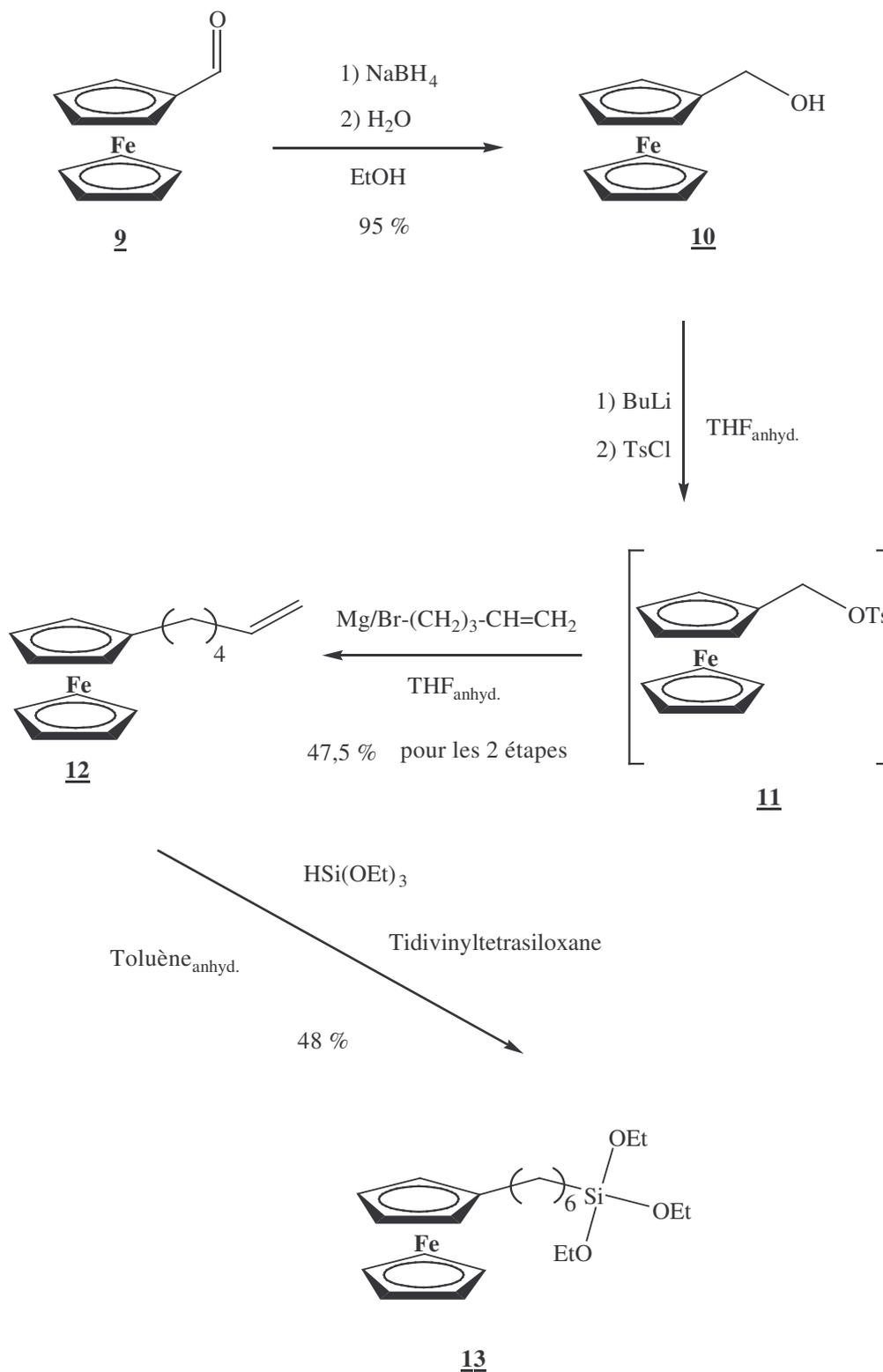


Figure II.3 : Seconde voie de synthèse de la sonde ferrocène-trialcoxysilane.

2,4 % dans le xylène) sont de provenance ABCR. Le butyllithium (1,6 mol.L⁻¹ dans l'hexane) est de provenance Fluka. Le sulfate de sodium (98 %), et le pentaoxyde de diphosphore (97 %) sont de provenance Prolabo. Le dichlorométhane (99,8 %), le toluène (99,5 %), l'isopropanol (99,7 %), l'éthanol (95 %), l'éther de pétrole (99,8 %), le tétrahydrofurane (99,7 %), le diéthoxyde (99,7 %), les plaques de silice sur aluminium et la silice de chromatographie sur colonne sont de provenance SDS.

II.1.2.2. Protocole expérimental :

II.1.2.2.1. Synthèse du ferrocène méthanol : 10

Le ferrocène carboxaldéhyde 9 (4,7g, 22 mmol) est dissout dans de l'éthanol (50 mL) à température ambiante. Le borohydrure de potassium (0,71 g, 13,2 mmol) est ajouté à la solution qui est agitée pendant 4 heures. Le produit est précipité par ajout d'eau et par réfrigération, puis filtré et séché par pentaoxyde de phosphore.

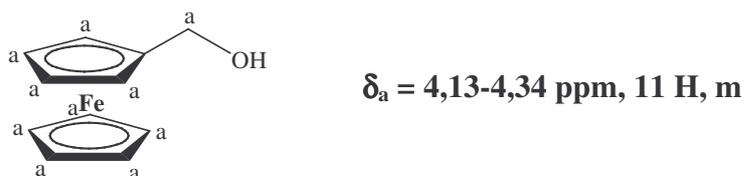
Résultats :

Masse de produit obtenu : 4,5 g

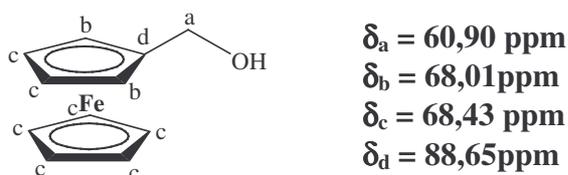
Rendement de la réaction : 95 %

Rf = 0,44 (dichlorométhane/éther de pétrole 50/50)

Interprétation du spectre RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) :



Interprétation du spectre RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) :



II.1.2.2.2. Synthèse du 6-hexène-1-ferrocène : 12

Le ferrocène méthanol **10** (3,6 g ; 18 mmol) est dissout dans du THF anhydre (40 mL), sous atmosphère d'argon, puis refroidi à 5 °C (bain eau-glace). Le butyllithium (13,5 mL, 21 mmol), dissout dans l'hexane à 1,6 mol.L⁻¹, est ajouté doucement sous forte agitation pendant 5 minutes. Puis le chlorure de tosyle (4,2 g ; 21 mmol), dissout dans du THF anhydre (10 mL) est ajouté d'un coup, pour former le ferrocène tosyle **11**. On laisse agiter à 5°C pendant 10 min puis on laisse revenir à température ambiante.

En parallèle le magnésium (3,5 g ; 144 mmol) est mis dans du THF anhydre (50 mL) sous atmosphère d'argon. Le 5-bromopentène (5g ; 32 mmol) est dissout dans du THF anhydre (10 mL) puis ajouté goutte à goutte. La formation du réactif de Grignard s'observe par dégagement de chaleur et la solution se trouble. Si la réaction s'emballe on refroidit la solution par un bain eau-glace.

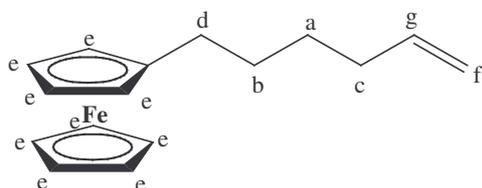
Une fois le réactif de Grignard formé, il est ajouté rapidement à la première solution (réfrigérée à 5°C). Le mélange est laissé agité pendant 10 minutes à température ambiante, puis chauffé au reflux pendant 3 heures. Il se forme un insoluble.

Le brut est purifié sur support solide par une colonne chromatographique (éluant éther de pétrole).

Résultats :

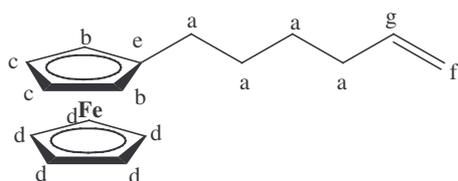
Masse de produit obtenu : 2,3 g
 Rendement de la réaction : 47,5 %
 R_f = 0,7 (éther de pétrole)

Interprétation du spectre RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) :



$\delta_a = 1,22-1,48$ ppm, 2 H, m
 $\delta_b = 1,48-1,60$ ppm, 2 H, m
 $\delta_c = 2,9$ ppm, 2 H, q, $J_{ca} = 7$ Hz
 $\delta_d = 2,31$ ppm, 2 H, t, $J_{db} = 8,1$ Hz
 $\delta_e = 4,05-4,2$ ppm, 9 H, m
 $\delta_f = 4,9-5,08$ ppm, 2 H, m
 $\delta_g = 5,75-5,9$ ppm, 1 H, m

Interprétation du spectre RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) :



$\delta_a = 28,98$ ppm, 29,54 ppm, 30,68 ppm, 33,77 ppm
 $\delta_b = 67,18$ ppm
 $\delta_c = 68,22$ ppm
 $\delta_d = 68,63$ ppm
 $\delta_e = 89,55$ ppm
 $\delta_f = 114,47$ ppm
 $\delta_g = 139,07$ ppm

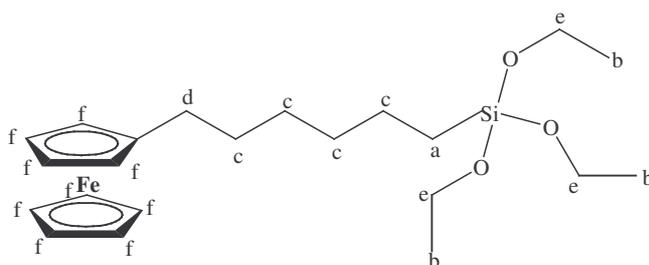
II.1.2.2.3. Synthèse du 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène : **13**

Le 6-hexène-1-ferrocène **12** (4,5 g, 16,8 mmol) et le triéthoxysilane (6mL, 31 mmol) sont dissout dans du toluène anhydre (20 mL), sous argon, dans des conditions Schlenk [(congélation par N₂liq., tirage sous vide, décongélation)*4]. Le divinyltétraméthylsiloxane de platine dissout dans le xylène (74 m, 110 μmol) est ajouté et la solution est portée au reflux pendant 14 heures, sous atmosphère d'argon. Le produit est purifié par colonne chromatographique sèche (éluant : éther éthylique/éther de pétrole 2/98).

Résultats :

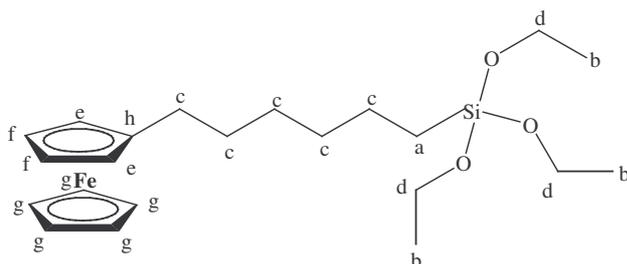
Masse de produit obtenu : 3,5 g
Rendement de la réaction : 48 %
Rf = 0,3 (éther éthylique/éther de pétrole 2/98)

Interprétation du spectre RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) :



$\delta_a = 0,62-0,68$ ppm, 2 H, m
 $\delta_b = 1,24$ ppm, 9 H, t, $J_{bc} = 7$ Hz
 $\delta_c = 1,27-1,55$ ppm, 8 H, m
 $\delta_d = 2,28-2,35$ ppm, 2H, m
 $\delta_e = 3,83$ ppm, 6 H, t, $J_{eb} = 7$ Hz
 $\delta_f = 4,04-4,1$ ppm, 9 H, m

Interprétation du spectre RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) :



$\delta_a = 10,52$ ppm
 $\delta_b = 18,41$ ppm
 $\delta_c = 22,84$ ppm, 29,35 ppm, 29,68 ppm, 31,09 ppm, 33,12 ppm
 $\delta_d = 58,39$ ppm
 $\delta_e = 67,05$ ppm
 $\delta_f = 68,13$ ppm
 $\delta_g = 68,52$ ppm
 $\delta_h = 89,63$ ppm

II.1.2.3. Discussion :

Cette seconde voie de synthèse permet de synthétiser la molécule cible voulue un ferrocène fonctionnalisé par un groupement alcoxysilane via une chaîne alkyle, avec une pureté suffisante pour des études électrochimiques.

Cette synthèse ce fait en trois étapes avec un rendement global de 21 %.

II.2. Synthèse de la sonde ferrocène-acétylacétone :

La sonde précédemment synthétisée permet donc d'étudier l'évolution des cinétiques de polymérisation d'alcoxysilanes. Mais dans le cadre de systèmes multi composants, cette sonde ne permet d'obtenir des informations que sur les molécules et macromolécules liées aux silanes. Il s'ensuit une perte d'information concernant les autres espèces, notamment les métaux de transitions non liés au réseau dans les milieux hybrides.

Ainsi nous avons décidé de synthétiser une sonde ferrocène-acétylacétone semblable à celle développée par Hélène Cattey mais en utilisant la nouvelle voie de synthèse à cause des faibles rendements occasionnés par la réduction de Clemmensen.

II.2.1.Synthèse du 1-acétylacétone-methyl-1-ferrocène : (figure II.4)

II.2.1.1 Produits :

Le ferrocène carboxaldéhyde (98 %), l'acétylacétone (99 %), diisopropylamine (99,5 %) et le tertiobutanoate de potassium (99,5 %) sont de provenance Aldrich. Le chlorure de tosyle (98 %) est de provenance Lancaster. Le butyllithium (2,87 mol.L⁻¹ dans l'hexane) est de provenance AlfaAesar. L'iodure de tétrabutylammonium (98 %) est de provenance Acros. Le dichlorométhane (99,8 %), l'éther de pétrole (99,8 %), le tétrahydrofurane (99,7 %), le diéthoxyde (99,7 %), les plaques de silice sur aluminium et la silice de chromatographie sur colonne sont de provenance SDS.

II.2.1.2 Protocole expérimental :

Le ferrocène méthanol **10** est synthétisé selon le protocole décrit précédemment (chapitre II.1.2.2.1).

Le ferrocène méthanol **10** (4g, 18,5 mmol) est dissout dans 50 mL de THF anhydre sous argon à 5°C (bain eau-glace). Le butyllithium (9mL, 25,8 mmol) est ajouté goutte à goutte. 5 minutes après on verse rapidement le chlorure de tosyle dissout dans 20 mL de THF anhydre. En parallèle la diisopropylamine est dissoute dans 50 mL de THF anhydre et

refroidie à 5°C (bain eau-glace), le butyllithium (19,5 mL, 55,96 mmole) est ajouté goutte à goutte. Puis 5 minutes après l'acétylacétone est ajoutée. On attend 5 minutes puis l'acétylacétone activée est brusquement ajoutée au ferrocènesyle sous forte agitation. Un sel se forme immédiatement. L'agitation est laissée à 0°C pendant 1 h, puis 4h à température ambiante. Le brut filtré sur papier filtre. La phase organique est lavée à l'eau distillée, concentrée sous vide et purifiée par colonne chromatographique de silice (éluant dichlorométhane/éther de pétrole 80/20) mais le composé collecté présente beaucoup d'impuretés trop difficiles à séparer.

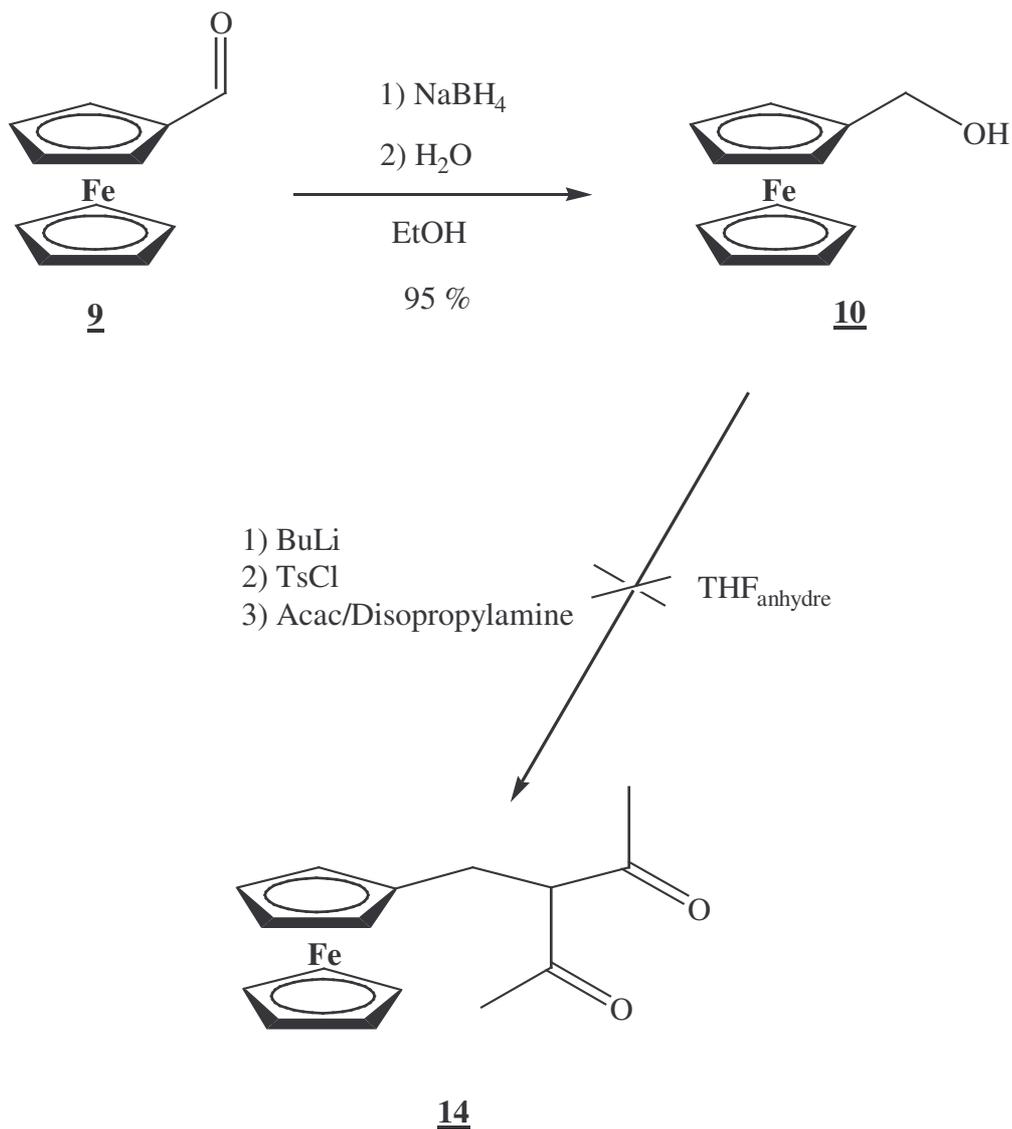


Figure II.4. Voie de synthèse du 1-acétylacétone-méthyl-1-ferrocène.

Pour essayer d'améliorer le protocole de synthèse nous avons remplacé le mélange BuLi/diisopropylamine par le tertiobutanoate de potassium (1,65 g, 14 mmole) seul dans un premier temps mais le résultat reste le même. Dans un second temps en plus de l'utilisation du

tertiobutanoate de potassium nous ajoutons de l'iodure de tétralbutylammonium (1,9 g, 4,6 mmole) sur le ferrocène tosyle, mais ceci ne permet pas d'obtenir le produit voulu.

II.2.2. Synthèse du 5-acétylacétone-pentyl-1méthylferrocène : (figure II.5)

Au vue de nos multiples échecs pour greffer directement la fonction acétone en position β du ferrocène, nous avons pensé à un problème d'encombrement stérique du fait de la trop grande proximité avec le ferrocène ce qui favorise d'autres réactions parasites. Nous avons alors décidé d'ajouter une chaîne alkyl.

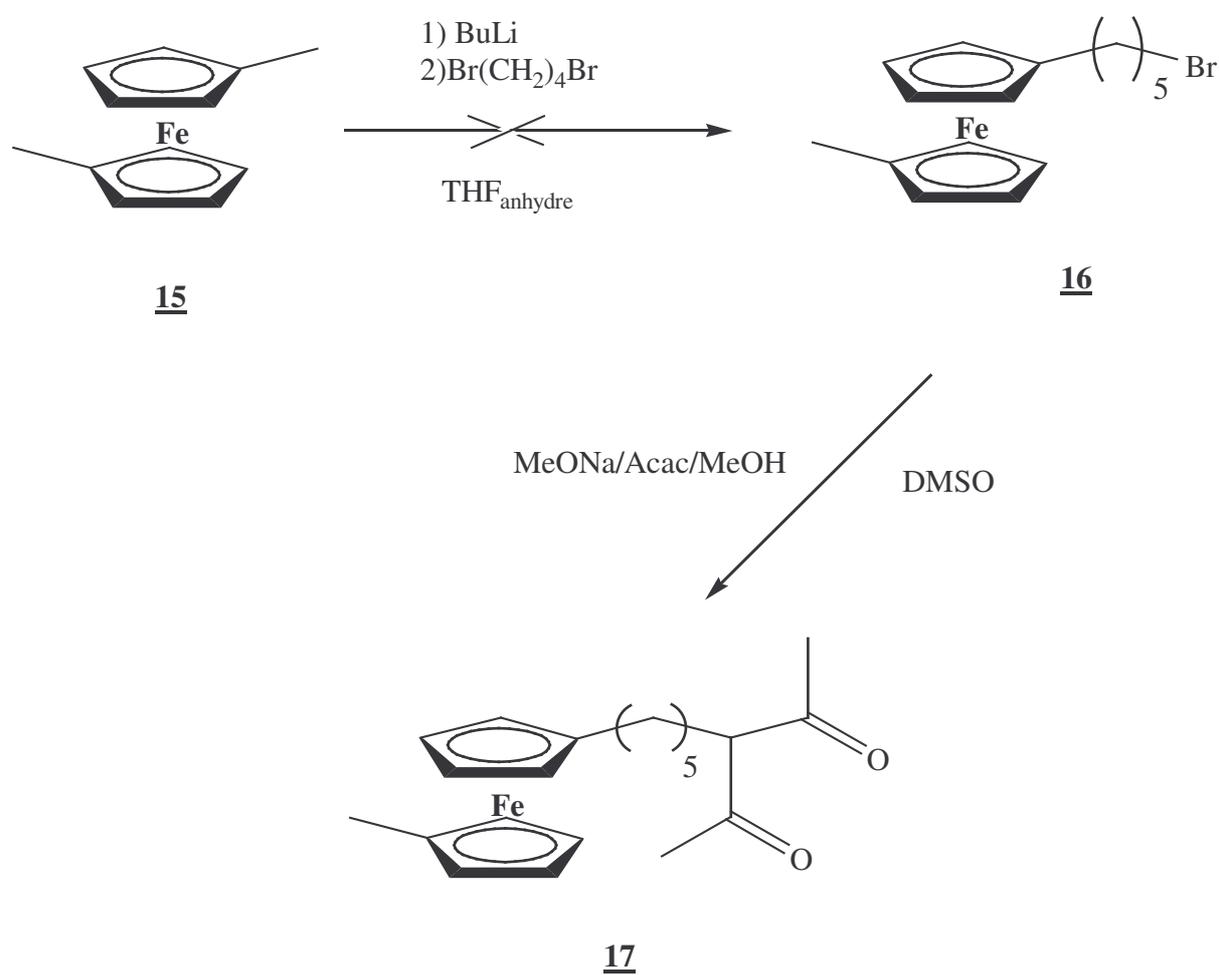


Figure II.5. : Voie de synthèse du 5-acétylacétone-pentyl-1méthylferrocène.

II.2.2.1. Produits :

Le 1,1'-diméthylferrocène (97 %), le dibromopentane (97 %), la tetraméthyléthylène diamine (99,5 %) et le butyllithium (1,6 mol/L dans l'hexane) sont de provenance Aldrich. Le tétrahydrofurane (99,7 %), les plaques de silice sur aluminium et la silice de chromatographie sur colonne sont de provenance SDS.

II.2.2.2 Synthèse du 5-bromo-pentyl-1-methylferrocène : 16

Le diméthylferrocène (1g, 4,5 mmole) est dissout dans 50 mL de THF anhydre sous argon à 5°C (bain eau-glace). Le butyllithium (2,8 mL, 4,5 mmole) est ajouté goutte à goutte. L'agitation se poursuit 30 min à 5°C puis 30 min à température ambiante. Pendant ce temps le dibromopentane est dissout dans 50 mL de THF anhydre sous argon à 5°C (bain eau glace), puis le diméthylferrocène activé est ajouté sous forte agitation par canule sous pression d'azote. L'agitation se poursuit pendant une heure à 5°C, puis pendant 12 h à température ambiante. La solution est extraite à l'eau distillée, concentrée sous vide et purifiée sur colonne de silice (éluant éther de pétrole).

La RMN prouve que l'on se retrouve avec un mélange des produits de départ.

Dans l'optique d'améliorer le procédé, nous avons utilisé la tetraméthyléthylène diamine (1,5 mL, 10 mmole) préalablement distillée et mélangée au diméthylferrocène avant l'ajout du butyllithium, mais nous récupérons toujours les deux produits de départ.

II.2.3. Synthèse du 6-acétylacétone-hexyl-1-ferrocène : 19

II.2.3.1. Première voie de synthèse : (figure II.6)

Nous avons décidé de réutiliser le protocole d'Hélène Cattey mais en contournant la condensation de Clemmensen par une hydroboration anti-Markovnikov sur le 6-Hexène-1-ferrocène 12.

L'obtention du 6-hexène-1-ferrocène 12 se fait en utilisant les protocoles de synthèses développés au chapitre II.1.2.2.

II.2.3.1.1. Produits :

Le borane (1 mole/L dans le THF) est de provenance Aldrich, le dibrome est de provenance Fluka, le sodium (99 %) est de provenance Prolabo, le THF (99,7 %), l'éthanol absolu (99,8 %), les plaques de silice sur aluminium et la silice de chromatographie sont de provenance SDS.

II.2.3.1.2. Synthèse du 6-bromo-hexyl-1-ferrocène : **18**

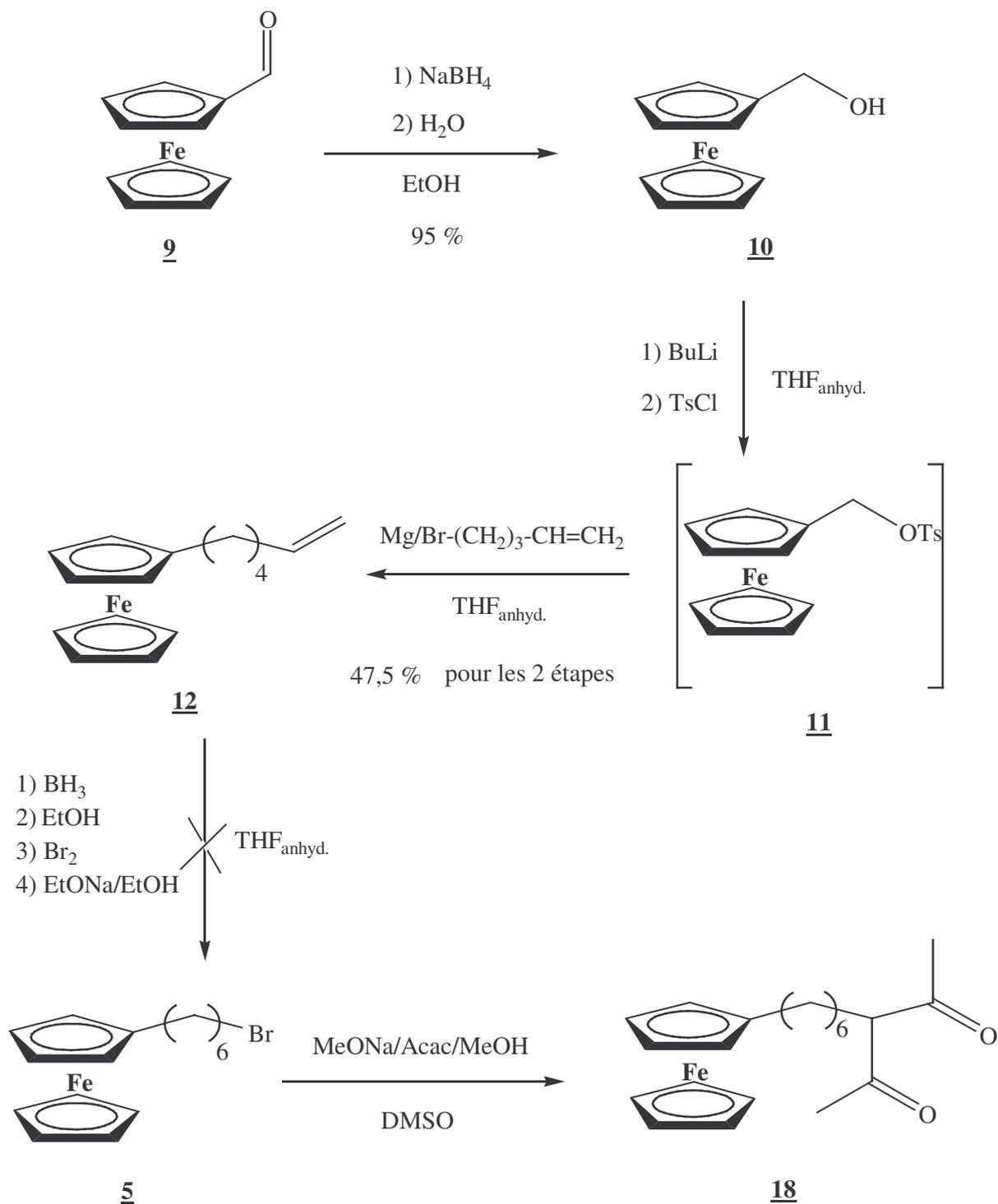


Figure II.6 : Première voie de synthèse du 6-acétylacétone-hexyl-1-ferrocène.

Toute la verrerie a préalablement été séchée à l'étuve pendant plus de 3h à 150°C, et le THF a été distillé sous sodium juste avant utilisation.

Le borane (0,2 mL, 0,2 mmole) est dilué dans 1 mL de THF anhydre sous azote à -5°C (mélange eau/glace/sel). Le 6-hexène-1-ferrocène **12** (0,15 g, 0,56 mmole) dissout dans 3 mL de THF anhydre est ajouté goutte à goutte par canule sous pression d'azote à 5°C. L'agitation se poursuit pendant 3h à 5°C (mélange eau/glace). L'éthanol absolu (1,5 µL) dissout dans 0,15 mL de THF est injecté, puis on agite pendant 2h à 5°C. Le dibrome (8 µL, 0,64 mmole) dissout dans 0,8 mL de THF est ajouté, puis la solution est laissée agitée pendant 3 h à 5°C. On ajoute 0,8mL d'une solution d'éthanoate de sodium à 1 mole/L dans l'éthanol (0,23 g de sodium dans 10 mL d'EtOH absolu), et la solution est agitée pendant 18 h à température ambiante. L'excès d'éthanoate de sodium est alors neutralisé. La phase organique est extraite, concentrée sous vide et purifiée sur colonne chromatographique de silice. Une grande partie du produit est du ferrocène. La RMN nous indique que le reste est un mélange de 6-bromo-hexyl-1-ferrocène et de 5-bromo-hexyl-1-ferrocène, que nous n'arrivons pas à séparer.

II.2.3.2. Deuxième voie de synthèse : (figure II.7)

Nous sommes venus à réutiliser la voie développée par Hélène Cattey et après réflexion nous avons pensé que la débromation qui a lieu durant la réduction de Clemmensen pouvait être due à une trop grande activité de la poudre de zinc. Afin de diminuer la surface réactionnelle de l'amalgame Zn/Hg, nous avons utilisé de la feuille de zinc que nous avons broyé au mortier.

La molécule **3**, est synthétisée selon le protocole décrit chapitre II.1.1.

II.2.3.2.1. Produits :

Le dichlorure de mercure (98%), l'acétylacétone (98 %), et le DMSO (ACS analytical grade) sont de provenance Aldrich. Le magnésium en tournure (99,8 %) est de provenance Acros. Le sulfate de sodium (98 %), le sodium (99 %) et le zinc en feuilles (99 %) sont de provenance Prolabo.. L'acide chlorhydrique concentré (35% en masse), le chlorure de sodium (99,9 %), le dichlorométhane, le cyclohexane (99,5 %), l'éther de pétrole (99,8 %), le tétrahydrofurane (99,7 %), le méthanol (99,5 %), le diéthoxyde (99,7 %) , les plaques de silice sur aluminium et la silice de chromatographie sur colonne sont de provenance SDS.

II.2.3.2.2. Protocole expérimental :

II.2.3.2.2.1. Synthèse du 6-bromohexane-1-ferrocène : **4 par réduction de Clemmensen**

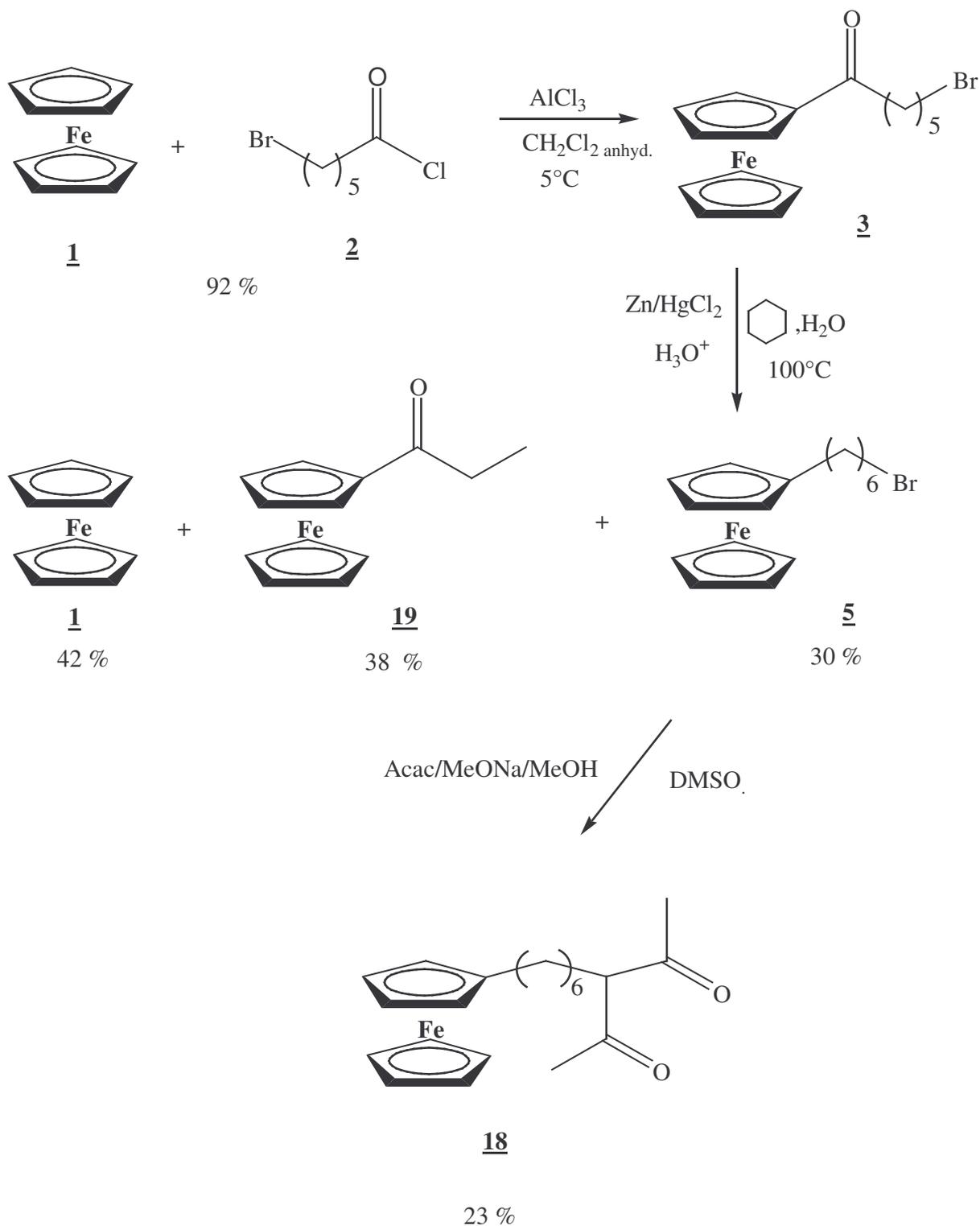


Figure II.7. : Seconde voie de synthèse du 6-acétylacétone-hexyl-1-ferrocène.

Le dichlorure de mercure (1 g, 3,7 mmol) est recouvert par de l'eau distillée (30 mL) et de l'acide chlorhydrique concentré (4 mL), puis la feuille de zinc broyée (10 g, 0,15 mol), préalablement activé par trois décapages successifs à l'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (100

mL en tout), est ajoutée. La solution est agitée pendant 10 minutes à température ambiante, puis laissée à décanter. L'eau distillée (12 mL) et l'acide chlorhydrique concentré (15 mL) sont ajoutés, suivis par le 6-bromohexan-1-one-1-ferrocène **3** (7 g, 19,3 mmol) dissout dans du cyclohexane (30 mL). Le mélange est chauffé au reflux (100°C) pendant 5h20 sous forte agitation. Le produit est extrait successivement trois fois avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies, lavées trois fois avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées sous vide. Le brut est purifié par colonne chromatographique (éluant éther de pétrole puis éther de pétrole/diéthoxyde 90/10). On recueille 3 fractions. La première sous forme d'une poudre rouge, la seconde sous forme d'une huile orangée et la troisième sous forme d'une huile rouge brique.

Résultats :

- la première est celle du ferrocène **1** 1,5 g (Rf = 1 dans éther de pétrole).
- la seconde est celle du produit voulu **5** 1,5 g (Rf = 0,33 dans éther de pétrole, rdt = 30 %)
- la troisième est un mélange 50/50 du produit de départ **3** et de propan-1-one ferrocène **19** 4 g (Rf = 0,4 dans le dichlorométhane)

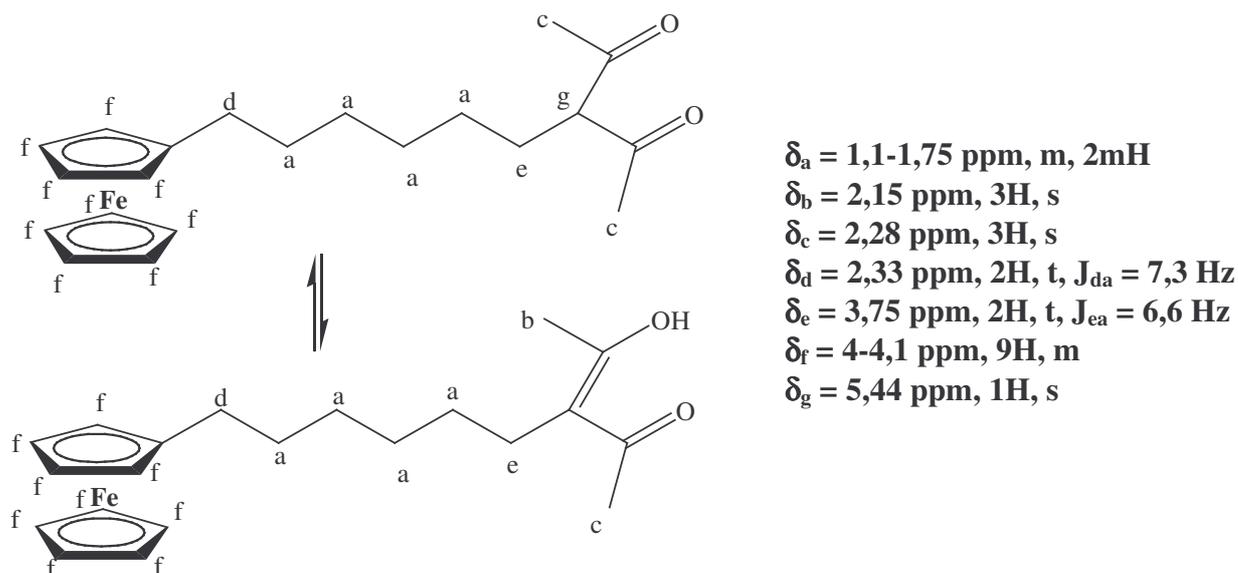
II.2.3.2.2.2. Synthèse du 6-acétylacétone-hexyl-1-ferrocène :

Le sodium (0,25 g) est mélangé avec du méthanol (1,5 g). On mélange 1,4 mL de MeONa/MeOH avec l'acétylacétone (1,1 g, 11 mmole) dans 5 mL de DMSO sous agitation. On attend 10 min puis on ajoute du 6-bromohexane-1-ferrocène dissout dans 10 mL de DMSO. Le mélange est chauffé à 90°C pendant 2h30. La solution devient de plus en plus sombre. La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau distillée, séchée sur sulfate de sodium, concentrée sous vide et purifiée par colonne chromatographique, puis par chromatographie préparative (éluant : éther de pétrole/diéthyle oxyde 80/20).

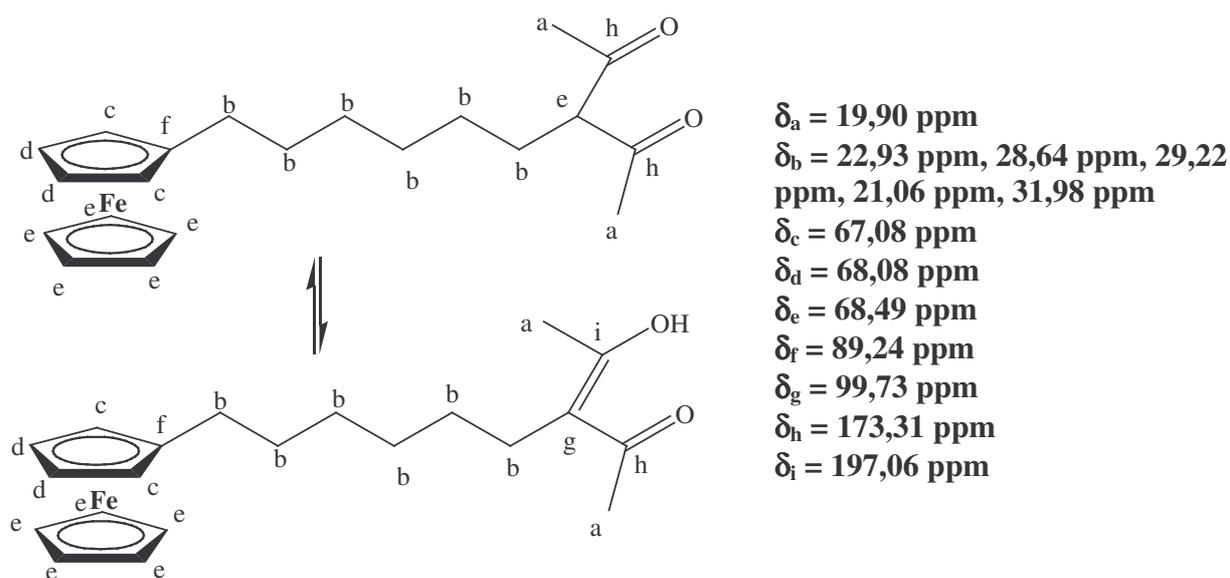
Résultats :

Masse de produit obtenu : 0,44 g
Rendement de la réaction : 23 %
Rf = 0,53 (éther de pétrole/éther 70/30)

Interprétation du spectre RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) :



Interprétation du spectre RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) :



Nous avons réussi à synthétiser la sonde **6**-Acétylacétone-hexyl-1-ferrocène par une voie de synthèse en trois étapes avec un rendement global de 6,3 %.

Bibliographie :

- ¹ Thèse Cattey H., 'Etude de la gelification d'alcoxydes de zirconium et de titane par voie électrochimique. Elaboration d'électrodes modifiées et de structures composites organiques-inorganiques.' Université de Franche-Comté, Besançon, 1997.
- ² Cattey H., Audebert P., Sanchez C., Hapiot P., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 1193.

Chapitre III :
Les sol-gels de silice

III.1. Etudes cinétiques de la transition sol-gel de tétralcoxysilanes :

Les études sur les cinétiques de la transition sol-gel sont nombreuses, qu'il s'agisse de diffusion de lumière¹⁻³, de rhéologie⁴⁻⁶, de RMN⁷⁻⁹, de fluorescence¹⁰ ...

Chacune possède ses avantages et ses inconvénients. Par exemple, la diffusion de neutrons aux petits angles est un outil très puissant mais nécessite un appareillage très lourd (réacteur nucléaire) et contraignant. Dans le cas de la rhéologie et de la diffusion de lumière les informations obtenues sont très tributaires des molécules de plus fortes masses et témoignent peu de l'effet des petites molécules qui sont pourtant les plus nombreuses (mécanismes de polycondensation). La RMN du ²⁹Si est très précise sur les espèces formées, mais du fait de leurs fortes polydispersités (tailles, architectures...), les études cinétiques formelles se cantonnent généralement aux premières étapes...

L'approche électrochimique a été développée depuis une dizaine d'années, et elle a permis la collecte d'un grand nombre de données sur l'évolution des sols et/ou des gels¹¹⁻¹⁵. Nous avons donc effectué une étude électrochimique complète avec la sonde capable de se lier de manière covalente aux autres alcoxydes de silicium, dont nous avons pu prouver qu'elle était par ailleurs suffisamment stable (chapitres I et II.).

III.1.1 Partie expérimentale :

III.1.1.1 Appareillage :

L'étude électrochimique des polymères, du sol et du gel est réalisée avec le potentiostat prototype rapide équipé d'un système de compensation de chute ohmique (chapitre I.6.1.1.)¹⁶, une électrode de travail en carbone vitreux de 1 mm de diamètre, une contre électrode en platine et une pseudo référence qui est un fil d'argent.

L'appareillage utilisé pour les UME est :

- une UME en fibre de carbone de 30 μm , fabriquée au laboratoire¹⁷.
- un générateur de signaux Agilent 33250A.
- un enregistrement des données avec Oscilloscope Agilent Infiniium (500 Mhz, 1 Gsample/s) puis traitement sur PC.
- un potentiostat fabriqué au laboratoire¹⁸.

Il est généralement admis que le diamètre de l'UME utilisée doit être inférieur à 25 μm pour que les phénomènes de convection soient considérés comme négligeables. Nous sommes un peu au dessus de cette limite, mais avec les fibres de carbone il est difficile de fabriquer une UME avec un diamètre qui soit plus petit.

III.1.1.2. Préparation des gels :

1 mL de TMOS et 125 mg de tétrabutylammonium hexafluorophosphate sont dissous dans 4 mL d'acétonitrile ($C_{\text{électrolyte}} = 60 \text{ mmol/L}$). 30 mg de la sonde ferrocénique 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène est ajoutée, pour obtenir $C_{\text{sonde}} = 1,4 \text{ mmol/L}$. Une voltampérométrie cyclique suivie d'une chronoampérométrie permettent de déterminer la valeur du D_0 .

L'hydrolyse s'opère par ajout de :

- 0,2 mg de fluorure de potassium ($3,4 \mu\text{mol}$) dissout dans 0,5 mL d'eau distillée pour une catalyse au fluorure.
- 0,42 mg de diméthylaminopyridine (DMAP, $3,4 \mu\text{mol}$) dissout dans 0,5 mL d'eau distillée pour une catalyse basique.
- 0,5 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à $\text{pH} = 3,45$ pour une catalyse acide.

Les manipulations sont effectuées à température du laboratoire (20°C). L'ajout d'eau est légèrement endothermique ($3\text{-}4^\circ\text{C}$, probablement du à l'enthalpie de mélange entre l'eau et l'acétonitrile).

Puis il y a une lente remontée de la température due à la fois à la faible exothermicité de la réaction de polycondensation et l'équilibration avec la température ambiante, ce qui prend environ 10 minutes, sans influence notable du catalyseur. On pourra alors considérer que l'équilibre thermique est atteint

Toutes les expériences ont été reproduites plusieurs fois, et mises en parallèles avec des préparations similaires mais sans molécules électroactives, pour confirmer que ni la sonde, ni le sel de fond ne possèdent une influence notable sur la gélification.

III.1.2. Résultats :

III.1.2.1. Gels par catalyse aux fluorures :

Comme il a été dit dans le chapitre d'introduction générale, les catalyseurs aux fluorures sont les plus efficaces pour la gélification d'alcoxydes de silicium. La cinétique démarre dès l'ajout d'eau, la solution se trouble peu à peu pour devenir complètement opaque. Le signal électrochimique (voltampérométries et chronoampérométries) devient de plus en plus faible (figures III.1 et III.2).

La diminution du signal électrochimique de la sonde ferrocénique témoigne que tous les ferrocènes fonctionnalisés se lient de manière covalente aux macromolécules en croissance, comme cela a déjà été prouvé pour des sondes optique^{19, 20}. C'est pourquoi l'analyse en terme d'étude des coefficients de diffusion est pertinente dans ce cas.

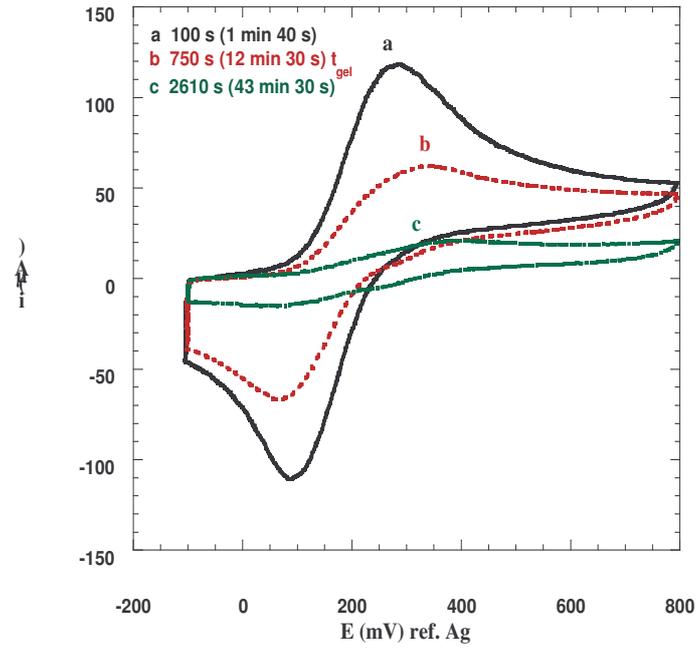


Figure III.1 : Voltampérométries cycliques au cours de la transition sol-gel du TMOS par catalyse au fluorure, a : état sol, début de la cinétique, b : temps proche du t_{gel} , c : gel densifié.

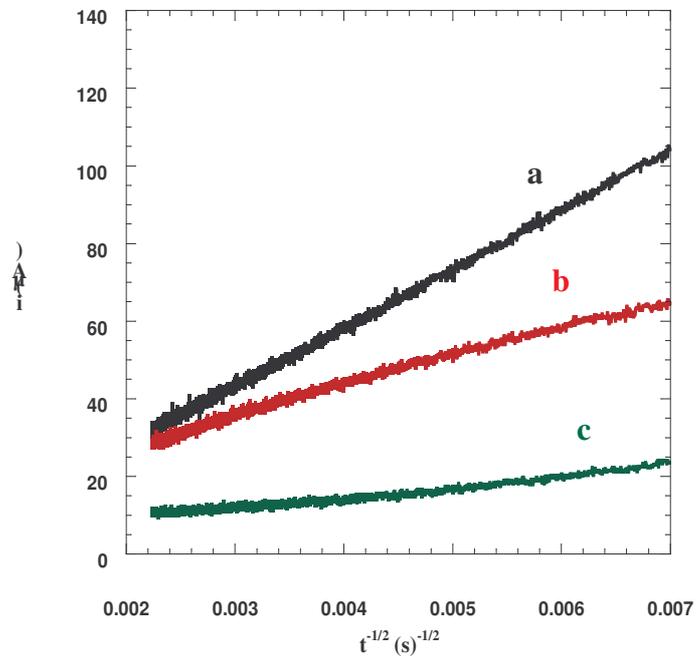


Figure III.2. : Chronoampérométries au cours de la transition sol-gel du TMOS par catalyse au fluorure, a : état sol, début de la cinétique, b : temps proche du t_{gel} , c : gel densifié.

De plus, les voltampérométries cycliques mettent en évidence une modification des paramètres physico-chimiques de l'environnement de la sonde. En effet, l'hydrolyse et la polycondensation entraînent le dégagement d'alcool, ce qui modifie les propriétés du solvant. D'autre part on passe d'un modèle « molécules en solution » à un modèle « polymères en solution ».

En conséquence les pics anodiques et cathodiques ont leurs potentiels qui fluctuent et surtout s'écartent de plus en plus (le couple Fc/Fc^+ devient de moins en moins rapide). Toutefois l'usage de la chronoampérométrie permet de surmonter cette difficulté dans l'analyse des résultats, puisqu' aucun autre couple électrochimique ne perturbe la mesure dans ce domaine de potentiel.

On obtient comme valeur du coefficient de diffusion de la sonde à l'état monomère $D_0 = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, avec un taux d'erreur de l'ordre de 20 % du fait de la relative imprécision concernant la surface active exacte de l'électrode. En extrayant la variation du coefficient de diffusion moyen des espèces au cours du temps on obtient la figure suivante (figure III.3) :

On distingue clairement trois domaines à partir de cette courbe:

- Domaine α : le sol.
- Domaine β : le gel frais
- Domaine χ : le gel densifié (vieilli)

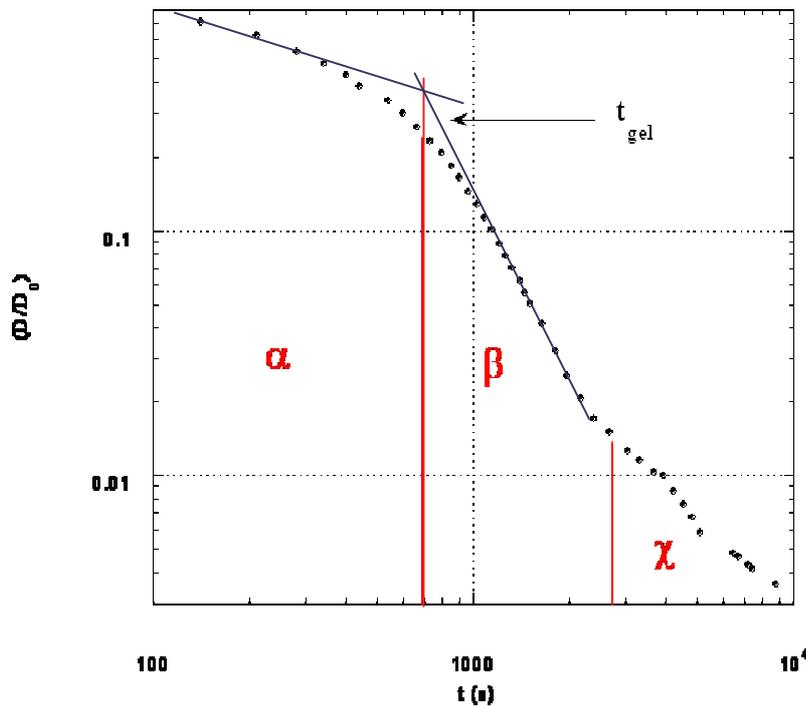


Figure III.3 : Variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique de la transition sol-gel du TMOS par catalyse au fluorure, échelle log-log.

La frontière entre les domaines α et β , correspond précisément au temps de gel observé en parallèle de systèmes sol-gels identiques. Il est clair que la polycondensation continue bien après le temps de gel.

Cependant il faut être sûr que les résultats obtenus sont bien valables, c'est-à-dire que ce que l'on observe n'est pas du à un phénomène d'appauvrissement local en sonde lors de la formation du gel.

III.1.2.1.1. Comparaison avec le ferrocène libre :

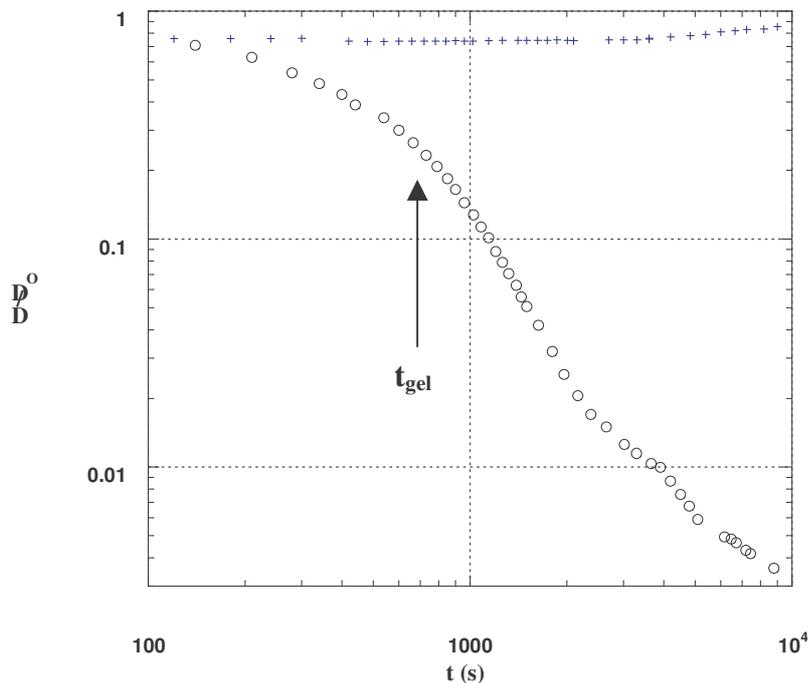


Figure III.4 : Comparaison ferrocène libre (+), ferrocène fonctionnalisé (°) lors de la transition sol-gel de TMOS par catalyse au fluorure.

Il apparaît très nettement pour le ferrocène libre (figure III.4) que seules des variations mineures de la microviscosité interviennent même après le temps de gel. Comme attendu^{12, 15, 21, 22} ces variations de la microviscosité ainsi que d'éventuels phénomènes d'adsorption sur l'électrode ne sont pas la cause de la décroissance du signal obtenue précédemment pour la sonde ferrocène fonctionnalisée.

III.1.2.1.2. Comparaison avec les UMEs :

L'utilisation d'UMEs permet, comme dit précédemment, de connaître simultanément les valeurs de la concentration en espèces électroactives et de leur coefficient moyen de diffusion (voir Chapitre I).

Les résultats sur UME (figure III.5) montrent que l'évolution du coefficient de diffusion moyen de la sonde est similaire aux résultats obtenus avec des électrodes millimétriques. La variation de la concentration de cette sonde n'est pas nulle mais son amplitude reste négligeable.

L'utilisation d'ultra-microélectrodes a confirmé l'hypothèse faite, c'est à dire que la concentration en espèces électroactives reste à peu près constante aux environs de l'électrode.

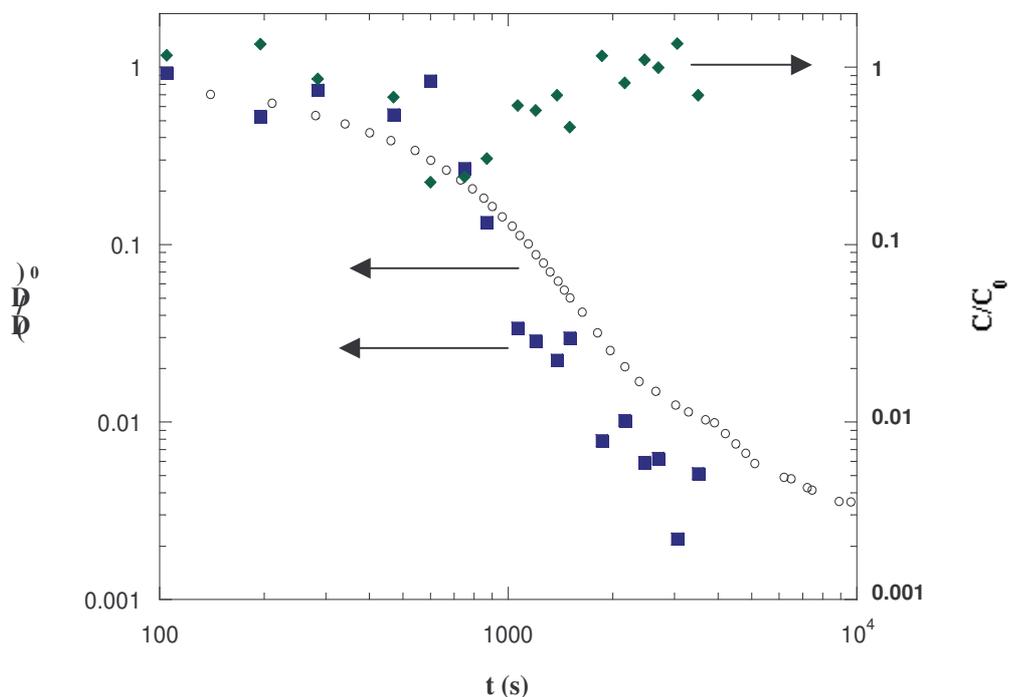


Figure III.5 : Comparaison de (D/D_0) entre une électrode millimétrique (■), et une électrode micrométrique (○). Variation relative de la concentration en espèces électroactives avec une électrode micrométrique (◆).

La méthode électrochimique d'utilisation d'un ferrocène fonctionnalisé pour le suivi cinétique de la transition sol-gel d'alcoxydes de silicium est donc valide, comme cela avait été préalablement démontré dans des solutions analogues²³.

III.1.2.2. Gels par catalyse basique (DMAP) :

Le catalyseur basique est ajouté en même quantité que pour les études avec le fluorure de potassium. La transition sol-gel s'opère elle aussi par opacification progressive du sol jusqu'à l'obtention d'un matériau complètement opaque. On obtient des variations du signal électrochimique semblables aux cas de catalyse au fluorure mais l'évolution est plus lente (figures III.6 et III.7).

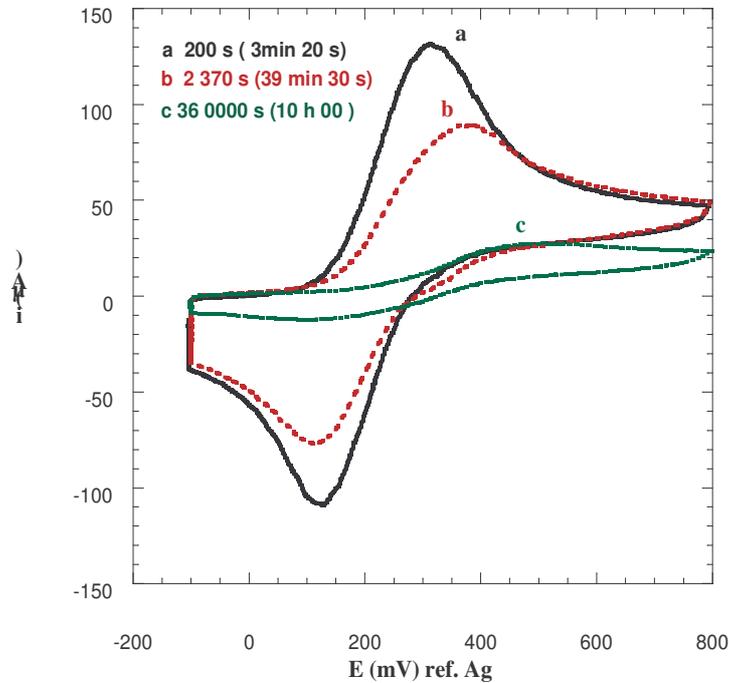


Figure III.6 : Voltampérométries cycliques au cours de la transition sol-gel du TMOS par catalyse basique (DMAP), a : état sol, début de la cinétique, b : temps proche du t_{gel} , c : gel densifié.

A noter que la variation des pentes obtenues à partir des chronoampérométries au début de la cinétique (a) et au niveau du temps de gel (b) est plus faible par catalyse basique que par catalyse au fluorure.

Ceci s'explique par l'effet du pH. En effet, aux concentrations utilisées, le pH de la phase aqueuse injectée est voisin de 8 pour la catalyse basique. Lors de l'hydrolyse, l'étape limitante est celle du premier groupement alcoxyde, puis les hydrolyses successives sont de plus en plus favorables, il y a alors une très forte différence de réactivité entre les espèces hydrolysées et non-hydrolysées.

Le temps que l'hydrolyse soit complète sur tous les alcoxydes de silicium, il y a une très grande dispersité de tailles et d'avancement de la condensation entre les molécules pour une catalyse basique²⁴⁻²⁶. C'est pourquoi au niveau du temps de gel pour les catalyses basiques, de nombreux petits clusters de silicium sont présents et continuent de diffuser.

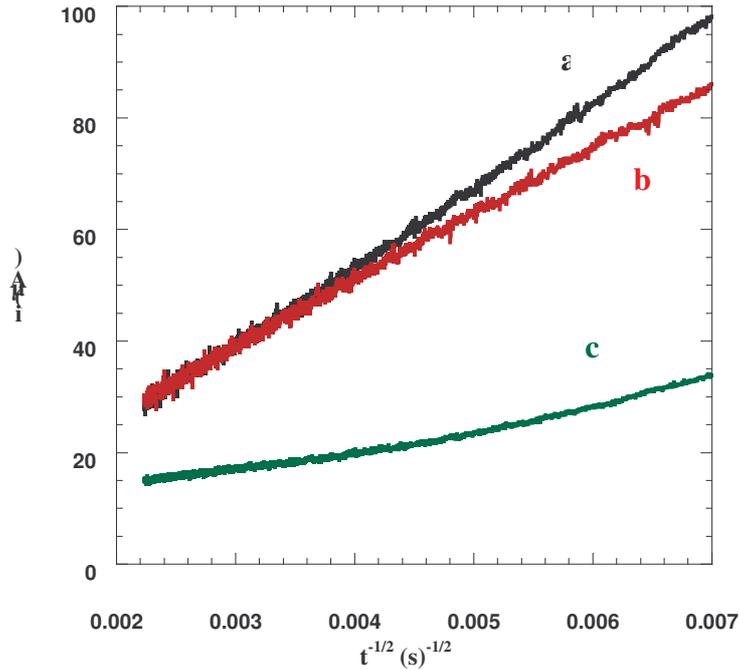


Figure III.7 : Chronoampérométries au cours de la transition sol-gel du TMOS par catalyse basique (DMAP), a : état sol, début de la cinétique, b : temps proche du t_{gel} , c : gel densifié.

Dans le cas d'une catalyse au fluorure, l'étape cinétiquement limitante est l'attaque nucléophile de l'eau. Du fait que l'on est à pH neutre ou légèrement acide, il n'y a pas auto amplification des vitesses successives d'hydrolyse. Ainsi, les clusters de silice évoluent avec des tailles moins polydisperses si l'on compare aux catalyses basiques classiques.

En conséquence, au voisinage du temps de gel le coefficient de diffusion moyen des siloxanes encore libres est plus grand avec les catalyses basiques comparées aux catalyses aux fluorures, car la taille moyenne de ces siloxanes est plus grande pour les catalyses aux fluorures.

L'extraction du coefficient moyen de diffusion permet d'obtenir sa variation au cours de la cinétique (figure III.8).

Tout comme pour une catalyse par fluorure, on distingue la présence de trois domaines α (le sol), β (gel frais), χ (gel vieilli), et la frontière entre les domaines α et β correspond au t_{gel} observé macroscopiquement. Comme attendu les valeurs des temps associés sont plus grandes pour les catalyses basiques car les fluorures sont bien plus efficaces que les bases classiques comme catalyseurs des polymérisations sol-gels d'alcoxydes de silicium.

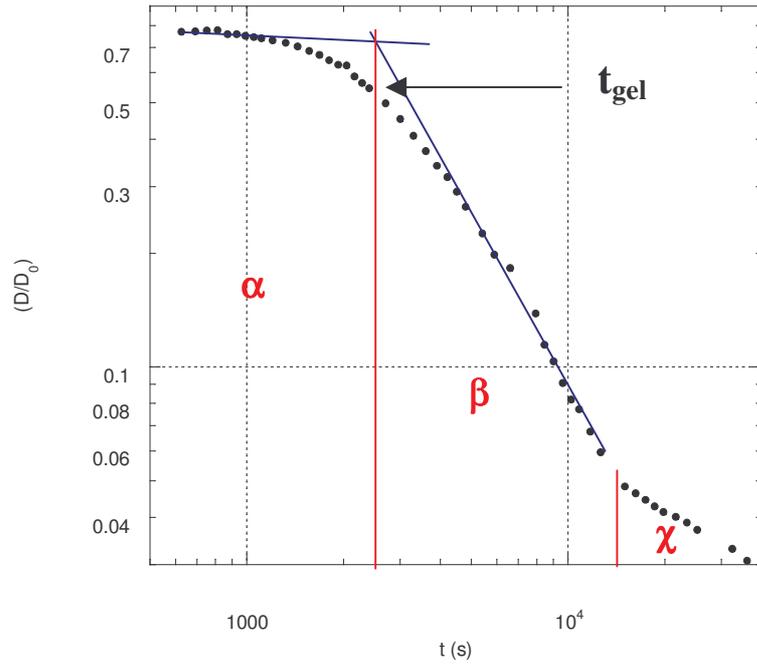


Figure III.8: Variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique de la transition sol-gel du TMOS par catalyse basique (DMAP), échelle log-log.

III.1.2.3. Catalyse acide :

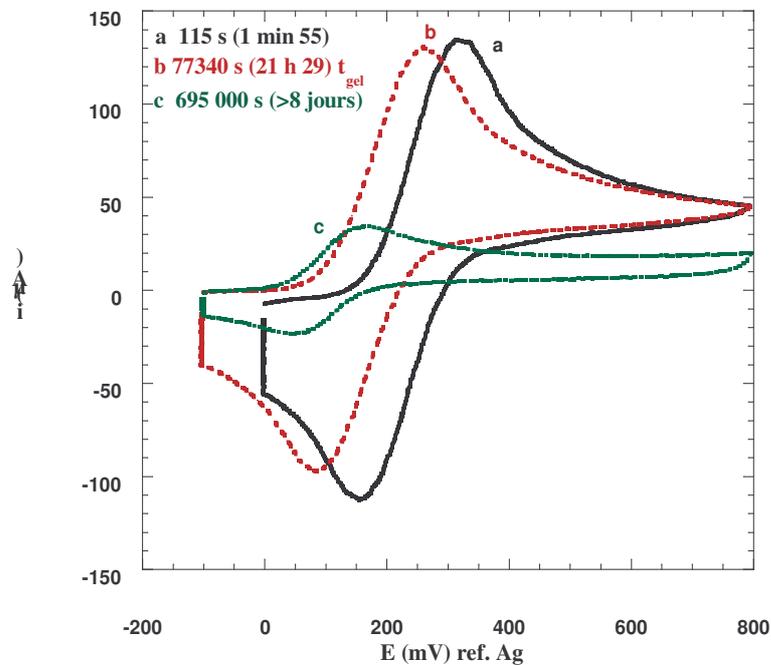


Figure III.9 : Voltampérométries cycliques au cours de la transition sol-gel du TMOS par catalyse acide (HCl $pH = 3,45$), a : état sol, début de la cinétique, b : temps proche du t_{gel} , c : gel densifié.

Dans le cas de catalyse acide, l'évolution du sol se fait sans apparition de trouble ou précipité, le système restant parfaitement translucide. L'évolution du signal électrochimique (figures III.9 et III.10) fait aussi apparaître une baisse continue du coefficient de diffusion mais beaucoup plus lente que pour les catalyses précédentes.

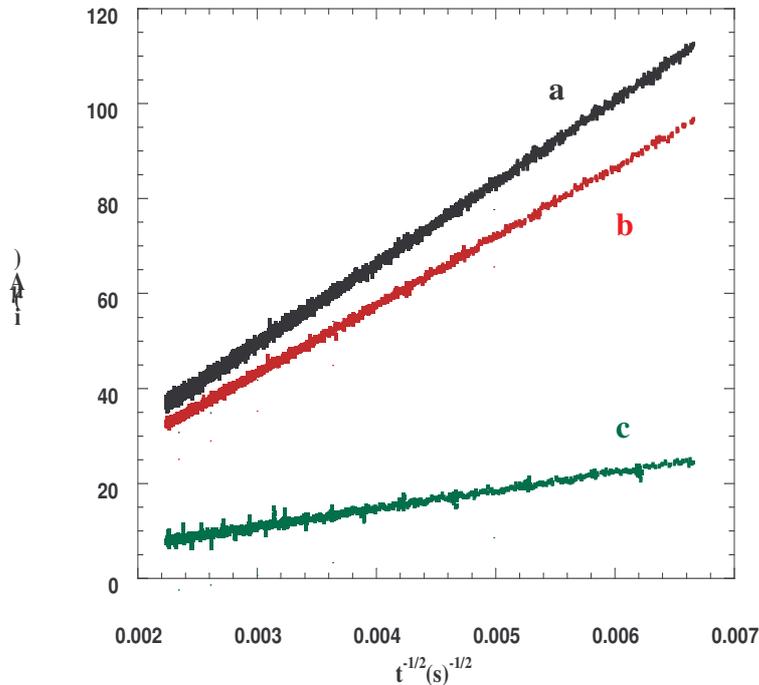


Figure III.10 : Chronoampérométries au cours de la transition sol-gel du TMOS par catalyse acide (HCl pH = 3,45), a : état sol, début de la cinétique, b : temps proche du t_{gel} , c : gel densifié.

Dans le cas des catalyses acides, les structures macromoléculaires sont différentes de celles des deux autres catalyses. En effet pour une catalyse basique ou fluorure on forme préférentiellement des clusters arborescents qui diffusent la lumière²⁷, alors que dans le cas des gels acides on forme des chaînes fortement linéaires. A masses moléculaires équivalentes les espèces linéaires possèdent un rayon hydrodynamique bien plus faible que les globules arborescents²⁸, leur coefficient moyen de diffusion est alors plus important.

En calculant les variations du coefficient de diffusion en fonction du temps on obtient le graphique suivant (figure III.11) :

La cinétique de transition sol-gel par catalyse acide se distingue en ne présentant que deux domaines α et β . On ne détecte pas d'irrégularité, dans la variation du coefficient de diffusion pour le gel aux temps longs, même si le signal électrochimique détecté est très faible, correspondant aux valeurs du domaine χ pour les catalyses basiques et fluorures.

Le temps de gel est lui aussi très précisément décrit, il se voit très facilement par rupture de pente si l'on zoome la zone correspondant à une vingtaine d'heures (figure III.12).

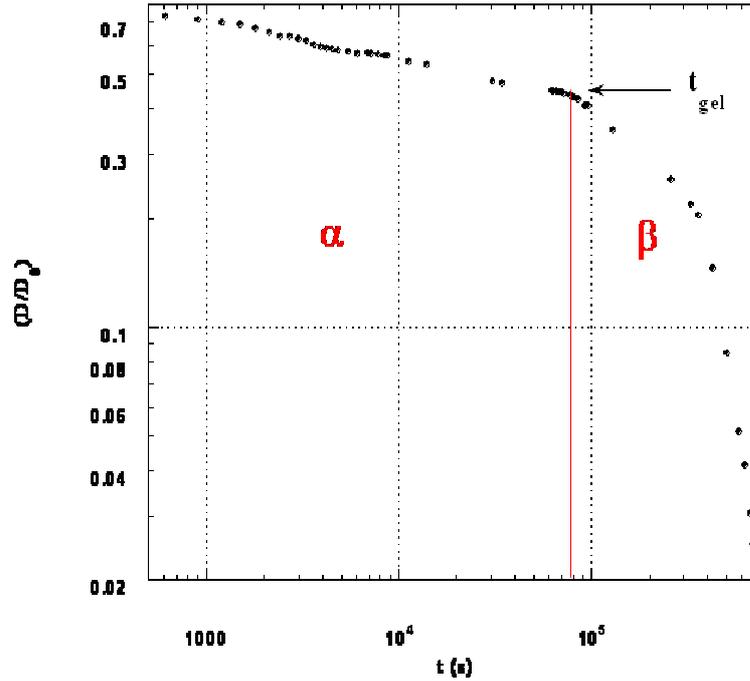


Figure III.11 : Variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique de la transition sol-gel du TMOS par catalyse acide (HCl pH = 3,45), échelle log-log.

Ainsi la méthode électrochimique permet de suivre en temps réel la cinétique de polycondensation d'alcoxydes de silicium et de mettre en évidence l'influence du catalyseur sur la rapidité de cette évolution (figure III.13 et tableau III.1).

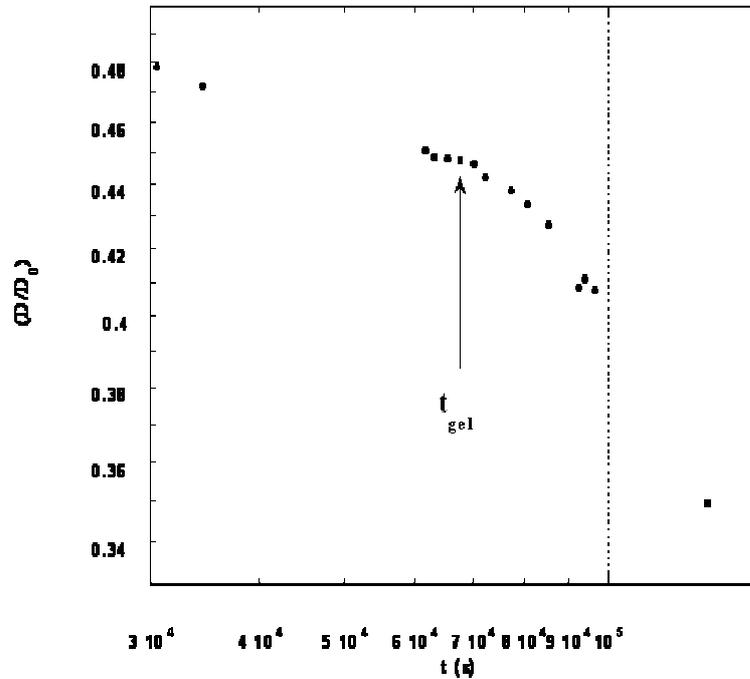


Figure III.12 : Variation du rapport (D/D_0) au voisinage du temps de gel pour des catalyses acides (HCl, pH = 3,45) du TMOS, échelle log-log.

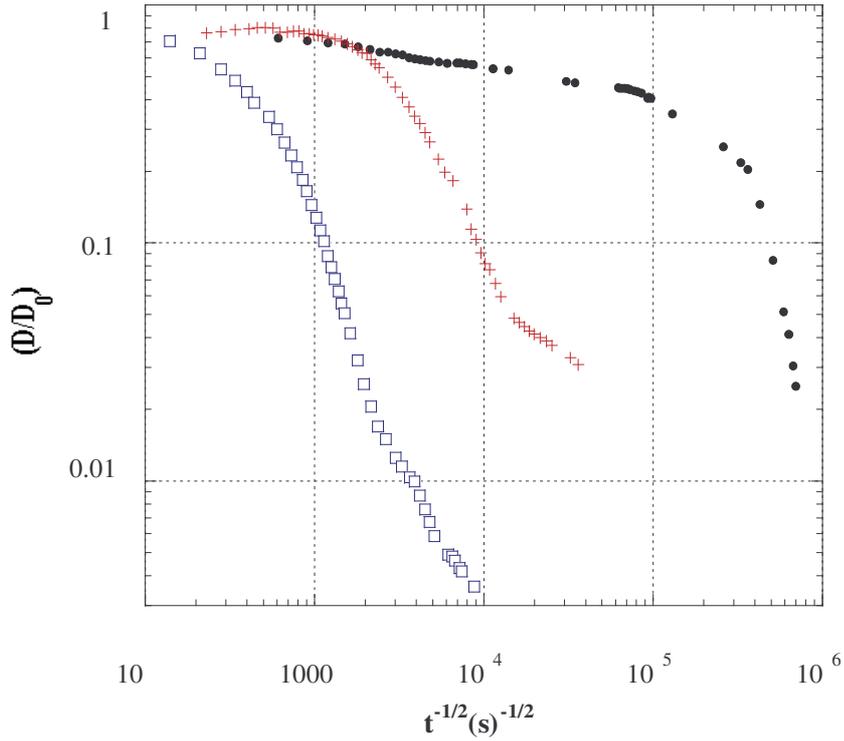


Figure III.13 : Evolution du coefficient de diffusion moyen des espèces selon le catalyseur employé : (□) KF, (+) DMAP, (●) HCl.

catalyseur	KF	DMAP	HCl
temps de gel (s)	$7 \cdot 10^2$ (11,75 min)	$1,5 \cdot 10^3$ (25 min)	$7 \cdot 10^4$ (19,75 h)

Tableau III.1 : valeur des temps de gel selon le catalyseur employé.

III.1.3. Discussions :

III.1.3.1. Sols et gels par catalyse basique :

III.1.3.1.1. Evolution du sol :

Dans le sol, il n'y a pas de gêne à la diffusion, ni d'inhomogénéité de concentration des espèces électroactives. Ainsi la loi de Stokes-Einstein pour la diffusion de systèmes polymériques sol-gels relativement rigides est valable. Dans ce cas $D \propto R^{-1}$, où R est le rayon de giration des chaînes polymériques, qui varie avec l'avancement de la réaction.

Pour les catalyses aux fluorures et basiques, les modèles d'agrégation par diffusion contrôlée ou réactivité contrôlée peuvent s'appliquer²⁷, dans ce cas les objets formés sont fractals.

Il est intéressant de comparer les prédictions théoriques pour la vitesse de variation du coefficient de diffusion moyen D en fonction du temps, selon les deux modèles d'agrégations préalablement cités.

Pour le modèle de diffusion limité, les prédictions les plus généralement acceptées sont que les objets formés ont leur dimension fractale d_f comprises entre 1,78 et 1,98²⁹. Dans ce cas, l'évolution du rayon de giration correspond, dans un espace tridimensionnel, à $R \propto t^{(1/d_f-1)}$. Par simple corrélation on sait que $D \propto t^{-(1/d_f-1)}$, donc l'exposant de variation α ($D \propto t^\alpha$) possède une valeur comprise entre -1,28 et -1,02 pour le modèle le plus communément admis^{29, 30}.

Mais ceci n'est pas en accord avec nos résultats pour lesquels $\alpha = -0,65 \pm 0,1$. Les modèles de réactions limités prennent en considération le temps nécessaire pour deux objets de réagir et de s'agréger ensemble (ce qui correspond clairement aux cinétiques de polycondensation). En accord avec Kolb et Julien^{31, 32}, la masse moyenne (et donc la taille) des objets formés peut varier en fonction du temps selon $M \propto t^\alpha$, avec α variant en continu de 1,45 à 4,2. Dans les objets fractals, la relation entre la masse (taille) et le rayon de giration obéit à la relation $R \propto M^{1/d_f}$ avec une dimension fractale variant entre 2 et 2,1 selon la plupart des modèles.

N.B. : Le modèle classique de Kirkwood donne aussi très facilement le même résultat dès qu'il prévoit la relation $R \propto M^{1/2}$. En conséquence, l'approche fractale et l'approche polymérique classique donnent le même résultat pour une valeur de dimension fractale raisonnable et égale à 2. Cependant, le haut degré de réticulation des polymères pourrait favoriser l'approche fractale dans le cas des gels formés par catalyse basique.

Nous obtenons finalement comme relation $D \propto t^{-(\alpha/d_f-1)}$. Si α est égal à 1,45, alors nous sommes proche du modèle de diffusion limité, l'autre limite de 4,2 est obtenue pour des temps de réactions très longs (cette dernière valeur est aussi associée à une période d'induction très longue).

Les sol-gels issus de catalyses basiques se comportent en accord avec un modèle rapide de réaction limité, puisque $1,45/2 = 0,725$, est une valeur très proche des 0,65 que nous avons obtenus pour la pente de la relation $\log D = f(\log t)$ (figure III.3). De plus, le fait qu'il n'y ait pratiquement aucune période d'induction (ce pourquoi la valeur de 1,45 est attendue) est une confirmation supplémentaire de cette analyse.

Dans le cas d'une catalyse basique classique (DMAP), la figure III.8 montre un comportement moins linéaire. Cela peut-être du au fait que la vitesse d'hydrolyse doit être prise en plus grande considération pour toute la durée de la cinétique de la polycondensation. Cependant, si nous considérons la tangente de la partie de la courbe avant le temps de gel, où l'hydrolyse peut-être raisonnablement considérée complète, une valeur similaire de la pente $\log D = f(\log t)$ est obtenue.

Un argument envisageable est aussi celui qu'une fois incorporées aux polymères et aux oligomères les espèces redox ne puissent plus transférer d'électron à l'électrode de travail, ce qui expliquerait la baisse du signal électrochimique.

Mais nos résultats montrent que, jusqu'au temps de gel, la taille moyenne de ces espèces macromoléculaires est au plus dix fois celle de la sonde monomérique elle-même, (si on suppose que le transfert d'électron se fait sans problème). Cette taille n'est pas suffisante pour justifier une gêne au transfert d'électron. Et en cas de gêne au transfert la taille moyenne de oligomères serait en dessous de cette valeur 10.

Toutefois, une fois le gel formé, et une quantité de plus en plus grande de sondes fixées au réseau du gel, il est possible que le transfert d'électrons ne soit plus effectif pour toutes les molécules redox.

III.1.3.1.2. Evolution du gel :

Après le temps de gel, une décroissance plus rapide de D est enregistrée. En effet avec la création d'un réseau infini, les sondes immobilisées qui sont trop lointaines peuvent difficilement transférer leur électron même par saut de site en site comme pour des électrodes modifiées, la concentration en espèces ferrocéniques étant faible. On peut noter une légère diminution de la concentration en espèces électroactives (figure III.5) mais cela n'explique pas à elle seule cette forte diminution.

Lors du phénomène de percolation (figure III.14) la structure du gel est lâche, la densité du gel est faible, mais rapidement ce réseau se densifie. A partir d'une taille critique des espèces diffusantes, la probabilité de rencontre avec le réseau, et donc son incorporation, devient très importante. De plus ce greffage réduisant la dimension des pores, la taille critique requise devient de plus en plus petite ce qui compense l'appauvrissement de la solution en silanes libres.

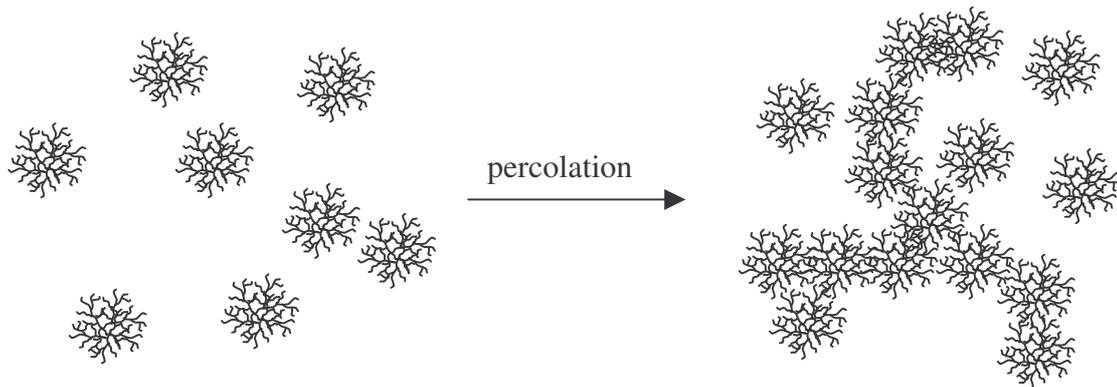


Figure III.14 : structures du sol et du gel par catalyse basique au seuil de la percolation.

La rupture de cette forte diminution (frontière entre zone β et χ , figures III.3 et III.8) se produit pour $t > 4 t_{\text{gel}}$, correspondant soit au fait que la solution présente dans les pores du gel vieilli est déjà très appauvrie en silanes diffusants soit que le signal électrochimique est suffisamment faible pour que le bruit de fond ne soit plus négligeable. A cet état avancé de la condensation, le phénomène de sauts d'électrons entre sites redox peut être envisagé même si

nous sommes à très faibles concentrations en sites ferrocéniques, générant des courants induits faibles mais non négligeables vis-à-vis de ceux créés par les espèces mobiles.

III.1.3.2. Sols et gels par catalyses acides :

III.1.3.2.1. Evolution du sol :

L'évolution des sols acides est différente des sols basiques :

-En milieu acide, les hydrolyses successives des fonctions alcoxydes des précurseurs sont de plus en plus défavorables, à cause des effets électrostatiques. En conséquence, malgré l'utilisation d'un excès d'eau il existe une période d'induction conséquente de l'hydrolyse du TMOS.

-Lors de la phase de polymérisation (condensation) D décroît très lentement. Avec $D \propto t^\alpha$ on obtient comme valeur de $\alpha \approx -0,15$. Cette valeur ne correspond à aucun modèle d'agrégation connu, pour lequel les valeurs de pentes sont comprises entre 0,725 et 2,1 (voir chapitres III.1.4.1.1). Cependant pour des polycondensations avec catalyse acide le modèle de croissance des espèces est différent des polycondensations avec catalyse basique (chapitre I.4.1.2).

Même après une hydrolyse complète des précurseurs, on forme, jusqu'à des temps proches du t_{gel} , des polymères linéaires, très peu ramifiés^{33, 34}. En solution, les polymères ramifiés possèdent un rayon de giration supérieur et donc un coefficient de diffusion moyen inférieur aux polymères linéaires de masses équivalentes, du fait de la réticulation qui empêche un repliement plus compact de la pelote statistique²⁸.

Le processus de réticulation n'intervient que pour des états avancés de la cinétique de polymérisation, selon le modèle classique de polycondensation (figure III.15) dans les conditions acides.

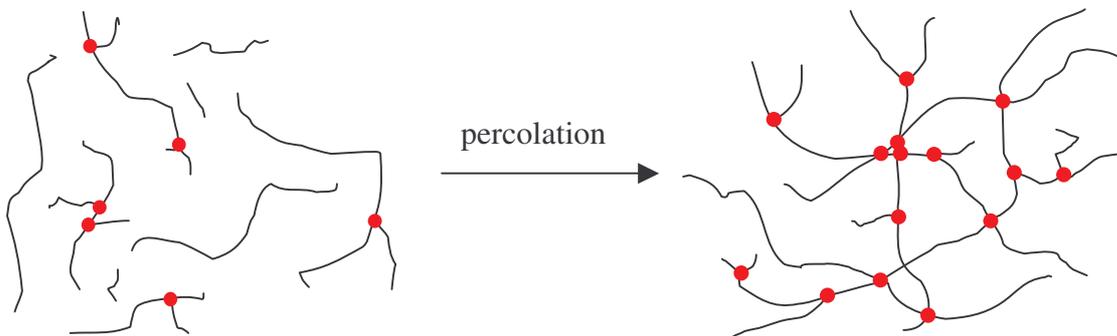


Figure III.15 : structure du sol et du gel par catalyse acide au seuil de percolation. ●, représente les points de réticulations.

Selon la loi de Stokes-Einstein on s'attendrait à ce que le sol suive la relation $D \propto R^{-1}$. De plus, pour une chaîne polymérique en solution dans un bon solvant, la relation $R \propto N^{0,5}$,^{35, 36}, où N correspond au nombre d'unités monomériques présentes dans le polymère. Nous obtenons alors la relation $D \propto N^{-0,5}$. Dans le cadre d'une polycondensation bifonctionnelle classique³⁷ à haut degré de polymérisation (N grand) nous pouvons utiliser la relation $N \propto t^{0,5}$ pour obtenir au final $D \propto t^{-0,25}$.

Ceci est proche de nos résultats qui donnent $D \propto t^{-0,15}$. La différence peut provenir du fait que la solvataion du polymère n'est pas optimale. Dans ce cas la relation entre le rayon de giration et le degré de polymérisation des macromolécules serait plus proche de $R \propto N^{1/3}$. Il est aussi possible que, malgré l'emploi d'un excès d'eau, l'hydrolyse des siloxanes demeure incomplète. Or, les groupements métoxy sont plus encombrants que les groupements hydroxy, ce qui peut modifier la cinétique de polycondensation en diminuant l'accessibilité des extrémités des chaînes, et diminuer la vitesse de polymérisation des siloxanes.

III.1.3.2.2. Evolution du gel :

Comme dans le cas des catalyses basiques, il est sur que le signal électrochimique est très sensible à la gélification puisque la courbe $\log(D) = f(\log t)$ (figure III.12) présente une discontinuité. Le plus frappant est que D diminue fortement durant la densification du gel. Ce phénomène est plus marquant que pour les gels basiques, suggérant que la diffusion soit restreinte après la gélification, en plus d'une diminution possible de la concentration en espèces diffusantes.

III.1.4. Conclusion :

Nous avons démontré pour la première fois qu'une sonde comportant un ferrocène fonctionnalisé par un siloxane est capable de se lier irréversiblement aux macromolécules en croissances et au réseau du gel formé lors de la réaction de polycondensation.

La réponse électrochimique du ferrocène fonctionnalisé est par conséquent témoin des mouvements dynamiques des polymères formés, et est de plus très sensible au phénomène de gélification.

Une analyse de la variation du coefficient de diffusion moyen des oligomères et polymères formés dans le sol nous autorise à proposer un processus d'agrégation pour les polycondensations par catalyse basique, alors que pour les polycondensations par catalyse acide, un mécanisme classique de polycondensation permet une meilleure explication du processus de polymérisation.

Cependant, les variations observées pour les gels sont plus difficiles à interpréter, la forte diminution du coefficient de diffusion ne pouvant être attribué à une simple diminution de la concentration en espèces actives, par immobilisation des sondes rédox au sein du réseau. Cette diminution existe mais est trop faible car on reste toujours à des valeurs de $C > 0,2 C_0$.

III.2. Etudes structurales de xérogels de silice :

Nous avons confirmé l'influence du mode de catalyse sur les processus de croissance et la morphologie des polymères du sol. Pour vérifier si cette influence du mode de catalyse se retrouve sur la structure finale des xérogels, nous avons étudié les propriétés électrochimiques des électrodes modifiées en s'appuyant sur les travaux d'Andrieux, Savéant, Audebert et leurs collaborateurs^{38, 39}.

III.2.1. Préparations des électrodes modifiées :

On dispose la sonde (25 mg, 0,58 mmol) dans une fiole jaugée 5 mL que l'on complète par de l'éthanol absolu, solution A.

On dispose le TMOS (0,5 mL, 3,4 mmol) dans une fiole jaugée de 20 mL que l'on complète par de l'éthanol absolu, solution B.

On dispose le fluorure de potassium (1,9 mg, 0,033 mmol) dans une fiole jaugée de 50 mL que l'on complète par de l'eau distillée solution C.

On mélange 0,8 mL de la solution A, 0,55 mL de la solution B et 0,48 mL d'éthanol absolu, sous agitation magnétique. 10 minutes après on ajoute 5,8 μ L de la solution C. On laisse agiter 10 min puis on trempe des électrodes en carbone vitreux que l'on laisse ensuite sécher à température de la pièce (20°C) pendant 40 h.

On obtient des électrodes modifiées dont la composition chimique du gel est $n_{\text{sonde}}/n_{\text{TMOS}} = 1$.

Pour les autres électrodes modifiées ($n_{\text{sonde}}/n_{\text{TMOS}} = 1/5$ et $1/10$), on ajuste les quantités respectives en solutions A, B et en éthanol absolu tel que $C_{\text{Si total}} = 0,1$ mol/L. La concentration en fluorure de potassium de la solution aqueuse doit être ajustée de telle façon que $n_{\text{KF}}/n_{\text{Si}} = 0,001$ et $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{SiOR}} = 0,5$.

Pour les électrodes modifiées obtenues par catalyse acide la solution aqueuse utilisée est HCl pH = 3,4-3,5.

Les électrodes modifiées sont ensuite utilisées dans une cellule à trois électrodes (contre électrode un fil de platine, électrode de référence Ag/AgCl), dans 5 mL d'acétonitrile avec 165 mg de tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($C_{\text{électrolyte}} = 0,1$ mol/L). La solution étant préalablement dégazée par bullage d'argon et maintenue sous atmosphère inerte pendant la manipulation.

La compensation de la chute ohmique du signal doit être optimale pour obtenir un signal exploitable lors des voltampérommétries cycliques à fortes vitesses ($v > 100$ V/s). Par

contre la surcompensation doit être absolument évitée sinon un décollement du gel à la surface de l'électrode se produit et le signal n'est plus exploitable.

III.2.2. Résultats/ Discussions :

Les électrodes modifiées ne sont pas stables quand on opère un cyclage continu du potentiel. Mais si on observe des pauses d'une seconde entre chaque voltampérométrie cyclique, le signal électrochimique demeure stable, avec moins de 5% de perte même après 50 cycles à 50 mV/s. Ceci est suffisant pour nos études.

III.2.2.1. Xérogels obtenus par catalyse acide :

Le signal (figure III.16) obtenu à différentes vitesses montre que le seul système rédox détecté est bien celui du ferrocène. Malgré le fait que nous soyons dans un milieu solide avec une concentration somme toute faible en sites électroactifs, le signal électrochimique demeure exploitable. L'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique prouve que nous avons bien une distribution spatiale en sites rédox et non une monocouche.

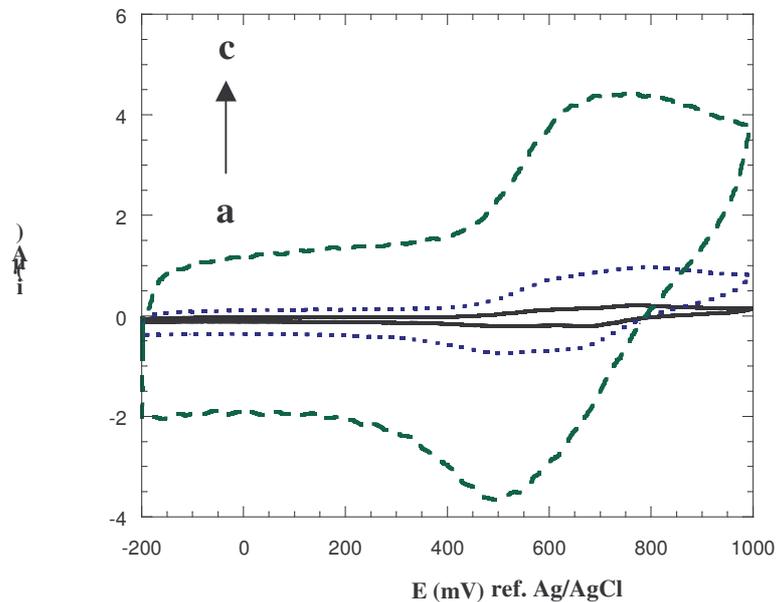


Figure III.16. : Voltampérométries cycliques d'une électrode modifiée obtenue par catalyse acide (HCl, pH = 3,4-3,5) avec $n_{sonde}/n_{TMOS} = 1/10$ et a : $v = 0,1$ V/s, b : $v = 1$ V/s et c : 10 V/s.

En traçant $\log i_{pa} = f(\log v)$, nous obtenons une droite de pente 0,5 sur plus de trois ordres de grandeur de la vitesse de balayage (figure III.17). Ce qui prouve que la dispersion des sites redox dans le film est homogène.

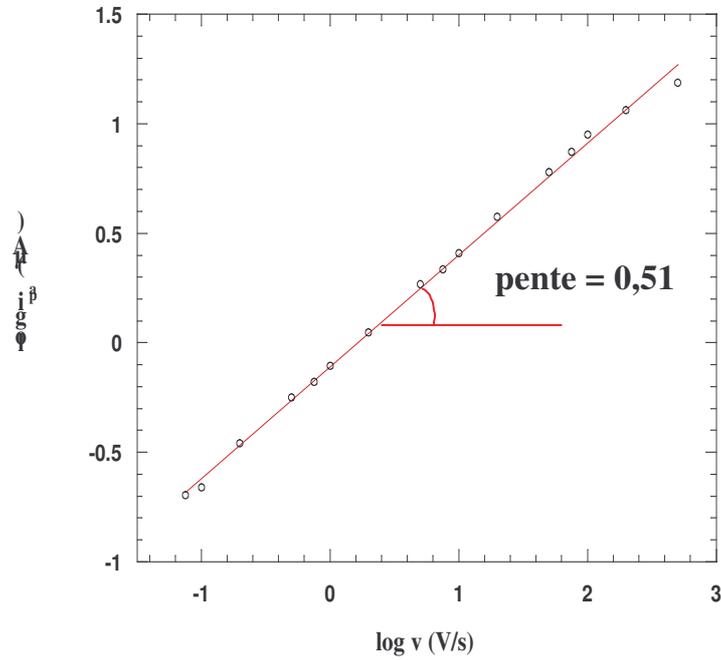


Figure III.17 : Evolution de l'intensité du pic anodique ramenée à la ligne de base en fonction de la vitesse de balayage pour d'une électrode modifiée obtenue par catalyse acide (HCl, pH = 3,4-3,5) avec $n_{sonde}/n_{TMOS} = 1/10$.

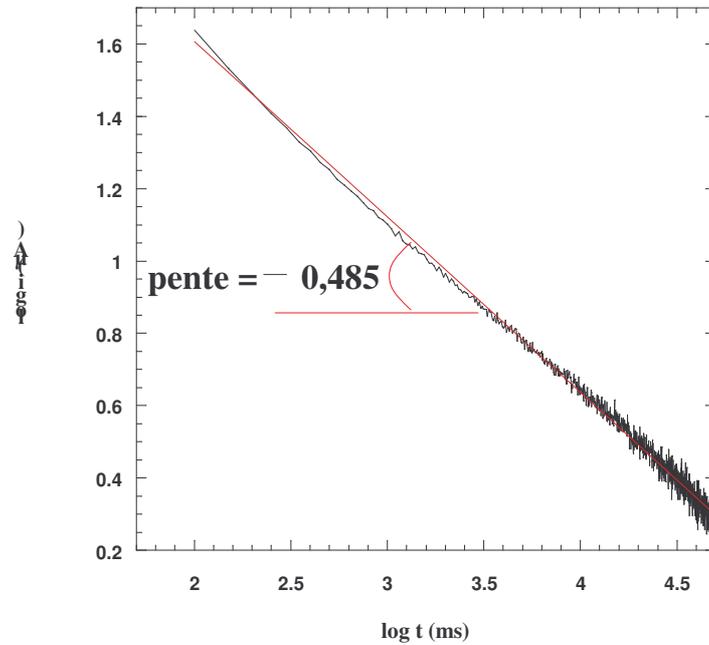


Figure III.18 : Chronoampérométrie pour d'une électrode modifiée obtenue par catalyse acide (HCl, pH = 3,4-3,5) avec $n_{sonde}/n_{TMOS} = 1/10$.

De même pour la chronoampérométrie (figure III.18), le signal aux temps courts correspond aux sites ferrocéniques proches et plus le temps de mesure augmente, plus le signal obtenu provient des sites éloignés de la surface de l'électrode

Le signal $\log i = f(\log t)$ est linéaire, ce qui confirme les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique sur une dispersion homogène des sites ferrocéniques dans le film obtenu par catalyse acide.

La valeur des pente pour $\log i = f(\log v)$ (figure III.17) et $\log i = f(\log t)$ (figure III.18) sont semblable à celles prévu par les loi de Randles–Sevcik⁴⁰ et de Cottrel⁴¹, preuve que les gels formés par catalyses acides avec la composition $n_{\text{sonde}}/n_{\text{TMOS}} = 1/10$ sont bien isotropes.

III.2.2.2. Xérogels obtenus par catalyse aux fluorures :

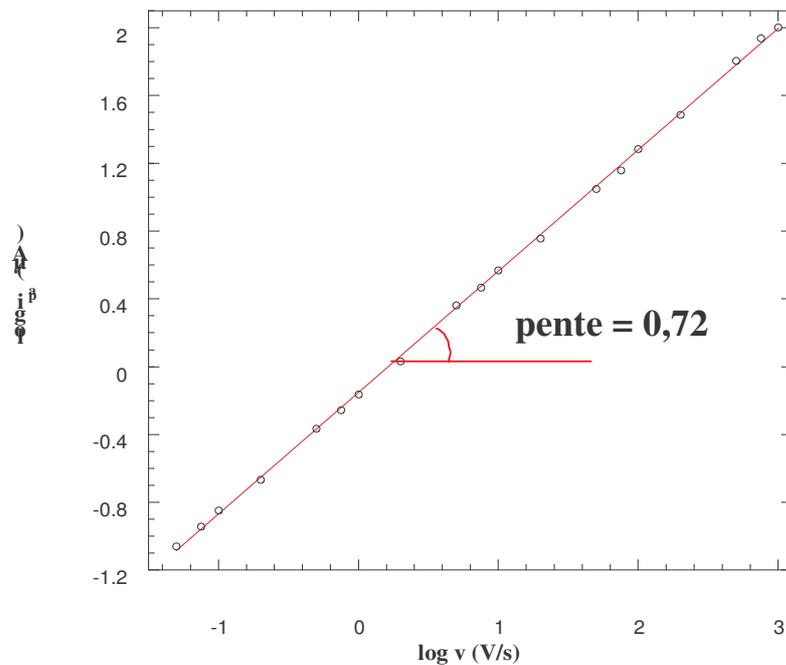


Figure III.19 : Evolution de l'intensité du pic anodique ramenée à la ligne de base en fonction de la vitesse de balayage pour d'une électrode modifiée obtenue par catalyse au fluorure avec $n_{\text{sonde}}/n_{\text{TMOS}} = 1/10$.

On obtient aussi des gels avec une catalyse par le fluorure de potassium (figures III.19 et III.20). Mais les pentes pour $\log i_{\text{pa}} = f(\log v)$ et $\log i = f(\log t)$ pour le rapport $n_{\text{sonde}}/n_{\text{TMOS}} = 1/10$ diffèrent de celle mesurée dans les milieux isotropes.

D'après Andrieux et Audebert³⁹ cela prouve que nous avons une organisation fractale du matériau (figure III.21), malheureusement la dimension fractale ne peut pas être calculée précisément. Nous pouvons malgré tout l'estimer (figures I.41 et I.42) à $2,7 < d_f < 3$.

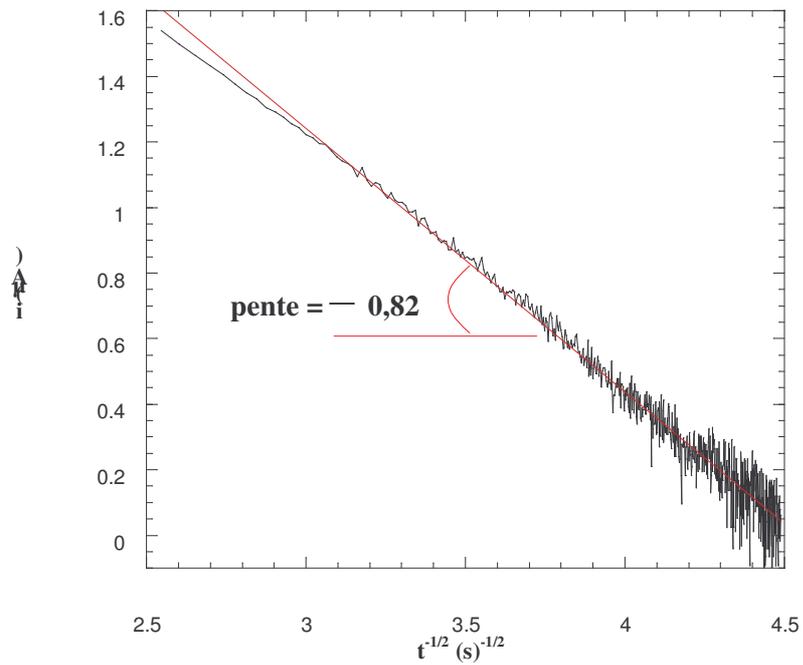


Figure III.20 : Chronoampérométrie pour d'une électrode modifiée obtenue par catalyse au fluorure avec $n_{\text{sonde}}/n_{\text{TMOS}} = 1/10$.

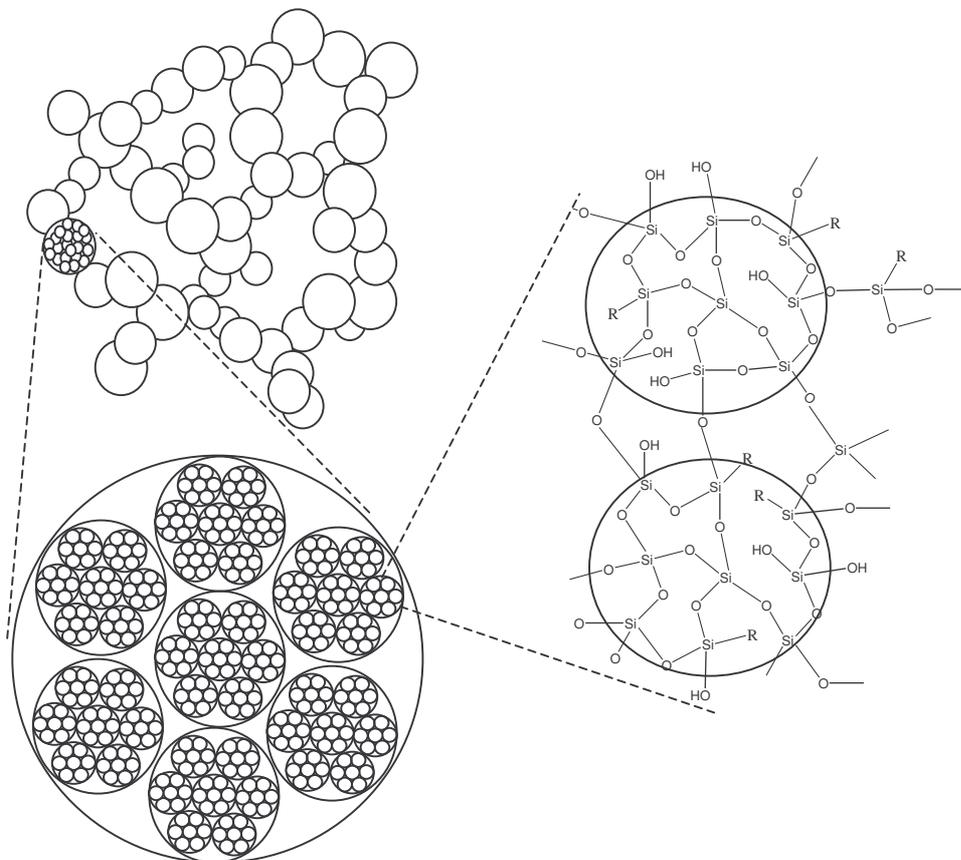


Figure III.21. Structure fractale d'un gel obtenu par catalyse au fluorure.

III.2.2.3. Influence de la composition chimique du gel :

Pour obtenir un signal électrochimique exploitable la sonde a été incorporée en fortes quantités dans le réseau du gel, et la sonde étant un trialcoxysilane, cela peu avoir une influence non négligeable sur l'organisation du gel.

Nous obtenons un matériau dont la composition chimique est $\text{SiO}_{(2-0,5x)}(\text{FeC}_{16}\text{H}_{21})_x$ avec $x = n_{\text{sonde}}/(n_{\text{sonde}} + n_{\text{TMOS}})$.

Nous avons fait varier la proportion de sonde dans le gel pour les catalyses au fluorure (tableau III.2).

Sonde/TMOS : Valeur des pentes pour :	1/1	1/5	1/10
$\log i = f(\log v)$	$+0,505 \pm 0,03$	$+0,67 \pm 0,04$	$+0,66 \pm 0,05$
$\log i = f(\log t)$	$- 0,55 \pm 0,05$	$-0,81 \pm 0,06$	$-0,9 \pm 0,1$

Tableau III.2 : Variations de la réponse électrochimique de l'électrode modifiée en fonction de la composition chimique du film obtenu par catalyse au fluorure.

Quelle que soit la composition chimique étudiée, nous conservons un film dans lequel la répartition des sites rédox reste homogène. Par contre, nous voyons bien qu'il y a une évolution de la réponse électrochimique en fonction de la composition chimique du matériau :

-Les gels avec le rapport $n_{\text{sonde}}/n_{\text{TMOS}} = 1/5$ et $1/10$ donnent des résultats semblables et possèdent tous deux une organisation fractale.

-Les gels obtenus avec le rapport $1/1$ sont isotropes.

Woignier et collaborateur⁴² ont récemment montré sur des aérogels de silice fractals que l'incorporation d'organosiloxanes durant les processus d'agrégation conduit à la formation d'aérogels isotropes.

III.2.2.4. Détermination du coefficient de diffusion apparent et des constantes de transfert :

En se référant à la bibliographie, la densité moyenne pour les gels de silice étant de $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$ ²⁷, nous déterminons la concentration en sites ferrocéniques dans le gel, par connaissance de sa composition chimique.

Nous utilisons la loi de Cottrell pour déterminer la valeur du coefficient de diffusion apparent (D_{app})³⁸ soit :

$$D_{app} = [(i \cdot t^y) / (\sqrt{\pi} \cdot r^2 \cdot F \cdot C)]^2$$

i l'intensité du courant (A).

t le temps (s).

y valeur de la pente pour $\log i = f(\log t)$ du film considéré.

r le rayon de l'électrode (cm).

F le faraday (96500 C).

C la concentration en ferrocène dans le film (mol/cm^3).

type de gel	1/1 fluorure	1/5 fluorure	1/10 fluorure	1/10 acide
Masse molaire de la « maille » (g.mol^{-1})	190,4	103,5	83,7	83,7
Concentration en sites ferrocéniques (mol.cm^{-3})	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$
D_{app} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$8,2 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$9,1 \cdot 10^{-10}$	$19,3 \cdot 10^{-10}$
k ($\text{mol.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)	3,83			9,17

Tableau III.3. Détermination du D_{app} et de k pour les électrodes modifiées.

Nous utilisons la loi d'Andrieux-Savéant-Laviron³⁸ pour déterminer la constante de transfert d'électron entre deux sites adjacents (k) selon :

$$k = D_{app} / [\delta^2 \cdot C]$$

$\delta = \delta_0 \cdot x^{1/3}$, x étant le rapport de sites rédox sur le nombre d'atomes de silicium et δ_0 ($d_{\text{Si-Si}} = 311,8 \text{ nm}$)²⁷ la distance moyenne entre sites rédox pour x = 1.

Contrairement à ce qui a déjà été décrit^{23, 43} nous n'observons pas de réelle diminution du D_{app} avec l'augmentation de la concentration en sites rédox dans le matériau sol-gel.

Il faut tenir compte des différences d'organisations structurales entre les différents films.

Dans le cas des gels $n_{sonde}/n_{\text{TMOs}} = 1/5$ à catalyse au fluorure, le D_{app} est supérieur de deux ordres de grandeurs comparé aux gels $n_{sonde}/n_{\text{TMOs}} = 1/10$ à catalyse au fluorure. Nous sommes sûrement confronté au cas prédit par Andrieux et Audebert³⁹ pour les structures

fractales, dans ce cas les cheminements possibles pour le transfert électronique croissent de manière exponentielle en fonction de l'accessibilité des sites (figure I.40.b). Plus le nombre de site rédox présents dans le milieu est important et plus le nombre de sites rédox accessibles augmentera. Quand on passe d'une teneur de 9,1 % ($n_{\text{sonde}}/n_{\text{TMOS}} = 1/5$) rapport à 16,7 % ($n_{\text{sonde}}/n_{\text{TMOS}} = 1/10$) de sonde dans le réseau, le nombre de sites accessibles augmente fortement ce qui démultiplie la pseudo-diffusion des électrons.

Pour les gels $n_{\text{sonde}}/n_{\text{TMOS}} = 1/1$ à catalyse au fluorure, le coefficient de diffusion apparent est faible comparativement à sa concentration en sites rédox. Certes nous n'avons pas de structure fractale mais isotrope, dans ce cas en se référant à la figure I.40.a, la croissance de la diffusion apparente est linéaire suivant le nombre de sites redox accessibles.

Cependant si on compare avec les gels $n_{\text{sonde}}/n_{\text{TMOS}} = 1/10$ obtenus par catalyse acide, ceux si sont aussi isotropes et possèdent un coefficient de diffusion apparent du même ordre de grandeur pour une concentration en sites dix fois moindre. Les deux systèmes sont isotropes mais leurs structures sont tout de même différentes car dépendantes du mode de catalyse (voir chapitre III.1).

La structure globulaire due à la catalyse au fluorure, même si elle est tempérée par la forte teneur en trialkoxysilanes, doit rendre moins favorable le transfert d'électrons. Alors qu'un réseau induit par catalyse acide possède une structure plus régulière, les sites rédox sont certainement plus accessibles.

Pour être confirmée, cette hypothèse nécessiterait des études sur des électrodes modifiées obtenues par une catalyse acide et le rapport $n_{\text{sonde}}/n_{\text{TMOS}} = 1/1$.

III.2.3. Conclusion :

Les données obtenues à partir des électrodes modifiées, nous confirment l'incorporation homogène de la sonde au sein de la matrice de silice et qu'il n'y a pas de différence de comportement entre la sonde et les siloxanes inorganiques vis-à-vis de la surface l'électrode (phénomènes d'absorption...). Ces informations valident les travaux de la partie III.1.

Bien que nos résultats soient préliminaires, ils semblent confirmer que l'influence du mode de catalyse observé sur les cinétiques de croissance des siloxanes en solutions (chapitre III.1) soit corrélée vis-à-vis de la structure finale des xérogels et témoignent de l'influence de la nature chimique du gel sur l'organisation finale des gels de silice et de son impact sur les propriétés du gel.

A partir des travaux d'Andrieux, Savéant, Audebert et leurs collaborateurs nous pouvons esquisser un modèle pour l'organisation des films obtenus et planifier les propriétés électrochimiques de chacun selon leurs structures globales, ce qui est essentiel pour de futures applications de ces matériaux. Néanmoins, les études des xérogels de silice par électrochimie doivent être complétés pour mieux comprendre comment la structure du gel influe sur la réponse électrochimique du gel.

Bibliographie :

- 1 Ziemath E. C., Pretti W. L., Aegerter M. A., Moreira J. E. C., Lours T., Zarycki J., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1988**, 100, 211.
- 2 Shibayama M., Norisuye T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2002**, 75, 641.
- 3 Okamoto M., Norisuye T., Shibayama M., *Macromolecules*, **2001**, 34, 8496.
- 4 Daoud M., *Macromolecules*, **2000**, 33, 3019.
- 5 Ponton A., Griesmar P., Barboux-Doeuff S., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 3125.
- 6 Ponton A., Warluys S., Griesmar P., *J. Col. Inter. Sci.*, **2002**, 249, 209.
- 7 Brinker C. J., Keefer K. D., Schaefer D. W., Asink R. A., Kay B. D., Ashley C. S., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1987**, 63, 45.
- 8 Kelts L. W., Armstrong N. J., *Better Ceramics Through Chemistry II*, Clark D. E. Brinker C.J., et Ulrich D. R., Pittsburgh, Pa., 1988, **Mat. Res. Soc.**, 519.
- 9 Shea K. J., Loy D. A., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 707.
- 10 Huang M. H., Soyez H. M., Dunn B. S., Zink J., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 231.
- 11 Audebert P., Griesmar P., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1, 699.
- 12 Audebert P., Griesmar P., Hapiot P., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 12.
- 13 Audebert P., Griesmar P., Hapiot P., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1993**, 2, 1293.
- 14 Audebert P., Divisia-Blohorn B., Cohen-Adad J. P., *Polymer Bull.*, **1997**, 39, 225.
- 15 Audebert P., Cattey C., Sanchez C., Hapiot P., *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 1193.
- 16 Garreau D., Savéant J. M., *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, 35, 309.
- 17 Andrieux C.P. Garreau D., Hapiot P., Pinson J., Savéant J. M., *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 243, 321.
- 18 Garreau D. Hapiot J., Savéant J.-M., *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 272, 1.
- 19 Sanchez C., Lebeau B., Maquet J., Tousaere E., Hierle R., Zyss J., *J. Mater. Chem.*, **1994**, 4, 1855.
- 20 Lebeau B., Sanchez C., Brasselet S., L. Zyss, *J. Chem. Mater.*, **1999**, 9, 1012.
- 21 Collinson M. M., Zambrano P. Z., Wang H., Taussig J. S., *Langmuir*, **1999**, 15, 662.
- 22 Howells A. R., Zambrano P. J., Collinson M. M., *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 5275.
- 23 Thèse Cattey H., 'Etude de la gélification d'alcoxydes de zirconium et de titane par voie électrochimique. Elaboration d'électrodes modifiées et de structures composites organiques-inorganiques.' Université de Franche-Comté, Besançon, 1997.
- 24 Scherer G. W., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1989**, 109, 183.
- 25 Brinker C.J., Sherrer G.W., *Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989, p. 363.
- 26 Brinker C. J., Keefer K. D., Schaefer D. W., Asink R. A., Kay B. D., Ashley C. S., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1982**, 63, 45.
- 27 Brinker C.J., Sherrer G.W., *Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989.
- 28 Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell U. P., Ithaca, New York, 1953.
- 29 Meakin P., *The fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, Avnir D., J. Wiley and Sons, New York, 1989, 186.
- 30 Deutsch J. M., Meakin P., *J. Chem. Phys.*, **1983**, 78, 2093.
- 31 Julien R., Kolb M., *J. Phys. A*, **1984**, 17, L639.
- 32 Kolb M., Julien R., *J. Phys. Lett.*, **1984**, L977.
- 33 Yang H., Ding Z., Xu X., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1989**, 112, 449.
- 34 Devreux F., Boilot J. P., Chaput F., *Phys. Rev. A*, **1990**, 41, 6901.
- 35 Sperling L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, J. Wiley, New York, 2001.

- 36 Sun S. F., *Physical Chemistry of Macromolecules*, J. Wiley, New York, 1994, 137.
37 Mercier J.-P., Maréchal E., *Chimie des Polymères*, Presses Polytechniques et
Universitaires Romandes, EPFL Lausanne, 1993.
38 Andrieux C. P., Savéant J.-M., *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 111, 377.
39 Andrieux C. P., Audebert P., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 444.
40 Bard A.J., Faulkner L. R., *Electrochemical methods, fundamentals and applications*,
John Wiley and sons inc., 2nd edition, 2001, 231.
41 Bard A.J., Faulkner L. R., *Electrochemical methods, fundamentals and application*,
John Wiley and sons inc., 2nd edition, 2001, 163.
42 Marlière C., Woignier T, Dieudonné P., Primera J., Lamy M., Phalippou J., *J. Non-
Cryst. Solids.*, **2001**, 285, 175.
43 Audebert P., Cerveau G., Corriu R. J. P., Costa N., *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 413,
89.

Chapitre IV :

Les sol-gels hybrides à matrice ormosils

La synthèse d'oxydes mixtes par co-hydrolyse d'alcoxydes métalliques (Al/Si, Al/Ti, Si/Ti) a été étudiée dès le début des années 70 par Meguro et collaborateurs¹⁻³. Ces travaux ont montré que les systèmes multi-métalliques possèdent des structures et des propriétés originales (TGA, RX, absorption de N₂ ...).

Mais c'est Yoldas⁴ qui a été le premier à proposer une méthode pour obtenir des matériaux multi-composants homogènes. La procédure consiste en une préhydrolyse sous stoechiométrique ($n_{H_2O}/n_{OR} < 0,5$) des alcoxydes de silicium, avant ajout d'alcoxydes de métaux de transition. Récemment Leclercq^{5, 6} et collaborateurs ont appliqué la voie non-hydrolytique pour synthétiser des matériaux à base d'oxydes mixtes de titane et de silicium.

Ces matériaux hybrides possèdent de nombreuses applications. Schmidt a été le premier à décrire l'utilisation par co-condensation de TEOS et de propoxyde de titane pour diminuer le retrait des sol-gel à base de silice⁷⁻⁹. L'ajout de métaux de transition trouve son application, dans la modification de l'indice de réfraction de la matrice¹⁰, de sa résistance mécanique^{11, 12} et chimique¹³, en catalyse, en lithographie par transmission d'électron¹⁴ ou simplement pour accélérer les processus de polymérisation et de gélification des alkylsilanes¹⁵⁻¹⁷ ...

En conséquence, ces matériaux ont été intensément étudiés pour mieux comprendre et contrôler leurs propriétés. Les différentes techniques utilisées sont le FT-IR^{5, 18-26}, les RX (SAXS, ESFAX, XANES),^{5, 19, 21, 22, 26-29} la RMN (¹H, ¹⁷O, ²⁹Si)^{5, 6, 18-21, 26-35} en solution, du solide, et à angle magique, la TGA²³, la TEM²², la spectroscopie Raman²⁵, etc... De nombreuses données ont été obtenues concernant leur porosité, l'organisation du matériau... Mais l'évolution de la mobilité des espèces (diffusion) et son influence sur la formation du matériau final reste encore peu étudiée.

IV.1. Partie expérimentale :

IV.1.1. Préparation des gels :

On mélange le MTEOS (5,2 g, 29,2 mmol) avec le 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène (25,1 mg, 0,058 mmol) et l'eau distillée (0,63 g, 35 mmol), solution A.

On mélange le MTEOS (5,2 g, 29,2 mmol) avec le 6 acétylacétone-hexyl-1-ferrocène (5,4 mg, 0,015 mmol) et l'eau distillée (0,63 g, 0,35 mmol), solution B.

On mélange le MTEOS (5,2 g, 29,2 mmol) avec le ferrocène (10,75 mg, 0,058 mmol) et l'eau distillée (0,63 g, 35 mmol), solution C.

Après 24 h d'agitation plus de 90 % de l'eau est consommée (moins de 1% d'eau résiduelle), à partir de ce moment là quantité d'eau résiduelle n'évolue plus ou peu (dosage Karl-Fischer).

On mélange alors 1 mL de la solution précédente (A, B ou C), 2 mL de dichloroéthane, 130 mg de tétrabutylammonium hexafluorophosphate ($C_{\text{électrolyte}} = 100$ mmol/L). La solution est alors parfaitement translucide.

La gélification est amorcée par l'ajout ($t = 0$), sous forte agitation, du propoxyde de titane ou de zirconium préalablement dissout dans le dichloroéthane.

La solution ajoutée ($V_{\text{total}} = 0,25$ mL) comprend différentes concentrations en propoxyde de titane ou de zirconium. Au final nous avons ajouté trois quantités différentes de telle façon que $n_M/n_{Si} = 0,05; 0,025$ ou $0,0125$ ($M = \text{Zr}$ ou Ti).

Nous avons utilisés le dichloroéthane car l'acétonitrile, même distillé en condition anhydre, entraîne la précipitation du zirconium. Le dichloroéthane étant plus résistif, nous sommes obligés d'augmenter (comparativement au chapitre II.1) la concentration en électrolyte pour que l'étude électrochimique demeure faisable. Nous avons été amenés à augmenter la concentration du MTEOS comparativement au TMOS pour obtenir un gel homogène. Il n'a pas été possible d'augmenter significativement la quantité de propoxyde de zirconium ou de titane sinon le milieu devient trop résistif ou nécessite une dilution plus importante du MTEOS.

Les manipulations se font à température du laboratoire (20°C), l'ajout du propoxyde de titane ou de zirconium n'entraîne pas d'augmentation notable de la température du fait de la faible quantité utilisée.

IV.1.2. Appareillage :

L'étude électrochimique des polymères du sol et du gel est accomplie avec le même potentiostat prototype rapide équipé d'un système de compensation³⁶, une électrode de travail en carbone vitreux de 1 mm de diamètre, une contre électrode en platine et une pseudo référence qui est un fil d'argent.

Les dosages de l'eau résiduelle ont été effectués en utilisant un appareil 795 KFT Titrino de marque Metrohm.

Les travaux par diffusion de lumière ont été effectués en utilisant un appareil Zeta Plus de marque Brookhaven Instruments Corporation.

IV.2 Résultats :

IV.2.1. Etudes avec la sonde 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène :

IV.2.1.1 Système Si/Zr :

IV.2.1.1.1 Rapport $n_{Zr}/n_{Si} = 0,05$:

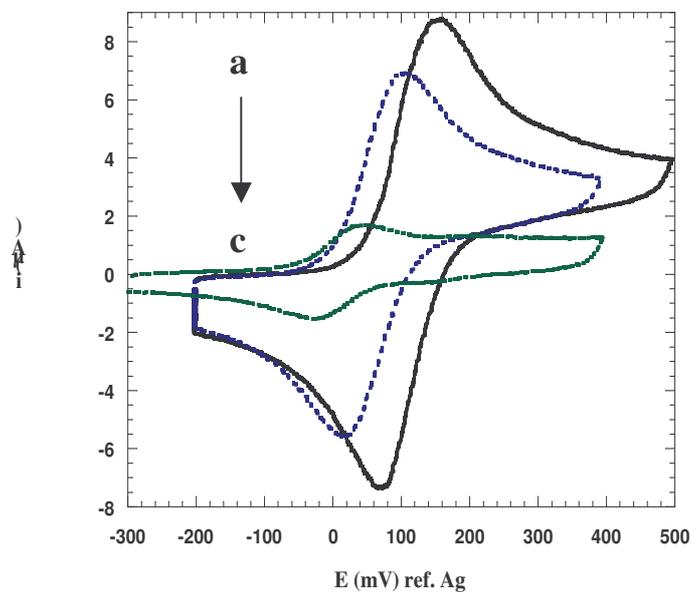


Figure IV.1 : Voltampérométries cycliques au cours de la polymérisation du système MTEOS/Zr(*i*OPr)₄ pour un rapport $n_{Zr}/n_{Si} = 0,05$, a : 1 min 30, b : 1h39, c : 23h59 après l'ajout du propoxyde de zirconium.

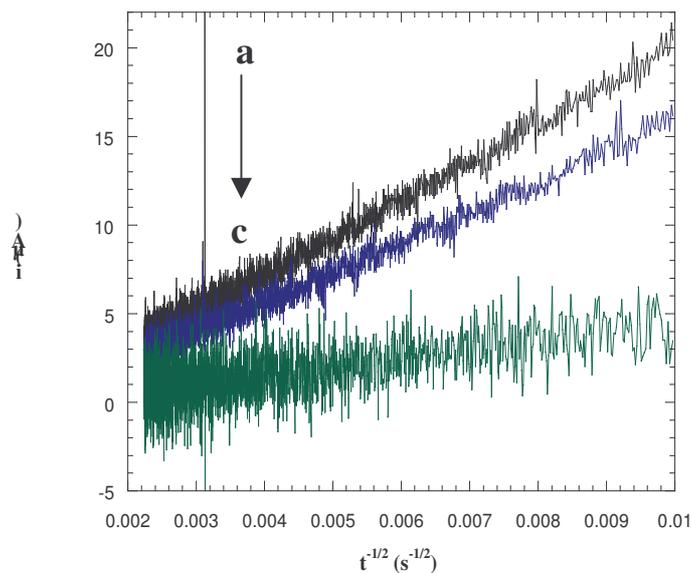


Figure IV.2 : Chronoampérométries au cours de la polymérisation du système MTEOS/Zr(*i*OPr)₄ pour un rapport $n_{Zr}/n_{Si} = 0,05$, a : 2 min 20, b : 1h40, c : 24h après l'ajout du propoxyde de zirconium.

Comme attendu le gel se forme très rapidement (de 1 à 2 minutes), et le signal électrochimique diminue. Tout comme pour les cinétiques sur le TMOS (chapitre II.1), nous observons des fluctuations du potentiel redox du couple Fc^+/Fc (Figures IV.1 et IV.2), et une augmentation de l'écart entre les potentiels anodiques et cathodiques. C'est la preuve de la densification du gel, et de l'évolution des paramètres physico-chimiques du milieu dans lequel la sonde évolue.

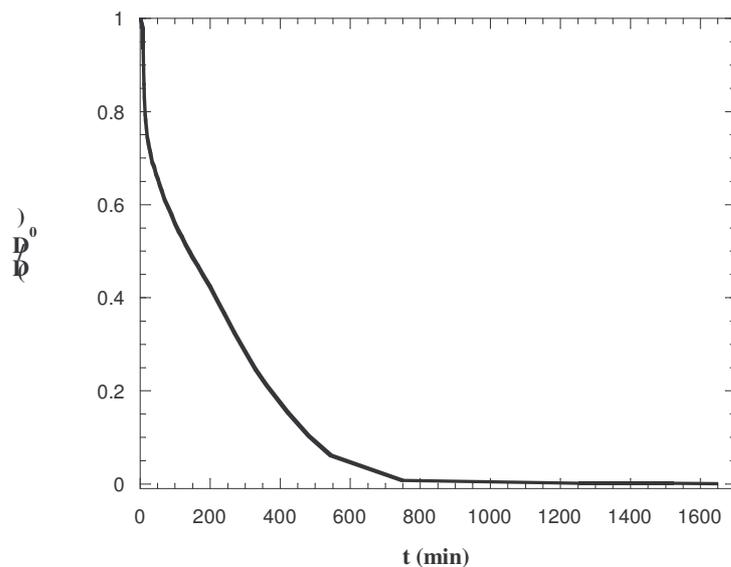


Figure IV.3.a : Variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique du système $MTEOS/Zr(iOPr)_4$ pour un rapport $n_{Zr}/n_{Si} = 0,05$, échelle linéaire.

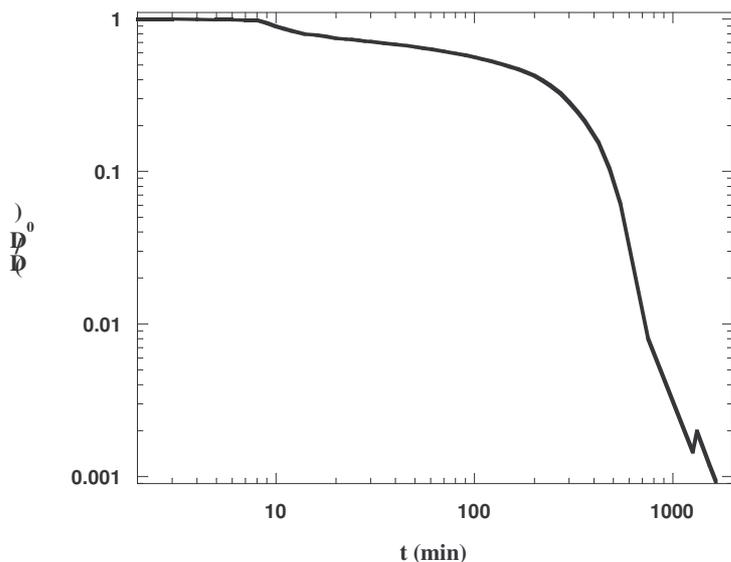


Figure IV.3.b : Variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique du système $MTEOS/Zr(iOPr)_4$ pour un rapport $n_{Zr}/n_{Si} = 0,05$, échelle logarithmique.

Malgré une gélification très rapide la diminution du signal électrochimique est lente. Si on étudie l'évolution du coefficient de diffusion au cours de l'expérience (Figures IV.3a et IV.b), on observe sur l'échelle linéaire (figure a) une lente diminution du coefficient moyen de diffusion des espèces liées à la sonde. Cependant, cette évolution persiste même à des temps longs (figure b) et des valeurs extrêmement faibles ($D/D_0 < 0,001$). Le signal électrochimique est alors extrêmement déformé et le gel présente un retrait de volume non-négligeable.

IV.2.1.1.2. Comparaison avec les rapports $n_{Zr}/n_{Si} = 0,025$ et $0,0125$:

L'ajout de quantités moindres de propoxyde de zirconium, ne modifie pas sensiblement la gélification du système à l'échelle macroscopique. L'étude de l'évolution du signal électrochimique ne permet pas de déterminer une influence significative de la quantité de zirconium injectée dans la gamme que nous avons étudiée (figure IV.4.a et IV.4.b).

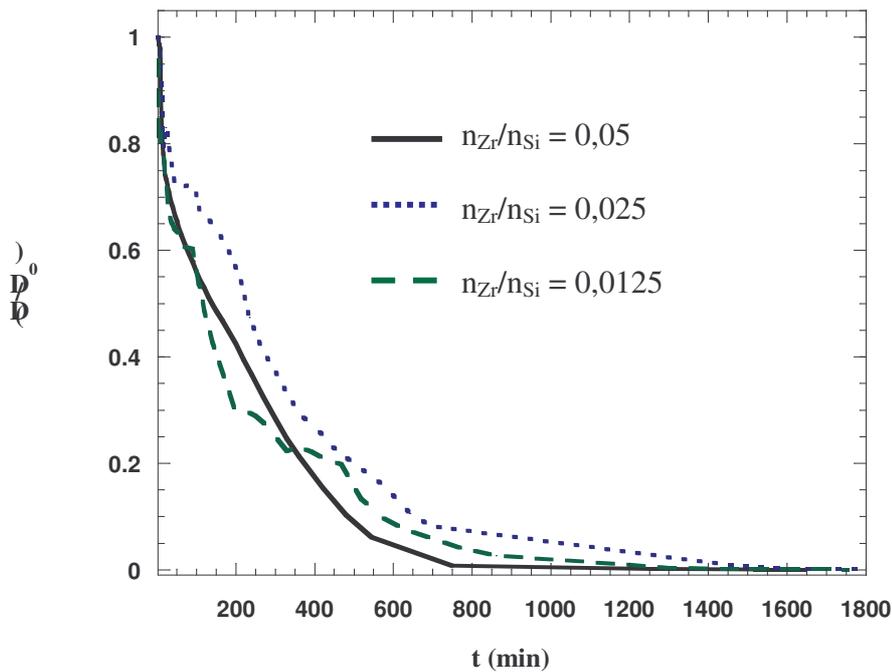


Figure IV.4.a : Comparaison de la variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique du système MTEOS/ $Zr(iOPr)_4$ pour les rapports $n_{Zr}/n_{Si} = 0,05$; $0,025$ et $0,125$, échelle linéaire.

Cette invariance d'échelle du signal électrochimique est en contradiction avec l'observation à l'échelle macroscopique du système, selon laquelle plus la teneur en zirconium est élevée et plus la synérèse a lieu rapidement (Tableau IV.1). Ce phénomène de synérèse a lieu quand la pression exercée par le réseau sur la phase liquide contenue dans le gel est suffisante pour expulser le solvant hors du réseau. La pression exercée par le gel est directement liée à sa densité.

Ainsi nous savons que la densification réelle du gel est bien plus rapide pour de fortes teneurs en zirconium incorporés.

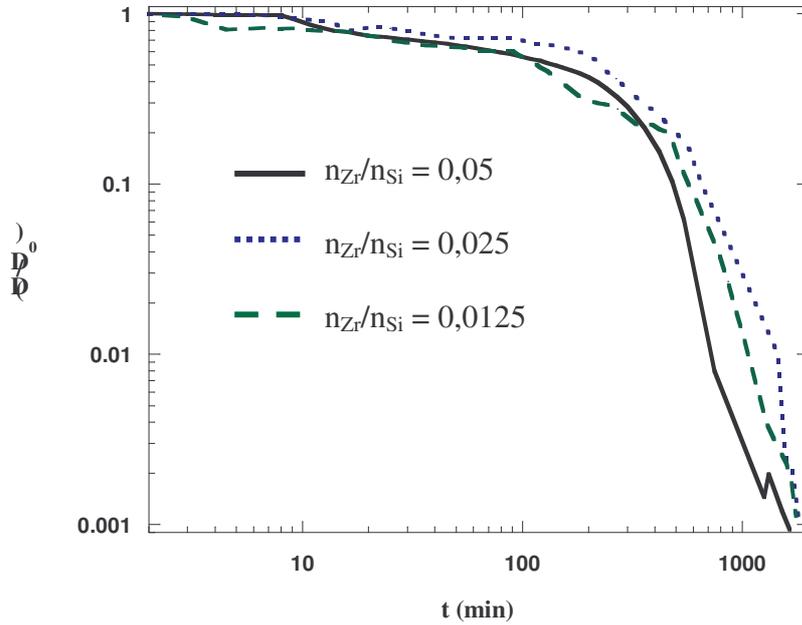


Figure IV.4.b : Comparaison de la variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique du système MTEOS/Zr(OPr)₄ pour les rapports $n_{Zr}/n_{Si} = 0,05$; $0,025$ et $0,125$, échelle logarithmique.

taux de zirconium (n_{Zr}/n_{Si})	0,0125	0,025	0,05
temps de synérèse	35-40 h	18-24 h	12-15 h

Tableau IV.1. : Temps de l'apparition de la synérèse en fonction du taux de zirconium dans le gel.

De même à la fin des expériences nous observons que la fermeté et la texture du gel sont liées à leur teneur en zirconium.

IV.2.1.2 Systèmes Si/Ti :

IV.2.1.2.1 Rapport $n_{Ti}/n_{Si} = 0,05$:

Nous avons voulu ensuite étudier l'influence de la nature de l'alcoxyde $M(OR)_n$ ajouté. Les éléments les plus utilisés outre le zirconium^{5, 14-22, 27, 29, 30, 32, 34, 37, 38} sont le titane³⁻⁷.

19, 23-32, 34, 38, 39, le silicium^{27, 29, 32, 38, 40}, l'aluminium^{3, 19, 29, 41} et dans une moindre mesure le niobium^{19, 30}, le germanium^{19, 30}, le tantale^{19, 30, 41} ...

Pour l'obtention de nos gels nous avons utilisé le même protocole (voir chapitre IV.1.1) en utilisant du propoxyde de titane en lieu et place du propoxyde de zirconium.

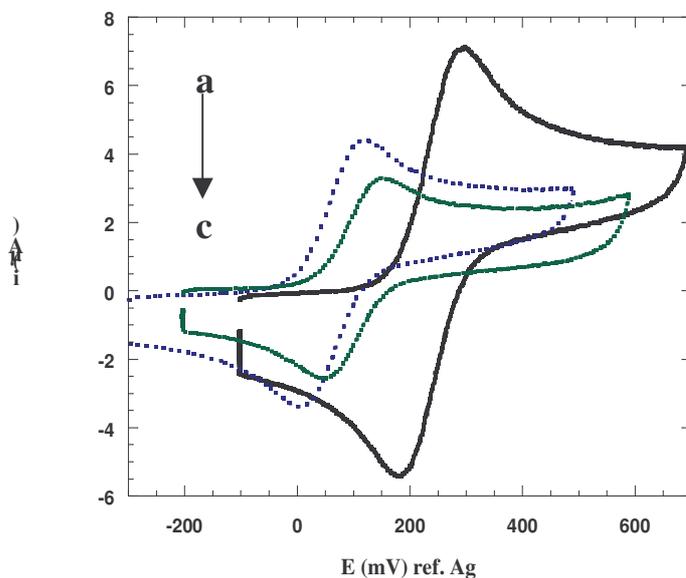


Figure IV.5 : Voltampérométries cycliques au cours de la polymérisation du système MTEOS/Ti(*i*OPr)₄ pour un rapport $n_T/n_{Si} = 0,05$, a : 1 min 20, b : 1h39, c : 23h49 après l'ajout du propoxyde de titane.

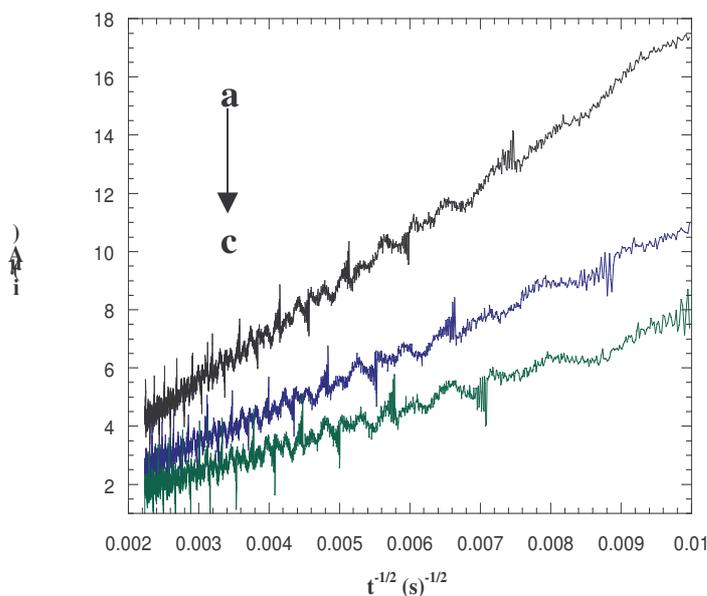


Figure IV.6 : Chronoampérométries au cours de la polymérisation du système MTEOS/Ti(*i*OPr)₄ pour un rapport $n_T/n_{Si} = 0,05$, a : 2 min, b : 1h40, c : 23h50 après l'ajout du propoxyde de titane.

Très rapidement après l'ajout du propoxyde de titane, le gel se forme (1 à 3 minutes) mais tout comme pour le système Si/Zr, le signal électrochimique diminue lentement (figures IV.5. et IV.6.) avec une fluctuation du potentiel redox du couple Fc^+/Fc présent dans le milieu, et une augmentation de l'écart de potentiel entre les pics anodiques et cathodiques de la voltampérométrie cyclique.

En fait, il y a une différence significative de l'évolution du rapport (D/D_0) entre les systèmes Si/Zr et Si/Ti (figures IV.7.a et IV.7.b) :

-Dans un premier temps la diminution du coefficient de diffusion des silanes est plus importante en présence de propoxyde de titane.

-Puis très rapidement dans le système Si/Ti, l'évolution du rapport (D/D_0) décroît très lentement pour sembler stagner au dessus d'une valeur supérieure à 0,1 comme si les réactions de polymérisation ralentissaient ou étaient partiellement compensées par des réactions de dépolymérisation.

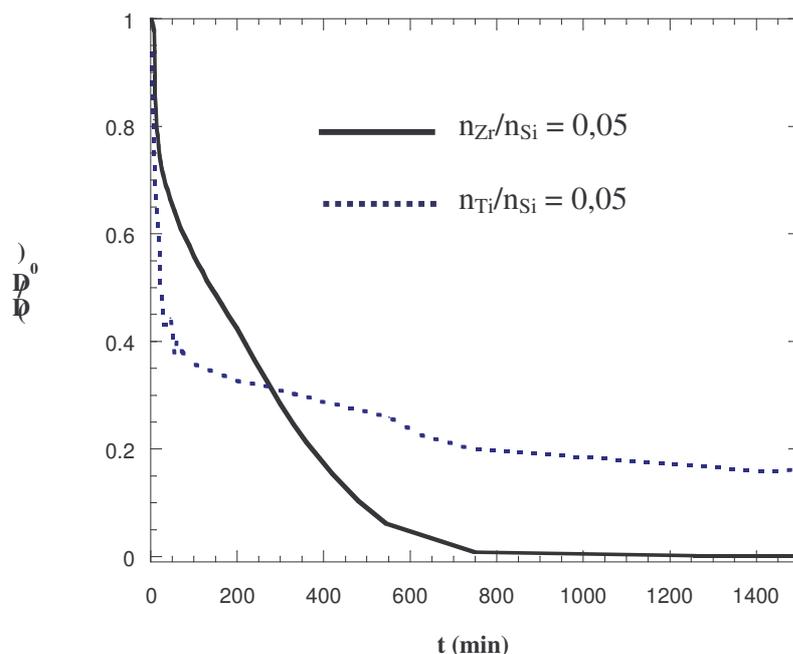


Figure IV.7.a : Comparaison de la variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique des systèmes MTEOS/Zr(i OPr) $_4$ avec $n_{Zr}/n_{Si} = 0,05$ et MTEOS/Ti(i OPr) $_4$ avec $n_{Ti}/n_{Si} = 0,05$, échelle linéaire.

Les temps et valeurs du rapport (D/D_0) sont sujets à des variations expérimentales mais les différences globales entre les deux systèmes Si/Zr et Si/Ti demeurent reproductibles.

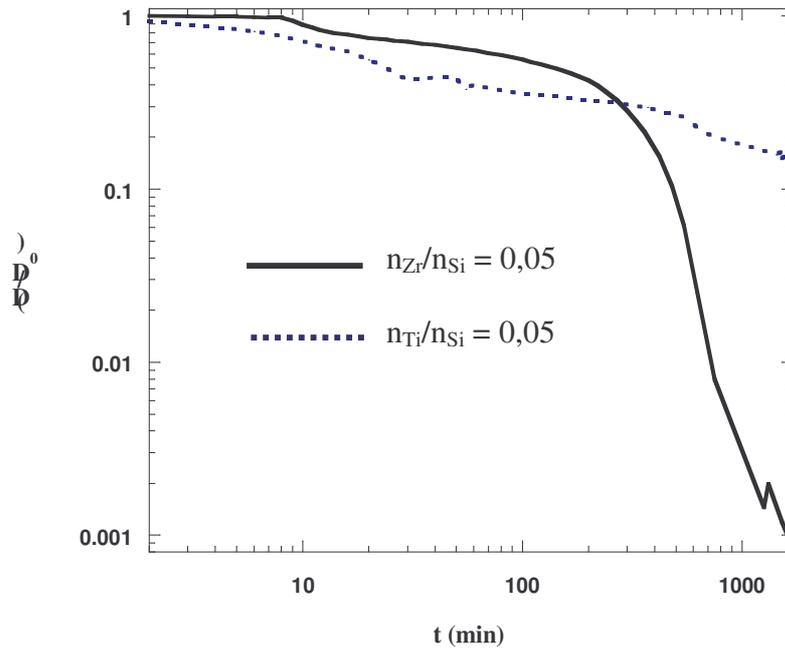


Figure IV.7.b : Comparaison de la variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique des systèmes MTEOS/ $Zr(iOPr)_4$ avec $n_{Zr}/n_{Si} = 0,05$ et MTEOS/ $Ti(iOPr)_4$ avec $n_{Ti}/n_{Si} = 0,05$, échelle logarithmique.

En fin d'expériences du système Si/Ti, nous n'avons pas observé de phénomènes de synérèse et la texture du gel était beaucoup moins compacte et solide que pour le système équivalent Si/Zr.

IV.2.1.2.2. Comparaison avec les rapports $n_{Ti}/n_{Si} = 0,025$ et $0,0125$:

Nous avons alors voulu vérifier si nous observions une évolution, pour différentes teneurs en propoxyde de titane dans le gel. Nous avons donc étudié les variations du signal électrochimique et du coefficient de diffusion (Figures IV.8.a et IV.8.b) pour différentes quantités de propoxyde de titane injectées.

Tout comme avec l'expérience précédente la diminution de la quantité de titane n'empêche pas la formation très rapide du gel, même si pour le taux le plus faible (0,0125) la gélification est un peu plus longue à observer (4 à 5 minutes).

Dans tous les cas, on observe dans un premier temps une décroissance plus importante dans le système Si/Ti comparée à son homologue Si/Zr. Puis rapidement un infléchissement rapide abouti à une très lente diminution du rapport (D/D_0) qui demeure supérieur à 0.1.

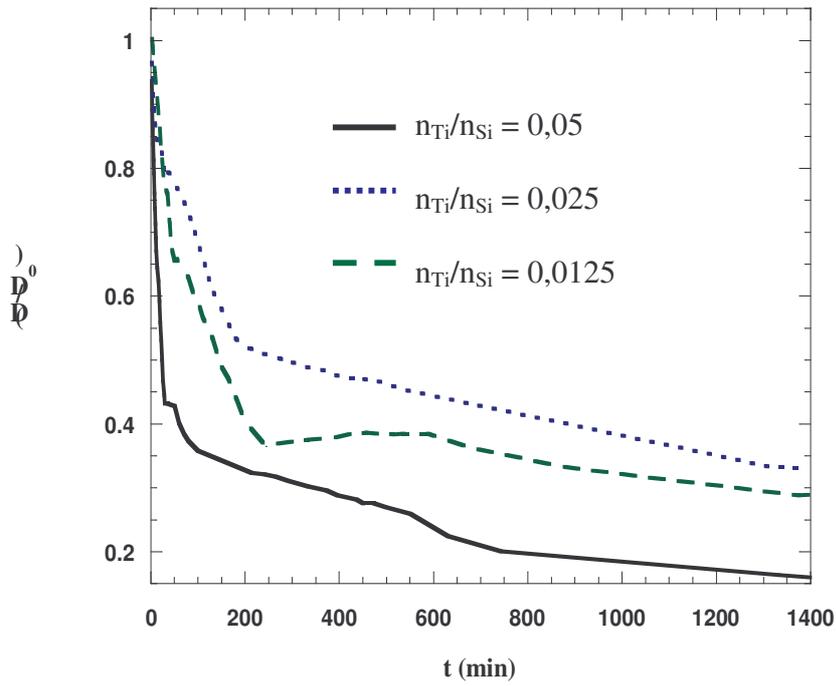


Figure IV.8.a : Comparaison de la variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique du système MTEOS/Ti(ⁱOPr)₄ pour les rapports $n_{Ti}/n_{Si} = 0,05 ; 0,025$ et $0,125$, échelle linéaire.

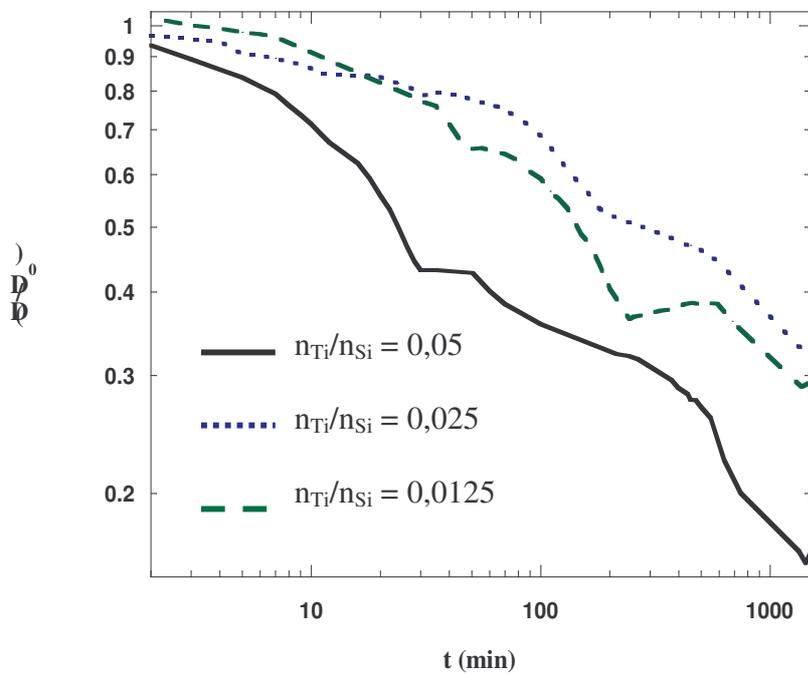


Figure IV.8.b : Comparaison de la variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique du système MTEOS/Ti(ⁱOPr)₄ pour les rapports $n_{Ti}/n_{Si} = 0,05 ; 0,025$ et $0,125$, échelle logarithmique.

De plus, nous n'observons pas de phénomène de synergie dans le système Si/Ti dans la gamme de quantité d'isopropoxyde de titane que nous utilisons. Les gels obtenus avec le titane sont donc moins denses comparés à ceux obtenus avec le zirconium.

Aucune loi d'échelle ne se dégage clairement entre les différentes quantités de propoxyde de titane ajoutées. Les résultats sur le système Si/Ti sont plus difficilement reproductibles que pour le système Si/Zr; cela vient peut-être du fait que le gel formé avec le propoxyde de titane est moins homogène.

IV.2.2. Etudes avec la sonde 6-acétylacétone-hexyl-1-ferrocène et le ferrocène :

Pour mieux comprendre l'évolution globale du système nous avons utilisé deux nouvelles sondes électrochimiques :

-la sonde 6-acétylacétone-hexyl-1-ferrocène possède une fonction acétylacétone pour se lier aux atomes métalliques de zirconium et de titane. Elle permet de suivre l'évolution du coefficient moyen de diffusion de ces espèces⁴².

-le ferrocène, qui ne peut se lier aux autres molécules présentes, témoigne de l'évolution de la microviscosité au sein du gel^{43,44}.

Il serait envisageable de penser que, les zirconium et titane modifiés par la sonde 6 acétylacétone-hexyl-1-ferrocène étant moins réactifs, ils vont statistiquement moins se lier aux alkylsilanes. Mais Babonneau, Smith et leurs collaborateurs^{31, 34} ont prouvé que la modification du titane par l'acétylacétone en présence de DEDMS ou de TEOS augmente fortement la formation des liaisons Si-O-Ti. La diminution de la réactivité du propoxyde de titane modifié fait que ceux-ci réagissent préférentiellement avec les alkylsilanes plutôt que les titanés non modifiés.

IV.2.2.1. Systèmes Si/Zr :

Nous observons (Figures IV.9.a et IV.9.b) en premier lieu, l'évolution similaire du rapport (D/D_0) pour les deux sondes 6-acétylacétone-hexyl-1-ferrocène et 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène, tant aux temps courts qu'aux temps longs. Les atomes de zirconium et de silicium semblent alors se connecter irréversiblement aux mêmes macromolécules en croissance. On forme un matériau mixte, stable et homogène.

Comparativement le ferrocène montre une diminution beaucoup plus faible de son coefficient de diffusion. Ceci était attendu, mais cette diminution est importante pour une molécule libre de petite taille. Nous en déduisons que le gel formé se densifie continuellement au cours de l'étude et que la taille des pores est suffisamment petite pour gêner la diffusion de petites molécules libres.

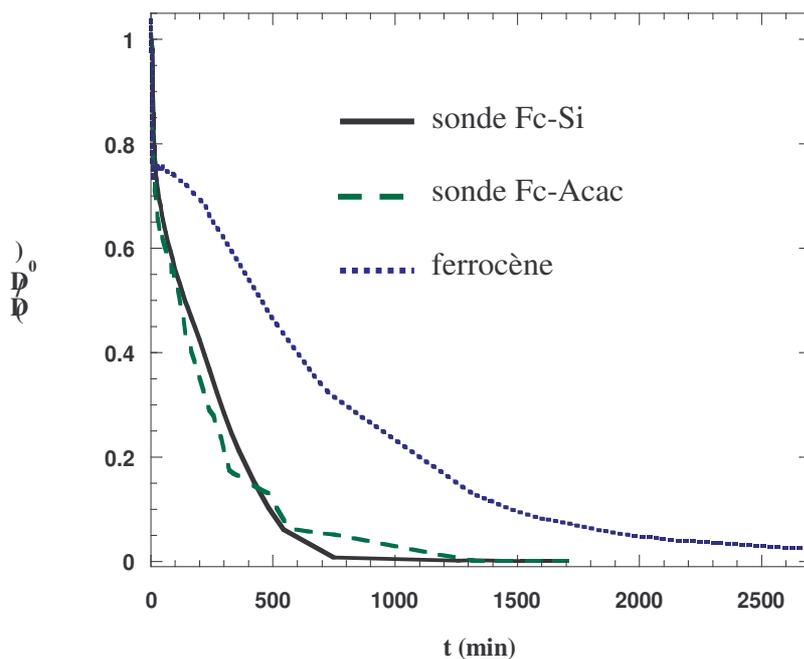


Figure IV.9.a : Comparaison de la variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique du système MTEOS/ $Zr(iOPr)_4$ pour le rapports $n_{Zr}/n_{Si} = 0,05$, entre la sonde 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène, la sonde 6 acétylacétone-hexyl-1-ferrocène et le ferrocène, échelle linéaire.

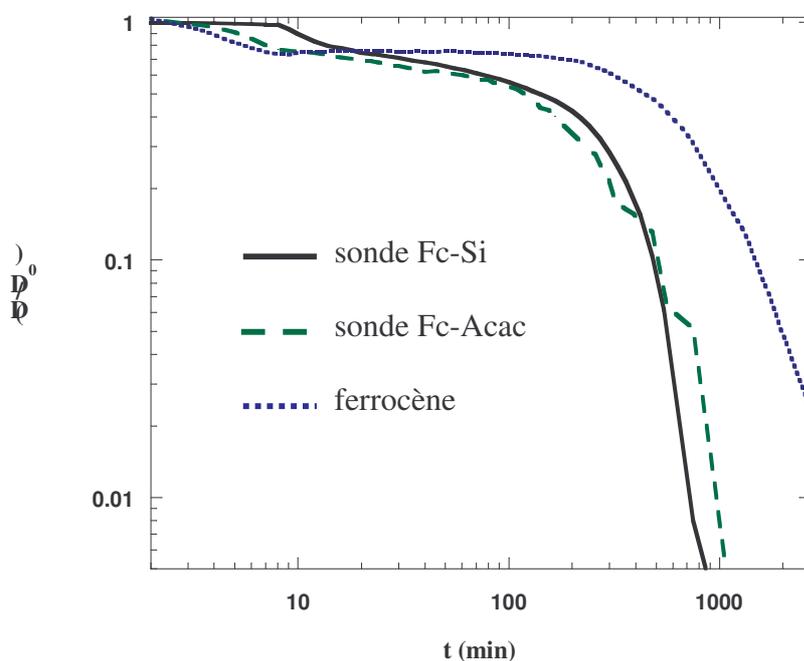


Figure IV.9.b : Comparaison de la variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique du système MTEOS/ $Zr(iOPr)_4$ pour le rapports $n_{Zr}/n_{Si} = 0,05$, entre la sonde 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène, la sonde 6 acétylacétone-hexyl-1-ferrocène et le ferrocène, échelle logarithmique.

IV.2.2.2. Système Si/Ti :

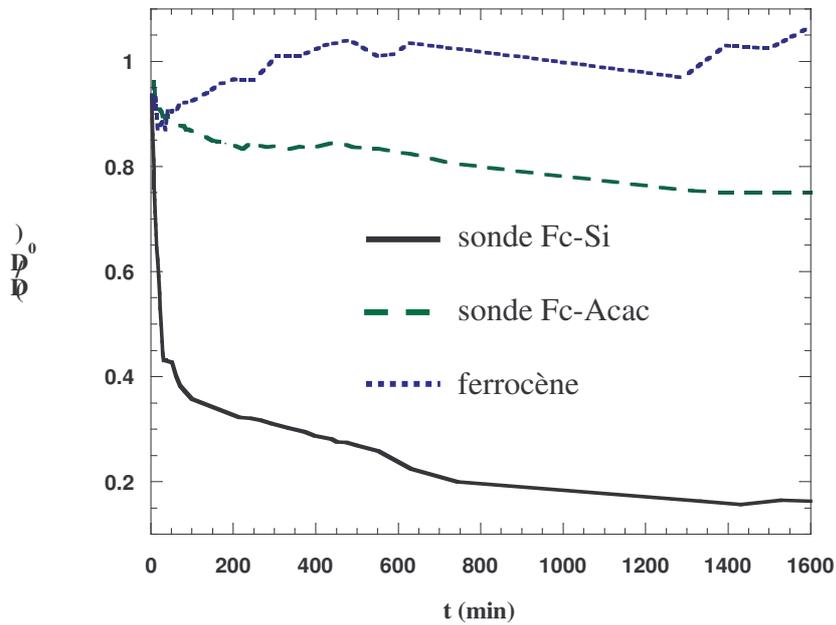


Figure IV.10.a : Comparaison de la variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique du système MTEOS/Ti(ⁱOPr)₄ pour le rapports $n_{Ti}/n_{Si} = 0,05$, entre la sonde 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène, la sonde 6 acétylacétone-hexyl-1-ferrocène et le ferrocène, échelle linéaire.

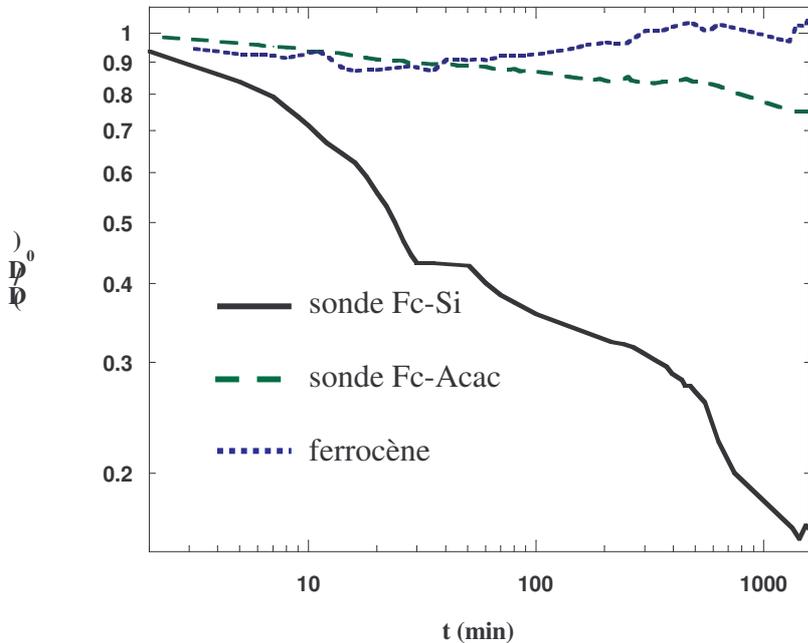


Figure IV.10.b : Comparaison de la variation du rapport (D/D_0) pour une cinétique du système MTEOS/Ti(ⁱOPr)₄ pour le rapports $n_{Ti}/n_{Si} = 0,05$, entre la sonde 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène, la sonde 6 acétylacétone-hexyl-1-ferrocène et le ferrocène, échelle logarithmique.

L'évolution du rapport (D/D_0) du 6 acétylacétone-hexyl-1-ferrocène et du ferrocène dans ce Si/Ti (figures IV.10.a et IV.10.b) est très différente à ce que nous avons décrit précédemment dans le système Si/Zr.

En effet, le coefficient moyen de diffusion du ferrocène demeure à des valeurs très importantes. La taille des pores du gel Si/Ti reste suffisamment grande par rapport à la taille du ferrocène pour que la diffusion de celui-ci soit peu perturbée. On peut en déduire que la porosité du gel Si/Ti est bien supérieure à celle du gel Si/Zr.

L'évolution du signal de la sonde 6 acétylacétone-hexyl-1-ferrocène diffère fortement de celle de la sonde 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène dans ce milieu Si/Ti. L'évolution du signal de cette sonde chélatante ralenti très fortement au bout de 2h30-3h, pour diminuer très lentement, le rapport (D/D_0) passant de 0,85 à 0,75 au cours des 24 heures suivantes, alors que le signal sonde 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène diminue bien plus intensément (voir chapitre IV.2.1.2.).

La diminution initiale du rapport (D/D_0) de la sonde 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène est bien plus rapide et importante en présence de titane. La condensation des alkylsilanes est donc plus rapide initialement avec le propoxyde de titane que sans. Le titane semble plus réactif vis-à-vis de la condensation que le zirconium.

D'après le modèle de Livage et Sanchez⁴⁵ le propoxyde de zirconium est plus réactif que le propoxyde de titane. Mais nous savons que la modification des atomes de titane par l'acétylacétone fait que la diminution de réactivité entre les alcoxydes de titane modifiés et les alkylsilanes favorise la formation de liaisons Si-O-Ti^{31, 34}. Il y a un artefact, puisque le signal obtenu correspond aux atomes modifiés, il semble cohérent que les Ti-acac réagissent plus rapidement dans un premier temps que les Zr-acac.

IV.3. Discussion :

IV.3.1. Structure du gel à t proche de t_{gel} :

Avant l'ajout de l'alcoxyde de zirconium ou de titane, les alkylsilanes présentent un état de condensation faible. Le défaut stoechiométrique en eau pour l'hydrolyse et son pH faiblement acide ($pH = 6-6,3$) induit une cinétique de condensation lente. Les expériences menées en diffusion de lumière témoignent d'une augmentation en taille des molécules qui passe de 1,2 nm à 1,5nm maximum sur une période de 24h.

Lors de l'ajout du propoxyde de titane ou de zirconium, ceux-ci réagissent quasi-immédiatement avec les alkylsilanes préhydrolysés environnants pour former des clusters (germes) et arriver à un état plus stable en complétant leur sphère de coordination insaturée¹⁹.

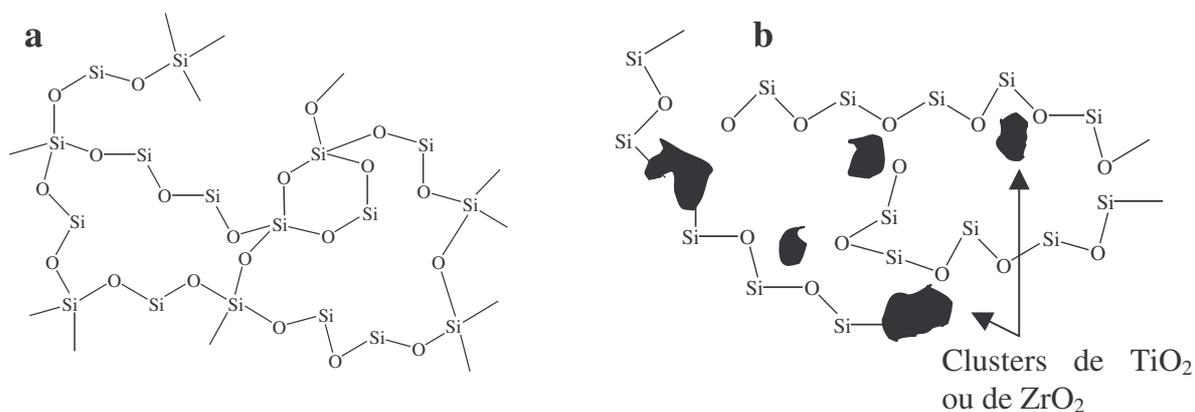
Très rapidement ces clusters se retrouvent en taille et en nombre suffisants pour percoler (voir chapitre I.4.2), le gel se forme. Cependant le réseau du gel frais est très lâche,

puisque les rapports (D/D_0) aux temps proches de t_{gel} pour les molécules de métaux de transition (Zr et Ti) et les alkyls silanes demeurent supérieurs à 0,8-0,9.

L'analogie avec les sol-gels de silices obtenus par catalyse basique semble possible. Dans ce cas, le gel formé très rapidement, possède une phase ou des inclusions de phases liquides, dans lesquels les silanes présentent un très faible état de condensation⁴⁶⁻⁴⁸.

La seule réaction rapide possible est celle entre le propoxyde de zirconium ou de titane et les alkyls silanes proches. Mais une fois qu'un certain nombre d'alkyls silanes ont condensé avec le zirconium ou le titane, ces derniers sont bien moins réactifs, l'encombrement stérique à leur surface augmentant peu à peu au fil des condensations successives.

Le gel se forme par percolation des clusters Si_n/M ($M = Zr$ ou Ti), pour les alkylsilanes présents en solution leur environnement demeure à ce moment peu modifiés par rapport à $t = 0$. Leur coefficient de diffusion est peu modifié mais sa rapide diminution continue, puisqu'à ce moment tous les germes ne sont pas liés au réseau et/ou les métaux de transition n'ont pas encore atteint leur nombre maximal de coordinence (leur propre rapport (D/D_0) continue de diminuer rapidement même après le t_{gel} , figures IV.9 et IV.10).



Figures IV.11.a et IV.11.b : Proposition de modèle structural pour les système DEDMS/TEOS et DEDMS/M(OPr)₄, ($M = Ti$ ou Zr), les groupements méthyls liés aux Si des unités D ont été omis.

Au début des années 90, les travaux initiés par Livage, Sanchez, Babonneau et leurs collaborateurs^{20, 27-29, 32}, sur la co-condensation de DEDMS préhydrolysés en présence de quantités variables de TEOS, ou d'isopropoxyde métallique (Zr,Ti ou Al-etc) suivi par EXFAS, XANES et RMN (¹H et ²⁹Si) ont permis d'établir un modèle de structural des gels formés :

-En présence de TEOS (Figure IV.11.a) ils proposent comme modèle de longues chaînes de DEDMS (unités D) réticulées par SiO₂ (unité Q). La longueur des chaînes entre les nœuds de réticulations étant liée à la teneur en TEOS.

-En présence de propoxyde de titane ou de zirconium (figure IV.11.b), la structure du gel comporte de longues chaînes d'unités D réticulées par des clusters d'oxydes métalliques (TiO₂, ZrO₂). Les interactions faibles (liaisons ioniques, hydrogènes, van der Waals) semblent être les plus présentes, mais si les liaisons M-O-Si sont peu nombreuses leur présence a tout

de même été définitivement prouvée ultérieurement par RMN et MAS-RMN (^{17}O , ^{29}Si)^{19, 21, 30, 31} et FT-IR.^{5, 19, 22, 49-52}

Cependant notre système est différent sur plusieurs points :

-La quantité de propoxyde de titane ou de zirconium utilisée est bien plus faible ($0,0125 < n_{\text{M}}/n_{\text{Si}} < 0,05$) que celle décrite dans la littérature ($0,11 < n_{\text{M}}/n_{\text{Si}} < 1$).

-L'alkyl silane utilisé est du MTEOS, ce trialkoxysilane est bien plus réactif que le DEDMS. La différence de réactivité entre l'alkyl silane et l'alcoxyde du métal de transition est fortement diminuée. Ce qui favorise la formation de liaisons Si-O-M au dépend des liaisons M-O-M.

Smith et collaborateurs³³ ont démontré qu'avec le TEOS, même en présence de fortes quantités de propoxyde de zirconium ($0,25 < n_{\text{Zr}}/n_{\text{Si}} < 0,66$), un grand nombre de liaisons Si-O-Zr existent, le zirconium pouvant être considéré comme presque complètement dissout et incorporé dans la matrice SiO_2 . Nous pouvons raisonnablement supposer que, dans notre système, les atomes de Zr ou Ti sont dispersés de manière homogène au sein de la matrice et que le nombre de liaisons M-O-M demeure faible, comme le supposaient Audebert et collaborateurs¹⁵⁻¹⁷ (figure IV.12).

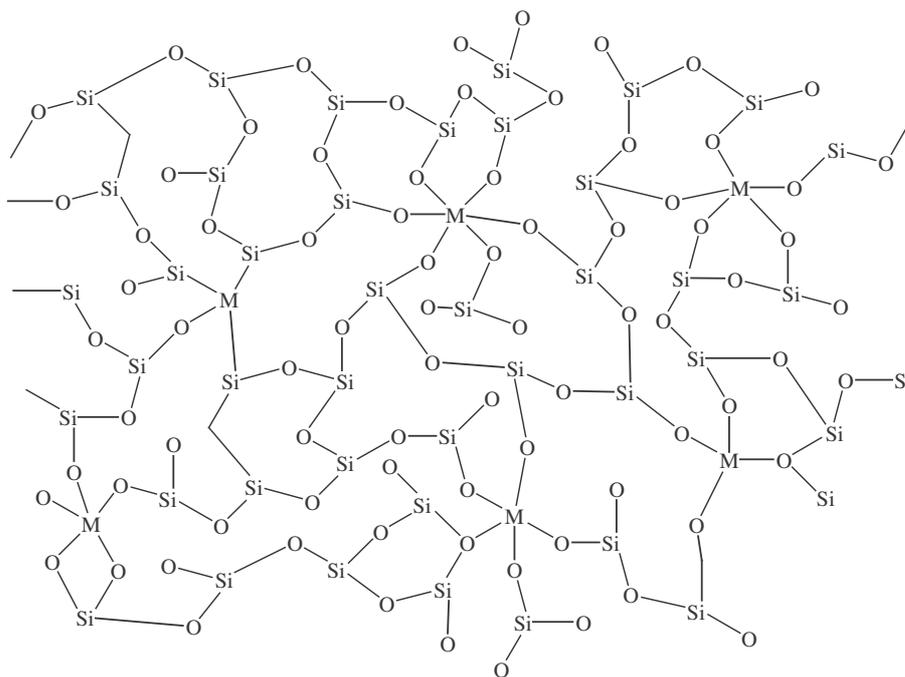


Figure IV.12 : Proposition de modèle structural pour les systèmes MTEOS / $\text{M}(\text{OPr})_4$ ($\text{M} = \text{Ti}$ ou Zr) à faible teneur en oxydes métalliques, les groupements méthyles liés aux Si ont été omis.

IV.3.2. Evolution du gel Si/Zr :

Les études par RMN ^{17}O ^{5, 20, 27, 30, 32, 34, 35} ont démontré que la liaison Si-O-Zr était relativement stable (en 20h la diminution du nombre de liaisons Si-O-Zr $\approx 20\%$) ³⁵, car les pics RMN ne présentent pas ou peu de modification au cours du temps, et que la dissolution de Zr dans les matrices SiO₂ était quasi complète³³.

Ceci est en accord avec nos résultats, (figure IV.9) et explique que les deux sondes 6 acétylacétone-hexyl-1-ferrocène et 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène aient une évolution quasi-semblable. En effet, les liaisons Si-O-Zr étant suffisamment stables dans des conditions douces, les phénomènes de polymérisation des alkyls silanes (sur le réseau ou sur les clusters libres) et d'agrégation des clusters libre (entre eux ou sur le réseau) sont simultanés, constants, et quasi-irréversibles. L'organisation globale du réseau est peu modifiée par les redistributions des liaisons SiOSi^{53, 54}.

La diminution permanente du rapport (D/D₀) du ferrocène libre témoigne d'une augmentation continue d'une gêne de la diffusion des espèces, qui provient de l'augmentation en taille des clusters demeurant libres, de la densification du réseau et la diminution de la taille des pores du gel.

IV.3.3 Evolution du gel Si/Ti :

L'évolution du système Si/Ti est plus complexe (figure IV.10) mais l'étude bibliographique nous renseigne sur le fait que la liaison Si-O-Ti^{26-28, 30, 32, 34, 35} peut être considérée comme relativement instable (en 20 h la diminution du nombre de liaisons Si-O-Ti $\approx 50\%$) ³⁵, En effet quelles que soient les conditions expérimentales, même par procédé non-hydrolytiques^{5, 6} les auteurs concluent à un nombre de ruptures de liaisons Si-O-Ti non négligeable.

Delattre et Babonneau^{34, 35} ont démontré que la liaison Si-O-Ti n'était pas stable en présence de groupes alcoxydes Ti-OR résiduels et se réarrangeaient pour former des espèces plus stables enrichies en titane ou silicium mais avec une ségrégation de ces espèces.

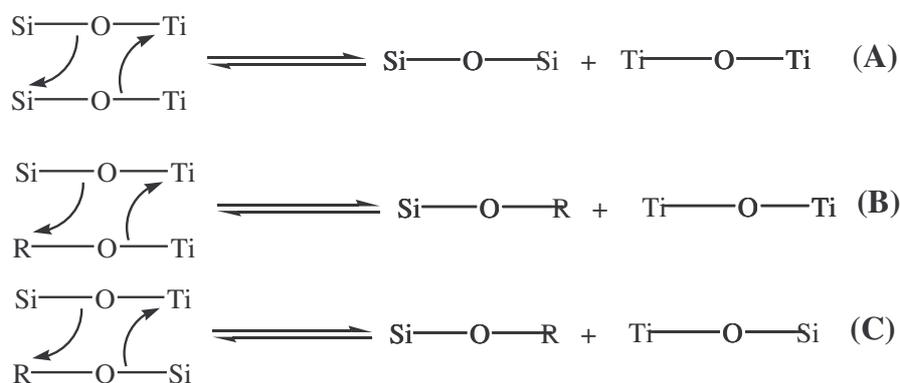


Figure IV.13 : Représentation schématique d'échange de liaisons.

Depuis les années 60 il a été largement démontré que des redistributions des liaisons SiOSi avaient lieu par des mécanismes d'échanges entre SiOSi et SiOR^{53, 54}. S'inspirant de ces mécanismes Leclercq⁶ et collaborateurs proposent une redistribution réversible des liaisons Si-O-Ti entre des liaisons SiOTi/SiOTi, SiOTi/SiOR et SiOTi/TiOR (figure IV.13).

Ils ont démontré la pertinence de ces mécanismes en mélangeant du MTMOS préhydrolysé et Ti(OⁱPr)₄ porté au reflux pendant 7h. La présence de propoxyde de titane réduit de 62 % le nombre de liaison SiOSi et augmente le nombre de liaisons SiOR de près de 200 % comparé au même système ne contenant que des silanes.

Le mécanisme (C) permet la formation de liaisons Si-O-Ti qui vont évoluer selon les mécanismes (A) et (B). Ce qui entraîne une ségrégation des atomes de titane au sein d'une matrice ormosil, en accord avec les observations de Smith³³ à température ambiante.

Le fait que nous opérons à température ambiante rend ces mécanismes moins favorables mais néanmoins possibles. Ils permettent d'expliquer l'évolution globale du système Si/Ti (figures IV.10).

La très brusque diminution initiale du rapport (D/D₀) des alkyls silanes (figure IV.10.a) doit correspondre à des phénomènes semblables à ceux rencontrés dans le milieu Si/Zr (condensation des alkyls silanes sur les clusters et le réseau et/ou l'agrégation des clusters entre eux et sur le réseau).

Ensuite l'inflexion détectée, simultanément pour les sondes 6 acétylacétone-hexyl-1-ferrocène et 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène, correspond à la remontée du rapport (D/D₀) du ferrocène libre, ce qui pourrait correspondre au moment où les phénomènes de réarrangements (figure IV.13) deviennent conséquents, pour aboutir à la réorganisation du réseau du gel, et le relargage en solution de clusters de titane comprenant des quantités variables d'alkylsilanes attachés.

La diminution plus importante de la sonde 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène (le rapport (D/D₀) passe de 0,9 à 0,1) par rapport à la 6 acétylacétone-hexyl-1-ferrocène (le rapport (D/D₀) passe de 0,95 à 0,75) sur les 24 h de l'étude s'explique par la ségrégation des Ti qui a lieu :

-Les alkyls silanes continuent à se condenser entre eux ou sur le réseau (notamment grâce aux phénomènes d'échanges) c'est pourquoi la diminution de leur coefficient de diffusion est lente mais constante (figure IV.10.b).

-Une grande partie des atomes de Ti se ségrégent du réseau des alkyls silanes et se condensent entre eux uniquement ou avec de faibles portions d'alkyls silanes (le mécanisme réversible (C) permet de régénérer le titanate pour une nouvelle réaction de condensation), ce qui explique la lente diminution de leur coefficient de diffusion alors que la microviscosité dans la phase liquide du gel demeure trop importante pour en être la cause.

Cette réorganisation permanente, même si peu de liaisons sont impliquées, empêche que le réseau se densifie autour des points de réticulations que devraient être les atomes de titane. Le gel demeure lâche, car à faible concentration les gels d'alkyls silanes présentent une faible densité moyenne de réseau et une hétérogénéité assez importante. La perte des points de

réticulations, fonction initialement assurée par les atomes de titane, ne permet pas d'avoir une densité de réseau et une taille des pores qui soient suffisantes pour perturber la diffusion des petites molécules, comme cela se passe dans le système Si/Zr.

Le fait qu'en fin d'étude le rapport (D/D_0) du ferrocène libre soit légèrement supérieur à 1 s'explique par le fait qu'au bout de 24 h la perte de volume (évaporation du solvant, retrait du gel) n'est plus négligeable et que la concentration en ferrocène a légèrement augmenté.

Pour un système TEOS/ $Ti(O^iBu)_4$, Babonneau³⁴ signale que la modification des alcoxydes de titane, notamment la formation du $Ti(O^iBu)_2(acac)_2$, augmente la formation de liaisons SiOTi et leur stabilité. Une post-hydrolyse permet l'obtention d'un gel avec une bonne dispersion des Si et Ti. Il serait intéressant d'appliquer cette méthode à notre système pour voir si on se rapproche du comportement d'un gel Si/Zr.

IV.4. Conclusion :

Si les évolutions macroscopiques des systèmes et les évolutions des rapports (D/D_0) semblent contradictoires elles s'expliquent par la complexité des systèmes Si/M (M = Ti ou Zr).

Le gel se forme dès l'ajout du propoxyde de métal de transition mais, du fait des hétérogénéités du système, la phase liquide a évolué peu. En conséquence à ce moment là, les coefficients de diffusions des espèces présentes en solution restent importants.

L'évolution ultérieure du système est directement dépendante de la nature du métal utilisé :

-Si la liaison Si-O-M est faible (M = Ti) il y a un réarrangement du réseau avec ségrégation des atomes métalliques et formation d'un gel hétérogène, peu dense.

-Si la liaison Si-O-M est relativement stable (Zr), les phénomènes de condensations et d'agrégations se poursuivent pour obtenir un gel homogène, stable et dense.

Bibliographie :

- 1 Murayama H., Kobayashi K., Koishi M., Meguro K., *J. Col. Inter. Sci.*, **1970**, 32, 470.
 2 Murayama H., Meguro K., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1970**, 43, 2386.
 3 Hosaka H., Meguro K., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1971**, 44, 1252.
 4 Yoldas B. E., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1980**, 38-39, 81.
 5 Andrianainarivelo M., Corriu R., Leclercq D., Mutin P. H., Vioux A., *J. Mater. Chem.*,
1996, 6, 1665.
 6 Crouzet L., Leclercq D., Mutin P. H., Vioux A., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1530.
 7 Philipp G., Schmidt H., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1984**, 63, 283.
 8 Schmidt H., Scholze H., Kaiser A., *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 63, 1.
 9 Schmidt H., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1989**, 112, 419.
 10 Pettit R. B., Ashley C. S., Reed S. T., Brinker C. J., *Sol-Gel Technology for Thin
 Films, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, Klein L. C., Noyes Publication,
 Park Ridge (New Jersey), 1988.
 11 Heuer A. H., Hobbs L. W., *Advances in Ceramics*, Am. Ceram. Soc., Columbus, 1981.
 12 Faber K. T., *Advanced Ceramics*, Saito S., Oxford University Press-Ohmska Ltd,
 Oxford/Tokyo, 1988.
 13 Majumdar A. J., Ryder J. F., *Glass Technology*, **1968**, 9, 78.
 14 Rantala J. T., Penner R.S., Honkanen S., Vähäkangas J., Fallahi M., Peyghambarian
 N., *Thin Solid Films*, **1999**, 345, 185.
 15 Audebert P., Bresson F., Devillers R., Tribillon G., *Synthetic Metals*, **1996**, 81, 315.
 16 Audebert P., Divisia-Blohorn B., Cohen-Adad J. P., *Polymer Bull.*, **1997**, 39, 225.
 17 Audebert P., Bertrand S., Bresson F., Tribillon G., *Applied Surface Science*, **1997**,
 119, 207.
 18 Tartaj P., Sanz J., Serna C. J., Ocaña M., *J. Mater. Scien.*, **1994**, 29, 6533.
 19 Julián B., Gervais C., Cordoncillo E., Escribano P., Babonneau F., Sanchez C., *Chem.
 Mater.*, **2003**, 15, 3026.
 20 Babonneau F., Maquet J., Diré S., *Polymer Preprints*, **1993**, 34, 246.
 21 Guerneur C., Lambard J., Gerard J.-F., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 9, 769.
 22 Salvado I. M. M., Serna C. J., Navarro J. M. F., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1988**, 100, 330.
 23 Nogami M., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1984**, 69, 415.
 24 Seco A. M., Gonçalves M. C., Almeida R. M., *Materials Science & Engineering, B*,
2000, B 76, 193.
 25 Schraml-Math M., Walther K. L., Wokaun A., Handy B. E., Baiker A., *J. Non-Cryst.
 Solids.*, **1992**, 143, 93.
 26 Hoebbel D., Nacken M., Schmidt H., Huch V., Veith M., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8 (1),
 171.
 27 Babonneau F., *Polyhedron*, **1994**, 13 (8), 1123.
 28 Diré S., Babonneau F., Carturan G., Livage J., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1992**, 147-148,
 62.
 29 Diré S., Babonneau F., Sanchez C., Livage J., *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2(2), 239.
 30 Julián B. Gervais C., Rager M.-N., Mauet J., Cordoncillo E., Escribano P., Babonneau
 F., Sanchez C., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 521.
 31 Gervais C., Babonneau F., Smith M. E., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1971.
 32 Babonneau F., *New Journal of Chemistry*, **1994**, 18, 1065.
 33 Dirken P. J., Dupree R., Smith M. E., *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5 (8), 1261.
 34 Delattre L., Babonneau F., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2385.
 35 Babonneau F., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, **1994**, 346, 949.

- 36 Garreau D., Savéant J. M., *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, 35, 309.
- 37 Cordoncillo E., Guaita F; J., Escribano P., Philippe C., Viana B., Sanchez C., *Optical Materials*, **2001**, 18, 309.
- 38 Babonneau F., Leautic A., Livage J., *Better Ceramics Through Chemistry III*, Clark D. C. Brinker C. J., et Ulrich D. R., Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1988, **121**, p. 317.
- 39 Salvado I. M. M., Navarro J. M. F., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1992**, 147-148, 256.
- 40 van Bommel M. J., Bernards T. N. M., Boonstra A. H., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1991**, 189, 212.
- 41 Yamada N., Yoshinaga I., Katayama S., *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7(8), 1491.
- 42 Thèse Cattet H., 'Etude de la gélification d'alcoxydes de zirconium et de titane par voie électrochimique. Elaboration d'électrodes modifiées et de structures composites organiques-inorganiques.' Université de Franche-Comté, Besançon, 1997.
- 43 Audebert P., Griesmar P., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1, 699.
- 44 Audebert P., Griesmar P., Hapiot P, Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 12.
- 45 Livage J., Henry M., Sanchez C., *Progress in Solid State Chemistry*, **1988**, 18, 259.
- 46 Brinker C.J., Sherrer G.W., *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1989, p. 363.
- 47 Brinker C. J., Keefer K. D., Schaefer D. W., Assink R. A., Kay B. D., Ashley C. S., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1982**, 63, 45.
- 48 Scherer G. W., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1989**, 109, 183.
- 49 Lee S.W, Condrate R. A. Sr., *J. Mater. Scien.*, **1988**, 23, 2951.
- 50 Navio J. A., Macias M., Colon G., Sanchez-Soto P. J., Augugliaro V., Palmisano L., *Applied Surface Science*, **1994**, 81, 325.
- 51 Dend Z., Breval E., Pantano C. G., *J. Non-Cryst. Solids.*, **1988**, 100, 364.
- 52 Kasgöz A., Yoshimura K., Misono T., Abe Y., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1994**, 1, 185.
- 53 Moedritzer K., Van Wazer J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 802.
- 54 Grant D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 69.

Chapitre V :

Les sol-gels hybrides titane- phosphonate

Dans ce chapitre nous allons présenter les travaux effectués en collaboration avec l'équipe du Pr A. Vioux (Université de Montpellier II), qui portent sur l'étude cinétique par électrochimie, via une sonde rédox (acide ferrocénylphosphonique, FPA), de sol-gels de titanophosphonate, issus d'isopropoxyde de titane et d'acide phénylphosphonique PPA, pour différents ratios Ti/P et modes d'hydrolyses.

V.1. Partie expérimentale :

La sonde ferrocénique (figure V.1), l'acide ferrocénylphosphonique (FPA) a été préparée par l'équipe de A. Vioux selon la méthode d'Henderson¹.

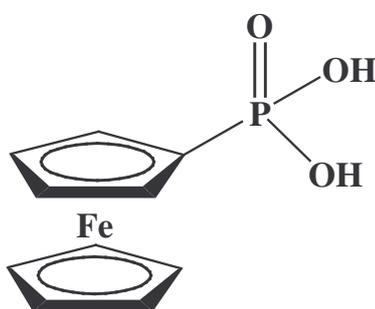


Figure V.1 : Structure de la sonde ferrocénique.

V.1.1. Préparation des gels :

Les hybrides d'oxyde de titane/phénylphosphonate avec différents proportions sont préparés à partir des précurseurs d'isopropoxyde de titane et d'acide phénylphosphonique en deux étapes (tableau 1).

La concentration en espèce électroactive, l'acide ferrocénylphosphonique (FPA), est d'environ $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et la concentration de l'électrolyte support, le perchlorate de tétrabutylammonium est d'environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans la première étape, l'isopropoxyde de titane est ajouté sous agitation à la solution de PPA et de FPA dans le DMSO pour former des solutions translucides. Dans tous les cas la concentration en oxyde métallique est de $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$.

Il a été vérifié que le sel de fond n'influence pas la polymérisation sol-gel notamment le temps de gel, en contrôlant que les autres paramètres du système demeurent constant. Après agitation pendant deux heures à température ambiante, l'ajout stoechiométrique d'eau, préalablement dilué dans le DMSO pour éviter les surconcentrations locales, est ajouté en une ou deux fois (25 % pour le premier ajout, et les 75 % restant pour le suivant) selon le protocole expérimental, ce qui entraîne la formation de gels (tableau V.1). Toutes les expériences sont effectuées sous atmosphère d'argon.

Ratio	Ti(O ⁱ Pr) _n :PhPO ₃ H ₂ :H ₂ O	Aspect
Ti/P=1 / PPA	1 : 1 : 1	Gel blanc opaque
Ti/P=3 / PPA	3 : 1 : 5	Gel blanc opaque
Ti/P=5 / PPA	5 : 1 : 9	Gel blanc opaque
Ti/P=4/3 / PPA	1.33 : 1 : 1.67	Gel blanc opaque
Ti/P=4/3 / PPA	1.33 : 1 : 0.33	Mélange de clusters : pas de gélification du sol

Tableau V.1 : Préparation des gels hybrides à partir d'isopropoxyde de titane et d'acide phénylphosphonique (PPA).

V.1.2. Appareillage :

L'étude électrochimique des polymères du sol et du gel est accomplie avec le même potentiostat prototype rapide équipé d'un système de compensation ², une électrode de travail en platine de 1 mm de diamètre, une contre électrode en platine et une pseudo référence qui est un fil d'argent.

V.2. Résultats et discussion :

V.2.1. Etudes préalables du système Ti(OⁱPr)₄/PPA :

La réaction du Ti(OⁱPr)₄ avec le PhPO(OH)₂ (PPA) dans le DMSO (étape 1) donne des solutions claires quel que soit le rapport Ti/P. Les solutions obtenues pour Ti/P = 3 ont été préalablement étudiées par RMN du ³¹P³.

Quand l'eau (0,2 équivalent) est ajoutée, les spectres de RMN du ³¹P montre une résonance à 6,8 ppm. Cette résonance peut être attribuée à un titane oxo-alcoxo phosphonate moléculaire. Ce composé peut-être cristallisé à partir d'une solution de DMSO et la diffraction

aux rayons X d'un monocristal donne la formule $Ti_4O(O^iPr)_8(PhPO_2)_3.DMSO$ correspondant à la structure montrée dans la figure V.2⁴.

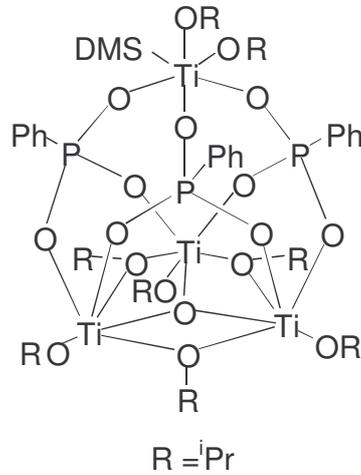


Figure V.2. : Structure du cluster $Ti_4O(O^iPr)_8(PhPO_2)_3.DMSO$.

De plus, le diagramme de phase (figure II.A.2 du système PPA- $Ti(O^iPr)_4$) montre que les gels formés sont obtenus dans un large domaine et que l'apport de l'acide phosphonique utilisé est relativement faible.

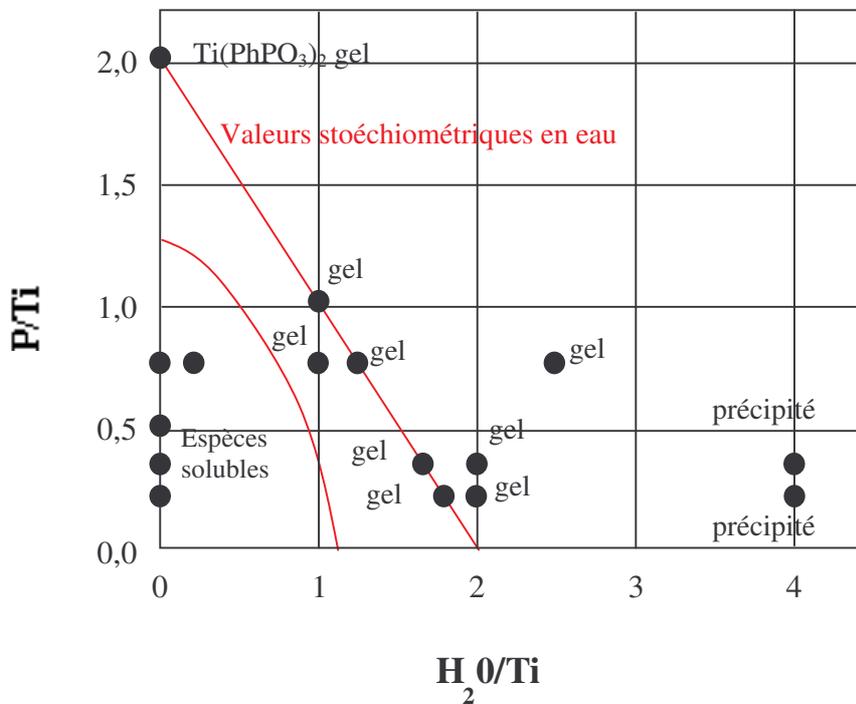


Figure V.3 : Diagramme d'état pour le système $Ti(O^iPr)_4/PPA/H_2O$.

Dans ce travail, notre but est de tester les possibilités des techniques électrochimiques pour étudier complètement la polymérisation sol-gel, et il est évident que la formation du cluster $Ti_4O(O^iPr)_8(PhPO_2)_3 \cdot DMSO$ est l'étape clé pour cette polymérisation quel que soit le rapport P/Ti.

V.2.2. Polymérisation du système titane-phosphonate :

Les essais de gels de TiO_2/PPA avec différents rapports « x » de Ti/P ont été préparés en utilisant un rapport stoechiométrique d'eau ($Ti/P/H_2O = x/1/2x-1$) :



Deux séries d'expériences ont été accomplies. Dans la première l'ajout stoechiométrique d'eau est effectué en une seule fois (figure V.4), alors que dans la seconde série l'eau est ajoutée en deux fois (0,25 pour le 1^{er} ajout et 0,75 pour le 2^{ème} ajout) (figure V.5).

De plus, une expérience est effectuée avec la stoechiométrie correspondant à la formation du cluster ($Ti/P/H_2O = 1,33/1/0,33$) :

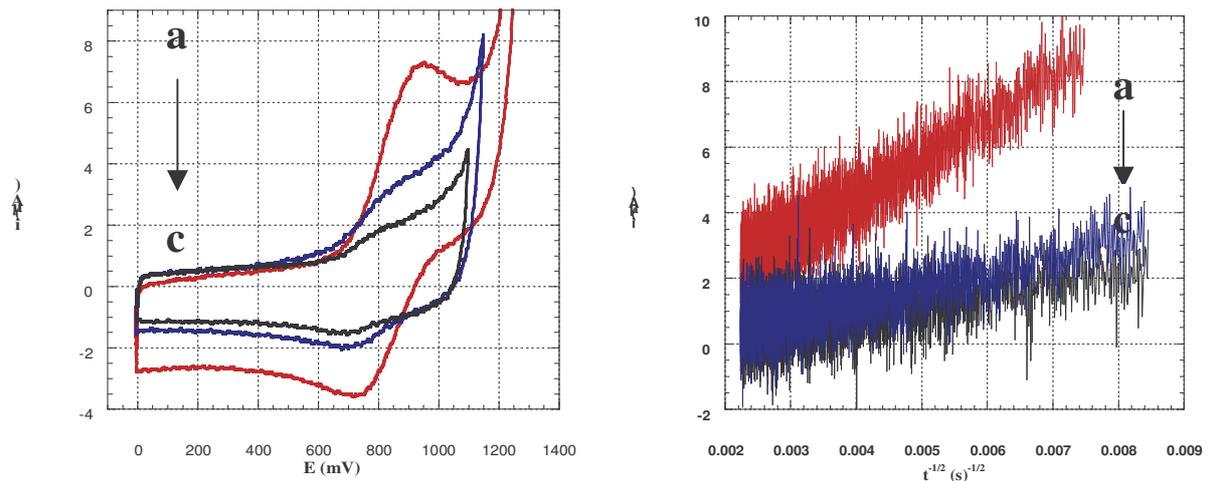


Figure V.4 : Voltampérométries cycliques ($v = 5 V/s$) durant la polycondensation sol-gel après addition d'un ajout d'eau a : $t = 3 \text{ min } 30 \text{ s}$, b : $t = 2 \text{ h } 10 \text{ min}$, c : $t = 4 \text{ h } 29 \text{ min}$. Chronoampérométries durant la polycondensation sol-gel après addition d'un équivalent d'eau a : $t = 5 \text{ min } 10 \text{ s}$, b : $t = 2 \text{ h } 12 \text{ min}$, c : $t = 4 \text{ h } 31 \text{ min}$.

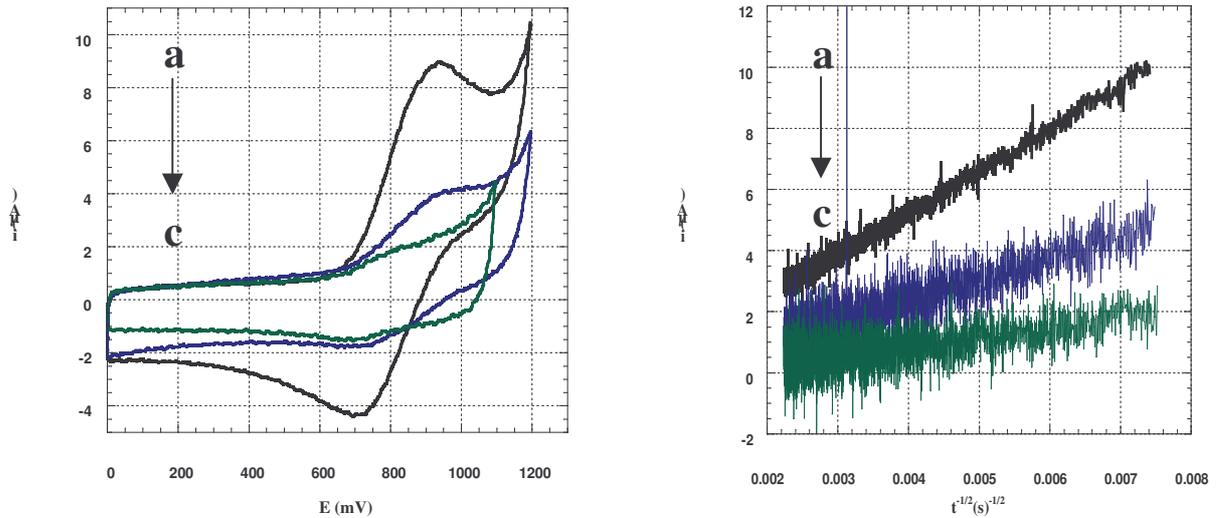


Figure V.5 : Voltampérométries cycliques ($v = 5 \text{ V/s}$) durant la polycondensation sol-gel : a : 58 min après addition de 0,25 équivalents d'eau , b : 1 h 07 min, et c : 5 h 30 min, après addition d' 1 équivalent d'eau.

Chronoampérométries durant la polycondensation sol-gel : a : $t = 59 \text{ min } 10 \text{ s}$ après addition de 0,25 équivalents d'eau, b : $t = 1 \text{ h } 08 \text{ min}$, e c : $t = 5 \text{ h } 32 \text{ min}$, après addition d'1 équivalent d'eau.

Le courant décroît régulièrement avec le temps de polymérisation. Cette diminution a été attribuée au coefficient de diffusion d'espèces fonctionnalisées dans les sols et les gels⁵.

Ainsi nous déterminons précisément le coefficient de diffusion avec différentes concentrations de précurseurs (tableau V.2), en ajoutant la quantité stœchiométrique d'eau en une ou deux fois comme mentionnée précédemment.

V.2.2.1. Ajout en une seule fois de la quantité stœchiométrique d'eau :

La courbe supérieure dans la figure V.6, stœchiométrie du cluster, est particulière. En fait, un état stable est rapidement atteint ($D = 0,2 D_0$) et qui correspond à un diamètre hydrodynamique 5 fois supérieur à celui de la sonde ferrocénique, d'après la loi de Stokes-Einstein (chapitre I.6), qui est utilisable pour les objets quasi sphériques comme les clusters.

Ceci est cohérent avec la formation d'un cluster stable, soluble et possédant une faible masse moléculaire. De plus, ces résultats corroborent les études préalables sur ce système³, qui montrent la formation privilégiée et majoritaire de $\text{Ti}_4\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{PhPO}_2)_3.\text{DMSO}$.

Quand l'apport stœchiométrique d'eau est ajouté en une fois, on observe que la gélification intervient en quelques secondes. Cependant toutes les courbes (figure V.6) présentent deux états bien définis :

- Premièrement une rapide diminution du coefficient de diffusion.
- Ensuite un plateau est observé.

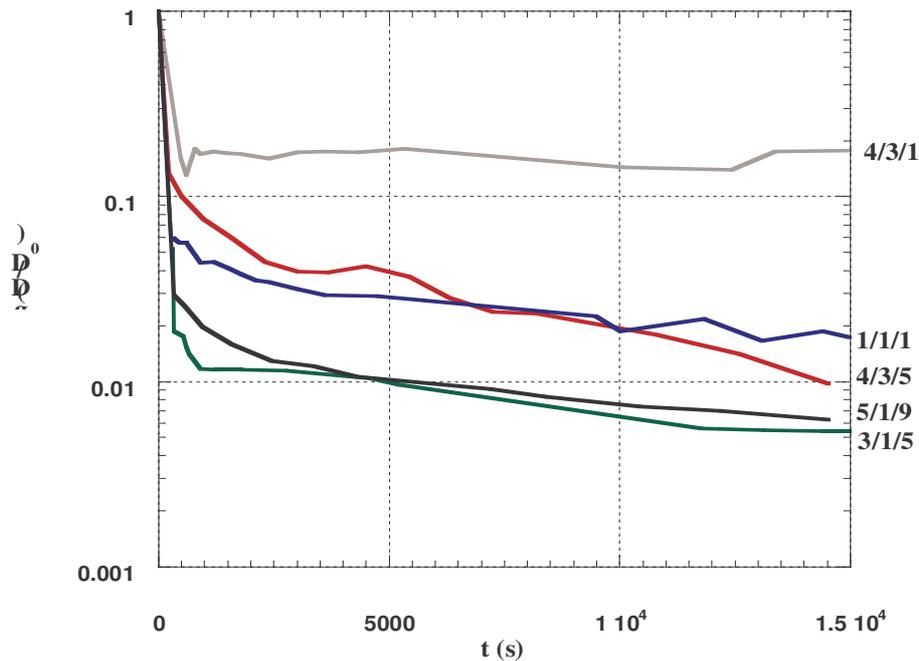


Figure V.6 : Variation relative de D/D_0 en fonction du temps après l'ajout d'un équivalent d'eau.

Une condensation très rapide a donc lieu initialement. Elle entraîne la formation des espèces intermédiaires avec un rayon hydrodynamique qui apparaît dépendre du rapport Ti/P. Plus le rapport de Ti/P est faible (1 ou 1,33) et plus les espèces intermédiaires sont petites. Ce s'explique par la plus faible réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse des alcoxydes de titane modifiés par l'acide phosphonique.

Le même effet du modificateur a déjà été décrit dans le cas de systèmes $Zr(O^iPr)_4$ /acétylacétone⁶. De plus, les courbes obtenus pour $x = 3$ et 5 sont à peu près semblables, ce qui montre que, pour des faibles valeurs de PPA, le milieu atteint très rapidement des états hautement condensés similaires.

La seconde étape de la condensation correspond au vieillissement du gel, elle est bien plus lente que la première étape. Son évolution est très similaire pour tous les différents rapports Ti/P utilisés, concordant avec la faible réactivité des espèces intermédiaires quelle que soit la quantité d'eau résiduelle contenue dans le milieu.

Même après plus de 4 h, le rapport D/D_0 demeure à de fortes valeurs, preuve que la mobilité des espèces liées à la sonde redox reste importante. Ceci témoigne d'une condensation incomplète des espèces contenant le titane et la formation d'un gel particulière au lieu d'un gel polymérique, comme précédemment observé avec l'acétylacétone.

De plus, l'état final apparaît dépendre principalement du rapport Ti/P utilisé, ce qui confirme l'effet limitant de l'acide phosphonique sur la taille des particules.

Cependant, malgré la présence d'acide phosphonique, le processus intégral de polycondensation demeure très rapide, particulièrement comparé aux cinétiques de polycondensation des alcoxydes de silicium⁵.

V.2.2.2. Ajout en deux étapes de la quantité stoéchiométrique d'eau :

On observe un comportement différent du milieu quand l'ajout d'eau se fait en deux étapes.

Avec seulement un quart de la valeur stoéchiométrique de l'eau, des sols sont obtenus. Leur un état partiellement condensé est très semblable à celui observé précédemment pour le cluster (figure V.7).

Ce comportement est cohérent avec la formation de cluster oxo-alcoxo-phosphonates de titane. Cette formation a été décrite en présence d'un ajout sous-stoéchiométrique d'eau⁷. Ces espèces (en fait $[\text{Ti}_7\text{O}_4](\text{O}^i\text{Pr})_{20}$ peuvent formellement résulter de la réaction de 0,25 équivalent d'eau sur $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ et pourraient posséder un rayon hydrodynamique proche des cluster oxo-alkoxo phosphonate $\text{Ti}_4\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{PhPO}_2)_3.\text{DMSO}$, ce qui ne modifie pas les conditions de diffusion.

Cet état apparaît relativement stable, tant qu'aucun autre ajout d'eau n'est effectué.

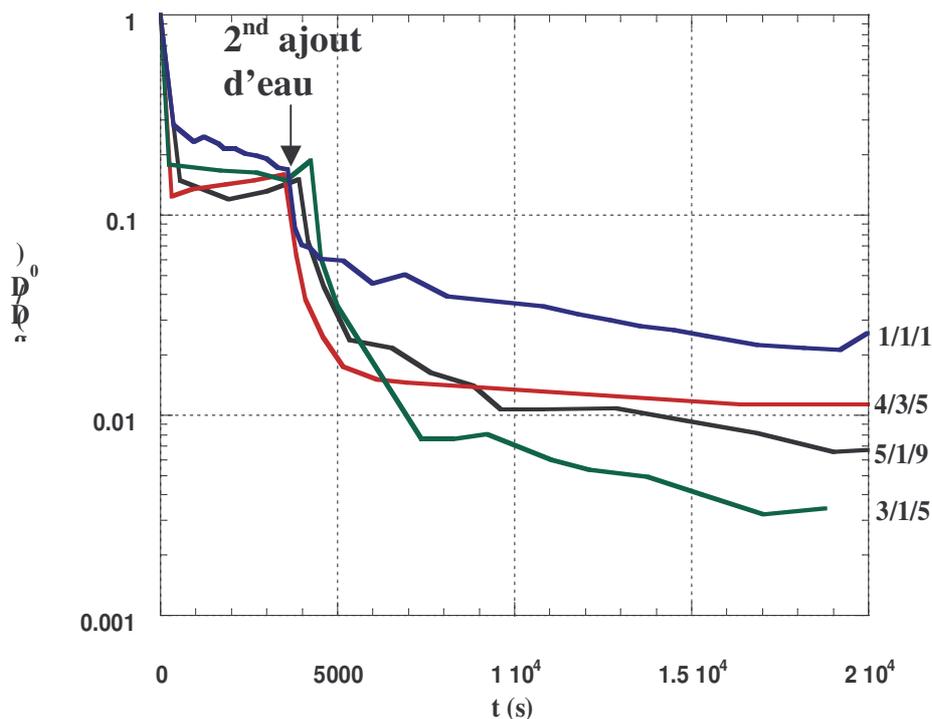


Figure V.7 : Variation relative de D/D_0 en fonction du temps après l'ajout de 0,25 équivalent d'eau (formation du cluster) et après l'ajout de 1 équivalent d'eau.

Après le second ajout d'eau les comportements observés sont semblables à ceux obtenus pour la première méthode d'ajout en une seule étape, même si au final les valeurs de plateau observées sont différentes.

Ceci montre :

-L'existence de fortes similitudes entre les espèces condensées formées par un fort ajout d'eau quelle que soit les conditions initiales (en se basant sur le rayons hydrodynamique, qui peut être relié à la masse moléculaire).

-L'état final est déterminé par les paramètres cinétiques et dépend des conditions expérimentales comme le mode d'ajout de l'eau.

V.3 Conclusions :

Nous avons démontré l'intérêt d'utiliser l'électrochimie pour analyser la polymérisation de gels d'oxides de titane modifiés par des phosphonates. Ces mesures montrent que la condensation a lieu en deux étapes distinctes. La première, très rapide, conduit à la formation d'agrégats ou de clusters (parmis lesquels le cluster oxo-alcoxo phosphonate), et la seconde plus lente pour former le gel final, dans lequel la mobilité des espèce demeure importante.

De plus, l'utilité de l'acide phosphonique comme modificateur chimique de titane dans le procédé sol-gel a été confirmée.

Bibliographie :

- ¹ Alley S.R., Henderson W., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637-639, 216.
- ² Garreau D., Savéant J. M., *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, 35, 309.
- ³ Guerrero G., Mutin P. H., Vioux A., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1268.
- ⁴ Guerrero G., Mehring M., Mutin P. H., Dahan F., Vioux A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1537.
- ⁵ Audebert P., Sallard S., Sadki S., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 1321.
- ⁶ Audebert P., Demaille C., Sanchez C., *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 911.
- ⁷ Day V.W., Epersbacher T.A., Klemperer W.G., Park C.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8469.

Conclusions générales

L'utilisation de sondes électrochimiques dans les sol-gels de silicium est connue depuis plus d'une décennie. Cette thématique a aussi été l'objet d'études pour les sol-gels de zirconium et de titane. Néanmoins, les sondes préalablement utilisées présentaient le défaut de ne pas pouvoir se lier irréversiblement au réseau et/ou de se dégrader au cours de l'expérience, ce qui entraînait une perte très sensible d'informations pour les cinétiques de polymérisation sol-gel.

Notre objectif premier était de concevoir et de synthétiser une molécule suffisamment stable, pouvant se lier de manière irréversible aux polysiloxanes en croissance, et possédant des propriétés électrochimiques, pour pouvoir l'utiliser comme une nouvelle sonde rédox. Ceci a conduit à la synthèse du 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène.

Nous nous sommes attachés à démontrer que la technique électrochimique (ajout du sel de fond et de la sonde) ne modifiait pas l'évolution du système et que les données recueillies n'étaient pas faussées par des phénomènes d'adsorption ou de modification de concentration.

L'utilisation de cette nouvelle sonde électrochimique nous permet un suivi réel de la variation de la diffusion des siloxanes (coefficient moyen de diffusion D) lors de la polymérisation sol-gel, en Nous observant l'évolution du signal électrochimique (voltampérométrie et chronoampérométrie) durant toute la durée de l'expérience.

La voltampérométrie cyclique nous permet de savoir si, dans la fenêtre de potentiel utilisée, le seul signal présent est bien celui de notre sonde (phénomènes de pollution, de dégradation de sonde, adsorption en couches minces...). La chronoampérométrie sert à déterminer facilement et précisément les variations de D .

Cette évolution de D met en évidence les phénomènes de polymérisation dans le sol, permet de déterminer très précisément le temps de gel, et de suivre la densification du gel jusqu'à un avancement conséquent ($D/D_0 \approx 0,01$).

L'analyse plus fine des résultats nous a permis de confirmer l'influence du type de catalyse (acido-basique et aux fluorures) sur les temps de gel et l'organisation des polymères formés dans le sol (ramification, fractalité...).

L'interprétation de l'évolution du signal électrochimique lors de la densification du gel est beaucoup plus difficile, même si une différence très nette existe entre les catalyses basiques et aux fluorures (présence du domaine χ) d'une part et les catalyses acides d'autre part. Afin d'étudier l'évolution de la structure des gel, nous avons utilisé la technique des électrodes modifiées en nous appuyant sur les travaux d'Andrieux, Savéant et Audebert, pour étudier leurs propriétés électrochimiques et tenter d'établir si une correspondance était possible entre la structure des polymères formés dans le sol et l'organisation finale du réseau du gel.

Nous avons confirmé que la sonde était bien incorporée de manière homogène dans le film sans qu'elle subisse de ségrégation. Ensuite, les propriétés électrochimiques de ces gels nous ont permis de connaître l'état d'organisation des xérogels selon leur mode de catalyse (fractal pour les fluorures et isotrope pour les acides) et leur composition chimique. Nous

avons pu relier cette organisation structurale finale à celle des polymères du sol qui en sont à l'origine.

Par cette étude sur les sol-gels de silice nous avons confirmé que notre approche était valable car elle corrobore les modèles existants et les informations obtenues par d'autres méthodes (RMN, RX, diffusion de lumière, viscosité, adsorption gazeuse...).

Dans un second temps nous nous sommes penchés sur les matériaux hybrides obtenus par procédé sol-gel. De très nombreux travaux ont permis de mieux comprendre la formation de ces matériaux hybrides, d'améliorer le contrôle de leurs structures et de leurs propriétés. Mais aucun n'existe encore sur le suivi de la diffusion des différents précurseurs et de leurs dérivés. Notre approche par technique électrochimique nous a donc semblé opportune pour combler ce vide.

Nous avons utilisé la méthode de Yoldas, qui consiste à préhydrolyser des alkylsilanes puis à les faire réagir avec des alcoxydes de métaux de transition pour obtenir un matériau hybride et homogène par procédé sol-gel. Notre choix s'est porté sur le système MeTEOS/M(OPr)₄ (M = Zr ou Ti), le zirconium et le titane étant les deux métaux les plus souvent employés, tant pour des raisons de coût que pour la modification des propriétés de la matrice ormosil que leur présence implique (propriétés chimiques, mécaniques, optiques, catalytiques...).

Ces systèmes multicomposants présentent une évolution bien plus complexe car liée aux différences de propriétés de chacun des constituants (réactivité, stabilité...). Pour bien comprendre l'évolution globale du système il nous est apparu nécessaire de pouvoir suivre l'évolution de chacun des constituants. L'utilisation de différentes sondes (6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène, 6-acétylacétone-hexyl-1-ferrocène, ferrocène) dont chacune apporte des informations complémentaires, nous a permis de comprendre la structure du gel à sa formation et comment ce gel évolue par la suite.

L'influence de la nature du métal de transition a été clairement mise en évidence dans l'évolution globale du système Si/M. Ceci concorde avec les études précédentes, de même que la dépendance de l'évolution globale de ce genre de systèmes multicomposants vis-à-vis de la stabilité de la liaison Si-O-M.

Un nouveau type de matériaux hybrides a été récemment développé, il s'agit du système titane-phosphonate. Ce nouveau matériau permet de former une matrice d'oxyde de titane liée de manière covalente à des groupements organiques. La liaison Ti-P présentant l'avantage d'être bien plus stable que les liaisons Si-O-M ou C-O-M conventionnellement utilisées.

En collaboration avec l'équipe d'Andrée Vioux (Université Montpellier II) nous avons procédé à l'étude cinétique de formation de ce matériau pour différents ratios entre le titane, le phosphonate, l'eau et selon différents modes d'ajout d'eau (en une ou deux fois).

Nous avons confirmé l'influence des différents paramètres, notamment l'effet de modificateur de l'acide phénylphosphonique sur le titane, semblable à celui de l'acétylacétone. Nous avons aussi mis en évidence que le système formait en premier lieu un cluster avant de polymériser plus lentement, le gel obtenu ayant surtout une structure particulière.

Cette méthode électrochimique a donc prouvé son utilité. Les perspectives intéressantes seraient d'étudier des systèmes hybrides plus complexes (mélange DEDMS/MTEOS/M), l'influence de nouveaux métaux de transition ou des matériaux mésoporeux qui sont aussi un domaine en pleine expansion, notamment du point de vue du contrôle de l'architecture des matériaux.

Annexes

**Article publié dans le
J. Phys. Chem. B**

Electrochemical Investigation on the Polycondensation Kinetics of Silicon Alkoxides by Functionalization of the Silica Network by Redox Species

P. Audebert,* S. Sallard, and S. Sadki

Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 61 Av. du P^t Wilson, 94235 CACHAN, Cedex France

Received: August 12, 2002; In Final Form: October 7, 2002

The sol–gel polycondensation of tetramethoxysilane has been followed for the first time by functionalization of the oligomeric silane species with a redox active ferrocene. Recording the decrease of the average diffusion coefficient of the mobile species brings information on the sol or gel state, as well as an easy insight of the polycondensation kinetics.

Introduction

In the course of our current investigations on the electrochemical response of sol–gel systems, we have previously shown that in the case of zirconium propoxide sol–gel polycondensation that electrochemistry could be a particularly useful tool to investigate the size and the mobility of the species formed, for example by introducing a small amount of an electroactive compound bearing also the same functional group as the main polycondensation controller.¹ The electroactive species irreversibly bind to the sol–gel colloids in the course of their growing and thus the average mobility of the mobile electroactive species formed in the course of the sol–gel polycondensation reflects their average relative size and mass. Usually the classical Cottrell law is verified, and the average diffusion coefficient that can be extracted from the chronoamperograms is proportional to the hydrodynamic size of the mobile species inside the sols or gels formed during all the polycondensation course (as postulated by the classical Stokes–Einstein law, and we have demonstrated previously¹ that the recorded average current did differ only very little from the average of the currents coming from all the species). It is true that this simple relation may be inappropriate if the polymers are highly concentrated, in which case a more complicated model has to be considered. In certain situations, the fractal dimension of the polymers also has to be taken into consideration.³ However, in sol–gel chemistry, often the polymers are heavily cross-linked and the former analysis is applicable. We present here an analysis of the sol–gel condensation of tetramethoxysilane (TMOS), both in acidic and basic conditions. Although this process has been thoroughly described in the past, in several conditions, the techniques employed on this occasion were often time- and equipment-demanding. Revisiting this test reaction permits us to bring new light on it, as well as to demonstrate the efficiency of the electrochemistry in the field of polycondensation chemistry even more generally. In fact, although the diffusion of small molecules in polymers has been thoroughly investigated, both in classical polymers⁵ and in sol gel polymers,⁶ the use of electrochemical methods to investigate transport in polymeric solutions remains rare,⁷ while monitoring polycondensation reactions is still an unexplored field to the best of our knowledge.

In a first step, we describe the synthesis of the adequately functionalized ferrocene–siloxane. Then we show that the electrochemical data throughout the course of TMOS polycondensation allows us to differentiate the hydrolysis, condensation, and different cross-linking stages in acidic conditions, while in basic conditions, it only shows as expected that all the processes occur concomitantly.⁸ In addition, the application of a simple kinetic model allows us to determine that the polycondensation processes involved, even in acidic conditions, are certainly more complicated than the classical ones usually described in polymer chemistry, as has been suggested before.

Experimental Section

A. Preparation of Probe 1. (a) *Preparation of ω -Alcenylderivatives.* Ferrocenemethanol is a commercial compound, but was prepared from the aldehyde by a standard procedure, to avoid excessive costs of appreciable quantities of this compound. For the preparation of 4-hexenylferrocene, a typical preparation is the following. In a flask under argon, 3 g of ferrocenemethanol (1.36×10^{-2} mol) is dissolved in about 50 cm³ of freshly distilled THF, and with a syringe is added 25 mL of a butyllithium solution (0.6 mol L^{-1} in hexanes, 1 eq), and 5 min later, is added 3 g of tosyl chloride *at once* under efficient stirring. Meanwhile, in a separate flask has been prepared a solution of pentenylmagnesium bromide by a conventional procedure (from 3 g of pentenyl bromide, 1.5 eq), and this Grignard reagent is then added to the former in-situ prepared solution of methylferrocenotosylate; the flask was kept in ice during the addition. After classical extraction, the resulting ω -alcenylderivative is purified on a silica gel column (eluent: hexane).

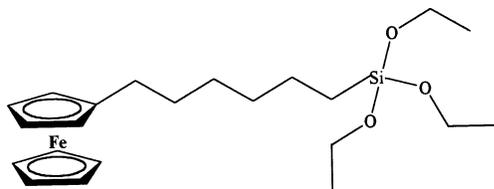
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) for ω -hexenylferrocene: $\delta = 1.22\text{--}1.48$ ppm (m, 2H, Fc(CH₂)₂CH₂), $1.48\text{--}1.60$ ppm (m, 2H, FcCH₂CH₂), 2.09 ppm (dd, $J^2 = 7.0$ Hz, 2H, Fc(CH₂)₃CH₂), 2.34 ppm (t, $J^3 = 7.0$ Hz, 2H, FcCH₂), 4.05–4.15 ppm (m, 9H, Fc), 4.95–5.07 ppm (m, 2H, Fc(CH₂)₄CHCH₂), 5.84 ppm (ddd, $J^{2,3} = 7$ Hz, Fc(CH₂)₄CHCH₂).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 28.98$ ppm, $\delta = 29.54$ ppm, $\delta = 30.68$ ppm, $\delta = 33.77$ ppm, $\delta = 67.18$ ppm, $\delta = 68.22$ ppm, $\delta = 68.63$ ppm, $\delta = 89.55$ ppm, $\delta = 114.47$ ppm, $\delta = 139.07$ ppm.

The preparation of ω -butenylferrocene was identical, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.25\text{--}2.40$ ppm (m; 2H, FcCH₂CH₂),

* Corresponding author.

SCHEME 1



2.40–2.55 ppm (m, 2H, $FcCH_2$), 4.00–4.20 ppm (m, 9H, Fc), 4.95–5.20 ppm (m, 2H, $Fc(CH_2)_2CHCH_2$), 5.80–6.00 ppm (m, 1H, $Fc(CH_2)_2CHCH_2$).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 28.83$ ppm, $\delta = 34.90$ ppm, $\delta = 66.93$ ppm, $\delta = 67.89$ ppm, $\delta = 68.34$ ppm, $\delta = 88.64$ ppm, $\delta = 114.22$ ppm, $\delta = 138.30$ ppm.

(b) *Preparation of 6-Triethoxysilyl-1hexyl-ferrocene (probe 1)*. 6-Hexene-1-ferrocene (4.5 g, 16.8 mmol) and triethoxysilane (6 mL; 31 mmol) are dissolved in freshly distilled toluene (20 mL) under argon and Sclenck conditions. Divinyltetramethylsiloxaneplatine (ABCRC) dissolved in xylene (74 mL, 110 μ mol) is added. The solution is then refluxed for 14 h (110 °C).

The crude product is purified by chromatography on a silica gel column after evaporation of the toluene (eluant: dichloromethane). A quantity of 3.5 g of **1** is obtained (48% yield) (Scheme 1).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) for 6-triethoxysilyl-1hexyl-ferrocene: $\delta = 0.62$ – 0.68 ppm (m, 1H, $CH_2CH_2Si(OEt)_3$), 1.24 ppm (t, 9H, $J^3 = 7$ Hz, $Si(OCH_2CH_3)_3$), 1.30–1.55 ppm (m, 8H, $FcCH_2(CH_2)_4CH_2$), 2.31–2.35 ppm (m, 2H, $FcCH_2(CH_2)_5$); 3.83 ppm (q, 6H, $J^3 = 7$ Hz, $Si(OCH_2CH_3)_3$); 4.03–4.10 ppm (9H, m, Fc).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10.52$ ppm, $\delta = 18.41$ ppm, $\delta = 22.84$ ppm, $\delta = 29.35$ ppm, $\delta = 29.68$ ppm, $\delta = 31.09$ ppm, $\delta = 33.12$ ppm, $\delta = 58.39$ ppm, $\delta = 67.05$ ppm, $\delta = 68.13$ ppm, $\delta = 68.52$ ppm, $\delta = 89.63$ ppm.

One should insist that great care has been taken to check the purity of probe **1**, since any trace of another ferrocene was likely to make insignificant the electrochemical study. We believe that the best way was to check that highly concentrated spots of the probe on TLC did not let the slightest trace of another orange spot (that turned green on oxidation) appear. This way is much more sensitive than elementary analysis, which often, in addition, is less precise in the case of siloxanes. In addition, no partial hydrolysis of the compound was observed on the column, which would have led to a loss at the purification stage. No SiOH group was observed on the 1H NMR spectra, and ^{29}Si NMR performed once showed the presence of only T_0 (non hydrolyzed) units. Lastly, one should take note that the choice and the purity of the platinate catalyst is crucial, because the use of other catalysts (from another company) resulted in only hydrogenation of the alcene, instead of silylation.

Electrochemical Apparatus and Gel Preparation. The electrochemical study of the sol gel polycondensation was performed using a fast homemade potentiostat,⁹ equipped with an ohmic drop compensation system, and connected to a Tacussel pilot and a Nicolet digital oscilloscope, with a 1 mm diameter platinum electrode. Probe **1** was further used for the study of the probing of TMOS polycondensation. The following protocol was adopted: TMOS (1 mL) and tetrabutylammonium hexafluorophosphate (126 mg) are dissolved in 4 mL of acetonitrile to obtain a 0.06 mol L^{-1} electrolyte concentration. The ferrocenic probe **1** (or ferrocene in the case of the free probe) is then added (30 mg of **1** or 9.3 mg of ferrocene) to reach a 1.4×10^{-2} mol L^{-1} concentration in probe, and 10^{-2} mol L^{-1} concentration in ferrocene. A cyclic voltammetry and

a chronoamperometry are performed at this stage, so as to obtain the diffusion coefficient D° of the probe, as well as to check the electrochemical response. A solution of 0.2 mg of potassium fluoride KF (3.4 μ mol) in 0.5 mL of distilled water is then added in the case of fluoride-catalyzed polycondensation, a solution of 0.42 mg of (dimethylamino)pyridine (DMAP) (3.4 μ mol) in 0.5 mL of distilled water is then added, in the case of a base-catalyzed polycondensation or 0.5 mL of pH 3.45 water (HCl-acidified) in the case of an acid-catalyzed polycondensation. A cyclic voltammetry and a chronoamperometry are then registered every 2 min at the beginning and with more spaced time after, to check the evolution of the electrochemical response (hence the D value) of the systems. The experiments were made at the laboratory temperature, which is controlled at 20 °C. We have measured in a separate set of experiments the temperature evolution, which is the following: The water addition is slightly endothermic (3–4 °C, probably linked to the acetonitrile–water mixing enthalpy), and then there is a slow rise, both due to the weak exothermicity of the sol–gel reaction, and to the equilibration at the room temperature. It takes about 10 min, and is almost independent of the catalyst. Therefore, in the first approximation, at such dilution conditions, the polycondensation can be considered as athermic. Both experiments have been repeated several times, and also checked against a sol–gel preparation similar, but electroinactive (without probe added), which showed that neither the probe nor the electrolyte salt influenced drastically the gel behavior.

Results and Discussion

To functionalize the silicon alkoxides, the following ferrocenic probe **1** was prepared, according to Scheme 2.

It should be noted that the reactive benzylic tosylate was not isolated and was processed through a “one pot” reaction. The overall yield of the probe was 20–25%, which is satisfactory with regards to its further use, even on a scale of several grams.

The results of the electrochemical study are plotted as the variation of the D/D° ratio, since: (1) We are looking at the relative average variation of the grafted ferrocenic probes diffusion coefficient through the reaction course (the pertinence of the analysis in terms of average D has been previously demonstrated in ref 1b, and (2) this allows one to get rid of the experimental error introduced, for example, by the electrode area. The chronoamperograms are given as the classical Cottrell plots,¹⁰ where a straight line is obtained plotting the current i against $t^{1/2}$, the slope being directly related to D , as detailed in a previous paper^{1b}. We have also calculated the real D° values obtained for both probes used in the sol before the polymerization, although it should be kept in mind that the values are obtained with a 20% precision, given the uncertainty on the electrode surface. $D^\circ = 1.7 \times 10^{-5}$ cm²/s for **1**, and 3.7×10^{-5} cm²/s for ferrocene; these values are in reasonable accordance with the relative diameter of the two molecules, assuming that the classical Stokes–Einstein law is followed. The cyclic voltammograms are also registered in the course of the polymerization, and a typical feature is as in Figure 1, which shows that the currents drastically diminish along the course of the sol–gel polycondensation. This shows that all functionalized probes attach themselves to the growing polymers, as it had been previously shown in the case of optically active probes.¹¹ Therefore the analysis in terms of diffusion coefficient analysis is pertinent in our case.

Along the whole course of the polymerization reaction, (which in the case of acid gels lasts over more than 1 day) one can notice that small potential shifts may occur up to several tenths

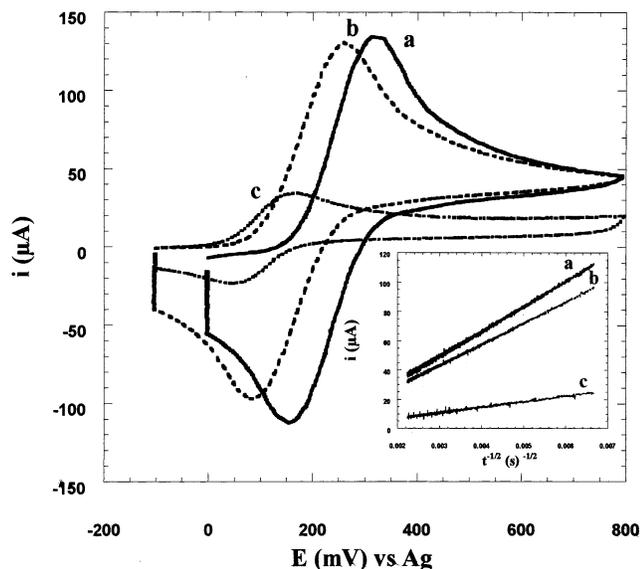
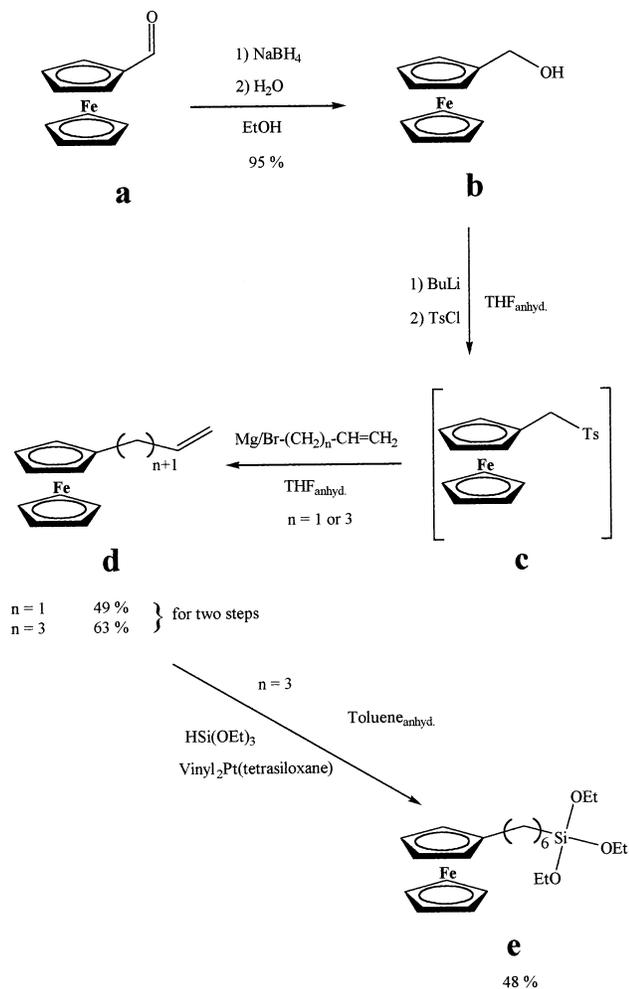


Figure 1. Cyclic voltammetry ($v = 5$ V/s) and Cottrell plots obtained by chronoamperometry during the polycondensation kinetics of silicon alkoxides by acidic catalysis (HCl pH = 3.45). Features represent the evolution of the diffusion coefficient at (a) $t = 1$ min 55 s, (b) $t = 21$ h (which corresponds to gel time), (c) t over 8 days (room temperature, 20 °C). TMOS concentration was 1 mL in 4 mL of acetonitrile.

SCHEME 2



of mVs (as in Figure 1). This is probably due to a shift of the quasi-reference electrode, which is a silver wire, and whose potential may be subjected to variations on a long time scale,

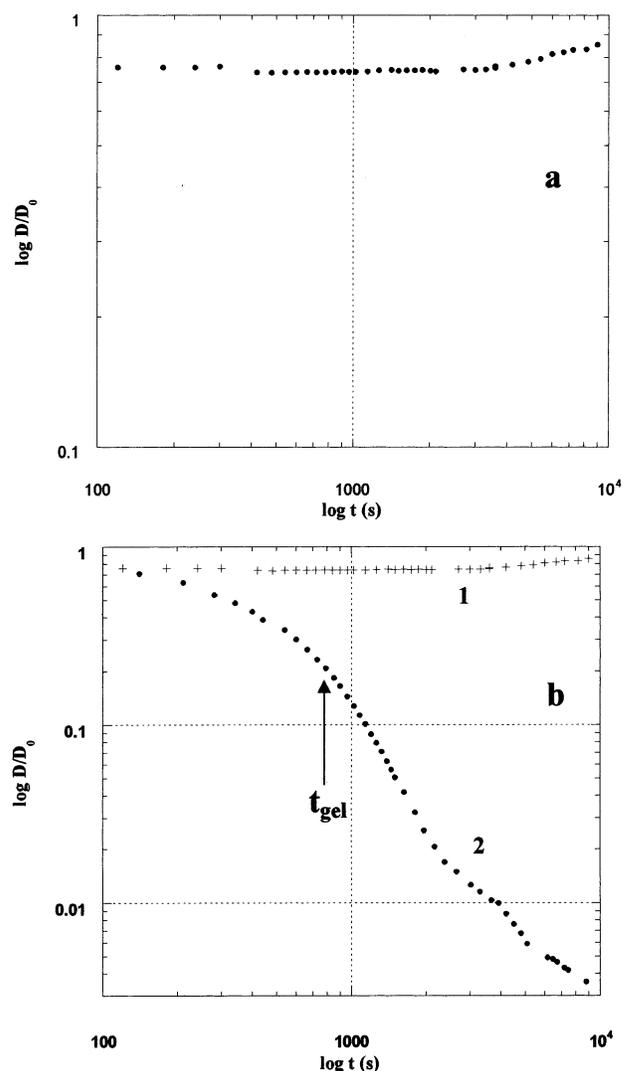


Figure 2. Representation of the relative D/D° variation with time for a base-catalyzed gel, with experimental conditions as follows: potassium fluoride (KF) (1/2000 vs TMOS) at room temperature. TMOS concentration was 1 mL in 4 mL of acetonitrile. (a) Free ferrocene at 10^{-2} M; (b) both free ferrocene at 10^{-2} M (symbols +, curve 1), and probe 1 at 1.4×10^{-2} M (symbols •, curve 2). Curve 1 comes from the same data as Figure 1a, but is represented on a different scale in order to allow straightforward comparison with the behavior of the functionalized probe.

according to the slow evolution of its surface state. However, the jump potential for the chronoamperometry experiments has been chosen positive enough to get rid of possible problems linked to this situation. Also the peak separation in the gel state may be due to slower charge transfer occurring with ferrocenes taken inside large polymers; however, this has extremely little influence on the chronoamperometry currents and does not perturbate the analysis of the data.^{1b}

Base-Catalyzed Sols and Gels. The results for a base-catalyzed polycondensation are represented in Figure 1, which shows that a drastic evolution of both the cyclic voltammograms and the Cottrell plots takes place as the condensation goes on.

Figure 2 shows the dependence of the reduced diffusion coefficient D/D° , in the case of fluoride gels. It is clear that the polycondensation occurs on a long time scale, which extends beyond after the gel time, and which in addition shows a discontinuity at the gel point. The linearity of the middle part of the graphs on a log-log scale is quite discernible, and both

graphs clearly feature three domains; the first domain is found during the sol state (liquid), the second begins after gelation, and the third domain starts after some aging of the gel.

In addition, Figure 2 displays, for comparative purposes, the behavior of free ferrocene in exactly the same conditions. First of all, it is clear from Figure 2a that only minor changes occur, even noticeably after the gel point (as we and other groups previously pointed out and studied).^{1,12} This shows as expected that, in comparison to the changes related to the attachment of the functionalized probe, the very minor changes in the microviscosity of the liquid phase (sol, or included solution in the case of the gels) plays no measurable role, as already verified in a related work.^{1b}

Sol Behavior. In the sol, no hindered diffusion exists, nor does concentration depletion of the electroactive species occur. Therefore the Stokes–Einstein law for the diffusion of the relatively rigid sol–gel polymers applies. We have then: $D \sim R^{-1}$, with R representing the mean hydrodynamic radius of the polymer chains (radius of gyration), which varies with time. We shall not forget that such rigid objects are made by either diffusion-limited aggregation or reaction-limited aggregation, and therefore are fractal. It is interesting to compare the theoretical prediction for the variation of the average D value with time, in the case of the two previously cited situations. The diffusion-limited approach models the more generally accepted forecasts that the objects formed have their fractal dimension df equal to 1.78 or 1.98 (3), and a size variation equal to $R \sim t^{(1/df-1)}$ (for a 3-dimensional space). The variation of D would come straightforward $D \sim t^{-(1/df-1)}$. Therefore, the D exponent variation should be 1.23 or 1.02, according to the most satisfying model.^{3,13} This is clearly not the case, since a slope of -0.65 ± 0.10 is observed. The reaction-limited models take into consideration the time necessary for two objects to react and aggregate together (which is obviously clearly related to polycondensation kinetics). According to Kolb and Jullien,¹⁴ the mean mass (or size) of the objects formed should vary with time according to $M \sim t^\alpha$, with α being a coefficient varying continuously between 1.45 and 4.20. In fractal objects, the relation between the mass (size) and radius is $R \sim M^{1/df}$ with the dimension df varying between 2.0 and 2.1 according to most models. (One should also remark that a very simple approach based on the classical Kirkwood's model gives basically the same result, since it forecasts a $R \sim M^{1/2}$ dependence;¹⁵ in this case the fractal approach and the classical polymer approach give the same result for a reasonable $d_f = 2$ fractal dimension. However, the high cross-linking degree of the polymers would lead to favoring the fractal approach in the case of base-catalyzed gels.) We arrive then at $D \sim t^{-\alpha/df}$. The case where α is equal to 1.45 is considered closer to the diffusion-limited process, while the limit of 4.20 is attained for very long reaction times (and is also associated in the model with a longer and longer induction period). According to our results, the base-catalyzed gels behave in accordance with a fast reaction limited process, since $1.45/2 = 0.725$, which is quite close to our 0.65 experimental value for the $\ln(D) - \ln(t)$ slope on Figure 2. Additional confirmation of this analysis comes also from the fact that there is practically no induction period, in which case the exponent of 1.45 is expected.

One should notice that this is more obvious for the fluoride catalysis, while the DMAP catalysis (Figure 3) shows a slightly less linear behavior. This occurs possibly because in this case the hydrolysis rate needs to be taken into greater consideration in the overall polycondensation kinetics. However, if we consider the tangency to the part of the curve before the gel

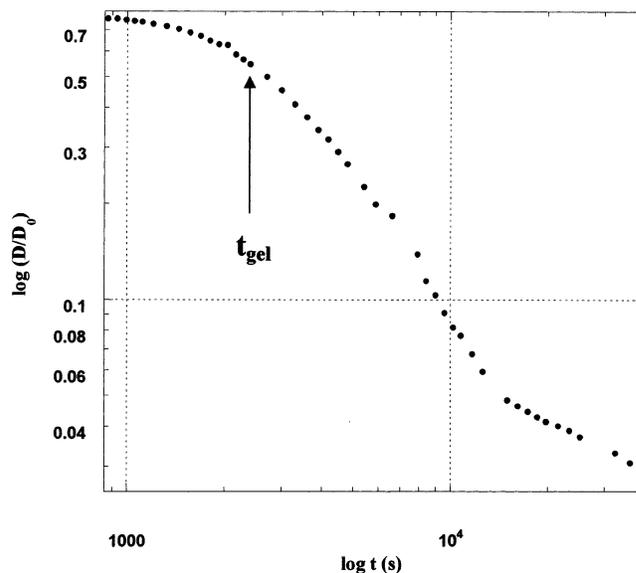


Figure 3. Same feature as Figure 2b, curve 2, for a DMAP-catalyzed gel (DMAP 1/2000 vs TMOS).

point, where the hydrolysis may be expected to be completely finished, a similar value is found.

It should be also pointed out that, given the average size of the oligomers and polymers formed in the sols, it is very unlikely that some redox probes became unable to transfer electrons, due to the average diameter of the condensed species which is, at the gel point, no more than about 10 times that of the monomeric probe itself. This may perhaps change later, especially in the aged gels.

Gels Behavior. After the gel point, a much sharper decrease is noticed; however, it is very likely that after the infinite network has formed, there are more and more immobile redox species which no longer contribute to the electrochemical signal, and therefore the decrease in the currents should be attributed not only to the decrease of D , but also to a concentration depletion of the electroactive moieties in solution. Further experiments on ultramicroelectrodes are in preparation which should help to clear up this point.

Acid-Catalyzed Sols and Gels. In the case of acidic catalysis, the electrochemical response of the functionalized gels is quite different. Two well-defined stages clearly appear, as can be seen in Figure 4, with less defined intermediate stages.

During a first short period, D decreases very slowly, and then slowly again up to the gel point which takes place at a stage where the diffusion processes in the sol are still quite fast. Then in the gel state, the D drop accentuates and becomes very fast in the last aging step of the gel.

Sol Behavior. In the first induction period, which probably corresponds to a phase where the hydrolysis of TMOS is still important, a condensation phase is observable where D slowly drops, the $\ln(D)/\ln(t)$ slope being approximately -0.15 . No aggregation model could account for such a variation, but on the other hand it is known that in acidic catalyzed polycondensation, essentially linear polymers are formed in a first stage,^{4a,c} after the hydrolysis is complete. The cross-linking processes have been shown to occur in advanced stages of the synthesis. We can then attempt to describe the sol state polymerization by a classical polycondensation model.

On the basis of the Stokes–Einstein law in the sol state, one would again expect $D \propto R^{-1}$, R being the chain radius. Again, for a polymer chain in solution in a good solvent, we have $R \propto n^{(1/2)}$,¹⁵ where n represents the number of monomer units, which

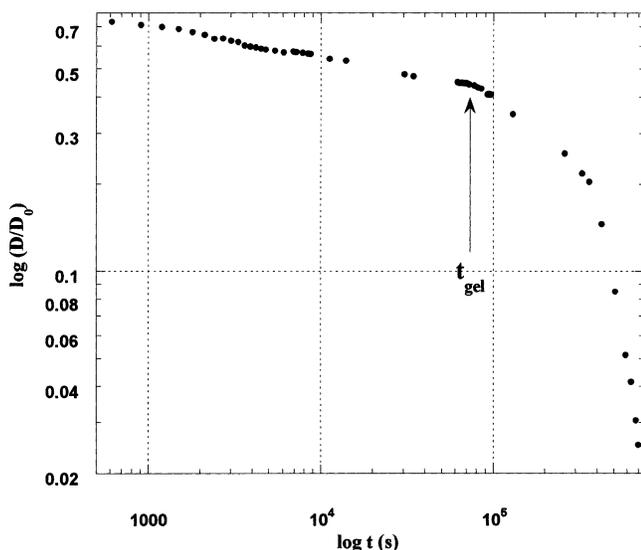


Figure 4. Same feature as Figure 2, for an acid-catalyzed gel. Same experimental conditions as Figure 1 (HCl, pH = 3.45).

therefore means $D \propto n^{-(1/2)}$. We can apply the classical result for a classical bifunctional polycondensation process, $n \propto t^{(1/2)}$ (at high n values)¹⁶ and so the expected dependence would be $D \propto t^{(1/4)}$. Given the very low dependence $D \propto t^{(0.15)}$ for $\ln(D)$ that we observed, it is likely that the polymer chains are much more folded, and therefore that a $R \propto n^{(1/3)}$ is much more likely, showing that even in this case the chain solvation is low. However, it is also possible that the cross-linking process, although not important, may affect the polycondensation kinetics by slowing down the increase of the molecular weight.

Behavior in the Gels. As in the case of the base-catalyzed gels, it is sure that the electrochemical response is quite sensitive to the gelification, since the D curve displays a marked discontinuity. More striking is the fact that the D dependence drops very sharply during the aging stage of the gel. This phenomenon is much steeper than in the base catalysis, and therefore it is likely that restricted diffusion should occur after the gelification, in addition to the concentration depletion.

Conclusion

We have shown for the first time that siloxane functionalized ferrocenic probes were able to bind irreversibly to a polysiloxane network during the polycondensation course. The electrochemical response of the functionalized ferrocene is therefore indicative of the motion dynamics of the polymers formed in the course of the reaction, and is in addition very sensitive to the gelification. More detailed analysis of the average diffusion

coefficient of the oligomers and polymers formed throughout the polycondensation course in the sol allows us to propose an aggregation process for the base-catalyzed reaction, although in the case of the acid-catalyzed reaction a classical polycondensation mechanism gives a better account of the polymerization process. However, the change of regime observed in the gel is harder to interpret, and the sharper drop of the experimentally observed diffusion coefficient could also be attributed to a concentration depletion due to immobilization of a part of the redox probes. Further work is in progress to refine the first results with the help of ultramicroelectrodes data, as well as to investigate the polycondensation of hybrid gels.

References and Notes

- (1) (a) Audebert, P.; Hapiot, P.; Sanchez, C.; Griesmar, P. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 12. (b) Audebert, P.; Cattet, H.; Sanchez, C.; Hapiot, P. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1193.
- (2) (a) Teraoka, I. In *Polymer Solutions*; J. Wiley: New York, 2002; p 63. (b) de Gennes, P. G. In *Scaling Concepts in Polymers Physics*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
- (3) Meakin, P. In *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*; Avnir, D., Ed.; J. Wiley and Sons, New York, 1989; pp 186–228.
- (4) (a) Devreux, F.; Boilot, J. P.; Chaput, F. *Phys. Rev. A* **1990**, *41*, 6901. (b) Assink, R. A.; Kay, B. D. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1991**, *21*, 491. (c) Yang, H.; Ding, Z.; Xu, X. *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *112*, 449. (d) Brunet, F.; Cabane, B. *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *163*, 211. (e) Fyfe, C. A.; Aroca, P. P. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1800.
- (5) (a) Long, J. W.; Velasquez, C. S.; Murray, R. W. *J. Phys. Chem.* **1995**, *100*, 5492. (b) Pyati, R.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1743. (c) Velasquez, C. S.; Hutchinson, J. E.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7896.
- (6) (a) Taussig, J. S.; Zambrano, P. J.; Wang, H.; Collinson, M. M. *Langmuir* **1999**, *15*, 662. (b) Taussig, J. S.; Martin, S. A.; Collinson, M. M. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2594. (c) Audebert, P.; Griesmar, P.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 699.
- (7) Williams, M. E.; Masui, H.; Long, J. W.; Malik, J.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1997.
- (8) Wright, J. D.; Sommerdijk, A. J. M. In *Sol–Gel Materials and Applications*; Gordon and Breach Science Publishers: Langhorne, PA, 2001; p 20.
- (9) Garreau, D.; Saveant, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **1972**, *35*, 309.
- (10) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. In *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, 2nd ed.; J. Wiley: New York, 2001; pp 162–163.
- (11) (a) Sanchez, C.; Lebeau, B.; Maquet, J.; Toussaere, E.; Hierle, R.; Zyss, J. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1855; (b) Lebeau, B.; Sanchez, C.; Brasselet, S.; Zyss, J. *Chem. Mater.* **1999**, *9*, 1012.
- (12) (a) Collinson, M. M.; Zambrano, P. J.; Wang, H.; Taussig, J. S. *Langmuir* **1999**, *15*, 662; (b) Howells, A. R.; Zambrano, P. J.; Collinson, M. M. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5075.
- (13) Deutsch, J. M.; Meakin, P. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 2093.
- (14) (a) Jullien, R.; Kolb, M. *J. Phys. A* **1984**, *17*, L639; (b) Kolb, M.; Jullien, R. *J. Phys. Lett.* **1984**, *45*, L977.
- (15) (a) Sperling, L. H. In *Introduction to Physical Polymer Science*; J. Wiley: New York, 2001. (b) Sun, S. F. *Physical Chemistry of Macromolecules*; J. Wiley: New York, 1994; pp 137–139.
- (16) Mercier, J. P.; Marechal, E. In *Chimie des Polymères*; Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, EPFL Lausanne, 1993.

**Article sous presse dans
Talanta**

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF THE SOL-GEL SYNTHESIS OF PHOSPHONATE-MODIFIED TITANIA THROUGH THE DIFFUSION OF A REDOX PROBE

S. Sadki^a, S. Sallard^a, O. Oms^b, P. H. Mutin^b, D. Leclercq^b, A. Vioux^b, and P. Audebert^a

^a*Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires, UMR CNRS 8531, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 61 Avenue du Président Wilson 94230 Cachan, France.*

^b*Chimie Moléculaire et Organisation du Solide, UMR 5637, cc 007, Université Montpellier 2, Place E. Bataillon, F34095 Montpellier Cedex 5 France.*

Abstract: Titanium oxide/phenylphosphonate hybrids were prepared by a two-step sol-gel processing, in the presence of ferrocenylphosphonic acid as an electrochemical probe. We showed that as expected the diffusion of the redox species was related to the kinetics of the sol-gel polymerization. The probable passage through cluster $Ti_4O(O^iPr)_8(PhPO_3)_3$ has been confirmed by the electrochemical response under partial hydrolysis conditions.

Introduction

During the last two decades, the development of organic- inorganic hybrid materials has been associated with the evolution of sol-gel process (1-3, 7). Furthermore, a wide class of hybrids involves the covalent bonding of the organic and the inorganic components through the use of coupling molecules (5,6). The potentialities of phosphonate and phosphinate groups have been recently demonstrated in the coupling of organic components to metal oxides (4-6, 8-10). Actually, M-O-P and P-C bonds are quite stable towards hydrolysis and a wide range of functional phosphonate compounds is available.

Recently metal oxide/phosphonate hybrids have been prepared by a two-step sol-gel process (scheme 1), involving first the formation of M-O-P bonds by nonhydrolytic condensation of a metal alkoxide with a phosphonic acid and then the formation of the M-O-M bonds of the metal oxide network by hydrolysis/condensation of the remaining alkoxide groups.

Scheme 1

The composition, the homogeneity, and the structure of the hybrid xerogels were previously investigated. Spectroscopic techniques, especially ^{31}P and ^{17}O MAS NMR ones, gave information on the mode of bonding of phosphonate units (10, 11). The intermediate sols were also studied by ^{31}P solution NMR to gain some insight into the condensation reactions involved in the first step of the sol-gel process (10). Although NMR is a powerful technique, it lacks the possibility to investigate most kinetics, because the acquisition of spectra is usually relatively slow. Conversely, it was shown that electrochemistry could bring valuable information on sol-gel system, through interpretation of the measurement of the transport of electroactive molecules in the medium (12-15). The technique used, chronoamperometry, is a relatively fast technique, which allows to register one curve in less than a second. Both freely diffusing or on the contrary bound electroactive species can be used, although it is obvious that the species bound to the gel skeleton bring forth the most interesting information, since their diffusion is closely related to the oxopolymer motion dynamics, while free probes reflect only the interstitial solution microviscosity and therefore give only indirect information.

In the present work we used ferrocenylphosphonic acid (FPA) (scheme 2) as a probe to monitor the formation of $TiO_2/PhPO_3$ gels from titanium tetraisopropoxide and phenylphosphonic acid (PPA) precursors.

Scheme 2

The diffusion of this probe, which should be tightly bound to the gel species, was investigated for different H₂O/Ti and P/Ti ratios.

EXPERIMENTAL

Chemicals. Ti(OⁱPr)₄ (97%) was purchased from Aldrich and distilled prior to use. PhPO(OH)₂ (98%, Aldrich) was recrystallized from acetonitrile. Dimethylsulfoxide (DMSO) was distilled over CaH₂, dichloromethane was distilled over P₂O₅. Water was obtained from a milipore-miliQ system. All manipulations were carried out under an inert atmosphere. Ferrocenylphosphonic acid (FPA) was prepared by the method of Henderson (16). Tetrabutylammonium perchlorate (TEAP) was purchased from Aldrich.

Preparation of the gels. Titanium oxide/phenylphosphonate hybrids with different Ti/P ratios were prepared from Ti(OⁱPr)₄ and phenylphosphonic acid (PPA) precursors in two steps (Table 1). The concentration in the electroactive species, ferrocenylphosphonic acid (FPA), was about 5 10⁻³ M. In the first step, Ti(OⁱPr)₄ was added under stirring to a solution of PPA and FPA in DMSO, and 0.1 M tetrabutyl ammonium perchlorate as supporting electrolyte salt leading to clear solutions. In all cases the concentration of the metal alkoxide was 0.8 mol.L⁻¹. It was checked that the electrolyte salt did not influence the sol-gel polymerization by controlling that the other parameters of the system remained constant, especially the gelling time. After stirring for 2 hours at room temperature, the stoichiometric amount of water, previously diluted in DMSO so as to avoid local overconcentrations, was added at once or in two portions (25% first, then the remaining 75%) according to the series of experiments, leading to the formation of gels (Table 1). All experiments were carried out under argon atmosphere.

Table 1 : Preparation of the hybrid gels from Ti(OⁱPr)₄ and phenylphosphonic acid (PPA)

Electrochemical measurements.

The electrochemical study of the polymer sols and gels was performed using a fast home made potentiostat (17) equipped with an ohmic drop compensation system, and connected to a Tacussel pilot and a Nicolet digital oscilloscope, with a 1 mm diameter platinum electrode. Pseudo reference was a silver wire.

RESULTS AND DISCUSSION**Ti(OⁱPr)₄ / PPA sol-gel diagram.**

The reaction of Ti(OⁱPr)₄ with PhPO(OH)₂ (PPA) in DMSO (step 1) resulted in clear solutions whatever the Ti/P ratio. The solutions obtained for Ti/P = 3 were previously studied by ³¹P NMR spectroscopy (10). When water (0.2 eq) was added the ³¹P NMR spectrum showed a major resonance at 6.8 ppm. This resonance could be attributed to a molecular titanium oxo-alkoxo phosphonate. This compound could be crystallized from a DMSO solution and single-crystal X-ray diffraction led to the formula Ti₄O(OⁱPr)₈(PhPO₃)₃.DMSO and to the structure displayed in scheme 3 (9).

Scheme 3

The phase diagram (scheme 4) of the PPA-TiOⁱPr₄ system shows in addition that gels are obtained in a wide domain and that the amount of phosphonic acid employed can be relatively small.

In this work our aim was to test the ability of electrochemical techniques in following the entire course of the sol-gel polymerization, and in evidencing the formation of Ti₄O(OⁱPr)₈(PhPO₃)₃.DMSO cluster as a key step of the process whatever the P/Ti ratio.

Electrochemical results

TiO₂/PPA gel samples with different Ti/P ratios x were prepared, using a stoichiometric amount of water (Ti/P/H₂O = $x/1/2x-1$):



Two series of experiments have been performed. In the first series the stoichiometric amount of water was added in one portion, whereas in the second series the water was added in two portions: the fourth of the stoichiometric amount first, then the other three fourths after one hour.

In addition, one experiment was performed with the stoichiometry corresponding to the formation of the cluster (Ti/P/H₂O = 1.33/1/0.33):



In all cases very well defined voltammograms and chronoamperograms were obtained, as exemplified on figure 1 and 2 which show the evolution of the electrochemical responses of the FPA redox probe in the gels in two selected cases. The currents decrease steadily with the sol-gel polymerization time. This decrease has been ascribed to the decrease of the diffusion coefficient of the functionalized species in the sols and the gels (15). Then we determined more precisely the relative variation of the diffusion coefficient with different concentrations of reactants (listed in table 1), adding the stoichiometric amount of water either in one step or in two steps as mentioned above.

One-step addition of the stoichiometric amount of water

The top curve in figure 3a, corresponding to the cluster stoichiometry, is typical. Indeed, a stable stage is quickly reached ($D = 0.2 D^\circ$) which corresponds to an hydrodynamic diameter of 5 times the one of the molecular ferrocenic probe, on the basis of the classical Stokes-Einstein law $D = kT/(6\pi\eta d)$, which should be followed with objects like clusters. This is consistent with the formation of a stable, soluble, cluster with a relatively low molecular weight, and thus corroborates the previous studies on this system (10) that showed the major formation of Ti₄O(OⁱPr)₈(PhPO₃)₃.DMSO.

When the stoichiometric amount of water is added in one step the gelation visually takes place in a few seconds. However all curves (Figure 3a) present two well defined stages: first, a very sharp drop, up to a given stage, characterized by its diffusion coefficient, and then a much slower decrease in the diffusion coefficient, which reaches a final plateau stage. Thus, a very fast condensation occurs initially, leading to intermediate species with hydrodynamic diameters that appear to depend upon the Ti/P ratio: the lower the Ti/P ratio ($x = 1$ or 1.33) the smaller the intermediate species, which may be ascribed to the lower reactivity towards hydrolysis of the titanium alkoxide species modified by phosphonic acid. The same effect of chemical modifying has already been reported in the case of Zr(OⁱPr)₄/acetylacetonone systems

(13). It should be however remarked that the curves recorded for $x = 3$ and 5 are almost similar, showing that at low PPA content a similar highly condensed state is quickly reached. The second stage of the condensation, corresponding to the aging of the gel, is slower and the kinetics are very similar in all cases, which is in accordance with a lower reactivity of the intermediate species whatever the remaining water content at this stage. Even after more than 4 hours the diffusion coefficient remains high, which shows that the mobility of the species bound to the redox probe is still high. This suggests the incomplete condensation of the titanium species and the formation of a particulate gel rather than a polymeric gel. In addition, again the final state appears to depend mostly upon the Ti/P ratio, suggesting the limiting influence of phosphonic acid on the particle size. However, despite the presence of phosphonic acid, the overall polycondensation process is very fast, especially as compared with the kinetics of polycondensation of silicon alkoxides (15).

Two-step addition of the stoichiometric amount of water

When the water was added in two separate steps, a quite different behavior was observed. With only a quarter of the water stoichiometry, sols were obtained. The redox probe evidences a partially condensed state which is quite similar to the previously observed cluster state (Fig.3b). This behavior is consistent with the formation of titanium oxo-alkoxo phosphonate clusters, labeled by the redox probe, along with titanium oxo-alkoxide clusters, the formation of which has been reported in the presence of a sub-stoichiometric amount of water (18). These species (as a matter of fact $[\text{Ti}_7\text{O}_4](\text{O}^i\text{Pr})_{20}$) would formally result from the reaction of 0.25 H_2O on $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ should not have hydrodynamic radii very different from the oxo-alkoxo phosphonate cluster $\text{Ti}_4\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{PhPO}_3)_3 \cdot \text{DMSO}$, thus not modifying its diffusion conditions. This state appears quite stable, until further water addition is performed, which resumes the polymerization. Then a behavior reminiscent of that observed above takes place, however leading to different final plateaus. This shows that 1) strong similarities exist between the condensed species formed at low water amount whatever the initial composition, at least on the basis of the hydrodynamic radius, which should be correlated to the molecular mass, 2) that the final state is determined by kinetic parameters and depends on the experimental conditions such as the mode of adding water.

Conclusions

Electrochemical measurements have proved powerful to analyze the polymerization of phosphonate-modified titanium oxide gels. These measurements show that condensation occurs in two distinguishable stages, the first very fast leading to aggregates or clusters (among which the ubiquitous oxo-alkoxo phosphonate cluster), and the second much slower leading to the final gels, into which the mobility of the species remains important. Moreover the critical influence of the phosphonic acid as a chemical modifier in the sol-gel process has been confirmed.

References

- (1) Judeinstein, P.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511-525.
- (2) C. Sanchez and F. Ribot, *New J. Chem.*, **1994**, *18* 1007.
- (3) Clearfield, A. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Karlin, K. D. Ed.; Wiley: New York, 1998, Vol. 47, pp 371-510.

- (4) Mutin, P. H.; Delenne, C.; Medoukali, D.; Corriu, R.; Vioux, A. In *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*; Laine, R. M., Sanchez, C., Brinker, C. J. and Giannelis, E. Ed.; Materials Research Society: Warrendale, PA, 1998; Vol. 519, pp 345-350.
- (5) Krueger, J.; Bach, U.; Plass, R.; Cevey, L.; Piccirelli, M.; Grätzel, M., *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 2085.
- (6) Bach, U.; Lupo, D, Comte, P.; Moser, J.E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J., Spreitzer, H.; Grätzel, M., *Nature*, 1998, 395, 583.
- (7) Vioux, A. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2292-2299.
- (8) Medoukali, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2553-2557.
- (9) Guerrero, G.; Mehring, M.; Mutin, P. H.; Dahan, F.; Vioux, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1537-1538.
- (10) G. Guerrero, P. H. Mutin and A. Vioux, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1268.
- (11) V. Lafond, C. Gervais, J. Maquet, D. Prochnow, F. Babonneau, P.H. Mutin, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4098
- (12) P. Audebert, P. Griesmar, P. Hapiot and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 12.
- (13) P. Audebert, C. Demaille and C. Sanchez, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 911.
- (14) P. Audebert, H. Cattet, C. Sanchez et P. Hapiot, *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 1193.
- (15) P. Audebert, S. Sallard and S. Sadki, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1321.
- (16) Alley, S. R., Henderson, W., *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 216-229.
- (17) D. Garreau and J. M. Savéant, *J. Electroanal Chem.* **1975**, 50, 1.
- (18) V.W. Day, T.A. Epersbacher, W.G. Klemperer, C.W. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8469.

Captions and figures

Scheme 1 : Summary of the gels preparation

Scheme 2 : Structure of the ferrocenic probe

Scheme 3 : Structure of the identified cluster in the 4 : 3 : 1 conditions

Scheme 4 : State diagram for the $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 / \text{PPA} / \text{H}_2\text{O}$ system in THF.

Table 1 : Preparation of the hybrid gels from $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ and phenylphosphonic acid (PPA)

Figure 1 : Cyclic voltammetry ($v = 5 \text{ V/s}$) during the sol gel polycondensation after addition of one equivalent of water a : $t = 3 \text{ min } 30 \text{ s}$, b : $t = 2 \text{ h } 10 \text{ min}$, c : $4 \text{ h } 29 \text{ min}$.

Chronoamperometry during the sol gel polycondensation after addition of one equivalent of water a : $t = 5 \text{ min } 10 \text{ s}$, b : $t = 2 \text{ h } 12 \text{ min}$, c : $4 \text{ h } 31 \text{ min}$.

Figure 2 : Cyclic voltammetry ($v = 5 \text{ V/s}$) during the sol gel polycondensation

a : after addition of 0.25 equivalent of water $t = 58 \text{ min}$,

b : after addition of one equivalent of water $t = 1 \text{ h } 07 \text{ min}$,

c : after addition of one equivalent of water $5 \text{ h } 30 \text{ min}$.

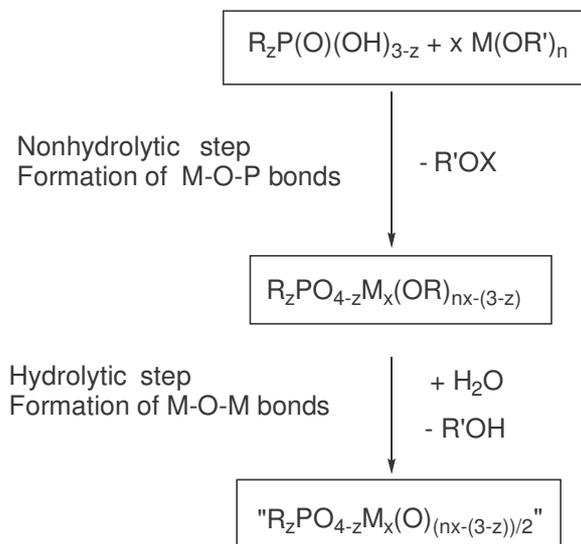
Chronoamperometry during the sol gel polycondensation

a : after addition of 0.25 equivalent of water $t = 59 \text{ min}$,

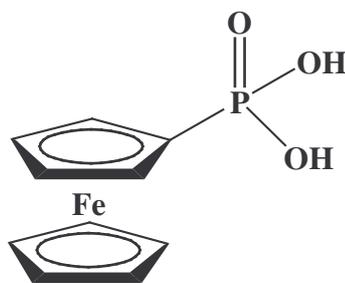
b : after addition of one equivalent of water $t = 1 \text{ h } 08 \text{ min}$,

c : after addition of one equivalent of water $5 \text{ h } 32 \text{ min}$.

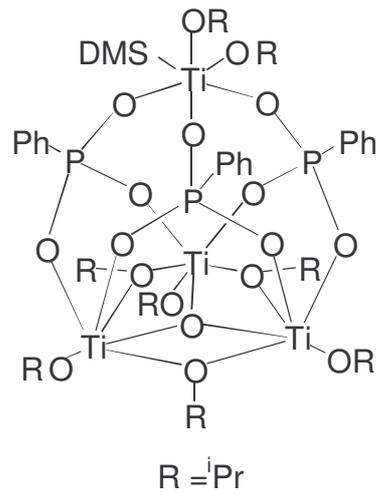
Figure 3 : Representation of the relative D/D^0 variation with time a : after one equivalent of water, b : after 0.25 equivalent of water (cluster formation) b : one equivalent of water.



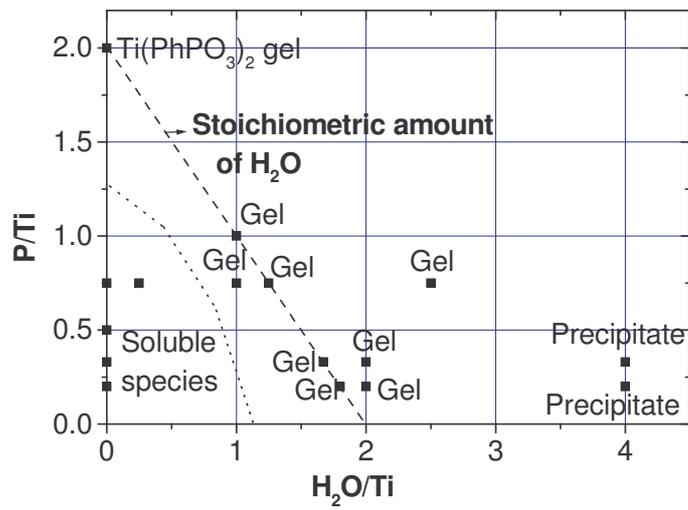
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

Table 1 : Preparation of the hybrid gels from $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ and phenylphosphonic acid (PPA)

Sample	$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_n:\text{PhPO}_3\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}$	Aspect
Ti/P=1 / PPA	1 : 1 : 1	White opaque gel
Ti/P=3 / PPA	3 : 1 : 5	White opaque gel
Ti/P=5 / PPA	5 : 1 : 9	White opaque gel
Ti/P=4/3 / PPA	1.33 : 1 : 1.67	White opaque gel
Ti/P=4/3 / PPA	1.33 : 1 : 0.33	Cluster composition : non gelling sol

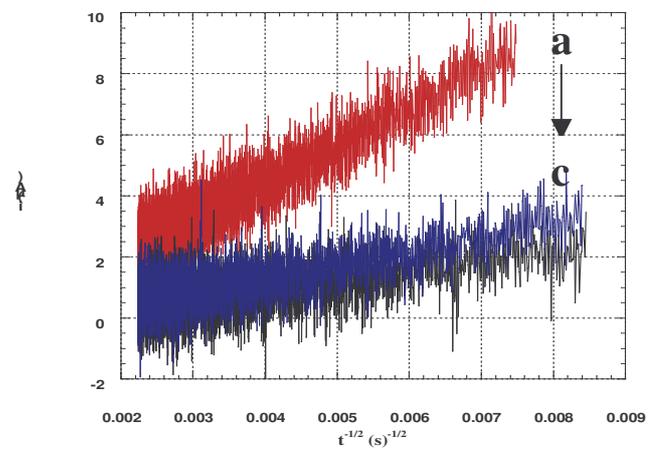
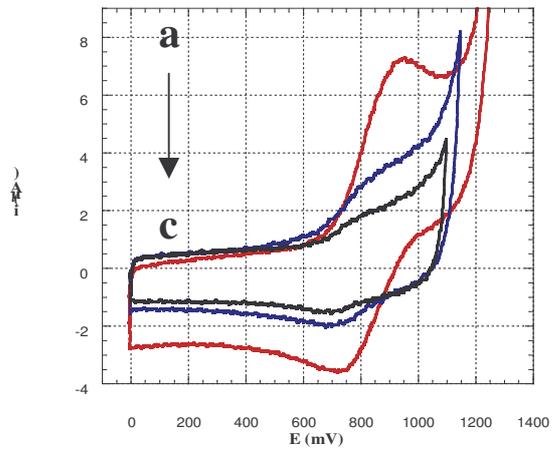


Figure 1

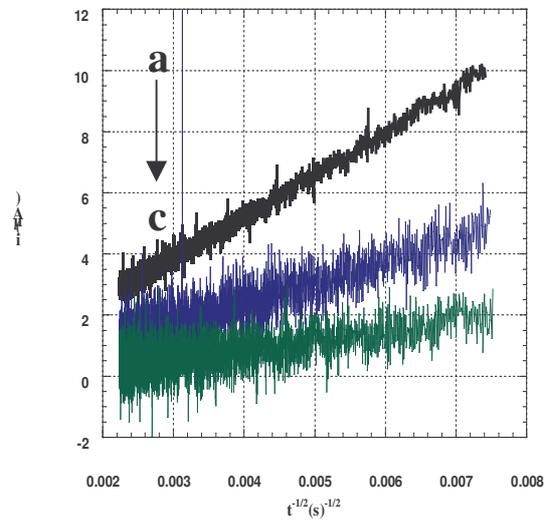
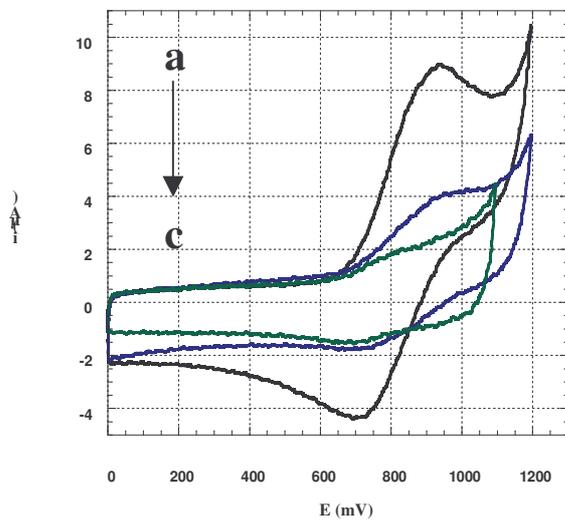


Figure 2

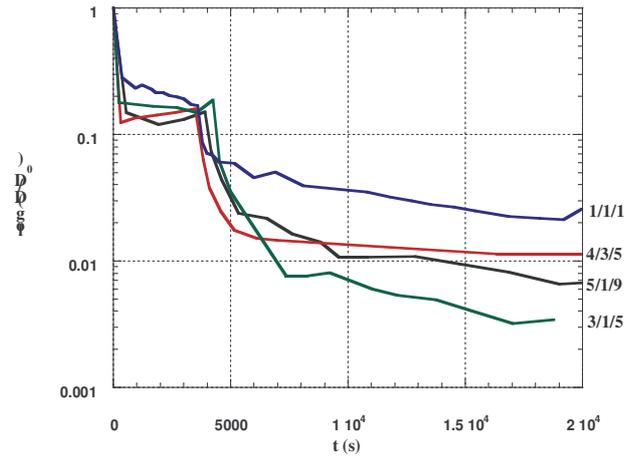
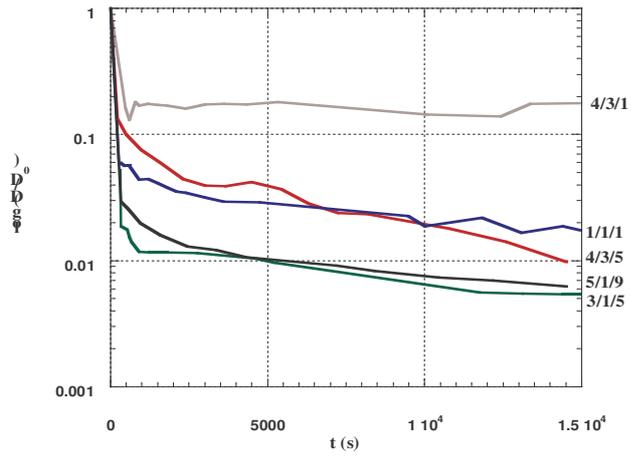


Figure 3

Le 6-triéthoxysilyl-1-hexyl-ferrocène est une molécule stable, pouvant se lier de manière irréversible aux polysiloxanes en croissance, et possédant des propriétés électrochimiques, pour pouvoir l'utiliser comme une nouvelle sonde rédox.

Les études électrochimiques (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie) confirment l'influence du type de catalyseur dans l'évolution des coefficients de diffusion des polysiloxanes en croissance (détermination du temps de gel et des structures des polymères en solutions). Les résultats préliminaires sur des électrodes modifiées semblent lier la nature du catalyseur à l'organisation des xérogels de silice (fractals, isotrope) et leurs propriétés électrochimiques.

Pour les sol-gels hybrides à matrice ormosils et les sol-gels de titane/phosphonate, l'utilisation de sondes rédox appropriées permet de suivre l'évolution de ces systèmes complexes et montrent l'influence des différents paramètres lors de la formation de ces matériaux.

6-triethoxysilane-1-hexyl-ferrocene is stable, able to connect irreversibly with growing polysiloxanes, and has electrochemical properties; all of this allows using this molecule as a redox probe.

Electrochemical studies (cyclic voltammetry, chronoamperometry) confirm the influence of nature of the catalyst in the diffusion coefficients evolution of growing polysiloxanes (gel time and structures of polymers in solution). First results with modified electrodes seem like to link the nature of the catalyst to the last structure of silica xerogels (fractal, isotropic) and their electrochemical properties.

For ormosils matrix hybrid sol-gels and titanium/phosphonate hybrid sol-gels, the use of well redox probes allow us to study the evolution of such complex system and show the influence of each of the parameters when this materials are formed.

Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels.

Electrochemical studies of hybrid sol-gel polycondensation kinetics and xerogel fractality.