



**HAL**  
open science

# Chimie intégrative pour la conception de matériaux poreux fonctionnels avancés et applications

Nicolas Brun

► **To cite this version:**

Nicolas Brun. Chimie intégrative pour la conception de matériaux poreux fonctionnels avancés et applications. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : . tel-00593936

**HAL Id: tel-00593936**

**<https://theses.hal.science/tel-00593936>**

Submitted on 18 May 2011

**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

présentée à

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

École doctorale des sciences chimiques

par

### NICOLAS BRUN

pour obtenir le grade de

### DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

---

## **Chimie intégrative pour la conception de matériaux poreux fonctionnels avancés et applications**

---

Soutenue le 02 Décembre 2010

Après avis de : M. Jacques Livage      Rapporteur

M. André Vioux      Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.	Philippe Richetti	Directeur de recherche, CNRS	Président
M.	Jacques Livage	Professeur, Collège de France	Rapporteurs
M.	André Vioux	Professeur, Univ. Montpellier 2	
M.	Bruno Bujoli	Directeur de Recherche, CNRS	Examineurs
M.	Etienne Duguet	Professeur, Univ. Bordeaux 1	
M.	Marc Fontecave	Professeur, Collège de France	
M.	Rénal Backov	Maître de conférence, Univ. Bordeaux 1	Directeur de thèse
M.	Hervé Deleuze	Maître de conférence, Univ. Bordeaux 1	Codirecteur de thèse



# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

École doctorale des sciences chimiques

par

NICOLAS BRUN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

---

## Chimie intégrative pour la conception de matériaux poreux fonctionnels avancés et applications

---

Soutenue le 02 Décembre 2010

Après avis de : M. Jacques Livage Rapporteur

M. André Vioux Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.	Philippe Richetti	Directeur de recherche, CNRS	Président
M.	Jacques Livage	Professeur, Collège de France	Rapporteurs
M.	André Vioux	Professeur, Univ. Montpellier 2	
M.	Bruno Bujoli	Directeur de Recherche, CNRS	Examineurs
M.	Etienne Duguet	Professeur, Univ. Bordeaux 1	
M.	Marc Fontecave	Professeur, Collège de France	
M.	Rénal Backov	Maître de conférence, Univ. Bordeaux 1	Directeur de thèse
M.	Hervé Deleuze	Maître de conférence, Univ. Bordeaux 1	Codirecteur de thèse



*Aux êtres qui me sont chers et qui sont partis trop tôt...*



## *Remerciements*

Je tiens à saluer ici les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail de thèse. Ces remerciements clôturent plus de trois années de ma jeune vie scientifique et j'espère ainsi n'oublier personne....

En premier lieu, je remercie M. Philippe Richetti, directeur du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), pour m'avoir accueilli dans cette unité, où j'ai pu bénéficier de conditions de travail optimales, mais également pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je suis également gré à Messieurs Philippe Garrigues et Thierry Toupance pour m'avoir offert l'opportunité de travailler au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM), et plus particulièrement du groupe de recherche « Chimie Moléculaire et Matériaux ».

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs les Professeurs Jacques Livage et André Vioux d'avoir assumé *la charge* d'être les rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que les membres du jury, Messieurs Bruno Bujoli, Etienne Duguet et Marc Fontecave, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de thèse.

Une thèse représente trois années de recherche, de réflexions, de doutes, d'idées et d'expérimentations. Les résultats présentés dans ce manuscrit sont donc le fruit de ces trois années de recherche, et ont sollicité la contribution de nombreux chercheurs, ingénieurs, techniciens, doctorants, stagiaires et autres « apprenti-chercheurs ». Je tiens donc à remercier tous ceux qui m'ont aidé, soutenu et encouragé, au laboratoire, mais également en dehors. Sans eux, ce manuscrit n'aurait pu être écrit....

Je remercie ainsi chaleureusement mes directeurs de thèse, Rénal Backov et Hervé Deleuze, pour m'avoir formé au métier de chercheur et permis d'enrichir jours après jours ma culture scientifique. Je mesure le privilège que vous m'avez offert de pouvoir me confronter à un sujet aussi passionnant et interdisciplinaire. Rénal, merci pour la confiance accordée, et ce dès ma dernière année de Master - Je n'oublierai pas que c'est en grande partie grâce à toi si je me suis lancé dans cette aventure ! Ton optimisme débordant, ta générosité et tes « coups de pieds aux fesses » m'ont permis de maintenir le cap pendant ces trois années. Hervé, merci d'avoir suivi mes travaux d'un œil avisé et d'avoir su y apporter votre expérience – Nos discussions et vos conseils m'auront été d'une aide précieuse, et ce jusqu'à la préparation de la soutenance !

Je tiens à remercier affectueusement Annick Babeau, avec qui j'ai partagé le labo A205 pendant ces trois années, pour son investissement inestimable dans les expériences de catalyses enzymatiques et d'HPLC, mais également pour sa gentillesse et son soutien sans faille !



Annick, je sais que les épreuves de la vie ne t'ont pas épargnée et je t'en suis d'autant plus reconnaissant. J'ai en ma possession un spiritueux de ta région qui me permettra de trinquer à ta santé pendant encore quelques années !

Mes remerciements s'adressent également à Simona Ungureanu, qui a été pendant plusieurs mois ma « voisine » de paillasse et qui a largement contribué à la bonne ambiance du labo A205. Tes conseils, notamment en catalyse hétérogène, et nos discussions m'ont ôté quelques épines du pied.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Marie-France-Achard (SAXS), Béatrice Agricole (FTIR), Odile Babot (BET), Marc Birot (porosimétrie, réduction sous H<sub>2</sub>), Michel Couzy (Raman), Alain Derré (ATG, traitements thermiques) Christine Labrugère (XPS), Eric Lebraud (DRX), Isabelle Ly (microtomie, cryofracture, etc.), et Gilles Pécastaings (tests mécaniques) pour m'avoir formé ou pour s'être employés activement à caractériser les matériaux présentés dans ce manuscrit, mais également les nombreux autres échantillons infructueux... Je tiens à saluer l'ampleur et la qualité du travail que vous avez fourni ! Je remercie également Elisabeth Sellier et Michel Martineau (microscopie électronique ; CREMEM) pour les moments agréables passés en leur compagnie dans les sous-sols du bâtiment B8, à la recherche « des petits trous, des petits trous, toujours des petits trous » !

L'interdisciplinarité de ce travail de thèse m'a également permis de côtoyer et de solliciter des biologistes et des électrochimistes. A ce propos, je tiens à remercier chaleureusement Nicolas Mano et son équipe « Biopiles et biocapteurs » pour leur investissement dans les collaborations fructueuses et enrichissantes que nous avons pu mener ensemble. Ainsi, mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Victoria Flexer (plus connue dans le milieu comme « la fille au cactus » !) pour les expériences d'électrocatalyses enzymatiques rondement menées, mais également pour sa disponibilité et sa patience à toute épreuve, face à mes nombreuses questions (souvent naïves). Ce fut un réel plaisir de collaborer avec toi ! Je tiens également à saluer l'implication de Fabien Durand dans les expériences de dosages enzymatiques et d'électrophorèses, ainsi qu'Olivier Courjean pour les quelques discussions précieuses qu'il m'a accordé, notamment dans la période particulière de fin de rédaction...

Ce travail de thèse est également le fruit de nombreuses collaborations extérieures à mes laboratoires « bordelais ». A ce propos, mes remerciements s'adressent naturellement à Peter Hesemann, qui m'a chaleureusement accueilli à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, et m'a initié aux joies de la chimie organique. Je remercie également l'équipe « RMN du solide » du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, et plus particulièrement Guillaume Laurent, pour son investissement et son expertise scientifique précieuse. Enfin, je

tiens à saluer toutes les personnes qui ont contribué à valoriser « mes » matériaux, et qui ont su, de part leur implication et leur disponibilité, répondre à mes attentes et me guider dans la compréhension et l'optimisation des propriétés visées. Je pense ici à Beatriz Julián-López, de l'Université Jaume I à Castellón, en Espagne, Christine Surcin, Mathieu Morcrette et Raphaël Janot, du Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides à Amiens, et enfin Savari R.S. Prabaharan, de l'Université de Nottingham à Selangor, en Malaisie.

Par ailleurs, je ne pourrais oublier les nombreux stagiaires que j'ai pris plaisir à encadrer ou à co-encadrer, et qui ont apporté leur pierre à cet édifice. Je pense ici, par ordre chronologique d'apparition dans le labo A205, à Claire Doizelet, Anthony Désert, Perrine Colliat-Dangus, Victor Oestreicher, Doina Badarau et Raphaël Ménard. J'en profite également pour saluer deux anciens stagiaires Master, Laurent Maillaud et Thomas Bibienne, pour les 6 mois « HIPER cool » passés en leur compagnie, lors de mes dernières « manips » en A205 !

Le quotidien au laboratoire durant ces trois années m'a aussi été largement facilité grâce à l'ensemble de la cellule chimie « crppienne » (Stéphane G., Will N., Mbolu R., Anne H., etc), l'atelier mécanique (Philippe B., Manu T. et Jean-Yves J.), la cellule instrumentation (Ahmed B., Yvonik S. et Pascal M.), le service informatique, les « filles » de la gestion (Christine G., Béa S., etc.), notre bibliothécaire de compétition (Nadine L.), l'équipe « CIMME(S) » puis « NICE », mes collègues de bureau et de paillasse à l'ISM (Claire et Dorra), mais également l'ensemble du personnel du CRPP et de l'ISM, et tous ceux qui m'ont donné un coup de main, un coup de pouce, ou simplement un sourire, et que j'oublie sûrement....

Mes remerciements s'adressent enfin à toutes les âmes généreuses qui m'ont offert des échappatoires à mon quotidien de doctorant, et ont réussi à me « sortir du labo » quelques heures, voire même quelques jours. Ainsi, je salue Philippe Cluzeau (« Chimie itinérante ») et Joanna Giermanska (« Fête de la science »), qui m'ont permis de rendre la chimie plus « fun » à des collégiens et lycéens et, je l'espère, de faire naître des vocations ! A ce propos, je tiens à exprimer toute ma gratitude à Bob l'éponge©, pour avoir généreusement cédé son copyright à la science ! Je suis également gré à Sandrine Payan et Anne Serani, pour m'avoir donné l'opportunité d'enseigner à l'IUT et à l'Université (même si enseigner la thermodynamique à des Licence un vendredi matin n'était pas une mince affaire...). Dans la catégorie « Défouloir après manips foireuses », je remercie vivement la section foot CAES-CNRS (Antoine, Deuf, Nico, Marc, Manu, etc.), et plus particulièrement Ahmed, pour sa perpétuelle bonne humeur, ses talents de coach, de capitaine, d'arbitre, de joueur, mais également d'humoriste ! Je salue aussi Cécile Zakri, pour m'avoir sélectionné dans son équipe, la désormais célèbre « Zakri Integrative Soccer Team », victorieuse du Tournoi Intra-CRPP 2009 !

Ces trois années de thèse ont également été bercées d'une solide camaraderie aux détours des couloirs, des paillasses et des bureaux « crppiens ». A ce propos, je tiens à remercier chaleureusement mes collègues de bureau successifs en A08, Maoshuai puis Valérie, et le collègue de bureau « constant », Damien, avec qui se fut un réel plaisir de partager le café de 10h, le café de 13h, le café de 16h, mais également, à l'occasion, le café froid de 18h, la bière fraîche de 20h, le Kebab tiède de 20h30 et le match de foot souvent chaud de 21h... Erratum : Ne surtout pas hésiter à substituer « collègue » par « ami » dans la phrase précédente, et penser à ajouter la mention très spéciale « Merci pour tout ! ». Dans le même registre, je salue les « Beautiful girls » d'à côté (ça sonne un peu comme une mauvaise série des années 90...), Mélanie (alias « la reine du dancefloor » !) et Gaé (Nicolas Brun, pas Brin...), ainsi que leurs acolytes, Damien H. (alias « Damien chocolat ») et Andie (écris sans faute !), avec qui se fut un réel plaisir de partager le café de 10h, le café de 16h, le sucre, mais également les trop rares sessions « croissants/chocolatines » du matin. Je remercie également vivement les potes de la « promo 2010 », en particulier Karell (merci pour cette fameuse soirée d'anniversaire à la Cassolette !), Célia (euh...merci pour cette fameuse soirée d'anniversaire à la Cassolette !) et Jaï (merci pour cette superbe journée du 21 août !) pour les journées pessacaises, les soirées bordelaises, et autres bons moments passés ensemble, ainsi que Damien (encore !), Antonin et Mathieu, pour les quelques week-ends passés au labo, les breaks « pétanque » du mois d'août sur le boulo-drome « crppien » entre quelques pages de rédaction (merci à Julien V. pour ses apparitions épisodiques), et les précieux casse-croûtes associés. Je tiens également à saluer les « anciens » de la « promo 2009 », Jeff (merci pour la visite de Tours !) et Seb (au fait mec, merci pour l'initiation à Art of Illusion, t'es un put\*\*\* de génie !), les plus ou moins jeunes des « promos » suivantes, Fred (merci pour cette superbe journée du 14 août, et pour les quelques soirées ardentes devant les matchs des Girondins !), Amélie (merci pour les crêpes !), Julien K., Tatiana, Fabiche, Max, Damien B., Lolo, Anne-So (ou pas...), Natacha etc., et ceux dont j'ai croisé le chemin ici et là, Sandy, Julie Carpe, Etienne B., Anne-Lise, Nigel, Simon, Emilie, Damien D., etc. Je remercie également Odile Viratelle, qui me permet aujourd'hui de revivre en photos, quelques bons moments passés « hier » au laboratoire.

Pour finir, je remercie tendrement mes amis (merci pour les « breaks » périgour-dins, arcachonais, parisiens, berlinois et autres), mes colocataires « de passage » (Julie, Camille, Steph et Elo), mes hôtes « temporaires » (Elo, Steph, Paquito et...), qui ont vécu de très près les derniers instants de rédaction de ce manuscrit, et qui sont bien plus que de simples hôtes, mes parents (merci !) et Didoy, pour ta patience, ta compréhension, ton soutien et tout le reste.





*« C'est à force de répandre le bon grain,*

*Qu'une semence finit par tomber dans un sillon fertile »*

*Jules Verne,  
dans Les Naufragés du Jonathan.*



# Table des matières

Avant-propos.....	1
-------------------	---

<b>Chapitre 1 – Contexte général et problématique.....</b>	<b>5</b>
------------------------------------------------------------	----------

1. Matériaux alvéolaires à porosité hiérarchisée .....	7
1.1. Notions de pores et paramètres structuraux .....	7
1.2. Mécanismes de transport au sein des matériaux poreux .....	9
1.2.1. Régimes d'écoulement d'un fluide non-confiné .....	9
1.2.2. Ecoulement en milieu macroporeux.....	11
1.2.3. Modes de transport en milieux méso- et microporeux.....	13
2. Chimie douce pour la genèse d'architectures poreuses fonctionnelles .....	15
2.1. Polymérisation inorganique : procédé « sol-gel ».....	15
2.1.1. Mécanisme d'hydrolyse-condensation : généralités .....	15
2.1.2. Cas du silicium : influences cinétiques et structurales.....	18
2.1.2.1. Mécanismes d'hydrolyse.....	19
• Catalyse acide ( $pH < 7$ ) .....	19
• Catalyse basique ( $pH > 7$ ).....	19
• Effets stériques et inductifs des ligands .....	20
2.1.2.2. Mécanismes de condensation et croissances des <i>sols</i> .....	21
• Catalyse « acide » ( $pH < 2$ ) .....	21
• Catalyse « basique » ( $pH > 2$ ).....	22
2.2. Chimie douce pour la genèse de matériaux fonctionnels nanostructurés.....	23
2.2.1. Structuration à l'échelle mésoscopique des matrices « sol-gel ».....	23
2.2.2. Fonctionnalisation de matrices « sol-gel » mésoporeuses .....	25
2.3. Matrices « sol-gel » comme squelettes macrocellulaires à porosité hiérarchisée ....	29
2.3.1. Empreinte « dynamique » : séparation de phase contrôlée .....	29
2.3.2. Empreintes « dures » .....	32
2.3.3. Empreintes « douces ».....	35
2.3.3.1. Mousses et émulsions : notions de base .....	35
2.3.3.2. Les systèmes « air-liquide » : les mousses.....	37
2.3.3.3. Les systèmes « liquide-liquide » : les émulsions .....	39
3. Problématique et objectifs.....	44

<b>Chapitre 2 – Encapsulation d'entités métalliques actives au sein de monolithes poreux hybrides à base de silice et applications.....</b>	<b>47</b>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

1. Encapsulation de complexes d'ions lanthanides photoluminescents .....	49
1.1. Principe général et enjeux .....	49
1.1.1. Photoluminescence des ions lanthanides.....	49
1.1.2. Complexes photoluminescents : « effet antenne ».....	52



1.1.3.	Complexes photoluminescents supportés : principe et enjeux.....	54
1.2.	Systèmes étudiés et mode opératoire .....	55
1.2.1.	Synthèse de monolithes poreux non-modifiés : « Si(HIPE)s ».....	55
1.2.2.	Fonctionnalisation des monolithes poreux : « Organo-Si(HIPE)s ».....	56
1.2.2.1.	Greffage post-synthèse.....	56
1.2.2.2.	Co-condensation.....	57
1.2.3.	Complexation de l'euporium (III) : « Eu <sup>3+</sup> @Organo-Si(HIPE)s ».....	57
1.3.	Caractérisations multi-échelles .....	58
1.3.1.	Echelle macroscopique.....	58
1.3.2.	Echelle mésoscopique .....	61
1.3.3.	Echelle microscopique .....	63
1.3.3.1.	Structure microporeuse .....	63
1.3.3.2.	Groupes fonctionnels et chimie de surface .....	65
1.3.3.3.	Complexation de l'euporium (III).....	72
1.4.	Propriétés luminescentes .....	76
1.5.	Mécanisme de co-condensation et interactions « malonamide/TTAB ».....	81
1.6.	Conclusion intermédiaire .....	84
2.	Catalyseurs métalliques immobilisés dans une phase liquide ionique supportée .....	85
2.1.	Principe général et enjeux .....	85
2.1.1.	Propriétés catalytiques du palladium : cas de la réaction de Heck.....	85
2.1.2.	Les liquides ioniques : des « solvants verts » ?.....	88
2.1.3.	Liquides ioniques supportés : vers une catalyse « semi-hétérogène ».....	91
2.2.	Systèmes étudiés et mode opératoire .....	92
2.2.1.	Fonctionnalisation des monolithes poreux : gimidazole-Si(HIPE)s .....	92
2.2.2.	Immobilisation de la phase liquide ionique et des catalyseurs métalliques.....	93
2.3.	Caractérisations multi-échelles .....	94
2.3.1.	Echelle macroscopique.....	94
2.3.2.	Echelles méso- et microscopiques.....	95
2.3.2.1.	Groupes fonctionnels et stœchiométries .....	95
2.3.2.2.	Réduction du palladium .....	100
2.4.	Propriétés catalytiques : réaction de couplage de Heck .....	104
2.4.1.	Protocole expérimental.....	104
2.4.2.	Résultats et discussion.....	105
2.5.	Conclusion intermédiaire .....	109
3.	Conclusion et perspectives .....	110

## **Chapitre 3 - Immobilisation covalente d'enzymes au sein de monolithes poreux hybrides à base de silice et applications.....111**

1.	Immobilisation covalente d'enzymes pour la biocatalyse hétérogène.....	113
1.1.	Principe général et enjeux .....	113
1.1.1.	Les enzymes, catalyseurs du monde vivant : cas des lipases.....	113
1.1.2.	Immobilisation ou encapsulation des lipases .....	117

1.2.	Systèmes étudiés et mode opératoire .....	119
1.2.1.	Fonctionnalisation des monolithes poreux : gGlymo-Si(HIPE) .....	119
1.2.2.	Immobilisation covalente des enzymes.....	120
1.3.	Caractérisations multi-échelles .....	121
1.3.1.	Echelle macroscopique.....	121
1.3.2.	Echelles méso- et microscopiques.....	123
1.3.2.1.	Influence sur la porosité .....	123
1.3.2.2.	Groupes fonctionnels et chimie de surface .....	125
1.3.2.3.	Immobilisation covalente des enzymes.....	129
1.4.	Propriétés catalytiques.....	133
1.4.1.	Protocoles expérimentaux .....	133
1.4.2.	Estérification d'un acide gras insaturé .....	134
1.4.3.	Hydrolyse d'un triglycéride .....	137
1.4.4.	Transestérification d'un triglycéride .....	139
1.5.	Conclusion intermédiaire .....	141
2.	Vers une catalyse enzymatique hétérogène en flux continu.....	142
2.1.	Mode opératoire et systèmes étudiés.....	142
2.1.1.	Préparation des monolithes hybrides poreux : gGlymo-Si(HIPE).....	142
2.1.2.	Immobilisation covalente des enzymes.....	143
2.1.2.1.	Immobilisation de la lipase <i>Candida rugosa</i> .....	144
2.1.2.2.	Immobilisation de la lipase <i>Thermomyces lanuginosus</i> .....	144
2.2.	Caractérisations multi-échelles « post-catalyses ».....	145
2.2.1.	Echelle macroscopique.....	145
2.2.2.	Echelles méso- et microscopiques.....	146
2.2.2.1.	Conservation du caractère méso- et microporeux .....	146
2.2.2.2.	Fonctionnalisation et immobilisation des enzymes.....	148
2.3.	Propriétés catalytiques.....	151
2.3.1.	Estérification d'un acide gras insaturé .....	151
2.3.2.	Transestérification d'une huile brute végétale .....	153
2.4.	Conclusion intermédiaire .....	154
3.	Conclusion et perspectives .....	155

## **Chapitre 4 – Elaboration, caractérisations et propriétés de monolithes de carbone à porosité hiérarchisée.....157**

1.	Carbones macroporeux : procédé de l'empreinte dure.....	159
1.1.	Principe de l'empreinte dure .....	159
1.2.	Système étudié.....	161
1.3.	Caractérisations multi-échelles .....	163
1.3.1.	Echelle macroscopique.....	163
1.3.2.	Echelle mésoscopique .....	167
1.3.3.	Echelle microscopique .....	170
1.3.3.1.	Structure microporeuse .....	170

1.3.3.2.	Microstructure .....	172
1.3.3.3.	Groupe­ments fonctionnels et chimie de surface .....	174
1.4.	Propriétés mécaniques .....	177
1.5.	Conclusion intermédiaire .....	179
2.	Carbones macro-mésoporeux : procédé de double empreinte .....	180
2.1.	Principe de l'empreinte « douce » .....	180
2.2.	Principe de la double empreinte .....	182
2.3.	Système étudié .....	183
2.4.	Caractérisations multi-échelles .....	184
2.4.1.	Echelle macroscopique .....	184
2.4.2.	Echelle mésoscopique .....	186
2.4.3.	Echelle microscopique .....	193
2.4.3.1.	Structure microporeuse .....	193
2.4.3.2.	Microstructure .....	196
2.4.3.3.	Groupe­ments fonctionnels et chimie de surface .....	197
2.5.	Conclusion intermédiaire .....	198
3.	Propriétés électrochimiques : électrodes pour systèmes de stockage réversible .....	199
3.1.	Stockage d'énergie électrochimique : principe général et enjeux .....	199
3.2.	Electrode pour condensateurs à double couche électrochimique .....	202
3.2.1.	Principe général et grandeurs caractéristiques .....	202
3.2.2.	Protocole expérimental .....	206
3.2.3.	Résultats et discussion .....	207
3.2.3.1.	Cas d'un carbone macrocellulaire microporeux .....	207
3.2.3.2.	Carbones micro- et mésoporeux : influence de la mésostructure .....	210
3.2.4.	Conclusion intermédiaire .....	214
3.3.	Electrode pour accumulateurs Lithium-ion .....	214
3.3.1.	Principe général et grandeurs caractéristiques .....	214
3.3.2.	Mécanismes d'insertion du lithium dans les matériaux carbonés .....	217
3.3.3.	Protocole expérimental .....	221
3.3.4.	Résultats et discussion .....	223
3.3.5.	Conclusion intermédiaire .....	227
4.	Conclusion et perspectives .....	227

## **Chapitre 5 - Monolithes de carbone poreux pour l'encapsulation d'entités chimiques et biologiques et applications.....229**

1.	Matériau hôte pour le stockage d'hydrogène : Nucléation de $\text{LiBH}_4$ .....	231
1.1.	Principe général .....	231
1.1.1.	Stockage de l'hydrogène : Enjeux .....	231
1.1.2.	Cas d'un hydru­re « complexe » : $\text{LiBH}_4$ .....	235
1.2.	Mode opératoire .....	238

1.3.	Résultats et discussion.....	239
1.3.1.	Influence de la microporosité sur la nucléation du $\text{LiBH}_4$ .....	239
1.3.2.	Modulation du mécanisme de déshydruration du $\text{LiBH}_4$ .....	242
1.4.	Conclusion intermédiaire .....	247
2.	Electrodes enzymatiques pour biopiles à combustible.....	249
2.1.	Principe général.....	249
2.1.1.	Biopiles à combustible : contexte et enjeux .....	249
2.1.2.	Cas des biopiles « glucose-dioxygène ».....	250
2.2.	Bioanode avec médiateur : $\text{GOx@Poly(redox)@Carbone}$ .....	252
2.2.1.	Electrooxydation du glucose par la $\text{GOx}$ : mécanisme catalytique.....	252
2.2.2.	Mode opératoire .....	254
2.2.3.	Résultats et discussion.....	255
2.2.4.	Conclusion intermédiaire .....	260
2.3.	Biocathode sans médiateur : $\text{BOD@Carbone}$ .....	260
2.3.1.	Electroréduction du dioxygène par la $\text{BOD}$ : mécanisme catalytique .....	260
2.3.2.	Mode opératoire .....	262
2.3.3.	Résultats et discussion.....	263
2.3.4.	Conclusion intermédiaire .....	270
2.4.	Transport de masse au sein des bioélectrodes poreuses.....	270
2.5.	Conclusion intermédiaire .....	272
3.	Conclusion et perspectives .....	273
	<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>275</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>281</b>



## *Avant-propos*

Les matériaux monolithiques macroporeux (*diamètres de pores supérieurs à 50 nm*) ou à porosité hiérarchisée, générés par *Dame Nature*, tels que l'écorce des chênes-liège<sup>1</sup>, le bois de balsa<sup>1</sup>, les frustules de diatomées<sup>2</sup>, ou encore les spicules d'éponges marines<sup>3</sup>, sont omniprésents sur Terre, et la mise en forme de ces charpentes complexes par des organismes vivants primitifs fascine inexorablement la créativité de l'Homme. Outre un caractère contemplatif authentique, ces structures naturelles originales répondent à des critères d'économie de matière et d'optimisation des propriétés, ciblant des fonctionnalités bien définies, telles que l'isolation, la filtration, la protection mécanique<sup>4</sup> ou le transport de matière<sup>5</sup>. En effet, un réseau poreux sur plusieurs échelles offre l'opportunité de combiner les avantages structuraux des macropores, assurant l'intégrité et l'interconnectivité de la charpente tout en réduisant les problèmes de cinétiques de diffusion limitées, avec ceux des pores plus étroits (*méso- et micropores*), déployant des surfaces spécifiques réactives importantes. Ainsi, l'élaboration de telles architectures à l'échelle du laboratoire représente un véritable défi physico-chimique et offre le potentiel d'un large champ d'applications dans des domaines intégrant notamment la notion générale d'*échange*, tels que la catalyse hétérogène, la dépollution des eaux usées, la chromatographie, ou le stockage et la conversion de l'énergie.

Néanmoins, la genèse de matériaux poreux « *hiérarchisés* » et le contrôle structural et dimensionnel sur plusieurs échelles s'avèrent délicats. De plus, les procédés de fabrication historiques, souvent réalisés dans des conditions de température et/ou de pression extrêmes, présentent un écobilan inadapté aux contraintes environnementales actuelles<sup>6</sup>. Dans ce contexte, les méthodes dites de « *chimie douce* »<sup>7</sup>, permettant la conception de matériaux structurés en conditions proches de l'ambiante, ont ouvert de nouvelles perspectives *via* l'émergence de nombreux concepts, tels que la *morphosynthèse bioinspirée*<sup>8,9,10,11</sup>. Plus récemment la *chimie intégrative*<sup>12,13</sup> a été proposée comme méthode transversale et rationnelle (*bioinspirée ou non*) d'élaboration de matériaux fonctionnels avancés. Ainsi, l'intégration entre fluides complexes et chimie douce a notamment permis la genèse d'architectures poreuses hiérarchisées<sup>14</sup>.

Dans cette optique, des matériaux macroporeux fonctionnels avancés sont élaborés au cours de ce travail de thèse, en combinant matière molle (*mésophases lyotropes, émulsions directes concentrées, auto-assemblages organique-organique, etc.*), procédé « sol-gel », polymérisation organique et principe de l'empreinte « dure ». En outre, une large gamme

d'entités chimiques et biologiques « actives » est immobilisée ou encapsulée au sein de monolithes poreux organiques, inorganiques ou hybrides (*organiques-inorganiques*).

Le premier chapitre s'attache à décrire le contexte général et la problématique associés à l'élaboration de matériaux poreux avancés. Ainsi, dans un premier temps, les notions structurales et les propriétés de transport, relatives aux milieux poreux, sont brièvement introduites. Dans un second temps, le procédé « sol-gel » et les stratégies de mise en forme dites « douces », développées en laboratoire pour la genèse d'architectures poreuses fonctionnelles, sont évoquées, *via* une revue bibliographique non-exhaustive. Enfin, la problématique et les enjeux soulevés par ce travail de thèse sont exposés.

Dès lors, deux approches générales sont abordées. D'une part, des matériaux siliciques à porosité hiérarchisée, obtenus *via* une émulsion directe concentrée, sont utilisés comme supports solides pour l'immobilisation d'entités chimiques ou biologiques. Une étape de fonctionnalisation par greffage covalent post-synthèse ou par co-condensation d'un précurseur organosilane approprié, permet l'obtention de matériaux hybrides avancés. En outre, un choix rationnel des fonctions greffées offre une certaine versatilité dans la sélection de l'entité active immobilisée et, *in fine*, de l'application visée.

Ainsi, le deuxième chapitre est consacré à l'encapsulation d'entités métalliques au sein d'une silice poreuse. Dans un premier temps, des ions europium (III) sont complexés par des agents chélatants ancrés à la surface de monolithes hybrides. En outre, une modulation des ligands greffés et/ou de la voie synthétique employée offre un contrôle rationnel des propriétés optiques. Dans un second temps, des catalyseurs métalliques à base de palladium sont immobilisés au sein d'une phase liquide ionique supportée. Ainsi, l'influence du liquide ionique, mais également du catalyseur employé, sur les performances catalytiques, relevées pour une réaction de couplage de Heck, est discutée.

Au-delà des catalyseurs métalliques, le troisième chapitre est consacré à l'immobilisation covalente d'enzymes, les lipases, au sein de monolithes de silice poreux. Ainsi, les avantages structuraux du support hybride, associés à une architecture macrocellulaire, sont mis en exergue, *vis-à-vis* de trois réactions biocatalytiques distinctes : une estérification, une hydrolyse et une transestérification. En outre, le développement d'un bioréacteur en flux continu a permis d'évaluer la stabilité des enzymes sur près de deux mois.

D'autre part, dans une seconde approche générale, l'utilisation d'un monolithe de silice macrocellulaire comme empreinte dure sacrifiée, ouvre de nombreuses perspectives de mise en forme, mais également d'applications.

Dans ce sens, le quatrième chapitre est dédié au contrôle structural multi-échelle de monolithes de carbone, élaborés par imprégnation d'un « moule » macroporeux de silice, élimination du squelette inorganique, puis pyrolyse sous atmosphère inerte (*ou inversement*). Ainsi, l'influence des paramètres expérimentaux sur la porosité du carbone néoformé est largement discutée. En outre, les propriétés électrochimiques des matériaux carbonés sont évaluées, et une corrélation structure-propriétés est proposée.

Enfin, la modification de la surface interne de monolithes de carbone poreux, par des entités chimiques ou biologiques, est présentée dans le dernier chapitre. Ainsi, dans un premier temps, le mécanisme de nucléation-croissance de particules de  $\text{LiBH}_4$  est confiné au sein de carbones macrocellulaires. L'influence de la microporosité sur les propriétés de déshydruration du borohydrure de lithium ( $\text{LiBH}_4$ ) est ainsi discutée. Dans un second temps, l'encapsulation d'enzymes au sein de carbones poreux, pour la genèse de biocapteurs ou de biopiles, est proposée. Dès lors, un changement rationnel du biocatalyseur permet d'élaborer une bioanode, mais également une biocathode. Ainsi, l'impact bénéfique de la macroporosité sur les performances électrocatalytiques est mis en évidence.

---

<sup>1</sup> L.J. Gibson, "Cellular solids," *MRS Bulletin* 28, no. 4 (2003): 270-274.

<sup>2</sup> Jane Bradbury, "Nature's Nanotechnologists: Unveiling the Secrets of Diatoms," *PLoS Biol* 2, no. 10 (Octobre 12, 2004): e306.

<sup>3</sup> Joanna Aizenberg et al., "Skeleton of Euplectella sp.: Structural Hierarchy from the Nanoscale to the Macroscale," *Science* 309, no. 5732 (Juillet 8, 2005): 275-278.

<sup>4</sup> C.E. Hamm et al., "Architecture and material properties of diatom shells provide effective mechanical protection," *Nature* 421, no. 6925 (2003): 841-843.

<sup>5</sup> Michelle S. Hale et James G. Mitchell, "Functional morphology of diatom frustule microstructures: hydrodynamic control of Brownian particle diffusion and advection," *Aquatic Microbial Ecology* 24, no. 3 (Juillet 18, 2001): 287-295.

<sup>6</sup> John Banhart, "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams," *Progress in Materials Science* 46, no. 6 (2001): 559-632.

<sup>7</sup> J. Livage, "Sol-gel processing of metal oxides," *Chemica scripta* 28, no. 1 (1987): 9-13.

<sup>8</sup> Stephen Mann et Geoffrey A. Ozin, "Synthesis of inorganic materials with complex form," *Nature* 382, no. 6589 (1996): 313-318.

<sup>9</sup> Geoffrey A. Ozin, "Morphogenesis of Biomineral and Morphosynthesis of Biomimetic Forms," *Accounts of Chemical Research* 30, no. 1 (Janvier 1, 1997): 17-27.

<sup>10</sup> S. Mann, "The chemistry of form," *Angewandte Chemie - International Edition* 39, no. 19 (2000): 3393-3406.

<sup>11</sup> Clement Sanchez, Herve Arribart, et Marie Madeleine Giraud Guille, "Biomimeticism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems," *Nat Mater* 4, no. 4 (Avril 2005): 277-288.

<sup>12</sup> Rénal Backov, "Combining soft matter and soft chemistry: integrative chemistry towards designing novel and complex multiscale architectures," *Soft Matter* 2, no. 6 (2006): 452.

<sup>13</sup> Eric Prouzet et al., "Bio-inspired synthetic pathways and beyond: integrative chemistry," *New Journal of Chemistry* 32, no. 8 (2008): 1284.

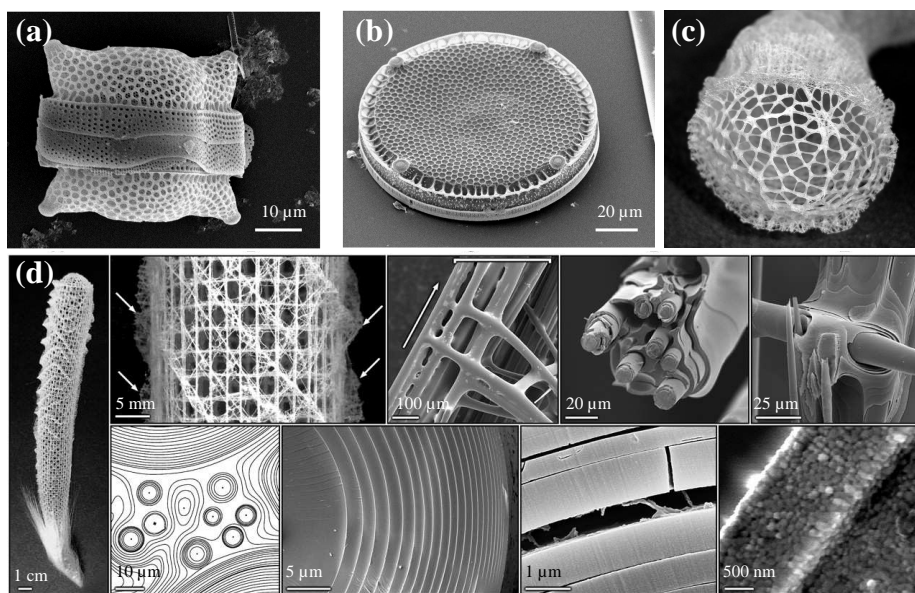
<sup>14</sup> Florent Carn, "Intégration entre chimie douce et fluides complexes pour la genèse d'architectures poreuses hiérarchisées : synthèses, caractérisations et application" (Thèse, Université Bordeaux 1, 2006).





## Chapitre 1 – Contexte général et problématique

Dans notre environnement quotidien, les matériaux poreux sont omniprésents, et il est très difficile de trouver dans la nature ou de synthétiser des matériaux réellement non-poreux. En outre, de nombreuses propriétés physiques, telles que la densité, la conductivité thermique, la résistance mécanique, ou encore la perméabilité sont étroitement liées à la structure poreuse d'un solide. Ainsi, le contrôle et/ou la hiérarchisation de la porosité représente un challenge fondamental pour l'élaboration de catalyseurs, d'adsorbants, ou encore d'électrodes. Dans ce contexte, *Dame Nature* représente une réelle source d'inspiration. En effet, à l'instar des frustules de diatomées<sup>1</sup> (Figure 1.1.1. (a-b)) ou des spicules d'éponges marines<sup>2</sup> (Figure 1.1.1. (c-d)), la genèse de structures siliceuses hiérarchisées, de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique, est rendue possible par des organismes vivants primitifs, dans des conditions souvent « hostiles » (*eaux froides, sous saturées en silicium*). Dans ce sens, l'objectif de ce chapitre introductif sera de présenter brièvement l'intérêt des structures poreuses, puis quelques stratégies « douces », développées en laboratoire pour l'élaboration de telles architectures.



**Figure 1.1.1.** Squelettes siliceux naturels. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de frustules de diatomées (a) *Biddulphia reticulata*, et (b) Diatomée *Eupodiscus radiatus*. D'après J. Bradbury *PLoS Biol* 2, 2004, 1512. (c) Photographie des spicules de l'endosquelette d'une « éponge de verre » *Euplectella*. D'après J. Aizenberg et al. *Science* 309, 2005, 275.

<sup>1</sup> Jane Bradbury, "Nature's Nanotechnologists: Unveiling the Secrets of Diatoms," *PLoS Biol* 2, no. 10 (Octobre 12, 2004): e306.

<sup>2</sup> Joanna Aizenberg et al., "Skeleton of *Euplectella* sp.: Structural Hierarchy from the Nanoscale to the Macroscale," *Science* 309, no. 5732 (Juillet 8, 2005): 275-278.

<b>1. Matériaux alvéolaires à porosité hiérarchisée .....</b>	<b>7</b>
1.1. Notions de pores et paramètres structuraux .....	7
1.2. Mécanismes de transport au sein des matériaux poreux .....	9
1.2.1. Régimes d'écoulement d'un fluide non-confiné .....	9
1.2.2. Écoulement en milieu macroporeux.....	11
1.2.3. Modes de transport en milieux méso- et microporeux.....	13
<b>2. Chimie douce pour la genèse d'architectures poreuses fonctionnelles.....</b>	<b>15</b>
2.1. Polymérisation inorganique : procédé « sol-gel ».....	15
2.1.1. Mécanisme d'hydrolyse-condensation : généralités .....	15
2.1.2. Cas du silicium : influences cinétiques et structurales.....	18
2.1.2.1. Mécanismes d'hydrolyse.....	19
• Catalyse acide ( $pH < 7$ ) .....	19
• Catalyse basique ( $pH > 7$ ).....	19
• Effets stériques et inductifs des ligands .....	20
2.1.2.2. Mécanismes de condensation et croissances des <i>sols</i> .....	21
• Catalyse « acide » ( $pH < 2$ ) .....	21
• Catalyse « basique » ( $pH > 2$ ).....	22
2.2. Chimie douce pour la genèse de matériaux fonctionnels nanostructurés.....	23
2.2.1. Structuration à l'échelle mésoscopique des matrices « sol-gel ».....	23
2.2.2. Fonctionnalisation de matrices « sol-gel » mésoporeuses .....	25
2.3. Matrices « sol-gel » comme squelettes macrocellulaires à porosité hiérarchisée ...	29
2.3.1. Empreinte « dynamique » : séparation de phase contrôlée .....	29
2.3.2. Empreintes « dures » .....	32
2.3.3. Empreintes « douces ».....	35
2.3.3.1. Mousses et émulsions : notions de base .....	35
2.3.3.2. Les systèmes « air-liquide » : les mousses .....	37
2.3.3.3. Les systèmes « liquide-liquide » : les émulsions .....	39
<b>3. Problématique et objectifs .....</b>	<b>44</b>

## 1. Matériaux alvéolaires à porosité hiérarchisée

### 1.1. Notions de pores et paramètres structuraux

Un matériau poreux est un milieu biphasique composé d'une phase continue solide et d'une phase dispersée gazeuse<sup>3</sup>. Les cavités, contenant le gaz, sont le plus souvent nommées pores et sont, par définition, plus profondes qu'elles ne sont larges. Les termes de cellules ou d'alvéoles apparaissent également dans la littérature<sup>4</sup>. L'ensemble des pores forme ainsi le réseau poreux. Formellement, le volume occupé par l'ensemble du milieu poreux, appelé volume apparent, est composé d'une partie solide de volume  $V_S$  et d'un réseau poreux contenant la phase gazeuse de volume total  $V_P$ . Afin de décrire les matériaux poreux, plusieurs paramètres de base sont, dans un premier temps, nécessaires. Ainsi, une des caractéristiques essentielles concerne la fraction volumique en pores, ou porosité, généralement notée  $\phi$ , et définie telle que :

$$\phi = \frac{V_p}{V_S + V_p} = \frac{\text{Volume des pores}}{\text{Volume total}} \quad \text{(Equation 1.1.1.)}$$

A ce stade, il est nécessaire de distinguer deux types de porosité : la porosité dite « ouverte » ou « connectée », accessible par un fluide extérieur, et la porosité dite « fermée », qui ne participe pas au transfert de matière. Cette distinction topologique de la porosité constitue un paramètre déterminant, intrinsèquement relié au type d'application visée. Ainsi, dans des domaines intégrant une fonction d'échange de la matière, telles que les supports catalytiques, les filtres, les électrodes ou les colonnes chromatographiques, un matériau présentant une porosité majoritairement « ouverte » sera privilégié. En revanche, pour des utilisations comme matériau de structure, présentant des propriétés d'isolation acoustique, thermique ou d'absorption de l'énergie mécanique, une porosité « fermée » pourra être favorisée.

Le second paramètre primordial, directement relié à la notion de porosité, concerne la densité du matériau poreux. Plusieurs densités, fournissant des informations complémentaires, sont ainsi définies : la densité dite « réelle », excluant toute forme de porosité, la densité dite « de squelette », incluant la porosité « fermée » inaccessible, et la densité dite « apparente », incluant l'ensemble de la porosité. *Néanmoins, la notion d'accessibilité dépendant*

<sup>3</sup> Ferdi Schüth, Kenneth S. W. Sing, et Jens Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH., 2002.

<sup>4</sup> Lorna J. Gibson et Michael F. Ashby, *Cellular solids: structure and properties* (Cambridge University Press, 1999).

étroitement du fluide utilisé pour caractériser le matériau, il apparaît clairement que chacune des densités définies ci-dessus est relative, et pourra ainsi prendre une valeur différente en fonction de la technique employée. Par ailleurs, la densité relative, définie comme le rapport de la densité « apparente » sur la densité « réelle » de la phase solide, permet d’appréhender macroscopiquement l’importance de l’espace poreux au sein du matériau.

Au-delà des notions de base, il est primordial de définir plus précisément les aspects dimensionnels, topologiques et morphologiques des pores, afin de pouvoir corréler et appréhender les propriétés des matériaux. Ainsi, d’un point de vue dimensionnel, deux grandeurs caractéristiques principales doivent être introduites. D’une part, la surface spécifique représente l’aire d’interface entre les domaines solides et poreux par unité de volume ou de masse. Cette dimension présente l’avantage d’être directement mesurable par des mesures de sorption de molécules en phase gazeuse, telles que l’azote ou l’argon. D’autre part, la taille des pores est plus délicate à définir et à mesurer, en raison de la grande variété de formes rencontrées. Néanmoins, par convention, une modélisation simple, consistant à supposer les pores cylindriques, permet d’évaluer expérimentalement un rayon moyen à partir des mesures macroscopiques. A ce stade, il est nécessaire de préciser que, selon les recommandations de l’*International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, trois catégories de pores seront distinguées dans l’intégralité de ce manuscrit :

- les **macropores**, dont le « diamètre » est **supérieur à 50 nm** ;
- les **mésopores**, dont le « diamètre » est compris **entre 2 et 50 nm** ; et
- les **micropores**, dont le « diamètre » est **inférieur à 2 nm**.

D’autre part, d’un point de vue topologique les milieux poreux sont décrits *vis-à-vis* de la connectivité (*nombre de pores auxquels est relié chacun d’entre eux*), la complexité des chemins de passage à travers l’espace des pores, ou encore la présence de « bras morts » (*appelés également « voies de garage » de l’écoulement*). Ces effets, qui intuitivement, influencent fortement le transfert de matière, sont notamment définis par un paramètre nommé tortuosité,  $T$ . Dans le cas d’un réseau de capillaires ondulés en moyenne parallèles à une direction privilégiée, ce dernier s’exprime comme le carré du rapport entre la longueur totale des capillaires et la longueur totale de l’échantillon (*Equation 1.1.2.*).

$$T = \left( \frac{L_{\text{capillaires}}}{L_{\text{échantillon}}} \right)^2 \quad \text{(Equation 1.1.2.)}$$

Avec  $T$ , la tortuosité ;  $L_{\text{capillaires}}$ , la longueur totale des capillaires ; et  $L_{\text{échantillon}}$ , la longueur totale de l’échantillon.

Enfin, les matériaux poreux peuvent être décrits d'un point de vue morphologique, en considérant la forme des pores et la rugosité de surface éventuelle. En effet, d'une part, la forme des pores peut avoir une influence sur le caractère isotrope ou anisotrope des propriétés du matériau alvéolaire. Néanmoins, en raison de la complexité des réseaux poreux, cet aspect est souvent négligé, et les pores sont ainsi souvent assimilés à des capillaires cylindriques. D'autre part, la présence d'aspérités à la surface des pores peut induire une modification des propriétés de surface, notamment vis-à-vis du mouillage (*à l'image des feuilles de *Setcreasea* ou de *Lotus**), de l'écoulement des fluides<sup>5</sup>, mais également des propriétés de nucléation/croissance de particules (*cf. Chapitre 5*).

D'une manière générale, les propriétés déployées par un matériau, et plus particulièrement par un milieu poreux, sont directement reliées à ces caractéristiques structurales. Par conséquent, cibler une application requiert une connaissance pointue de la relation structure/propriété associée. Dans ce sens, et eu égard aux applications ciblées dans la suite de ce manuscrit, intégrant systématiquement une fonction d'échange, il est nécessaire de décrire plus précisément les propriétés de transport inhérentes aux structures poreuses. *Ainsi, la suite de ce manuscrit sera consacrée exclusivement aux matériaux à porosité « ouverte ».*

## **1.2. Mécanismes de transport au sein des matériaux poreux**

*A ce stade, il est nécessaire de préciser que les propriétés de transport définies au cours de cette partie concernent les fluides qualifiés de newtoniens, c'est-à-dire les fluides pour lesquels le tenseur des contraintes de viscosité dépend linéairement du tenseur des déformations. Dès lors, ces fluides présentent une viscosité indépendante du taux de cisaillement. Les informations présentées dans cette partie sont en majorité extraites de la thèse de F. Carn<sup>5</sup> et de l'ouvrage « *Hydrodynamique physique* » par E. Guyon et al.<sup>6</sup>.*

### **1.2.1. Régimes d'écoulement d'un fluide non-confiné**

Dans un écoulement quelconque d'un fluide non-confiné, constitué d'un mélange de plusieurs constituants miscibles, deux mécanismes participent simultanément au transport de quantité de mouvement : les mécanismes de convection et de diffusion. En fonction de la vitesse et de la géométrie de l'écoulement, ces deux mécanismes n'auront pas le même ordre de grandeur. D'une part, la partie convective (*du latin « *convehere* », signifiant*

---

<sup>5</sup> Florent Carn, "Intégration entre chimie douce et fluides complexes pour la genèse d'architectures poreuses hiérarchisées : synthèses, caractérisations et application" (Thèse, Université Bordeaux 1, 2006).

<sup>6</sup> Etienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, et Luc Petit, *Hydrodynamique physique*, CNRS Editions. (Paris, 2001).

« transporter ») est caractérisée par la vitesse moyenne de l'écoulement dans une section quelconque considérée, et traduit la tendance des molécules à se déplacer dans une direction privilégiée, celle de l'écoulement macroscopique. Chaque élément du fluide transporte avec lui sa quantité de mouvement au cours de son déplacement à sa vitesse propre, correspondant à la vitesse locale de l'écoulement,  $\vec{V}$ . Dans le cas d'un fluide newtonien visqueux incompressible, la partie convective est régie par l'équation de Navier-Stokes (*Equation 1.2.1.*), et trouve son origine dans les champs de pression et/ou les forces extérieures appliquées au fluide pour le mettre en mouvement. Le flux de quantité de mouvement associé à la convection est alors de l'ordre de  $\rho V^2$ , avec  $\rho$  la densité du fluide et  $\vec{V}$  la vitesse caractéristique de l'écoulement.

$$\rho \cdot \left( \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \text{grad}) \vec{V} \right) = -\text{grad}P + \eta \Delta \vec{V} + \rho \vec{g} \quad \text{(Equation 1.2.1.)}$$

Avec  $\rho$ , la densité du fluide ;  $P$ , le champ de pression ;  $\eta$ , la viscosité dynamique du fluide ; et  $\vec{g}$ , le champ de pesanteur, ou toute autre force extérieure agissant à distance sur les molécules.

D'autre part, la partie diffusif correspond à un mécanisme de retour à l'équilibre, défini par la loi de Fick<sup>6</sup>. Le flux diffusif de quantité de mouvement est, dans un cas général, égal au produit de la viscosité  $\eta$ , par des combinaisons de dérivées premières des composantes de la vitesse. Il est donc de l'ordre de  $\eta V/L$ , avec  $L$  la distance de parcours suivant l'écoulement à la vitesse  $\vec{V}$ . L'importance relative du transport de la quantité de mouvement par convection et par diffusion visqueuse peut alors être caractérisée par un rapport sans dimension, définissant le nombre de Reynolds (*Equation 1.2.2.*). Ce nombre peut également être considéré comme le rapport entre les temps caractéristiques de transport par diffusion et par convection sur une distance de parcours suivant l'écoulement. Ainsi, le mécanisme le plus rapide des propagations sera dominant et imposera, dès lors, l'organisation du champ de vitesse.

$$\frac{\text{flux convectif de la quantité de mouvement}}{\text{flux diffusif de la quantité de mouvement}} \approx \frac{\rho V^2}{\frac{\eta V}{L}} = \frac{VL}{\nu} = \text{Re} \quad \text{(Equation 1.2.2.)}$$

Avec  $\nu$ , la diffusivité de la quantité de mouvement ; et  $\text{Re}$ , le nombre de Reynolds.

Ainsi, dans un écoulement à petit nombre de Reynolds, les forces et le transport diffusif associé sont prépondérants. Il s'agit alors d'un écoulement *a priori* très stable, au profil bien défini, nommé écoulement « rampant » ou « laminaire ». Conformément à l'expression de  $\text{Re}$ ,

ces écoulements sont observés aux basses vitesses et/ou dans des systèmes de très petites tailles. A l'inverse, les écoulements caractérisés par un grand nombre de Reynolds sont dominés par le transport de quantité de mouvement par convection. Les écoulements sont alors beaucoup moins stables, et apparaissent comme la superposition aléatoire de tourbillons de tailles très variables, retrouvée par exemple dans les écoulements dits « turbulents ». Conformément à l'expression de  $Re$ , ils sont observés aux fortes vitesses, dans des fluides peu visqueux ou dans des systèmes de grande taille. Néanmoins, sur des échelles de distance de l'ordre de la dimension des plus petits tourbillons, le transport de quantité de mouvement par diffusion redevient non-négligeable.

### 1.2.2. Ecoulement en milieu macroporeux

L'écoulement au sein d'un matériau macroporeux, pour lequel l'espace des pores est entièrement rempli d'un seul fluide newtonien, correspond toujours à la mise en convection du fluide dans les pores sous l'effet d'un gradient de pression. De ce fait, il est régi localement (à l'échelle d'un pore) par l'équation de Navier-Stokes (Equation 1.2.1.). Considérons alors un réseau de pores assimilés à des capillaires plus ou moins ondulés de section cylindrique. Si l'écoulement est considéré à vitesse assez faible pour que le nombre de Reynolds soit très inférieur à l'unité, les gradients de pression, parallèles à la longueur de l'échantillon poreux, sont alors proportionnels à la vitesse d'écoulement dans les pores (*la vitesse ne varie pas dans l'épaisseur de l'écoulement*). Un écoulement de type Poiseuille, associé à l'hypothèse préalable d'un non-glissement aux parois (*la vitesse du fluide y est nulle*), est alors observé. Ainsi, si le débit et les gradients de pression sont moyennés sur un volume suffisamment grand devant la taille des pores, le débit volumique  $Q$ , pour un échantillon homogène de longueur  $L$ , et de section  $S$ , vérifie la loi de Darcy (Equation 1.2.3.). L'expression obtenue *via* la loi de Darcy permet ainsi d'introduire la notion de perméabilité, caractéristique du milieu poreux étudié.

$$Q = \frac{B_0}{\eta} \cdot \frac{S \cdot \Delta P}{L} \quad \text{(Equation 1.2.3.)}$$

Avec  $B_0$ , la perméabilité du milieu poreux ;  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide ; et  $\Delta P$ , la différence entre la pression d'entrée,  $P_1$ , et la pression de sortie,  $P_2$ , appelée la perte de charge ( $P_1 > P_2$ )

Ce paramètre, homogène à une surface et dont l'ordre de grandeur est donné par la section d'un pore individuel, traduit la facilité avec laquelle le fluide peut s'écouler à travers le réseau poreux. En outre, la perméabilité est très sensible à la taille des pores et à la présence



éventuelle de resserrements. Ainsi, au-delà de la notion topologique de tortuosité, définie précédemment, la perméabilité permet de définir, d'un point de vue dimensionnel, l'influence de la structure poreuse sur les propriétés de transport. Cet aspect peut être mis en évidence en confrontant la relation établie *via* la loi de Darcy (Equation 1.2.3.), avec celle obtenue par la relation de Poiseuille (Equation 1.2.4.), dans les mêmes conditions d'écoulement.

$$\delta Q = \frac{\pi}{128 \eta} \cdot \frac{\Delta P}{L_{\text{capillaires}}} \cdot d^4 \quad \text{(Equation 1.2.4.)}$$

Avec  $\eta$ , la viscosité dynamique du fluide ; et  $L_{\text{capillaires}}$ , la longueur moyenne des capillaires.

Ainsi, en considérant un réseau poreux constitué de  $N$  capillaires de diamètre  $d$ , en moyenne parallèles à une même direction, et de débits moyens respectifs,  $\delta Q$ , une relation corrélant directement la perméabilité à la taille des pores est ainsi aisément obtenue (Equations 1.2.5.).

$$Q = N \cdot \delta Q = N \cdot \frac{\pi \cdot d^4}{128 \eta} \cdot \frac{\Delta P}{L_{\text{capillaires}}} = \frac{B_0}{\eta} \cdot \frac{S \cdot \Delta P}{L} \quad \text{(Equation 1.2.5. (a))}$$

$$B_0 = \frac{\phi \cdot d^2}{32} \cdot \frac{1}{T}, \text{ avec : } \phi = N \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{L_{\text{capillaires}}}{S \cdot L} \quad \text{(Equation 1.2.5. (b))}$$

Avec,  $Q$ , le débit volumique ;  $B_0$ , la perméabilité ;  $\eta$ , la viscosité dynamique du fluide ;  $\Delta P$ , la perte de charge ;  $S$ , la section de l'échantillon ;  $L$ , la longueur de l'échantillon ;  $L_{\text{capillaires}}$ , la longueur moyenne des capillaires ;  $T$ , la tortuosité ; et  $\phi$ , la porosité.

*A ce stade, il est nécessaire de rappeler que ce modèle, supposant des capillaires en moyenne parallèles à une même direction, s'applique à des milieux poreux anisotropes. Cependant, pour un milieu isotrope, formé de trois ensembles de capillaires perpendiculaires deux à deux, et soumis à une différence de pression appliquée dans l'une des trois directions, la perméabilité annoncée dans l'Equation 1.2.5.(b) sera réduite d'un facteur trois<sup>6</sup>.*

Par conséquent, pour une porosité donnée (*anisotrope ou isotrope*), la perméabilité varie comme le carré du diamètre des capillaires. Ainsi, pour un débit volumique et une porosité donnés, la perte de charge  $\Delta P$ , augmente très rapidement lorsque la taille des pores décroît. Ainsi, ce mode d'écoulement n'est rigoureusement valable qu'au sein des macropores (*diamètres > 50 nm*), les effets d'adsorption à l'interface n'étant plus négligeables aux échelles micro- et mésoscopiques. Néanmoins, concernant l'écoulement au sein des milieux macroporeux, il est nécessaire de considérer les effets éventuels des pertes de charges linéaires, générées par les états de surface des capillaires (*aspect morphologique*), mais

également des pertes de charges locales, associées notamment à la présence d'embranchements entre plusieurs cylindres de sections différentes (*aspect topologique*). En effet, des zones d'écoulement laminaire, gouvernées majoritairement par le transport de quantité de mouvement par diffusion, peuvent ainsi être générées localement<sup>5</sup>.

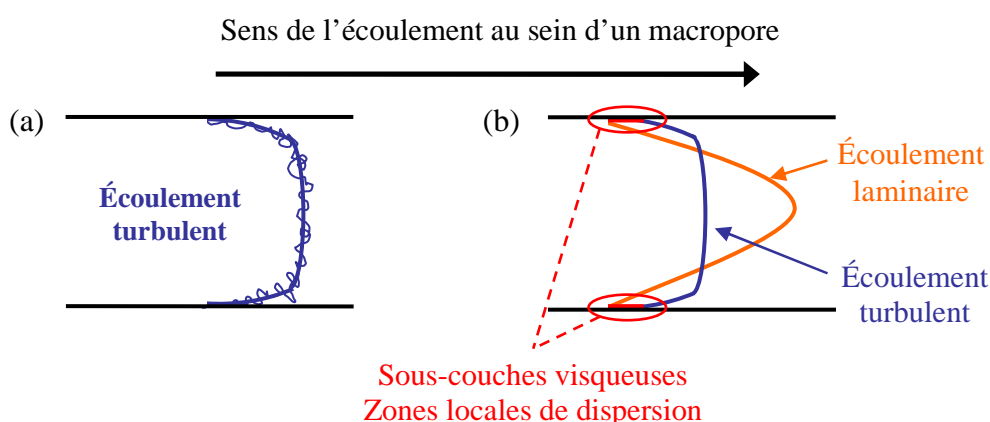
### 1.2.3. Modes de transport en milieux méso- et microporeux

A l'instar d'un fluide non-confiné, le phénomène de diffusion se rapporte, au sein d'un milieu poreux, aux mouvements hors convection des molécules. A ce stade, deux modes de transport sont identifiables pour les pores inférieurs à 50 nm. D'une part, au sein des très petits pores, typiquement les micropores, ou des zones à l'écart de l'écoulement, telles que les « bras morts », la convection est nulle ou négligeable, et le transport des molécules est ainsi gouverné par un flux exclusivement diffusif. Ce flux est ainsi déterminé à l'échelle microscopique par la loi de Fick<sup>5,6</sup>. En outre, en raison des phénomènes d'adsorption aux parois d'une partie du soluté, deux zones de diffusion, situées respectivement au sein du pore et à l'interface, peuvent être discriminées

D'autre part, à l'échelle mésoscopique, le mouvement des solutés peut être décrit comme une diffusion dans un liquide porteur en écoulement. Ce mode de transport est nommé dispersion. Ainsi, à vitesse d'écoulement nulle, ce mouvement est *stricto sensu* de la diffusion, plus ou moins perturbée par l'adsorption des solutés aux parois. En revanche, sous un flux convectif, les mouvements des solutés sont sensiblement influencés par les inhomogénéités du champ de vitesse au sein du pore. Ainsi, ce phénomène peut être modélisé à l'échelle macroscopique par une loi de Fick, incluant un facteur de retard,  $R$ , associé aux effets de l'adsorption des solutés aux parois<sup>5</sup>. Dans ce modèle, la vitesse de l'espèce au sein du fluide porteur, inversement proportionnelle au facteur de retard, mais également à la porosité<sup>5</sup>, est plus lente que la vitesse de Darcy globale de l'écoulement. Il apparaît ainsi clairement qu'une augmentation de la porosité considérée (*i.e.*, la *mésoporosité*) génère une élévation de la vitesse de dispersion des solutés, et induit, par conséquent, une optimisation des cinétiques d'échanges.

Ainsi, l'aspect dimensionnel d'un milieu poreux influence étroitement ses propriétés de transport. En effet, tandis que les méso- et micropores favorisent les échanges de matière, *via* des mécanismes de diffusion et de dispersion, les macropores permettent d'abaisser considérablement les gradients de pression au sein de la structure alvéolaire, assurant dès lors, une conservation aisée de l'intégrité du matériau. De plus, la présence locale de zones d'écoulement laminaire (*sous-couches visqueuses* ; *Figure 1.2.1.*) au sein des macropores,

générée par une modulation rationnelle des aspects topologiques et morphologiques, peut largement contribuer à abaisser les cinétiques de diffusion de la matière. Par ailleurs, le transport de la matière au sein des plus petits pores (*i.e.*, les *micro- et mésopores*) et l'accessibilité à l'ensemble du volume poreux associé, sont souvent limités par des contraintes d'ordre stérique. Par conséquent, les matériaux macrocellulaires, avec ou sans porosité hiérarchisée, présentent *a priori* des propriétés de transport optimales pour des fonctions d'échange, primordiales en catalyse, filtration, ou encore pour la conversion de l'énergie (*accumulateurs, piles, etc.*). Dès lors, la hiérarchisation de la porosité ne constituera pas une condition *sine qua non*, et dépendra intrinsèquement de l'application visée.



**Figure 1.2.1.** Représentation schématique des profils de vitesse au sein d'un macropore en régime d'écoulement turbulent (a), et comparaison avec l'écoulement laminaire équivalent (b). Les zones locales de dispersion situées aux parois du macropore sont nommées « sous-couches visqueuses ». D'après F. Carn, *Thèse de l'Université Bordeaux I*, 2006.

Outre le caractère contemplatif des structures macrocellulaires, mis en évidence dès 1664 par Robert Hooke<sup>7</sup> après l'observation de l'écorce des chênes-liège, les architectures macroporeuses fascinent depuis des décennies la communauté scientifique en vue d'applications avancées. Dès lors, l'élaboration de tels matériaux constitue un véritable défi. Cependant, les procédés de fabrication « historiques », souvent réalisés dans des conditions de température et/ou de pression extrêmes, présentent un écobilan inadapté aux contraintes environnementales actuelles<sup>8</sup>. De plus, ces méthodologies sont peu favorables à une structuration hiérarchisée éventuelle. Dans cette optique, la notion de « *chimie douce* », introduite par J. Livage dès 1977<sup>9</sup>, permettant la conception de matériaux structurés en

<sup>7</sup> Robert Hooke, *Micrographia* (Londres: The royal Society, 1664).

<sup>8</sup> John Banhart, "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams," *Progress in Materials Science* 46, no. 6 (2001): 559-632.

<sup>9</sup> Jacques Livage, "Vers une chimie écologique. Quand l'air et l'eau remplacent le pétrole," *Le Monde*, Octobre 26, 1977.

conditions proches de l'ambiante, a ouvert de nouvelles perspectives *via* l'émergence de concepts associés, tels que le *biomimétisme*<sup>10</sup>, la *morphosynthèse*<sup>11</sup>, la *chimie des formes*<sup>12,13</sup> et plus récemment la *chimie intégrative*<sup>14</sup>. Ainsi, de nombreuses structures macrocellulaires à porosité hiérarchisée ont été récemment élaborées en combinant notamment le procédé « sol-gel » et la matière molle (*auto-assemblages supramoléculaires, mésophases lyotropes, polymères, émulsions, mousses, etc.*).

*La suite de ce chapitre sera consacrée à présenter, de manière non-exhaustive, la versatilité des mises en forme offerte par la chimie douce à différentes échelles, avec une attention toute particulière pour les structures macrocellulaires.*

## 2. Chimie douce pour la genèse d'architectures poreuses fonctionnelles

### 2.1. Polymérisation inorganique : procédé « sol-gel »

*Les informations et les schémas réactionnels exposés dans cette partie sont en majorité extraits de l'ouvrage « Sol-gel science » de C. J. Brinker et al.<sup>15</sup>. Les différents mécanismes intervenant dans la polymérisation inorganique par procédé « sol-gel » sont ici présentés brièvement.*

#### 2.1.1. Mécanisme d'hydrolyse-condensation : généralités

Au sens strict, le procédé « sol-gel », ou voie « sol-gel », désigne une polymérisation inorganique en solution<sup>15,16,17</sup>. Le sol est alors une dispersion colloïdale (*particules de taille comprise entre 1 nm et 1 µm*) pouvant être constitué de précurseurs moléculaires jouant le rôle de monomères, de nanoparticules néoformées utilisées comme briques élémentaires, ou encore d'un mélange de ces deux espèces. Néanmoins, les précurseurs moléculaires généralement mis en œuvre sont des alcoxydes métalliques (*ou de silicium*), de la forme

---

<sup>10</sup> Clement Sanchez, Herve Arribart, et Marie Madeleine Giraud Guille, "Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems," *Nat Mater* 4, no. 4 (Avril 2005): 277-288.

<sup>11</sup> Geoffrey A. Ozin, "Morphogenesis of Biomineral and Morphosynthesis of Biomimetic Forms," *Accounts of Chemical Research* 30, no. 1 (Janvier 1, 1997): 17-27.

<sup>12</sup> Stephen Mann et Geoffrey A. Ozin, "Synthesis of inorganic materials with complex form," *Nature* 382, no. 6589 (1996): 313-318.

<sup>13</sup> S. Mann, "The chemistry of form," *Angewandte Chemie - International Edition* 39, no. 19 (2000): 3393-3406.

<sup>14</sup> Rénal Backov, "Combining soft matter and soft chemistry: integrative chemistry towards designing novel and complex multiscale architectures," *Soft Matter* 2, no. 6 (2006): 452.

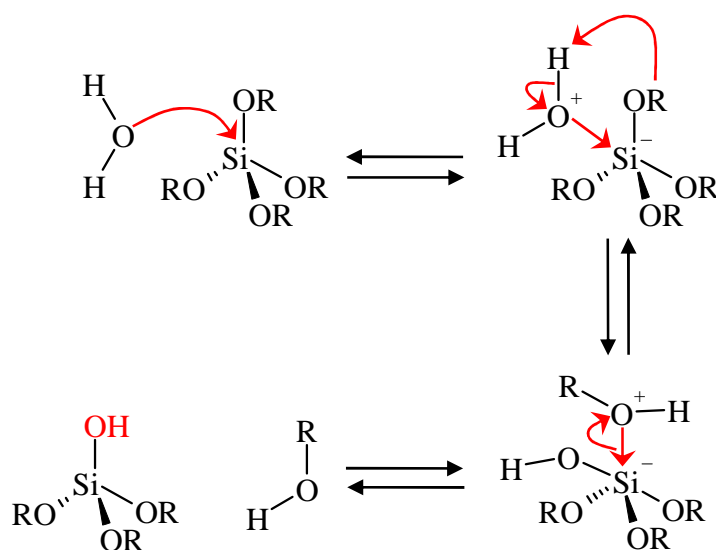
<sup>15</sup> C. Jeffrey Brinker et George W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press Inc, 1990).

<sup>16</sup> J. Livage, "Sol-gel processing of metal oxides," *Chemica scripta* 28, no. 1 (1987): 9-13.

<sup>17</sup> J. Livage, M. Henry, et C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides," *Progress in Solid State Chemistry* 18, no. 4 (1988): 259-341.

$M(OR)_z$ , où  $M$  est un atome métallique (ou un atome de silicium) et  $R$  un groupement alkyle. Ces réactions, opérées à température et pression modérées, sont généralement effectuées dans l'eau, mais la voie « sol-gel non-aqueux » est également très utilisée<sup>18</sup>. La transition sol-gel est alors obtenue par activation des précurseurs, via une réaction d'hydrolyse, puis par condensation des espèces réactives jusqu'à épuisement de celles-ci. Dans la suite de cette partie, le cas du silicium, utilisé comme précurseur inorganique au cours de ces travaux de thèse, sera systématiquement considéré. En outre, il est important de noter que toutes les réactions induites par le procédé « sol-gel » ont un caractère plus ou moins réversible.

Ainsi, dans un premier temps, la réaction d'hydrolyse initie la formation de fonctions hydroxyles autour du cation. L'alcoxyde de silicium est alors solvaté par les molécules d'eau, puis celles-ci sont déprotonées via une réaction de substitution nucléophile, générant des groupements aquo ( $Si-(OH_2)$ ), hydroxo ( $Si-OH$ ) ou oxo ( $Si=O$ ) dans la sphère de coordination du cation (électrophile). Suite à ce transfert de proton, les groupements alkyles sont progressivement éliminés sous la forme de groupes alcools nucléofuges,  $R-OH$  (Figure 2.1.1.).

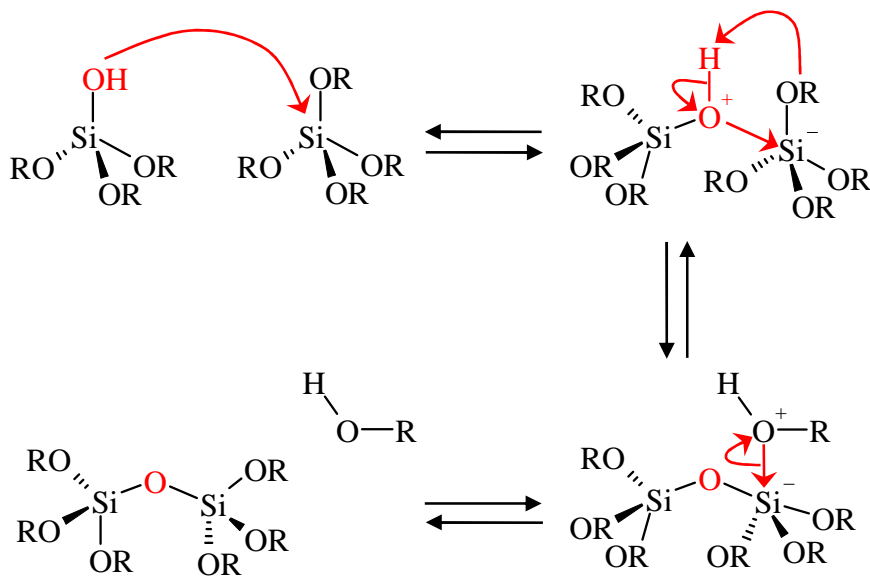


**Figure 2.1.1.** Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde de silicium selon le procédé « sol-gel ».

Dans un deuxième temps, lorsque deux alcoxydes sont partiellement ou totalement hydrolysés, l'étape de condensation, induite par des réactions de substitution nucléophile via les ligands hydroxyles néoformés, permet la croissance du réseau inorganique. Dès lors, dans le cas des alcoxydes de silicium hydrolysés, deux mécanismes différents, générant la

<sup>18</sup> A. Vioux et D. Leclercq, "Non-aqueous routes to sol-gel," *Heterogeneous Chemistry Reviews* 3, no. 1 (1996): 65-73.

formation de ponts siloxanes ( $Si-O-Si$ ), peuvent intervenir. La première réaction, l'alcoxolation, met en jeu deux alcoxydes dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé (Figure 2.1.2.). Ce mécanisme est ainsi semblable à celui d'une hydrolyse. Au contraire, le second mécanisme, l'oxolation, fait intervenir deux alcoxydes préalablement hydrolysés. Par conséquent, le mécanisme induit est sensiblement équivalent à celui présenté pour l'alcoxolation (Figure 2.1.2.). Le groupe partant, initialement un alcool, est dans ce cas une molécule d'eau. Le mécanisme d'oxolation est ainsi fortement favorisé dans un milieu réactionnel au sein duquel le rapport molaire  $H_2O/Si$ , noté généralement  $r$ , est supérieur à deux.



**Figure 2.1.2.** Représentation schématique du mécanisme de condensation par alcoxolation entre un alcoxyde de silicium partiellement hydrolysé, du type  $Si(OR)_3OH$ , et un alcoxyde non-hydrolysé,  $Si(OR)_4$ . Le mécanisme de condensation par oxolation est alors sensiblement équivalent.

La succession des réactions d'hydrolyse-condensation génère ainsi une ramification croissante des précurseurs (*monomères susceptibles de former plus de deux liaisons*), formant progressivement des oligomères ( $< 1\text{ nm de diamètre}$ ), puis des nanoparticules. Lorsque le *sol* de nanoparticules en suspension dans le milieu réactionnel forme un réseau tridimensionnel, qui s'étend jusqu'à occuper l'ensemble du volume disponible, le système est alors nommé *gel*. Dès lors, le « *point de gel* » (noté  $t_{gel}$ ) correspond au degré de réaction où la dernière liaison entre deux objets voisins initialement distincts, offrant une continuité à la structure polymérisée, est complétée. Le *gel* désigne ainsi un squelette solide inorganique continu, encapsulant une phase liquide continue<sup>15</sup>. En d'autres termes, le réseau tridimensionnel néoformé est gonflé par le solvant et les réactifs résiduels (*le sol*). Ainsi, un *gel* et un *sol*

peuvent coexister Cette étape est notamment marquée par une augmentation brutale de la viscosité du milieu. Si la plus petite dimension du gel obtenu est supérieure à quelques millimètres, l'objet est alors nommé *monolithe*.

La dernière étape du procédé « sol-gel » correspond au *vieillissement*. En effet, la phase liquide encapsulée au sein du *gel*, présente encore des entités (*oligomères ou particules*) qui peuvent potentiellement réagir entre elles et avec le squelette macroscopique. Par ailleurs, la mobilité relative du réseau tridimensionnel offre la possibilité de rapprocher des segments du *gel* n'ayant pas réagi, permettant de compléter, dès lors, la condensation du squelette. Le processus de minéralisation est alors finalisé par des phénomènes de réticulation, conduisant au rétrécissement progressif du matériau avec expulsion du solvant. Il s'agit du phénomène de *synérèse*. Le séchage du *gel* par évaporation du solvant en conditions atmosphériques génère une rétraction exacerbée du squelette, induite principalement par les pressions capillaires<sup>19</sup>. Dans ces conditions, le matériau obtenu est qualifié de *xérogel*. Afin de limiter les phénomènes de rétraction et de craquelage du réseau tridimensionnel, l'étape de séchage est souvent effectuée en conditions supercritiques. Les forces capillaires générées à l'interface liquide/solide sont alors éliminées, conduisant à la formation d'*aérogels* moins denses que les *xérogels*.

### 2.1.2. Cas du silicium : influences cinétiques et structurales

Dans le cas des alcoxydes de silicium, et plus particulièrement du tétraéthoxysilane (*TEOS* ; précurseur à base de silicium le plus couramment employé pour le procédé « sol-gel »), il est nécessaire de catalyser les réactions d'hydrolyse-condensation. En effet, en raison de sa charge partielle relativement faible ( $\delta_{Si} = +0,32$ ) et d'un nombre de coordination limité ( $N = 4$ ), l'atome de silicium est assez peu sensible aux attaques nucléophiles. Dans ce but, différents modes de catalyse ont été développés. Cependant, la texture du *gel* final étant intrinsèquement reliée au mode de croissance du réseau inorganique, outre une influence cinétique, la catalyse du procédé « sol-gel » induit indubitablement une modification de la texture du réseau polymérique néoformé. A ce stade, il est ainsi nécessaire de présenter brièvement les influences cinétiques et structurales associées. Ainsi, deux voies catalytiques principales du procédé « sol-gel » peuvent être relevées : les catalyses acide et basique.

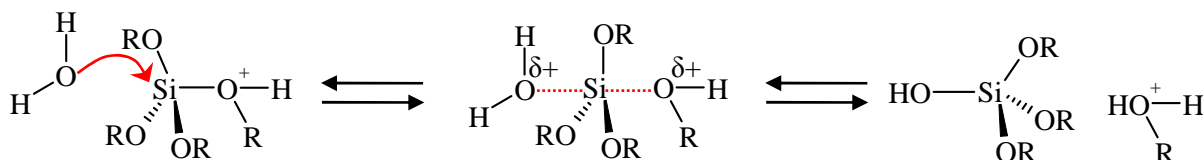
---

<sup>19</sup> D. M. Smith, G. W. Scherer, et J. M. Anderson, "Shrinkage during drying of silica gel," *Journal of Non-Crystalline Solids* 188, no. 3 (Août 1, 1995): 191-206.

### 2.1.2.1. Mécanismes d'hydrolyse

- **Catalyse acide ( $pH < 7$ )**

En conditions acides, un groupe alcoxyde du précurseur moléculaire est rapidement protoné. De ce fait, la densité électronique associée à l'atome de silicium diminue fortement, augmentant, dès lors, son caractère électrophile (*Figure 2.1.3.*). Ainsi, un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire ( $S_N2$ ) entre une molécule d'eau (*nucléophile*) et un atome de silicium (*électrophile*) est favorisé. En outre, la charge positive partielle acquise par la molécule d'eau abaisse proportionnellement celle du groupe alcoxyde protoné, augmentant le caractère nucléofuge du groupe partant. Selon ce mécanisme, une inversion de la configuration tétraédrique de l'atome de silicium central est observée<sup>15</sup>. Cependant, un mécanisme par « attaque de flanc » peut également être envisagé<sup>15</sup>.



**Figure 2.1.3.** Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde de silicium en condition de catalyse acide.

- **Catalyse basique ( $pH > 7$ )**

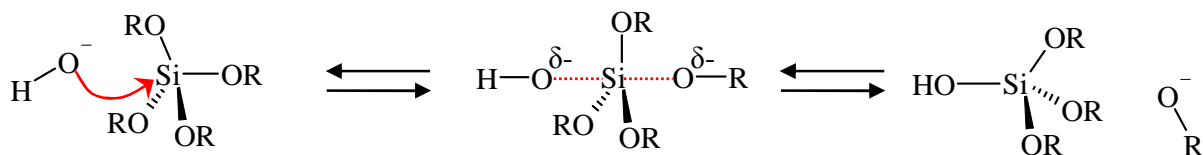
En conditions basiques, les molécules d'eau se dissocient rapidement en anions hydroxydes nucléophiles, favorisant ainsi l'étape de substitution nucléophile bimoléculaire, au cours de laquelle le groupe hydroxyde,  $\text{OH}^{\delta-}$ , « chasse » le groupe alcoxyde,  $\text{OR}^{\delta-}$ , conjointement à une inversion de la configuration tétraédrique de l'atome de silicium central (*Figure 2.1.4.*). Néanmoins, un mécanisme alternatif, impliquant un intermédiaire pentacoordiné stable au sein duquel l'atome de silicium acquiert une charge négative, est également envisageable<sup>15</sup>.

Par ailleurs, les catalyseurs acides à base de fluor, *via* l'acide fluorhydrique ou des fluorures alcalins (*KF*, *NaF*, *etc.*) permettent de diviser les cinétiques de gélification d'un facteur dix<sup>20</sup>. D'un point de vue dimensionnel, l'ion fluorure est comparable à l'ion hydroxyde. En outre, les propriétés des *gels* catalysés par la voie fluorure sont similaires à celles des *gels* obtenus *via* une catalyse basique. Ainsi, l'ion fluorure offre la possibilité d'augmenter la coordination du silicium au-delà de quatre, *via* la formation rapide et

<sup>20</sup> E.J.A. Pope et J.D. Mackenzie, "Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst," *Journal of Non-Crystalline Solids* 87, no. 1-2 (Octobre 2, 1986): 185-198.



réversible d'un intermédiaire pentacoordiné, étirant et affaiblissant les liaisons « Si-OR » voisines. La seconde étape, cinétiquement déterminante, implique l'attaque du silicium *hypervalent* par une molécule d'eau, générant une substitution nucléophile par transfert de proton, puis l'élimination d'un groupe alcool partant, concomitante au départ de l'ion fluorure.

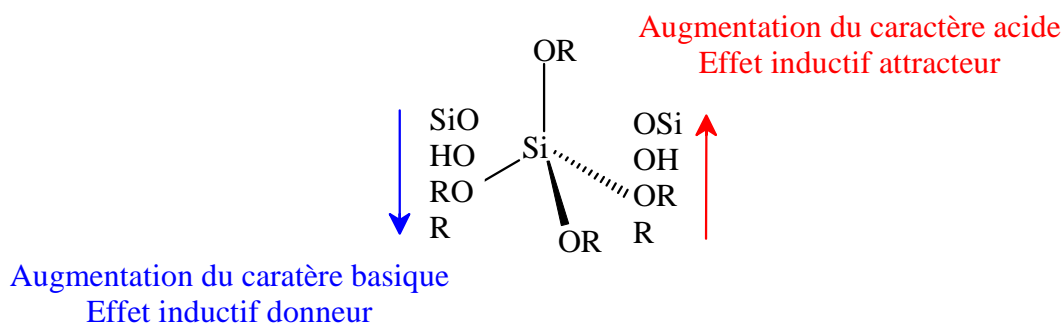


**Figure 2.1.4.** Représentation schématique du mécanisme d'hydrolyse d'un alcoxyde de silicium en condition de catalyse basique.

- **Effets stériques et inductifs des ligands**

Les facteurs stériques (*encombrement spatial*) peuvent largement influencer les cinétiques d'hydrolyse des précurseurs d'alcoxydes de silicium. En effet, lorsque la longueur et/ou le nombre de ramifications de la chaîne alkyle, associée aux groupements alcoxydes, augmente, la cinétique d'hydrolyse décroît sensiblement. Ce phénomène explique, par exemple, la plus grande réactivité d'un groupe méthoxy par rapport à un éthoxy.

Concernant les effets inductifs (*Figure 2.1.5.*), la substitution d'un ligand alcoxyde,  $-OR$ , par un groupe alkyle,  $-R$ , augmente la densité électronique de l'atome de silicium central. Ainsi, l'état de transition en catalyse acide, chargé positivement, peut être potentiellement stabilisé. Au contraire, l'hydrolyse (*substitution d'un  $-OR$  par un  $-OH$* ), puis la condensation (*substitution d'un  $-OH$  par un  $-OSi$* ), abaissent sensiblement la densité électronique du Si. Par conséquent, l'état intermédiaire en catalyse basique, chargé négativement, est potentiellement stabilisé, augmentant, dès lors, les cinétiques réactionnelles.



**Figure 2.1.5.** Effets inductifs générés par les ligands entourant l'atome de silicium central. R représente une fonction alkyle. D'après C. J. Brinker et al.<sup>15</sup>.

Or, ces effets inductifs sur l'étape d'hydrolyse ont été confirmés *via* un précurseur méthyléthoxysilane<sup>21</sup>, pour lequel la catalyse acide s'est avérée beaucoup plus efficace que la catalyse basique. En outre, ce raisonnement suggère l'hypothèse d'une diminution progressive des cinétiques d'hydrolyse en condition acide, au cours de l'avancement de la réaction. L'étape d'hydrolyse est alors plus rapide que la condensation. A l'inverse, en condition basique, l'effet inductif attracteur favorable des groupements hydroxydes et des ponts silanes, suppose des cinétiques d'hydrolyse, puis de condensation, croissantes au cours du temps. L'étape de condensation est *a priori* plus rapide que l'hydrolyse.

Au-delà des effets catalytiques, il est donc nécessaire de considérer les influences d'ordre stérique et/ou inductif. En particulier, l'augmentation de l'acidité des groupes silanols avec l'avancement des réactions d'hydrolyse et de polycondensation, constitue un paramètre très important vis-à-vis de l'étape de polymérisation inorganique. A ce stade, deux modes de catalyse du mécanisme de condensation sont identifiables, dépendant étroitement du pH réactionnel par rapport au point isoélectrique de la silice ( $pH \sim 2$ ), pour lequel la charge globale des particules est nulle. Les catalyses « acide » ( $pH < 2$ ) et « basique » ( $pH > 2$ ) seront ainsi différenciées.

#### 2.1.2.2. Mécanismes de condensation et croissances des *sols*

- **Catalyse « acide » ( $pH < 2$ )**

Concernant le mécanisme de condensation catalysé par la voie acide, celui-ci implique des espèces silanol protonées, rendant les atomes de silicium plus électrophiles, et favorisant, dès lors, les attaques nucléophiles. La cinétique de condensation est donc proportionnelle à la concentration en protons. Or, les groupements silanols les plus favorablement protonés sont ceux présentant le caractère basique le plus marqué. Par conséquent, le mécanisme de condensation en conditions acides implique préférentiellement des groupes hydroxydes protonés situés sur des monomères (*non-condensés*) ou aux extrémités des chaînes polymériques (*mono-condensés*). De ce fait, des réseaux inorganiques tridimensionnels étendus, ouverts et ramifiés aléatoirement seront favorisés. En outre, au sein de milieux réactionnels très fortement acides ( $pH < 2$ ), l'hydrolyse est beaucoup plus rapide que la condensation, et la solubilité des différentes espèces est relativement faible. Par conséquent, l'étape de condensation ne débute qu'après l'hydrolyse quasi complète des précurseurs

---

<sup>21</sup> H. Schmidt, H. Scholze, et A. Kaiser, "Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxy silanes," *Journal of Non-Crystalline Solids* 63, no. 1-2 (Février 1984): 1-11.

moléculaires. Des petites particules néoformées, ou oligomères, suivent alors une « marche » aléatoire gouverné par un mouvement Brownien, et réagissent une à une de façon irréversible et immédiate (*la cinétique de dissolution des oligomères est faible*). Ce modèle de croissance, qualifié d'agrégation *amas-amas*, génère dès lors une structure polymérique peu dense, dévoilant une dimension fractale assez basse ( $d_f \sim 2$ ), significative d'une diminution de la densité conjointement à une augmentation de la taille du *gel*. Une réduction du pH, et donc un éloignement du point isoélectrique de la silice, peut induire une augmentation de la dimension fractale, et donc une densification du squelette inorganique.

- **Catalyse « basique » ( $pH > 2$ )**

En condition « basique », au-delà du point isoélectrique de la silice ( $pH \sim 2$ ), le mécanisme de condensation assumé implique préférentiellement l'attaque nucléophile d'un groupement silanol déprotoné sur une espèce neutre (*la cinétique de condensation est alors proportionnelle à la concentration en ions hydroxydes*). Or, les silanols les plus favorablement déprotonés sont ceux présentant le caractère acide le plus marqué (*i.e., les plus condensés*). De ce fait, la vitesse de dimérisation, impliquant donc deux monomères, est relativement faible. Cependant, lorsque les dimères sont formés, les réactions entre dimères et monomères, puis entre trimères et monomères sont plus rapides. La croissance se développe donc principalement par l'addition de monomères à des amas néoformés hautement condensés. Ainsi, un éloignement du point isoélectrique vers des conditions réactionnelles basiques induit le déplacement du mode de croissance du gel vers une agrégation qualifiée de *monomère-amas*. En outre, une augmentation du pH induit une ionisation exacerbée des oligomères ou nanoparticules néoformés. Dès lors, un phénomène de répulsion mutuelle, suffisamment forte, limite considérablement le mode de croissance *amas-amas*. Par ailleurs, la concentration croissante en ions hydroxydes augmente la coordination des atomes de silicium, diminuant ainsi la stabilité des ponts siloxanes (*Si-O-Si*). Ces cinétiques de dissolution accrues, impliquant principalement des sites faiblement ramifiés, assurent un approvisionnement continu en monomères, nécessaire à la croissance et la densification des particules, *via* un mûrissement d'Ostwald (*réduction de l'énergie interfaciale*). Ce modèle de croissance génère donc des structures colloïdales denses et homogènes, déployant une dimension fractale très élevée ( $d_f \sim 3$  ; *caractère euclidien*). Il est notamment utilisé pour la genèse de nanoparticules monodisperses, *via* la méthode dite de « Stöber »<sup>22</sup>.

---

<sup>22</sup> Werner Stöber, Arthur Fink, et Ernst Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *Journal of Colloid and Interface Science* 26, no. 1 (Janvier 1968): 62-69.

De nombreux paramètres, tels que le choix du solvant ou encore la quantité d'eau dans le milieu réactionnel (*rapport molaire  $H_2O/Si$* ), permettent également de moduler les cinétiques d'hydrolyse-condensation, et par conséquent la croissance et la texture du *gel* final<sup>15</sup>. Par ailleurs, l'utilisation de précurseurs moléculaires fonctionnels, présentant au moins un « bras » ou un « pont » organique non-hydrolysable et non-polymérisable, offre la possibilité de générer des structures hybrides organiques-inorganiques variées<sup>23,24</sup>. En outre, l'intégration d'entités biologiques dans un *sol* adapté (*contrôle du pH*), peut permettre une encapsulation au sein du *gel* hybride fonctionnel final<sup>25,26</sup>.

## 2.2. Chimie douce pour la genèse de matériaux fonctionnels nanostructurés

### 2.2.1. Structuration à l'échelle mésoscopique des matrices « sol-gel »

Au-delà des *gels* séchés (*xérogels* et *aérogels*), permettant l'élaboration de matériaux hautement poreux, des synthèses en conditions hydrothermales ont également permis le développement de charpentes microporeuses cristallines, telles que les zéolithes<sup>27</sup> ou plus récemment les structures hybrides organo-métalliques<sup>28</sup> (*connues sous l'acronyme anglophone, MOFs, pour Metal Organic Frameworks*). De plus, de nombreuses voies synthétiques « douces », introduisant notamment la matière molle, ont permis la genèse de matériaux inorganiques nanostructurés. A ce stade, il est nécessaire de rappeler qu'au-delà d'une certaine concentration, nommée concentration micellaire critique (*CMC*), pour laquelle les interfaces disponibles sont saturées, les molécules tensioactives (*ou surfactants*) en excès « s'auto-assemblent » en solution sous la forme d'agrégats supramoléculaires, appelés micelles. Dès lors, la forme des agrégats (*sphérique, cylindrique, bicouche plane, etc.*) est étroitement dépendante de la nature et de la concentration du tensioactif (*comportement cristal liquide lyotrope*). En effet, une modulation du paramètre de forme d'une molécule tensioactive en solution, influence directement la courbure interfaciale et donc la forme des

<sup>23</sup> H. Schmidt et B. Seiferling, "Chemistry and applications of inorganic-organic polymers (organically modified silicates).," *Materials Research Society Symposia Proceedings* 73 (1986): 739-750.

<sup>24</sup> U. Schubert, N. Hüsing, et A. Lorenz, "Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides," *Chemistry of Materials* 7, no. 11 (1995): 2010-2027.

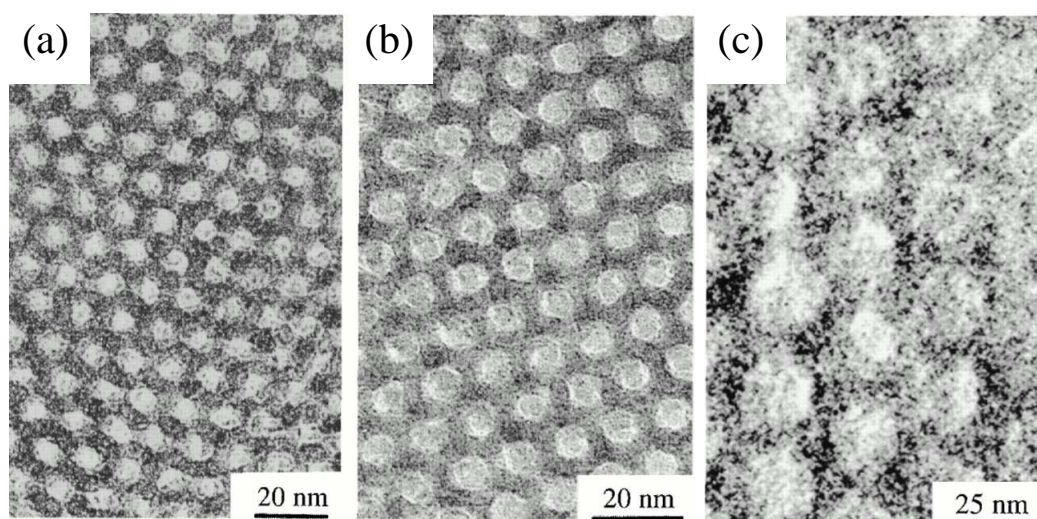
<sup>25</sup> M.T. Reetz, "Entrapment of biocatalysts in hydrophobic sol-gel materials for use in organic chemistry," *Advanced Materials* 9, no. 12 (1997): 943-954.

<sup>26</sup> David Avnir et al., "Enzymes and Other Proteins Entrapped in Sol-Gel Materials," *Chemistry of Materials* 6, no. 10 (Octobre 1, 1994): 1605-1614.

<sup>27</sup> Colin S. Cundy et Paul A. Cox, "The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time," *Chemical Reviews* 103, no. 3 (Mars 1, 2003): 663-702.

<sup>28</sup> G. Férey, "Microporous solids: From organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks...Ecumenism in chemistry," *Chemistry of Materials* 13, no. 10 (2001): 3084-3098.

agrégats<sup>29</sup>. Ainsi, une approche de structuration à l'échelle mésoscopique, *via* un assemblage supramoléculaire coopératif de molécules tensioactives et de précurseurs inorganiques, a notamment été développée dès 1992 par C. T. Kresge et al.<sup>30</sup>, introduisant une nouvelle « famille » de matériaux mésoporeux à base de silice, nommés *MCM-41*, *48* et *50* (*MCM pour l'anglicisme Mobil Composite of Matter*). Outre la stratégie d'assemblage coopératif, la transcription directe d'une empreinte « douce », telle qu'une mésophase lyotrope couplée ou non à un agent gonflant hydrophobe, s'est largement étendue, permettant d'atteindre des diamètres de pores supérieurs à 10 nm<sup>31,32,33</sup>. Ainsi, D. Zhao et al.<sup>33</sup> ont notamment développé l'utilisation de copolymères triblocs non-ioniques de type Pluronic® (*poly(oxyéthylène)<sub>m</sub>-poly(oxypropylène)<sub>n</sub>-poly(oxyéthylène)<sub>m</sub>*), pour la genèse de silices mésostructurées, nommées *SBA-15* (*SBA pour l'anglicisme Santa Barbara Amorphous ; Figure 2.2.1.*).



**Figure 2.2.1.** Micrographies par microscopie électronique à transmission haute résolution de silices mésoporeuses calcinées du type *SBA-15*, dévoilant des diamètres de pores de 6 nm (a), 9 nm (b) et 26 nm (c). D'après D. Zhao et al. *Science* 279, **1998**, 548.

L'augmentation du volume hydrophobe des agrégats supramoléculaires auto-assemblés, *via* l'ajout de mésitylène (*TMB*), a ainsi permis d'atteindre des tailles de pores de l'ordre de 30

<sup>29</sup> Jacob N. Israelachvili, D. John Mitchell, et Barry W. Ninham, "Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* 72 (1976): 1525.

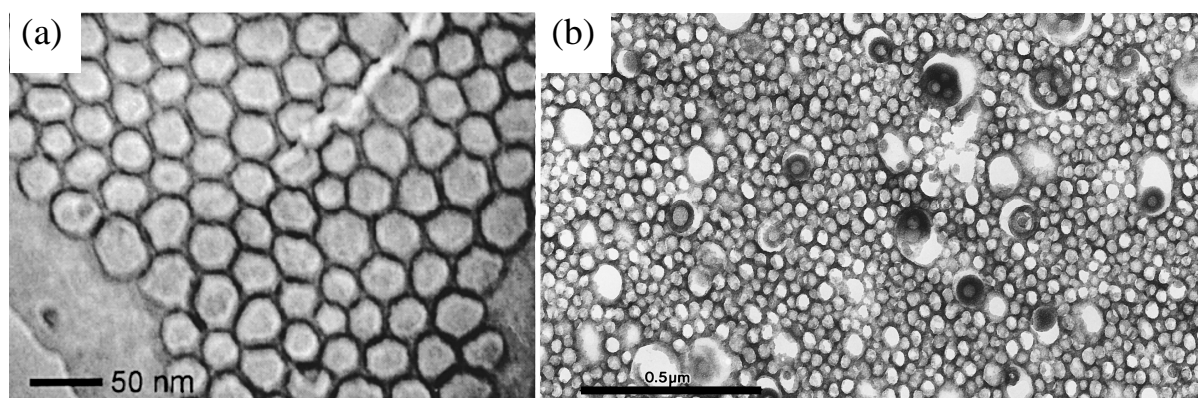
<sup>30</sup> C. T. Kresge et al., "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature* 359, no. 6397 (10, 1992): 710-712.

<sup>31</sup> G.J.D.A.A. Soler-Illia et al., "Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures," *Chemical Reviews* 102, no. 11 (2002): 4093-4138.

<sup>32</sup> Ying Wan et Zhao, "On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates," *Chemical Reviews* 107, no. 7 (Juillet 1, 2007): 2821-2860.

<sup>33</sup> Dongyuan Zhao et al., "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science* 279, no. 5350 (Janvier 23, 1998): 548-552.

nm, associés à une mésostructure hexagonale 2D (Figure 2.2.1. (c)). Plus récemment, une élévation du volume de TMB (*co-solvant*), conjuguée à la présence d'un co-surfactant, l'éthanol (*généré par l'hydrolyse du TEOS*), a autorisé la formation de microémulsions, thermodynamiquement stables<sup>34,35</sup>. Ainsi, des mousses dites « mésocellulaires »<sup>34</sup>, déployant des diamètres de pores modulables (*traitement hydrothermal, ajout de NH<sub>4</sub>F, etc.*), et supérieurs à 30 nm, ont pu être aisément obtenues (Figure 2.2.2. (a)). D'autre part, l'utilisation de copolymères à blocs ioniques, générant des micelles plus larges, a également offert la possibilité d'accroître considérablement la taille des mésopores<sup>36</sup> (Figure 2.2.2. (b)). Par ailleurs, au-delà des précurseurs inorganiques monomériques, l'assemblage de « briques élémentaires » de taille nanométrique, élaborées par la voie « sol-gel » et conservant leur intégrité au sein du matériau final, constitue également une voie prometteuse<sup>37</sup>. En outre, la mésostructuration des matrices « sol-gel » a ouvert de nombreuses perspectives pour l'élaboration de matériaux inorganiques fonctionnels.



**Figure 2.2.2.** Micrographies par microscopie électronique à transmission haute résolution de silices mésoporeuses. (a) Mousse « mésocellulaire » à base de silice, exhibant des pores de plus de 30 nm de diamètre, obtenue *via* une microémulsion. D'après P. Schmidt-Winkel et al. *Chem. Mater.* 12, **2000**, 686. (b) Silice dévoilant des pores de 48 nm de diamètre, élaborée *via* l'assemblage supramoléculaire de copolymères à blocs ioniques. La barre d'échelle correspond à 500 nm. D'après E. Krämer et al. *Langmuir* 14, **1998**, 2027.

### 2.2.2. Fonctionnalisation de matrices « sol-gel » mésoporeuses

La possibilité de combiner la versatilité des fonctionnalités offertes par la chimie organique, avec les avantages structuraux (*surface spécifique accessible développée*) et

<sup>34</sup> P. Schmidt-Winkel et al., "Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows [5]," *Journal of the American Chemical Society* 121, no. 1 (1999): 254-255.

<sup>35</sup> P. Schmidt-Winkel et al., "Microemulsion templating of siliceous mesostructured cellular foams with well-defined ultralarge mesopores," *Chemistry of Materials* 12, no. 3 (2000): 686-696.

<sup>36</sup> Eckart Krämer et al., "Synthesis of Nanoporous Silica with New Pore Morphologies by Templating the Assemblies of Ionic Block Copolymers," *Langmuir* 14, no. 8 (Avril 1, 1998): 2027-2031.

<sup>37</sup> C. Sanchez et al., "Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks," *Chemistry of Materials* 13, no. 10 (Octobre 1, 2001): 3061-3083.

physico-chimiques (*stabilité thermique, tenue mécanique, etc.*) des supports inorganiques, constitue un véritable défi, notamment pour des applications en chromatographie, en catalyse hétérogène, ou encore en optique. En effet, des diamètres de pores supérieurs à 2 nm et des surfaces spécifiques développées offrent l'opportunité d'incorporer des fonctionnalités organiques variées, et de bénéficier, dès lors, d'une symbiose potentielle entre chacun des composants du matériau hybride organique-inorganique néoformé. Dans ce contexte, S. L. Burkett et al.<sup>38</sup> proposent dès 1996 la synthèse de matériaux hybrides mésoporeux à base de silice, par co-condensation à température ambiante d'un tétraalcoxysilane (*généralement du TEOS*) et d'un précurseur organotriéthoxysilane (*présentant un « bras » phényle ou octyle non-hydrolysable*), en présence d'un tensioactif cationique. Dès lors, une conservation de la mésostructure hexagonale, caractéristique de la silice « native » non-modifiée, est mise en évidence pour une incorporation inférieure à 20 % molaire en espèces phényltriéthoxysilanes (*pour 80 % molaire en TEOS*). Les auteurs suggèrent ainsi l'existence d'une limite supérieure, au-delà de laquelle l'intégrité du réseau inorganique tridimensionnelle ne peut plus être assurée. De plus, une contraction de la taille des mésopores, proportionnelle à la quantité de précurseurs organosilanes introduits, semble révéler une certaine flexibilité des « murs » de silice. La fonctionnalisation par co-condensation, de silices mésoporeuses du type MCM-41, a ensuite été étendue à d'autres précurseurs organotriéthoxysilanes<sup>39,40,41</sup>, offrant ainsi une grande versatilité des groupes organiques potentiellement greffés. En outre, ce mode opératoire offre une répartition relativement homogène des fonctions organiques ancrées, et permet, dès lors, un contrôle aisé de la stœchiométrie du matériau hybride final. Cependant, des interactions éventuelles avec les micelles supramoléculaires et/ou un impact sur les cinétiques d'hydrolyse-condensation (*précurseurs présentant des fonctions basiques*) peuvent indubitablement modifier les aspects structuraux du *gel*. En effet, une interaction avec les « queues » hydrophobes induit une augmentation du volume interne des micelles, et, par

---

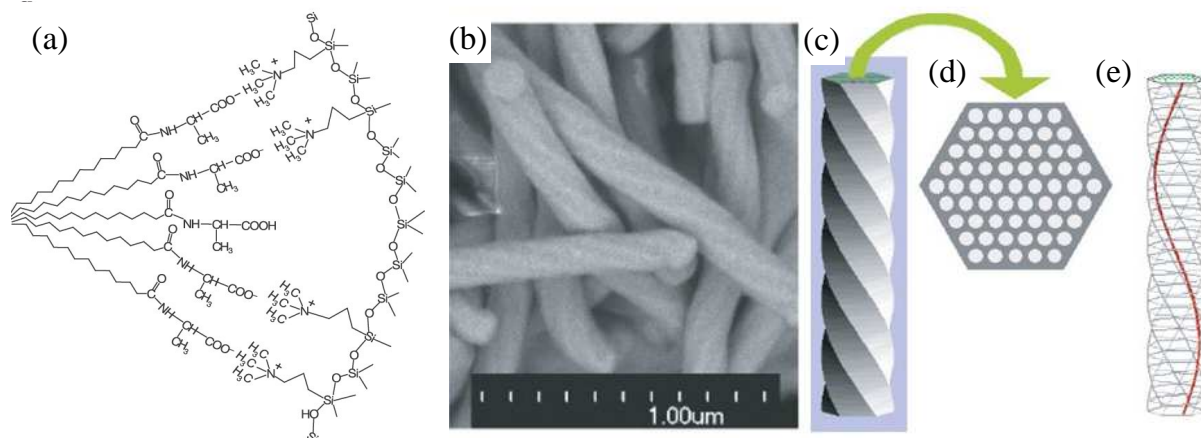
<sup>38</sup> Sandra L. Burkett, Stephen D. Sims, et Stephen Mann, "Synthesis of hybrid inorganic/organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors," *Chemical Communications*, no. 11 (1996): 1367.

<sup>39</sup> Duncan J. Macquarrie, "Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl/MCM and 2-cyanoethyl/MCM," *Chemical Communications*, no. 16 (1996): 1961.

<sup>40</sup> Myong H. Lim, Christopher F. Blanford, et Andreas Stein, "Synthesis and Characterization of a Reactive Vinyl-Functionalized MCM-41: Probing the Internal Pore Structure by a Bromination Reaction," *Journal of the American Chemical Society* 119, no. 17 (Avril 1, 1997): 4090-4091.

<sup>41</sup> Christabel E. Fowler, Sandra L. Burkett, et Stephen Mann, "Synthesis and characterization of ordered organo-silica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture," *Chemical Communications*, no. 18 (1997): 1769-1770.

conséquent, une diminution de la courbure<sup>42</sup>. Ainsi, une transition structurale des micelles, suivant une évolution « sphérique → cylindrique → bicouche plane », peut être enregistrée. Au contraire, une interaction directe des fonctions organosilanes avec les « têtes » polaires des tensioactifs peut augmenter la courbure des micelles. En outre, S. Che et al.<sup>43</sup> ont proposé d'utiliser les interactions entre un agent tensioactif anionique chiral et un précurseur organosilane présentant une fonction ammonium (*Figure 2.2.3. (a)*), pour la genèse d'architectures originales. Ainsi, des « tiges » mésoporeuses, dévoilant une structure chirale hélicoïdale, retranscrite à longue échelle, ont été élaborées (*Figure 2.2.3. (b-e)*). Par ailleurs, outre les précurseurs organotriéthoxysilanes, présentant un « bras » organique non-hydrolysable, du type  $(R'O)_3Si-R$ , des précurseurs organosilanes « pontés », du type  $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ , peuvent également être utilisés<sup>44,45</sup>. A l'inverse du procédé par co-condensation, les précurseurs organosilanes « pontés » sont utilisés sans TEOS (*ou autre tétraalcoxysilane, tel que le TMOS*), et les fonctions organiques sont ainsi incorporées directement au sein des « murs » hybrides.



**Figure 2.2.3.** (a) Illustration schématique des interactions entre les « têtes » polaires d'un tensioactif anionique chiral et les groupements ammoniums d'un précurseur organosilane. (b) Micrographie électronique à balayage des « tiges » de silice mésoporeuses hélicoïdales néoformées. Représentations schématiques (c) d'une « tige » hélicoïdale, (d) de la mésostructure hexagonale en coupe transversale, et (e) d'un « canal » de chiralité, représenté en rouge. D'après S. Che et al. *Nature* 429, 2004, 281.

<sup>42</sup> Lionel Nicole et al., "Mesoporous hybrid organic-inorganic thin films," *Journal of Materials Chemistry* 15, no. 35-36 (2005): 3598.

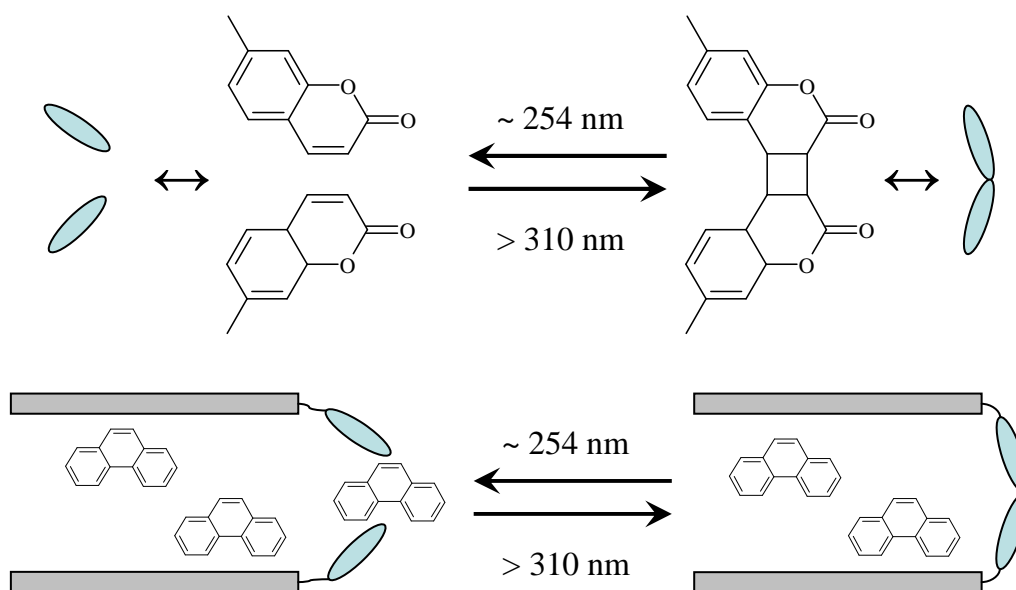
<sup>43</sup> Shunai Che et al., "Synthesis and characterization of chiral mesoporous silica," *Nature* 429, no. 6989 (Mai 20, 2004): 281-284.

<sup>44</sup> Shinji Inagaki et al., "Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks," *Journal of the American Chemical Society* 121, no. 41 (Octobre 1, 1999): 9611-9614.

<sup>45</sup> F. Hoffmann et al., "Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials," *Angewandte Chemie - International Edition* 45, no. 20 (2006): 3216-3251.



Au-delà de la stratégie « directe », impliquant une étape unique de co-condensation, une autre approche de fonctionnalisation concerne le greffage post-synthèse de précurseurs organosilanes, du type  $(R'O)_3Si-R$ ,  $ClSi-R_3$ , ou  $HN(Si-R_3)_2$ . Suivant cette méthodologie, une sélectivité spatiale de la fonctionnalisation, induite principalement par des encombrements stériques, peut être aisément obtenue. En effet, le site d'ancrage des fonctions organiques peut être préférentiellement ciblé à l'extérieur des mésopores, *via* le greffage de groupements volumineux, ou l'utilisation de mésostructures non-calcinées, encore encombrées par les micelles supramoléculaires<sup>46</sup>. Dans ce sens, Mal et al.<sup>47,48</sup> ont utilisés le greffage préférentiel d'une molécule photosensible naturelle, la coumarine, sur le « seuil » des mésopores d'une silice du type MCM-41, pour contrôler l'encapsulation et la libération de molécules hôtes. En effet, la dimérisation intermoléculaire réversible photoinduite des coumarines, situées à l'entrée des pores, permet successivement d'encombrer, puis de libérer l'accès aux cavités cylindriques de la silice (*Figure 2.2.4.*).



**Figure 2.2.4.** Représentation schématique de la dimérisation intermoléculaire réversible photoinduite des coumarines situées à l'entrée des pores d'une silice mésostructurée du type MCM-41. Reproduit d'après N. Kishor et al. *Nature* 421, 2003, 350. Les rectangles gris représentent les « murs » d'un mésopore cylindrique.

<sup>46</sup> A. Stein, B.J. Melde, et R.C. Schroden, "Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscale reactors coming of age," *Advanced Materials* 12, no. 19 (2000): 1403-1419.

<sup>47</sup> Nawal Kishor Mal, Masahiro Fujiwara, et Yuko Tanaka, "Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica," *Nature* 421, no. 6921 (Janvier 23, 2003): 350-353.

<sup>48</sup> Nawal Kishor Mal et al., "Photo-Switched Storage and Release of Guest Molecules in the Pore Void of Coumarin-Modified MCM-41," *Chemistry of Materials* 15, no. 17 (2003): 3385-3394.

La genèse de matrices « sol-gel » hybrides mésostructurées offre donc un large potentiel d'applications, notamment en séparation sélective, en adsorption, en optique, ou encore en catalyse hétérogène. Au-delà des matériaux hybrides de « classe II », pour lesquels les fonctions organiques sont liées de manière covalente au support inorganique, l'encapsulation ou l'intercalation d'entités, *via* des interactions faibles, peut également être envisagée. Dès lors, de nombreux articles de revue permettent d'évaluer la versatilité des empreintes supramoléculaires<sup>31,32</sup> et des fonctionnalités incorporées<sup>42,45,46,49</sup>. Néanmoins, ces stratégies n'offrent un contrôle structural qu'aux échelles micro- et mésoscopiques. Or, eu égard aux mécanismes de transport au sein des milieux poreux (*cf. Partie 1.2.*), le développement d'empreintes plus larges et/ou de procédés de mises en forme originaux pour la genèse de squelettes macrocellulaires (*potentiellement à porosité hiérarchisée*), constitue dès lors une nécessité. Dans ce contexte, des synthèses « intégratives »<sup>10,50,51</sup>, combinant la chimie douce et la physico-chimie des fluides complexes, à des empreintes variées et multi-échelles, ont permis l'élaboration d'architectures fonctionnelles macroporeuses. Plus récemment, le concept pluridisciplinaire de *chimie intégrative* a permis une rationalisation des structurations multi-échelles, pour la genèse de matériaux monolithiques ou d'objets « discrets » inorganiques, hybrides (*au sens large*), mais également organiques<sup>14,52</sup>.

### 2.3. Matrices « sol-gel » comme squelettes macrocellulaires à porosité hiérarchisée

#### 2.3.1. Empreinte « dynamique » : séparation de phase contrôlée

L'utilisation du mécanisme de séparation de phase, *via* un processus de décomposition spinodale, pour l'intégration d'une macroporosité contrôlée au sein de gels de silice, a été introduite dès 1992 par K. Nakanishi et al.<sup>53</sup>. Ce procédé, impliquant généralement un système ternaire composé d'un précurseur inorganique (*généralement un alcoxyde de silicium*), d'un solvant (*souvent de l'eau en milieu acide*) et d'un additif organique (*un polymère*), est ainsi basé sur une « compétition » entre les cinétiques de séparation de phase et

---

<sup>49</sup> Karin Moller et Thomas Bein, "Inclusion Chemistry in Periodic Mesoporous Hosts," *Chemistry of Materials* 10, no. 10 (Octobre 1, 1998): 2950-2963.

<sup>50</sup> Stephen Mann et al., "Sol-Gel Synthesis of Organized Matter," *Chemistry of Materials* 9, no. 11 (Novembre 1, 1997): 2300-2310.

<sup>51</sup> C. Sanchez et al., "'Chimie douce': A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials," *Comptes Rendus Chimie* 13, no. 1-2 (Janvier): 3-39.

<sup>52</sup> Eric Prouzet et al., "Bio-inspired synthetic pathways and beyond: integrative chemistry," *New Journal of Chemistry* 32, no. 8 (2008): 1284.

<sup>53</sup> Kazuki Nakanishi et Naohiro Soga, "Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid I. Gel formation behavior and effect of solvent composition," *Journal of Non-Crystalline Solids* 139 (1992): 1-13.

de solidification de la structure néoformée, induite par la transition « sol-gel »<sup>54</sup>. Suivant les forces d'interaction entre le polymère organique et la silice, le mécanisme de décomposition spinodale peut être induit par deux phénomènes thermodynamiques distincts. D'une part, dans les systèmes composés d'un polymère organique présentant une faible affinité pour les oligomères inorganiques hydrolysés, tel que l'acide polyacrylique ou le polystyrène sulfonate de sodium<sup>54</sup>, la séparation de phase est gouvernée par une diminution de l'entropie de mélange, associée à la croissance et la gélification du *sol* inorganique. En effet, la décomposition spinodale s'opère alors entre une phase riche en silice et une phase riche en polymère, le solvant étant, dès lors, réparti dans chacune des phases. D'autre part, dans le cas d'un additif organique présentant de fortes interactions attractives avec la silice, notamment *via* des liaisons hydrogène, la séparation de phase est gouvernée par une élévation de l'enthalpie de mélange. La décomposition spinodale est alors amorcée par des forces répulsives entre une phase riche en solvant et une phase riche en oligomères inorganiques insolubles, entourés par des additifs adsorbés, tels que le poly(oxyéthylène) (*PEO*), le polyacrylamide ou des tensioactifs non-ioniques<sup>54</sup>. Ainsi, au-delà de la température et de la concentration de chacun des constituants, un contrôle des interactions impliquées entre la silice et les additifs organiques offre une modulation rationnelle des cinétiques de séparation de phase et de gélification. Par conséquent, la structure du gel macroporeux final est aisément contrôlée (*Figure 2.3.1.*), d'un point de vue topologique (*connectivité du réseau*) mais également dimensionnel (*diamètres des macropores compris entre 50 nm et 50 µm*)<sup>54</sup>.

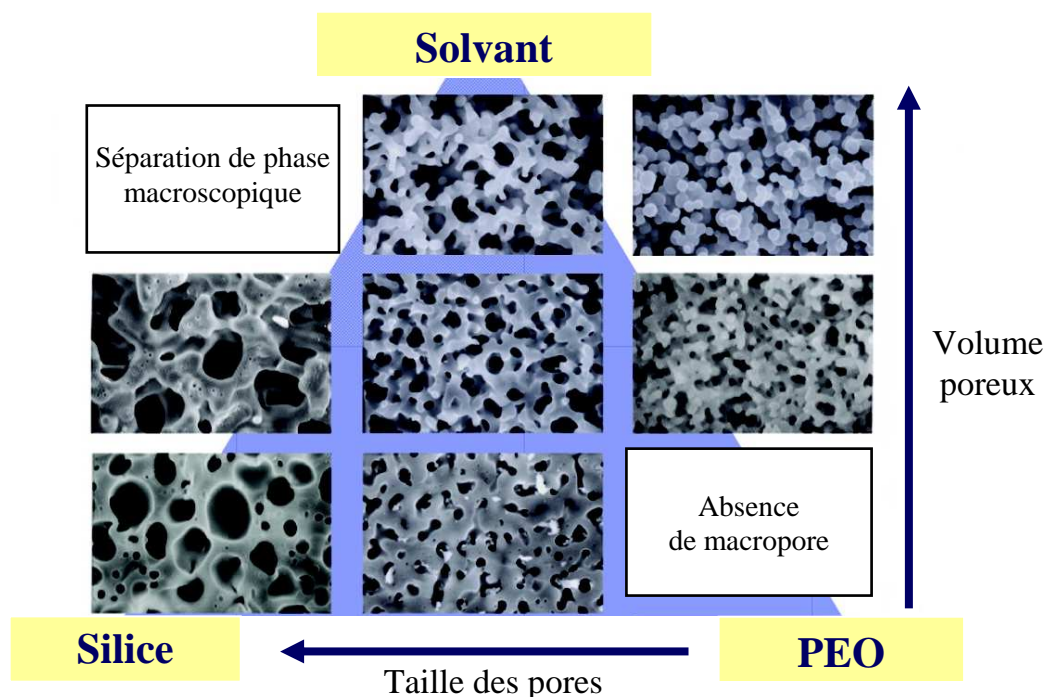
Cependant, les *gels* élaborés par décomposition spinodale sont microporeux et très faiblement condensés, et présentent, dès lors, une tenue mécanique fragile. Ainsi, une plus grande stabilité, conjuguée à une mésoporosité désordonnée, peut être aisément générée par une immersion « post-gélification » dans une solution basique d'hydroxyde d'ammonium<sup>54,55</sup>. La condensation du squelette silicique est alors largement exacerbée, *via* un processus de dissolution/reprécipitation des monomères inorganiques (*mûrissement d'Ostwald* ; cf. *Partie 2.1.2.2.*). Par conséquent, une mésoporosité interparticulaire, modulée *via* une variation du pH et/ou de la température appliqués, est générée conjointement à la densification du *gel*<sup>56</sup>. Au-delà de la macroporosité induite par l'étape de séparation de phase, A. Galarneau et al.<sup>56</sup> ont notamment obtenus des mésopores de diamètres compris entre 3 et 30 nm, dépendant

<sup>54</sup> K. Nakanishi, "Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation," *Journal of Porous Materials* 4, no. 2 (1997): 67-112.

<sup>55</sup> K. Nakanishi et al., "Tailoring mesopores in monolithic macroporous silica for HPLC," *HRC Journal of High Resolution Chromatography* 23, no. 1 (2000): 106-110.

<sup>56</sup> Anne Galarneau et al., "Spherical ordered mesoporous silicas and silica monoliths as stationary phases for liquid chromatography," *Journal of Separation Science* 29, no. 6 (4, 2006): 844-855.

intrinsèquement de la température du traitement post-gélification. Par ailleurs, l'utilisation de précurseurs organosilanes modifiés<sup>57</sup> et/ou de copolymères triblocs de type Pluronic®<sup>58,59</sup> ou encore de tensioactifs ioniques<sup>60</sup> comme agents structurants, a permis la genèse de monolithes macro- et mésoporeux *via* une décomposition spinodale en une seule étape. Ainsi, T. Amatani et al.<sup>59</sup> ont élaborés des monolithes macroporeux dévoilant des mésostructures sensiblement équivalentes aux silices *SBA-15* ou aux mousses « mésocellulaires » introduites précédemment (*cf. Partie 2.2.*), *via* l'ajout du « couple » TMB/Pluronic®.



**Figure 2.3.1.** Représentation schématique des relations entre la composition initiale d'un système ternaire silice/PEO/solvant gouverné par l'enthalpie de mélange et la morphologie du gel final. *PEO* désignant le poly(oxyéthylène). D'après K. Nakanishi et al. *Accounts of Chemical Research* 40, 2007, 863.

Néanmoins, la taille des macropores est sensiblement diminuée par l'ajout d'agents structurants et la densification du gel inorganique est encore nécessaire, afin d'augmenter la stabilité du squelette, conduisant, dès lors, à une porosité « trimodale »<sup>60</sup>. Plus récemment, une synthèse impliquant trois étapes successives (*séparation de phase-densification-*

<sup>57</sup> Nicola Huesing et al., "Periodically Mesoporous Silica Monoliths from Diol-Modified Silanes," *Chemistry of Materials* 15, no. 14 (Juillet 1, 2003): 2690-2692.

<sup>58</sup> K. Nakanishi et al., "Spontaneous formation of hierarchical macro-mesoporous ethane-silica monolith," *Chemistry of Materials* 16, no. 19 (2004): 3652-3658.

<sup>59</sup> T. Amatani et al., "Monolithic periodic mesoporous silica with well-defined macropores," *Chemistry of Materials* 17, no. 8 (2005): 2114-2119.

<sup>60</sup> J.-H. Småt, S. Schunk, et M. Lindén, "Versatile double-templating synthesis route to silica monoliths exhibiting a multimodal hierarchical porosity," *Chemistry of Materials* 15, no. 12 (2003): 2354-2361.

*transformation pseudomorphique*) a permis un contrôle indépendant de la macroporosité, *via* l'étape de séparation de phase, et de la mésostructure, *via* une transformation pseudomorphique post-synthèse<sup>61</sup>.

Le procédé de séparation de phase pour l'obtention de monolithes macroporeux à porosité hiérarchisée est relativement bien maîtrisé, et une fonctionnalisation par des précurseurs organosilanes est également possible<sup>62</sup>. En outre, l'application industrielle de tels systèmes, notamment comme colonnes de chromatographie, est actuellement très développée<sup>62</sup>. Néanmoins, la hiérarchisation reste délicate et une étape de densification « post-gélification » est indubitablement nécessaire afin de conserver l'intégrité du squelette inorganique ou hybride. Dans ce contexte, le développement d'empreintes alternatives s'est largement étendu. Parmi celles-ci, deux catégories seront distinguées dans la suite de ce manuscrit : les empreintes dites « dures » (*empreinte solide*), naturelles ou synthétiques, et les empreintes dites « douces », concernant les mousses (*empreinte gazeuse*) et les émulsions (*empreinte liquide*).

### 2.3.2. Empreintes « dures »

L'utilisation d'une empreinte « dure » pour la genèse de matériaux macroporeux a été proposée dès 1997, conjointement par S. Mann et al.<sup>63</sup> et O. D. Velev et al.<sup>64</sup>. Dans la première approche, des empreintes naturelles sont utilisées<sup>63,50</sup>. En particulier, une bactérie composée de filaments multicellulaires co-alignés, *Bacillus Subtilis*, imprégnée par un *sol* inorganique, a permis l'obtention de fibres macroporeuses à base de silice. Plus tard, cette stratégie a notamment été étendue à des squelettes organiques de chitine issus de la seiche<sup>65</sup>, puis à des frustules de diatomées<sup>66</sup>. Cependant, en dépit d'un caractère contemplatif certain, le contrôle structural est fortement dépendant des ressources naturelles et n'est pas toujours en adéquation avec les demandes technologiques.

---

<sup>61</sup> Jérôme Babin et al., "MCM-41 silica monoliths with independent control of meso- and macroporosity," *New Journal of Chemistry* 31, no. 11 (2007): 1907.

<sup>62</sup> Kazuki Nakanishi et Nobuo Tanaka, "Sol-Gel with Phase Separation. Hierarchically Porous Materials Optimized for High-Performance Liquid Chromatography Separations," *Accounts of Chemical Research* 40, no. 9 (2007): 863-873.

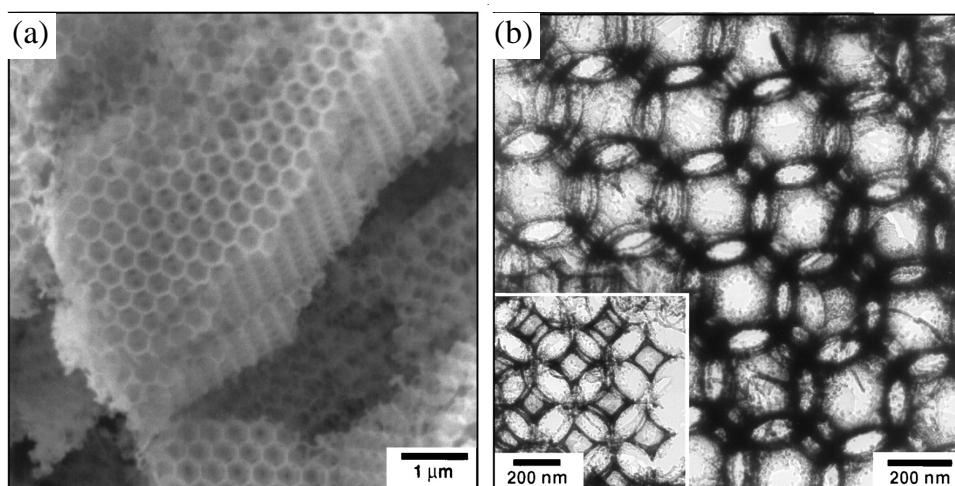
<sup>63</sup> Sean A. Davis et al., "Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases," *Nature* 385, no. 6615 (Janvier 30, 1997): 420-423.

<sup>64</sup> O. D. Velev et al., "Porous silica via colloidal crystallization," *Nature* 389, no. 6650 (Octobre 2, 1997): 447-448.

<sup>65</sup> Wataru Ogasawara et al., "Template Mineralization of Ordered Macroporous Chitin-Silica Composites Using a Cuttlebone-Derived Organic Matrix," *Chemistry of Materials* 12, no. 10 (Octobre 1, 2000): 2835-2837.

<sup>66</sup> Michael W. Anderson et al., "Hierarchical Pore Structures through Diatom Zeolitization," *Angewandte Chemie International Edition* 39, no. 15 (8, 2000): 2707-2710.

Dans la seconde approche, une silice macrocellulaire est obtenue *via* l’infiltration d’un réseau cristallin de particules organiques de polystyrène, appelé communément *cristal colloïdal* ou *opale synthétique*, par un *sol* de silice, vieillissement du *gel* imprégné, puis élimination de l’empreinte organique par un traitement thermique ( $450^{\circ}\text{C}$ ). L’élaboration d’un cristal colloïdal peut être réalisée par simple sédimentation à température ambiante, centrifugation, en encore par filtration sous vide *via* un entonnoir Büchner. Ainsi, en modulant le diamètre des nanosphères assemblées, typiquement entre 200 nm et 1  $\mu\text{m}$ , des squelettes inorganiques à porosité contrôlée peuvent être aisément obtenus. Plus tard, ce procédé a été étendu par B. T. Holland et al.<sup>67</sup> à la polymérisation de divers *sols* d’alkoxydes métalliques pour la synthèse d’alumine, de zircone et de dioxyde de titane macroporeux (Figure 2.3.2.).



**Figure 2.3.2.** (a) Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage d’un squelette de zircone macroporeux, synthétisé *via* l’infiltration d’un cristal colloïdal de nanoparticules de polystyrène. (b) Micrographie obtenue par microscopie électronique à transmission du même squelette inorganique de zircone. D’après B. T. Holland et al. *Science* 281, 1998, 538.

En outre, au-delà du polystyrène, des particules de polyméthacrylate de méthyle sont également très largement utilisées<sup>68</sup>. Par ailleurs, l’utilisation de particules cœur/écorce<sup>69,70</sup>, ou l’introduction d’agents structurants au sein du *sol* infiltré, tels que des tensioactifs

<sup>67</sup> Brian T. Holland, Christopher F. Blanford, et Andreas Stein, “Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids,” *Science* 281, no. 5376 (Juillet 24, 1998): 538-540.

<sup>68</sup> A. Stein et R.C. Schroden, “Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: Materials for photonics and beyond,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5, no. 6 (2001): 553-564.

<sup>69</sup> Katja H. Rhodes et al., “Hierarchical Assembly of Zeolite Nanoparticles into Ordered Macroporous Monoliths Using Core–Shell Building Blocks,” *Chemistry of Materials* 12, no. 10 (Octobre 1, 2000): 2832-2834.

<sup>70</sup> Dayang Wang, Rachel A. Caruso, et Frank Caruso, “Synthesis of Macroporous Titania and Inorganic Composite Materials from Coated Colloidal Spheres: A Novel Route to Tune Pore Morphology,” *Chemistry of Materials* 13, no. 2 (Février 1, 2001): 364-371.

cationiques<sup>71,72,73</sup>, des copolymères triblocs<sup>74</sup> et/ou des liquides ioniques<sup>75</sup> a offert le potentiel d'un contrôle morphologique et topologique des pores<sup>70</sup>, mais également d'une structuration sur plusieurs échelles<sup>75</sup>. Cependant les matériaux sont souvent obtenus à l'état de poudre ou de monolithes de très faible dimension (*de l'ordre du millimètre*).

Au-delà des cristaux colloïdaux, la genèse de matériaux inorganiques alvéolaires a été rendue possible *via* l'imprégnation par un *sol*, de mousses organiques macroporeuses, telles que les mousses commerciales de polyuréthane (PU)<sup>76,77</sup> ou des monolithes macroporeux de polystyrène élaborés à partir d'une émulsion (*cf. Partie 2.3.3.3.*)<sup>78,79</sup>. Ainsi, en fonction de l'empreinte, des diamètres de pores supérieurs à 100 µm ont été aisément atteints. Plus récemment, le confinement d'un auto-assemblage supramoléculaire de copolymères triblocs de type Pluronic® au sein d'une mousse de PU, a permis la synthèse de monolithes de silice<sup>77</sup> et d'alumine<sup>80</sup> à porosité hiérarchisée, dévoilant une mésostructure hexagonale. Cependant, en dépit d'une grande variété d'empreintes « dures » disponibles, et d'un contrôle structural sur différentes échelles, cette stratégie implique préalablement la synthèse d'un squelette macroporeux ou l'assemblage d'un cristal colloïdal. Dans ce contexte, G. L. Drisko et al.<sup>81</sup> ont récemment développé une stratégie de synthèse en une étape, *via* le couplage d'un processus de séparation de phase, de la nucléation *in situ* de particules organiques de polyalcool furfurylique (PFA), et d'un auto-assemblage supramoléculaire de copolymères triblocs de type Pluronic®. A l'inverse du procédé classique de décomposition spinodale, la polymérisation du PFA, générant la séparation de phase, est initiée « en amont » de la

<sup>71</sup> B.T. Holland, L. Abrams, et A. Stein, "Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks," *Journal of the American Chemical Society* 121, no. 17 (1999): 4308-4309.

<sup>72</sup> Bénédicte Lebeau et al., "Synthesis of hierarchically ordered dye-functionalised mesoporous silica with macroporous architecture by dual templating," *Journal of Materials Chemistry* 10, no. 9 (2000): 2105-2108.

<sup>73</sup> Ch. Danumah et al., "Synthesis of macrostructured MCM-48 molecular sieves," *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45 (Avril 6, 2001): 241-247.

<sup>74</sup> Tapas Sen et al., "One-Pot Synthesis of Hierarchically Ordered Porous-Silica Materials with Three Orders of Length Scale," *Angewandte Chemie International Edition* 42, no. 38 (10, 2003): 4649-4653.

<sup>75</sup> Daibin Kuang, Torsten Brezesinski, et Bernd Smarsly, "Hierarchical Porous Silica Materials with a Trimodal Pore System Using Surfactant Templates," *Journal of the American Chemical Society* 126, no. 34 (2004): 10534-10535.

<sup>76</sup> Y.-J. Lee et al., "Synthesis of Large Monolithic Zeolite Foams with Variable Macropore Architectures," *Advanced Materials* 13, no. 16 (8, 2001): 1259.

<sup>77</sup> C. Xue et al., "Hierarchically porous silica with ordered mesostructure from confinement self-assembly in skeleton scaffolds," *Chemistry of Materials* 22, no. 2 (2010): 494-503.

<sup>78</sup> H. Maekawa et al., "Meso/macroporous inorganic oxide monoliths from polymer foams," *Advanced Materials* 15, no. 7-8 (2003): 591-596.

<sup>79</sup> H. Zhang et al., "Synthesis of Hierarchically Porous Silica and Metal Oxide Beads Using Emulsion-Templated Polymer Scaffolds," *Chemistry of Materials* 16, no. 22 (Novembre 1, 2004): 4245-4256.

<sup>80</sup> Le-Le Li et al., "Hierarchical  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoliths with highly ordered 2D hexagonal mesopores in macroporous walls," *Chemical Communications*, no. 41 (2009): 6174.

<sup>81</sup> G.L. Drisko et al., "One-pot synthesis of hierarchically structured ceramic monoliths with adjustable porosity," *Chemistry of Materials* 22, no. 15 (2010): 4379-4385.

gélification du précurseur inorganique. Les particules de polyalcool furfurylique peuvent ainsi être considérées comme des empreintes « dures ». Dès lors, l'hydrolyse-condensation des oligomères de silicium, titane ou zirconium est amorcée préférentiellement au sein des interstices entre les particules organiques néoformées. Après gélification du squelette inorganique, évaporation des solvants (*eau et éthanol*) et élimination des particules de PFA par calcination, une porosité « trimodale » est obtenue. Ainsi, des « canaux » de l'ordre de 5-20  $\mu\text{m}$ , générés par le processus de séparation de phase, sont combinés conjointement à des macropores plus petits, compris entre 200 nm et 3  $\mu\text{m}$ , induits par les particules organiques, et des mésopores résultant de l'empreinte supramoléculaire des micelles de Pluronic® (*diamètres compris entre 3 et 6 nm*). En outre, une synergie entre les différents procédés de mise en forme offre une modulation des tailles de pores sur différentes échelles.

Cependant, à l'instar du principe de l'empreinte « dure », l'élimination des contributions organiques volumineuses (*nanoparticules ou réseau tridimensionnel*) par traitement thermique est une étape critique, fragilisant, dès lors, la structure macroporeuse néoformée. Dans ce contexte, des empreintes « douces », gazeuses ou liquides, représentent une alternative intéressante.

### 2.3.3. Empreintes « douces »

#### 2.3.3.1. Mousses et émulsions : notions de base

Les mousses et les émulsions sont des systèmes biphasiques métastables constitués d'une phase continue liquide et d'une phase dispersée immiscible, respectivement gazeuse (*mousse*)<sup>82</sup> et liquide (*émulsion*)<sup>83</sup>. Dès lors, la dispersion d'un fluide immiscible dans la phase continue nécessite un apport d'énergie, généralement *via* une agitation mécanique plus ou moins vigoureuse, et la stabilisation des interfaces ainsi créées, par des agents tensioactifs (*molécules ou nanoparticules*), présentant un caractère amphiphile (*hydrophile/hydrophobe*). En effet, la cohésion des liquides est assurée par des forces intermoléculaires attractives (*forces de Van der Waals, liaisons hydrogène, etc.*). Ainsi, la création d'une interface nécessite de lutter contre ces forces. Dans ce sens, une saturation des interfaces par des molécules tensioactives, ou surfactants, permet d'abaisser l'énergie requise pour détruire les liaisons intermoléculaires par unité de surface créée. *A ce stade, il est intéressant de rappeler*

---

<sup>82</sup> Vance Bergeron, "Antimousses et agents démoussants - Mécanisme d'action," *Techniques de l'ingénieur*, no. J 2205 (2003).

<sup>83</sup> Pascal Brochette, "Emulsification - Elaboration et étude des émulsions," *Techniques de l'ingénieur*, no. J 2150 (1999).



qu'une concentration supérieure à la CMC permet potentiellement d'atteindre un assemblage supramoléculaire des molécules tensioactives (cf. Partie 2.2.).

Néanmoins, en raison d'un caractère métastable, ces systèmes évoluent dans le temps vers une situation d'équilibre thermodynamique, conduisant inéluctablement vers une séparation de phase macroscopique. Le processus de vieillissement de tels systèmes est gouverné par trois mécanismes<sup>82,83</sup>. D'une part, la coalescence induit la fusion de deux gouttes ou bulles adjacentes, *via* la disparition du film de phase continue liquide les séparant. Ce processus peut être largement ralenti par un choix judicieux d'agents tensioactifs. D'autre part, un deuxième phénomène, le mûrissement d'Ostwald, est gouverné par la diffusion de la phase dispersée des gouttes ou bulles les plus petites vers les plus grandes, à travers la phase continue. Ce processus, gouverné par la loi de Laplace (« *la pression interne d'une goutte ou d'une bulle est inversement proportionnelle à son rayon* »), peut être fortement ralenti par l'usage d'une phase dispersée hautement insoluble dans la phase liquide continue, limitant ainsi le mécanisme de diffusion. Enfin, un dernier phénomène, généré par les différences de densités entre les phases continue et dispersée, impose une sédimentation de la phase la plus dense sous l'effet du champ de pesanteur. Dans le cas d'une émulsion, ce processus est nommé *crémage*, et la vitesse de sédimentation peut être ralentie *via* une augmentation de la viscosité de la phase continue (*et donc une augmentation de la résistance visqueuse imposée à la goutte dispersée par le fluide continu, suivant la loi de Stokes*). Dans le cas d'une mousse, l'écoulement de la phase la plus dense (*i.e., la phase liquide continue*) sous l'effet de la gravité, nommé alors *drainage*, influence grandement la stabilité du système. En effet, la différence de densité entre la phase liquide continue, typiquement l'eau, et un gaz quelconque est largement supérieure à celle rencontrée dans le cas d'une émulsion. Ce phénomène peut dès lors être amoindri par un mouillage continu au-dessus de la mousse (*drainage forcé*)<sup>5</sup>.

Sur un plan dimensionnel, les bulles d'une mousse peuvent atteindre des diamètres compris entre 10  $\mu\text{m}$  et quelques millimètres<sup>5</sup> et, intuitivement, l'étape d'élimination de l'empreinte n'est plus nécessaire. Concernant les émulsions, la taille des gouttes dispersées est typiquement de l'ordre du micromètre, dans une gamme allant de 0,1 à 100  $\mu\text{m}$ <sup>83</sup>. Néanmoins, sous certaines conditions, des diamètres de l'ordre du millimètre peuvent être atteints<sup>84</sup>. En outre, l'élimination de la phase dispersée est potentiellement réalisable par une simple extraction liquide. Dans ce contexte, les empreintes « douces » constituent un outil formidable pour la genèse de macrostructures poreuses.

<sup>84</sup> Stéphane Arditty et al., "Materials based on solid-stabilized emulsions," *Journal of Colloid and Interface Science* 275, no. 2 (Juillet 15, 2004): 659-664.

### 2.3.3.2. Les systèmes « air-liquide » : les mousses

L'utilisation de systèmes « air-liquide » pour la genèse de matériaux inorganiques macrocellulaires (à base de silice, alumine ou zirconie) via le procédé « sol-gel » a été introduit par l'équipe de G. L. Messing dès 1990<sup>85,86</sup>. Dans cette approche du trichlorofluorométhane (*le fréon*) à l'état liquide est, dans un premier temps, dispersé dans un sol de nanoparticules inorganiques en milieu aqueux, en présence d'un tensioactif anionique, destiné à stabiliser ultérieurement les interfaces air-liquide. Le moussage est alors généré *in situ*, par augmentation de la température au-delà du point d'ébullition du fréon (~ 24°C), à un instant précédent la transition « sol-gel ». A ce stade, il est intéressant de noter que ce procédé s'apparente à celui utilisé pour l'élaboration de mousses organiques commerciales, telles que le polyuréthane<sup>87</sup>. En dépit d'une approche séduisante, les contributions scientifiques concernant l'élaboration de mousses inorganiques par évaporation du fréon restent très discrètes<sup>88</sup>. Plus tard, un moussage par simple agitation mécanique d'un sol de silice en présence d'un tensioactif non-ionique, proposé par S. A. Bagshaw<sup>89</sup>, a permis la synthèse de mousses macrocellulaires à porosité hiérarchisée. Ainsi, des macropores, de diamètres compris entre 100 µm et 2 mm, sont couplés à des mésopores de l'ordre de 4 nm, induits par l'auto-assemblage supramoléculaire des molécules tensioactives. Le processus de moussage par simple agitation mécanique a été repris à plusieurs reprises, notamment pour la genèse de matériaux macroporeux inorganiques<sup>90,91</sup> ou hybrides à base de silice<sup>92</sup>. En outre, des alternatives ont également été développées, telles que l'utilisation d'un pulvérisateur (*stratégie « pousse-mousse »*)<sup>93</sup>, en pompant une solution de TEOS à pH basique en présence d'un tensioactif cationique, à travers un « gicleur » de 0,3 mm de diamètre. Des mousses

<sup>85</sup> M. Wu, T. Fujiu, et G.L. Messing, "Synthesis of cellular inorganic materials by foaming sol-gels," *Journal of Non-Crystalline Solids* 121, no. 1-3 (1990): 407-412.

<sup>86</sup> Takamitsu Fujiu, Gary L. Messing, et Wayne Huebner, "Processing and properties of cellular silica synthesized by foaming sol-gels," *Journal of the American Ceramic Society* 73, no. 1 (1990): 85-90.

<sup>87</sup> Henry Müller et al., "The latest on molding of polyurethane," *Advances in Polymer Technology* 5, no. 4 (24, 1985): 257-304.

<sup>88</sup> E. P. Santos, C. V. Santilli, et S. H. Pulcinelli, "Formation of zirconia foams using the thermostimulated sol-gel transition," *Journal of Non-Crystalline Solids* 304, no. 1-3 (Juin 2002): 143-150.

<sup>89</sup> S.A. Bagshaw, "Morphosynthesis of macrocellular mesoporous silicate foams," *Chemical Communications*, no. 9 (1999): 767-768.

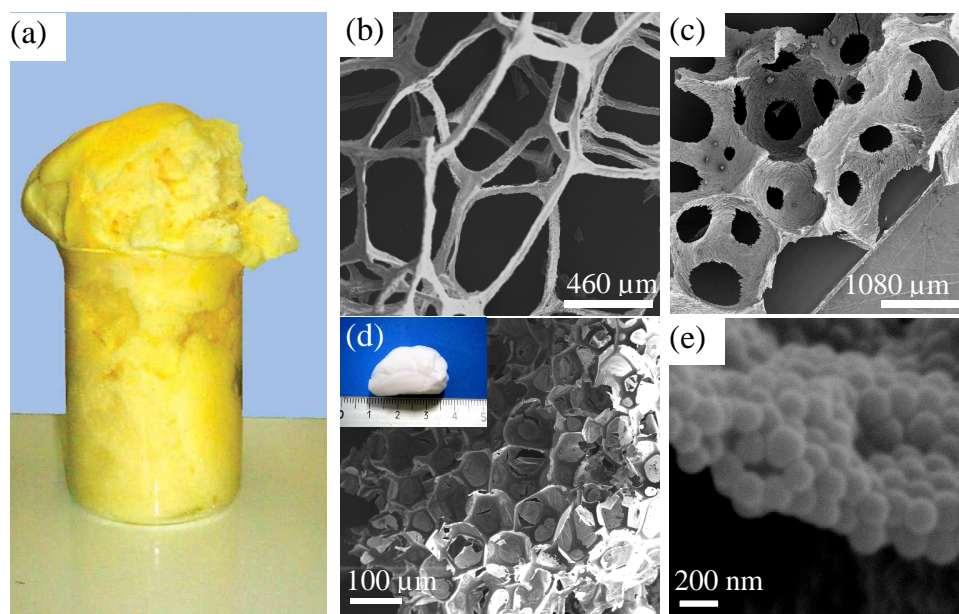
<sup>90</sup> Pilar Sepulveda, Julian R. Jones, et Larry L. Hench, "Bioactive sol-gel foams for tissue repair," *Journal of Biomedical Materials Research* 59, no. 2 (2, 2002): 340-348.

<sup>91</sup> T. Tomita, S. Kawasaki, et K. Okada, "A novel preparation method for foamed silica ceramics by sol-gel reaction and mechanical foaming," *Journal of Porous Materials* 11, no. 2 (2004): 107-115.

<sup>92</sup> M. M. Pereira et al., "Preparation of bioactive glass-polyvinyl alcohol hybrid foams by the sol-gel method," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 16, no. 11 (11, 2005): 1045-1050.

<sup>93</sup> K. Suzuki, K. Ikari, et H. Imai, "Synthesis of mesoporous silica foams with hierarchical trimodal pore structures," *Journal of Materials Chemistry* 13, no. 7 (2003): 1812-1816.

macroporeuses déployant une mésoporosité « bimodale », induite conjointement par les interstices interparticulaires et les micelles, ont ainsi été élaborées. Par ailleurs, l'équipe de J. Livage<sup>94</sup> a instauré une stratégie de moussage par « effervescence », induite par la décomposition de l'eau oxygénée introduite dans une solution de pentoxyde de vanadium, d'hexadécylamine et d'acétone. Dès lors, la mousse se forme instantanément et un volume de 2,5 litres est rapidement atteint (*en 30 minutes ; Figure 2.3.3. (a)*). Néanmoins, aucun contrôle structural du matériau alvéolaire néoformé n'est revendiqué.



**Figure 2.3.3.** (a) Photographie d'une mousse de pentoxyde de vanadium obtenue par « effervescence » induite par décomposition de l'eau oxygénée. D'après G. T. Chandrappa et al. *Nature* 416, 2002, 702. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de mousses inorganiques réalisées par injection directe de gaz dans un *sol* moussant. (b) Mousse de titane « sèche » ; (c) Mousse de titane humide ; (d-e) Mousse de silice nanostructurée avec des particules de 180 nm de diamètre. D'après F. Carn, *Thèse de l'Université Bordeaux I*, 2006.

Dans ce contexte, F. Carn et al.<sup>6,95</sup> ont proposé une approche rationnelle, visant à contrôler indépendamment les aspects dimensionnels (*épaisseur et longueur des parois*), topologiques et morphologiques de mousses inorganiques. Ainsi, des matériaux alvéolaires sont générés dans une colonne par injection directe d'un gaz insoluble, le perfluorohexane ( $C_6F_{14}$ ), par l'intermédiaire d'un verre fritté, dans le *sol* inorganique moussant<sup>96,97</sup>. Dès lors, en modulant

<sup>94</sup> G. T. Chandrappa, Nathalie Steunou, et Jacques Livage, "Materials chemistry: Macroporous crystalline vanadium oxide foam," *Nature* 416, no. 6882 (Avril 18, 2002): 702.

<sup>95</sup> F. Carn et al., "Rational Design of Macrocellular Silica Scaffolds Obtained by a Tunable Sol-Gel Foaming Process," *Advanced Materials* 16, no. 2 (1, 2004): 140-144.

<sup>96</sup> F. Carn et al., "Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Macrocellular Foams: Air-Liquid Foaming Sol-Gel Process Towards Controlling Cell Sizes, Morphologies, and Topologies," *Advanced Materials* 17, no. 1 (1, 2005): 62-66.

<sup>97</sup> Florent Carn et al., "Tailor-Made Macroporous Vanadium Oxide Foams," *Chemistry of Materials* 17, no. 3 (Février 1, 2005): 644-649.

conjointement le diamètre des pores du verre fritté, la composition du *sol* moussant (*alcoxydes de silicium ou de titane, rubans de pentoxyde de vanadium ou nanoparticules inorganiques*) et le débit du drainage forcé, la structure de la mousse néoformée est aisément contrôlée (*Figure 2.3.3. (b-e)*). En outre, la macrostructure peut être associée à un réseau mésoporeux, *via* l'ajout d'agents structurants adaptés ou de « briques élémentaires » nanométriques<sup>98,99</sup>. Néanmoins, afin d'éviter une perturbation des macrostructures par drainage libre, celles-ci doivent être figées par congélation pendant quelques heures, avant une étape de séchage sous vide (*lyophilisation*).

Ainsi, l'utilisation de systèmes « air-liquide » pour l'obtention de matériaux macrocellulaires constitue une approche riche, d'un point de vue des techniques employées (*genèse de bulles in situ ou par injection d'une source extérieure*), mais également des structures élaborées. Cependant, la conservation de structures monolithiques calibrées dépend étroitement de l'écoulement de la phase continue par drainage libre. Or, le contrôle de ce phénomène est généralement délicat, et des traitements post-synthèses peuvent être nécessaires. De plus, les monolithes inorganiques obtenus présentent souvent une tenue mécanique relativement faible, limitant ainsi considérablement les applications envisageables.

### 2.3.3.3. Les systèmes « liquide-liquide » : les émulsions

Une émulsion est donc un système comprenant au moins deux liquides non-miscibles, une phase huileuse et une phase aqueuse (*ou polaire*), dont l'un est dispersé dans l'autre sous une forme plus ou moins stable, *via* l'apport d'une énergie mécanique. Dans le cas d'une émulsion dite « simple », deux phases sont alors distinguées : une phase dispersée et une phase continue. Dès lors, deux catégories principales peuvent être décrites : les émulsions dites « directes », pour lesquelles l'huile est la phase dispersée (*Figure 2.3.4. (a)*), et les émulsions dites « inverses », pour lesquelles l'huile est la phase continue (*Figure 2.3.4. (b)*)<sup>83</sup>. Ainsi, la formulation d'une émulsion nécessite une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques des espèces en présence, et plus particulièrement du tensioactif sélectionné. Dans ce sens, W. C. Griffin introduit dès 1949 la méthode « HLB »<sup>100</sup> (*pour l'anglicisme « Hydrophilic/Lipophilic Balance »*), basée sur une classification semi-empirique

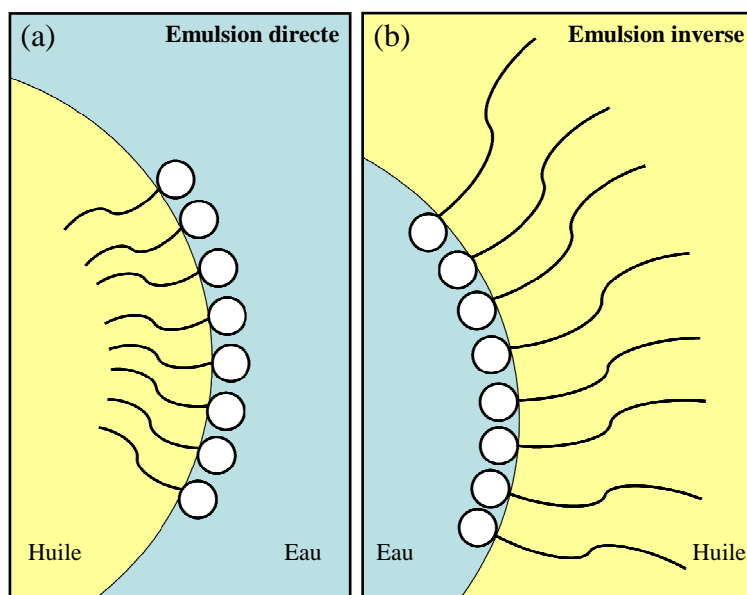
---

<sup>98</sup> Florent Carn et al., "Three-Dimensional Opal-Like Silica Foams," *Langmuir* 22, no. 12 (Juin 1, 2006): 5469-5475.

<sup>99</sup> Florent Carn et al., "Syntheses and characterization of highly mesoporous crystalline TiO<sub>2</sub> macrocellular foams," *Journal of Materials Chemistry* 15, no. 35-36 (2005): 3887.

<sup>100</sup> W. C. Griffin, "Classification of surface active agents by HLB," *Journal of Society of Cosmetic Chemists* 1 (1949): 311-326.

des agents tensioactifs par hydrophilie croissante et en considérant les propriétés de mélange. En dépit de certaines limitations, associées à l'absence de considération pour le milieu environnant (*influences de la température et des autres constituants de la formulation*), la méthode « HLB » permet d'appréhender la stabilité et la nature finale de l'émulsion.



**Figure 2.3.4.** Représentation schématique de la stabilisation d'une interface huile/eau par des molécules tensioactives. (a) Emulsion directe d'huile dispersée dans de l'eau. (b) Emulsion inverse d'eau dispersée dans de l'huile. Les ronds blancs correspondent aux « têtes » polaires et les ramifications représentent les parties hydrophobes des molécules tensioactives.

En outre, en élevant la fraction volumique en phase dispersée au-delà de 70 %, un empilement compact aléatoire de gouttes peut être obtenu, conduisant à une émulsion à phase interne hautement concentrée, notée communément *HIPE* pour l'anglicisme *High Internal Phase Emulsion*<sup>101</sup>. Ainsi, D. Barby et al.<sup>102</sup> ont proposé, dès 1982, l'utilisation d'une émulsion inverse concentrée pour la synthèse de matériaux organiques macrocellulaires à porosité interconnectée, nommés « polyHIPE ». Dès lors, de nombreuses contributions ont permis l'élaboration de polyHIPE, *via* l'empreinte « douce » d'une émulsion inverse ou directe<sup>103,104</sup>. En 1989, A. Araya<sup>105</sup> propose d'étendre cette approche au procédé « sol-gel »,

<sup>101</sup> Kenneth J. Lissant et Kenneth G. Mayhan, "A study of medium and high internal phase ratio water/polymer emulsions," *Journal of Colloid and Interface Science* 42, no. 1 (Janvier 1973): 201-208.

<sup>102</sup> Donald Barby et Zia Haq, "Low density porous cross-linked polymeric materials and their preparation and use as carriers for included liquids," *European Patent* 0060138 (1982).

<sup>103</sup> N.R. Cameron et D.C. Sherrington, *High Internal Phase Emulsions (HIPEs) - Structure, Properties and Use in Polymer Preparation*, vol. 126, 1996.

<sup>104</sup> H. Zhang et A.I. Cooper, "Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials," *Soft Matter* 1, no. 2 (2005): 107-113.

<sup>105</sup> Abraham Araya, "Hydrophobic, highly porous, three-dimensional inorganic structures," *United States Patent* 4888309 (1989).

en utilisant une émulsion directe (*cyclohexane dispersé dans une phase aqueuse*) et des précurseurs inorganiques, notamment à base de silicium. Des matériaux dévoilant des macropores compris entre 500 nm et 100 µm de diamètre, interconnectés par des « fenêtres » plus petites (*de 100 nm à 20 µm*) ont ainsi été obtenus. Plus récemment, A. Imhof et D. J. Pine<sup>106,107,108</sup> ont utilisé des émulsions directes aqueuses et non-aqueuses (*isooctane dispersé dans du diméthylformamide*) pour la genèse de structures macroporeuses uniformes, respectivement à base de silice<sup>107</sup> et d'oxydes de métaux de transition<sup>106,108</sup> (*zircon ou dioxyde de titane*). Le choix d'un solvant polaire alternatif à l'eau, réside dans la volonté de limiter les contraintes associées à la réactivité accrue des alcoxydes métalliques, autres que les alcoxydes de silicium. Ainsi, une étape préalable de fractionnement *via* un procédé de centrifugation, permet d'obtenir une émulsion monodisperse. Le *sol* inorganique est alors ajouté à la phase continue, puis l'émulsion est concentrée par centrifugation. L'émulsion peut ainsi être assimilée à un « cristal colloïdal » de gouttes d'huile<sup>108</sup> (*cf. Partie 2.3.2.*). La polycondensation des alcoxydes est alors amorcée par l'ajout d'une solution basique. En dépit d'une densification importante, induite par un traitement thermique, nécessaire à l'élimination des agents tensioactifs, les squelettes inorganiques néoformés dévoilent des porosités calibrées, de diamètres compris entre 50 nm et 10 µm (*Figure 2.3.5. (a)*). En outre, une modification morphologique de la macrostructure a été induite en incluant le précurseur inorganique (*alcoxyde de titane*) dans la phase huile d'une émulsion directe non-aqueuse (*isooctane dispersé dans du diméthylformamide*)<sup>109</sup>. L'hydrolyse-condensation des monomères est ainsi amorcée à l'interface huile/diméthylformamide, *via* la diffusion de l'humidité atmosphérique dans la phase polaire, générant une structure de sphères vides agrégées (*Figure 2.3.5. (b)*). Cependant, en dépit d'un contrôle structural séduisant, les modes opératoires développés par A. Imhof et D. J. Pine sont relativement fastidieux (*quatre étapes peuvent être recensées*). Plus tard, B. P. Binks<sup>110</sup> propose d'élaborer des monolithes macroporeux *via* des émulsions de Pickering<sup>111</sup>, stabilisées par des nanoparticules de silice, en l'absence de molécules tensioactives. Dès lors, en modulant le caractère hydrophobe des

<sup>106</sup> A. Imhof et D. J. Pine, "Ordered macroporous materials by emulsion templating," *Nature* 389, no. 6654 (Octobre 30, 1997): 948-951.

<sup>107</sup> Arnout Imhof et David J. Pine, "Uniform Macroporous Ceramics and Plastics by Emulsion Templating," *Advanced Materials* 10, no. 9 (6, 1998): 697-700.

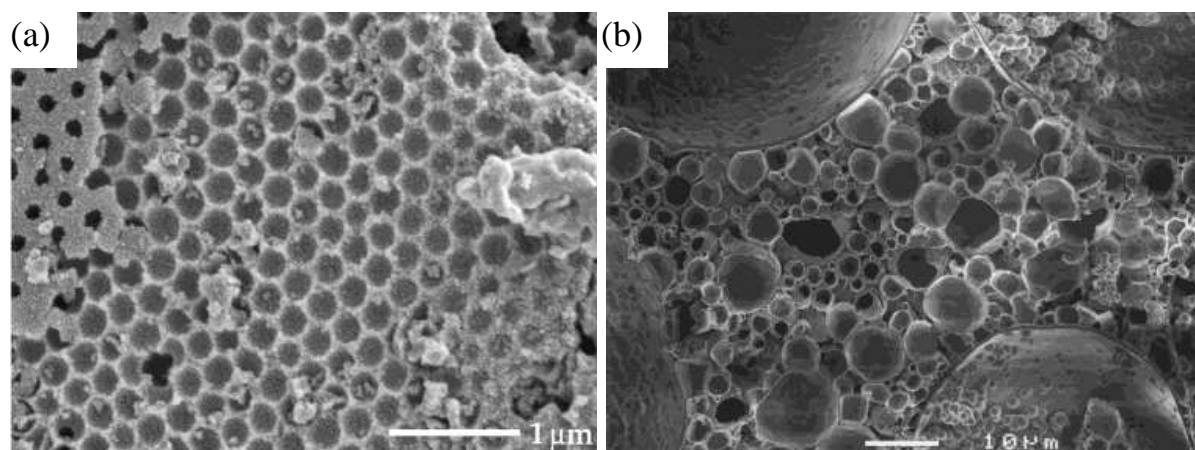
<sup>108</sup> V.N. Manoharan et al., "Photonic crystals from emulsion templates," *Advanced Materials* 13, no. 6 (2001): 447-450.

<sup>109</sup> A. Imhof et D.J. Pine, "Preparation of titania foams," *Advanced Materials* 11, no. 4 (1999): 311-314.

<sup>110</sup> B.P. Binks, "Macroporous Silica From Solid-Stabilized Emulsion Templates," *Advanced Materials* 14, no. 24 (12, 2002): 1824-1827.

<sup>111</sup> Spencer Umfreville Pickering, "CXCVI.Emulsions," *Journal of the Chemical Society, Transactions* 91 (1907): 2001.

nanoparticules, *via* une fonctionnalisation en surface par des groupes hydrophobes (*diméthylsilanes*), des émulsions directes ou inverses ont été stabilisées après dispersion dans un agitateur à très haut cisaillement. Ainsi, un excès en nanoparticules dans la phase continue induit la gélification du réseau inorganique, *via* la formation de « ponts » siloxanes. Des monolithes sont enfin obtenus après évaporation des deux phases en condition ambiante. Au-delà d'un contrôle morphologique et dimensionnel des macropores (*compris entre 5 et 50  $\mu\text{m}$* ), l'absence de molécules tensioactives permet de se dispenser de l'étape de calcination. Néanmoins, ces émulsions de Pickering nécessitent préalablement la synthèse et la fonctionnalisation des nanoparticules de silice. De plus, aucune information n'est donnée quant aux propriétés mécaniques des matériaux macrocellulaires néoformés.



**Figure 2.3.5.** Micrographies électroniques à balayage de matériaux inorganiques macroporeux obtenus *via* l’empreinte « douce » d’une émulsion. (a) Titane macroporeux obtenu après polycondensation d’un alcoxyde, dans la phase continue polaire (*diméthylformamide*) d’une émulsion directe calibrée. D’après V. N. Manoharan et al. *Adv. Mater.* 13, 2001, 447. (b) Monolithe macroporeux obtenu après polycondensation d’un alcoxyde de titane, initialement dans la phase dispersée (*isooctane*) d’une émulsion directe non-aqueuse. D’après A. Imhof et al. *Adv. Mater.* 11, 1999, 311.

Plus récemment, H. Zhang et al.<sup>112</sup> ont synthétisé des billes macroporeuses hybrides polyacrylamide/silice de 2 mm de diamètre, en combinant polymérisation organique, hydrolyse-condensation du TEOS par voie « sol-gel », et émulsion directe à phase interne hautement concentrée. Des billes de silice macro- ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) et mésoporeuses ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) sont alors obtenues après élimination de la contribution organique par traitement thermique. Par ailleurs, en s’inspirant du mode opératoire développé pour la genèse des mousses « mésocellulaires »<sup>34</sup> (*cf. Partie 2.2.*), et en utilisant l’effet de la gravité, *via* le phénomène de

<sup>112</sup> H. Zhang et al., “Uniform Emulsion-Templated Silica Beads with High Pore Volume and Hierarchical Porosity,” *Advanced Materials* 15, no. 1 (1, 2003): 78-81.

crémage, T. Sen et al.<sup>113</sup> ont également synthétisé des silices macrocellulaires à porosité hiérarchisée. En effet, le mésitylène, dispersé par agitation vigoureuse dans une solution aqueuse d'un tensioactif cationique, assure conjointement la fonction de phase huileuse d'une émulsion directe, et d'agent gonflant, élevant le volume hydrophobe interne des assemblages supramoléculaires. Dès lors, la polycondensation du TEOS fige l'émulsion en cours de déstabilisation (*crémage*), et une mésoporosité vermiculaire, associée à une concentration en molécules tensioactives supérieure à la CMC, est générée. Cependant, les macropores sont relativement étroits ( $< 2 \mu\text{m}$ ) et les aspects structuraux du squelette inorganique final, étroitement associés au contrôle des cinétiques de crémage/coalescence et de gélification, sont peu maîtrisés<sup>114</sup>. Plus récemment, F. Carn et al.<sup>115</sup> ont permis la genèse de monolithes macro- et mésoporeux à base de silice, nommés « Si(HIPE)s » (« HIPE » pour l'anglicisme « High Internal Phase Emulsion »), via une émulsion directe concentrée (*dodécane dispersé dans une phase aqueuse*), en présence de TEOS. Au-delà d'un contrôle macrostructural intéressant (*diamètres des macropores compris entre 500 nm et 100  $\mu\text{m}$*  ; *Figure 2.3.6.*), induit par une modulation de la phase huileuse dispersée et/ou du pH initial de la phase aqueuse continue, une concentration en molécules tensioactives cationiques supérieure à la CMC, permet d'atteindre une mésostructure vermiculaire (*diamètres de l'ordre de 2-3 nm*). En particulier, un contrôle rationnel du pH permet de confiner la polycondensation à l'interface huile/eau, générant une macrostructure en agrégats de sphères vides, ou de l'étendre dans l'intégralité de la phase aqueuse continue. De plus, le mode opératoire est simple (*cisaillement manuel dans un mortier*) et ne nécessite que deux étapes (*préparation d'un sol inorganique, puis émulsification*). En outre, les monolithes néoformés dévoilent, après calcination et élimination des contributions organiques résiduelles, des propriétés mécaniques très intéressantes (*module d'élasticité de 9 MPa*).

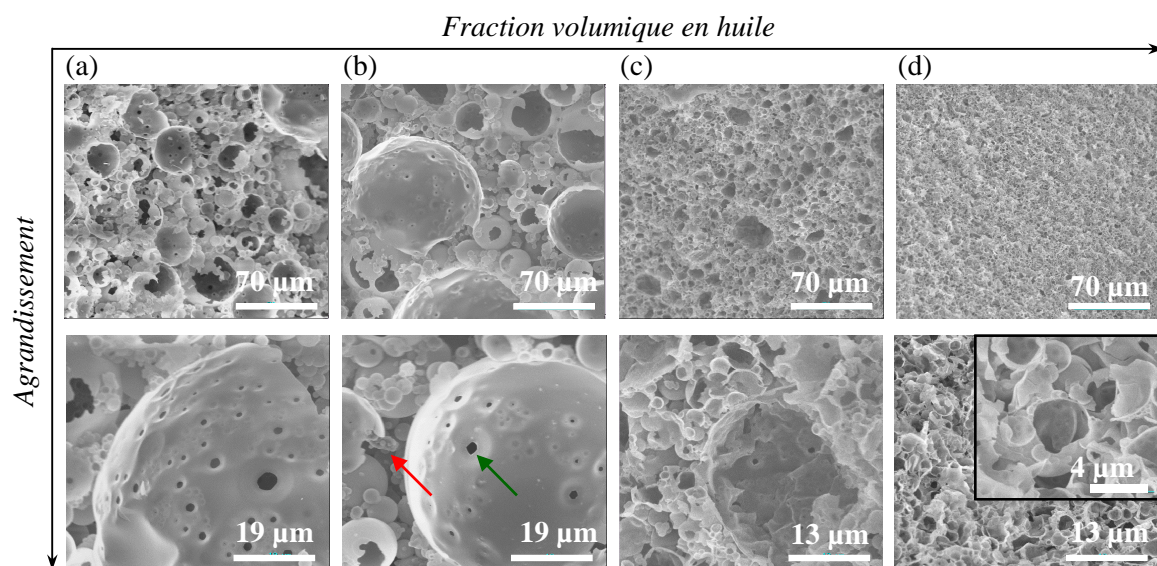
Ainsi, l'utilisation d'une émulsion comme empreinte « douce » pour la genèse de matériaux macrocellulaires offre un contrôle structural sur plusieurs échelles. De plus, la plupart des approches permettent une modulation des diamètres de pores sur une large gamme, allant de 50 nm à 100  $\mu\text{m}$ . Cependant, les modes opératoires développés sont souvent fastidieux, et la conservation d'une structure monolithique dépend étroitement de la formulation et de la technique employées.

<sup>113</sup> T. Sen et al., "Macro-cellular silica foams: synthesis during the natural creaming process of an oil-in-water emulsion," *Chemical Communications*, no. 17 (2003): 2182.

<sup>114</sup> T. Sen et al., "Meso-cellular silica foams, macro-cellular silica foams and mesoporous solids: a study of emulsion-mediated synthesis," *Microporous and Mesoporous Materials* 78, no. 2-3 (Mars 1, 2005): 255-263.

<sup>115</sup> Florent Carn et al., "Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates," *Journal of Materials Chemistry* 14, no. 9 (2004): 1370-1376.





**Figure 2.3.6.** Micrographies électroniques à balayage obtenues sur des « Si(HIPE)s », révélant l'influence de la fraction volumique en huile sur le diamètre des macropores. La fraction volumique en huile (*dodécane*) est respectivement de (a) 0,55 ; (b) 0,59 ; (c) 0,62 ; et (d) 0,68. D'après F. Carn, *Thèse de l'Université Bordeaux I*, 2006.

### 3. Problématique et objectifs

L'élaboration de matériaux inorganiques macrocellulaires par la voie « sol-gel » s'est donc largement développée ces dernières années. Cependant, un compromis entre une technologie « simple » et économique (*potentiellement transférable à l'échelle industrielle*), un contrôle structural aisé et multi-échelle, et des propriétés mécaniques suffisamment robustes, est délicat à atteindre. De plus, en dépit des avancées considérables effectuées pour la fonctionnalisation de matrices « sol-gel » mésoporeuses, la genèse de matériaux macrocellulaires hybrides est encore, à ce jour, relativement rare. En effet, un recensement non-exhaustif (*i.e., ciblé par des mots-clés*) des contributions scientifiques déposées dans la base de données SCOPUS depuis 1996, dans le domaine des matériaux hybrides mésoporeux et macroporeux, révèle clairement le gap à franchir (*Figure 3.1.1.*).

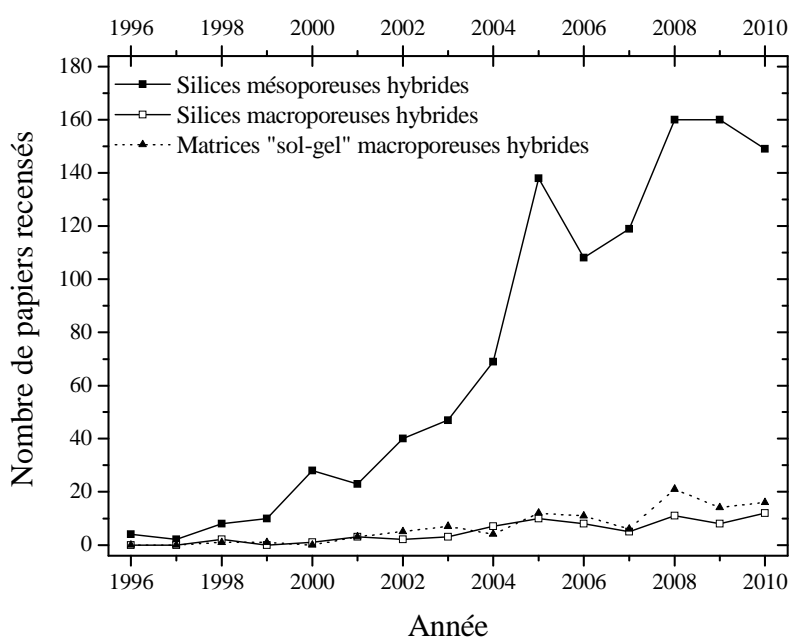
Dans cette optique, le mécanisme de séparation de phase (*cf. Partie 2.3.1.*), permettant l'élaboration de colonnes monolithiques hybrides à base de silice<sup>116</sup>, notamment appliquées en chromatographie<sup>117</sup> et en catalyse hétérogène<sup>118</sup>, présente de nombreux avantages. Cependant,

<sup>116</sup> K. Nakanishi et K. Kanamori, "Organic-inorganic hybrid poly(silsesquioxane) monoliths with controlled macro- and mesopores," *Journal of Materials Chemistry* 15, no. 35-36 (2005): 3776-3786.

<sup>117</sup> Ren'an Wu et al., "Recent development of monolithic stationary phases with emphasis on microscale chromatographic separation," *Journal of Chromatography A* 1184, no. 1-2 (Mars 14, 2008): 369-392.

<sup>118</sup> A. El Kadib et al., "Functionalized inorganic monolithic microreactors for high productivity in fine chemicals catalytic synthesis," *Angewandte Chemie - International Edition* 48, no. 27 (2009): 4969-4972.

la taille des macropores est souvent limitée à quelques micromètres et une étape post-synthèse de densification du squelette est souvent nécessaire. L'utilisation d'une émulsion comme empreinte « douce » représente donc une alternative séduisante. En particulier, le contrôle structural et les propriétés mécaniques déployés par les « Si(HIPE)s » offrent de nombreuses perspectives. Dans ce contexte, S. Ungureanu et al.<sup>119,120</sup> ont récemment permis la genèse de monolithes hybrides macroporeux, nommés « Organo-Si(HIPE)s », *via* une fonctionnalisation par co-condensation ou par greffage post-synthèse. En outre, la nucléation hétérogène de nanoparticules de palladium, stabilisées par les fonctions organiques ancrées, a clairement révélé le potentiel de ces monolithes alvéolaires en catalyse supportée<sup>120</sup>.



**Figure 3.1.1.** Evolution du nombre de publications recensées *via* la base de données SCOPUS entre 1996 et 2010. Les données ont été relevées le 06 octobre 2010, avec les mots clés suivants : ■ « mesoporous silica AND hybrid » OR « mesoporous silica AND functionalization » ; □ « macroporous silica AND hybrid » OR « macroporous silica AND functionalization » OR « silica foam AND hybrid » ; ▲ « macroporous AND functionalization » OR « macroporous AND hybrid » OR « hybrid foam » OR « phase separation AND functionalization » AND « macroporous AND sol-gel » (*tous les champs*). Sauf mention contraire, toutes les requêtes formulées doivent apparaître dans le titre, le résumé ou les mots-clés de la publication. Il est important de noter que ce recensement est indubitablement non-exhaustif, et ne fournit, dès lors, qu'une tendance globale.

Par ailleurs, au-delà des matrices hybrides à base de silice, un engouement croissant s'est récemment renforcé pour la genèse d'architectures poreuses conductrices, notamment à base de carbone partiellement graphitisé. En effet, la structuration multi-échelle de matériaux

<sup>119</sup> Simona Ungureanu et al., "One-Pot Syntheses of the First Series of Emulsion Based Hierarchical Hybrid Organic-Inorganic Open-Cell Monoliths Possessing Tunable Functionality (Organo-Si(HIPE) Series)," *Chemistry of Materials* 19, no. 23 (Novembre 1, 2007): 5786-5796.

<sup>120</sup> Simona Ungureanu et al., "First Pd@Organo-Si(HIPE) Open-Cell Hybrid Monoliths Generation Offering Cycling Heck Catalysis Reactions," *Chemistry of Materials* 20, no. 20 (Octobre 28, 2008): 6494-6500.

carbonés, *via* des approches comparables à celles développées précédemment<sup>121</sup> (*cf. Parties 2.2. et 2.3.*), permet, dès lors, d'envisager des applications comme électrocatalyseurs ou électrodes pour systèmes de stockage de l'énergie. De plus, l'utilisation de matrices « sol-gel » comme empreintes « dures »<sup>122</sup> a également permis l'élaboration de matériaux carbonés mésostructurés, selon une stratégie dite de « nanomoulage »<sup>123</sup> (*traduction littérale de l'anglicisme « nanocasting »*). En outre, « la chimie douce du carbone »<sup>124</sup>, développée par M. Antonietti et M. M. Titirici est actuellement en plein essor. Cependant, à l'instar des matrices « sol-gel », les contributions pour la genèse de monolithes macrocellulaires restent rares, et le contrôle de la porosité multi-échelle de tels systèmes constitue un véritable défi.

Ainsi, dans une première approche générale, et dans la continuité des systèmes développés par S. Ungureanu et al.<sup>120</sup>, ce travail de thèse est consacré à l'encapsulation d'entités chimiques et biologiques « actives », au sein de matrices macrocellulaires hybrides, du type « Organo-Si(HIPE) ». Les propriétés optiques, catalytiques et biocatalytiques, des monolithes fonctionnels macroporeux néoformés, sont ainsi évaluées. Par ailleurs, une seconde approche générale est dédiée à la genèse de monolithes de carbone à porosité hiérarchisée, *via* l'empreinte « dure » d'un Si(HIPE). Dès lors, à l'instar des matrices hybrides à base de silice, l'encapsulation d'entités chimiques et biologiques « actives », pour le développement de systèmes de stockage et de conversion de l'énergie, est proposée.

---

<sup>121</sup> Yan Meng et al., "Ordered Mesoporous Polymers and Homologous Carbon Frameworks: Amphiphilic Surfactant Templating and Direct Transformation," *Angewandte Chemie International Edition* 44, no. 43 (2005): 7053-7059.

<sup>122</sup> R. Ryoo, S.H. Joo, et S. Jun, "Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation," *Journal of Physical Chemistry B* 103, no. 37 (1999): 7745-7746.

<sup>123</sup> A.-H. Lu et F. Schüth, "Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials," *Advanced Materials* 18, no. 14 (7, 2006): 1793-1805.

<sup>124</sup> Markus Antonietti et Maria-Magdalena Titirici, "Coal from carbohydrates: The "chimie douce" of carbon," *Comptes Rendus Chimie* 13, no. 1-2 (Janvier): 167-173.

## Chapitre 2 – Encapsulation d'entités métalliques actives au sein de monolithes poreux hybrides à base de silice et applications

L'encapsulation d'entités métalliques actives, telles que les lanthanides ou les métaux de transition, au sein de supports organiques, inorganiques ou hybrides poreux représente un défi majeur ouvrant de nouvelles perspectives pour des applications dans l'optique, la nanobiophotonique, la catalyse « hétérogène » ou encore les capteurs. L'émergence de la « chimie douce »<sup>1</sup> et des nombreux concepts associés, développés de manière non-exhaustive dans le chapitre précédent, a notamment offert l'opportunité de concevoir des matériaux inorganiques structurés, particulièrement à base de silice. En outre, une versatilité remarquable de fonctionnalisation permet de cibler et d'immobiliser une large gamme d'entités chimiques actives.

Dans ce contexte, ce chapitre sera consacré à la genèse de matériaux hybrides macrocellulaires à base de silice, nommés « Organo-Si(HIPE)s », pour l'encapsulation d'entités métalliques. Dans un premier temps, le greffage covalent de ligands organiques à la surface du support silicique sera utilisé pour la complexation d'ions europium (III) et les propriétés optiques des monolithes photoluminescents néoformés seront présentées<sup>2</sup>. D'autre part, des sels de palladium (II), et des nanoparticules générées *in situ*, seront immobilisés au sein d'une phase liquide ionique adsorbée sur la charpente macroporeuse de silice. Les propriétés catalytiques de ces matériaux hybrides pour la réaction de couplage de Heck seront ensuite étudiées.

---

<sup>1</sup> J. Livage, "Sol-gel processing of metal oxides," *Chemica scripta* 28, no. 1 (1987): 9-13.

<sup>2</sup> Nicolas Brun et al., "Eu<sup>3+</sup>@Organo-Si(HIPE) Macro-Mesocellular Hybrid Foams Generation: Syntheses, Characterizations, and Photonic Properties," *Chemistry of Materials* 20, no. 22 (Novembre 25, 2008): 7117-7129.

<b>1. Encapsulation de complexes d'ions lanthanides photoluminescents.....</b>	<b>49</b>
1.1. Principe général et enjeux .....	49
1.1.1. Photoluminescence des ions lanthanides.....	49
1.1.2. Complexes photoluminescents : « effet antenne » .....	52
1.1.3. Complexes photoluminescents supportés : principe et enjeux.....	54
1.2. Systèmes étudiés et mode opératoire .....	55
1.2.1. Synthèse de monolithes poreux non-modifiés : « Si(HIPE)s » .....	55
1.2.2. Fonctionnalisation des monolithes poreux : « Organo-Si(HIPE)s » .....	56
1.2.2.1. Greffage post-synthèse .....	56
1.2.2.2. Co-condensation.....	57
1.2.3. Complexation de l'euporium (III) : « Eu <sup>3+</sup> @Organo-Si(HIPE)s » .....	57
1.3. Caractérisations multi-échelles .....	58
1.3.1. Echelle macroscopique.....	58
1.3.2. Echelle mésoscopique .....	61
1.3.3. Echelle microscopique .....	63
1.3.3.1. Structure microporeuse .....	63
1.3.3.2. Groupes fonctionnels et chimie de surface .....	65
1.3.3.3. Complexation de l'euporium (III) .....	72
1.4. Propriétés luminescentes .....	76
1.5. Mécanisme de co-condensation et interactions « malonamide/TTAB ».....	81
1.6. Conclusion intermédiaire .....	84
<b>2. Catalyseurs métalliques immobilisés dans une phase liquide ionique supportée.....</b>	<b>85</b>
2.1. Principe général et enjeux .....	85
2.1.1. Propriétés catalytiques du palladium : cas de la réaction de Heck.....	85
2.1.2. Les liquides ioniques : des « solvants verts » ?.....	88
2.1.3. Liquides ioniques supportés : vers une catalyse « semi-hétérogène » .....	91
2.2. Systèmes étudiés et mode opératoire .....	92
2.2.1. Fonctionnalisation des monolithes poreux : gimidazole-Si(HIPE)s .....	92
2.2.2. Immobilisation de la phase liquide ionique et des catalyseurs métalliques .....	93
2.3. Caractérisations multi-échelles .....	94
2.3.1. Echelle macroscopique.....	94
2.3.2. Echelles méso- et microscopiques.....	95
2.3.2.1. Groupes fonctionnels et stœchiométries .....	95
2.3.2.2. Réduction du palladium .....	100
2.4. Propriétés catalytiques : réaction de couplage de Heck .....	104
2.4.1. Protocole expérimental.....	104
2.4.2. Résultats et discussion.....	105
2.5. Conclusion intermédiaire .....	109
<b>3. Conclusion et perspectives.....</b>	<b>110</b>

## 1. Encapsulation de complexes d’ions lanthanides photoluminescents

### 1.1. Principe général et enjeux

#### 1.1.1. Photoluminescence des ions lanthanides

Les ions lanthanides, généralement trivalents, sont connus pour présenter des propriétés de photoluminescence singulières, peu dépendantes de la matrice et de l’environnement<sup>3</sup>. En effet, les transitions énergétiques concernent les électrons des couches profondes (*transitions 4f-4f*) « protégées » de l’influence de la matrice par l’écrantage des électrons des couches externes remplies (*orbitales 5s<sup>2</sup> et 5p<sup>6</sup>*). Ainsi, quel que soit l’environnement, les niveaux d’énergie des ions lanthanides restent sous forme discrète à position moyenne prévisible et fixe, et les levées de dégénérescence sont donc principalement dues aux interactions électroniques dans l’ion libre (*Figure 1.1.1.*). De ce fait, l’encapsulation d’ions lanthanides au sein de matrices hôtes (*matériaux cristallins, verres, vitrocéramiques, etc.*) s’est largement développée depuis de nombreuses décennies, notamment pour l’éclairage, la visualisation (*écrans à plasma, etc.*) ou comme milieux amplificateurs pour des sources lasers (*Nd : YAG, etc.*). En fonction de l’ion sélectionné, différentes régions spectrales d’émission peuvent être atteintes, allant du proche infrarouge (*Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>*) au proche ultraviolet (*Ce<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>*), en passant par le rouge (*Eu<sup>3+</sup> ; [Xe] 4f<sup>6</sup>*), le vert (*Tb<sup>3+</sup>*) ou encore le bleu (*Tm<sup>3+</sup>*).

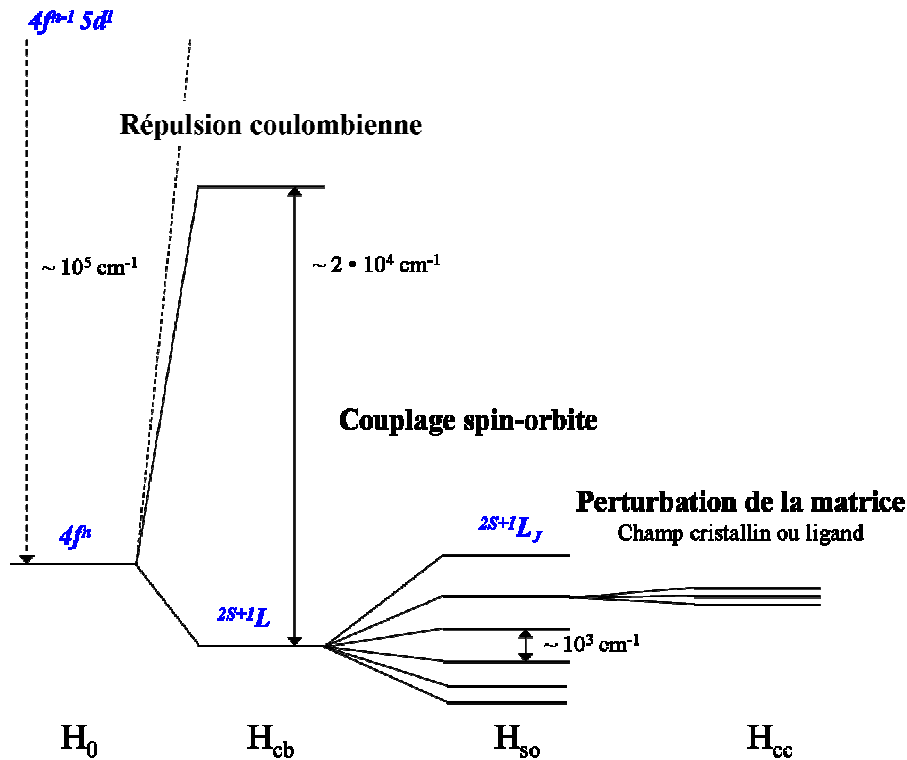
La résolution de l’équation de Schrödinger,  $H\Psi = E\Psi$ , en assumant l’approximation que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres dans un champ de symétrie sphérique, permet de déterminer la position des niveaux d’énergie *via* la décomposition de l’hamiltonien de l’ion libre,  $H$ , en trois termes<sup>3</sup> (*Equation 1.1.1.*).

$$H = H_0 + H_{cb} + H_{so} \quad \text{(Equation 1.1.1.)}$$

Le premier terme,  $H_0$ , correspond à l’hamiltonien d’ordre zéro, relatif aux énergies cinétiques des  $n$  électrons  $4f$  dans le potentiel du noyau écranté par les couches externes occupées. Les deux autres termes,  $H_{cb}$  et  $H_{so}$ , représentent respectivement la répulsion coulombienne inter-électronique entre les paires d’électrons  $4f$  et le couplage spin-orbite, le moment magnétique de spin de chacun des électrons  $4f$  étant soumis au champ magnétique induit par le mouvement orbital. A chaque niveau d’énergie correspond un terme spectroscopique noté  $^{2S+1}L_J$ , avec  $S$ , le moment angulaire de spin,  $L$ , le moment angulaire orbital et  $J$ , le moment

<sup>3</sup> François Auzel, “Propriétés optiques des terres rares,” *Techniques de l’ingénieur*, 1998.

angulaire total. En fonction de la valeur du moment orbital total ( $L = 0, 1, 2, 3, 4$ , etc.), la description des états est associée au terme spectroscopique correspondant (S, P, D, F, G, etc.). Au delà des interactions coulombienne et spin-orbite, lorsqu'un ion lanthanide trivalent est introduit dans une matrice, celle-ci induit une perturbation faible due au champ cristallin, dont résulte l'hamiltonien  $H_{cc}$ . Cette levée partielle de la dégénérescence se traduit par un éclatement en composantes Stark (*Figure 1.1.1.*).



**Figure 1.1.1.** Diagramme d'énergie et levées de dégénérescence pour un ion lanthanide trivalent. L, S et J correspondent respectivement au moment angulaire orbital, au moment angulaire de spin et au moment angulaire total. En fonction de la valeur du moment orbital total ( $L = 0, 1, 2, 3, 4$ , etc.), la description des états est associée au terme spectroscopique correspondant (S, P, D, F, G, etc.).  $H_0$ ,  $H_{cb}$ ,  $H_{so}$  et  $H_{cc}$  sont les hamiltoniens associés respectivement aux termes cinétique et potentiel des  $n$  électrons  $4f$ , à la répulsion coulombienne inter-électronique, à l'interaction spin-orbite et à la perturbation due à la matrice. D'après F. Auzel, *Techniques de l'Ingénieur E 1 980, 1998*.

Les transitions entre les niveaux d'énergie dégénérés peuvent être soit non-radiatives (*i.e., émissions de phonons*), soit radiatives (*i.e., avec radiation de photons*). L'émission d'une onde électromagnétique est nécessairement induite par couplage entre le système et la radiation, de type dipolaire électrique (*DE ; couplage entre le moment dipolaire électrique du système et le champ électrique de la radiation*) ou dipolaire magnétique (*DM ; couplage entre le moment dipolaire magnétique du système et le champ magnétique de la radiation*). Or, les transitions  $4f-4f$  des ions lanthanides trivalents s'opérant entre états de même parité, seules les

transitions dipolaires magnétiques ( $\Delta l = 0, \pm 2, \pm 4, \text{etc.}$  ;  $\Delta J = 0$  ou  $\pm 1$  ;  $J=0 \leftrightarrow J'=0$  exclue) sont théoriquement permises, les transitions dipolaires électriques ( $\Delta l = \pm 1, \pm 3, \text{etc.}$  ; si l'état final est caractérisé par  $J=0, \Delta J = \pm 2, \pm 4, \pm 6$ ) étant interdites au premier ordre par les règles de sélection de Laporte<sup>3</sup>. Néanmoins, cette interdiction peut être partiellement levée par un mélange de parité, induit par l'action d'un champ cristallin non-centrosymétrique<sup>4</sup>. Les transitions interdites par la règle de Laporte sont alors « forcées ». La théorie de Judd-Ofelt<sup>5,6</sup> permet d'appréhender les probabilités de transitions radiatives dans les ions lanthanides. Les intensités des transitions *DM* ne sont, dès lors, pratiquement pas influencées par la matrice, tandis que celles des transitions *DE* sont très sensibles à l'environnement chimique de l'ion. De ce fait, le rapport entre les transitions dipolaires électrique et magnétique d'un ion lanthanide permet de caractériser l'environnement<sup>7,8</sup>, et plus particulièrement la symétrie du site occupé<sup>9</sup>. Les transitions énergétiques des ions lanthanides génèreront donc des raies d'émission étroites et peu intenses, malgré un rendement quantique élevé. En effet, l'intensité de la photoluminescence dépendant non seulement du rendement quantique, mais également de la quantité de photons absorbés, une excitation directe des ions lanthanides défavorable, liée à un coefficient d'absorption molaire réduit, engendre nécessairement une luminescence restreinte. En outre, une faible probabilité de transition résulte en une durée de vie théorique de l'état excité relativement importante (*de l'ordre de la milliseconde*). Néanmoins, les transitions non-radiatives étant plus sensibles à l'influence de l'environnement, la présence, dans la sphère de coordination de l'ion luminescent, d'oscillateurs décrivant des états vibrationnels néfastes (*par exemple, O-H*), peut générer une désactivation dramatique et une décroissance rapide de l'émission après cessation de l'excitation. Il convient donc d'optimiser les propriétés photoluminescentes de ces ions, en plaçant dans la sphère de coordination une espèce sensibilisatrice, offrant conjointement une absorption intense de la lumière dans une région spectrale adéquate (*i.e., dans le proche ultraviolet*), et un transfert d'énergie efficace vers l'ion métallique luminescent (*Figure 1.1.2.*). Dans ce contexte, la chélation des ions

---

<sup>4</sup> J. H. Van Vleck, "The Puzzle of Rare-Earth Spectra in Solids," *J. Chem. Phys.* 41 (1937): 67-80.

<sup>5</sup> B. R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions," *Physical Review* 127, no. 3 (1962): 750.

<sup>6</sup> G. S. Ofelt, "Structure of the f6 Configuration with Application to Rare-Earth Ions," *The Journal of Chemical Physics* 38, no. 9 (1963): 2171.

<sup>7</sup> Frederick S. Richardson, "Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems," *Chemical Reviews* 82, no. 5 (Octobre 1, 1982): 541-552.

<sup>8</sup> D. Levy, R. Reisfeld, et D. Avnir, "Fluorescence of europium(III) trapped in silica gel-glass as a probe for cation binding and for changes in cage symmetry during gel dehydration," *Chemical Physics Letters* 109, no. 6 (Septembre 7, 1984): 593-597.

<sup>9</sup> Renata Reisfeld, Elena Zigansky, et Michael Gaft, "Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals," *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 102, no. 11 (2004): 1319.



lanthanides par des ligands organiques adaptés, proposée dès 1942 par Weissman<sup>10,11</sup>, puis développée à partir de 1990 par J.-M. Lehn<sup>12</sup>, constitue une alternative séduisante.

### 1.1.2. Complexes photoluminescents : « effet antenne »

Le processus de conversion de l'énergie photonique, impliquant successivement un ligand organique collecteur de photons, un transfert d'énergie inter-système, puis un centre métallique émetteur de photons, est communément nommé « effet antenne »<sup>13</sup>. Le mécanisme de transfert d'énergie par « effet antenne », représenté sur la *Figure 1.1.2.*, a été proposé dès 1961 par G. A. Crosby<sup>14</sup>. Ainsi, l'absorption d'un photon dans le proche ultraviolet par le ligand organique génère une excitation vers un niveau vibrationnel du premier état singulet excité,  $S_1$ . La molécule subit alors une conversion interne rapide vers le plus bas niveau de l'état  $S_1$ . Dès lors, la désexcitation peut être assurée par une transition radiative permise vers l'état fondamental  $S_0$  (*fluorescence moléculaire*), ou par une conversion inter-système non-radiative vers l'état triplet  $T_1$ . L'état triplet  $T_1$  peut ensuite se désexciter par une transition radiative vers l'état fondamental  $S_0$ , non-permise par le modèle quantique ( $\Delta S = 1$ ; *phosphorescence moléculaire*), ou par un transfert d'énergie non-radiatif vers un état excité de l'ion lanthanide complexé. Une dissipation de l'énergie d'excitation, par des processus non-radiatifs, vers le niveau excité émetteur de l'ion métallique luminescent (*niveau de résonance*;  $^5D_0$  pour l'ion  $Eu^{3+}$ ) induit ainsi une transition radiative *via* une raie d'émission étroite.

Au-delà de l'absorption de photons directement *via* les niveaux d'énergie des ligands organiques, la sensibilisation des ions luminescents peut être assurée par des états de transfert de charge<sup>15</sup>. En particulier, les ions lanthanides trivalents, facilement réductibles, génèrent un état de transfert de charge ligand-métal (*TCLM*; *Figure 1.1.2.*) susceptible d'absorber des photons dans l'ultraviolet, puis de transférer l'énergie d'excitation aux niveaux *4f* du luminophore. Néanmoins, ce processus dépend étroitement de la position des niveaux

---

<sup>10</sup> S. I. Weissman, "Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium," *The Journal of Chemical Physics* 10, no. 4 (1942): 214.

<sup>11</sup> Philip Yuster et S. I. Weissman, "Effects of Perturbations on Phosphorescence: Luminescence of Metal Organic Complexes," *The Journal of Chemical Physics* 17, no. 12 (1949): 1182.

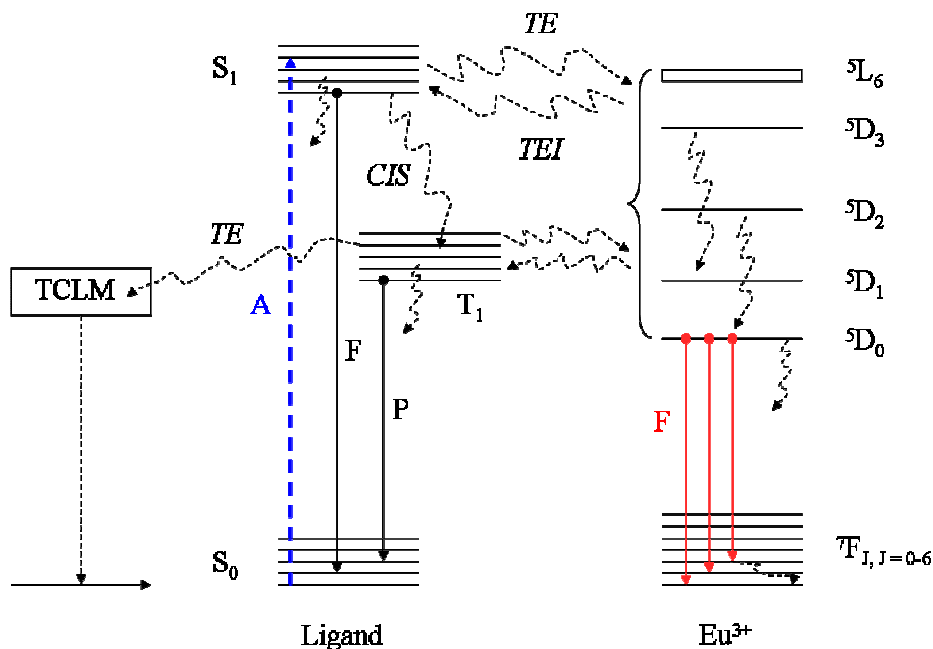
<sup>12</sup> Jean-Marie Lehn, "Perspectives in Supramolecular Chemistry - From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization," *Angewandte Chemie International Edition in English* 29, no. 11 (1990): 1304-1319.

<sup>13</sup> Nanda Sabbatini, Massimo Guardigli, et Jean-Marie Lehn, "Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices," *Coordination Chemistry Reviews* 123, no. 1-2 (Février 1993): 201-228.

<sup>14</sup> G. A. Crosby, R. E. Whan, et R. M. Alire, "Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State," *The Journal of Chemical Physics* 34, no. 3 (1961): 743.

<sup>15</sup> W. M. Faustino, O. L. Malta, et G. F. de Sá, "Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: A theoretical approach," *The Journal of Chemical Physics* 122, no. 5 (2005): 054109.

d’énergie des états excités de l’ion vis-à-vis de l’état *TCLM*. Une étude théorique, proposée par W. M. Faustino et al.<sup>15</sup>, a récemment mis en exergue la prédominance d’une désactivation de la photoluminescence de l’ion europium (III), liée notamment aux transferts électroniques en retour entre le plus bas état triplet du ligand,  $T_1$ , et l’état *TCLM* (*Figure 1.1.2.*).



**Figure 1.1.2.** Effet antenne et mécanismes de transferts d’énergie au sein d’un complexe d’europium  $\text{Eu}^{3+}$ , de configuration électronique  $[\text{Xe}] 4f^6$ . Le schéma de gauche représente le mécanisme de désactivation non-radiative générée par un transfert d’énergie de l’état triplet  $T_1$  du ligand à l’état de transfert de charge ligand-métal (TCLM). Les processus non-radiatifs sont représentés en traits pointillés, tandis que les processus radiatifs sont symbolisés par les traits pleins. A = absorption ; F = fluorescence ; P = phosphorescence ; CIS = conversion inter-système ; TE = transfert d’énergie ; TEI = transfert d’énergie inverse (ou en retour) ; S = état singlet ; T = état triplet. D’après P. Escibano et al. *J. Mater. Chem.* 18, 2008, 23.

Outre le rôle d’amplificateur de la luminescence par l’accroissement conséquent de l’absorption de photons, l’encapsulation d’ions lanthanides au sein de complexes chélatants peut permettre une « protection » *vis-à-vis* des oscillateurs néfastes, et ainsi, un contrôle rationnel des pertes non-radiatives associées. La chélation représente donc une avancée considérable afin de pallier les limitations intrinsèques aux ions lanthanides luminescents. Néanmoins, une dégradation photo-induite dramatique de la plupart des complexes (*tels que les chélatants  $\beta$ -dicétones*), conjuguée à une stabilité thermique et des propriétés mécaniques limitées représentent autant d’inconvénients non-négligeables en vue des applications technologiques potentielles pour l’éclairage, la visualisation ou encore comme capteurs. Dans

ce contexte, l'encapsulation de complexes d'ions lanthanides au sein de matériaux hybrides représente une alternative rationnelle, largement développée ces dernières années<sup>16,17,18,19</sup>.

### 1.1.3. Complexes photoluminescents supportés : principe et enjeux

Des revues récentes reportent les différentes stratégies pour la genèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques dopés par des complexes d'ions lanthanides photoluminescents<sup>17,18,19</sup>. Parmi ces matrices hybrides, les matériaux à base de silice constituent des candidats de choix. En effet, outre une facilité de mise en forme, conjuguée à une élaboration « douce » opérée à basse température et une versatilité remarquable de fonctionnalisation (*cf. Chapitre 1*), la silice dévoile une qualité optique excellente, notamment liée à une transmission élevée de la lumière. Or, le déploiement croissant de nouveaux champs d'applications pour les complexes d'ions lanthanides supportés, tels que la nanobiophotonique<sup>17</sup>, les senseurs chimiques ou encore les diodes électroluminescentes organiques<sup>19</sup>, rend nécessaire l'élaboration de matériaux fonctionnels structurés. Ainsi, au-delà du procédé sol-gel conventionnel, de nombreuses silices mésoporeuses ont notamment été utilisées pour l'encapsulation non-covalente<sup>20</sup> ou covalente<sup>21,22</sup> de complexes d'ions lanthanides.

En outre, les bénéfices déployés par une immobilisation covalente des ligands organiques sur le squelette silicique, en termes d'homogénéité, de stabilité et de propriétés photoluminescentes, ont été mis en évidence par H. R. Li et al.<sup>23</sup>. Ainsi, la suite de cette partie sera consacrée à l'ancrage covalent de complexes d'ions europium (III) au sein de matériaux monolithiques macro-mésoporeux à base de silice. L'influence du mode opératoire sur les propriétés photoluminescentes sera ensuite discutée.

---

<sup>16</sup> Lowell Matthews et Edward T. Knobbe, "Luminescence behavior of europium complexes in sol-gel derived host materials," *Chemistry of Materials* 5, no. 12 (Décembre 1, 1993): 1697-1700.

<sup>17</sup> Purificación Escribano et al., "Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic-inorganic materials," *Journal of Materials Chemistry* 18, no. 1 (2008): 23.

<sup>18</sup> L.D. Carlos et al., "Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: A bet on the future," *Advanced Materials* 21, no. 5 (2009): 509-534.

<sup>19</sup> Koen Binnemans, "Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials," *Chemical Reviews* 109, no. 9 (2009): 4283-4374.

<sup>20</sup> Sofia M. Bruno et al., "Synthesis, characterisation and luminescence properties of MCM-41 impregnated with an Eu<sup>3+</sup> [beta]-diketonate complex," *Microporous and Mesoporous Materials* 113, no. 1-3 (Août 1, 2008): 453-462.

<sup>21</sup> Chunyun Peng et al., "Synthesis, Characterization, and Luminescence Properties of the Ternary Europium Complex Covalently Bonded to Mesoporous SBA-15," *The Journal of Physical Chemistry B* 109, no. 32 (2005): 15278-15287.

<sup>22</sup> Edimar DeOliveira et al., "Antenna Effect in Highly Luminescent Eu<sup>3+</sup> Anchored in Hexagonal Mesoporous Silica," *Chemistry of Materials* 19, no. 22 (Octobre 1, 2007): 5437-5442.

<sup>23</sup> H. R. Li et al., "Preparation and Luminescence Properties of Hybrid Materials Containing Europium(III) Complexes Covalently Bonded to a Silica Matrix," *Chemistry of Materials* 14, no. 9 (2002): 3651-3655.

## 1.2. Systèmes étudiés et mode opératoire

A ce stade, il est important de préciser que toutes les synthèses ont été effectuées à température ambiante, soit environ 20°C.

### 1.2.1. Synthèse de monolithes poreux non-modifiés : « Si(HIPE)s »

La synthèse de Si(HIPE)s (« HIPE » pour « High Internal Phase Emulsion ») a été reportée pour la première fois par F. Carn et al.<sup>24</sup> Typiquement, une solution aqueuse de bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) à 35 % massique est préalablement préparée. Le TTAB est un tensioactif cationique très utilisé pour la mésostructuration de la silice et pour la stabilisation d'interfaces liquide-liquide ou gaz-liquide. Compte tenu de la concentration en molécules tensioactives (près de 300 fois la concentration micellaire critique du TTAB), les interfaces huile/eau de l'émulsion sont saturées et présentent dès lors une viscoélasticité faible<sup>25</sup>. Le tétraéthoxysilane (TEOS) est alors utilisé comme précurseur de silice, et est ajouté (5 g) au goutte-à-goutte et sous agitation à une solution composée de 16 mL de TTAB à 35 % massique et de 6 mL d'acide chlorhydrique (HCl) à 37 %. Le pH est proche de 0, et le processus d'hydrolyse-condensation inorganique est catalysé par l'HCl (catalyse acide). Le mélange est alors laissé sous agitation vigoureuse afin de favoriser l'évaporation de l'éthanol issu de l'hydrolyse du TEOS. Au bout de 5 minutes, l'hydrolyse du précurseur de silice est complète, et la solution, initialement turbide, devient limpide. La solution aqueuse est alors placée dans un mortier. La phase huileuse, composée de 47 mL de dodécane, est ajoutée au goutte-à-goutte et l'émulsification est réalisée manuellement à l'aide d'un pilon (pendant environ 7 minutes). La fraction volumique en huile est alors de l'ordre de 67 %. L'émulsion est ensuite placée dans des récipients en plastique, puis laissée vieillir une semaine afin de permettre la polycondensation du squelette inorganique. La phase huileuse est ensuite éliminée par des lavages successifs (3x24h) dans 200 mL d'un mélange équimolaire de tétrahydrofurane (THF) et d'acétone. Les monolithes sont mis à sécher une semaine à température ambiante, puis calcinés à 650°C sous air pendant 6 heures (avec une vitesse de montée en température de 2°C par minute) avec un premier plateau à 200°C pendant 2 heures. Ce traitement thermique permet conjointement le frittage du squelette inorganique et l'élimination des molécules tensioactives résiduelles.

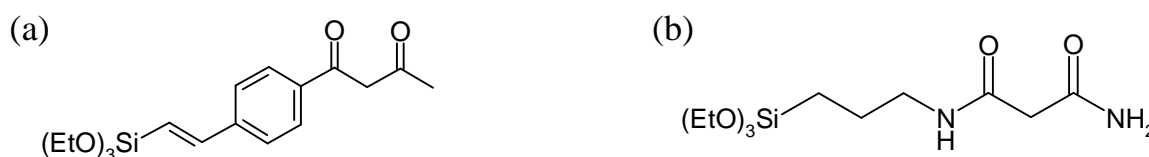
---

<sup>24</sup> Florent Carn et al., "Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates," *Journal of Materials Chemistry* 14, no. 9 (2004): 1370-1376.

<sup>25</sup> Florent Carn, "Intégration entre chimie douce et fluides complexes pour la genèse d'architectures poreuses hiérarchisées : synthèses, caractérisations et application" (Thèse, Université Bordeaux 1, 2006).

### 1.2.2. Fonctionnalisation des monolithes poreux : « Organo-Si(HIPE)s »

Au cours de cette étude, deux précurseurs organosilanes, synthétisés avec Peter Hesemann à l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier, ont été utilisés : un dérivé  $\beta$ -dicétone (Figure 1.2.1. (a)) et un dérivé malonamide (Figure 1.2.1. (b)). La synthèse de la N1-(3-(triéthoxysilyl)propyl)malonamide a été effectuée selon le protocole décrit par J.-C. Broudic et al.<sup>26</sup> (cf. Annexe 2.1.). La 1-[4-(2-triéthoxysilylvinyl)phényl]butane-1,3-dione a été obtenue selon une démarche similaire à celle reportée dans la littérature pour la synthèse de la 1-phényl-3-[4-(2-triéthoxysilylvinyl)phényl]propane-1,3-dione<sup>27</sup> (cf. Annexe 2.2.).



**Figure 1.2.1.** Précurseurs organosilanes utilisés : dérivés  $\beta$ -dicétone (a) et malonamide (b).

Deux voies synthétiques différentes ont été utilisées pour la genèse de monolithes poreux hybrides à base de silice : le greffage post-synthèse et la co-condensation.

#### 1.2.2.1. Greffage post-synthèse

Le greffage post-synthèse s'effectue en deux étapes successives<sup>28</sup>. Après élaboration et calcination de la silice primitive (Partie 1.2.1.), un monolithe d'environ 300 mg est introduit dans 100 mL d'un mélange toluène/chloroforme (70/30 en volume) à 0,03 M en précurseurs organosilanes (Figure 1.2.1.). La suspension est alors placée sous vide dynamique (80-100 mbar) dans un dessiccateur, jusqu'à disparition de l'effervescence. Le monolithe immergé dans la solution d'imprégnation est ensuite laissé 48 heures sous vide statique (Figure 1.2.2. (a)). La solution est ensuite filtrée, puis le matériau hybride néoformé est rincé trois fois successivement dans 100 mL d'un mélange toluène/chloroforme (70/30 en volume ; Figure 1.2.2. (b)). Les monolithes sont enfin séchés sous air à température ambiante (Figure 1.2.2. (c)), puis dans une étuve à 80°C pendant 24 heures (Figure 1.2.2. (f)), afin d'évaporer les

<sup>26</sup> Jean-Charles Broudic et al., "New hybrid silica based materials for the solid-liquid extraction of actinides," *Journal of Materials Chemistry* 9, no. 10 (1999): 2283-2285.

<sup>27</sup> P. Banet et al., "Hybrid mesostructured thin films functionalized with DBM as new selective sensors of BF<sub>3</sub>," *Sensors and Actuators B: Chemical* 130, no. 1 (Mars 14, 2008): 1-8.

<sup>28</sup> Simona Ungureanu et al., "Syntheses and characterization of new organically grafted silica foams," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 360, no. 1-3 (Mai 5, 2010): 85-93.

molécules de solvant résiduelles. Les matériaux poreux hybrides obtenus sont alors nommés gmalonamide-Si(HIPE) et g $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (« g » pour greffage).

### 1.2.2.2. Co-condensation

L'élaboration de monolithes hybrides par co-condensation s'effectue selon une démarche en une étape, au cours de laquelle l'émulsification et la fonctionnalisation sont effectuées simultanément<sup>29</sup> (Figure 1.2.2. (d-e)). Le protocole est similaire à celui décrit pour la synthèse d'un Si(HIPE) non-modifié, à la différence que le tétraéthoxysilane est remplacé par un mélange constitué de TEOS (4 g) et de précurseur organosilane (1 g). Par ailleurs, le traitement thermique, initialement de 650°C, est abaissé à 180°C pendant 6 heures (avec une vitesse de montée en température de 2°C par minute), afin de favoriser une consolidation du squelette poreux sans altérer les groupes fonctionnels organiques.

Le mécanisme de co-condensation dépend étroitement du précurseur organosilane utilisé. Ainsi, seul le dérivé  $\beta$ -dicétone a permis l'obtention d'un monolithe hybride macroporeux, nommé  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (Figure 1.2.2. (g)). En effet, quelles que soient les conditions expérimentales adoptées (pH, ajout de NaF, quantité du précurseur organosilane, etc.), la synthèse par co-condensation du TEOS et du dérivé malonamide a constamment conduit, après séchage, à un effondrement du squelette hybride et à la perte de la porosité. Ainsi, en dépit d'une répartition des groupes fonctionnels plus homogène au sein de la matrice silicique, la démarche synthétique par co-condensation demeure plus délicate. Ce point sera discuté ultérieurement (Partie 1.5.).

### 1.2.3. Complexation de l'euporium (III) : « Eu<sup>3+</sup>@Organo-Si(HIPE)s »

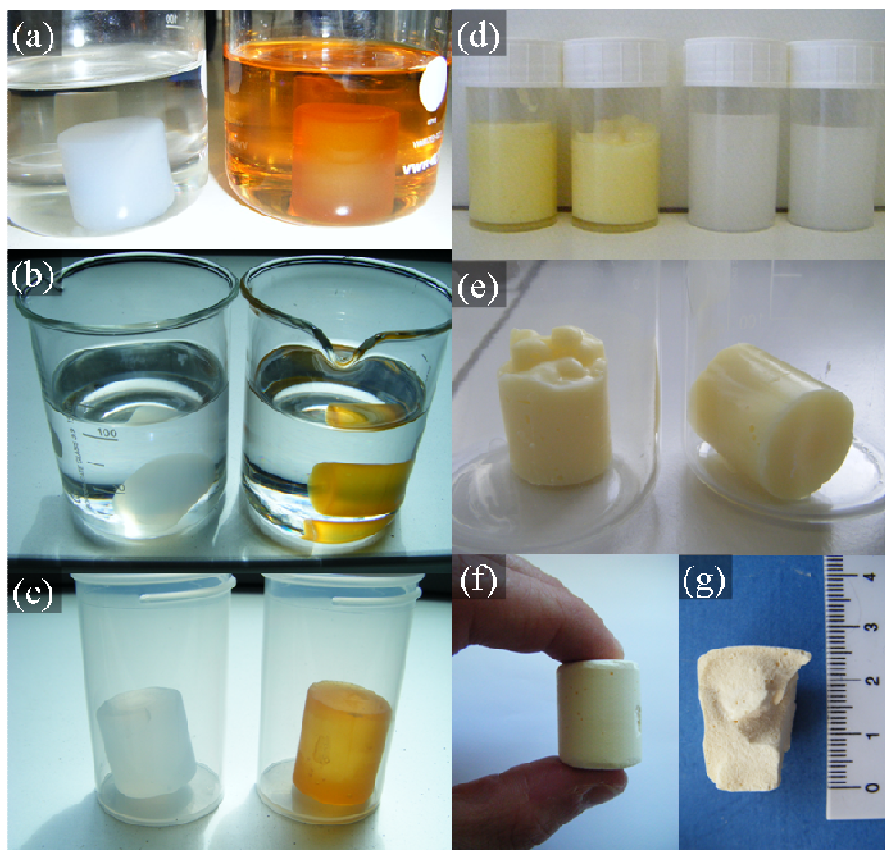
La complexation de l'euporium (III) est effectuée par une simple imprégnation sous vide. Typiquement, un monolithe hybride d'environ 200 mg est introduit dans 100 mL d'un mélange isopropanol/éthanol (50/50 en volume) à 0,05 M en nitrate d'euporium (III) pentahydraté, Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O. La suspension est alors placée sous vide dynamique (80-100 mbar) dans un dessiccateur, jusqu'à disparition de l'effervescence. Le monolithe immergé dans la solution d'imprégnation est ensuite laissé une semaine sous vide statique. La solution est ensuite filtrée, puis le matériau hybride néoformé est rincé trois fois successivement dans

---

<sup>29</sup> Simona Ungureanu et al., "One-Pot Syntheses of the First Series of Emulsion Based Hierarchical Hybrid Organic-Inorganic Open-Cell Monoliths Possessing Tunable Functionality (Organo-Si(HIPE) Series)," *Chemistry of Materials* 19, no. 23 (Novembre 1, 2007): 5786-5796.

100 mL d'un mélange isopropanol/éthanol (50/50 en volume). Les monolithes sont enfin séchés sous air à température ambiante, puis dans une étuve à 60°C pendant cinq heures. Les matériaux hybrides sont alors notés  $\text{Eu}^{3+}$ @gmalonamide-Si(HIPE),  $\text{Eu}^{3+}$ @ $\beta$ -dicétone-Si(HIPE), et  $\text{Eu}^{3+}$ @ $\beta$ -dicétone-Si(HIPE).

Un monolithe de silice non-modifié à également été imprégné par une solution de nitrate d'euprium (III) selon le même protocole. Le matériau est alors nommé  $\text{Eu}^{3+}$ @Si(HIPE).



**Figure 1.2.2.** Photographies des monolithes de silice fonctionnalisés par greffage en deux étapes au cours de l'imprégnation (a), du lavage (b) et du séchage (c) ; gmalonamide-Si(HIPE) en blanc à gauche et  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) en jaune à droite. Monolithes hybrides obtenus par co-condensation après émulsification (d ; malonamide-Si(HIPE) en blanc à droite et  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) en jaune à gauche), puis après condensation et lavage (e ;  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE)). Monolithes hybrides après séchage dans une étuve à 80°C obtenus par greffage en deux étapes (f ;  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE)) et par co-condensation (g ;  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE)).

### 1.3. Caractérisations multi-échelles

#### 1.3.1. Echelle macroscopique

Outre la conservation de l'aspect monolithique de la silice primitive (Figure 1.2.2. (f-g)), la première observation concerne le maintien de la structure macroscopique de sphères vides agrégées, générée par l'empreinte des gouttes d'huile, quelle que soit la voie de synthèse utilisée (Figure 1.3.1. (a-c)). En effet, la minéralisation débute à l'interface huile/eau<sup>24</sup>,

assimilable à une zone de défauts où l'enthalpie de nucléation est abaissée, puis s'étend progressivement dans la phase aqueuse continue. De plus, l'utilisation d'un pH très acide (*proche de 0*) éloigne la silice de son point isoélectrique. Par conséquent, le squelette dévoile un caractère assez euclidien, marqué par une densité constante au cours de l'expansion par polymérisation inorganique (*à opposer à un caractère fractal, pour lequel la densité diminue avec une augmentation de la taille de l'objet*)<sup>30</sup>.

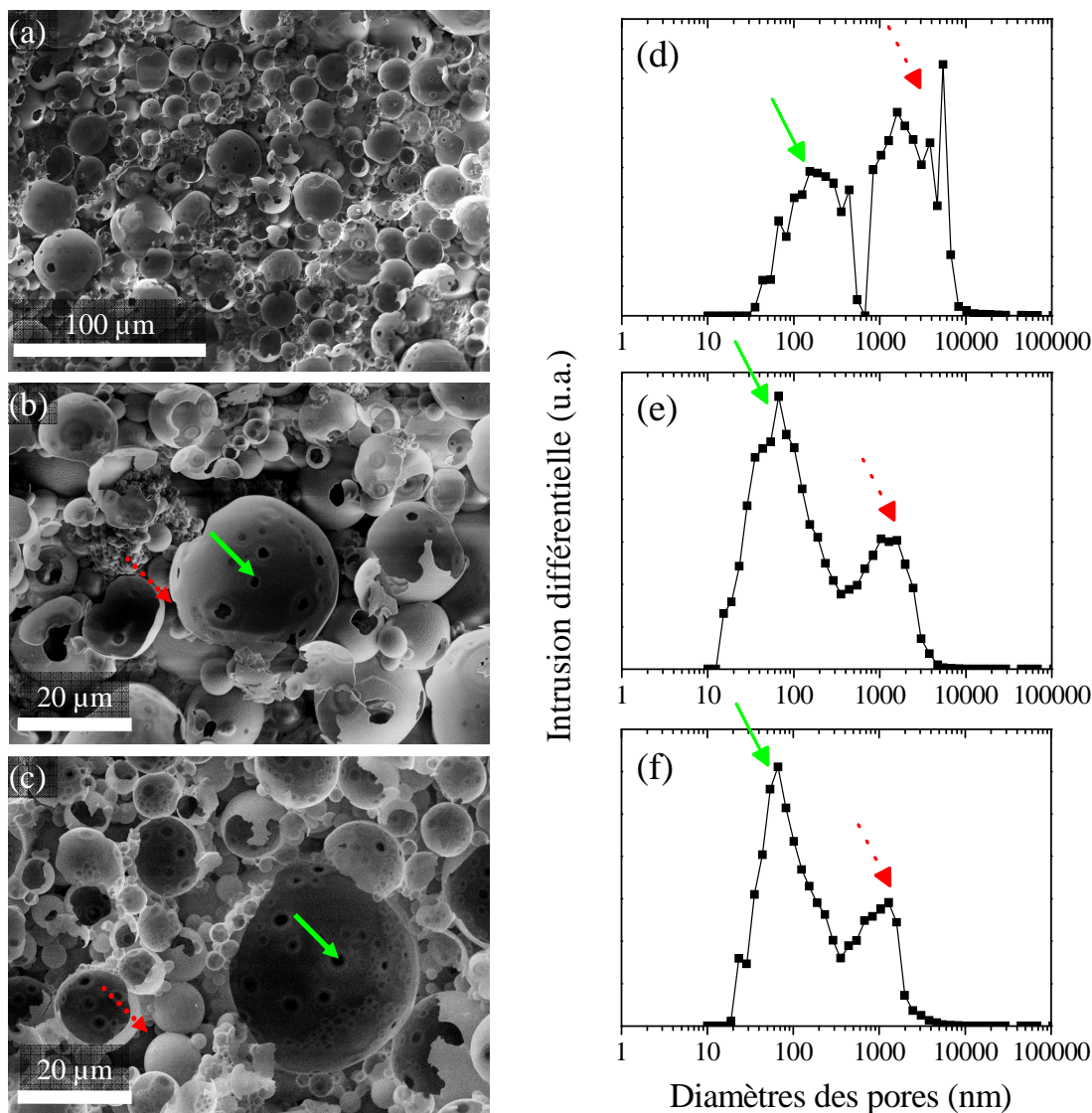
Les micrographies, obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB ; *Figure 1.3.1. (a-c)*), mettent également en avant la relative polydispersité en taille des sphères vides, dont le diamètre est compris entre 1 et 40  $\mu\text{m}$ . Cet aspect est directement lié au cisaillement manuel employé pour l'émulsification, et pour lequel la taille des gouttes d'huile n'est pas finement contrôlée. Outre les sphères vides agrégées, deux types de « fenêtres » macroporeuses révèlent la forte connectivité entre les pores : les jonctions internes, qui connectent deux sphères directement adjacentes (*Figure 1.3.1. (b-c)* ; *flèches pleines vertes*), et les jonctions externes, correspondant aux vides générés par l'agglomération aléatoire des gouttes d'huile (*flèches rouges en pointillées*). Ce caractère quasi bimodal de la macroporosité semble être confirmé par porosimétrie à intrusion de mercure (*Figure 1.3.1. (d-f)*). A ce stade, il est nécessaire de rappeler que les informations révélées par intrusion de mercure ne concernent que les « fenêtres » qui connectent les sphères vides. De plus, il est intéressant de noter que les monolithes hybrides macrocellulaires présentent une tenue mécanique suffisamment convenable pour supporter l'imprégnation du mercure. Ainsi, la distribution de tailles des pores fait clairement apparaître deux contributions majeures, centrées à 200 nm et 3  $\mu\text{m}$  pour le monolithe hybride élaboré par co-condensation (*Figure 1.3.1. (d)*) et à 80 nm et 2  $\mu\text{m}$  pour les matériaux synthétisés par greffage en deux étapes (*Figure 1.3.1. (e-f)*). Ce comportement semble révéler un abaissement de la stabilité de l'interface huile/eau de l'émulsion directe concentrée en présence de précurseurs organosilanes. En effet, une synergie aux interfaces entre le tensioactif cationique et le dérivé  $\beta$ -dicétone peut favoriser les phénomènes de coalescence, générant par conséquent un accroissement en tailles des jonctions internes. En outre, une augmentation de la tension superficielle des gouttes d'huile peut induire une élévation du diamètre moyen des gouttes, et ainsi des interstices induits par leur agglomération aléatoire. De ce fait, les jonctions dites « externes » sont également sensiblement plus larges *via* la synthèse par co-condensation. Néanmoins, compte tenu du procédé d'émulsification utilisé et de la polydispersité des gouttes, une étude plus poussée par

---

<sup>30</sup> C. Jeffrey Brinker et George W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press Inc, 1990).



granulométrie et un contrôle plus fin des tailles de gouttes seraient nécessaires afin d'étayer cette hypothèse. En outre, un traitement thermique de seulement 180°C pour le matériau obtenu par co-condensation (*contre 650°C pour les monolithes de silice avant greffage post-synthèse*) peut également expliquer cette divergence. En effet, un abaissement de la température de traitement génère certainement une rétraction limitée du squelette hybride, retranscrite à l'échelle macroscopique par des diamètres de pores sensiblement plus larges.



**Figure 1.3.1.** Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des échantillons  $\text{Eu}^{3+}$ @ $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (a-b), et  $\text{Eu}^{3+}$ @ $g\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (c). Distributions de tailles des macropores obtenues par porosimétrie à intrusion de mercure des échantillons  $\text{Eu}^{3+}$ @ $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (d),  $\text{Eu}^{3+}$ @ $g\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (e), et  $\text{Eu}^{3+}$ @gmalonamide-Si(HIPE) (f). Les flèches pleines vertes représentent les jonctions internes, tandis que les flèches rouges en pointillées indiquent les jonctions externes.

Les données de porosimétrie à intrusion de mercure pour chacun des échantillons monolithiques après fonctionnalisation et complexation de l'euporium sont présentées dans le

*Tableau 1.3.1.* La macroporosité développée est largement confirmée, quel que soit le mode opératoire utilisé. Ainsi, ces matériaux hybrides dévoilent invariablement une densité apparente de l'ordre de  $0,09 \text{ g.cm}^{-3}$ , comparable à celle reportée pour un aérogel de silice<sup>31</sup>. A ce stade, il est nécessaire de rappeler que le tensioactif cationique, utilisé pour la genèse des monolithes hybrides, stabilise non seulement l'interface huile/eau de l'émulsion directe concentrée, mais induit également un assemblage supramoléculaire de micelles<sup>32</sup>. Par conséquent, après traitement thermique ou lavage intensif, ces matériaux macrocellulaires dévoilent une mésostructure plus ou moins ordonnée à l'échelle mésoscopique (*Partie 1.3.2.*). Ainsi, la densité de squelette révélée par porosimétrie, pour un Si(HIPE) non-modifié, reste sensiblement inférieure à celles usuellement annoncées pour les silices non ou peu poreuses. En outre, ces densités sont sensiblement différentes après le greffage des groupements organiques et la complexation des ions europium. En effet, les « murs » hybrides micro-mésoporeux fonctionnalisés sont près de deux fois plus denses que ceux du Si(HIPE) natif non-modifié (*Tableau 1.3.1.*). Cet aspect est en parfait accord avec les stœchiométries des matériaux (*Parties 1.3.3.2. et 1.3.3.3.*), révélant un taux de greffage et, par voie de conséquence, une quantité d'ions europium complexés, relativement importants. De plus, une densification du squelette hybride suggère fortement une imprégnation effective des mésopores de l'ossature silicique, et par conséquent, une obstruction partielle des micro- et mésopores (*Partie 1.3.3.1.*).

	Si(HIPE)	Eu <sup>3+</sup> @Organo-Si(HIPE)		
		β-dicétone	gβ-dicétone	gmalonamide
Porosité (%)	92	95	95	93
Volume d'intrusion ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	10,9	11,2	10,5	9,3
Densité apparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	0,08	0,08	0,09	0,10
Densité de squelette ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	0,85	1,84	1,98	1,40

**Tableau 1.3.1.** Données de porosimétrie à intrusion de mercure d'un Si(HIPE) non-modifié et des monolithes macroporeux hybrides après complexation de l'euporium.

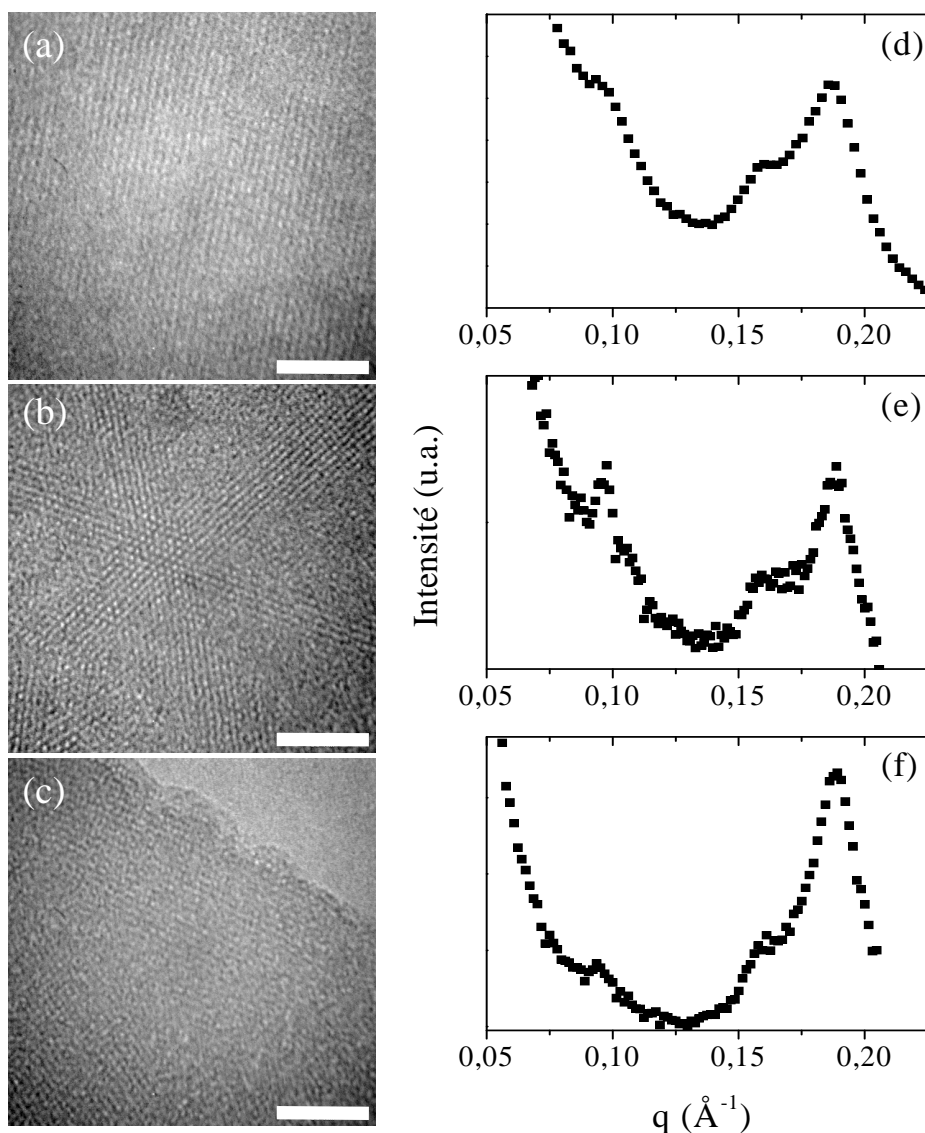
### 1.3.2. Echelle mésoscopique

A l'échelle mésoscopique, la structure induite par l'assemblage supramoléculaire du bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) ne semble pas être affectée par la voie

<sup>31</sup> A. Soleimani Dorcheh et M.H. Abbasi, "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization," *Journal of Materials Processing Technology* 199, no. 1-3 (Avril 1, 2008): 10-26.

<sup>32</sup> C. T. Kresge et al., "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature* 359, no. 6397 (10, 1992): 710-712.

synthétique utilisée. En effet, les micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission (*MET*; *Figure 1.3.2. (a-c)*) dévoilent invariablement une mésostructure hexagonale, avec des tailles de pores de l'ordre de 2-3 nm. Cet aspect est confirmé par diffusion des rayons X aux petits angles (*SAXS*; *Figure 1.3.2. (d-f)*). Ainsi, trois pics sont relevés à  $0,095 \text{ \AA}^{-1}$  (6,5 nm),  $0,159 \text{ \AA}^{-1}$  (3,9 nm) et  $0,185 \text{ \AA}^{-1}$  (3,4 nm) correspondant respectivement aux plans 100, 110 et 200 d'une structure hexagonale 2D<sup>33</sup>.



**Figure 1.3.2.** Micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission des échantillons  $\text{Eu}^{3+}$ @ $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (a),  $\text{Eu}^{3+}$ @ $g\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (b), et  $\text{Eu}^{3+}$ @ $g$ malonamide-Si(HIPE) (c). Profils de diffraction des rayons X aux petits angles des échantillons  $\text{Eu}^{3+}$ @ $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (d),  $\text{Eu}^{3+}$ @ $g\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (e), et  $\text{Eu}^{3+}$ @ $g$ malonamide-Si(HIPE) (f). Pour chacune des micrographies, la barre d'échelle représente 50 nm.

<sup>33</sup> Cong-Yan Chen, Si-Qun Xiao, et Mark E. Davis, "Studies on ordered mesoporous materials III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite," *Microporous Materials* 4, no. 1 (Avril 1995): 1-20.

Le paramètre de maille, calculé à partir de l'anneau 100 ( $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$ ), est ainsi immuablement de l'ordre de 7,6 nm, et s'accorde parfaitement avec les résultats obtenus par S. Ungureanu et al.<sup>29</sup>. Le processus de co-condensation ne semble donc pas avoir une influence notable sur la mésostructure, et une synergie entre le TTAB et le précurseur  $\beta$ -dicétone à l'échelle mésoscopique peut être fortement envisagée. En effet, comme suggéré par L. Nicole et al.<sup>34</sup>, le dérivé organosilane peut accomplir le rôle de co-surfactant greffé, la présence d'un groupe fonctionnel benzyle (*Figure 1.2.1. (a)*) favorisant la solubilisation dans la partie hydrophobe des micelles d'agents tensioactifs. En outre, l'influence de la présence d'un cycle aromatique hydrophobe sur l'assemblage supramoléculaire du TTAB a déjà été mise en exergue pour la genèse de matériaux hybrides Organo-Si(HIPE)s par co-condensation<sup>29</sup>. Dans ce sens, l'obtention d'une mésoporosité ordonnée en présence du dérivé organosilane malonamide et de TTAB n'a pas pu être clairement identifiée par MET et SAXS. Ce point sera discuté ultérieurement (*Partie 1.5.*).

### 1.3.3. Echelle microscopique

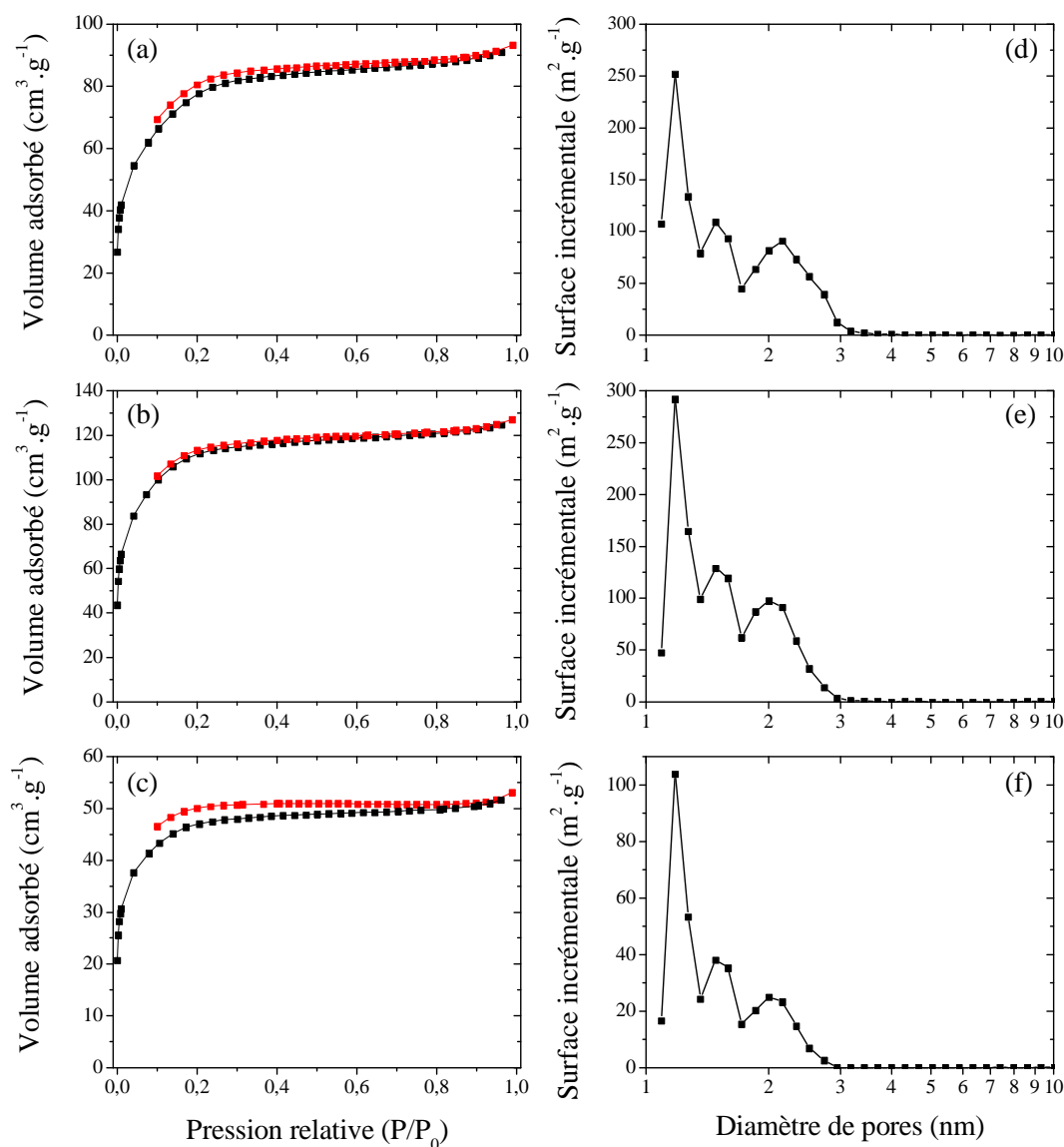
#### 1.3.3.1. Structure microporeuse

Afin de quantifier et de décrire plus précisément la méso- et la microporosité des matériaux hybrides, des mesures de sorption d'azote ont également été effectuées après fonctionnalisation et complexation de l'euporium (*Figure 1.3.3.*). Ainsi, chacune des isothermes est caractérisée par une augmentation régulière du volume adsorbé pour les pressions relatives les plus basses (*jusqu'à 0,25*), caractéristique du remplissage des micropores, puis par une hausse plus progressive aux pressions relatives les plus élevées (*jusqu'à 0,4*). Néanmoins, la présence d'une hystérèse sur les isothermes d'adsorption, caractéristique de la condensation capillaire de l'azote dans les mésopores, est difficilement perceptible (*Figure 1.3.3. (a-c)*). Ainsi, il semblerait que l'accès aux mésopores par l'azote soit rendu délicat, probablement en raison de la présence conjointe des agents chélatants greffés et de la sphère de coordination des ions euporium complexés. Au-delà de la structure macrocellulaire, les squelettes hybrides sont donc essentiellement microporeux. A ce stade, il est important de préciser que la microporosité est inhérente au procédé de polymérisation inorganique par voie sol-gel. En outre, les distributions de tailles des pores obtenues par la

---

<sup>34</sup> Lionel Nicole et al., "Advanced selective optical sensors based on periodically organized mesoporous hybrid silica thin films," *Chemical Communications*, no. 20 (2004): 2312.

théorie de la fonctionnelle densité (Figure 1.3.3. (d-f)) révèlent deux contributions microporeuses, centrées à 1,1 et 1,7 nm, et une contribution mésoporeuse, centrée à 2,2 nm.



**Figure 1.3.3.** Courbes de sorption d'azote des échantillons  $\text{Eu}^{3+}$ @ $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (a),  $\text{Eu}^{3+}$ @ $g\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (b), et  $\text{Eu}^{3+}$ @ $g$ malonamide-Si(HIPE) (c). ■ Courbes d'adsorption, ■ Courbes de désorption. Distributions de tailles des pores obtenues par la théorie de la fonctionnelle densité pour les échantillons  $\text{Eu}^{3+}$ @ $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (d),  $\text{Eu}^{3+}$ @ $g\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (e), et  $\text{Eu}^{3+}$ @ $g$ malonamide-Si(HIPE) (f).

Les surfaces spécifiques ont également été calculées pour chacun des matériaux hybrides à partir des données de sorption d'azote (Tableau 1.3.2.). Ainsi, outre un caractère microporeux dominant, une baisse sensible des surfaces et volumes poreux est mise en évidence par comparaison avec un Si(HIPE) natif non-modifié. Ce résultat confirme ainsi l'hypothèse d'une obstruction des méso- et micropores par les molécules greffées et les complexes d'ions europium (III). Par conséquent, au-delà de la conservation des

caractéristiques de porosité multi-échelle, la fonctionnalisation des monolithes macrocellulaires à base de silice semble être effective. Néanmoins, les mesures de porosité ne permettent pas de confirmer qualitativement la présence des groupes fonctionnels désirés. De plus, il est nécessaire de quantifier le greffage des précurseurs organosilanes.

	Si(HIPE)	Eu <sup>3+</sup> @Organo-Si(HIPE)		
		β-dicétone	gβ-dicétone	gmalonamide
Surface BET équivalente (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	620	275	360	150
Surface mésoporeuse (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	209	95	87	22
Volume poreux total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	0,31	0,14	0,20	0,08
Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	0,12	0,06	0,06	0,01

**Tableau 1.3.2.** Surfaces spécifiques calculées à partir des données de sorption d'azote d'un Si(HIPE) non-modifié et des monolithes macroporeux hybrides après complexation de l'euporium. <sup>a</sup>BET représentant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller. <sup>b</sup>Surface et volume mésoporeux calculés à partir de la méthode BJH, de Barret, Joyner et Halenda. <sup>c</sup>Méthode à un point permettant de déterminer le volume micro-mésoporeux total.

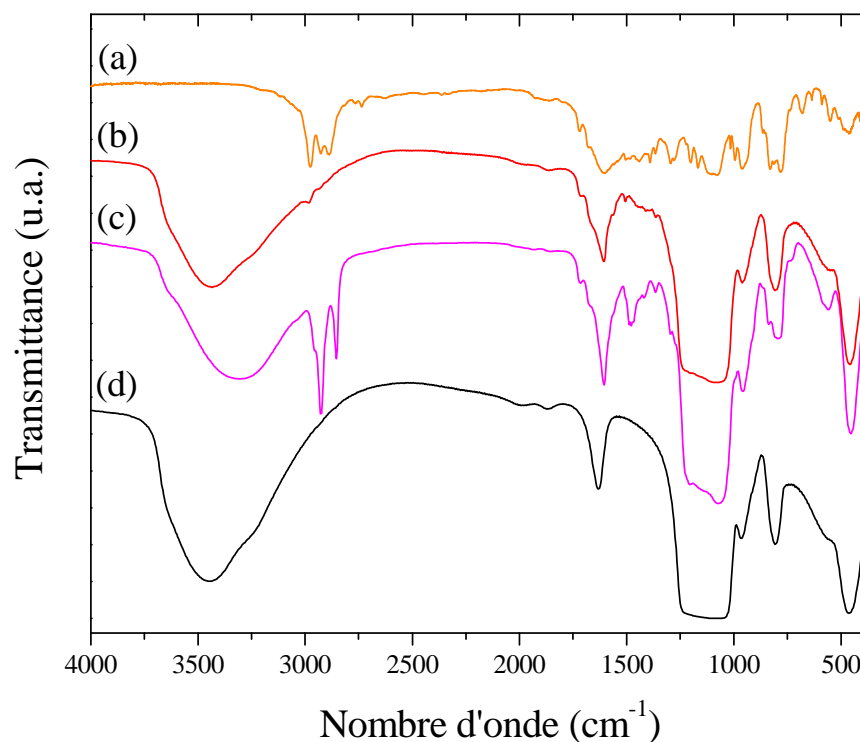
### 1.3.3.2. Groupes fonctionnels et chimie de surface

*A ce stade, il est nécessaire de préciser que l'ensemble des caractérisations présentées dans cette partie ont été effectuées sur les matériaux macrocellulaires avant imprégnation par le sel de nitrate d'euporium hydraté, Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O. En outre, chaque monolithe est préalablement séché dans une étuve à 80°C, afin d'éliminer les traces de solvant.*

Afin de contrôler l'intégrité des groupes fonctionnels greffés, les matériaux hybrides ont été dans un premier temps analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF ; *Figure 1.3.4. et Figure 1.3.5.*). Outre les bandes centrées à 1080, 800 et 460 cm<sup>-1</sup>, correspondant respectivement aux modes de vibrations de valence  $\nu_{(\text{Si-O})}$  et de déformations angulaires  $\delta_s$  et  $\delta_{as}$  du squelette silicique, et la bande plus large comprise entre 3200 et 3600 cm<sup>-1</sup>, relative aux modes de vibrations d'élongation superposés  $\nu_{(\text{Si-OH})}$  et  $\nu_{(\text{OH})}$  de l'eau physisorbée à la surface des pores, les signaux caractéristiques des espèces organiques ancrées sont clairement identifiables.

Ainsi, concernant le matériau gβ-dicétone-Si(HIPE) obtenu par greffage post-synthèse, les modes de vibrations de valence asymétrique  $\nu_{(\text{CH}_3)}$  et de déformation angulaire  $\delta_{(\text{CH}_3)}$ , liés au carbone situé à l'extrémité du « bras » dicétone, sont perceptibles respectivement à 2982 et 1363 cm<sup>-1</sup>. En revanche, les vibrations de valence symétrique et asymétrique associées aux groupes CH<sub>2</sub>, respectivement à 2880 et 2930 cm<sup>-1</sup>, sont sensiblement moins intenses. De plus, les modes de vibration  $\nu_{(\text{C=C})}$ , relatifs au cycle aromatique benzyle, peuvent être relevés entre

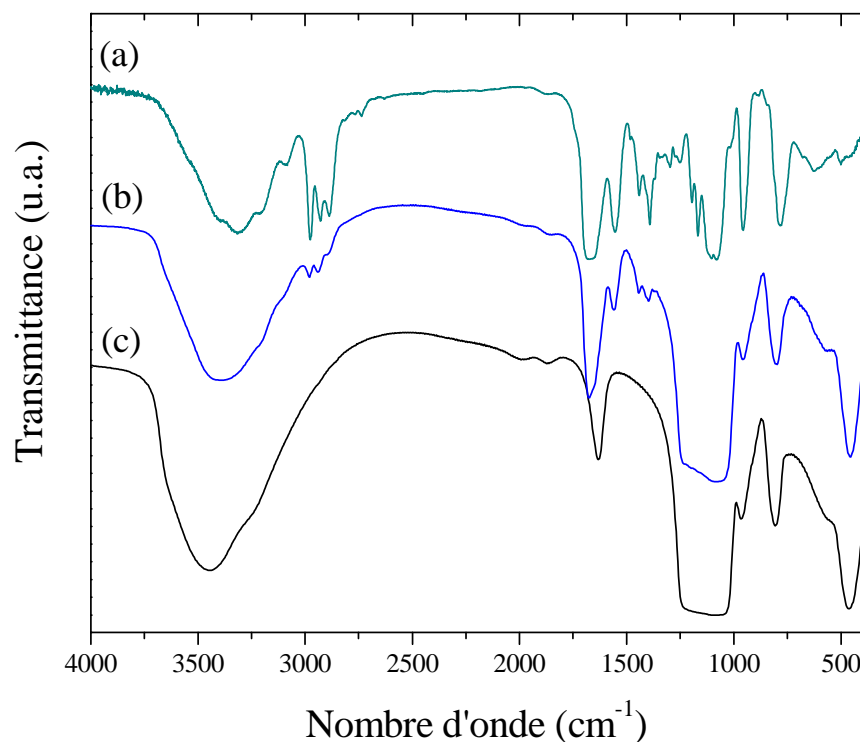
1400 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ . En outre, des bandes de vibrations d'élongation des fonctions carbonyles,  $\nu_{\text{C=O}}$ , sont présentes à 1715 et 1670  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 1.3.4. (b-c) ; épaulements de la bande non-identifiée à 1620  $\text{cm}^{-1}$ , présente pour la silice native non-modifiée et pour tous les hybrides). Concernant l'échantillon  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) élaboré par co-condensation, les modes de vibrations associés au groupe fonctionnel greffé sont sensiblement plus intenses (Figure 1.3.4. (c)). En particulier, les bandes correspondant aux vibrations de valence symétrique et asymétrique des groupes  $\text{CH}_2$  sont considérablement plus marquées. Il semblerait ainsi que la voie synthétique par co-condensation permette un taux de greffage plus élevé. La présence résiduelle de molécules tensioactives de TTAB est également fortement envisageable, notamment en raison d'un traitement thermique à plus basse température. Cette hypothèse est effectivement vérifiée conjointement par résonance magnétique nucléaire (RMN) du carbone  $^{13}\text{C}$  (Figure 1.3.6.), et par analyses élémentaires (Tableau 1.3.4.).



**Figure 1.3.4.** Spectres infrarouges à transformée de Fourier obtenus pour le dérivé organosilane  $\beta$ -dicétone (a), le monolithe hybride obtenu par greffage post-synthèse,  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (b), le matériau macrocellulaire hybride généré par co-condensation,  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (c), et la silice native non-modifiée (d).

Concernant le matériau gmalonamide-Si(HIPE) obtenu par greffage post-synthèse, les modes de vibrations de valence symétrique  $\nu_{\text{CH}_2}$  et de déformation angulaire  $\delta_{\text{CH}_2}$  sont perceptibles respectivement à 2890 et 1443  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 1.3.5. (b)). Deux bandes de vibrations d'élongation asymétrique  $\nu_{\text{CH}_2}$  sont également clairement identifiables à 2978 et

2940  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, une bande de vibration de valence associée aux fonctions carbonyles,  $\nu_{\text{(C=O)}}$ , est présente vers 1675  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que les modes de vibrations d'élongation de la fonction amide primaire sont perceptibles à 1650 et 1560  $\text{cm}^{-1}$ . En outre, un signal centré à 1395  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué aux vibrations de valence  $\nu_{\text{(C-NH}_2\text{)}}$ . Ainsi, eu égard aux spectres infrarouges des matériaux macrocellulaires hybrides, la présence des dérivés organosilanes semble être effective.

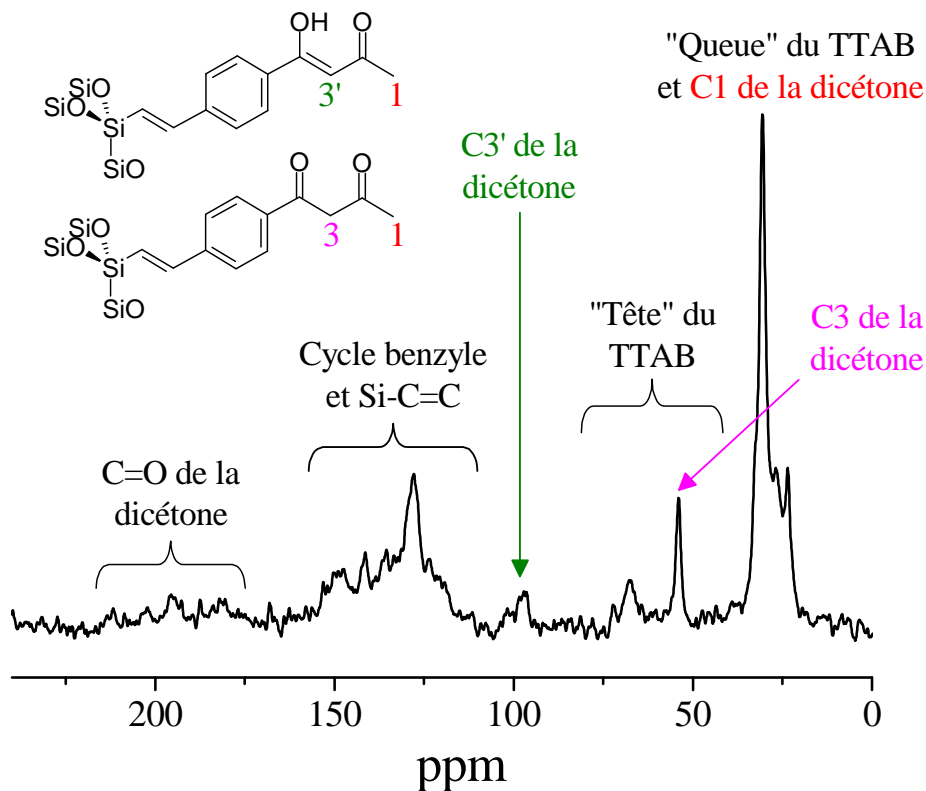


**Figure 1.3.5.** Spectres infrarouge à transformée de Fourier obtenus pour le précurseur organosilane malonamide (a), le monolithe hybride obtenu par greffage post-synthèse, gmalonamide-Si(HIPE) (b), et la silice native non-modifiée (c).

Afin de confirmer la présence des fonctions organiques révélées par spectroscopie infrarouge et d'évaluer le taux de greffage des espèces organosilanes, une étude par résonance magnétique nucléaire (RMN) a également été menée. Ces expériences ont été effectuées par Guillaume Laurent au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Dans un premier temps, un spectre de RMN du carbone  $^{13}\text{C}$ , enregistré en rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning* ; *MAS*) et en polarisation croisée (*Cross-Polarization* ; *CP*), du monolithe hybride élaboré par co-condensation,  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE), a permis de confirmer la présence résiduelle de molécules tensioactives de TTAB. Ainsi, outre les signaux associés au dérivé  $\beta$ -dicétone (*Figure 1.3.6.*), des pics à 68 et 54 ppm peuvent être attribués aux carbones situés au niveau de la « tête » polaire hydrophile du TTAB, soit respectivement



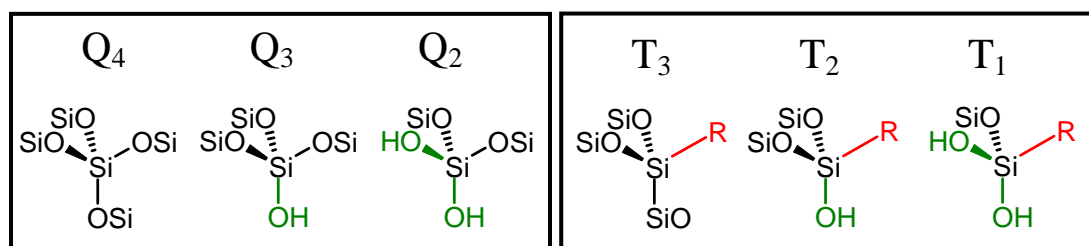
$N^+-CH_2-$  et  $N^+-CH_3$ . De plus, les pics superposés entre 35 et 20 ppm sont significatifs des carbones de la « queue » hydrophobe de l'agent surfactant,  $-CH_2-CH_2-$  (Figure 1.3.6). Ainsi, malgré le caractère non-quantitatif de la RMN CP MAS, il semblerait que la présence de TTAB dans l'échantillon élaboré par co-condensation soit effectivement non-négligeable. Par ailleurs, concernant la partie  $\beta$ -dicétone du spectre, l'absence de signaux vers 18 et 58 ppm, associés aux groupes éthoxy ( $-OCH_2CH_3$ ), atteste d'une hydrolyse complète des précurseurs organosilanes, laissant ainsi présager d'une fonctionnalisation efficace. Néanmoins, un pic centré à 98 ppm suggère fortement la présence de la forme tautomère énolique du dérivé  $\beta$ -dicétone. En outre, les signaux relatifs aux fonctions carbonyles ( $C=O$ ), situés entre 180 et 210 ppm, sont difficilement perceptibles (Figure 1.3.6). Les matériaux fonctionnalisés par greffage post-synthèse n'ont pas été étudiés par RMN du carbone  $^{13}C$ , l'absence avérée de TTAB ayant été confirmée conjointement par spectroscopie infrarouge et analyses élémentaires (Tableau 1.3.4.).



**Figure 1.3.6.** Spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone,  $^{13}C$ , enregistré en rotation à l'angle magique (MAS) et en polarisation croisée (CP) du monolithe macrocellulaire hybride élaboré par co-condensation,  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE).

Dans un second temps, une étude par spectroscopie RMN du silicium  $^{29}Si$ , a permis de sonder l'environnement chimique local des atomes de silicium (Figure 1.3.8.). A ce stade, il

est nécessaire de rappeler les notations conventionnelles<sup>35</sup> utilisées pour l'attribution des pics RMN  $^{29}\text{Si}$ , associés aux différentes espèces silanes potentiellement présentes dans nos matériaux hybrides (Figure 1.3.7.). Ainsi, deux groupes distincts sont identifiables : le groupe  $\text{Q}_n$ , correspondant aux espèces silanes non-modifiées du squelette silicique (*espèces issues de l'hydrolyse et condensation du TEOS*), et le groupe  $\text{T}_n$ , associé aux espèces organosilanes présentant une liaison Si-C (*espèces issues de l'hydrolyse et condensation des précurseurs organosilanes  $\beta$ -dicétone ou malonamide*).



**Figure 1.3.7.** Notations conventionnelles utilisées pour l'attribution des pics RMN  $^{29}\text{Si}$ , associés aux différentes espèces silanes potentiellement présentes dans nos matériaux hybrides<sup>35</sup>. R représente la fonction organique du précurseur organosilane utilisé (*dans notre cas, R est soit un dérivé  $\beta$ -dicétone, soit un dérivé malonamide*).

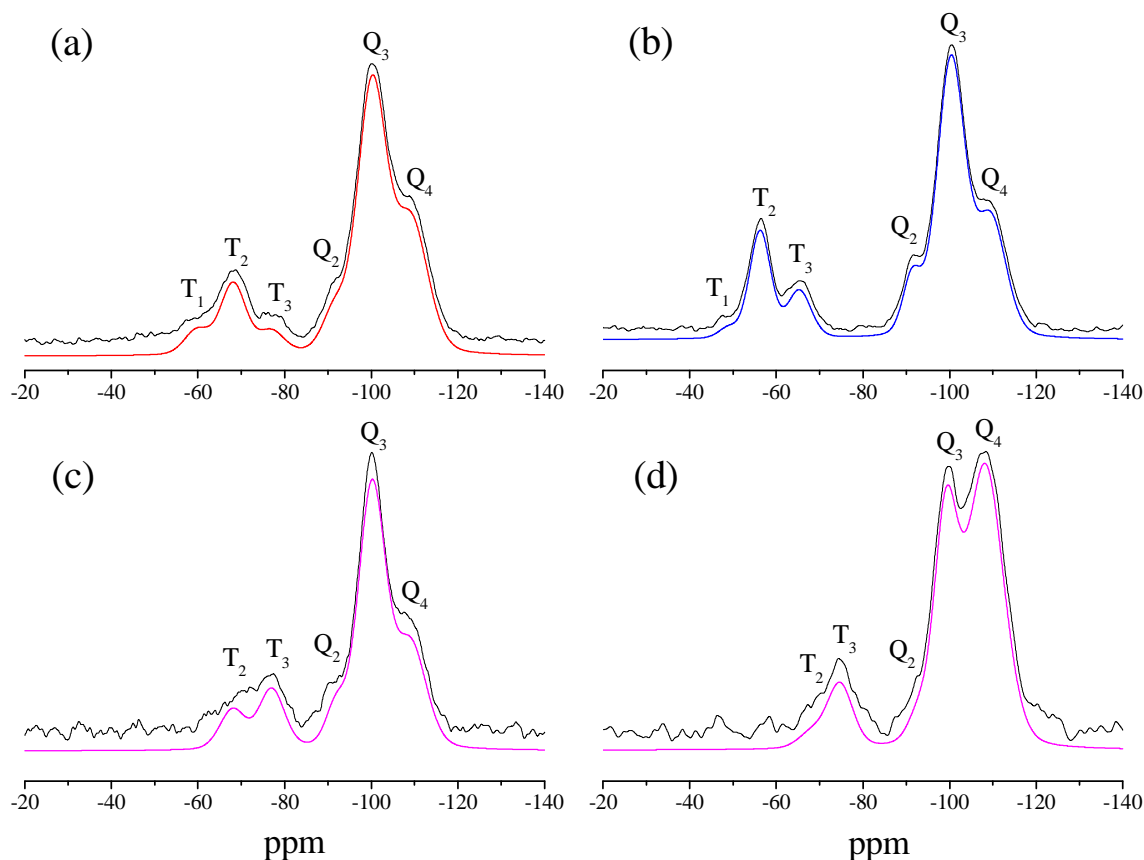
Ainsi, pour chacun des trois matériaux macrocellulaires hybrides, les spectres de RMN CP MAS du silicium  $^{29}\text{Si}$  révèlent simultanément des pics significatifs des espèces  $\text{T}_n$  et  $\text{Q}_n$  (Figure 1.3.8. (a-c)). L'hydrolyse et la condensation partielle des précurseurs organosilanes sont donc avérées, quel que soit le mode opératoire en vigueur. De plus, alors que le déplacement chimique des pics  $\text{Q}_n$  reste invariable d'un échantillon à l'autre, la position des pics associés aux espèces  $\text{T}_n$  dépend étroitement du précurseur organosilane utilisé. En effet, la valeur du déplacement chimique est directement liée à l'environnement de l'atome de silicium (*effets électroniques inductifs de la fonction organique*). Ainsi, pour les échantillons  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) et  $g\beta$ -dicétone-Si(HIPE), la présence d'une double liaison C=C et d'un cycle aromatique benzyle génère un décalage de plus de 10 ppm vers les plus bas déplacements chimiques par rapport au matériau  $g$ malonamide-Si(HIPE) (Figure 1.3.8.).

En dépit du caractère non-quantitatif de la RMN CP MAS, une déconvolution des spectres par des fonctions de Voigt (*produit de convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne*) permet une décomposition et une intégration des pics associés à chacune des espèces silanes présentes<sup>36</sup>. Une comparaison semi-quantitative entre des

<sup>35</sup> Yves Chevalier et al., "The structure of porous silica-polysiloxane hybrid materials," *Materials Science and Engineering: C* 21, no. 1-2 (Septembre 1, 2002): 143-150.

<sup>36</sup> Dominique Massiot et al., "Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra," *Magnetic Resonance in Chemistry* 40, no. 1 (1, 2002): 70-76.

matériaux adéquats est alors rendue possible. Ainsi, en confrontant les échantillons  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) et  $g\beta$ -dicétone-Si(HIPE), une augmentation du rapport  $T_3/T_2$  est clairement perceptible dans le cas d'une synthèse par co-condensation (1,50 contre 0,32). En outre, ce rapport est sensiblement équivalent pour les échantillons  $g\beta$ -dicétone-Si(HIPE) et  $g$ malonamide-Si(HIPE) (0,32 contre 0,48).



**Figure 1.3.8.** Spectres de résonance magnétique nucléaire du silicium,  $^{29}\text{Si}$ , avec rotation à l'angle magique (MAS) et en polarisation croisée (CP) des monolithes macrocellulaires hybrides : (a)  $g\beta$ -dicétone-Si(HIPE) et (b)  $g$ malonamide-Si(HIPE) élaborés par greffage post-synthèse ; et (c)  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) synthétisé par co-condensation. Spectre de résonance magnétique nucléaire du silicium,  $^{29}\text{Si}$ , à l'angle magique du monolithe hybride  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) synthétisé par co-condensation (d). La déconvolution des spectres a été obtenue via le logiciel DMFIT<sup>36</sup>.

Dès lors, il semblerait que la condensation des précurseurs organosilanes soit limitée dans le cas d'une fonctionnalisation par greffage post-synthèse. Une contrainte géométrique à la surface du squelette silicique peut expliquer un tel comportement. En effet, en considérant l'absence de catalyseurs dans la solution d'imprégnation (*présence d'eau seulement à l'état de traces, absence d'acide chlorhydrique, etc.*), l'hydrolyse et la condensation partielle des groupes éthoxy des précurseurs organosilanes sont favorisées à la surface de la silice native par la présence des groupes silanols (Si-OH) et de l'eau physisorbée (*cf. Spectres IRTF*).

Néanmoins, les dérivés organosilanes sont majoritairement greffés au squelette silicique par deux atomes d'oxygène (*Figure 1.3.8. (a-b)*), suggérant ainsi un ancrage superficiel rigide. D'autre part, le spectre RMN CP MAS de l'échantillon  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) suggère que la synthèse par co-condensation induit principalement un greffage *via* trois atomes d'oxygène (*Figure 1.3.8. (c)*). Ce comportement est en accord avec les résultats obtenus par S. Ungureanu et al.<sup>29</sup> pour les premiers Organo-Si(HIPE)s synthétisés par co-condensation.

Un spectre quantitatif de RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$ , a également été enregistré pour l'échantillon  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (*Figure 1.3.8. (d)*). Ainsi, après déconvolution du spectre, les pourcentages des espèces  $Q_n$  et  $T_n$  ont pu être aisément calculés (*Tableau 1.3.3.*). En confrontant ces résultats aux pourcentages molaires attendus, déterminés à partir des masses de précurseurs introduites dans le milieu réactionnel, une différence de près de 14 % est relevée. Néanmoins, ce résultat corrobore parfaitement l'intervalle d'incertitudes constaté par S. Ungureanu et al.<sup>29</sup> pour des systèmes équivalents.

Monolithe hybride	Milieu réactionnel		RMN MAS $^{29}\text{Si}$	
	% TEOS	% $\beta$ -dicétone	% espèces $Q_n$	% espèces $T_n$
$\beta$ -dicétone-Si(HIPE)	87,1	12,9	88,8	11,2

**Tableau 1.3.3.** Pourcentages molaires des précurseurs introduits dans le milieu réactionnel au cours de la synthèse en une étape par co-condensation et pourcentages des espèces  $Q_n$  et  $T_n$  calculés à partir de l'intégration des pics de déconvolution du spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  de l'échantillon  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE).

Par ailleurs, les stœchiométries des matériaux hybrides ont été déterminées en combinant analyses élémentaires et thermogravimétriques (*Tableau 1.3.4.*). Ainsi, en considérant le pourcentage d'azote, la présence résiduelle de TTAB au sein du matériau élaboré par co-condensation a été confirmée et a pu être quantifiée. En outre, la stœchiométrie de l'échantillon  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) vérifie les pourcentages molaires des précurseurs introduits dans le milieu réactionnel (*Tableau 1.3.3.*). Par ailleurs, l'hypothèse d'un taux de greffage plus élevé *via* la voie synthétique par co-condensation est largement confirmée.

La fonctionnalisation des squelettes siliciques s'avère donc effective quel que soit le mode opératoire utilisé. Dès lors, il est nécessaire de caractériser les matériaux hybrides après imprégnation par le sel de nitrate d'euporium (III), afin de contrôler la chélation des ions luminescents.

Monolithes hybrides Organo-Si(HIPE)	Pourcentage massique (%)			Stœchiométries
	C <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	
β-dicétone	32,26	1,01	2,00	SiO <sub>1,87</sub> (C <sub>12</sub> O <sub>2</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>0,13</sub> (TTAB) <sub>0,08</sub> · 0,13H <sub>2</sub> O
gβ-dicétone	12,00	/	1,70	SiO <sub>1,96</sub> (C <sub>12</sub> O <sub>2</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>0,04</sub> · 0,07H <sub>2</sub> O
gmalonamide	8,69	2,81	1,30	SiO <sub>1,89</sub> (C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>0,07</sub> (OEt) <sub>0,04</sub> · 0,05H <sub>2</sub> O

**Tableau 1.3.4.** Stœchiométries calculées à partir des données obtenues par analyses élémentaires par couplage ablation laser, torche plasma et spectrométrie de masse (ICP-MS)<sup>a</sup>. <sup>b</sup>Données obtenues par analyses thermogravimétriques sous argon, en considérant que la perte de masse jusqu'à 200°C correspond à l'eau physisorbée à la surface des matériaux hybrides. OEt désigne les groupes éthoxy résiduels, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

### 1.3.3.3. Complexation de l'euporium (III)

Après imprégnation par le sel d'euporium (III), il est nécessaire de rappeler que les monolithes ont été intensivement rincés, afin d'éviter la formation d'agrégats non-complexés. Dans un premier temps, les stœchiométries des matériaux hybrides Eu<sup>3+</sup>@Organo-Si(HIPE)s ont été évaluées en combinant analyses élémentaires et thermogravimétriques (*Tableau 1.3.5. et Tableau 1.3.6.*). Ainsi, il apparaît clairement que la quantité d'euporium (III) encapsulée augmente proportionnellement avec le taux de greffage des agents chélatants. Par ailleurs, l'accroissement de la quantité d'eau au sein des monolithes macrocellulaires (*par rapport aux matériaux hybrides avant complexation*), conjuguée à l'introduction d'ions nitrates issus du sel initial, laisse présager de la présence de ces entités dans l'environnement des ions luminescents. Probablement en raison d'une contrainte géométrique, les agents chélatants ancrés à la surface du squelette silicique ne permettent donc pas de saturer, à eux seuls, la sphère de coordination de l'euporium (III). En outre, le rapport molaire Ligand/Euporium, calculé pour chacun des échantillons est compris entre 2 pour le matériau Eu<sup>3+</sup>@gβ-dicétone-Si(HIPE), et 3 pour le monolithe élaboré par co-condensation Eu<sup>3+</sup>@β-dicétone-Si(HIPE).

Monolithes hybrides	Pourcentage massique (%)			
	C <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	Eu <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>
Eu <sup>3+</sup> @β-diketone-Si(HIPE)	17,65	1,92	7,48	5,00
Eu <sup>3+</sup> @gβ-diketone-Si(HIPE)	7,22	1,08	3,93	5,40
Eu <sup>3+</sup> @gmalonamide-Si(HIPE)	5,94	3,00	5,88	5,10

**Tableau 1.3.5.** <sup>a</sup>Données obtenues par analyses élémentaires par couplage ablation laser, torche plasma et spectrométrie de masse (ICP-MS). <sup>b</sup>Données obtenues par analyses thermogravimétriques sous argon, en considérant que la perte de masse jusqu'à 200°C correspond à l'eau physisorbée à la surface des matériaux hybrides.

Par ailleurs, il semblerait que l'échantillon  $\text{Eu}^{3+}@\beta\text{-dicétone-Si(HIPE)}$  ne présente plus de traces résiduelles de molécules tensioactives de TTAB (Tableau 1.3.6). Cet aspect est confirmé par spectroscopie infrarouge (Figure 1.3.9.). En effet, en comparant les spectres IRTF de l'échantillon  $\beta\text{-dicétone-Si(HIPE)}$  avant (Figure 1.3.9. (a)) et après l'imprégnation par le nitrate d'euporium (Figure 1.3.9. (b)), une baisse sensible de l'intensité des pics relatifs aux vibrations de valence symétrique et asymétrique des groupes  $\text{CH}_2$ , respectivement à  $2855$  et  $2930\text{ cm}^{-1}$ , est perceptible. Il semblerait ainsi que la solution alcoolique d'imbibition permette non seulement d'encapsuler les ions luminescents, mais également de laver le monolithe et d'éliminer efficacement les molécules de TTAB. De plus, la présence d'une bande de vibration d'élongation,  $\nu(\text{NO}_3^-)$ , centrée à  $1385\text{ cm}^{-1}$  (Figure 1.3.9. (b)), vérifie l'introduction des ions nitrate. Néanmoins, ce signal est généralement attribué aux ions « libres », non-coordinés à l'euporium (III)<sup>37</sup>.

Monolithes hybrides	Stœchiométries
$\text{Eu}^{3+}@\beta\text{-dicétone-Si(HIPE)}$	$\text{Eu}_{0,05}(\text{NO}_3)_{0,15} \cdot \text{SiO}_{1,87}(\text{C}_{12}\text{O}_2\text{H}_{11})_{0,13} \cdot 0,29\text{H}_2\text{O}$
$\text{Eu}^{3+}@\gamma\text{-dicétone-Si(HIPE)}$	$\text{Eu}_{0,02}(\text{NO}_3)_{0,06} \cdot \text{SiO}_{1,96}(\text{C}_{12}\text{O}_2\text{H}_{11})_{0,04} \cdot 0,23\text{H}_2\text{O}$
$\text{Eu}^{3+}@\text{gmalonamide-Si(HIPE)}$	$\text{Eu}_{0,03}(\text{NO}_3)_{0,04} \cdot \text{SiO}_{1,93}(\text{C}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_{11})_{0,07} \cdot 0,22\text{H}_2\text{O}$

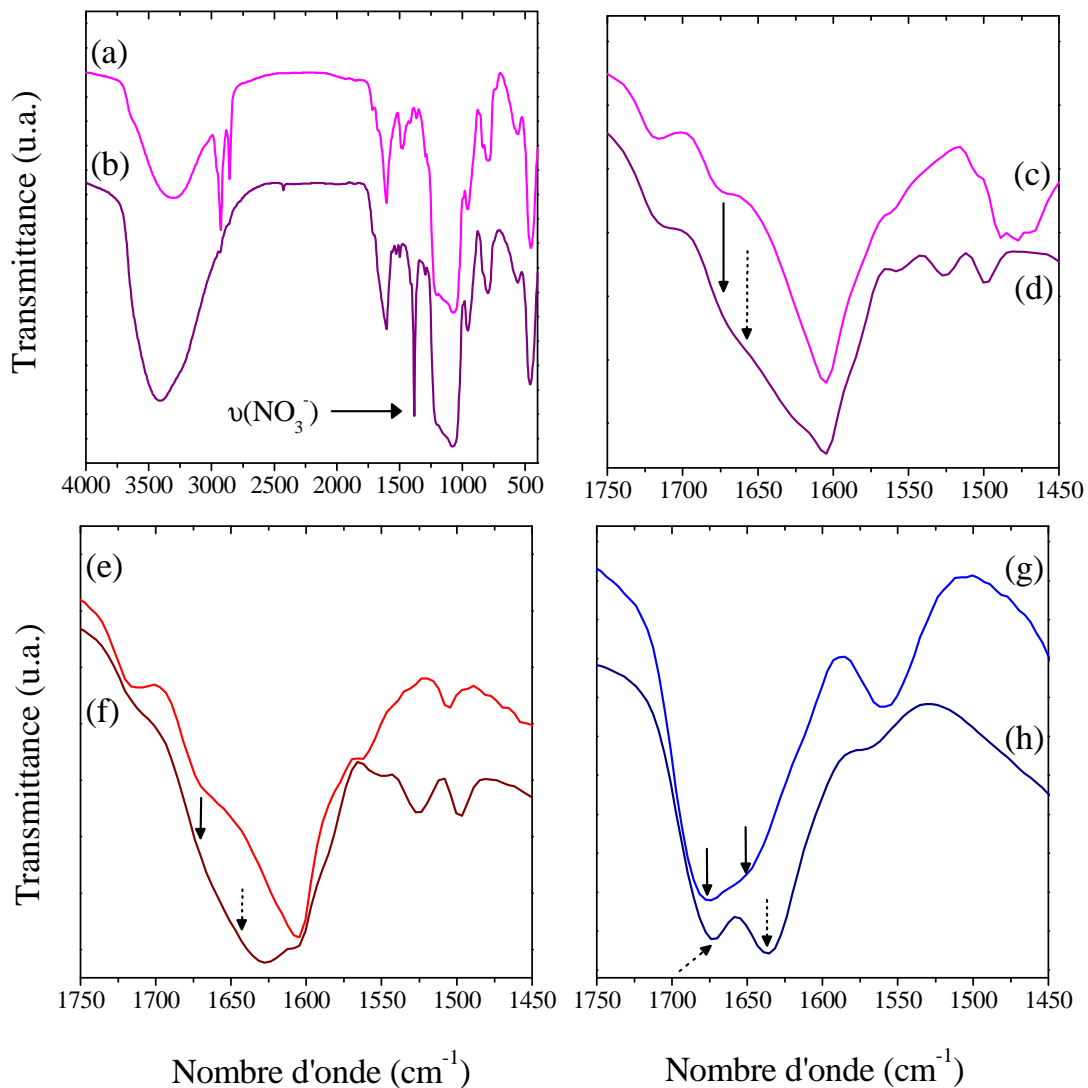
**Tableau 1.3.6.** Stœchiométries calculées à partir des données du Tableau 1.3.5.

Afin de contrôler la chélation effective des ions euporium (III) par les ligands greffés, une étude par spectroscopie infrarouge a été effectuée, particulièrement dans l'intervalle de longueurs d'onde propres aux groupes carbonyles (Figure 1.3.9. (c-h)). La complexation de l'euporium peut être vérifiée en analysant le décalage partiel des modes de vibrations de valence associés aux groupes carbonyles et amides<sup>38</sup>. Ainsi, concernant les échantillons issus du précurseur  $\beta\text{-dicétone}$  (Figure 1.3.9. (c-f)), un déplacement du mode de vibrations  $\nu(\text{C=O})$  de  $1670$  à  $1650\text{ cm}^{-1}$  est perceptible. La présence simultanée des signaux associés aux groupes carbonyles coordinés et « libres » génère un élargissement conséquent de la bande de vibration. Par ailleurs, la présence d'un pic centré à  $1497\text{ cm}^{-1}$  pour les échantillons  $\text{Eu}^{3+}@\beta\text{-dicétone-Si(HIPE)}$  et  $\text{Eu}^{3+}@\gamma\text{-dicétone-Si(HIPE)}$  (Figure 1.3.9. (d et f)), suggère la présence avérée d'ions nitrate complexés<sup>37</sup>. Dans le cas du matériau  $\text{Eu}^{3+}@\text{gmalonamide-Si(HIPE)}$ , un

<sup>37</sup> Wei Wang, Yong Huang, et Ning Tang, "Synthesis and infrared and fluorescence spectra of rare earth complexes with a novel amide-based ligand," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 66, no. 4-5 (Avril 2007): 1058-1062.

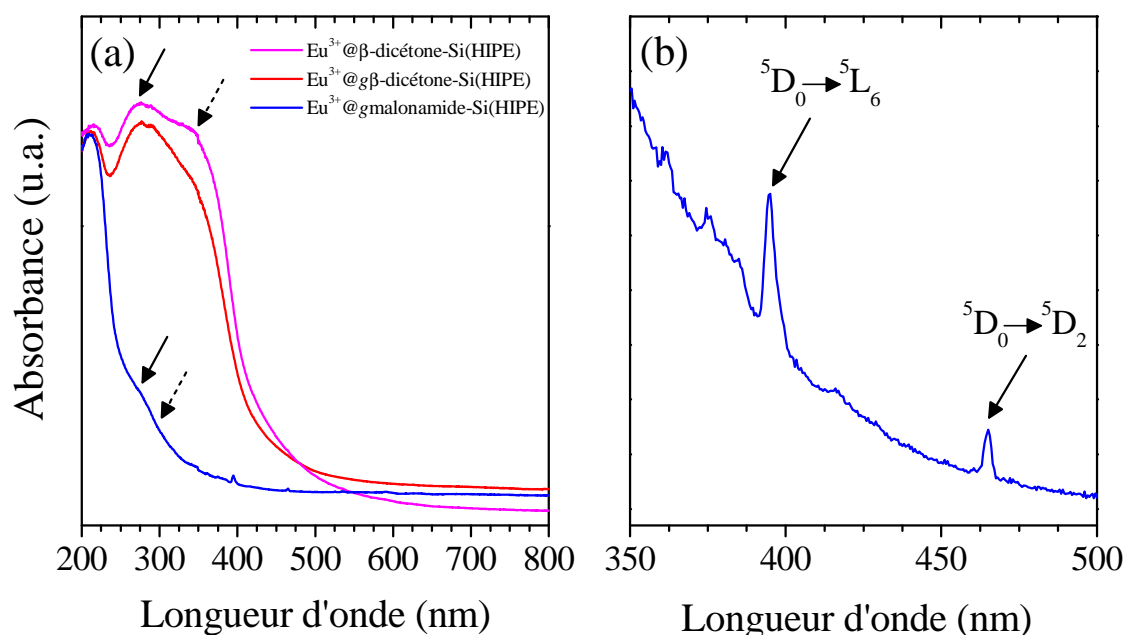
<sup>38</sup> Anne-Christine Franville et al., "Luminescence Behavior of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials Resulting from Covalent Grafting of a Chromophore Unit to Different Organically Modified Alkoxysilanes," *Chemistry of Materials* 12, no. 2 (Février 1, 2000): 428-435.

décalage se produit conjointement pour les modes de vibrations des groupes carbonyles et de l'amide primaire, respectivement de 1675 à 1670  $\text{cm}^{-1}$  et de 1650 à 1635  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 1.3.9. (g-h)). Il semblerait ainsi que la fonction amide participe à la complexation des ions europium, conjointement *via* l'oxygène du groupe carbonyle et l'azote du groupe amine à l'extrémité de la chaîne. En outre, l'absence du signal attribué aux ions nitrate coordonnés (centré à 1497  $\text{cm}^{-1}$ ) suggère une sphère de coordination « contentée » par les ligands malonamides greffés. Ce comportement corrobore la stœchiométrie de l'échantillon  $\text{Eu}^{3+}@g\text{malonamide-Si(HIPE)}$ , signalant une introduction moins marquée des ions nitrate (Tableau 1.3.6.).



**Figure 1.3.9.** Spectres infrarouge à transformée de Fourier obtenus pour les monolithes hybrides  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (a et c),  $\text{Eu}^{3+}@$  $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (b et d),  $g\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (e),  $\text{Eu}^{3+}@g\beta$ -dicétone-Si(HIPE) (f),  $g\text{malonamide-Si(HIPE)}$  (g), et  $\text{Eu}^{3+}@g\text{malonamide-Si(HIPE)}$  (h).

Les matériaux hybrides après complexation de l'euporium (III) ont également été étudiés par spectroscopie d'absorption UV-visible (*Figure 1.3.10.*). Ces expériences ont été réalisées par Beatriz Julián-López, à l'Université Jaume I à Castellón, en Espagne. Ainsi, le monolithe  $\text{Eu}^{3+}$ @gmalonamide-Si(HIPE) est caractéristique d'un échantillon « blanc ». En effet, il ne présente aucune absorption dans les longueurs d'onde du visible, soit entre 350 et 750 nm. En revanche, deux signaux relativement faibles sont perceptibles à 394 et 465 nm (*Figure 1.3.10. (b)*). Ces pics peuvent être attribués aux transitions  $4f-4f$  théoriquement non-permises par le modèle quantique, respectivement  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  et  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ . En revanche, ces transitions ne sont pas visibles pour les échantillons issus du précurseur  $\beta$ -dicétone, en raison d'une absorption intense de ces matériaux hybrides dans le proche ultraviolet (*Figure 1.3.10. (a)*). Par ailleurs, outre l'absorption intense centrée à 210 nm, liée directement au squelette silicique, deux autres bandes sont distinguables dans l'ultraviolet pour chaque échantillon. Ainsi, les matériaux élaborés à partir du dérivé  $\beta$ -dicétone dévoilent des absorptions centrées à 268 et 350 nm, tandis que le monolithe  $\text{Eu}^{3+}$ @gmalonamide-Si(HIPE) présente des bandes à 275 et 302. Dans chacun des cas, ces bandes d'absorption peuvent être attribuées respectivement à la transition  $\pi-\pi^*$  des ligands et la bande de transfert de charge ligand-métal (TCLM)<sup>39</sup>.



**Figure 1.3.10.** Spectres d'absorption UV-visible des matériaux hybrides après complexation des ions europium (III) entre 200 et 800 nm (a) et du monolithe obtenu par greffage post-synthèse,  $\text{Eu}^{3+}$ @gmalonamide-Si(HIPE) entre 350 et 500 nm (b). (a) : les flèches pleines correspondent aux transitions  $\pi-\pi^*$  des agents chélatants et les flèches pointillées représentent l'absorption de la bande de transfert de charge ligand-métal (TCLM).

<sup>39</sup> H.G.M. Edwards, E. Hickmott, et M.A. Hughes, "Vibrational spectroscopic studies of potential amidic extractants for lanthanides and actinides in nuclear waste treatment," *Spectrochimica Acta - Part A Molecular Spectroscopy* 53, no. 1 (1997): 43-53.

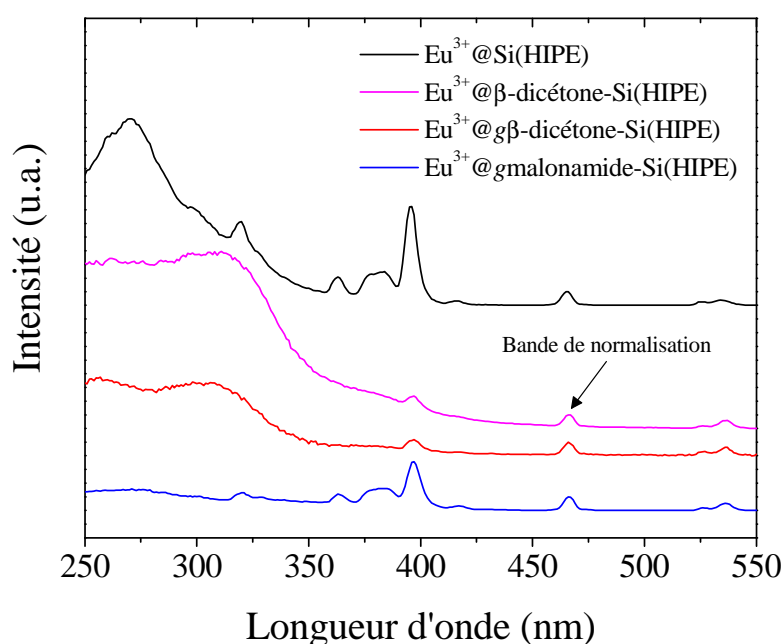


Ainsi, la présence simultanée d'agents chélatants coordonnés et non-coordinés aux ions europium (III) a été révélée conjointement par spectroscopie infrarouge et absorption UV-visible. De plus, une versatilité intéressante vis-à-vis du ligand greffé et du taux de greffage a permis de contrôler les mécanismes de coordination et le rapport molaire Ligand/Europium. Dès lors, les spectres d'absorption UV-visible suggèrent des propriétés de photoluminescence divergentes d'un échantillon à l'autre. La suite de cette partie sera consacrée à l'étude de ces propriétés.

#### 1.4. Propriétés luminescentes

Les propriétés photoluminescentes ont été étudiées en collaboration avec Beatriz Julián-López, à l'Université Jaume I à Castellón, en Espagne. Dans un premier temps, des spectres d'excitation ont été enregistrés pour la raie d'émission la plus intense de l'ion europium (III), soit à 615 nm (*Figure 1.4.1.*). Ainsi, tous les spectres présentent les signaux caractéristiques des absorptions  $4f-4f$  de l'ion luminescent, en particulier les raies centrées à 394 et 465 nm, attribuées respectivement aux transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^5L_6$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^5D_2$ . Afin de comparer les comportements optiques de chacun des échantillons, les spectres ont été normalisés par la raie d'absorption centrée à 465 nm, non-influencée par la matrice silicique et le complexe. Un échantillon macrocellulaire élaboré sans greffage covalent de ligands organiques,  $\text{Eu}^{3+}@\text{Si}(\text{HIPE})$ , a également été étudié, afin de contrôler l'influence des agents chélatants sur les propriétés photoluminescentes des ions europium (III). Ainsi, outre les raies d'absorption  $4f-4f$  intrinsèques aux ions europium (III), une bande intense, centrée à 270 nm, révèle un transfert d'énergie effectif entre la matrice silicique et les niveaux excités du centre métallique luminescent (*Figure 1.4.1.*). Néanmoins, les excitations directes *via* les niveaux d'énergie de l'europium (III) sont très faiblement affectées. Cet aspect peut être très largement modifié par l'introduction d'agents chélatants organiques. Dès lors, en fonction de la nature et de la charge du ligand, des différences vis-à-vis de l'intensité et de l'allure des courbes sont largement perceptibles. Ainsi, les spectres des matériaux hybrides issus du dérivé  $\beta$ -dicétone sont dominés par une intense bande d'absorption dans les régions spectrales du proche ultraviolet et du bleu, assignée à l'excitation  $\pi-\pi^*$  des ligands (*Figure 1.4.1.*). L'énergie photonique est alors absorbée par les agents chélatants, puis transférée vers le niveau d'énergie de résonance des ions europium (III). Les excitations directes *via* les niveaux  $4f$  de l'europium sont dès lors minimisées par le transfert d'énergie effectif entre les ligands et le centre métallique luminescent. En outre, cet aspect est sensiblement plus marqué dans le cas

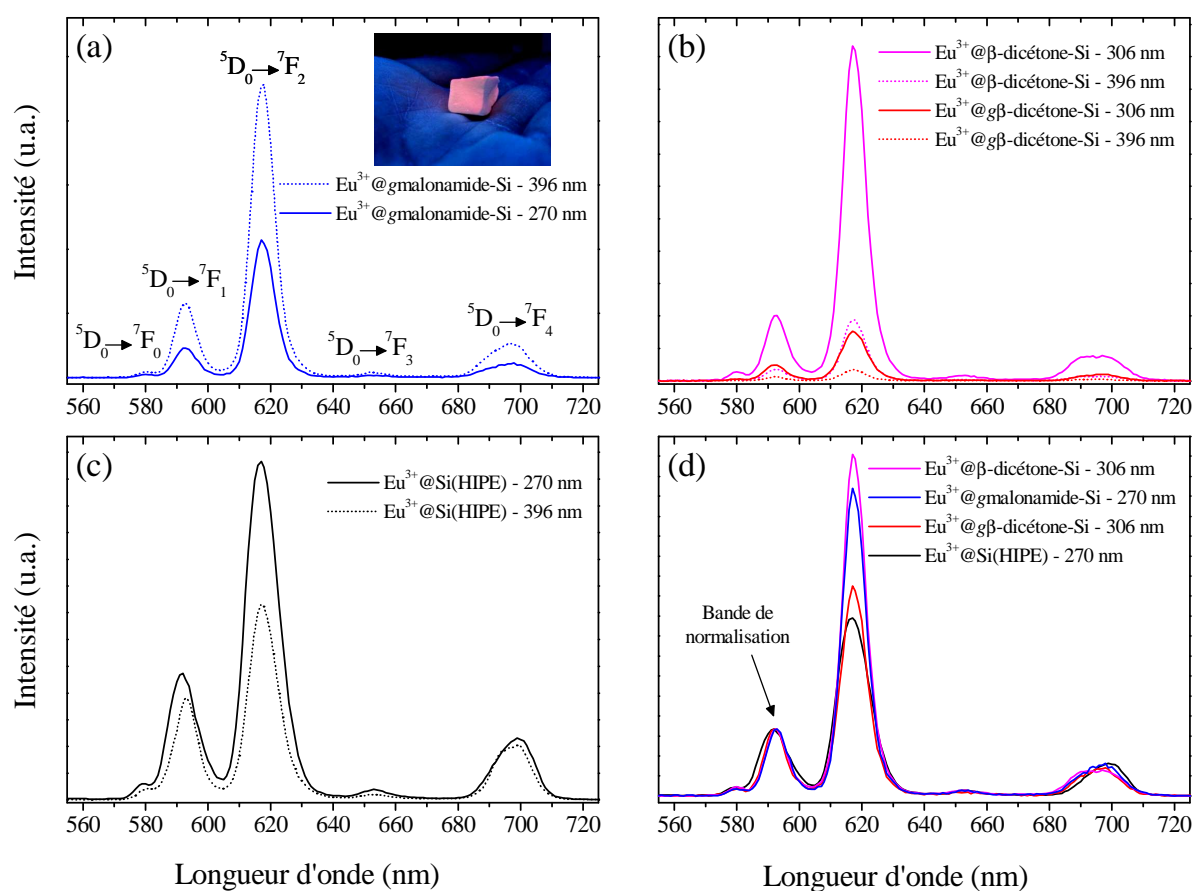
du matériau élaboré par co-condensation. En effet, une charge plus importante en agents chélatants, conjuguée à un rapport molaire Ligand/Europium supérieur, favorise largement le transfert par « effet antenne ». Au contraire, l'échantillon  $\text{Eu}^{3+}@g\text{malonamide-Si(HIPE)}$  dévoile une bande d'absorption de faible intensité vers 275 nm. Ainsi, les excitations directes *via* les niveaux d'énergie de l'euporium (III) sont beaucoup moins affectées par la complexation. Dans ce cas, le recouvrement d'énergie entre les niveaux d'absorption des ions luminescents et des agents chélatants reste donc relativement faible. Par conséquent, le processus de conversion de l'énergie photonique par « effet antenne » est nettement moins efficace.



**Figure 1.4.1.** Spectres d'excitation des matériaux hybrides  $\text{Eu}^{3+}@g\text{malonamide-Si(HIPE)}$  et  $\text{Eu}^{3+}@g\beta\text{-dicétone-Si(HIPE)}$  enregistrés à température ambiante pour une longueur d'onde d'émission de 615 nm.

Des spectres d'émission ont également été enregistrés pour chacun des matériaux macroporeux à deux longueurs d'onde d'excitation différentes (*Figure 1.4.2.*), correspondant à l'absorption de la matrice silicique ou des ligands organiques (270 nm pour les échantillons  $\text{Eu}^{3+}@g\text{malonamide-Si(HIPE)}$  et  $\text{Eu}^{3+}@g\beta\text{-dicétone-Si(HIPE)}$  et 306 nm pour les matériaux hybrides élaborés à partir du dérivé  $\beta$ -dicétone) et à l'excitation directe la plus intense *via* les niveaux  $4f$  de l'ion europium (transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^5L_6$  à 396 nm). Chacun des spectres dévoile les raies d'émission de l'ion europium (III), relatives aux transitions radiatives entre le niveau d'énergie de résonance du centre métallique luminescent,  ${}^5D_0$ , et les différentes composantes Stark de l'état fondamental,  ${}^7F_J$  ( $J = 0-4$ ; *Figure 1.4.2. (a)*). Les comportements révélés par spectroscopie d'excitation sont ainsi confirmés. En effet, alors que l'échantillon

$\text{Eu}^{3+}@g\text{malonamide-Si(HIPE)}$  présente une intensité d'émission dans le visible supérieure *via* une excitation directe de l'ion europium (*Figure 1.4.2. (a)*), la photoluminescence est sensiblement plus intense *via* une excitation du ligand pour les matériaux issus du précurseur  $\beta$ -dicétone (*Figure 1.4.2. (b)*) ou de la matrice silicique pour le monolithe  $\text{Eu}^{3+}@Si(\text{HIPE})$  (*Figure 1.4.2. (c)*). En outre, les raies d'émission de l'ion europium (III) sont largement plus intenses pour l'échantillon élaboré par co-condensation, en raison d'un transfert d'énergie par « effet antenne » plus efficace. La versatilité vis-à-vis du choix de l'agent chélatant et du rapport molaire Europium/Ligand permet ainsi de moduler aisément l'intensité et la longueur d'onde d'excitation optimale des matériaux hybrides macrocellulaires photoluminescents.



**Figure 1.4.2.** Spectres d'émission des matériaux macrocellulaires hybrides  $\text{Eu}^{3+}@g\text{malonamide-Si(HIPE)}$  (a),  $\text{Eu}^{3+}@g\beta\text{dicétone-Si(HIPE)}$  (b) et  $\text{Eu}^{3+}@Si(\text{HIPE})$  (c) enregistrés à température ambiante pour différentes longueurs d'onde d'excitation. (d) Spectres d'émission des échantillons photoluminescents après normalisation par la bande  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  non-affectée par l'environnement de l'ion europium (III).

Afin d'obtenir des informations supplémentaires quant à la sphère de coordination des ions europium, les spectres d'émission ont été normalisés, pour chacun des échantillons, par la raie de transition dipolaire magnétique  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  ( $DM$  ;  $\sim 590 \text{ nm}$ ), très peu influencée par l'environnement de l'ion luminescent (*Figure 1.4.2. (d)*). Dès lors, une augmentation de la

distorsion du site occupé par l'ion métallique se traduit par un accroissement de l'intensité de la raie de transition dipolaire électrique hypersensible  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (DE ;  $\sim 615$  nm). Ainsi, eu égard aux spectres d'émission normalisés (Figure 1.4.2. (d)) et aux valeurs des rapports d'intensités  $I_{DE}/I_{DM}$  (Tableau 1.4.1.), il apparaît clairement qu'une hausse du ratio molaire Europium/Ligand génère une augmentation de l'asymétrie de la sphère de coordination des ions europium. De plus, dans le cas des échantillons  $\text{Eu}^{3+}@(\text{g})\text{Organo-Si}(\text{HIPE})$ , les rapports d'intensités  $I_{DE}/I_{DM}$  restent stables quelle que soit la longueur d'onde d'excitation appliquée. Ce comportement traduit l'occupation par les ions europium (III) d'un site unique et donc, par conséquent, d'une complexation efficace. Cet aspect est confirmé en considérant le caractère invariable de la position de la raie  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (Tableau 1.4.1.), dont l'énergie de transition est directement reliée à l'environnement de l'ion luminescent. En revanche, concernant le matériau  $\text{Eu}^{3+}@(\text{Si}(\text{HIPE}))$ , ces deux paramètres (le ratio  $I_{DE}/I_{DM}$  et la position de la raie  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ) sont étroitement dépendants de la longueur d'onde d'excitation (Tableau 1.4.1.). Ce comportement traduit l'existence de voisinages distincts pour les ions europium non-complexés. D'une part, pour une excitation dans la matrice silicique (à 270 nm), la position de la raie  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  est sensiblement équivalente à celle relevée pour les échantillons  $\text{Eu}^{3+}@(\text{g})\text{Organo-Si}(\text{HIPE})$  (579,2 nm ; Tableau 1.4.1.), dévoilant ainsi la présence d'ions luminescents plus ou moins dispersés au sein du matériau macrocellulaire, pour lesquels un transfert d'énergie Silice- $\text{Eu}^{3+}$  est effectif. D'autre part, pour une excitation directe dans les niveaux 4f de l'euporium, la raie  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  se décale vers 580,7 nm et le rapport  $I_{DE}/I_{DM}$  est sensiblement inférieur, révélant ainsi la présence d'ions agrégés, pour lesquels l'environnement est manifestement moins distordu.

Longueur d'onde d'excitation (nm)	Position de la raie ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (nm)		Rapport $I_{DE} / I_{DM}^1$		$\tau$ ( $\mu\text{s}$ ) <sup>2</sup>	
	270 / 306	396	270 / 306	396	270 / 306	396
$\text{Eu}^{3+}@(\beta\text{-dicétone-Si}(\text{HIPE}))$	579,2	579,2	6,8	6,8	150	110
$\text{Eu}^{3+}@(\text{g}\beta\text{-dicétone-Si}(\text{HIPE}))$	579,2	579,2	3,5	3,5	150	130
$\text{Eu}^{3+}@(\text{gmalonamide-Si}(\text{HIPE}))$	579,2	579,2	4,7	4,7	460	450
$\text{Eu}^{3+}@(\text{Si}(\text{HIPE}))$	579,2	<b>580,7</b>	3,3	<b>2,8</b>	240	230

**Tableau 1.4.1.** Données issues des spectres d'émission des matériaux macrocellulaires hybrides. <sup>1</sup> $I_{DE}/I_{DM}$  correspond au rapport d'intensités des raies de transition dipolaire électrique (DE)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  et de transition dipolaire magnétique (DM)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . <sup>2</sup>Durées de vie d'émission de la raie la plus intense  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  déterminées via les courbes de décroissance.

Néanmoins, l'interprétation de ces résultats reste délicate. En effet, eu égard aux ratios molaires Ligand/Europium déterminés expérimentalement (*entre 2 et 3*), la coordination de l'ion métallique n'est pas pleinement satisfaite et la présence potentielle d'ions nitrate et de molécules d'eau dans l'environnement proche de l'euporium ne peut donc pas être écartée. En outre, la présence de ces entités a été clairement démontrée par spectroscopie infrarouge et analyses élémentaires (*Partie 1.3.3.3.*).

Des courbes de décroissance de la luminescence ont également été enregistrées pour la raie d'émission la plus intense à différentes longueurs d'onde d'excitation. Les durées de vie extraites des profils de relaxation (*non-montrés ici*) sont comprises entre 110 et 460  $\mu\text{s}$  (*Tableau 1.4.1.*), en parfait accord avec les valeurs relevées dans la littérature pour des complexes d'euporium (III) encapsulés de manière covalente dans des silices poreuses<sup>40,41</sup>. En outre, chacune des courbes présente un profil de décroissance exponentielle simple, caractéristique d'un mécanisme de relaxation unique. L'échantillon  $\text{Eu}^{3+}@g\text{malonamide-Si(HIPE)}$  dévoile une durée de vie sensiblement supérieure aux autres matériaux. L'implication du groupe amide dans la sphère de coordination de l'ion luminescent semble ainsi restreindre considérablement la vibration du complexe et améliorer la stabilité de la photoluminescence associée. Pour rappel, la présence (*dans l'environnement proche de l'ion europium*) d'oscillateurs décrivant des états vibrationnels néfastes, tels que les groupes hydroxyles présents dans les molécules d'eau, les solvants alcooliques, ainsi qu'à la surface de la silice *via* les groupes silanols, favorise les phénomènes de relaxation non-radiative<sup>42,43</sup>. Par conséquent, la concentration de ces groupes hydroxyles dans la sphère de coordination de l'ion métallique constitue un facteur essentiel à considérer dans les différences de durées de vie. Une amélioration considérable de la stabilité de la luminescence peut ainsi être envisagée, en éliminant les entités néfastes résiduelles par un traitement thermique plus poussé. Concernant le matériau  $\text{Eu}^{3+}@g\text{malonamide-Si(HIPE)}$ , la présence supposée d'agrégats peut expliquer une stabilité amoindrie de la luminescence. Par ailleurs, la position défavorable de la bande TCLM dans le cas des échantillons issus du précurseur  $\beta$ -dicétone, relativement proche en énergie des niveaux accepteurs de l'euporium, peut générer des transferts d'énergie inverses

---

<sup>40</sup> Ying Li, Bing Yan, et Hong Yang, "Construction, Characterization, and Photoluminescence of Mesoporous Hybrids Containing Europium(III) Complexes Covalently Bonded to SBA-15 Directly Functionalized by Modified  $\beta$ -Diketone," *The Journal of Physical Chemistry C* 112, no. 10 (Mars 1, 2008): 3959-3968.

<sup>41</sup> Anne-Christine Franville et al., "Molecular design of luminescent organic-inorganic hybrid materials activated by europium (III) ions," *Solid State Sciences* 3, no. 1-2 (Février 1, 2001): 211-222.

<sup>42</sup> R. S. Meltzer et al., "Effect of the matrix on the radiative lifetimes of rare earth doped nanoparticles embedded in matrices," *Journal of Luminescence* 94-95 (Décembre 2001): 217-220.

<sup>43</sup> M. Nogami et T. Hayakawa, "Persistent spectral hole burning of sol-gel-derived  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{SiO}_2$  glass," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 56, no. 22 (1997): 56-R14235.

de l'ion métallique vers le ligand<sup>15</sup>. De ce fait, la probabilité de relaxations non-radiatives est sensiblement amplifiée et la durée de vie de l'état excité réduite (*Tableau 1.4.1.*).

### 1.5. Mécanisme de co-condensation et interactions « malonamide/TTAB »

Le mécanisme de co-condensation du TEOS avec des dérivés organosilanes amines<sup>44,45,46</sup> ou amides<sup>47</sup> en présence d'agents structurants a largement été étudié pour la genèse de matériaux hybrides mésoporeux. En particulier, les travaux de T. Yokoi et al.<sup>45</sup> mettent en exergue le co-assemblage en synergie d'un surfactant anionique et d'un précurseur aminopropyltriéthoxysilane (APTES) à pH basique (< 10). En effet, les interactions entre les molécules d'APTES chargées positivement et les « têtes » polaires des molécules tensioactives chargées négativement constituent une force motrice pour l'assemblage supramoléculaire des micelles composites à l'échelle mésoscopique. Au contraire, les répulsions électrostatiques directes entre un tensioactif cationique, tel que le TTAB, et les précurseurs organosilanes APTES défavorisent l'inclusion des groupes amines au sein des micelles<sup>45</sup>. En outre, la probabilité d'emprisonnement des « bras » organiques dans les « murs » siliciques est fortement accentuée. De ce fait, le taux de condensation et la densité des parois entre les micelles sont sensiblement abaissés, générant ainsi, après séchage du squelette hybride, une rétraction exacerbée et/ou une perte de la mésostructure. Ce comportement a déjà été observé pour la genèse de matériaux hybrides amino-Si(HIPE)s par co-condensation, interdisant ainsi l'obtention de monolithes poreux viables<sup>29</sup>. Une contraction de la mésoporosité due à une compétition entre des dérivés organosilanes amines, des espèces silicates chargées issues de l'hydrolyse du TEOS à pH acide et des tensioactifs non-ioniques du type Pluronic® P123, a également été mise en évidence par A. S. Maria Chong et al.<sup>46</sup> Concernant les dérivés organosilanes amides, tels que les malonamides utilisés au cours de cette étude, le caractère accepteur du groupe carboxyle peut engendrer une délocalisation des électrons de l'atome d'azote vers l'atome d'oxygène du groupe amide, accompagnée d'une protonation à pH acide du groupe carboxyle. Par conséquent, la présence d'une charge positive à l'extrémité des « bras » malonamides est largement envisageable. Les répulsions

---

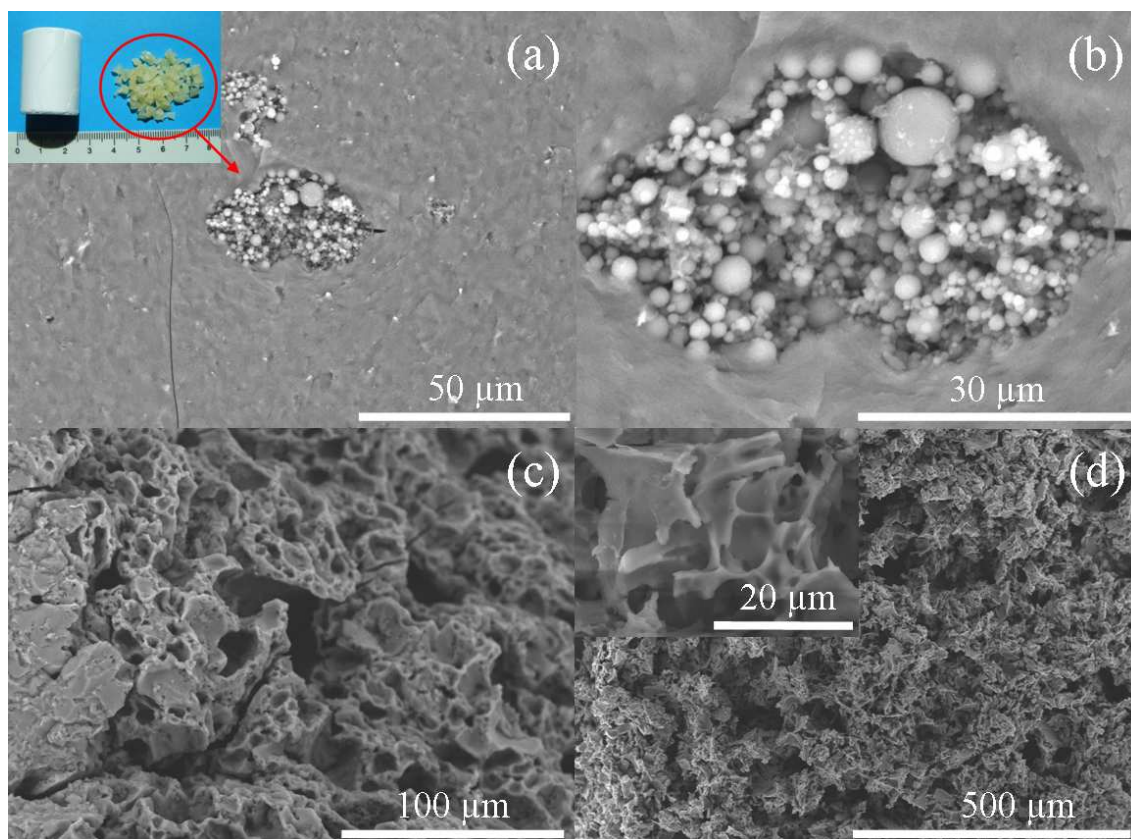
<sup>44</sup> Qi Wei et al., "Effect of synthesis conditions on the mesoscopical order of mesoporous silica SBA-15 functionalized by amino groups," *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 39, no. 2 (6, 2006): 103-109.

<sup>45</sup> Toshiyuki Yokoi et al., "Amino-functionalized mesoporous silica synthesized by an anionic surfactant templating route," *Journal of Materials Chemistry* 16, no. 12 (2006): 1125.

<sup>46</sup> A. S. Maria Chong et X. S. Zhao, "Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials," *The Journal of Physical Chemistry B* 107, no. 46 (Novembre 1, 2003): 12650-12657.

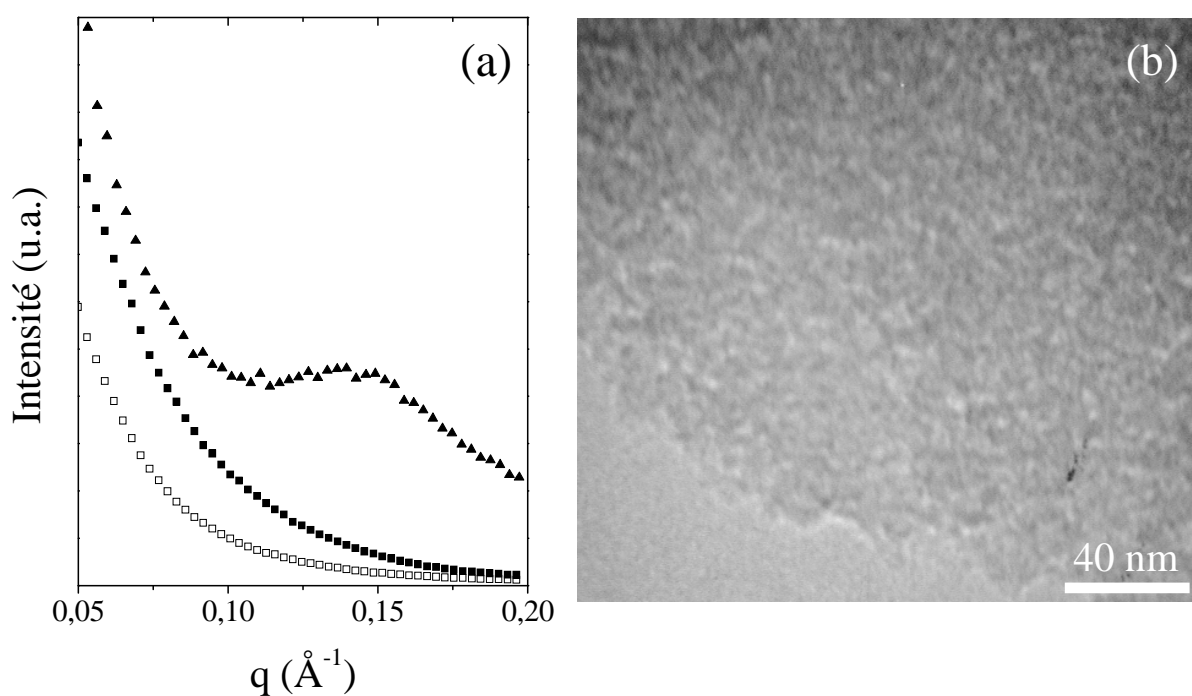
<sup>47</sup> Seong Huh et al., "Organic Functionalization and Morphology Control of Mesoporous Silicas via a Co-Condensation Synthesis Method," *Chemistry of Materials* 15, no. 22 (Novembre 1, 2003): 4247-4256.

électrostatiques entre tensioactifs cationiques et espèces fonctionnelles organosilanes, mentionnées précédemment dans le cas des groupes amines, restent donc potentiellement effectives. Dans ce contexte, les synthèses par co-condensation du TEOS et du dérivé malonamide n'ont donc pas permis l'obtention de monolithes macro- et mésoporeux. En effet, outre les observations à l'échelle macroscopique, révélant une contraction considérable du monolithe et une perte partielle de la macroporosité (*Figure 1.5.1.*), les expériences de diffusions des rayons X aux petits angles et la microscopie électronique à transmission mettent clairement en évidence l'absence d'une mésostructure bien définie (*Figure 1.5.2.*). Ainsi, quel que soit le mode opératoire utilisé (*ajout de NaF, quantité du précurseur*), les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage dévoilent des surfaces rugueuses relativement « imperméables » (*Figure 1.5.1. (a)*), parsemées de zones poreuses de sphères denses agrégées (*Figure 1.5.1. (b)*).



**Figure 1.5.1.** Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de monolithes hybrides synthétisés par co-condensation du TEOS et du dérivé malonamide selon le protocole décrit *Partie 1.2.2.2.* (a-b). L'insert en haut à gauche de la micrographie (a) représente un Si(HIPE) « classique » à gauche et le résultat de la co-condensation du TEOS et du dérivé malonamide à droite. La micrographie (c) représente un matériau obtenu par co-condensation du TEOS (4 g), du dérivé malonamide (0,5 g) et du dérivé  $\beta$ -dicétone (0,5 g). La micrographie (d) et l'insert associé correspondent à un monolithe hybride élaboré par co-condensation du TEOS et du dérivé malonamide en présence de NaF (4 % molaire par rapport aux espèces siliciques), puis lyophilisé afin d'éviter le phénomène de rétractation.

En outre, une co-condensation conjointe des précurseurs malonamide et  $\beta$ -dicétone en présence de TEOS semble favoriser une préservation du squelette macroporeux, les micrographies révélant la présence de bords de plateau rappelant la structure en agrégats de sphères vides (*Figure 1.5.1. (c)*). Néanmoins, une densification de la charpente hybride est clairement perceptible et des zones non-poreuses restent très présentes. Par ailleurs, une conservation de la macroporosité peut être obtenue par lyophilisation du monolithe, préalablement maintenu à une température de  $-80^{\circ}\text{C}$  après lavage (*Figure 1.5.1. (d)*). Cependant, en raison d'une tenue mécanique amoindrie, la manipulation du monolithe obtenu devient très délicate, générant rapidement une poudre. Par ailleurs, à l'échelle mésoscopique, le rôle de co-surfactant accompli par le précurseur  $\beta$ -dicétone (*cf. Partie 1.3.2.*) est confirmé par diffraction des rayons X aux petits angles (*Figure 1.5.2. (a)*). En effet, un monolithe élaboré par co-condensation du TEOS (4 g), du dérivé malonamide (0,5 g) et du dérivé  $\beta$ -dicétone (0,5 g) présente un pic large centré vers  $0,15 \text{ \AA}$  (*paramètre de maille de l'ordre de 4 nm*), suggérant la présence d'une mésostructure mal définie.



**Figure 1.5.2.** (a) Profils de diffraction des rayons X aux petits angles d'un matériau élaboré par co-condensation du TEOS et du dérivé malonamide en présence de NaF (4 % molaire par rapport aux espèces siliciques), sans lyophilisation  $\square$  et après lyophilisation  $\blacksquare$ , puis d'un échantillon obtenu par co-condensation du TEOS (4 g), du dérivé malonamide (0,5 g) et du dérivé  $\beta$ -dicétone (0,5 g)  $\blacktriangle$ . (b) Micrographie obtenue par microscopie électronique à transmission d'un matériau élaboré par co-condensation du TEOS et du dérivé malonamide en présence de NaF (4 % molaire par rapport aux espèces siliciques).



## 1.6. Conclusion intermédiaire

L'utilisation de synthèses « douces » modulables, par co-condensation à l'interface huile/eau d'une émulsion directe ou par simple imprégnation post-synthèse de précurseurs organosilanes, offre un outil séduisant pour la genèse de monolithes macrocellulaires hybrides à base de silice. L'ancrage covalent des espèces organiques à la surface du squelette silicique a clairement été mis en évidence par spectroscopie RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$ , et ce quel que soit le mode opératoire appliqué. Ainsi, une fonctionnalisation ciblée par des dérivés chélatants  $\beta$ -dicétone et malonamide a permis la complexation efficace d'ions europium (III), et l'obtention de matériaux photoluminescents à porosité hiérarchisée. En outre, une modulation des ligands greffés et/ou de la voie synthétique employée offre un contrôle rationnel des propriétés optiques. De plus, l'aspect monolithique et la porosité développée de ces matériaux photoluminescents dévoilent un large potentiel d'applications, notamment pour l'éclairage, la visualisation ou encore comme senseurs chimiques. Néanmoins, la présence avérée dans la sphère de coordination de l'euporium d'oscillateurs décrivant des états vibrationnels néfastes, favorise une désactivation dramatique de la luminescence. L'ancrage d'agents chélatants présentant une plus grande denticité, ou l'introduction de ligands complémentaires non-greffés à la charpente inorganique<sup>22</sup> permettraient de remédier à ce phénomène.

Des applications en catalyse hétérogène, en particulier pour la réaction de Michael<sup>48</sup>, pourraient également être envisagées. Par ailleurs, la capacité à piéger les ions métalliques *via* une complexation par les ligands greffés, mais également *via* une adsorption directe par la structure silicique poreuse, laisse présager des propriétés intéressantes, notamment pour la capture des métaux lourds et la dépollution des eaux usées.

Au-delà de la complexation d'ions lanthanides luminescents, les Si(HIPE)s constituent des candidats séduisants pour l'encapsulation d'entités métalliques actives pour la catalyse hétérogène. Dans cette optique, la suite de ce chapitre sera consacrée à l'immobilisation de catalyseurs à base de palladium au sein d'une phase liquide ionique supportée.

---

<sup>48</sup> Francesco Bonadies et al., "Lanthanides in organic synthesis: Eu+3-catalyzed Michael addition of 1,3-dicarbonyl compounds," *Tetrahedron Letters* 34, no. 47 (Novembre 19, 1993): 7649-7650.

## 2. Catalyseurs métalliques immobilisés dans une phase liquide ionique supportée

### 2.1. Principe général et enjeux

#### 2.1.1. Propriétés catalytiques du palladium : cas de la réaction de Heck

Les métaux de transition, et plus particulièrement le palladium, sont connus pour présenter des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis de nombreuses réactions de couplage carbone-carbone, telles que Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Stille ou encore Mizoroki-Heck (*nommée plus simplement Heck*). Parmi celles-ci, la réaction de Heck, découverte indépendamment par R. F. Heck<sup>49</sup> et T. Mizoroki<sup>50</sup> au début des années 70, occupe une place prépondérante pour la formation de liaisons carbone-carbone *via* des arylations, alkylations ou vinylations de divers alcènes par un halogénure insaturé (*le plus souvent des aryles*), en présence de palladium et d'une base appropriée<sup>51</sup>. La réaction de couplage peut être catalysée par des espèces Pd(0), tels que le tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], ou des nanoparticules, mais également par des complexes ou des sels de Pd(II), tels que le chlorure ou l'acétate. En outre, l'utilisation d'une base, telle que la triéthylamine ou le carbonate de potassium, permet de neutraliser l'acide (HX ; X désignant l'halogène) résultant de l'échange entre le groupe aryle, alkyle ou vinyle et un atome d'hydrogène de l'alcène. Le cycle catalytique simplifié de la réaction de Heck est décrit ci-dessous (*Figure 2.1.1.*). La première étape, la pré-activation, consiste en la réduction du palladium (II) en palladium (0), généralement opérée par la triphénylphosphine (TPP). Néanmoins, cette étape peut également être effectuée en l'absence de ligands phosphines, directement par la triéthylamine ou par l'alcène. En outre, la pré-activation est inexistante dans le cas d'une catalyse opérée par des nanoparticules de palladium métallique. La seconde étape, l'addition oxydante, correspond à un processus concerté au cours duquel la rupture de la liaison C-X de l'halogénure insaturé se produit conjointement à la formation des liaisons Pd-C et Pd-X. Ensuite, la formation d'une nouvelle liaison carbone-carbone est générée par un processus d'insertion migratoire. Cette étape, responsable de la régiosélectivité et de l'énantiosélectivité de la réaction, peut s'effectuer soit par une voie non-polaire, *via* un complexe arylpalladium intermédiaire neutre, soit par une

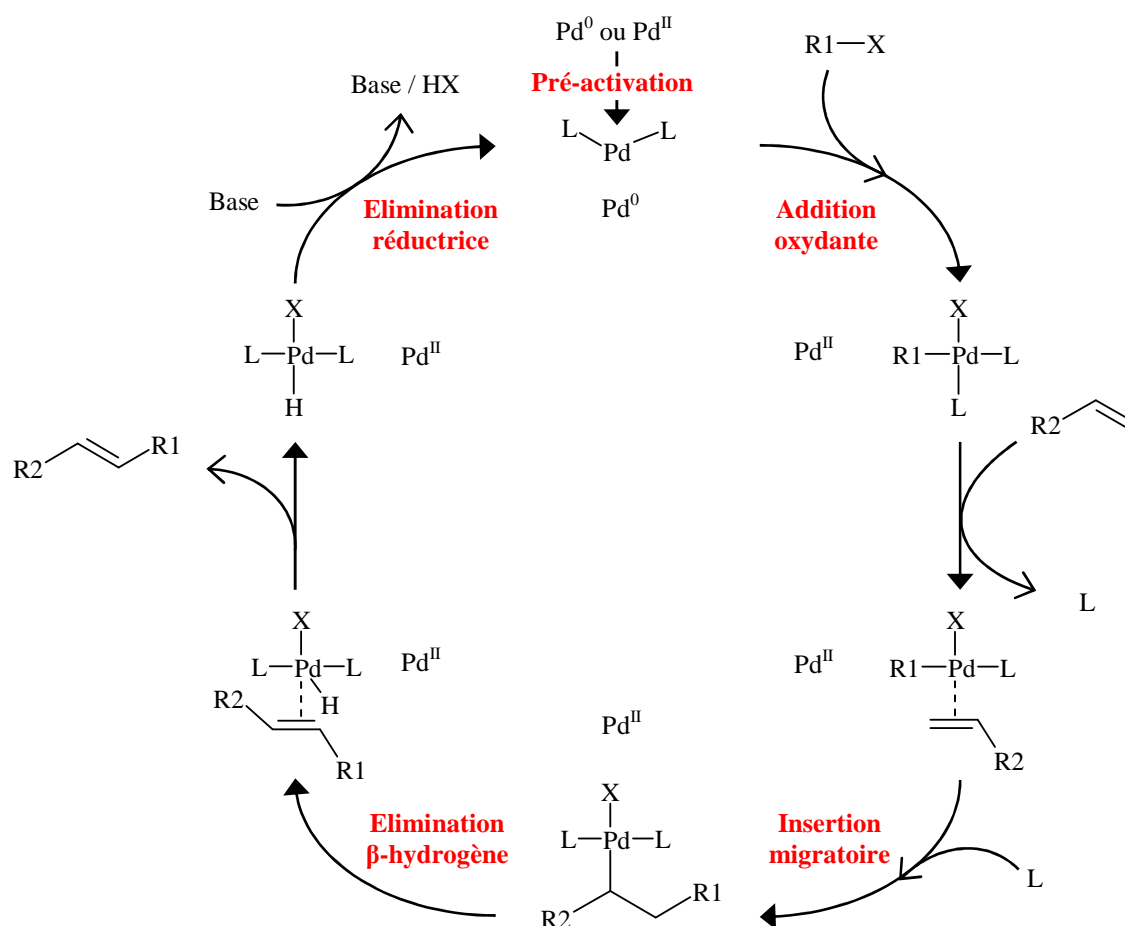
---

<sup>49</sup> R. F. Heck et J. P. Nolley, "Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides," *The Journal of Organic Chemistry* 37, no. 14 (Juillet 1, 1972): 2320-2322.

<sup>50</sup> Tsutomu Mizoroki, Kunio Mori, et Atsumu Ozaki, "Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium," *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 44, no. 2 (1971): 581-581.

<sup>51</sup> Irina P. Beletskaya et Andrei V. Cheprakov, "The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis," *Chemical Reviews* 100, no. 8 (2000): 3009-3066.

voie polaire (ou cationique), via un complexe arylpalladium intermédiaire chargé positivement<sup>51</sup>. La régiosélectivité de l'arylation est alors conjointement influencée par des préférences électroniques et des facteurs stériques. Après une élimination  $\beta$ -hydrogène, au cours de laquelle le groupe alkyle lié au centre métallique est converti en un hydruure métallique et un groupe alcène, le produit du couplage carbone-carbone est alors obtenu. Une élimination réductrice, générée par l'action de la base sur le complexe de palladium (II), permet finalement de recouvrer l'espèce catalytique initiale.



**Figure 2.1.1.** Cycle catalytique simplifié de la réaction de Heck. D'après I. P. Beletskaya et al. *Chem. Rev.* 100, 2000, 3009.

Dans le cas de nanoparticules de palladium (0) stabilisées en solution ou supportées, le cycle catalytique de la réaction de Heck est sensiblement identique. A l'instar des nanomatériaux, la surface accessible constitue un paramètre essentiel. Ainsi, J. Le Bars et al.<sup>52</sup> ont mis en évidence une corrélation linéaire entre le nombre de sites de défauts à la surface des nanoparticules (*i.e.*, les atomes de palladium présentant l'indice de coordination Pd-Pd le

<sup>52</sup> J. Le Bars et al., "Catalytic probe of the surface of colloidal palladium particles using Heck coupling reactions," *Langmuir* 15, no. 22 (1999): 7621-7625.

plus bas) et l'activité catalytique. Néanmoins, une lixiviation avérée d'espèces métalliques solubles au cours du cycle catalytique suggère un mécanisme plus complexe, encore controversé<sup>53,54</sup>. La catalyse dite « hétérogène », dans laquelle le catalyseur est supporté par un solide poreux<sup>55</sup>, permet en théorie de contrer les problèmes de recyclage des espèces métalliques. Dans cette optique, l'immobilisation de complexes ou de nanoparticules de palladium sur des matrices hybrides à base de silice, a été très largement étudiée ces dernières années<sup>56</sup>. En effet, au-delà de la versatilité de fonctionnalisation mentionnée précédemment (*Partie 1.1.3.*), la silice présente une stabilité intrinsèque (*thermique et chimique*) très attractive, notamment en vue des réactions de couplage carbone-carbone souvent effectuées dans des conditions « hostiles » (*températures supérieures à 150°C, utilisation de bases...*). Néanmoins, en dépit d'un ancrage covalent robuste des fonctions organiques sur le squelette silicique, la stabilité des catalyseurs supportés est souvent étudiée sur un nombre de cycles restreint à quelques unités<sup>57,58</sup>. Des travaux ont ainsi permis de montrer les limites de ce processus de catalyse, *via* une diminution du rendement de cycle en cycle, due au détachement progressif des entités catalytiques actives du support solide<sup>53,59</sup>. Ainsi, A Biffis et al.<sup>60</sup> proposent de considérer les colloïdes métalliques de palladium (0) comme des « réservoirs » catalytiques. Selon cette hypothèse, des complexes de palladium (II) lessivés par les nanoparticules constituent les véritables espèces catalytiques actives. En outre, une étude par microscopie électronique à transmission réalisée par A. Gniewek et al.<sup>61</sup> a permis de mettre en exergue une diminution significative de la taille des nanoparticules de palladium après une réaction de couplage de Heck. Par ailleurs, au cours de cette même étude, la formation de complexes de palladium (II) a été clairement démontrée par spectroscopie de

---

<sup>53</sup> Yaying Ji, Surbhi Jain, et Robert J. Davis, "Investigation of Pd Leaching from Supported Pd Catalysts during the Heck Reaction," *The Journal of Physical Chemistry B* 109, no. 36 (2005): 17232-17238.

<sup>54</sup> Andrea Biffis, Marco Zecca, et Marino Basato, "Palladium metal catalysts in Heck C---C coupling reactions," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173, no. 1-2 (Septembre 10, 2001): 249-274.

<sup>55</sup> Yin et Jürgen Liebscher, "Carbon-Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts," *Chemical Reviews* 107, no. 1 (Janvier 1, 2007): 133-173.

<sup>56</sup> Vivek Polshettiwar et Árpád Molnár, "Silica-supported Pd catalysts for Heck coupling reactions," *Tetrahedron* 63, no. 30 (Juillet 23, 2007): 6949-6976.

<sup>57</sup> Saikat Mandal et al., "Pt and Pd Nanoparticles Immobilized on Amine-Functionalized Zeolite: Excellent Catalysts for Hydrogenation and Heck Reactions," *Chemistry of Materials* 16, no. 19 (2004): 3714-3724.

<sup>58</sup> K. Mukhopadhyay, B.R. Sarker, et R.V. Chaudhari, "Anchored Pd complex in MCM-41 and MCM-48: Novel heterogeneous catalysts for hydrocarboxylation of aryl olefins and alcohols," *Journal of the American Chemical Society* 124, no. 33 (2002): 9692-9693.

<sup>59</sup> Simona Ungureanu et al., "First Pd@Organo-Si(HIPE) Open-Cell Hybrid Monoliths Generation Offering Cycling Heck Catalysis Reactions," *Chemistry of Materials* 20, no. 20 (Octobre 28, 2008): 6494-6500.

<sup>60</sup> A. Biffis, M. Zecca, et M. Basato, "Metallic palladium in the heck reaction: Active catalyst or convenient precursor?," *European Journal of Inorganic Chemistry*, no. 5 (2001): 1131-1133.

<sup>61</sup> A. Gniewek et al., "Pd-PVP colloid as catalyst for Heck and carbonylation reactions: TEM and XPS studies," *Journal of Catalysis* 229, no. 2 (2005): 332-343.

photoélectrons X. Par ailleurs, dans le cas particulier d'un halogénure d'aryle, l'iodobenzène, A. F. Schmidt et al.<sup>62</sup> suggèrent une formation de ces complexes solubles au cours de l'étape d'addition oxydante. Ainsi, après arylation effective de l'alcène, les espèces métalliques solubilisées peuvent être réintégrées dans un nouveau cycle catalytique<sup>54</sup>. Dans ce contexte, les nanoparticules de palladium (0), stabilisées en solution ou supportées, sont souvent considérées comme des systèmes catalytiques à la frontière entre catalyse homogène et hétérogène<sup>63</sup>. Ainsi, en dépit d'une immobilisation des nanoparticules métalliques, le recyclage des espèces catalytiques est rendu très délicat. En effet, la re-déposition des espèces actives sur le support n'est pas toujours effective, et une agrégation de ces entités en fin de cycle catalytique (*i.e.*, après élimination réductrice par la base en présence ; Figure 2.1.1.) engendre souvent une inactivation en palladium « noir » (*agrégats volumineux insolubles*) et un lessivage favorisé<sup>54</sup>. Dans ce contexte, des alternatives « propres », telles que l'utilisation de liquides ioniques comme « solvants verts », ont offert de nouvelles perspectives.

### 2.1.2. Les liquides ioniques : des « solvants verts » ?

Pour des raisons à la fois économiques et écologiques, l'optimisation des synthèses chimiques en laboratoire et dans l'industrie est indispensable<sup>64</sup>. En effet, au-delà des avancées nécessaires en termes de rendement et de sélectivité, les considérations d'ordre environnemental, telles que le devenir des catalyseurs ou la substitution des espèces nocives, ne doivent pas être négligées. Dans ce sens, l'élaboration de supports catalytiques originaux et la recherche d'alternatives écologiquement viables aux solvants organiques volatiles classiques, constituent des solutions séduisantes. Outre le développement de réactions en milieux aqueux<sup>65</sup> ou en fluides supercritiques<sup>66</sup>, l'utilisation de liquides ioniques à température ambiante pour la catalyse homogène s'est notamment développée ces dernières décennies<sup>67</sup>. Ces solvants (*notés LIs*) sont donc des liquides composés exclusivement d'ions.

---

<sup>62</sup> A.F. Schmidt et L.V. Mametova, "Main Features of Catalysis in the Styrene Phenylation Reaction," *Kinetics and Catalysis* 37, no. 3 (1996): 406-408.

<sup>63</sup> Didier Astruc, Feng Lu, et Jaime Ruiz Aranzaes, "Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis," *Angewandte Chemie International Edition* 44, no. 48 (12, 2005): 7852-7872.

<sup>64</sup> Roger A. Sheldon, "Catalysis: The Key to Waste Minimization," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 68, no. 4 (4, 1997): 381-388.

<sup>65</sup> Maxym V. Vasylyev et al., "Palladium Nanoparticles Stabilized by Alkylated Polyethyleneimine as Aqueous Biphasic Catalysts for the Chemoselective Stereocontrolled Hydrogenation of Alkenes," *Organic Letters* 8, no. 24 (Novembre 1, 2006): 5445-5448.

<sup>66</sup> Philip G. Jessop, Takao Ikariya, et Ryoji Noyori, "Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids," *Chemical Reviews* 99, no. 2 (Février 1, 1999): 475-494.

<sup>67</sup> George W. Parshall, "Catalysis in molten salt media," *Journal of the American Chemical Society* 94, no. 25 (Décembre 1, 1972): 8716-8719.

Le chlorure de sodium fondu est par exemple un liquide ionique, alors qu'une solution aqueuse de chlorure de sodium est une solution ionique. Les liquides ioniques à température ambiante (ou proche de la température ambiante, soit  $< 100^{\circ}\text{C}$ ) sont ainsi généralement des sels fondus composés de cations organiques du type tétraalkylammonium, tétraalkylphosphonium ou dialkylimidazolium<sup>68</sup>. Le fait que leurs propriétés soient facilement ajustables<sup>69,70</sup> (point de fusion, viscosité, stabilité thermique, polarité, hydrophobicité, etc.) par des choix judicieux de l'anion et des groupes alkyles substitués (contrôle de la dissymétrie par exemple<sup>68</sup>), rendent les liquides ioniques très fonctionnels (Tableau 2.1.1.). Les propriétés de coordination des liquides ioniques peuvent également être modulées en fonction de l'anion associé. Dans le cas de réactions catalysées par complexes organométalliques, ils peuvent ainsi se comporter comme des solvants « innocents », présentant l'avantage d'être fortement polaires, sans être coordinants, ou comme des co-catalyseurs<sup>71</sup>.

En outre, ils solubilisent un grand nombre de composés organiques, inorganiques et organométalliques. Par conséquent, les liquides ioniques se présentent comme une alternative prometteuse aux solvants traditionnellement utilisés en synthèse chimique. Ainsi, différents travaux ont permis d'immobiliser des complexes métalliques et organométalliques<sup>68,71</sup> ou de synthétiser des nanoparticules<sup>72</sup> au sein des liquides ioniques. En particulier, les cations imidazoliums substitués sont relativement volumineux, et favorisent ainsi une stabilisation stérique et électrostatique des nanoparticules<sup>73</sup>. De plus, à plus hautes températures, des complexes palladium-*N*-hétérocycliques carbènes peuvent être générés *via* la déprotonation de certains sels imidazoliums<sup>74</sup>. Les processus de lixiviation et d'agrégation des entités métalliques, introduits précédemment, peuvent ainsi être considérablement ralentis. Par ailleurs, la solubilisation potentielle d'un grand nombre de gaz, tels que le dihydrogène, le monoxyde de carbone ou encore le dioxygène<sup>75</sup>, permet l'utilisation des liquides ioniques pour des réactions catalytiques d'hydrogénation, de carbonylation ou encore d'oxydation

---

<sup>68</sup> R. Sheldon, "Catalytic reactions in ionic liquids," *Chemical Communications*, no. 23 (2001): 2399-2407.

<sup>69</sup> Pierre Bonhôte et al., "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts<sup>+</sup>," *Inorganic Chemistry* 35, no. 5 (Janvier 1, 1996): 1168-1178.

<sup>70</sup> Jonathan G. Huddleston et al., "Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation," *Green Chemistry* 3, no. 4 (2001): 156-164.

<sup>71</sup> P. Wasserscheid et W. Keim, "Ionic liquids - New 'solutions' for transition metal catalysis," *Angewandte Chemie - International Edition* 39, no. 21 (2000): 3773-3789.

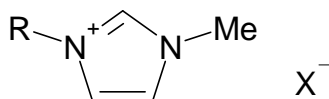
<sup>72</sup> Alexandre P. Umpierre et al., "Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene to 1-Butene by Pd(0) Nanoparticles Embedded in Imidazolium Ionic Liquids," *Advanced Synthesis & Catalysis* 347, no. 10 (8, 2005): 1404-1412.

<sup>73</sup> G. Machado et al., "Structural aspects of transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids," *International Journal of Nanotechnology* 4, no. 5 (2007): 541-563.

<sup>74</sup> Jairton Dupont, Roberto F. de Souza, et Paulo A. Z. Suarez, "Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis," *Chemical Reviews* 102, no. 10 (Octobre 1, 2002): 3667-3692.

<sup>75</sup> Vasile I. Pârvulescu et Christopher Hardacre, "Catalysis in Ionic Liquids," *Chemical Reviews* 107, no. 6 (Juin 1, 2007): 2615-2665.

aérobiques. En outre, ils sont immiscibles dans certains solvants organiques, tels que les alcanes et peuvent donc être utilisés dans des systèmes catalytiques multiphasiques<sup>76,77</sup>. De plus les liquides ioniques sont non-volatiles (*leur distillation est néanmoins possible sous certaines conditions*<sup>78</sup>), ininflammables et thermiquement stables. En effet, l'état liquide s'étend généralement sur plus de 200°C (*Tableau 2.1.1.*). Par conséquent, à température ambiante, leur pression de vapeur est quasi nulle, ce qui en fait des « solvants verts ».



R	X	Point de fusion (°C)	Température de décomposition (°C)*	Solubilité dans l'eau
méthyl	Cl	125	/	Hydrophile
éthyl	Cl	77-79	285	/
n-butyl	Cl	73	254	/
n-butyl	PF <sub>6</sub>	6-10	349	Hydrophobe
n-butyl	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	-4	439	/
n-butyl	BF <sub>4</sub>	-75	403	Hydrophile

**Tableau 2.1.1.** Influence du groupe alkyle substitué et de l'anion sur les propriétés physico-chimiques de quelques sels dialkylimidazoliums commerciaux.. D'après la société SOLVIONIC SA. \*D'après J. G. Huddleston et al. *Green Chem.* 3, **2001**, 156.

Cependant, les résultats obtenus sur l'analyse du cycle de vie des liquides ioniques conduisent à un scepticisme grandissant quant à l'impact environnemental potentiel de leur production, des déchets résultants, et de leur recyclage ou élimination<sup>79,80</sup>. Dans ce contexte, des alternatives visant à optimiser leur utilisation, telles que le concept de liquides ioniques supportés<sup>81</sup>, ont récemment été développées.

<sup>76</sup> Adrian J. Carmichael et al., "The Heck Reaction in Ionic Liquids: A Multiphasic Catalyst System," *Organic Letters* 1, no. 7 (Octobre 1, 1999): 997-1000.

<sup>77</sup> Hélène Olivier, "Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 146, no. 1-2 (Octobre 20, 1999): 285-289.

<sup>78</sup> Martyn J. Earle et al., "The distillation and volatility of ionic liquids," *Nature* 439, no. 7078 (Février 16, 2006): 831-834.

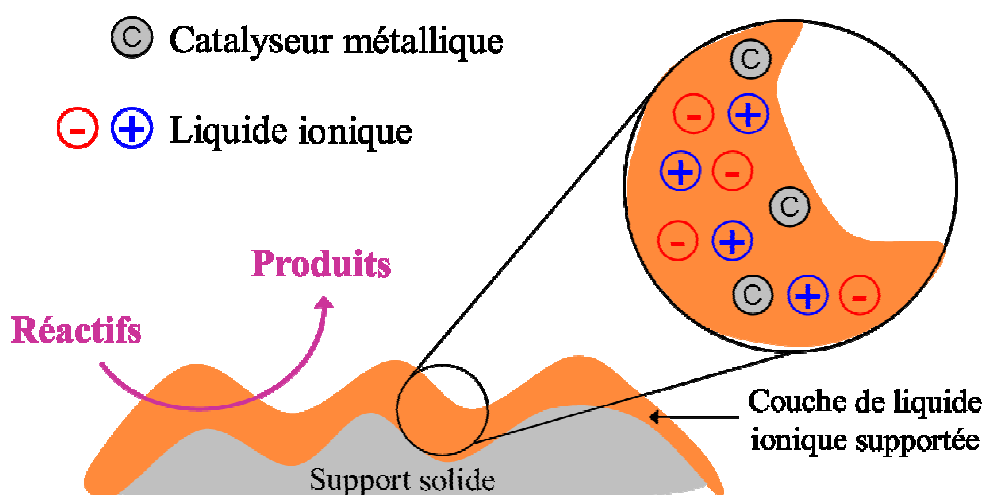
<sup>79</sup> Yi Zhang, Bhavik R. Bakshi, et E. Sahle Demessie, "Life Cycle Assessment of an Ionic Liquid versus Molecular Solvents and Their Applications," *Environmental Science & Technology* 42, no. 5 (Mars 1, 2008): 1724-1730.

<sup>80</sup> Denise Reinhardt et al., "Evaluating the greenness of alternative reaction media," *Green Chemistry* 10, no. 11 (2008): 1170.

<sup>81</sup> C.P. Mehnert et al., "Supported ionic liquid catalysis - A new concept for homogeneous hydroformylation catalysis," *Journal of the American Chemical Society* 124, no. 44 (2002): 12932-12933.

### 2.1.3. Liquides ioniques supportés : vers une catalyse « semi-hétérogène »

Le concept de liquides ioniques supportés sur des matrices solides poreuses, principalement à base de silice, offre le potentiel d'une catalyse « semi-hétérogène », pour laquelle l'ensemble du milieu réactionnel, composé du solvant et des catalyseurs, est immobilisé (Figure 2.1.2.). Différentes voies synthétiques, telles que l'adsorption physique sur une surface préalablement modifiée par greffage chimique<sup>81,82</sup> ou non-modifiée<sup>83,84</sup>, l'ancrage covalent<sup>85</sup>, ou encore l'encapsulation dans des ionogels<sup>86,87,88</sup>, permettent ainsi de supporter des catalyseurs métalliques immobilisés dans une « couche » de liquide ionique. Parmi celles-ci, l'adsorption physique au sein de structures poreuses constitue une approche simple permettant d'optimiser conjointement la quantité de liquides ioniques utilisée, l'accessibilité aux sites catalytiques et la recyclabilité des catalyseurs *via* une stabilisation efficace.



**Figure 2.1.2.** Représentation schématique du concept de liquides ioniques supportés. D'après A. Riisager et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2005, 9853.

<sup>82</sup> P. Han et al., "Palladium within ionic liquid functionalized mesoporous silica SBA-15 and its catalytic application in room-temperature Suzuki coupling reaction," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 295, no. 1-2 (2008): 57-67.

<sup>83</sup> A. Riisager et al., "Stability and kinetic studies of supported ionic liquid phase catalysts for hydroformylation of propene," *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, no. 26 (2005): 9853-9859.

<sup>84</sup> H. Hagiwara et al., "Immobilization of Pd(OAc)<sub>2</sub> in ionic liquid on silica: Application to sustainable Mizoroki-Heck reaction," *Organic Letters* 6, no. 14 (2004): 2325-2328.

<sup>85</sup> M. H. Valkenberg, C. deCastro, et W. F. Hölderich, "Immobilisation of ionic liquids on solid supports," *Green Chemistry* 4, no. 2 (4, 2002): 88-93.

<sup>86</sup> F. Shi et al., "Silica-gel-confined ionic liquids: A new attempt for the development of supported nanoliquid catalysis," *Chemistry - A European Journal* 11, no. 18 (2005): 5279-5288.

<sup>87</sup> S. Volland et al., "Encapsulation of Pd(OAc)<sub>2</sub> catalyst in an ionic liquid phase confined in silica gels. Application to Heck-Mizoroki reaction," *New Journal of Chemistry* 33, no. 10 (2009): 2015-2021.

<sup>88</sup> André Vioux et al., "Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications," *Comptes Rendus Chimie* 13, no. 1-2 (Janvier): 242-255.

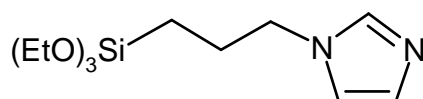


Néanmoins, l'épaisseur de la « couche » de liquide ionique supportée, estimée entre 0,4<sup>89</sup> et 0,6 nm<sup>90</sup> selon les auteurs, est généralement monomoléculaire. En outre, les supports utilisés sont souvent sous la forme de poudres mésoporeuses, et l'utilisation de monolithes macroporeux pour l'immobilisation de LIs n'a, à notre connaissance, pas encore été reportée. Dans cette optique, la suite de ce chapitre sera consacrée à l'application du concept de phase liquide ionique supportée aux Si(HIPE)s.

## 2.2. Systèmes étudiés et mode opératoire

### 2.2.1. Fonctionnalisation des monolithes poreux : imidazole-Si(HIPE)s

Afin de favoriser l'adsorption de la phase liquide ionique par empilement  $\pi$ - $\pi$  à la surface de la silice, mais également la stabilisation du palladium<sup>56</sup>, un précurseur organosilane imidazole (*Figure 2.2.1.*), synthétisé avec Peter Hesemann à l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier (*cf. Annexe 2.3.*), a été utilisé au cours de cette étude. La fonctionnalisation des monolithes poreux s'effectue par greffage post-synthèse. Après élaboration et calcination de la silice primitive (*Partie 1.2.1.*), un monolithe d'environ 300 mg est introduit dans 100 mL d'une solution à 0,05 ou 0,1 M en précurseurs organosilanes dans un mélange toluène/isopropanol (50/50 *en volume*). La suspension est alors placée sous vide dynamique (60-80 mbar) dans un dessiccateur, jusqu'à disparition de l'effervescence. Le monolithe immergé dans la solution d'imprégnation est ensuite laissé 3 jours sous vide statique. La solution est ensuite filtrée, puis le matériau hybride néoformé est rincé trois fois successivement dans 100 mL d'un mélange toluène/isopropanol (50/50 *en volume*). Les monolithes sont enfin séchés sous air à température ambiante, puis dans une étuve à 80°C pendant 24 heures, afin d'évaporer les molécules de solvant résiduelles. Les matériaux poreux hybrides obtenus sont alors nommés  $g_{0,05}$ imidazole-Si(HIPE) et  $g_{0,1}$ imidazole-Si(HIPE) (« g » pour greffage).



**Figure 2.2.1.** Précurseur organosilane imidazole synthétisé et greffé par la voie post-synthèse sur les monolithes macrocellulaires de silice.

<sup>89</sup> Jun Huang et al., "Pd Nanoparticles Immobilized on Molecular Sieves by Ionic Liquids: Heterogeneous Catalysts for Solvent-Free Hydrogenation," *Angewandte Chemie International Edition* 43, no. 11 (3, 2004): 1397-1399.

<sup>90</sup> Christian P. Mehnert, Edmund J. Mozeleski, et Raymond A. Cook, "Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions," *Chemical Communications*, no. 24 (11, 2002): 3010-3011.

### 2.2.2. Immobilisation de la phase liquide ionique et des catalyseurs métalliques

A ce stade, il est nécessaire de préciser que les solvants ont subi un dégazage pendant 20 minutes à l'argon avant chaque utilisation, afin d'éviter l'oxydation du palladium.

Les liquides ioniques commerciaux (SOLVIONIC SA) utilisés au cours de cette étude sont composés systématiquement d'un cation 1-butyl-3-méthylimidazolium, noté  $[BMIM]^+$ , et d'un anion fluoré (Tableau 2.2.1.). Le protocole expérimental est inspiré conjointement des travaux de H. Hagiwara et al.<sup>91</sup> et, plus récemment, de M. S. Sarkar et al.<sup>92</sup>, appliqué à des poudres de silice mésoporeuse. Typiquement, un monolithe de 300 mg de silice primitive, Si(HIPE), ou de gimidazole-Si(HIPE) est introduit dans une solution de 30 mL de tétrahydrofurane (ou d'un mélange 50/50 en volume eau/tétrahydrofurane pour le liquide ionique hydrophile,  $[BMIM]^+BF_4^-$ ) à 0,2 M en liquide ionique et  $10^{-2}$  M en acétate de palladium, Pd(OAc)<sub>2</sub>. La suspension est alors placée sous vide dynamique (120 mbar) dans un dessiccateur, jusqu'à disparition de l'effervescence. Le monolithe immergé dans la solution d'imprégnation est ensuite laissé 3 jours sous vide statique. La solution est ensuite filtrée, puis le matériau hybride néoformé est séché sous vide dynamique (10-20 mbar) à température ambiante pendant 10 heures, afin d'évaporer les molécules de solvant résiduelles. Les matériaux poreux hybrides obtenus sont alors nommés Pd(OAc)<sub>2</sub>@ $[BMIM]^+X^-$ @gimidazole-Si(HIPE) ou Pd(OAc)<sub>2</sub>@ $[BMIM]^+X^-$ @Si(HIPE). Dans un second temps, la réduction de l'acétate de palladium (II) supporté en palladium métallique (0) a été effectuée par traitement sous 10 bars d'hydrogène à 80°C pendant une heure. Les échantillons sont alors notés Pd<sup>0</sup>@ $[BMIM]^+X^-$ @gimidazole-Si(HIPE) ou Pd<sup>0</sup>@ $[BMIM]^+X^-$ @Si(HIPE).

$X^-$	Nom de l'anion	Nom du cation
$PF_6^-$	hexafluorophosphate	1-butyl-3-méthylimidazolium, (noté $[BMIM]^+$ )
$BF_4^-$	tétrafluoroborate	
$(CF_3SO_2)_2N^-$ , (noté $NTf_2^-$ )	bis(trifluorométhanesulfonyl)imide	

**Tableau 2.2.1.** Liquides ioniques encapsulés au sein des monolithes macrocellulaires.

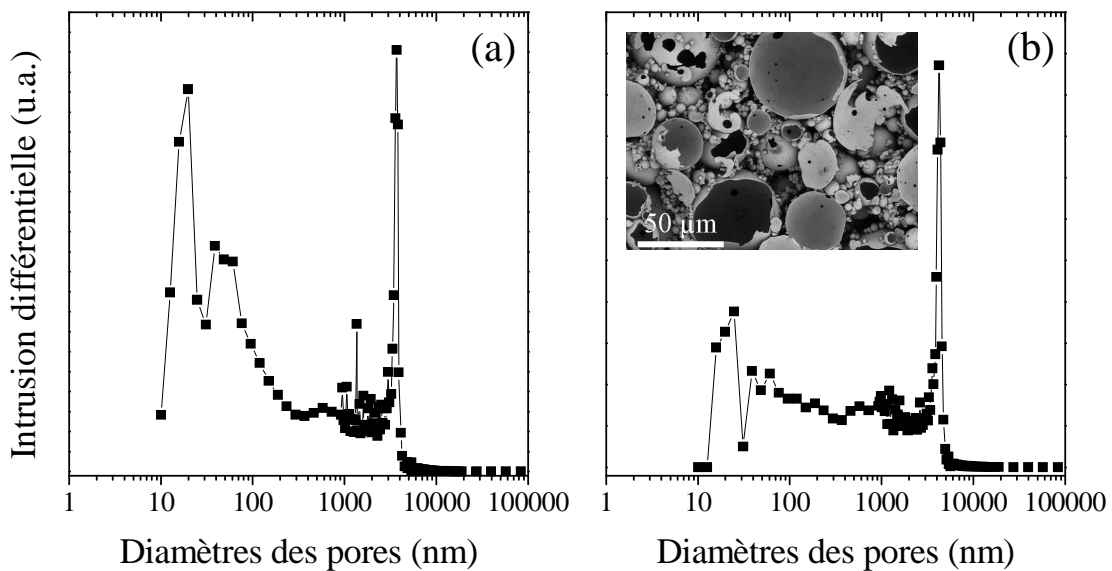
<sup>91</sup> H. Hagiwara et al., "Immobilization of Pd(OAc)<sub>2</sub> in ionic liquid on silica: Application to sustainable Mizoroki-Heck reaction," *Organic Letters* 6, no. 14 (2004): 2325-2328.

<sup>92</sup> M.S. Sarkar, H. Qiu, et M.-J. Jin, "Encapsulation of Pd complex in ionic liquid on highly ordered mesoporous silica MCM-41," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7, no. 11 (2007): 3880-3883.

## 2.3. Caractérisations multi-échelles

### 2.3.1. Echelle macroscopique

Les caractéristiques macroporeuses des monolithes hybrides après greffage de la fonction imidazole (*Figure 2.3.1. (a)*) et après adsorption de la « couche » de liquide ionique (*Figure 2.3.1. (b)*) ont été évaluées par porosimétrie à intrusion de mercure. Ainsi, la distribution quasi bimodale des diamètres des pores, caractéristique des Si(HIPE)s<sup>24,29</sup>, est conservée à chaque étape de la fonctionnalisation. Néanmoins, après imprégnation par la phase liquide ionique, une diminution significative de l'intensité du pic associé aux pores les plus étroits suggère une obstruction partielle des jonctions internes entre les sphères vides (*cf. Partie 1.3.1.*). La structure macroscopique de sphères vides agrégées, observée par microscopie électronique à balayage (*MEB ; Figure 2.3.1. (b-insert)*), est cependant préservée.



**Figure 2.3.1.** Distributions de tailles des macropores obtenues par porosimétrie à intrusion de mercure des échantillons *g*imidazole-Si(HIPE) (a) et Pd<sup>0</sup>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>@*g*<sub>0,1</sub>imidazole-Si(HIPE) (b). L'insert correspond à une micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de l'échantillon Pd<sup>0</sup>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>@*g*<sub>0,1</sub>imidazole-Si(HIPE).

En outre, alors que le greffage des dérivés organosilanes imidazoles n'influencent que très faiblement les caractéristiques macroporeuses du Si(HIPE), une baisse sensible du volume d'intrusion est notée après adsorption du liquide ionique et du sel de palladium (*Tableau 2.3.1.*). De plus, une augmentation importante des densités apparente et de squelette pour l'échantillon Pd<sup>0</sup>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>@*g*<sub>0,1</sub>imidazole-Si(HIPE) présage une immobilisation effective de la phase liquide ionique à la surface du squelette hybride. Néanmoins, eu égard à

la distribution de tailles des macropores et aux observations effectuées par MEB (*Figure 2.3.1. (b)*), la forte connectivité du réseau poreux semble être largement conservée.

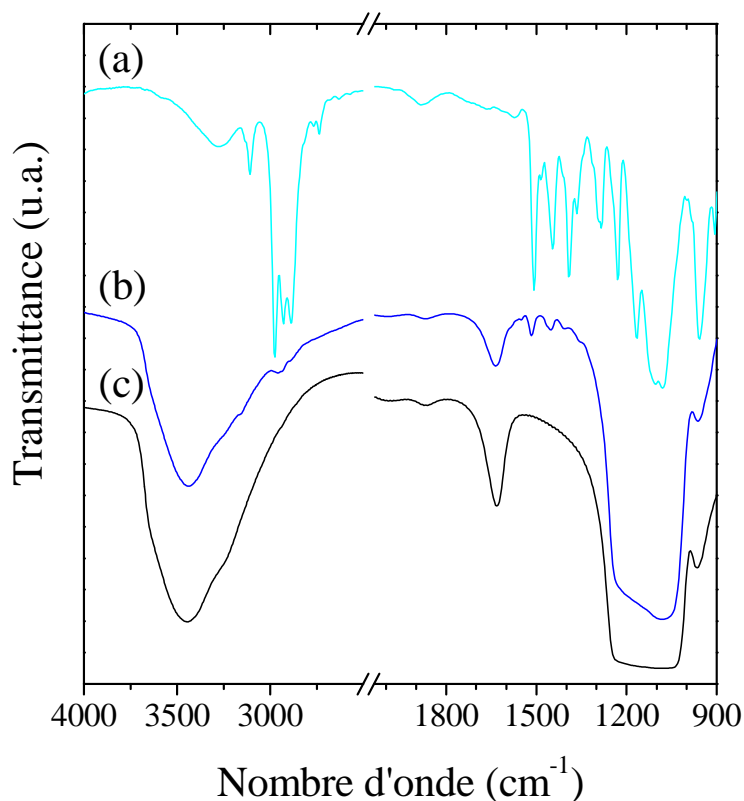
	Si(HIPE)	$g_{0,imidazole}$ -Si(HIPE)	$Pd^0@[BMIM]^+NTf_2^-$ @ $g_{0,imidazole}$ -Si(HIPE)
Porosité (%)	92	91	89
Volume d'intrusion ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	10,9	10,4	5,6
Densité apparente ( $g \cdot cm^{-3}$ )	0,08	0,09	0,16
Densité de squelette ( $g \cdot cm^{-3}$ )	0,85	0,99	1,50

**Tableau 2.3.1.** Données de porosimétrie à intrusion de mercure d'un Si(HIPE) non-modifié et des monolithes macroporeux hybrides après greffage et imprégnation d'un liquide ionique.

## 2.3.2. Echelles méso- et microscopiques

### 2.3.2.1. Groupes fonctionnels et stœchiométries

A ce stade, il est nécessaire de rappeler que les caractérisations présentées dans cette partie ont été effectuées sur les matériaux macrocellulaires hybrides préalablement séchés dans une étuve à 80°C ou sous vide à température ambiante. Ainsi, la présence potentielle de molécules résiduelles de solvant au sein des monolithes est négligée. De plus, il est nécessaire de préciser que les analyses élémentaires effectuées sur des Si(HIPE)s natifs non-modifiés ne révèlent la présence de carbone et d'azote qu'à l'état de traces (inférieure à 0,1 % massique). Afin de contrôler l'intégrité des groupes fonctionnels greffés, les matériaux hybrides  $g_{imidazole}$ -Si(HIPE) ont été dans un premier temps analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF ; *Figure 2.3.2.*). Outre les bandes caractéristiques du squelette silicique du Si(HIPE) (*cf. Partie 1.3.3.2.*), les signaux associés aux groupes imidazoles ancrés sont clairement identifiables. Ainsi, les modes de vibrations de valence asymétrique et symétrique  $\nu_{(CH_2)}$  et de déformation angulaire  $\delta_{(CH_2)}$ , liés aux carbones situés sur le « pont » propyle de la fonction organique, sont perceptibles respectivement à 2928, 2870 et 1451  $cm^{-1}$ . D'autre part, un épaulement centré à 2957  $cm^{-1}$ , relatif aux vibrations de valence asymétrique  $\nu_{(CH_3)}$ , suggère la présence de groupes éthoxy résiduels et, par conséquent, présage une hydrolyse incomplète des précurseurs organosilanes. En outre, les modes de vibration associés à l'hétérocycle imidazole,  $\nu_{(C=N)}$ ,  $\nu_{(C-N)}$ ,  $\nu_{(C-C)}$  et  $\nu_{(C=C)}$ , sont identifiables entre 1549 et 1390  $cm^{-1}$ . Un léger épaulement vers 3100  $cm^{-1}$ , correspondant certainement aux modes de vibration  $\nu_{(C-H)}$ , est également relevé.



**Figure 2.3.2.** Spectres infrarouge à transformée de Fourier obtenus pour le dérivé organosilane imidazole (a), pour le monolithe hybride macrocellulaire élaboré par greffage post-synthèse,  $g_{0,i}$ imidazole-Si(HIPE) (b) et pour la silice native non-modifiée (c).

Par ailleurs, les stœchiométries des matériaux hybrides  $g_{i,m}$ imidazole-Si(HIPE) ont été déterminées en combinant analyses élémentaires et thermogravimétriques (*Tableau 2.3.2.*). Un excès d'atomes de carbone (*par rapport aux atomes d'azote*), attribué à la présence de groupes éthoxy,  $-OEt$ , résiduels, semble ainsi confirmer l'hypothèse d'une hydrolyse incomplète. Néanmoins, les groupes  $-OEt$  restent faiblement représentés, et le rapport molaire Ethoxy/Imidazole (*de l'ordre de  $1/2$* ) semble être indépendant de la quantité de précurseurs organosilanes introduite. En outre, ce rapport est sensiblement équivalent à celui déterminé précédemment pour l'échantillon  $g_{m}$ malonamide-Si(HIPE) (*cf. Partie 1.3.3.2.*). Une contrainte géométrique à la surface du squelette silicique peut ainsi expliquer l'hydrolyse partielle des groupes  $-OEt$  par les molécules d'eau physisorbées.

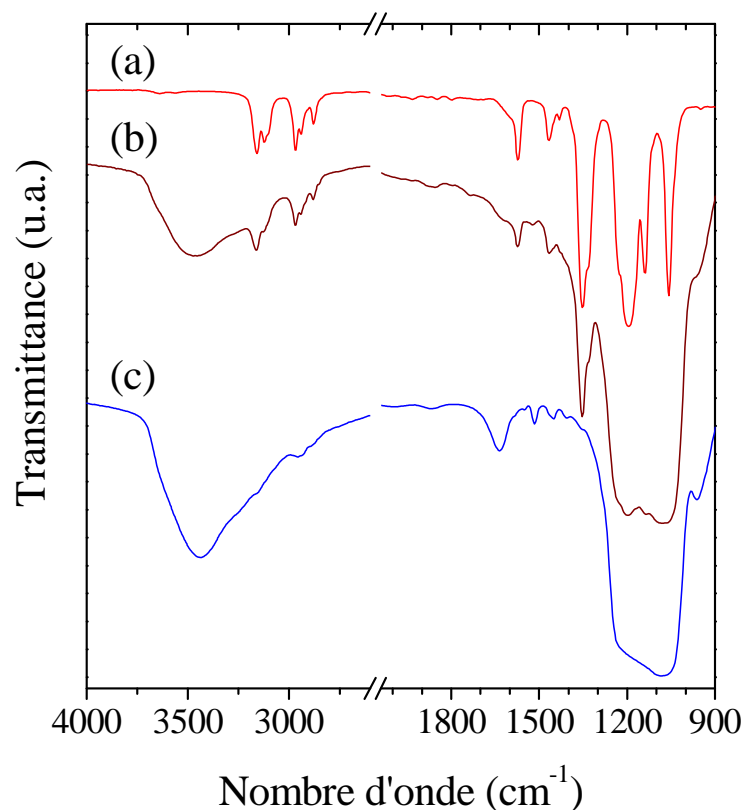
D'autre part, afin de confirmer le greffage effectif des précurseurs organosilanes à la surface de la silice, une étude quantitative par résonance magnétique nucléaire (RMN) du silicium  $^{29}\text{Si}$ , a également été réalisée en collaboration avec Guillaume Laurent, au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (*cf. Annexe. 2.4.*). Ainsi, le spectre du silicium de l'échantillon hybride  $g_{0,i}$ imidazole-Si(HIPE) dévoile simultanément des pics significatifs des

espèces  $T_n$  et  $Q_n$  (cf. *Annexe 2.4.*). Dès lors, l'hydrolyse et la condensation partielle des précurseurs organosilanes est donc avérée. En outre, après déconvolution du spectre par des fonctions de Voigt, un pourcentage en espèces  $T_n$  de l'ordre de 5% a pu être déterminé. En considérant l'intervalle d'incertitude mentionné précédemment (cf. *Partie 1.3.3.2.*), intrinsèque à la spectroscopie RMN du  $^{29}\text{Si}$ , ce résultat corrobore les stœchiométries calculées à partir des analyses élémentaires (*Tableau 2.3.2.*). Ces matériaux hybrides, ainsi que des Si(HIPE)s natifs non-modifiés, ont ensuite été imprégnés par une phase liquide ionique et un sel d'acétate de palladium (II) en solution (cf. *Partie 2.2.2.*).

Matériaux hybrides	Pourcentage massique (%)			Stœchiométries
	C <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	
$g_{0,05}$ imidazole-Si(HIPE)	3,90	1,30	2,70	$\text{SiO}_{1,955}(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_9)_{0,03}(\text{OEt})_{0,015} \cdot 0,10\text{H}_2\text{O}$
$g_{0,1}$ imidazole-Si(HIPE)	4,80	1,60	2,70	$\text{SiO}_{1,94}(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_9)_{0,04}(\text{OEt})_{0,02} \cdot 0,10\text{H}_2\text{O}$

**Tableau 2.3.2.** Stœchiométries calculées à partir des données obtenues par analyses élémentaires par couplage ablation laser, torche plasma et spectrométrie de masse (ICP-MS)<sup>a</sup>. <sup>b</sup>Données obtenues par analyses thermogravimétriques sous oxygène, en considérant que la perte de masse jusqu'à 200°C correspond à l'eau physisorbée à la surface des matériaux hybrides. OEt désigne les groupes éthoxy résiduels,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ .

L'adsorption physique effective de la phase liquide ionique à la surface des monolithes macrocellulaires a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Figure 2.3.3.*). Ainsi, pour l'échantillon  $\text{Pd}^0@[\text{BMIM}]^+\text{NTf}_2^-@g_{0,1}\text{imidazole-Si(HIPE)}$ , les modes de vibrations de valence asymétrique et symétrique  $\nu_{(\text{CH}_2)}$  et de déformation angulaire  $\delta_{(\text{CH}_2)}$ , liés aux carbones situés sur le « bras » propyle des cations imidazoliums, sont perceptibles respectivement à 2941, 2854 et 1465  $\text{cm}^{-1}$ . Dès lors, ces pics sont sensiblement plus intenses que pour le matériau hybride initial,  $g_{0,1}\text{imidazole-Si(HIPE)}$ . D'autre part, deux signaux intenses centrés à 2968 et 2882  $\text{cm}^{-1}$ , relatifs aux vibrations de valence asymétrique et symétrique  $\nu_{(\text{CH}_3)}$  associées aux carbones situés aux extrémités des « bras » alkyles des cations, sont clairement identifiables. En outre, les modes de vibration associés aux hétérocycles imidazoliums,  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ ,  $\nu_{(\text{C}-\text{N})}$ ,  $\nu_{(\text{C}-\text{C})}$  et  $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ , sont perceptibles entre 1575 et 1390  $\text{cm}^{-1}$ . Deux pics intenses à 3162 et 3128  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant certainement aux modes de vibration de valence  $\nu_{(\text{C}-\text{H})}$ , sont également relevés. Par ailleurs, dans le cas de l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, une série de pics situés entre 1354 et 1138  $\text{cm}^{-1}$  confirment la présence de groupes sulfonamides ( $-\text{SO}_2-\text{N}$ ) et fluorocarbures ( $-\text{CF}_3$ ).



**Figure 2.3.3.** Spectres infrarouge à transformée de Fourier obtenus pour le liquide ionique  $[\text{BMIM}]^+\text{NTf}_2^-$  (a), le matériau hybride  $\text{Pd}^0@[\text{BMIM}]^+\text{NTf}_2^-@g_{0,1}\text{imidazole-Si(HIPE)}$  (b) et pour le monolithe hybride macrocellulaire élaboré par greffage post-synthèse,  $g_{0,1}\text{imidazole-Si(HIPE)}$  (c).

Les stœchiométries des matériaux hybrides après imprégnation par la phase liquide ionique et réduction sous hydrogène du sel d'acétate de palladium (II) ont été déterminées en combinant analyses élémentaires et thermogravimétriques (*Tableau 2.3.3. et Tableau 2.3.4.*). Afin d'optimiser la lisibilité, seules les molécules de liquide ionique et les atomes métalliques ont été introduits dans les stœchiométries. Dès lors, les quantités de ces entités n'étant que très faiblement influencées par le traitement sous hydrogène, les stœchiométries des matériaux hybrides avant et après réduction sont considérées comme identiques.

Ainsi, l'influence du greffage par une fonction imidazole sur l'adsorption physique de la « couche » de liquide ionique à la surface des macropores n'est pas évidente. En effet, en dépit d'un empilement  $\pi$ - $\pi$  potentiel entre les hétérocycles ancrés et ceux de la phase liquide ionique imprégnée, les analyses élémentaires ne révèlent pas une augmentation nette de la quantité de LIs adsorbés. En outre, dans le cas du  $[\text{BMIM}]^+\text{BF}_4^-$ , un effet inverse semble se produire. Il est ainsi largement envisageable que des interactions par ponts hydrogène entre les atomes d'oxygène du squelette silicique et les hydrogènes des cations imidazoliums favorisent l'adsorption de la phase liquide ionique. Dans ces conditions, il est difficile de

déterminer une corrélation claire entre le taux de greffage des fonctions imidazoles et l'adsorption physique des sels 1,3-dialkylimidazoliums.

Monolithes hybrides Pd <sup>0</sup> @Organo-Si(HIPE)	Pourcentages massiques (%)			
	Pd <sup>a</sup>	C <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> @ <i>g</i> <sub>0,1</sub> imidazole	0,72	18,75	5,92	1,20
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> @ <i>g</i> <sub>0,05</sub> imidazole	0,92	15,23	4,67	1,36
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,68	15,92	4,85	1,40
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> @ <i>g</i> <sub>0,1</sub> imidazole	0,91	17,64	4,84	1,80
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,99	20,28	5,18	2,00
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0,71	17,91	4,57	1,50

**Tableau 2.3.3.** <sup>a</sup>Données obtenues par analyses élémentaires par couplage ablation laser, torche plasma et spectrométrie de masse (ICP-MS). <sup>b</sup>Données obtenues par analyses thermogravimétriques sous air, en considérant que la perte de masse jusqu'à 200°C correspond à l'eau physisorbée à la surface des matériaux hybrides.

Par ailleurs, le rapport molaire Pd/LIs de 1/20, fixé par le protocole expérimental (*cf.* *Partie 2.2.2.*), est sensiblement respecté au sein des matériaux hybrides néoformés (*Tableau 2.3.4.*). Seul l'échantillon Pd<sup>0</sup>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>@*g*<sub>0,05</sub>imidazole présente un ratio nettement supérieur, de l'ordre de 1/12. Néanmoins, ce comportement semble anecdotique. Ainsi, en dépit d'une complexation potentielle du palladium *via* l'atome d'azote le moins substitué de l'hétérocycle imidazole<sup>93</sup>, le greffage n'a pas une influence notable sur l'immobilisation des espèces métalliques.

Monolithes hybrides Pd <sup>0</sup> @Organo-Si(HIPE)	Stœchiométries
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> @ <i>g</i> <sub>0,1</sub> imidazole	Pd <sub>0,009</sub> LI <sub>0,19</sub> · SiO <sub>1,96</sub> (C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>0,04</sub> · 0,09H <sub>2</sub> O
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> @ <i>g</i> <sub>0,05</sub> imidazole	Pd <sub>0,009</sub> LI <sub>0,11</sub> · SiO <sub>1,97</sub> (C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>0,03</sub> · 0,08H <sub>2</sub> O
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Pd <sub>0,008</sub> LI <sub>0,16</sub> · SiO <sub>2</sub> · 0,09H <sub>2</sub> O
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> @ <i>g</i> <sub>0,1</sub> imidazole	Pd <sub>0,008</sub> LI <sub>0,14</sub> · SiO <sub>1,96</sub> (C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>0,04</sub> · 0,09H <sub>2</sub> O
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Pd <sub>0,01</sub> LI <sub>0,23</sub> · SiO <sub>2</sub> · 0,12H <sub>2</sub> O
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Pd <sub>0,008</sub> LI <sub>0,21</sub> · SiO <sub>2</sub> · 0,10H <sub>2</sub> O

**Tableau 2.3.4.** Stœchiométries calculées à partir des données du *Tableau 2.3.3.*

<sup>93</sup> N. Gurbuz et al., "Silica-supported 3-4,5-dihydroimidazol-1-yl-propyltriethoxysilanedichloropalladium(II) complex: Heck and Suzuki cross-coupling reactions," *Applied Organometallic Chemistry* 17, no. 10 (2003): 776-780.



Les épaisseurs moyennes des « couches » de liquides ioniques adsorbées à la surface des matériaux macrocellulaires ont été estimées à partir des valeurs du volume mésoporeux et de la surface spécifique macroporeuse d'un Si(HIPE) natif non-modifié. Ainsi, dans le cas des monolithes hybrides obtenus sans greffage covalent de fonctions imidazoles, l'hypothèse d'une imprégnation totale du volume mésoporeux du support silicique par la phase LI a été formulée. Le volume restant de liquides ioniques est alors supposé former une « couche » homogène à la surface des macropores ( $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Concernant les échantillons pré-fonctionnalisés par des groupes imidazoles, le volume mésoporeux est considéré inaccessible, en raison d'un encombrement stérique généré par les précurseurs organosilanes ancrées<sup>2,28</sup>. De ce fait, l'ensemble de la phase liquide ionique adsorbée est supposé former une « couche » homogène à la surface des macropores, sans imbibition préalable des mésopores. Ainsi, en fonction des échantillons, l'épaisseur moyenne de la « couche » de LIs est estimée entre 6 et 12 nm (Tableau 2.3.5.). Par conséquent, au-delà du caractère monolithique de ces matériaux hybrides avancés, l'utilisation de macropores pour l'encapsulation d'une phase liquide ionique permet d'atteindre des épaisseurs adsorbées nettement supérieures à celles reportées dans la littérature pour des poudres de silice mésoporeuse<sup>89,90</sup>.

Monolithes hybrides Pd <sup>0</sup> @Organo-Si(HIPE)	Epaisseurs moyennes des “couches” de LIs estimées à la surface des Si(HIPE)s (nm)
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> @ <i>g</i> <sub>0,1</sub> imidazole	11,8
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> @ <i>g</i> <sub>0,05</sub> imidazole	6,8
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	8,0
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> @ <i>g</i> <sub>0,1</sub> imidazole	5,8
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,7
Pd <sup>0</sup> @[BMIM] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	7,7

**Tableau 2.3.5.** Epaisseurs moyennes des « couches » de liquides ioniques estimées à la surface des Si(HIPE)s à partir des valeurs de volume mésoporeux ( $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et de surface spécifique macroporeuse ( $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) évaluées par sorption d'azote et porosimétrie à intrusion de mercure pour un Si(HIPE) natif non-modifié.

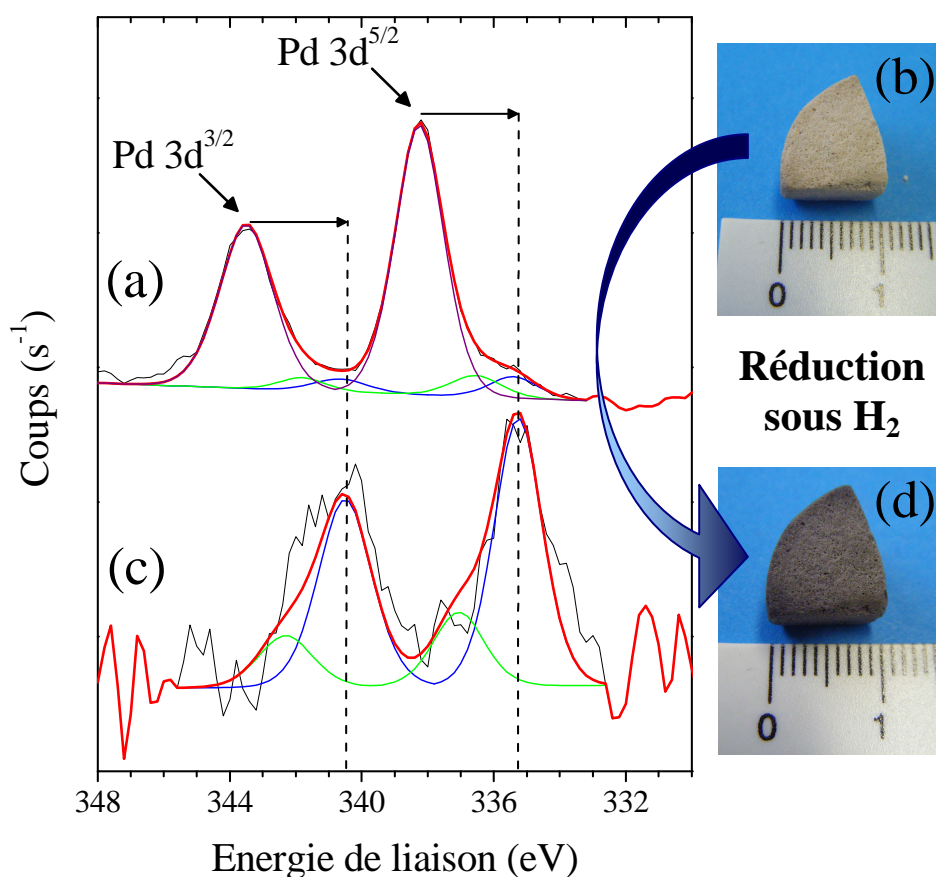
### 2.3.2.2. Réduction du palladium

En fonction de l'anion associé, les cations 1,3-dialkylimidazoliums, tels que le [BMIM]<sup>+</sup>, peuvent aisément former des complexes palladium-*N*-hétérocycliques carbènes<sup>94,95</sup>.

<sup>94</sup> Vivek Polshettiwar, Peter Hesemann, et Joël J.E. Moreau, “Silica hybrid material containing Pd-NHC complex as heterogeneous catalyst for Mizoroki-Heck reactions,” *Tetrahedron Letters* 48, no. 31 (Juillet 30, 2007): 5363-5366.

<sup>95</sup> Y. Kume et al., “Selective hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by palladium nanoparticles immobilized on ionic liquids modified-silica gel,” *Catalysis Communications* 9, no. 3 (2008): 369-375.

Néanmoins, les liquides ioniques utilisés au cours de cette étude s'avèrent « innocents » vis-à-vis des sels métalliques, tels que l'acétate de palladium<sup>91,92</sup>. Ce comportement est confirmé par spectroscopie de photoélectrons X des échantillons hybrides étudiés (Figure 2.3.4. (a)). En effet, après imprégnation par la phase liquide ionique et les espèces métalliques, les pics  $3d^{3/2}$  et  $3d^{5/2}$  associés au  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , centrés respectivement à 343,5 et 338,3 eV, sont clairement identifiables. Après déconvolution, seuls des signaux très faibles, probablement relatifs à l'oxyde de palladium  $\text{PdO}$  (341,8 et 336,6 eV) et au palladium métallique  $\text{Pd}(0)$  (340,6 et 335,2 eV) sont perceptibles.



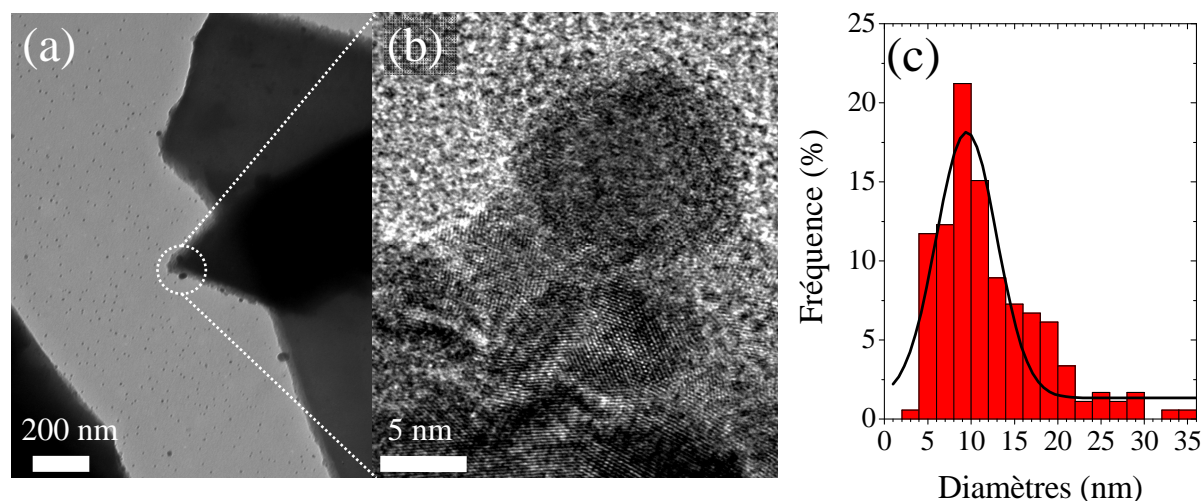
**Figure 2.3.4.** Spectres de spectroscopie de photoélectrons X des échantillons  $\text{Pd}(\text{OAc})_2@[\text{BMIM}]^+\text{NTf}_2^-@g_{0,1}\text{imidazole-Si(HIPE)}$  (a) et  $\text{Pd}^0@[\text{BMIM}]^+\text{NTf}_2^-@g_{0,1}\text{imidazole-Si(HIPE)}$  (c) et spectres de déconvolution associés pour les pics  $\text{Pd}3d^{3/2}$  et  $\text{Pd}3d^{5/2}$ . L'acquisition du spectre a été réalisée avec une énergie passante constante de 40 eV. Photographies du monolithe macrocellulaire hybride avant (b) et après (d) réduction sous 10 bars de dihydrogène.

Afin de générer des nanoparticules de palladium (0) au sein des liquides ioniques  $[\text{BMIM}]^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4$  ou  $\text{NTf}_2$ ), différentes méthodes, telles que la réduction auto-induite par un solvant alcoolique<sup>95,96</sup> ou le traitement sous dihydrogène moléculaire<sup>72</sup>, ont été

<sup>96</sup> Naoki Toshima et al., "Various ligand-stabilized metal nanoclusters as homogeneous and heterogeneous catalysts in the liquid phase," *Applied Organometallic Chemistry* 15, no. 3 (3, 2001): 178-196.

reportées dans la littérature. En effet, la solubilisation de l'acétate de palladium (II) dans un sel 1,3-dialkylimidazolium, du type  $[\text{BMIM}]^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4$  ou  $\text{NTf}_2$ ), en présence de quelques gouttes d'éthanol, engendre la formation quasi instantanée de nanoparticules de Pd(0) (à température ambiante). Néanmoins, une stabilisation délicate de ces nanoparticules en solution alcoolique induit une précipitation rapide. Dès lors, une imprégnation des Si(HIPE)s dans ces conditions s'avère difficile. Ainsi, une méthode de réduction *in situ* par hydrogénation, après imbibition des monolithes par une solution LIs/Pd(OAc)<sub>2</sub> dans du tétrahydrofurane, a été sélectionnée (cf. Partie 2.2.2.).

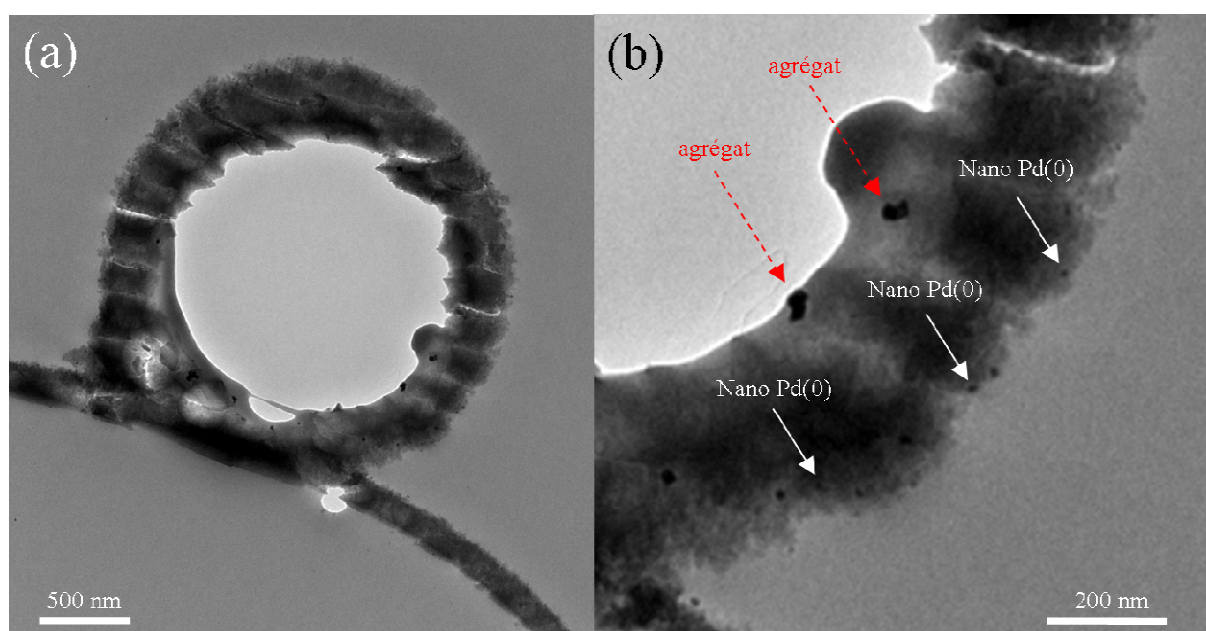
Dans un premier temps, la réduction effective du palladium (II) est démontrée par spectroscopie de photoélectrons X (Figure 2.3.4. (c)). Un décalage des signaux Pd 3d<sup>3/2</sup> et 3d<sup>5/2</sup> vers les plus basses énergies de liaison est ainsi observé. Après déconvolution, les pics associés à l'oxydation partielle du palladium à la surface des nanoparticules (PdO ; 341,8 et 336,6 eV) sont également perceptibles. En outre, les photographies des monolithes avant et après réduction montrent clairement un noircissement (Figure 2.3.4. (b-d)), relatif au palladium métallique. Par ailleurs, les observations effectuées par microscopie électronique à transmission (Figure 2.3.5. (a-b)), dévoilent effectivement la présence de nanoparticules de palladium. Néanmoins, probablement en raison de l'absence d'agents stabilisants autres que les molécules de liquide ionique, les distributions de tailles sur près de 200 entités sont relativement larges (Figure 2.3.5. (c)). Ainsi, pour l'échantillon Pd<sup>0</sup>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>@g<sub>0,1</sub>imidazole-Si(HIPE), un diamètre moyen de (11 ± 6) nm est relevé (Figure 2.3.5. (c)).



**Figure 2.3.5.** Micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission (MET ; a) et par microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR ; b) du monolithe hybride macrocellulaire Pd<sup>0</sup>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>@g<sub>0,1</sub>imidazole-Si(HIPE). Statistique de diamètres des nanoparticules de palladium déterminée par MET et METHR sur 180 particules (c).

En dépit d'une solubilité relativement faible du dihydrogène au sein des sels 1,3-dialkylimidazoliums étudiés<sup>97,98</sup>, la réduction du palladium (II) est donc effective. En effet, une optimisation non-négligeable du transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase liquide ionique supportée est vraisemblablement induite par le confinement au sein d'un réseau macroporeux interconnecté, conjugué à une épaisseur de « couche » nanométrique. Néanmoins, les observations par microscopie électronique à transmission ont été systématiquement effectuées sur des poudres hybrides broyées, dispersées dans de l'éthanol, puis déposées sur des grilles adaptées. Ainsi, compte tenu de la solubilisation certaine de la phase liquide ionique dans le solvant alcoolique, l'identification de la « couche » adsorbée s'avère impossible.

Afin d'obtenir des informations complémentaires, des coupes transversales de certains monolithes hybrides après réduction du palladium (II) sous hydrogène ont été effectuées par microtomie (Figure 2.3.6). Ces expériences ont été réalisées par Isabelle Ly au Centre de Recherche Paul Pascal (Annexe 2.5.). Outre l'observation de la structure de sphères vides agrégées (Figure 2.3.6. (a)), caractéristique des Si(HIPE)s, la présence de nanoparticules de palladium d'un diamètre proche de 10 nm et d'agrégats de 20-30 nm est également confirmée.



**Figure 2.3.6.** Micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission sur une coupe transversale de 70 nm d'épaisseur de l'échantillon Pd<sup>0</sup>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub>@*g*<sub>0,1</sub>imidazole-Si(HIPE) réalisée par microtomie. « Nano Pd(0) » désigne les nanoparticules de palladium métallique d'un diamètre proche de 10 nm.

<sup>97</sup> Alessandro Berger et al., "Ionic liquid-phase asymmetric catalytic hydrogenation: hydrogen concentration effects on enantioselectivity," *Tetrahedron: Asymmetry* 12, no. 13 (Juillet 30, 2001): 1825-1828.

<sup>98</sup> Paul J. Dyson et al., "Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation," *Chemical Communications*, no. 19 (2003): 2418.

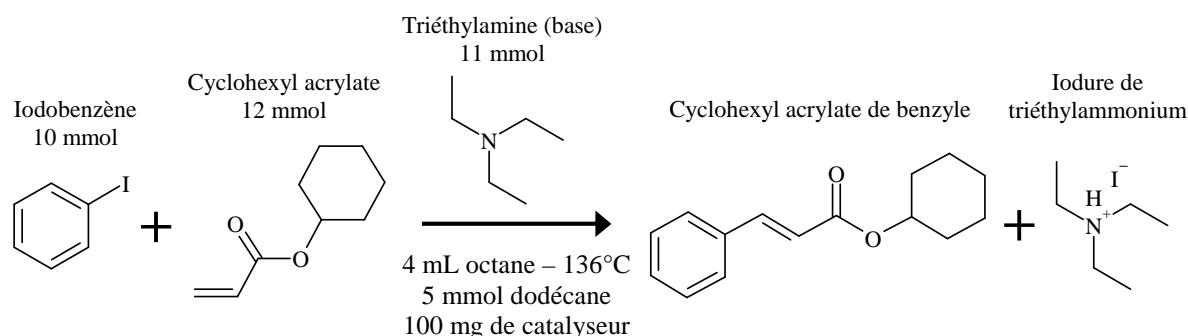
De plus, les agrégats signalés par les flèches rouges pointillées (*Figure 2.3.6. (b)*) semblent être « noyés » dans une couche visqueuse, de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, adsorbée à la surface de la sphère vide du squelette silicique. Néanmoins, l'identification claire de la phase liquide ionique reste délicate. La solubilisation avérée des sels 1,3-dialkylimidazoliums dans les résines utilisées en microtomie contribue largement à une observation très délicate.

La stabilisation de catalyseurs métalliques au sein d'une phase liquide ionique supportée semble donc être effective. Afin de contrôler l'apport de la structure poreuse interconnectée des Si(HIPE)s, les propriétés catalytiques de ces matériaux hybrides macrocellulaires ont été étudiées *via* une réaction de couplage de Heck.

## 2.4. Propriétés catalytiques : réaction de couplage de Heck

### 2.4.1. Protocole expérimental

Les tests de catalyse ont été effectués dans un réacteur en verre de 20 mL à double paroi, surmonté d'une colonne réfrigérante réglée à  $-15^{\circ}\text{C}$ . Afin d'éviter le lessivage de la phase liquide ionique supportée, les réactions sont réalisées dans un hydrocarbure saturé, l'octane. Typiquement, un monolithe hybride (100 mg) est introduit dans le réacteur. Ce dernier est ensuite fermé par un septum, puis la base (11 mmol de triéthylamine), préalablement diluée dans 1 mL d'octane, est injectée *via* une seringue. Le milieu réactionnel est alors chauffé à  $136^{\circ}\text{C}$ , puis le mélange iodobenzène (10 mmol), cyclohexyl acrylate (12 mmol) et dodécane (étalon interne ; 5 mmol), préalablement dilué dans 3 mL d'octane, est rapidement ajouté (*Figure 2.4.1.*).



**Figure 2.4.1.** Réaction de couplage de Heck entre l'iodobenzène et le cyclohexyl acrylate.

Afin d'éviter une altération progressive des monolithes, généralement observée en présence d'un barreau aimanté, l'agitation est assurée uniquement par le reflux de l'octane. Le taux de

conversion est alors déterminé par chromatographie en phase gazeuse (*Annexe 2.6.*), via le dosage régulier d'un des réactifs, l'iodobenzène. Entre chaque cycle catalytique, les monolithes sont abondamment rincés à l'octane, puis immergés quelques minutes dans une solution aqueuse à 0,05 M en NaOH (10 mL), afin d'éliminer le sous-produit insoluble<sup>91</sup>, l'iodure de triéthylammonium. Les matériaux sont ensuite séchés 1 heure à l'étuve à 80°C et les réacteurs sont activement rincés au THF.

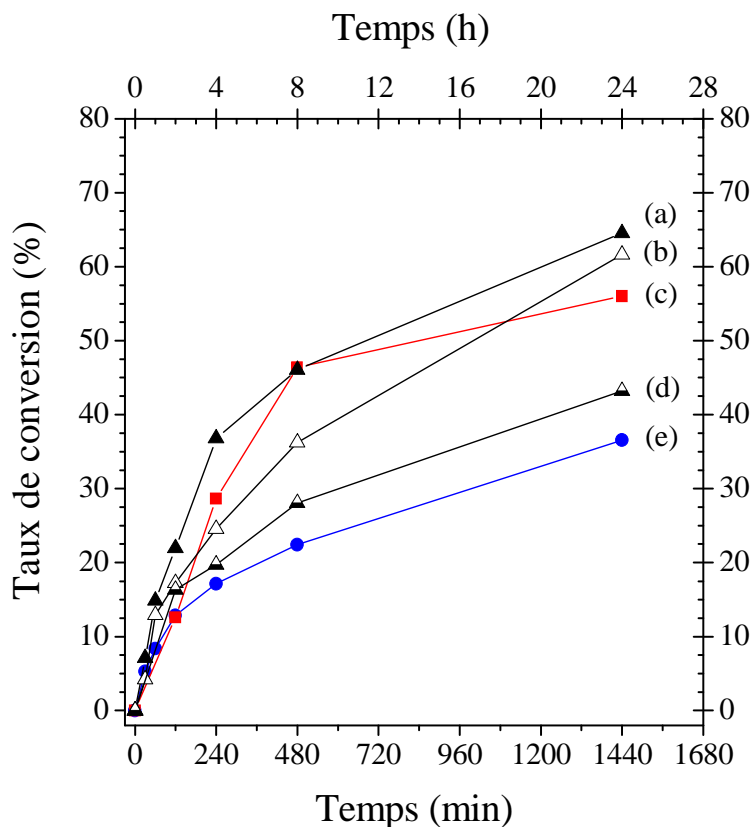
### 2.4.2. Résultats et discussion

Les propriétés catalytiques obtenues pour la réaction de couplage de Heck sur un premier cycle de 24 heures sont représentées *Figure 2.4.2.* pour différents matériaux hybrides. Ainsi, dans le cas du liquide ionique hydrophile supporté, [BMIM]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, le taux de conversion atteint en fin de cycle est près de deux fois moins élevé que pour ces homologues hydrophobes, [BMIM]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et [BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>. Des contraintes liées au mouillage du solvant apolaire à la surface des macropores fonctionnalisés<sup>99</sup> expliquent certainement une telle différence. Ainsi, une surface hydrophile induit une diffusion difficile des réactifs au sein de la structure macrocellulaire et, par conséquent, une accessibilité aux catalyseurs métalliques fortement limitée. Les nombres de rotation (*également notés TONs, pour l'anglicisme « Turnover Numbers »*), correspondant ici à la quantité molaire d'iodobenzène consommée par mole de palladium, ont été évalués pour chacun des matériaux hybrides sur le premier cycle catalytique (*Tableau 2.4.1.*). Ainsi, un TON maximal de 1015 est obtenu pour le monolithe hybride Pd(OAc)<sub>2</sub>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>-Si(HIPE), soit près de trois fois supérieur à celui atteint pour l'échantillon Pd(OAc)<sub>2</sub>@[BMIM]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Si(HIPE). En outre, le greffage covalent de fonctions imidazoles à la surface de la charpente silicique ne semble pas influencer les propriétés catalytiques des matériaux macroporeux, confirmant ainsi les observations précédentes (*cf. Partie 2.3.2.1.*). En effet, le TON relevé pour l'échantillon Pd(OAc)<sub>2</sub>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>@*g<sub>0,1</sub>*imidazole-Si(HIPE) est sensiblement équivalent à son homologue « non-greffé » (*Tableau 2.4.1.*). De plus, il semblerait que la réduction du palladium (II) sous hydrogène induise une baisse sensible des performances catalytiques (*Figure 2.4.2. (d)*). En effet, au-delà d'une quantité d'atomes réactifs accessibles amoindrie par rapport aux sels ou aux complexes métalliques, une inactivation induite par la formation

---

<sup>99</sup> Young Shik Chi et al., "Control of Wettability by Anion Exchange on Si/SiO<sub>2</sub> Surfaces," *Langmuir* 20, no. 8 (Avril 1, 2004): 3024-3027.

de palladium « noir » est certainement favorisée par des nanoparticules métalliques<sup>100,101</sup>. De plus, la présence avérée d'agrégats faiblement réactifs de 20-30 nm de diamètre (cf. Figure 2.3.6.) constitue probablement un obstacle non-négligeable aux performances catalytiques.



**Figure 2.4.2.** Propriétés catalytiques des matériaux hybrides macrocellulaires relevées pour un premier cycle de la réaction de couplage de Heck entre l'iodobenzène et le cyclohexyl acrylate. (a) Pd(OAc)<sub>2</sub>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>-Si(HIPE), (b) Pd(OAc)<sub>2</sub>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>@*g*<sub>0,1</sub>imidazole-Si(HIPE), (c) Pd(OAc)<sub>2</sub>@[BMIM]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Si(HIPE), (d) Pd<sup>0</sup>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>@*g*<sub>0,1</sub>imidazole-Si(HIPE), et (e) Pd(OAc)<sub>2</sub>@[BMIM]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Si(HIPE).

Les nombres et fréquences de rotation (*également notées TOFs, pour l'anglicisme « Turnover Frequencies »*) présentés dans le *Tableau 2.4.1.* sont sensiblement inférieurs à ceux relevés pour des nanoparticules de palladium de 5-10 nm de diamètres stabilisées à la surface de monolithes hybrides Organo-Si(HIPE)s, en l'absence d'une phase liquide ionique supportée<sup>59</sup>. En effet, pour une réaction de couplage de Heck entre l'iodobenzène et le styrène, des TON et TOF respectivement de 2961 et 141 h<sup>-1</sup> sont atteints. Différents facteurs peuvent expliquer ce comportement. D'une part, la réaction catalytique se déroulant au sein de la « couche » supportée de sel 1,3-dialkylimidazolium, il est nécessaire de considérer les

<sup>100</sup> André H. M. de Vries et al., "Homeopathic Ligand-Free Palladium as a Catalyst in the Heck Reaction. A Comparison with a Palladacycle," *Organic Letters* 5, no. 18 (2003): 3285-3288.

<sup>101</sup> J.G. De Vries, "A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. the role of palladium colloids and anionic species," *Dalton Transactions*, no. 3 (2006): 421-429.

cinétiques d'échange des réactifs entre l'octane et la phase liquide ionique. D'autre part, la formation d'un sous-produit insoluble, l'iodure de triéthylammonium, peut induire, *via* une agglomération à l'interface LI/octane, une baisse conséquente de l'accessibilité des centres métalliques réactifs. Néanmoins, les travaux de H. Hagiwara et al.<sup>84</sup>, réalisés sur des poudres de silice mésoporeuse, annoncent des performances largement supérieures pour des systèmes catalytiques proches. En effet, malgré la présence néfaste du sous-produit mentionné, des TON et TOF respectivement de 68400 et 8000 h<sup>-1</sup> sont annoncés pour une réaction de couplage de Heck entre l'iodobenzène et le cyclohexyl acrylate dans le dodécane (*cependant, le calcul des nombres et fréquences de rotation est discutable*<sup>102</sup>). Le confinement de la réaction au sein d'une structure monolithique macroporeuse peut expliquer une telle divergence. En effet, l'agglomération de l'iodure de triéthylammonium peut générer une obstruction de certains pores et ainsi limiter considérablement l'accessibilité aux catalyseurs. En revanche, dans le cas d'une poudre, l'effet d'encombrement induit par le précipité est certainement moins dramatique.

Monolithes hybrides	Ratio molaire (x10 <sup>-3</sup> ) Pd/Iodobenzène	Taux de conversion (%)	TON <sup>a</sup>	TOF <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> )
Pd(OAc) <sub>2</sub> @[BMIM] <sup>+</sup> NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,64	65	1015	42
Pd(OAc) <sub>2</sub> @[BMIM] <sup>+</sup> NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> @ <i>g<sub>0</sub></i> ,imidazole	0,68 6,8 <sup>c</sup>	62 78 <sup>c</sup>	910 115 <sup>c</sup>	38 5 <sup>c</sup>
<b>Pd<sup>0</sup>@[BMIM]<sup>+</sup>NTf<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>0,64</b>	<b>43</b>	<b>670</b>	<b>28</b>
Pd(OAc) <sub>2</sub> @[BMIM] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0,67	56	835	35
<b>Pd(OAc)<sub>2</sub>@[BMIM]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b>0,93</b>	<b>36</b>	<b>390</b>	<b>16</b>

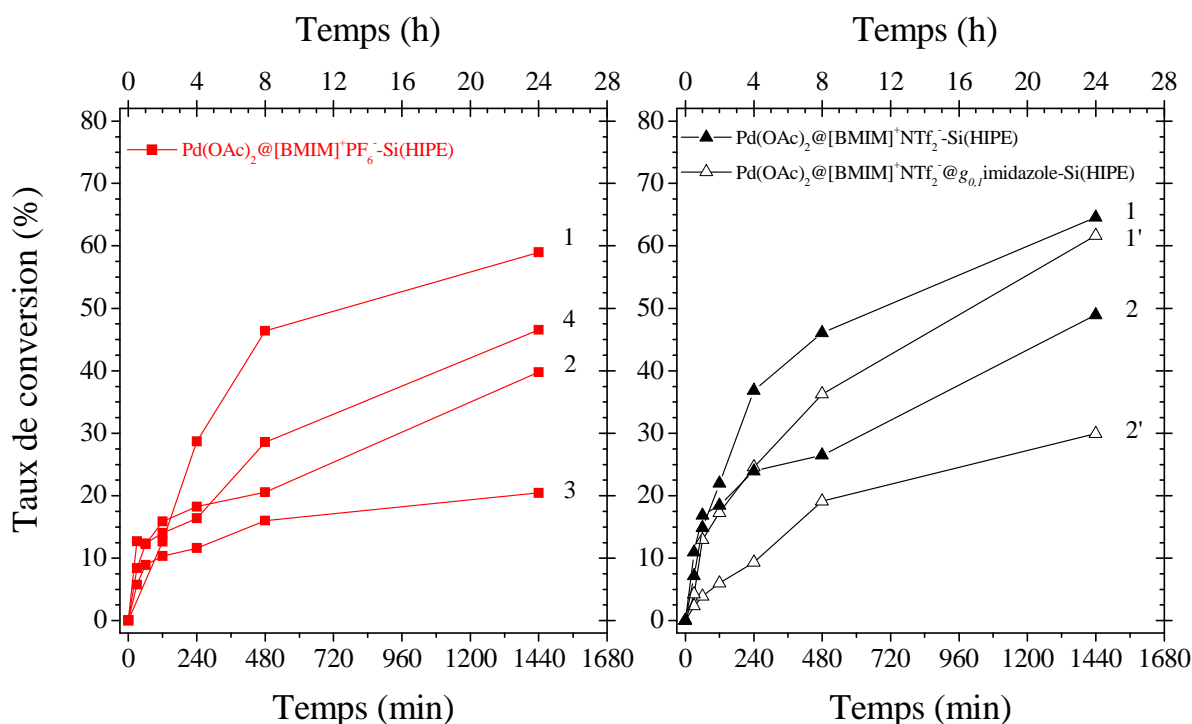
**Tableau 2.4.1.** Performances des monolithes hybrides relevées pour un premier cycle de 24 heures de la réaction de couplage de Heck entre l'iodobenzène et le cyclohexyl acrylate. <sup>a</sup>TON pour l'anglicisme « *Turnover Number* » désigne le nombre de rotation. <sup>b</sup>TOF pour l'anglicisme « *Turnover Frequency* » désigne la fréquence de rotation, calculée sur 24 heures. <sup>c</sup>Un test catalytique a été effectué en divisant par 10 les quantités de réactifs (*iodobenzène, cyclohexyl acrylate et triéthylamine*) et de l'étalon interne.

Des tests de recyclage ont également été effectués pour les matériaux hybrides les plus performants (*Figure 2.4.3.*). Ainsi, une baisse significative du taux de conversion entre le premier et le second cycle, comprise entre 25 et 50 %, est relevée pour chacun des échantillons. En dépit d'un rinçage des monolithes entre chaque cycle, par une solution aqueuse à 0,05 M en NaOH, l'effet néfaste généré par le sous-produit insoluble semble donc se répercuter sur les propriétés de recyclage des catalyseurs macrocellulaires. Par ailleurs, dans le cas de l'échantillon Pd(OAc)<sub>2</sub>@[BMIM]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Si(HIPE) une évolution aléatoire du

<sup>102</sup> En recalculant les TONs et TOFs à partir des données fournies par les auteurs, des valeurs 100 fois moins élevées sont finalement trouvées...



taux de conversion d'un cycle à l'autre suggère une dépendance étroite de l'activité avec la qualité du lavage. En effet, une immersion prolongée du monolithe dans de l'octane et un rinçage accentué dans la solution aqueuse entre les cycles 3 et 4 induit une recrudescence de l'activité. Outre une élimination optimisée du précipité blanc d'iodure de triéthylammonium, la désorption d'espèces parasites au sein de la phase liquide ionique supportée peut également favoriser un tel regain<sup>103</sup>. La présence résiduelle d'iode dans les matériaux hybrides après un premier cycle catalytique est confirmée par spectroscopie de photoélectrons X (*non-montré*).

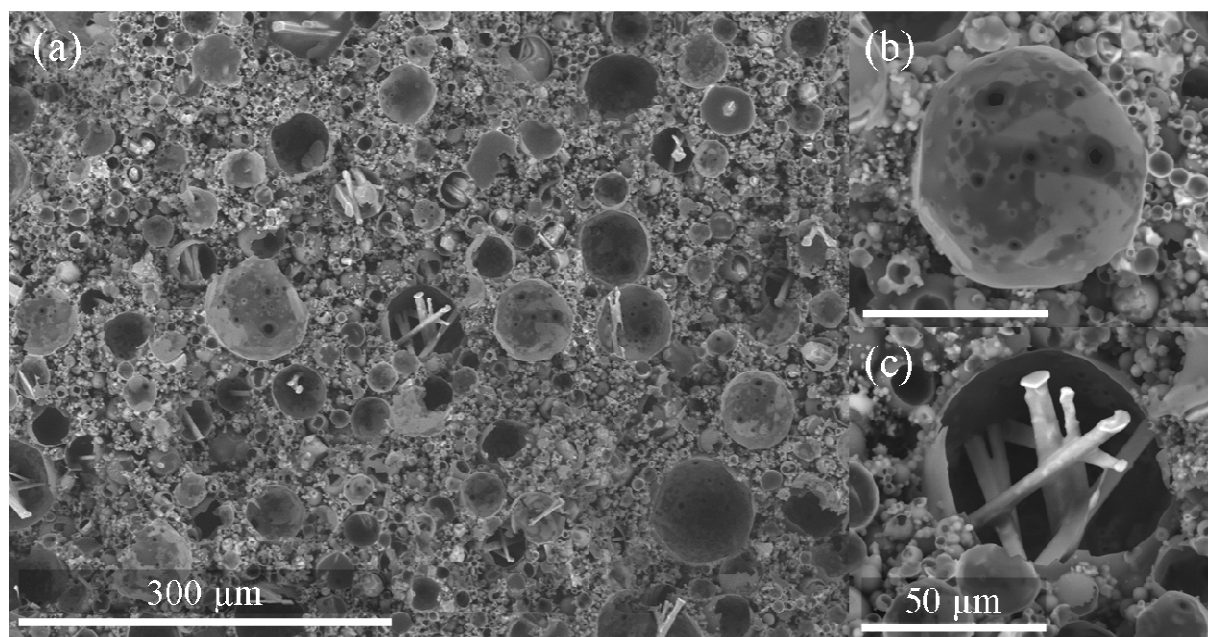


**Figure 2.4.3.** Propriétés catalytiques des matériaux hybrides macrocellulaires relevées sur plusieurs cycles pour la réaction de couplage de Heck entre l'iodobenzène et le cyclohexyl acrylate. Les chiffres à droite des courbes correspondent aux numéros de cycle.

Par ailleurs, un dosage du palladium présent dans le milieu réactionnel à la fin du premier cycle catalytique a été effectué par spectrométrie d'émission optique à source plasma (*ICP-SEO*) en collaboration avec Laetitia Etienne, à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux à Pessac. Ainsi, pour les échantillons  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 @ [\text{BMIM}]^+ \text{NTf}_2^- \text{-Si}(\text{HIPE})$  et  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 @ [\text{BMIM}]^+ \text{NTf}_2^- @ g_{0,1} \text{imidazole-Si}(\text{HIPE})$ , une lixiviation modérée du palladium a été détectée. En effet, la quantité d'espèces métalliques solubilisées ne représente que 0,2 à 0,6 % molaire du palladium initialement immobilisé au sein des monolithes hybrides. Ce résultat est en parfait accord avec les valeurs annoncées par H. Hagiwara et al.<sup>84</sup> A ce stade, il

<sup>103</sup> Alexandre Desforges, "Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse : application à la catalyse" (Thèse, Université Bordeaux 1, 2004).

est important de noter qu'en dépit d'un recyclage médiocre, les matériaux utilisés en catalyse conservent leur intégrité (Figure 2.4.4.). Par ailleurs, les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage, sur des monolithes après un premier cycle catalytique, semblent dévoiler la présence de cristaux, attribuée à l'iodure de triéthylammonium résiduel, encapsulés au sein des macropores (Figure 2.4.4. (a et c)). En outre, la cristallisation de ces sels semble démarrer à la surface du squelette silicique hybride (Figure 2.4.4. (c)).



**Figure 2.4.4.** Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage sur un monolithe hybride après un premier cycle catalytique de la réaction de couplage de Heck. Les barres d'échelle des micrographies (b) et (c) sont équivalentes.

## 2.5. Conclusion intermédiaire

L'immobilisation d'une « couche » de liquide ionique de quelques nanomètres d'épaisseur à la surface d'une silice monolithique macroporeuse a été réalisée par simple imprégnation post-synthèse du support. En outre, des catalyseurs métalliques ont été effectivement encapsulés et stabilisés à la surface du squelette silicique par le sel 1,3-dialkylimidazolium adsorbé. La synthèse de nanoparticules de 10 nm de diamètre, par réduction *in situ* de l'acétate de palladium (II) supporté sous hydrogène, a également été réalisée avec succès. Ainsi, ces matériaux hybrides macrocellulaires ont été utilisés pour la catalyse « semi-hétérogène » de la réaction de couplage de Heck entre l'iodobenzène et le cyclohexyl acétate. Néanmoins, en dépit des avantages structuraux du support silicique, la formation d'un sous-produit insoluble et un lavage laborieux des catalyseurs constituent des obstacles certains aux performances catalytiques. Cependant, une optimisation du rinçage

entre les cycles et un lessivage modéré des espèces métalliques réactives présagent un potentiel important de ces matériaux pour la catalyse en liquide ionique supporté. En outre, un choix plus judicieux du solvant pourrait permettre une solubilisation et donc une élimination aisée du sous-produit iodé.

### 3. Conclusion et perspectives

La fonctionnalisation de matériaux poreux à base de silice *via* des greffages covalents par co-condensation ou imprégnation post-synthèse, ou *via* une adsorption physique induite par la formation de ponts hydrogène ou par empilements  $\pi$ - $\pi$ , s'est donc avérée efficace. De plus, un choix rationnel des groupes organiques ancrés a permis l'immobilisation d'entités métalliques ciblées au sein des monolithes macrocellulaires. Ainsi, la complexation effective d'ions europium (III) a permis l'obtention de matériaux macroporeux photoluminescents, ouvrant des perspectives intéressantes pour des applications en optique et en catalyse « hétérogène ». D'autre part, l'immobilisation de sels de palladium (II) et la genèse *in situ* de nanoparticules stabilisées par une phase liquide ionique supportée, *via* des répulsions électrostatiques, a permis la conception de matériaux hybrides originaux. En dépit d'une recyclabilité délicate, les premiers résultats en catalyse « semi-hétérogène » pour la réaction de couplage de Heck sont néanmoins encourageants. En outre, l'émergence de réactions catalytiques originales en phase liquide ionique, notamment pour l'obtention de carburants issus de la biomasse, telles que la conversion du glucose en 5-(hydroxyméthyl)furfural<sup>104</sup>, ouvre de nouvelles perspectives pour la catalyse supportée.

A l'issu de ce chapitre, le potentiel des Si(HIPE)s pour l'encapsulation et la stabilisation d'entités chimiques, et en particulier métalliques, a donc été révélé. Au-delà des complexes d'ions lanthanides ou des sels de métaux de transition, des nanoparticules de palladium et une « couche » de liquide ionique nanométrique ont été aisément immobilisées. Ainsi, les avantages structuraux associés aux macropores permettent non seulement une optimisation du transport de masse, mais ouvrent également des perspectives pour l'encapsulation d'entités biologiques volumineuses. Dans ce contexte, le chapitre suivant sera dédié à l'immobilisation d'enzymes pour la biocatalyse hétérogène.

---

<sup>104</sup> Tim Ståhlberg, Mathilde Grau Sørensen, et Anders Riisager, "Direct conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl)furfural in ionic liquids with lanthanide catalysts," *Green Chemistry* 12, no. 2 (2010): 321.

## Chapitre 3 – Immobilisation covalente d'enzymes au sein de monolithes poreux hybrides à base de silice et applications pour la catalyse hétérogène

Pour des raisons à la fois économiques et écologiques, le développement de systèmes catalytiques « propres », combinant un rendement, une spécificité et une stabilité élevés, et offrant, dès lors, la possibilité d'un recyclage aisé, constitue un enjeu essentiel dans tous les domaines de l'industrie chimique. En outre, le développement de nouveaux systèmes de conversion de la biomasse, notamment pour la production de carburants « verts » alternatifs, est désormais fondamental. En effet, au-delà d'un caractère non-renouvelable, les carburants fossiles contribuent largement à l'accumulation accrue, dans l'environnement, de gaz à effet de serre, mais également d'espèces polluantes, toxiques, voire cancérigènes (*telles que les oxydes de soufre,  $SO_x$ , le monoxyde de carbone,  $CO$ , ou encore la suie*). Dans ce contexte, les esters éthyliques ou méthyliques d'acides gras, appelés également *biodiesels*, ont concentré, ces dernières années, un intérêt croissant<sup>1</sup>. En effet, ces carburants permettent une réduction considérable des émissions néfastes, et présentent des propriétés physico-chimiques proches de celles du gazole<sup>1</sup>. Les *biodiesels*, produits de la réaction de transestérification d'un triglycéride (*généralement issu d'une huile végétale*) par un alcool, sont communément obtenus par catalyse homogène basique<sup>2</sup>. Néanmoins, malgré une réactivité très élevée, ce procédé implique non seulement une purification laborieuse des esters d'acides gras, mais également la présence de sous-produits indésirables, issus d'une saponification partielle des acides gras libres<sup>1</sup>. Ainsi, l'utilisation de catalyseurs spécifiques est une nécessité. Dans ce contexte, l'utilisation d'enzymes, et plus particulièrement de lipases, pour la catalyse de la réaction de transestérification des triglycérides, constitue une alternative séduisante.

Dans cette optique, ce chapitre sera consacré à l'immobilisation covalente d'enzymes au sein de matériaux macroporeux hybrides à base de silice<sup>3</sup>. Dès lors, les propriétés catalytiques des monolithes biohybrides néoformés seront évaluées pour des réactions d'estérification, d'hydrolyse et de transestérification. Enfin, une étude préliminaire, visant à élaborer un bioréacteur macrocellulaire en flux continu, sera présentée.

---

<sup>1</sup> Hideki Fukuda, Akihiko Kondo, et Hideo Noda, "Biodiesel fuel production by transesterification of oils," *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92, no. 5 (2001): 405-416.

<sup>2</sup> M.J. Nye et al., "Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests," *Journal of the American Oil Chemists' Society* 60, no. 8 (1983): 1598-1601.

<sup>3</sup> N. Brun et al., "Enzyme-Based Hybrid Macroporous Foams as Highly Efficient Biocatalysts Obtained through Integrative Chemistry," *Chemistry of Materials* 22, no. 16 (2010): 4555-4562.

<b>1. Immobilisation covalente d'enzymes pour la biocatalyse hétérogène .....</b>	<b>113</b>
1.1. Principe général et enjeux .....	113
1.1.1. Les enzymes, catalyseurs du monde vivant : cas des lipases .....	113
1.1.2. Immobilisation ou encapsulation des lipases .....	117
1.2. Systèmes étudiés et mode opératoire .....	119
1.2.1. Fonctionnalisation des monolithes poreux : gGlymo-Si(HIPE) .....	119
1.2.2. Immobilisation covalente des enzymes .....	120
1.3. Caractérisations multi-échelles .....	121
1.3.1. Echelle macroscopique .....	121
1.3.2. Echelles méso- et microscopiques .....	123
1.3.2.1. Influence sur la porosité .....	123
1.3.2.2. Groupes fonctionnels et chimie de surface .....	125
1.3.2.3. Immobilisation covalente des enzymes .....	129
1.4. Propriétés catalytiques .....	133
1.4.1. Protocoles expérimentaux .....	133
1.4.2. Estérification d'un acide gras insaturé .....	134
1.4.3. Hydrolyse d'un triglycéride .....	137
1.4.4. Transestérification d'un triglycéride .....	139
1.5. Conclusion intermédiaire .....	141
<b>2. Vers une catalyse enzymatique hétérogène en flux continu .....</b>	<b>142</b>
2.1. Mode opératoire et systèmes étudiés .....	142
2.1.1. Préparation des monolithes hybrides poreux : gGlymo-Si(HIPE) .....	142
2.1.2. Immobilisation covalente des enzymes .....	143
2.1.2.1. Immobilisation de la lipase <i>Candida rugosa</i> .....	144
2.1.2.2. Immobilisation de la lipase <i>Thermomyces lanuginosus</i> .....	144
2.2. Caractérisations multi-échelles « post-catalyses » .....	145
2.2.1. Echelle macroscopique .....	145
2.2.2. Echelles méso- et microscopiques .....	146
2.2.2.1. Conservation du caractère méso- et microporeux .....	146
2.2.2.2. Fonctionnalisation et immobilisation des enzymes .....	148
2.3. Propriétés catalytiques .....	151
2.3.1. Estérification d'un acide gras insaturé .....	151
2.3.2. Transestérification d'une huile brute végétale .....	153
2.4. Conclusion intermédiaire .....	154
<b>3. Conclusion et perspectives .....</b>	<b>155</b>

## 1. Immobilisation covalente d'enzymes pour la biocatalyse hétérogène

### 1.1. Principe général et enjeux

#### 1.1.1. Les enzymes, catalyseurs du monde vivant : cas des lipases

Les innombrables réactions chimiques différentes se produisant au sein des organismes vivants sont presque toutes dépendantes de biocatalyseurs remarquables, les enzymes<sup>4</sup>. Les vitesses des réactions catalysées par celles-ci sont multipliées par des facteurs compris entre  $10^6$  et  $10^{12}$  par rapport aux réactions correspondantes sans catalyseur, et de plusieurs ordres de grandeurs supérieures à celles obtenues pour les meilleurs catalyseurs chimiques. En outre, ces biocatalyseurs fonctionnent dans des conditions douces en termes de température ( $< 100^\circ\text{C}$ ), pression ( $1\text{ atm}$ ) et pH (*souvent proche de la neutralité*). De plus, les enzymes présentent une plus grande spécificité vis-à-vis de leurs substrats et produits, et ne donnent ainsi que très rarement des produits secondaires indésirables. Pour rappel, la catalyse est un processus qui augmente la vitesse à laquelle une réaction parvient à l'équilibre thermodynamique, en stabilisant l'état de transition et en abaissant, dès lors, la barrière énergétique à franchir (*i.e.*, *l'énergie d'activation*). Or, ce processus n'est pas l'apanage des enzymes, et les mécanismes catalytiques mis en jeu sont *stricto sensu* identiques pour les catalyseurs chimiques conventionnels et les catalyseurs du monde vivant<sup>4</sup>. Cependant, ces derniers sont le fruit de plusieurs millions d'années d'évolution, au cours desquelles le temps a permis une optimisation progressive des performances. Ainsi, une spécificité de liaison au substrat, associée à une configuration optimale des groupements catalytiques au sein d'un site actif, explique pourquoi les enzymes, aux propriétés si remarquables, intéressent depuis des décennies, non seulement l'industrie agroalimentaire, papetière ou textile, mais également la communauté scientifique, notamment dans le secteur énergétique. En effet, le développement de biosystèmes originaux de stockage et de conversion de l'énergie (*cf. Chapitre 5*), mais également l'émergence des nouveaux carburants « verts » issus de la biomasse, a récemment offert de nouvelles perspectives d'applications pour les catalyseurs du monde vivant.

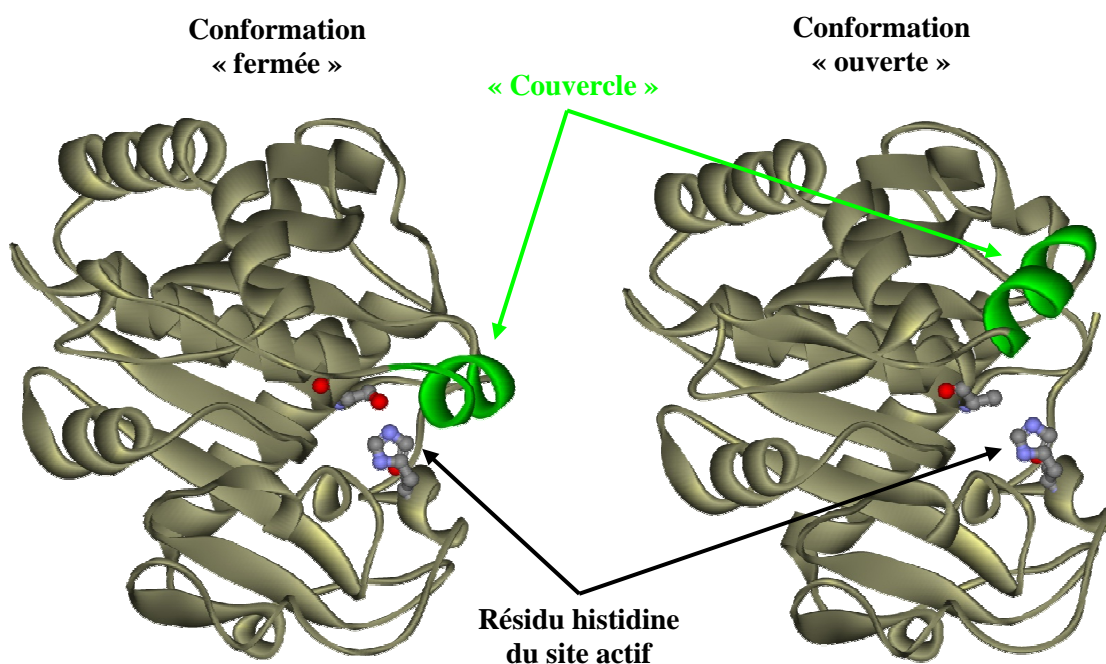
Dans ce contexte, les lipases, ou triacylglycérol acyl-hydrolases, occupent une place prédominante<sup>5</sup>. Ces enzymes, dont la fonction biologique première est d'assurer le catabolisme des triacylglycérols, également appelés triglycérides (*~ 90% des lipides alimentaires*), en acides gras et en glycérol, présentent la particularité de reconnaître une large

---

<sup>4</sup> Donald Voet, Judith G. Voet, et Guy Rousseau, *Biochimie* (De Boeck Université, 2005).

<sup>5</sup> R.D. Schmid et R. Verger, "Lipases: Interfacial enzymes with attractive applications," *Angewandte Chemie - International Edition* 37, no. 12 (1998): 1609-1633.

gamme de substrats distincts. En outre, les lipases peuvent être extraites de différentes souches, animales, végétales ou microbiennes (*i.e.*, issues de levures, bactéries ou champignons filamenteux), augmentant ainsi considérablement les potentialités de substrats et de réactions<sup>6,7</sup>. Néanmoins, en dépit d'une certaine hétérogénéité des séquences peptidiques recensées, les lipases, au sens strict, présentent une structure tridimensionnelle commune, caractérisée par un repliement dit  $\alpha/\beta$  (*alternance d'hélices  $\alpha$  et de feuillettes  $\beta$* )<sup>8</sup>, une triade catalytique Sérine-Aspartate/Glutamate-Histidine typique, et la présence d'une hélice  $\alpha$  mobile, appelée « couvercle » ou « volet », pouvant recouvrir le site actif (*Figure 1.1.1*).



**Figure 1.1.1.** Représentations de la structure de la lipase extraite de *Thermomyces lanuginosus* en conformations « fermée » (pdb-1dt3) et « ouverte » (pdb-1gt6). Le « couvercle » est une hélice  $\alpha$  mobile, indiquée en vert sur le schéma.

En effet, dans un milieu aqueux homogène (*les lipases sont hydrosolubles*), le site actif est préférentiellement isolé par une boucle polypeptidique amphiphile hélicoïdale. L'enzyme est alors en conformation dite « fermée », ou plus précisément, dans un état d'équilibre déplacé vers la conformation « fermée ». Cependant, en présence d'une interface hydrophobe<sup>9</sup>, induite

<sup>6</sup> Karl-Erich Jaeger et Manfred T. Reetz, "Microbial lipases form versatile tools for biotechnology," *Trends in Biotechnology* 16, no. 9 (Septembre 1, 1998): 396-403.

<sup>7</sup> Karl-Erich Jaeger et Thorsten Eggert, "Lipases for biotechnology," *Current Opinion in Biotechnology* 13, no. 4 (Août 1, 2002): 390-397.

<sup>8</sup> D.L. Ollis et al., "The  $\alpha/\beta$  hydrolase fold," *Protein Engineering* 5, no. 3 (1992): 197-211.

<sup>9</sup> P. Reis et al., "Lipases at interfaces: A review," *Advances in Colloid and Interface Science* 147-148 (Mars): 237-250.

par une goutte d'huile (*la phase huile pouvant être le substrat triglycéride*)<sup>10</sup>, un solvant organique, un support solide<sup>11</sup>, ou une protéine appropriée<sup>12</sup>, l'ouverture du « couvercle » est favorisée. Ainsi, en conformation dite « ouverte » ou « active » (*ou plus précisément, dans un état d'équilibre déplacé vers la conformation « ouverte » ; Figure 1.1.1.*), la face hydrophobe de la boucle polypeptidique, initialement orientée vers l'intérieur du site actif, interagit préférentiellement avec l'interface et expose, dès lors, les groupements catalytiques de l'enzyme au milieu réactionnel. Ce mécanisme complexe, nommé « activation interfaciale », a été très largement étudié<sup>13</sup>, et constitue la première étape du processus biocatalytique global.

Le site actif des lipases contient donc une triade catalytique composée d'un résidu sérine nucléophile (*Ser*), activé par une liaison hydrogène avec un résidu histidine (*His*), lui-même activé *via* une liaison hydrogène avec un résidu acide carboxylique, aspartate ou glutamate (*Asp* ou *Glu*)<sup>14,15</sup>. Le mécanisme catalytique de la réaction d'hydrolyse d'un ester ou d'un triester par les lipases peut se décomposer en six étapes<sup>4,16</sup> (*Figure 1.1.2.*). Dans un premier temps, le substrat se lie au site actif *via* les résidus histidine et sérine pour former un complexe de Michaelis non-covalent (*étape 1*). La sérine nucléophile attaque alors le groupement carbonyle de l'ester, pour former un intermédiaire tétraédrique covalent (*étape 2*). Le noyau imidazole de l'histidine capte le proton libéré, formant ainsi un ion imidazolium. Cette étape est facilitée par l'effet de polarisation de l'ion carboxylate non-solvaté du résidu aspartate ou glutamate de la triade catalytique (*non-représenté dans la Figure 1.1.2.*), lié par liaison hydrogène au résidu histidine. En outre, la déformation conformationnelle induite par l'intermédiaire tétraédrique, entraîne l'oxygène du groupe carbonyle du substrat plus profondément à l'intérieur du site actif. Il s'installe alors dans un site jusqu'alors inoccupé, appelé le trou de l'oxyanion, au sein duquel il va former des liaisons hydrogène avec des résidus amides ou hydroxyles de l'enzyme. L'intermédiaire tétraédrique se décompose ensuite, pour donner un intermédiaire acyl-enzyme et libérer le produit alcool (*étape 3*). Le

---

<sup>10</sup> N. Miled et al., "Interfacial catalysis by lipases," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 11, no. 4-6 (Janvier 22, 2001): 165-171.

<sup>11</sup> M.T. Reetz, A. Zonta, et J. Simpelkamp, "Efficient immobilization of lipases by entrapment in hydrophobic sol-gel materials," *Biotechnology and Bioengineering* 49, no. 5 (1996): 527-534.

<sup>12</sup> José M. Palomo et al., "Solid-Phase Handling of Hydrophobins: Immobilized Hydrophobins as a New Tool To Study Lipases," *Biomacromolecules* 4, no. 2 (Mars 1, 2003): 204-210.

<sup>13</sup> A. M. Brzozowski et al., "A model for interfacial activation in lipases from the structure of a fungal lipase-inhibitor complex," *Nature* 351, no. 6326 (6, 1991): 491-494.

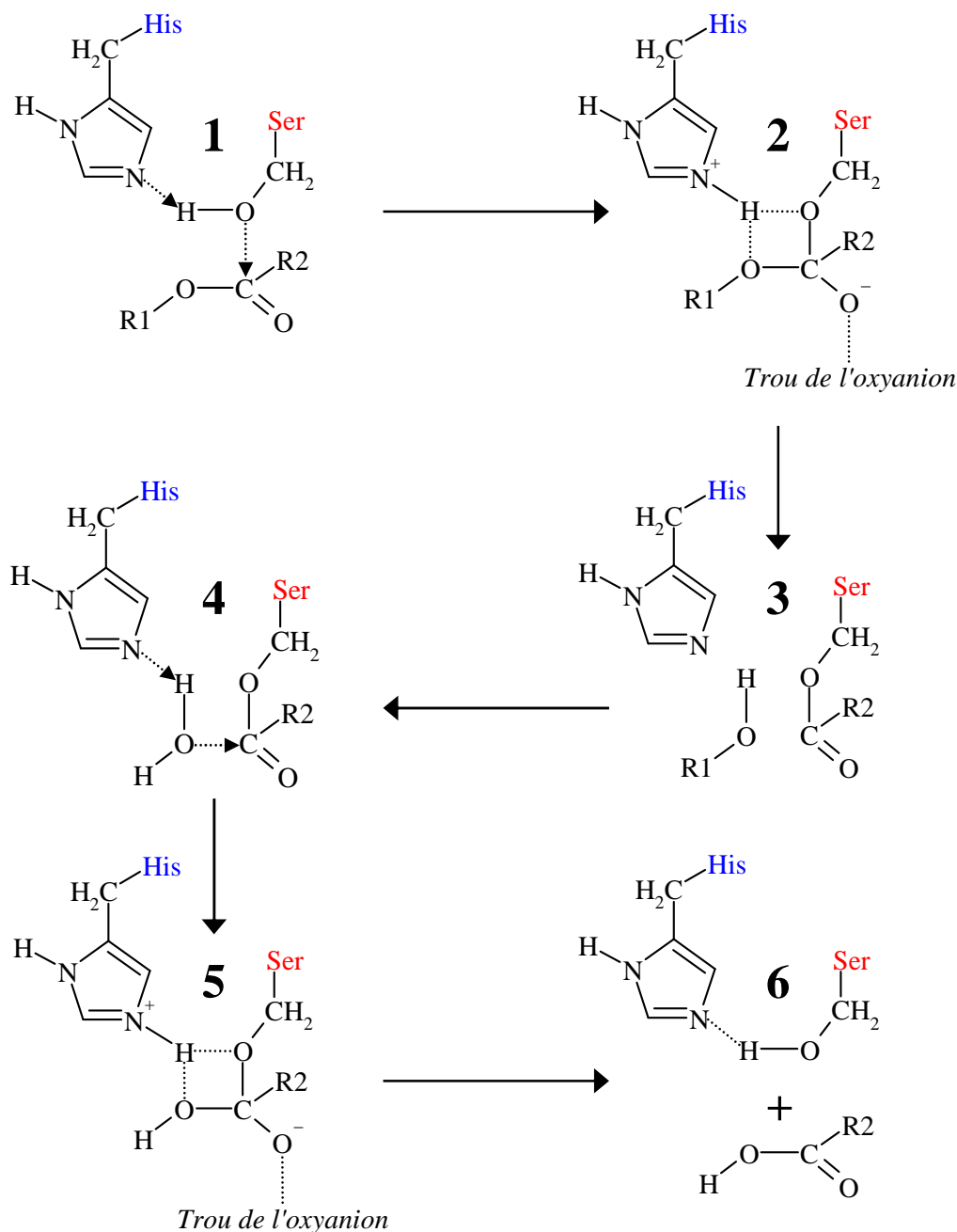
<sup>14</sup> Leo Brady et al., "A serine protease triad forms the catalytic centre of a triacylglycerol lipase," *Nature* 343, no. 6260 (Février 22, 1990): 767-770.

<sup>15</sup> F. K. Winkler, A. D'Arcy, et W. Hunziker, "Structure of human pancreatic lipase," *Nature* 343, no. 6260 (Février 22, 1990): 771-774.

<sup>16</sup> H.D. Beer et al., "Analysis of the catalytic mechanism of a fungal lipase using computer-aided design and structural mutants," *Protein Engineering* 9, no. 6 (1996): 507-517.



groupement alcool partant est alors remplacé par une molécule d'eau du milieu (*étape 4*). L'intermédiaire acyl-enzyme est ensuite rapidement désacylé *via* un intermédiaire tétraédrique covalent (*étape 5*), puis le produit carboxylate résultant est libéré (*étape 6*). La lipase est alors régénérée sous sa forme active.



**Figure 1.1.2.** Représentation schématique du mécanisme catalytique de la réaction d'hydrolyse d'un ester catalysée par une lipase. His et Ser désignent respectivement les résidus histidine et sérine du site actif de l'enzyme. (1) Complexe de Michaelis non-covalent ; (2) Attaque nucléophile par la sérine du site actif et formation de l'intermédiaire tétraédrique ; (3) Décomposition de l'intermédiaire tétraédrique pour donner un intermédiaire acyl-enzyme et libération du produit alcool ; (4) Remplacement et attaque nucléophile par une molécule d'eau ; (5) Formation d'un deuxième intermédiaire tétraédrique ; et (6) Libération de l'acide gras et régénération de l'enzyme sous sa forme active. Adapté de D. Voet et al. *Biochimie* (De Boeck Université), **2005**, 521-523.

Au-delà des réactions d'hydrolyse d'esters d'acides gras ou de triesters, réalisées en milieu aqueux, les lipases sont capables de catalyser des réactions inverses, telles que l'alcoolyse des triglycérides (*aussi appelée transestérification*) ou l'estérification d'acides gras, selon un mécanisme réactionnel similaire (*Figure 1.1.2. ; l'ester de l'étape (1) est alors remplacé respectivement par un triester ou un acide gras, et la molécule d'eau de l'étape (3) par un alcool*). Le développement de ces réactions enzymatiques originales constitue un véritable défi dans le secteur énergétique, notamment pour l'obtention de « biodiesels ». Ces carburants alternatifs sont produits par la réaction de transestérification d'un triglycéride (*issu d'une huile végétale ou de graisses animales*) en esters d'acide gras, en présence de méthanol ou d'éthanol. Néanmoins, en raison de restrictions cinétiques et thermodynamiques évidentes, la biocatalyse des réactions d'estérification ou de transestérification par des lipases doit être réalisée dans un solvant organique<sup>17,18</sup>. La faisabilité de tels systèmes catalytiques a été mise en évidence par A. Klivanov et al.<sup>17</sup> en 1985. En outre, une amélioration de la stabilité des enzymes<sup>18</sup>, associée à une solubilisation et une séparation plus aisées d'une large gamme de réactifs et produits organiques, a ouvert de nombreuses perspectives technologiques et industrielles pour la biocatalyse<sup>19</sup>. Cependant, l'activité enzymatique dans les solvants organiques est souvent très faible, et une insolubilité avérée peut exalter le phénomène néfaste d'agrégation des particules biologiques. De plus, les enzymes sont des macromolécules relativement coûteuses. Or, la séparation et la réutilisation des biocatalyseurs en suspension dans un solvant restent très délicates. Par conséquent, un transfert technologique vers l'industrie nécessite une amélioration conjointe de leur activité, de leur stabilité et de leur recyclabilité. Dans ce contexte, l'immobilisation ou l'encapsulation d'enzymes au sein de supports poreux constitue une alternative séduisante, largement exploitée au cours de ces dernières décennies<sup>11,20</sup>.

### 1.1.2. Immobilisation ou encapsulation des lipases

A l'instar des complexes photoluminescents ou des phases liquides ioniques supportés, introduits dans le chapitre précédent, différentes stratégies permettent l'immobilisation

---

<sup>17</sup> A Zaks et A M Klivanov, "Enzyme-catalyzed processes in organic solvents," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 82, no. 10 (Mai 1, 1985): 3192 -3196.

<sup>18</sup> Alexander M. Klivanov, "Improving enzymes by using them in organic solvents," *Nature* 409, no. 6817 (Janvier 11, 2001): 241-246.

<sup>19</sup> Roberto Fernandez-Lafuente, "Lipase from *Thermomyces lanuginosus*: Uses and prospects as an industrial biocatalyst," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 62, no. 3-4 (Mars 2010): 197-212.

<sup>20</sup> Cesar Mateo et al., "Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques," *Enzyme and Microbial Technology* 40, no. 6 (Mai 2, 2007): 1451-1463.

d'enzymes au sein de matériaux pulvérulents ou poreux<sup>20</sup>. Au-delà des caractéristiques morphologiques du support (*surface spécifique accessible, taille des pores, etc.*), déterminantes pour optimiser les propriétés de transport des enzymes et du substrat<sup>21</sup>, souvent volumineux, la nature de la surface et/ou des fonctions ancrées<sup>22</sup> peut également avoir une influence dramatique sur les performances biocatalytiques. Cet aspect est notamment primordial dans le cas des lipases, pour lesquelles la notion d'interface est particulièrement importante (*cf. Partie 1.1.1*). Ainsi, l'utilisation de supports hydrophobes, présentant des similitudes physico-chimiques étroites avec les substrats naturels, permet notamment de bénéficier du mécanisme d'activation interfaciale, pour accomplir simultanément la purification, l'immobilisation et « l'hyperactivation » des biocatalyseurs<sup>23,24</sup>. Ce processus est alors appelé « adsorption interfaciale »<sup>12,23</sup>. D'autre part, une augmentation de l'activité enzymatique a été enregistrée par l'encapsulation de différentes lipases au sein de matrices hydrophobes, élaborées par la voie sol-gel à pH neutre<sup>11,25</sup>. Outre l'adsorption physique interfaciale, les enzymes sont alors « piégées » par des interactions ioniques et des ponts hydrogène avec le squelette silicique<sup>25</sup>. Néanmoins, la proximité entre la surface du support hydrophobe et le site actif du biocatalyseur peut générer des encombrements stériques, et induire ainsi une baisse de l'activité, notamment pour des substrats volumineux, tels que des triglycérides. De plus, une utilisation prolongée peut induire un lessivage progressif des enzymes, et par conséquent, une dégradation des performances catalytiques. Dans ce contexte, une autre stratégie prometteuse concerne l'immobilisation covalente des biocatalyseurs, principalement *via* des fonctions glutaraldéhydes<sup>26</sup> ou époxydes<sup>27</sup>, sur des matériaux généralement hydrophobes. Le mécanisme peut alors se décomposer en deux étapes successives : l'adsorption physique rapide à la surface du support, puis la réaction covalente

---

<sup>21</sup> J.A. Bosley et J.C. Clayton, "Blueprint for a lipase support: Use of hydrophobic controlled-pore glasses as model systems," *Biotechnology and Bioengineering* 43, no. 10 (1994): 934-938.

<sup>22</sup> Andrea Salis et al., "Role of the support surface on the loading and the activity of Pseudomonas fluorescens lipase used for biodiesel synthesis," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 57, no. 1-4 (2009): 262-269.

<sup>23</sup> José M. Palomo et al., "Interfacial adsorption of lipases on very hydrophobic support (octadecyl-Sepabeads): immobilization, hyperactivation and stabilization of the open form of lipases," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 19-20 (Décembre 2, 2002): 279-286.

<sup>24</sup> Pilar Sabuquillo et al., "Interfacial affinity chromatography of lipases: separation of different fractions by selective adsorption on supports activated with hydrophobic groups," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Protein Structure and Molecular Enzymology* 1388, no. 2 (Novembre 10, 1998): 337-348.

<sup>25</sup> M.T. Reetz, "Entrapment of biocatalysts in hydrophobic sol-gel materials for use in organic chemistry," *Advanced Materials* 9, no. 12 (1997): 943-954.

<sup>26</sup> Lorena Betancor et al., "Different mechanisms of protein immobilization on glutaraldehyde activated supports: Effect of support activation and immobilization conditions," *Enzyme and Microbial Technology* 39, no. 4 (Août 2, 2006): 877-882.

<sup>27</sup> Cesar Mateo et al., "Increase in conformational stability of enzymes immobilized on epoxy-activated supports by favoring additional multipoint covalent attachment," *Enzyme and Microbial Technology* 26, no. 7 (Avril 2000): 509-515.

entre le groupe fonctionnel ancré et les résidus nucléophiles à la surface des biomolécules<sup>28</sup>. Néanmoins, la forte affinité des lipases pour les surfaces hydrophobes peut également provoquer une distorsion dramatique de la conformation macromoléculaire active, générant ainsi une désactivation d'une fraction significative des enzymes adsorbées<sup>29</sup>. En outre, A. Salis et al.<sup>22</sup> ont récemment mis en exergue l'influence positive de supports alternatifs hydrophiles/hydrophobes à base de silice sur l'activité des lipases, pour une réaction de transestérification de l'huile de tournesol. En effet, malgré une charge en biocatalyseurs amoindrie, les interactions plus faibles avec la surface du squelette silicique assurent une préservation de l'intégrité de l'état conformationnel actif<sup>22</sup>. En outre, des liaisons covalentes rigides peuvent également affecter la flexibilité des enzymes et, par voie de conséquence, altérer l'activité catalytique<sup>22</sup>.

L'immobilisation de catalyseurs du monde vivant, et plus particulièrement de lipases, au sein de supports poreux constitue donc une étape critique et complexe, au cours de laquelle de nombreux paramètres doivent être considérés. Dans ce contexte, l'utilisation de nouveaux matériaux fonctionnels représente un véritable défi. Dans cette optique, la suite de ce chapitre sera consacrée à l'encapsulation de lipases au sein de matériaux macroporeux à base de silice.

## 1.2. Systèmes étudiés et mode opératoire

### 1.2.1. Fonctionnalisation des monolithes poreux : gGlymo-Si(HIPE)

Afin de favoriser l'immobilisation covalente des enzymes à la surface du squelette silicique, un groupe époxyde est préalablement ancré par greffage post-synthèse<sup>30</sup> d'un dérivé organosilane commercial, le 3-glycidyloxypropyl-triméthoxysilane (*Figure 1.2.1. ; noté plus simplement Glymo dans la suite de ce chapitre*). Après élaboration et calcination de la silice primitive (*cf. Chapitre 2*), un monolithe d'environ 400 mg est introduit dans 100 mL d'une solution à 0,1 M en précurseurs organosilanes dans un mélange toluène/chloroforme (50/50 *en volume*). La suspension est alors placée sous vide dynamique (80-100 mbar) dans un dessiccateur jusqu'à disparition de l'effervescence. Le monolithe immergé dans la solution d'imprégnation est ensuite laissé 48 heures sous vide statique. La solution est ensuite filtrée,

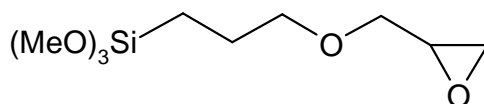
---

<sup>28</sup> C. Mateo et al., "Advances in the design of new epoxy supports for enzyme immobilization–stabilization," *Biochemical Society Transactions* 35, no. 6 (12, 2007): 1593.

<sup>29</sup> John A. Bosley et Alan D. Peilow, "Immobilization of lipases on porous polypropylene: Reduction in esterification efficiency at low loading," *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74, no. 2 (2, 1997): 107-111.

<sup>30</sup> Simona Ungureanu et al., "Syntheses and characterization of new organically grafted silica foams," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 360, no. 1-3 (Mai 5, 2010): 85-93.

puis le matériau hybride néoformé est rincé trois fois successivement dans 100 mL de chloroforme. Les monolithes sont enfin séchés sous air à température ambiante, puis dans une étuve à 80°C pendant 24 heures, afin d'évaporer les molécules de solvant résiduelles. Les matériaux hybrides macrocellulaires sont alors nommés gGlymo-Si(HIPE) (« g » pour greffage).



**Figure 1.2.1.** Précurseur organosilane commercial, 3-glycidyloxypropyl-triméthoxysilane (*Glymo*), greffé par la voie post-synthèse sur les monolithes macrocellulaires de silice.

### 1.2.2. Immobilisation covalente des enzymes

A ce stade, il est nécessaire de préciser que les lipases utilisées au cours de cette étude sont des enzymes commerciales brutes (cf. Annexe 3.1.). En outre, aucune purification n'a été effectuée avant l'étape d'immobilisation sur les supports hybrides macroporeux.

Deux lipases microbiennes commerciales différentes, extraites d'une levure, *Candida rugosa*, et d'un champignon filamenteux, *Thermomyces lanuginosus*, ont été immobilisées. L'encapsulation des enzymes est effectuée par une simple imprégnation sous vide. Typiquement, un monolithe hybride gGlymo-Si(HIPE) d'environ 300 mg est introduit dans une solution enzymatique (Tableau 1.2.1.) préalablement préparée dans de l'eau distillé (pH de 6,5). Une expérience identique a été effectuée avec un Si(HIPE) natif non-modifié. La suspension est alors placée sous vide dynamique (20 mbar) pendant 72 heures à température ambiante. La solution est ensuite filtrée, puis le biomatériau est rincé trois fois successivement dans 10 mL d'eau distillé, afin d'éliminer l'excès d'enzymes non-immobilisées. Les monolithes néoformés sont alors séchés sous air à température ambiante pendant 12 heures, puis stockés à 4°C dans un récipient hermétique. Le taux d'immobilisation est évalué par des dosages colorimétriques des protéines selon la méthode de Bradford<sup>31</sup> (cf. Annexe 3.2.), effectués sur les solutions enzymatiques avant et après imprégnation, puis sur les solutions de rinçage. Les biomatériaux macrocellulaires sont alors nommés [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE), [C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) et [C-CR-lipase]@Si(HIPE) (« CR » pour *Candida rugosa*, « TL » pour *Thermomyces lanuginosus*, et « C » pour l'anglicisme « crude », rappelant le caractère brut des enzymes utilisées).

<sup>31</sup> Marion M. Bradford, "A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding," *Analytical Biochemistry* 72, no. 1-2 (Mai 7, 1976): 248-254.

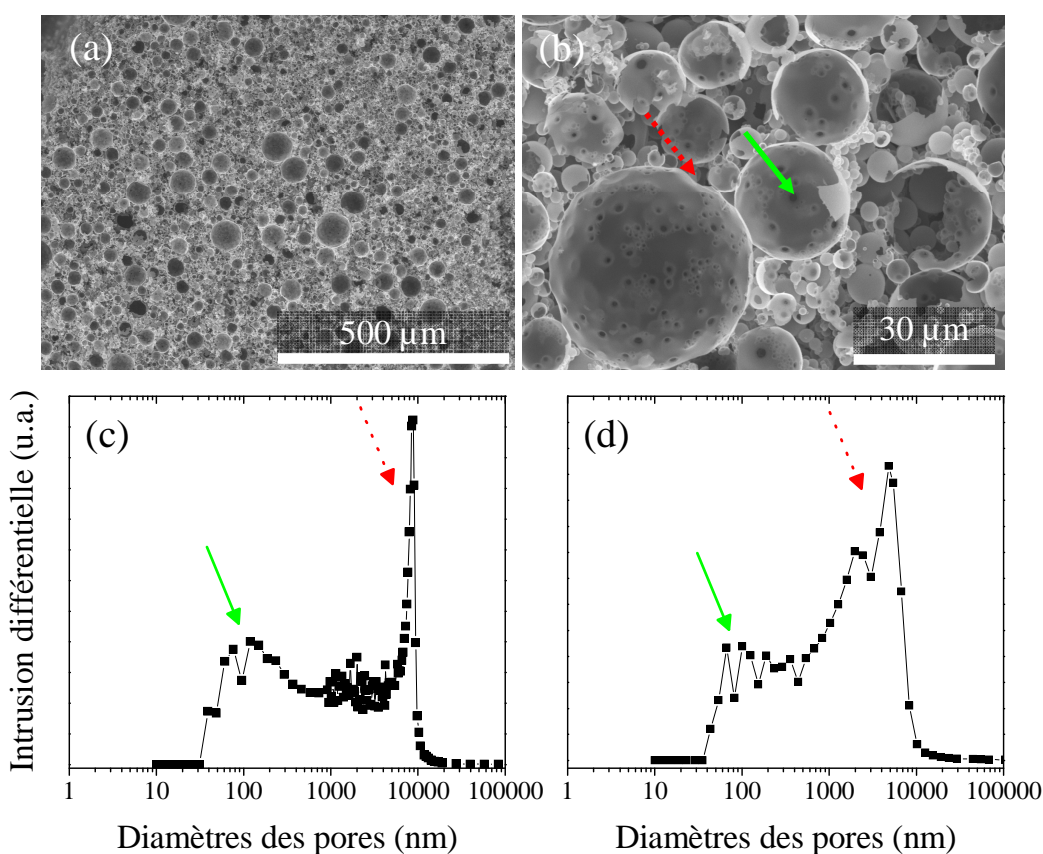
Lipase	Enzyme brute commerciale	Volume d'eau	Concentration enzymatique <sup>c</sup>
<i>Candida rugosa</i> (CR)	540 mg <sup>a</sup>	18 mL	1,0 g.L <sup>-1</sup>
<i>Thermomyces lanuginosus</i> (TL)	530 µL <sup>b</sup>	10 mL	1,3 g.L <sup>-1</sup>

**Tableau 1.2.1.** Solutions enzymatiques utilisées pour l'immobilisation des lipases. <sup>a</sup>La lipase extraite de *Candida rugosa* brute commerciale est fournie sous la forme d'une poudre très peu concentrée en enzymes (environ 3,3 % massique de protéines). <sup>b</sup>La lipase extraite de *Thermomyces lanuginosus* brute commerciale se présente sous la forme d'une solution aqueuse. <sup>c</sup>Les concentrations enzymatiques ont été évaluées par des dosages colorimétriques selon la méthode de Bradford.

### 1.3. Caractérisations multi-échelles

#### 1.3.1. Echelle macroscopique

Les caractéristiques macroporeuses des monolithes hybrides après greffage des fonctions époxydes (*Glymo*) et immobilisation covalente des enzymes ont été évaluées conjointement par microscopie électronique à balayage (*Figure 1.3.1. (a-b)*) et porosimétrie à intrusion de mercure (*Figure 1.3.1. (c-d)*).



**Figure 1.3.1.** (a-b) Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage d'un biomatériau hybride macrocellulaire [C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE). Distributions de tailles des macropores obtenues par porosimétrie à intrusion de mercure des échantillons (c) [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) et (d) [C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE). Les flèches pleines vertes représentent les jonctions internes, tandis que les flèches rouges en pointillés indiquent les jonctions externes.

Ainsi, les micrographies révèlent le maintien de la structure macroscopique de sphères vides agrégées, générée par l'empreinte des gouttes d'huile de l'émulsion directe (*cf. Chapitre 2*). En outre, la forte connectivité entre les pores, induite par les jonctions internes entre deux sphères adjacentes (*flèches pleines vertes*) et les jonctions externes associées à l'agrégation aléatoire (*flèches rouges en pointillés*), est largement perceptible. Le caractère bimodal de la macroporosité, révélé par porosimétrie à intrusion de mercure, est également préservé (*Figure 1.3.1. (c-d)*). Par ailleurs, les données de porosimétrie sont très peu influencées par le greffage post-synthèse des fonctions époxydes et l'immobilisation des enzymes (*Tableau 1.3.1.*). En effet, pour chacun des matériaux hybrides étudiés, la porosité et le volume d'intrusion sont sensiblement équivalents à ceux d'un Si(HIPE) natif non-modifié, suggérant ainsi une quantité de protéines encapsulées relativement faible. Néanmoins, la densité de squelette de l'échantillon [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) est près de deux fois supérieure à celle des autres biomatériaux hybrides, présageant d'une porosité moindre aux échelles micro- et mésoscopiques. Outre l'immobilisation covalente des lipases, la présence de nombreuses impuretés dans la poudre commerciale de l'enzyme fongique extraite de *Candida rugosa* brute peut induire une obstruction partielle des pores du squelette silicique. Ce point sera discuté ultérieurement (*Partie 1.3.2.*).

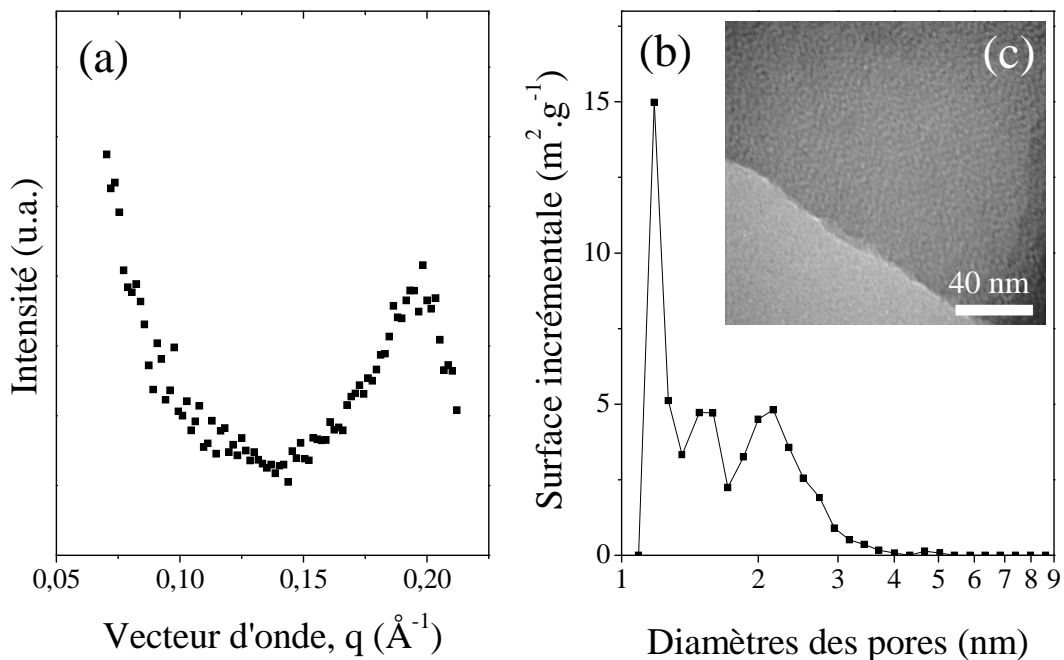
Matériaux	Porosité (%)	Volume d'intrusion (cm <sup>-3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Densité de squelette (g.cm <sup>-3</sup> )
Si(HIPE)	92	11	1,0
[C-CR-lipase] @Si(HIPE)	78	6	0,6
gGlymo-Si(HIPE)	90	12	0,8
[C-CR-lipase] @gGlymo-Si(HIPE)	94	11	1,6
[C-TL-lipase] @gGlymo-Si(HIPE)	83	8	0,6

**Tableau 1.3.1.** Données de porosimétrie à intrusion de mercure d'un Si(HIPE) non-modifié et des monolithes macroporeux hybrides.

### 1.3.2. Echelles méso- et microscopiques

#### 1.3.2.1. Influence sur la porosité

Au-delà de la macroporosité, le greffage des fonctions époxydes et l'immobilisation covalente des enzymes n'influencent pas la structure caractéristique des Si(HIPE)s à l'échelle mésoscopique. Ainsi, les profils de diffraction des rayons X aux petits angles des échantillons hybrides révèlent systématiquement une mésostructure vermiculaire, caractérisée par un paramètre de maille de l'ordre de 3,3 nm (*Figure 1.3.2. (a)* ; pic centré à  $0,19 \text{ \AA}^{-1}$ ). Cet aspect est confirmé par les micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission (*Figure 1.3.2. (c)*), dévoilant des mésopores de 2 nm de diamètre. De plus, au-delà du caractère vermiculaire de la mésoporosité, quelques zones plus ordonnées de structure hexagonale sont perceptibles, rappelant ainsi les observations effectuées dans le chapitre précédent. Par ailleurs, la distribution de tailles des pores, obtenue par la théorie de la fonctionnelle densité (*Figure 1.3.2. (b)*), corrobore les informations acquises par microscopie, soit un diamètre de mésopores de l'ordre de 2-3 nm.

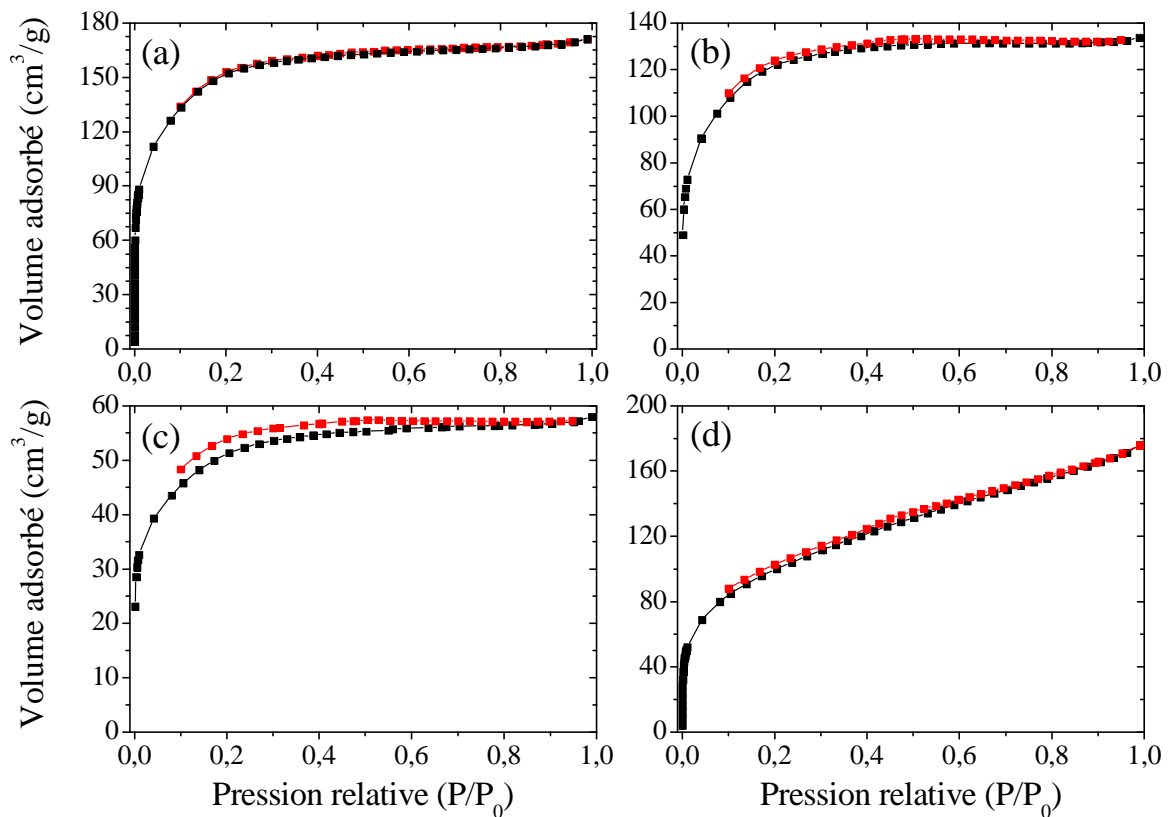


**Figure 1.3.2.** Caractéristiques mésoporeuses d'un échantillon [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE). (a) Profil de diffraction des rayons X aux petits angles. (b) Distribution de tailles des pores obtenue par la théorie de la fonctionnelle densité à partir des données de sorption d'azote. (c) Micrographie obtenue par microscopie électronique à transmission.

Les isothermes de sorption d'azote sont caractérisées par une augmentation régulière du volume adsorbé pour les pressions relatives les plus basses, associée au remplissage des



micropores, puis par une hausse plus progressive aux pressions relatives les plus élevées (Figure 1.3.3.). Néanmoins, en dépit d'une mésostructure avérée, la présence d'une hystérèse sur les isothermes d'adsorption est difficilement perceptible. Ainsi, à l'instar des observations effectuées au cours du chapitre précédent, il semblerait que la présence conjointe des fonctions époxydes greffées et des enzymes immobilisées obstrue partiellement l'accès aux mésopores du squelette silicique. Ce comportement est également confirmé par les valeurs de surfaces et de volumes spécifiques calculées à partir des données de sorption d'azote (Tableau 1.3.2.). En effet, une baisse sensible de la porosité aux échelles micro- et mésoscopiques est induite par le greffage post-synthèse des précurseurs organosilanes, puis par l'immobilisation covalente des enzymes. Néanmoins, compte tenu de l'inadéquation de taille entre les mésopores (2-3 nm) et les lipases (supérieures à 4 nm<sup>16</sup>), l'immobilisation des enzymes ne peut être effective qu'à la surface des macropores, générant ainsi une baisse de l'accessibilité des pores aux échelles micro- et mésoscopiques. Il s'agit donc ici d'une obstruction superficielle et non d'un remplissage des pores, expliquant ainsi la conservation de densités de squelette relativement faibles.



**Figure 1.3.3.** Courbes de sorption d'azote des échantillons (a) gGlymo-Si(HIPE), (b) [C-CR-lipase]@Si(HIPE), (c) [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) et (d) [C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE). ■ Courbes d'adsorption, ■ Courbes de désorption.

Par ailleurs, les observations effectuées à l'échelle macroscopique pour l'échantillon hybride [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) semblent être confirmées. En effet, ce matériau présente des surfaces et volumes micro- et mésoporeux largement inférieurs, suggérant un « engorgement » des pores exacerbé (Tableau 1.3.2.), attribué à la présence de nombreuses impuretés potentiellement adsorbées à la surface de la silice. Au-delà de la caractérisation multi-échelle de la porosité, il est nécessaire, en vue des applications en catalyse hétérogène, d'évaluer le taux de greffage des fonctions époxydes et de confirmer l'immobilisation covalente des enzymes.

Matériaux	Surface BET équivalente (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Surface mésoporeuse (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Volume poreux total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
Si(HIPE)	620	209	0,31	0,12
[C-CR-lipase]@Si(HIPE)	435	113	0,21	0,06
gGlymo-Si(HIPE)	515	156	0,26	0,09
[C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE)	182	45	0,09	0,03
[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE)	350	65	0,20	0,11

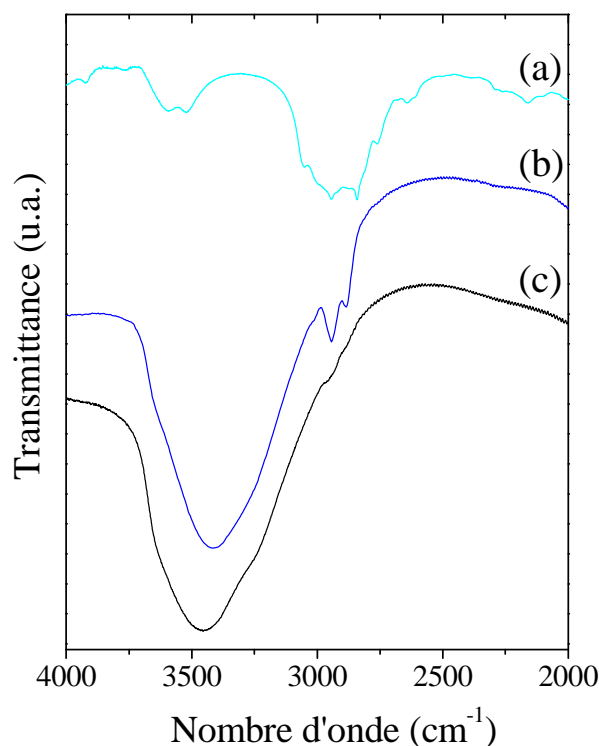
**Tableau 1.3.2.** Surfaces spécifiques calculées à partir des données de sorption d'azote d'un Si(HIPE) non-modifié et des monolithes macroporeux hybrides. <sup>a</sup>BET représentant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller. <sup>b</sup>Surface et volume mésoporeux calculés à partir de la méthode BJH, de Barret, Joyner et Halenda. <sup>c</sup>Méthode à un point permettant de déterminer le volume micro-mésoporeux total.

### 1.3.2.2. Groupes fonctionnels et chimie de surface

*A ce stade, il est nécessaire de préciser que l'ensemble des caractérisations présentées dans cette partie ont été effectuées sur les matériaux hybrides avant imprégnation par la solution enzymatique. En outre, les monolithes étudiés ont été préalablement séchés dans une étuve à 80°C, afin d'éliminer les traces de solvant.*

Afin de contrôler l'intégrité des groupes fonctionnels greffés, les matériaux hybrides ont été dans un premier temps analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF ; Figure 1.3.4.). Ainsi, outre les bandes associées au squelette silicique (cf. Chapitre 2), deux signaux centrés à 2943 et 2885 cm<sup>-1</sup>, relatifs aux modes de vibration de valence asymétrique et symétrique des groupes CH<sub>2</sub> du « pont » propyle, sont clairement identifiables. Néanmoins, les modes de vibration moins intenses liés au groupe CH<sub>2</sub> du cycle, attendus au-

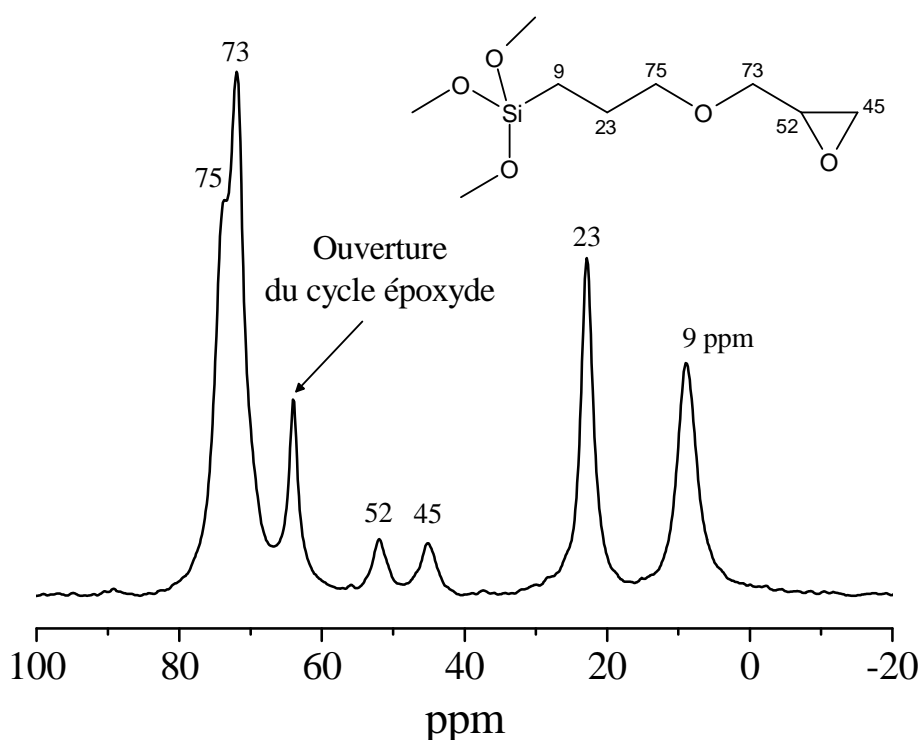
delà de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , ne sont pas perceptibles. Par ailleurs, les bandes associées aux modes de vibration et de déformation angulaire du cycle sont masquées par les signaux relatifs à la silice. Seul un léger épaulement centré à  $910\text{ cm}^{-1}$  est identifiable. Cependant, compte tenu de la pauvreté des spectres infrarouge, des caractérisations complémentaires sont nécessaires. Ainsi, une étude par résonance magnétique nucléaire (RMN) a également été menée en collaboration avec Guillaume Laurent au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Dans un premier temps, un spectre de RMN du carbone  $^{13}\text{C}$ , enregistré à l'angle magique (*Magic Angle Spinning ; MAS*) et en polarisation croisée (*Cross-Polarization ; CP*), d'un monolithe hybride gGlymo-Si(HIPE) a permis de confirmer la présence effective des groupes fonctionnels 3-glycidyoxypropyles (*Figure 1.3.5*).



**Figure 1.3.4.** Spectres infrarouge à transformée de Fourier obtenus pour le dérivé organosilane Glymo (3-glycidyoxypropyl-triméthoxysilane) (a), un monolithe macrocellulaire hybride gGlymo-Si(HIPE) (b), et la silice native non-modifiée (c).

Néanmoins, en dépit d'une identification claire des pics associés aux carbones du groupe époxyde fermé, centrés à 45 et 52 ppm, un signal situé à 64 ppm suggère fortement l'ouverture partielle des cycles. En effet, la présence résiduelle avérée de molécules d'eau physisorbées à la surface de la charpente silicique (*cf. Chapitre 2*) peut induire une ouverture de certains cycles, générée par une attaque nucléophile sur un des deux carbones du groupe époxyde. Eu égard au spectre de RMN du carbone de l'échantillon gGlymo-Si(HIPE), il

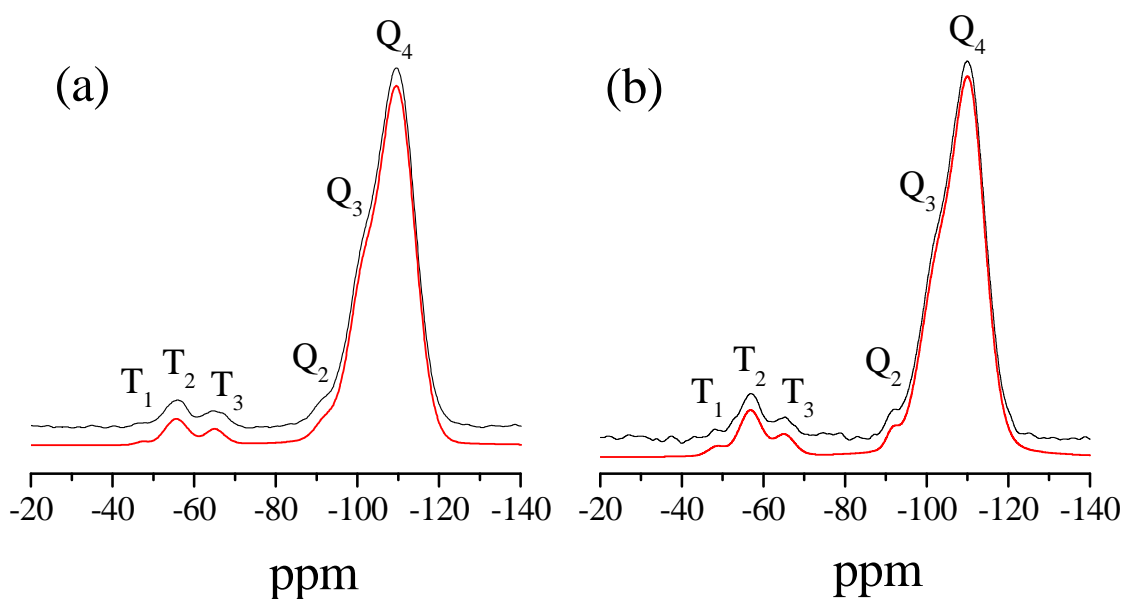
semblerait ainsi que plus de la moitié des cycles soient ouverts. En outre, l'absence de signal à 42 ppm, relatif aux carbones des groupes méthoxy  $-OMe$ , suppose une hydrolyse complète des précurseurs organosilanes, malgré l'absence de catalyseurs dans la solution d'imprégnation (*présence d'eau seulement à l'état de traces, absence d'acide chlorhydrique ou de NaF, etc.*). A l'instar des matériaux hybrides étudiés dans le chapitre précédent, et en considérant la présence de molécules d'eau physisorbées, une hydrolyse puis une condensation partielle des dérivés Glymo, localisées préférentiellement à la surface du squelette silicique, peuvent être fortement envisagées. Dès lors, les groupements de surface, tels que les fonctions silanols  $-Si-OH$ , jouent le rôle de catalyseurs.



**Figure 1.3.5.** Spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone,  $^{13}C$ , avec rotation à l'angle magique (MAS) et en polarisation croisée (CP) d'un monolithe macrocellulaire hybride gGlymo-Si(HIPE).

Dans un second temps, une étude par spectroscopie RMN du silicium  $^{29}Si$ , a permis de sonder l'environnement chimique local des atomes de Si, et d'évaluer ainsi les taux de greffage et de condensation des espèces organosilanes ancrées (Figure 1.3.6.). A ce stade, il est nécessaire de préciser que cette étude a été effectuée sur deux « lots » de matériaux gGlymo-Si(HIPE), synthétisés à deux périodes différentes espacées d'un an, à partir d'un même flacon commercial de Glymo. Pour rappel, deux groupes distincts sont identifiables (cf. Chapitre 2) : le groupe  $Q_n$ , correspondant aux espèces silanes non-modifiées du squelette silicique natif, et le groupe  $T_n$ , associé aux espèces organosilanes greffées post-synthèse,

présentant ainsi une liaison Si-C. Or, la présence avérée de ces deux espèces sur les spectres RMN du silicium des matériaux hybrides gGlymo-Si(HIPE) suggère, au-delà d'une hydrolyse complète des bras méthoxy, une condensation avancée des précurseurs organosilanes. Ainsi, le taux de condensation des espèces greffées peut être évalué *via* le rapport  $T_3/T_2$  après déconvolution des spectres par des fonctions de Voigt (Figure 1.3.6.). Ainsi, les échantillons dévoilent des rapports  $T_3/T_2$  relativement proches, respectivement de 0,40 et de 0,57 pour les *lots 1* et *2*, en parfait accord avec ceux déterminés pour les matériaux g $\beta$ -dicétone-Si(HIPE) et gmalonamide-Si(HIPE) dans le chapitre précédent, également élaborés par greffage post-synthèse. Ainsi, en dépit d'une plus grande réactivité des groupes méthoxy par rapport aux groupes éthoxy (*cf.* Chapitre 2), le taux de condensation des espèces organosilanes à la surface de la silice ne semble pas être influencé. Par conséquent, l'hypothèse d'une contrainte géométrique pour expliquer la condensation limitée des molécules greffées, formulée précédemment (*cf.* Chapitre 2), semble effectivement être plausible. Néanmoins, la plus grande réactivité des groupes méthoxy, difficilement contrôlable, engendrent d'autres problèmes, notamment de reproductibilité de l'étape de fonctionnalisation.



**Figure 1.3.6.** Spectres de résonance magnétique nucléaire du silicium,  $^{29}\text{Si}$ , enregistrés avec rotation à l'angle magique (MAS) de monolithes macrocellulaires hybrides gGlymo-Si(HIPE) du *lot 2* (a) et du *lot 1* (b). La déconvolution des spectres (*courbes rouges en bas*) a été obtenue *via* le logiciel DMFIT<sup>32</sup>.

En effet, les spectres quantitatifs de RMN du silicium révèlent deux pourcentages molaires d'espèces  $T_n$  différents, respectivement de 8,70 et 5,35 % pour les *lots 1* et *2*. En outre, ces

<sup>32</sup> Dominique Massiot et al., "Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra," *Magnetic Resonance in Chemistry* 40, no. 1 (1, 2002): 70-76.

pourcentages molaires corroborent ceux déterminés *via* les stœchiométries, évaluées en couplant analyses élémentaires et thermogravimétriques (Tableau 1.3.3.). Ainsi, il semblerait qu'un vieillissement plus délicat des espèces triméthoxysilanes, lié à une cinétique d'hydrolyse plus rapide et une auto-condensation (*condensation entre groupes méthoxy de deux molécules de Glymo différentes ou d'une même molécule*) plus probable, soit à l'origine d'une telle divergence du taux de greffage entre les *lots 1* et *2*. Par ailleurs, il est important de noter qu'une reproductibilité « capricieuse » de la fonctionnalisation, liée notamment à une plus grande sensibilité aux variations de température et du taux d'humidité, a été enregistrée avec le précurseur Glymo. Ainsi, ce comportement met en exergue l'importance d'une optimisation de l'étape de greffage et d'un contrôle plus fin des conditions expérimentales. Cependant, concernant les précurseurs triéthoxysilanes, utilisés notamment dans le chapitre précédent, le contrôle et la reproductibilité de l'étape de fonctionnalisation sont nettement plus aisés.

Monolithes hybrides gGlymo-Si(HIPE)	Pourcentage massique (%)		Stœchiométries
	C <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	
<i>Lot 1</i>	9,10	1,50	SiO <sub>1,91</sub> (C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>0,09</sub> · 0,06H <sub>2</sub> O
<i>Lot 2</i>	5,50	1,70	SiO <sub>1,95</sub> (C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>0,05</sub> · 0,06H <sub>2</sub> O

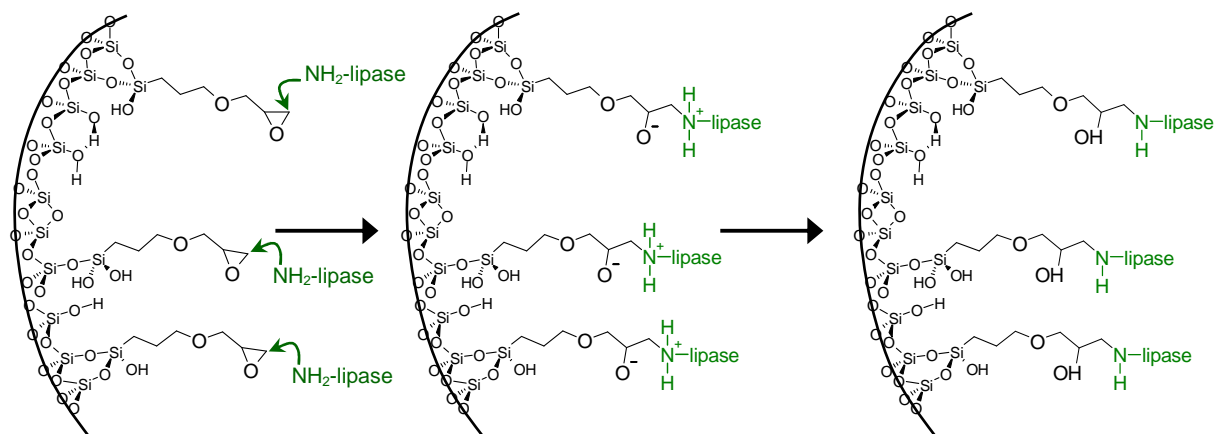
**Tableau 1.3.3.** Stœchiométries calculées à partir des données obtenues par analyses élémentaires par couplage ablation laser, torche plasma et spectrométrie de masse (ICP-MS)<sup>a</sup>. <sup>b</sup>Données obtenues par analyses thermogravimétriques sous oxygène, en considérant que la perte de masse jusqu'à 200°C correspond à l'eau physisorbée à la surface des matériaux hybrides.

Au-delà du greffage des groupes époxydes, il est désormais primordial de confirmer l'immobilisation covalente des enzymes au sein des structures hybrides macrocellulaires. Dans la suite de ce chapitre, il est nécessaire de préciser que les monolithes gGlymo-Si(HIPE) du *lot 1* ont été utilisés pour l'immobilisation des lipases *Candida rugosa*, tandis que les matériaux hybrides du *lot 2* ont servi de support pour les lipases extraites de *Thermomyces lanuginosus*.

### 1.3.2.3. Immobilisation covalente des enzymes

Les fonctions époxydes peuvent réagir avec divers groupes nucléophiles à la surface des protéines, tels que les groupes amine, hydroxyde ou thiol, pour finalement générer des liaisons extrêmement fortes associées à la formation d'amines secondaires, d'éthers ou de

thioéthers (Figure 1.3.7.)<sup>33,34</sup>. Néanmoins, la réaction intermoléculaire entre les groupes époxydes greffés et les enzymes en solution est très lente à pH neutre (ou proche de 7), conduisant ainsi à une interaction relativement « flexible »<sup>27</sup>. Ce comportement permet donc d'atteindre un compromis intéressant entre stabilité et mobilité de la macromolécule immobilisée<sup>22</sup>. Néanmoins, compte tenu de la quantité très faible d'enzymes immobilisées, la formation d'amines secondaires ou autres liaisons avec les groupes époxydes ancrés est difficile à mettre en évidence par spectroscopie infrarouge. En effet, aucun changement notable n'a pu être détecté entre les spectres IRTF des matériaux hybrides avant et après imprégnation par la solution enzymatique (*non-montré ici*). Ainsi, une étude par RMN CP MAS du carbone <sup>13</sup>C, a été réalisée pour un échantillon [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) (Figure 1.3.8.).



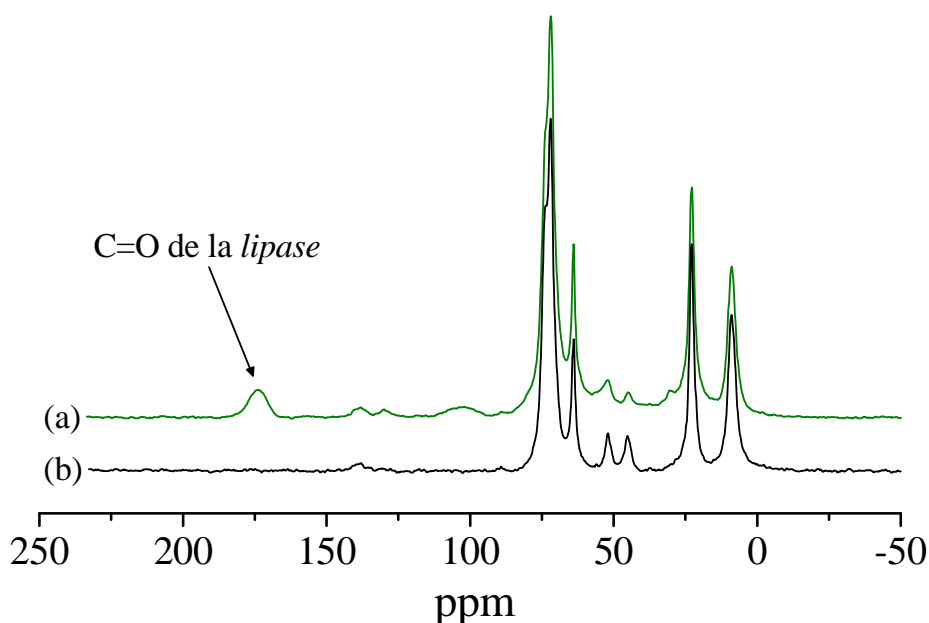
**Figure 1.3.7.** Représentation schématique de l'immobilisation covalente attendue des enzymes à la surface d'un matériau hybride macrocellulaire gGlymo-Si(HIPE), *via* les groupes époxydes greffés sur le squelette silicique et les fonctions amines de l'enzyme en solution.

Outre la présence d'un signal centré à 174 ppm, probablement associé aux groupes carbonyles des enzymes, un élargissement des pics relatifs au Glymo suggère une augmentation de la distribution de l'environnement ou de la rigidité des groupes fonctionnels ancrés. Un tel comportement peut ainsi être associé à l'immobilisation des enzymes. A ce stade, il est important de préciser que les spectres RMN CP MAS <sup>13</sup>C des échantillons gGlymo-Si(HIPE) avant et après immobilisation des lipases, ont été normalisés par le signal

<sup>33</sup> Cesar Mateo et al., "Multifunctional Epoxy Supports: A New Tool To Improve the Covalent Immobilization of Proteins. The Promotion of Physical Adsorptions of Proteins on the Supports before Their Covalent Linkage," *Biomacromolecules* 1, no. 4 (Décembre 1, 2000): 739-745.

<sup>34</sup> Cesar Mateo et al., "Immobilization of enzymes on heterofunctional epoxy supports," *Nat. Protocols* 2, no. 5 (Mai 2007): 1022-1033.

potentiellement le moins affecté par l'ouverture du cycle et la formation d'une liaison (*i.e.*, le pic à 9 ppm associé au carbone du « pont » propyle le plus proche de l'atome de silicium). Ainsi, les pics correspondant aux carbones du cycle époxyde, centrés à 45 et 52 ppm, sont sensiblement moins intenses pour l'échantillon [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE), supposant dès lors une ouverture exacerbée des hétérocycles. Néanmoins, l'imprégnation étant réalisée en milieu aqueux, l'ouverture des époxydes peut être générée conjointement par une addition nucléophile des molécules d'eau et des groupes fonctionnels amine, hydroxyde ou thiol à la surface des enzymes<sup>35</sup>. Il est ainsi difficile d'affirmer avec certitude la formation de liaisons covalentes entre le squelette macroporeux hybride et les lipases.



**Figure 1.3.8.** Spectres de résonance magnétique nucléaire du carbone,  $^{13}\text{C}$ , avec rotation à l'angle magique (MAS) et en polarisation croisée (CP) d'un biomatériau macroporeux [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) (a) et d'un monolithe hybride gGlymo-Si(HIPE) (b). L'intensité des spectres a été normalisée par le signal à 9 ppm, relatif aux carbones du « pont » propyle des fonctions Glymo les moins influencés par l'immobilisation covalente attendue des enzymes.

D'autre part, les stœchiométries des biomatériaux hybrides, calculées à partir des analyses thermogravimétriques et des dosages colorimétriques des solutions enzymatiques, sont reportées *Tableau 1.3.4*. Ainsi, il apparaît clairement qu'en dépit d'un taux de greffage des fonctions époxydes supérieur, l'immobilisation des lipases extraites de *Candida rugosa* est moins aisée. En effet, moins de 10 % des enzymes initialement en solution sont effectivement immobilisées au sein de la matrice hybride, générant ainsi une charge enzymatique de l'ordre de 0,3 % massique au sein du biomatériau final. L'utilisation d'une

<sup>35</sup> Jeffrey B. Wheatley et Donald E. Schmidt Jr., "Salt-induced immobilization of affinity ligands onto epoxide-activated supports," *Journal of Chromatography A* 849, no. 1 (Juillet 16, 1999): 1-12.



poudre brute et la présence supposée de nombreuses impuretés (*seulement 3,3 % massique de protéines effectivement dans la poudre*) représentent autant d'obstacles à l'immobilisation des lipases. En outre, l'obstruction exacerbée des pores, révélée conjointement par porosimétrie à intrusion de mercure et sorption d'azote pour l'échantillon [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) (*cf. Parties 1.3.1. et 1.3.2.1.*), confirme l'adsorption des impuretés sur le squelette silicique. De plus, la spectroscopie RMN du carbone n'a révélé que très peu de signaux associés aux enzymes extraites de *Candida rugosa*. A ce stade, il serait également intéressant de réaliser une étude RMN  $^{13}\text{C}$  pour un échantillon [C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE). En effet, plus de 75 % des lipases *Thermomyces lanuginosus* en solution ont été finalement immobilisées au sein du monolithe, conduisant à une charge enzymatique de près de 3 % massique. Pour comparaison, l'immobilisation covalente de lipases extraites de *Candida antarctica* par simple imprégnation au sein d'un poly(HIPE) organique macroporeux, conduit à une charge enzymatique maximale de 0,8 % massique<sup>36</sup>. Par ailleurs, eu égard aux densités de surface des groupes époxydes et des enzymes (*Tableau 1.3.4.*), un large excès des fonctions Glymo ancrées par rapport aux lipases encapsulées offre le potentiel d'une immobilisation covalente « multipoints »<sup>27</sup>. Néanmoins, l'ouverture des cycles époxydes du support hybride implique principalement les groupes amines primaires des enzymes. Or, les lipases extraites de *Thermomyces lanuginosus* ne présentent, par exemple, que sept résidus lysine (*Lys*)<sup>19</sup> susceptibles de réagir avec les fonctions Glymo. De plus, des contraintes géométriques, associées à un rayon de courbure moyen relativement élevé des macropores du support silicique, représentent un obstacle majeur supplémentaire à une immobilisation covalente « multipoints », et suggèrent ainsi une interaction « flexible » des enzymes avec la surface.

Stœchiométries	Densités de surface ( $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}$ )	
	Groupes époxydes ( <i>Glymo</i> ) <sup>a</sup>	Enzymes <sup>b</sup>
[C-CR-lipase] <sub>3,10<sup>-6</sup></sub> @SiO <sub>1,91</sub> (C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>0,09</sub> · 0,09H <sub>2</sub> O	$6 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$
[C-TL-lipase] <sub>8,10<sup>-5</sup></sub> @SiO <sub>1,95</sub> (C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>0,05</sub> · 0,10H <sub>2</sub> O	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$

**Tableau 1.3.4.** Stœchiométries calculées à partir des données obtenues par dosage Bradford des solutions protéiques d'imprégnation des monolithes et analyses thermogravimétriques. <sup>a</sup>Densités de surface des groupes époxydes évaluées en considérant la surface spécifique des pores de diamètre supérieur à 1,7 nm (*surface méso- et macroporeuse*). <sup>b</sup>Densités de surface des enzymes évaluées en considérant la surface spécifique des pores de diamètre supérieur à 10 nm (*surface macroporeuse uniquement, soit près de  $60 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  pour un Si(HIPE)*).

<sup>36</sup> S.J. Pierre et al., "Covalent Enzyme Immobilization onto Photopolymerized Highly Porous Monoliths," *Advanced Materials* 18, no. 14 (7, 2006): 1822-1826.

Dès lors, afin de contrôler l'efficacité des matériaux hybrides macrocellulaires pour l'encapsulation d'entités biologiques actives, des tests de catalyse hétérogène ont été réalisés. La suite de chapitre sera donc consacrée à l'étude des propriétés catalytiques, pour des réactions d'estérification, d'hydrolyse et de transestérification.

## 1.4. Propriétés catalytiques

### 1.4.1. Protocoles expérimentaux

Les tests de catalyse ont systématiquement été effectués dans des flacons en verre fermés de 20 mL, plongés dans un bain d'huile à 37°C. Afin d'éviter une altération des monolithes immergés, une agitation magnétique modérée est précautionneusement appliquée. Les taux de conversion ont été déterminés par chromatographie en phase liquide à haute performance (*Annexe 3.3.*). Entre chaque cycle catalytique de 24 heures, les matériaux hybrides sont rincés trois fois à l'heptane (*ou à l'heptane saturé en eau, pour l'hydrolyse*), puis stockés à 4°C dans un récipient hermétique, jusqu'au prochain cycle. Les réactions de catalyse hétérogène ont été en partie réalisées par Annick Babeau et Victor Oestreicher (*stagiaire Master*), au Centre de Recherche Paul Pascal.

Pour la réaction d'estérification (*Figure 1.4.1.*), le milieu réactionnel est composé de 2 mL d'heptane, de butanol (2 mmol), d'acide oléique (1 mmol) et d'un monolithe hybride macrocellulaire [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) ou [C-CR-lipase]@Si(HIPE) (250 mg). Un test de catalyse homogène a également été effectué dans les mêmes conditions, en substituant l'échantillon monolithique d'enzymes supportées directement par la quantité équivalente de lipases *Candida rugosa* brutes en poudre (17,5 mg). Les biomolécules étant insolubles dans l'heptane, le milieu réactionnel a alors été vigoureusement agité.

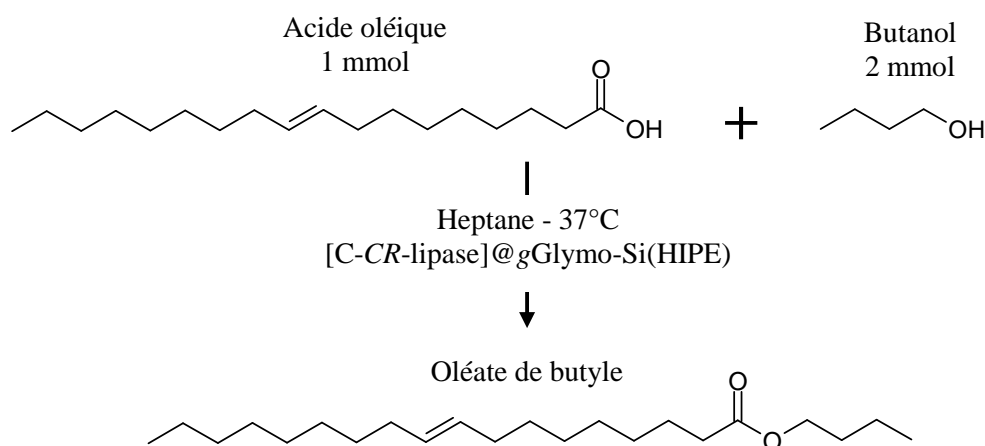
La réaction d'hydrolyse (*Figure 1.4.4.*) est effectuée dans 15 mL d'une solution d'heptane saturée en eau (0,6 % massique en eau). Le trilinoléate de glycéride (0,01 mmol), puis un monolithe de l'échantillon [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) (200 mg) sont ensuite ajoutés.

Pour la réaction de transestérification (*Figure 1.4.6.*), le test catalytique est réalisé dans 4 mL d'heptane, en présence de trilinoléate de glycéride (0,01 mmol), d'éthanol (0,5 mmol) et d'un biomatériau macroporeux [C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) (400 mg).

*A ce stade, il est nécessaire de préciser que les activités enzymatiques données dans la suite de cette partie correspondent au nombre de micromoles de produit transformé en une minute, par milligramme d'enzyme.*

### 1.4.2. Estérification d'un acide gras insaturé

La première réaction sélectionnée pour évaluer les performances catalytiques des biomatériaux macrocellulaires est donc l'estérification de l'acide oléique par le butanol, pour la production d'oléate de butyle (*Figure 1.4.1.*), très utilisé comme additif lubrifiant pour biodiesels<sup>37</sup>. Afin d'estimer les bénéfices d'un confinement des enzymes au sein d'un support poreux, un test en catalyse homogène, pour des concentrations en protéines et en réactifs similaires, a également été effectué (*Figure 1.4.2.*).

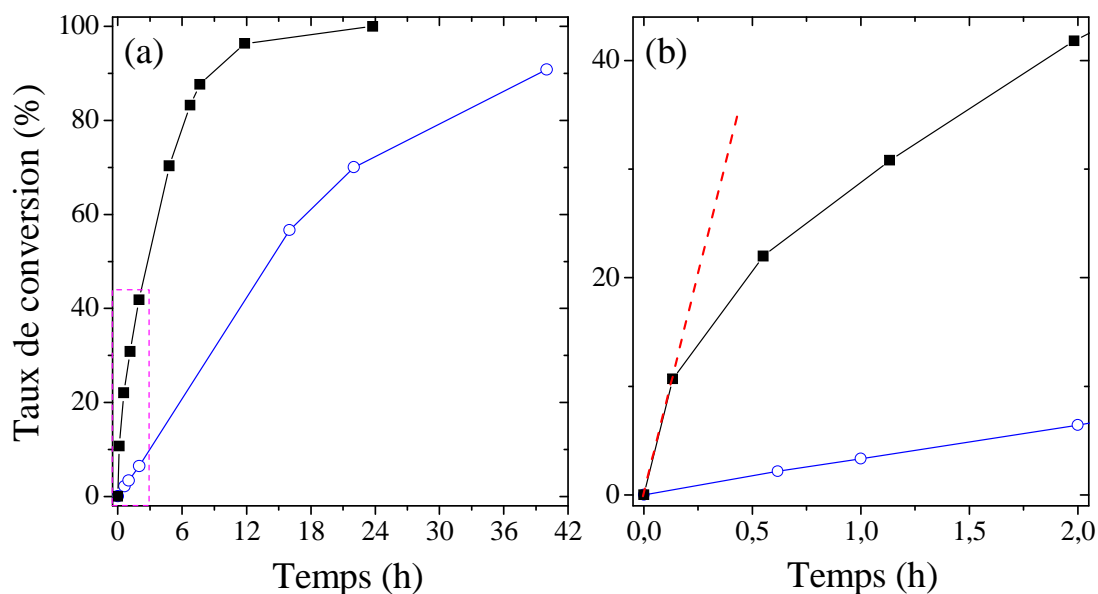


**Figure 1.4.1.** Réaction d'estérification de l'acide oléique par le butanol à 37°C dans l'heptane en présence d'un matériau macrocellulaire [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE).

Ainsi, dans le cas de la biocatalyse hétérogène, il apparaît clairement que la cinétique de conversion est largement améliorée. En effet, des activités de 0,9 et 23,5  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$  ont été respectivement calculées sur les 10 premières minutes de catalyse pour l'enzyme en solution et l'échantillon hybride macrocellulaire [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) (*Figure 1.4.2. (b)*). En outre, dans le cas de la catalyse homogène, le taux de conversion est de l'ordre de 90 % au bout de 40 heures, tandis que la réaction est quasiment terminée au bout de 12 heures pour le système catalytique supporté (95 %; *Figure 1.4.2. (a)*). Une agrégation exacerbée des biocatalyseurs en suspension dans l'heptane peut expliquer en partie l'augmentation difficile du taux de conversion. Au-delà d'une réutilisation du catalyseur optimisée, associée à une séparation du milieu réactionnel facilitée, le confinement des enzymes au sein de structures poreuses présente donc l'avantage d'améliorer considérablement les performances catalytiques. Par ailleurs, des tests de recyclage ont été

<sup>37</sup> Yu-Yen Linko et al., "Biodegradable products by lipase biocatalysis," *Journal of Biotechnology* 66, no. 1 (Novembre 18, 1998): 41-50.

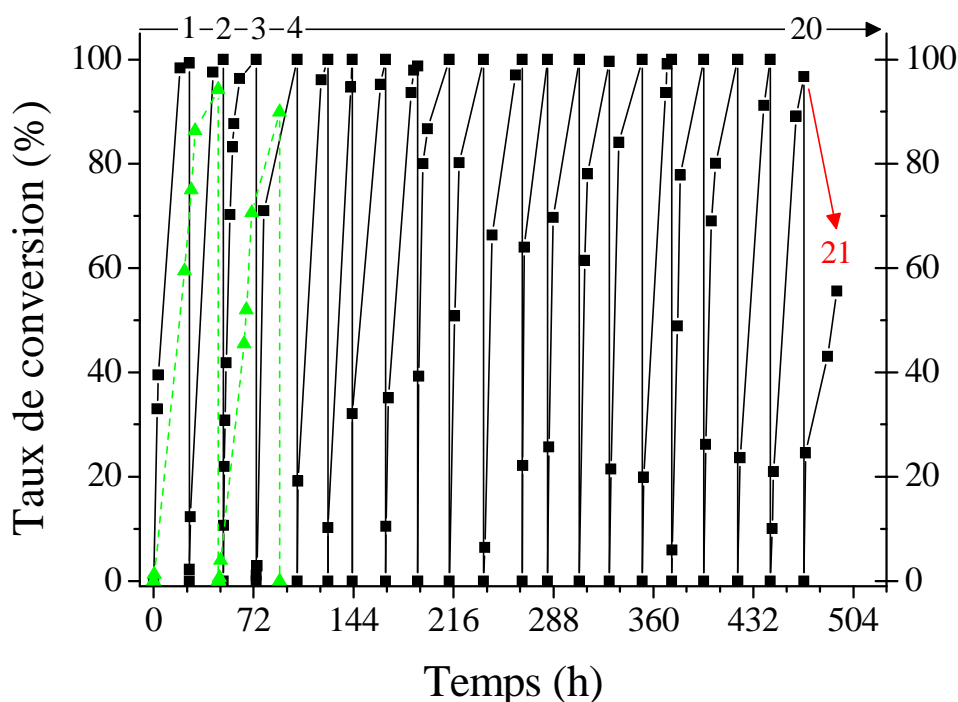
effectués pour les matériaux hybrides [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) et [C-CR-lipase]@Si(HIPE), afin d'évaluer l'influence des « bras » époxydes ancrés à la surface du squelette silicique sur la stabilité des enzymes (Figure 1.4.3.). Ainsi, le monolithe préalablement fonctionnalisé par un groupe Glymo atteint inlassablement un taux de conversion de 100 % sur 19 cycles de 24 heures. En revanche, l'échantillon non-greffé dépasse difficilement un taux de conversion de 90 % pour le premier cycle de 48 heures (93 %), puis accuse une baisse des performances catalytiques dès le second cycle (87 %). Par conséquent, l'immobilisation covalente des enzymes *via* l'ouverture des cycles époxydes ancrés semble considérablement augmenter la stabilité des biocatalyseurs.



**Figure 1.4.2.** Propriétés catalytiques relevées pour un premier cycle de la réaction d'estérification de l'acide oléique par le butanol. (a) ■ Catalyse hétérogène réalisée avec l'échantillon [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) ; et ○ Catalyse homogène effectuée avec la quantité équivalente de lipases *Candida rugosa*. (b) Grossissement de la zone encadrée en traits pointillés mauves du graphique (a). Le segment rouge en pointillés correspond à la pente du taux de conversion en fonction du temps pour les 10 premières minutes du cycle catalytique.

En outre, une conformation statistiquement favorable des protéines adsorbées puis immobilisées à la surface du support hybride est probablement engendrée par la présence des fonctions Glymo préalablement greffées. Concernant l'échantillon [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE), une baisse de l'activité catalytique est néanmoins perceptible à partir du cycle 20, certainement induite par une altération du monolithe et un lessivage progressif des enzymes dans le milieu réactionnel. A ce stade, il est important de préciser que le matériau hybride macroporeux [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) a été stocké à 4°C pendant près de deux mois, sans précautions particulières, entre les cycles 10 et 11. Par conséquent, le confinement et l'immobilisation covalente des enzymes brutes au sein d'une structure hybride

macroporeuse semblent remarquablement les préserver des phénomènes d'agrégation et de dénaturation, malgré l'utilisation préalable des matériaux en catalyse dans un solvant organique sur 10 cycles successifs. Par ailleurs, les travaux précédents reportés dans la littérature, pour des réactions d'estérification catalysées par des lipases supportées, révèlent un taux de conversion inférieur à 85 % sur 9 cycles, pour une durée d'utilisation maximale de 12 jours<sup>38,39,40,41</sup>. En particulier, pour une lipase *Candida rugosa* issue du même fournisseur et immobilisée au sein d'une mousse organique de polyuréthane, R. Awang et al.<sup>41</sup> présentent une baisse progressive du taux de conversion de 85 % à 45 % entre les cycles 2 et 6 (*pour des cycles de 24 heures*).



**Figure 1.4.3.** Propriétés catalytiques relevées sur plusieurs cycles pour la réaction d'estérification de l'acide oléique par le butanol. ■ Catalyse hétérogène réalisée avec l'échantillon [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) ; et ▲ Catalyse hétérogène effectuée avec l'échantillon [C-CR-lipase]@Si(HIPE). Les numéros de cycles sont indiqués sur la flèche en haut du graphique.

Il semblerait ainsi qu'au-delà des avantages conjugués d'une macrostructure interconnectée et d'une immobilisation covalente des biocatalyseurs, les propriétés intrinsèques à la silice

<sup>38</sup> Hanen Ghamgui, Maha Karra-Chaâbouni, et Youssef Gargouri, "1-Butyl oleate synthesis by immobilized lipase from *Rhizopus oryzae*: a comparative study between n-hexane and solvent-free system," *Enzyme and Microbial Technology* 35, no. 4 (Septembre 1, 2004): 355-363.

<sup>39</sup> Mohd Basyaruddin Abdul Rahman et al., "Immobilisation of lipase from *Candida rugosa* on layered double hydroxides of Mg/Al and its nanocomposite as biocatalyst for the synthesis of ester," *Catalysis Today* 93-95 (Septembre 1, 2004): 405-410.

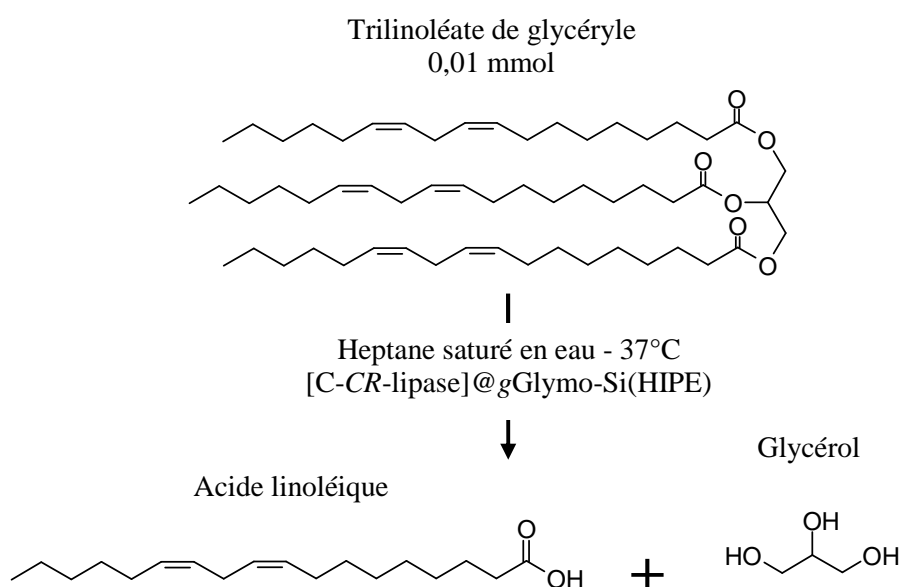
<sup>40</sup> Mohd Basyaruddin Abdul Rahman et al., "Application of natural kaolin as support for the immobilization of lipase from *Candida rugosa* as biocatalyst for effective esterification," *Applied Clay Science* 29 (2005): 111-116.

<sup>41</sup> Roila Awang et Mahiran Basri, "Immobilization of Lipase from *Candida Rugosa* on Palm-Based Polyurethane Foam as a Support Material," *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* 3, no. 3 (2007): 163-166.

modifiée, telles que l'hydratation induite par les molécules d'eau physisorbées et la balance hydrophile/hydrophobe de la surface du squelette hybride, améliorent sensiblement l'activité enzymatique<sup>42</sup>.

### 1.4.3. Hydrolyse d'un triglycéride

La seconde réaction sélectionnée concerne l'hydrolyse d'un triglycéride, le trilinoléate de glycéryle, par l'échantillon macrocellulaire [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE), dans une solution d'heptane saturée en eau (*Figure 1.4.4.*).



**Figure 1.4.4.** Réaction d'hydrolyse d'un triglycéride, le trilinoléate de glycéryle, à 37°C dans de l'heptane saturé en eau en présence d'un matériau macrocellulaire [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE). Les produits intermédiaires (*i.e.*, les mono- et diglycérides d'acide linoléique) ne sont pas représentés.

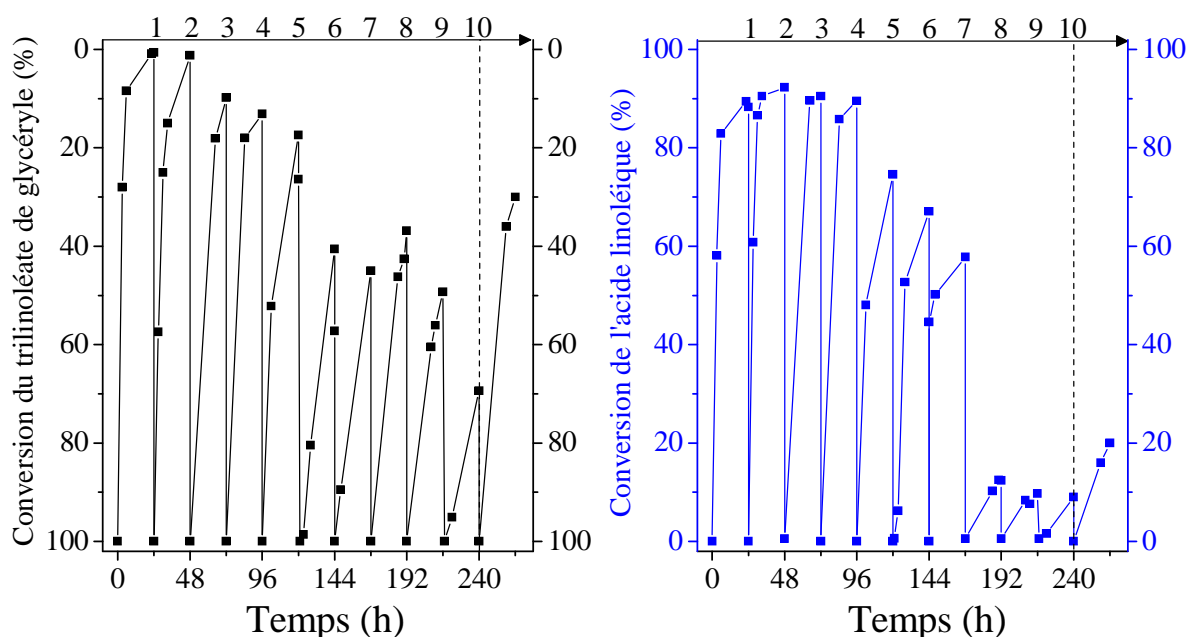
Le trilinoléate de glycéryle représente, avec les triglycérides d'acide oléique et palmitique, un composant majeur de l'huile d'olive. Or, conventionnellement, les réactifs utilisés pour les tests catalytiques d'hydrolyse enzymatique sont soit le palmitate, soit l'acétate de *p*-nitrophényle<sup>43</sup>. En effet, le groupe nitrophényle peut être facilement détecté par spectroscopie d'absorption UV-visible, et l'eau, alors utilisée comme solvant, n'est plus le réactif limitant. En revanche, l'utilisation de triesters d'acide gras pour des hydrolyses enzymatiques est plus délicate, et donc plus rare. En effet, en raison d'une insolubilité avérée des triglycérides dans l'eau, deux solutions sont envisageables : l'utilisation d'un milieu réactionnel biphasique (*i.e.*,

<sup>42</sup> Bouzid Mena et al., "Favourable influence of hydrophobic surfaces on protein structure in porous organically-modified silica glasses," *Biomaterials* 29, no. 18 (Juin 2008): 2710-2718.

<sup>43</sup> Gul Ozyilmaz, "The effect of spacer arm on hydrolytic and synthetic activity of *Candida rugosa* lipase immobilized on silica gel," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 56, no. 4 (Avril 2009): 231-236.

une émulsion), voire triphasique dans le cas d'une catalyse supportée<sup>44</sup>, ou l'usage d'un solvant organique saturé en eau. Néanmoins, malgré des performances catalytiques optimisées (l'eau n'est pas le réactif limitant), l'emploi d'une émulsion constitue un obstacle certain pour un transfert industriel potentiel<sup>45</sup>, justifiant ainsi le choix d'une solution d'heptane saturée en eau pour les tests d'hydrolyse du trilinoléate de glycéryle présentés dans cette partie.

Les propriétés catalytiques d'un monolithe [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) révèlent ainsi un taux de conversion de plus de 80 % pour les quatre premiers cycles (Figure 1.4.5.). Cependant, une baisse progressive de l'activité enzymatique est enregistrée pour les six cycles suivants. Ainsi, un taux de conversion de l'acide linoléique de l'ordre de 10 % est relevé pour le cycle 10. Les performances de l'échantillon hybride [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) pour l'hydrolyse d'un triglycéride sont néanmoins supérieures à celles relevées dans la littérature pour des protéines stabilisées dans des structures poreuses « ouvertes »<sup>42</sup>. Une dénaturation des biocatalyseurs, associée à des changements conformationnels défavorables, peut être, dans un premier temps, considérée comme un facteur potentiel de la chute de l'activité catalytique<sup>40,41,42</sup>.



**Figure 1.4.5.** Propriétés catalytiques relevées sur plusieurs cycles pour la réaction d'hydrolyse du trilinoléate de glycéryle. La courbe noire à gauche représente l'évolution du taux de conversion du triglycéride en fonction du temps, tandis que la courbe bleue à droite correspond au taux de conversion du produit, l'acide linoléique. Les numéros de cycles sont indiqués sur la flèche en haut des graphiques.

<sup>44</sup> Yang Yong et al., "Characterization of *Candida rugosa* lipase immobilized onto magnetic microspheres with hydrophilicity," *Process Biochemistry* 43, no. 11 (Novembre 2008): 1179-1185.

<sup>45</sup> H.-T. Deng et al., "Immobilization of *Candida rugosa* lipase on polypropylene microfiltration membrane modified by glycopolymer: Hydrolysis of olive oil in biphasic bioreactor," *Enzyme and Microbial Technology* 36, no. 7 (2005): 996-1002.

Cependant, après une réhydratation du monolithe biohybride macroporeux entre les cycles 10 et 11, une recrudescence de l'activité est largement perceptible (*Figure 1.4.5.*). Or, compte tenu de l'importance de l'eau pour conserver l'intégrité structurale, et donc l'activité des biocatalyseurs, il apparaît ici clairement que l'usage d'une solution d'heptane saturée en eau pour une réaction d'hydrolyse présente un inconvénient majeur. Ainsi, les performances catalytiques élevées de l'échantillon [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) sur les quatre premiers cycles sont probablement induites par l'hydratation intrinsèque de la charpente hybride poreuse (*cf. Partie 1.3.2.3.*). Dès lors, cet aspect semble confirmer l'hypothèse formulée précédemment quant aux bénéfices apportés par la structure macroporeuse, mais également par les propriétés physico-chimiques propres au squelette silicique.

#### 1.4.4. Transestérification d'un triglycéride

Afin d'étendre le potentiel d'applications des Si(HIPE)s en biocatalyse hétérogène, une troisième réaction, la transestérification d'un triglycéride pour la production d'un biodiesel, le linoléate d'éthyle, a également été étudiée (*Figure 1.4.6.*). Néanmoins, quel que soit le support solide utilisé<sup>46,47</sup>, la lipase extraite de *Candida rugosa* dévoile une activité relativement faible pour des réactions de transestérification de triesters d'acide gras<sup>48</sup>. Par conséquent, une autre lipase commerciale, extraite d'une souche de *Thermomyces lanuginosus* (TL), largement reportée dans la littérature pour la production de biodiesels *via* une encapsulation au sein de supports poreux<sup>49,50,51,52</sup>, a également été immobilisée au sein d'un monolithe hybride macrocellulaire, préalablement fonctionnalisé par un groupe époxyde (*Partie 1.3.2.3.*). Le matériau [C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) présente ainsi un taux de conversion de 100 % pour le premier cycle (*Figure 1.4.7.*), supérieur à ceux annoncés dans la littérature pour des réactions de transestérification par des lipases TL supportées<sup>50,51</sup>,

---

<sup>46</sup> Mamoru Iso et al., "Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 16, no. 1 (Novembre 20, 2001): 53-58.

<sup>47</sup> Shweta Shah, Shweta Sharma, et M. N. Gupta, "Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed Transesterification of Jatropha Oil," *Energy & Fuels* 18, no. 1 (Janvier 1, 2004): 154-159.

<sup>48</sup> Des tests catalytiques non concluants ont par ailleurs été effectués avec un échantillon macroporeux hybride [C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) pour la réaction de transestérification du trilinoléate de glycéryde.

<sup>49</sup> Mohamed M. Soumanou et Uwe T. Bornscheuer, "Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil," *Enzyme and Microbial Technology* 33, no. 1 (Juillet 16, 2003): 97-103.

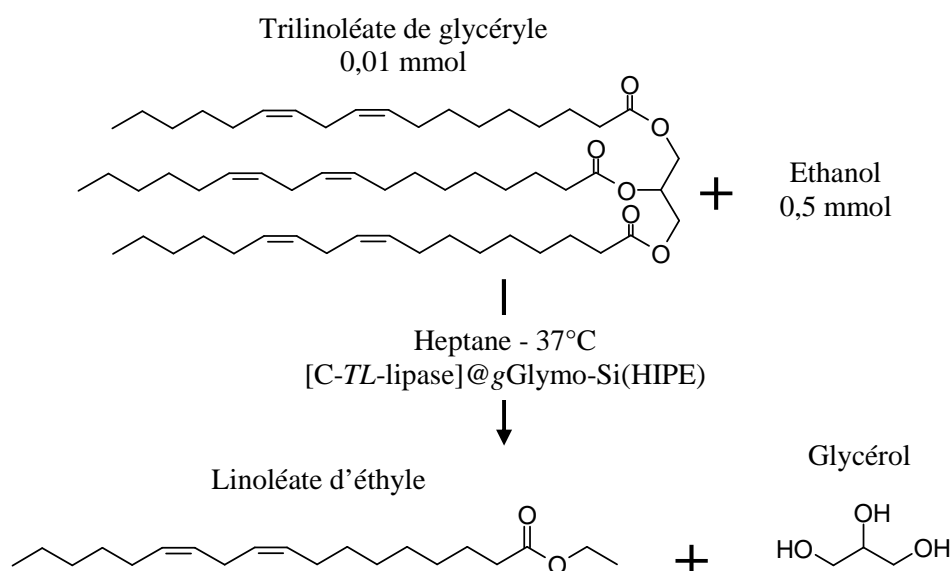
<sup>50</sup> Ana B. R. Moreira et al., "Biodiesel Synthesis by Enzymatic Transesterification of Palm Oil with Ethanol Using Lipases from Several Sources Immobilized on Silica-PVA Composite," *Energy & Fuels* 21, no. 6 (Novembre 1, 2007): 3689-3694.

<sup>51</sup> Estela Hernández-Martín et Cristina Otero, "Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym® 435 and Lipozyme® TL IM," *Bioresource Technology* 99, no. 2 (Janvier 2008): 277-286.

<sup>52</sup> Nadir Dizge et al., "Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer," *Bioresource Technology* 100, no. 6 (Mars 2009): 1983-1991.



notamment pour des mousses polymériques fonctionnelles<sup>52</sup>. Dès lors, l'encapsulation de la lipase brute *Thermomyces lanuginosus* au sein d'un monolithe hybride gGlymo-Si(HIPE) semble favoriser considérablement l'activité enzymatique. En outre, les avantages conjugués de la structure macroporeuse et de l'hydratation, inhérente au squelette silicique et très importante pour les réactions enzymatiques de transestérification, sont toujours effectifs.



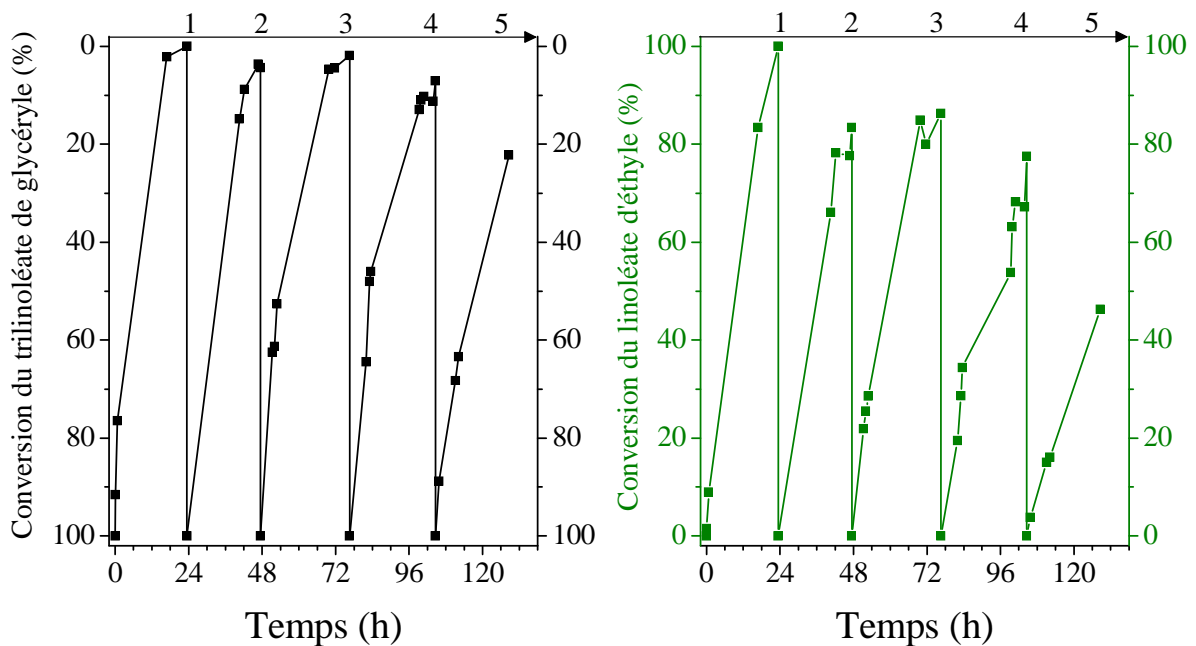
**Figure 1.4.6.** Réaction de transestérification d'un triglycéride, le trilinoléate de glycéryle, par l'éthanol à 37°C dans l'heptane en présence d'un matériau macrocellulaire [C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE). Les produits intermédiaires (*i.e.*, les mono- et diglycérides d'acide linoléique) ne sont pas représentés.

Cependant, les courbes de cyclage révèlent une diminution progressive de l'activité, et le taux de conversion du linoléate d'éthyle est inférieur à 50 % dès le cycle 5. A ce stade, il est nécessaire de préciser qu'à l'inverse des études analogues évoquées précédemment<sup>50,51,52</sup>, aucun ajout d'eau dans le milieu réactionnel n'a été effectué. Or, l'influence avérée du taux d'hydratation dans les performances biocatalytiques de transestérification<sup>53</sup> suggère à nouveau le bénéfice considérable généré par les molécules d'eau initialement physisorbées à la surface de la charpente hybride. En outre, un rapport molaire Triglycéride/Ethanol de 1/50, largement supérieur au ratio optimal de 1/3 suggéré par N. Dizge et al.<sup>54</sup>, a été utilisé pour les tests de catalyse. Or, une présence en excès d'alcools à chaîne courte, tels que l'éthanol, est susceptible de générer une dénaturation irréversible des enzymes<sup>54</sup>. Néanmoins, un

<sup>53</sup> Mirosława Szczesna Antczak et al., "Enzymatic biodiesel synthesis - Key factors affecting efficiency of the process," *Renewable Energy* 34, no. 5 (Mai 2009): 1185-1194.

<sup>54</sup> Nadir Dizge et Bülent Keskinler, "Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase," *Biomass and Bioenergy* 32, no. 12 (Décembre 2008): 1274-1278.

abaissement du rapport molaire Triglycéride/Ethanol à 1/3 et un ajout en trois étapes du réactif en excès n'ont pas permis une amélioration significative des propriétés de cyclage du matériau hybride macrocellulaire [C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) (*non-montré ici*). De plus, une inhibition compétitive peut également être générée par l'adsorption, sur le site actif, de molécules autres que le substrat (*i.e.*, le *trilinoléate de glycéryle*), telles que les glycérols résiduels<sup>52</sup>. Dans ces conditions, une optimisation de l'étape de rinçage des monolithes, entre chaque cycle catalytique, doit être envisagée.



**Figure 1.4.7.** Propriétés catalytiques relevées sur plusieurs cycles pour la réaction de transestérification du trilinoléate de glycéryle par l'éthanol. La courbe noire à gauche représente l'évolution du taux de conversion du triglycéride en fonction du temps, tandis que la courbe verte à droite correspond au taux de conversion du produit, le linoléate d'éthyle. Les numéros de cycles sont indiqués sur la flèche en haut des graphiques.

### 1.5. Conclusion intermédiaire

Le greffage de fonctions époxydes au sein de monolithes macroporeux à base de silice a donc permis l'immobilisation covalente de deux lipases brutes commerciales, extraites de *Candida rugosa* et de *Thermomyces lanuginosus*. En outre, au-delà des avantages structuraux associés à une forte connectivité de la macroporosité, une stabilisation effective des biocatalyseurs et une exaltation de l'activité enzymatique ont été enregistrés pour trois réactions différentes. Les performances catalytiques des biomatériaux hybrides sont reportées *Tableau 1.5.1*. Des interactions relativement « flexibles » avec la surface fonctionnelle semblent donc favoriser un compromis entre stabilité et mobilité des macromolécules encapsulées. Ainsi, des taux de conversion élevés et des propriétés de recyclabilité

encourageantes ont été obtenus. Par ailleurs, la balance hydrophile/hydrophobe du support silicique, et l'hydratation inhérente, induite par les molécules d'eau physisorbées à la surface du squelette hybride, constituent vraisemblablement des avantages essentiels au fonctionnement des enzymes. Néanmoins, en dépit de performances catalytiques intéressantes, une optimisation du transport de masse au sein des monolithes macrocellulaires est nécessaire, avant de pouvoir sérieusement envisager un transfert technologique vers l'industrie. Dans cette optique, la suite de ce chapitre sera consacrée à l'élaboration et l'application en biocatalyse hétérogène de réacteurs en flux continu.

	Estérification	Hydrolyse	Transestérification
TON <sup>a</sup>	105615	3483	71
TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	4400	145	3
Activité enzymatique ( $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) <sup>c</sup>	23,50	0,21	0,005

**Tableau 1.5.1.** Performances biocatalytiques des matériaux hybrides macrocellulaires. <sup>a</sup>TON pour l'anglicisme « *Turonover Number* » correspond au nombre de rotation, soit la quantité molaire de produit obtenue par mole d'enzyme, déterminé sur le premier cycle de 24 heures. <sup>b</sup>TOF pour l'anglicisme « *Turnover Frequency* » désigne la fréquence de rotation, soit la quantité molaire de produit obtenue par mole d'enzyme et par heure, calculée sur le premier cycle de 24 heures. <sup>c</sup>Les activités enzymatiques, correspondant au nombre de micromoles de produit transformé en une minute, par milligramme d'enzyme, sont mesurées dans les conditions de vitesse maximale, soit dans les premières minutes de la réaction.

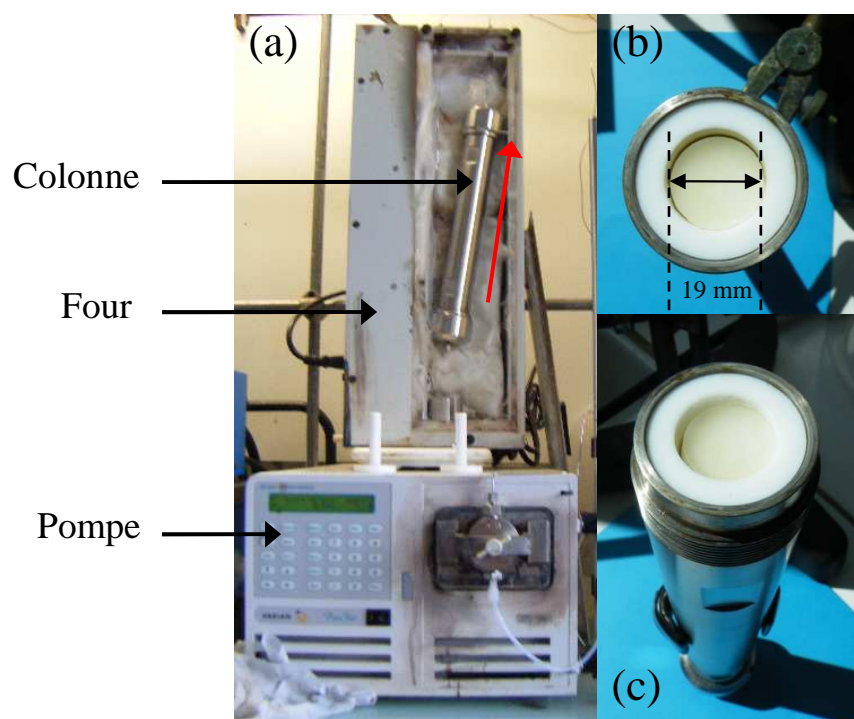
## 2. Vers une catalyse enzymatique hétérogène en flux continu

### 2.1. Mode opératoire et systèmes étudiés

#### 2.1.1. Préparation des monolithes hybrides poreux : gGlymo-Si(HIPE)

La synthèse des Si(HIPE)s est effectuée selon le protocole expérimental décrit précédemment (*cf. Chapitre 2*). Typiquement, 5 g de tétraéthoxysilane (TEOS) sont ajoutés à 22 mL d'une solution aqueuse de bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) à 25 % massique, préalablement acidifiée par 6 mL d'acide chlorhydrique à 37 %. Le mélange est alors laissé sous agitation vigoureuse pendant 5 minutes, jusqu'à l'hydrolyse complète du précurseur de silice. La phase huileuse, composée de 47 mL de dodécane, est alors ajoutée au goutte-à-goutte et l'émulsification est réalisée manuellement dans un mortier à l'aide d'un pilon. L'émulsion est alors versée dans un tube en téflon (*longueur de 251 mm et rayon interne de 9,65 mm ; soit un volume interne de 73,4 mL*), confiné dans une colonne chromatographique en acier inoxydable (*Figure 2.1.1.*), puis laissée vieillir une semaine afin de permettre la polycondensation du squelette inorganique. La colonne est alors connectée au

circuit de la pompe, *via* des canules métalliques (Figure 2.1.1.). Le monolithe est ensuite rincé pendant 4 jours avec un mélange tétrahydrofurane/acétone (50/50 *en volume*) sous un flux continu (*débit de 0,1 mL.min<sup>-1</sup>*), afin d'extraire la phase huileuse piégée dans le matériau. Les fonctions époxydes sont ensuite greffées *in situ* par une imprégnation à température ambiante et sous un flux continu (*débit de 0,1 mL.min<sup>-1</sup>*) de 200 mL d'une solution de 3-glycidyloxypropyl-triméthoxysilane (*Glymo* ; Figure 1.2.1.) à 0,05 M dans du chloroforme. L'imprégnation est effectuée en boucle fermée pendant 3 jours. La colonne hybride néoformée est alors rincée consécutivement par du chloroforme, de l'acétone puis de l'eau, sous un flux continu (*débit de 0,5 mL.min<sup>-1</sup>*) pendant 3 jours, afin d'éliminer les traces de précurseurs organosilanes non-greffés, et de préparer le matériau macrocellulaire à l'immobilisation des enzymes.



**Figure 2.1.1.** Photographies du montage expérimental (a) et du matériau macrocellulaire biohybride à base de silice, confiné au sein d'un tube en téflon et d'une colonne de chromatographie en acier inoxydable (b-c). La flèche rouge représente le sens de l'écoulement au sein de la colonne siliceuse.

### 2.1.2. Immobilisation covalente des enzymes

*A ce stade, il est nécessaire de préciser que l'ensemble des étapes de fonctionnalisation et de rinçage présentées dans la suite de cette partie ont été effectuées en flux continu, à un débit constant de 0,1 mL.min<sup>-1</sup>.*

### 2.1.2.1. Immobilisation de la lipase *Candida rugosa*

La lipase microbienne brute extraite de *Candida rugosa* (540 mg) est préalablement dispersée dans 200 mL d'eau distillée, agitée vigoureusement pendant une heure à température ambiante, puis centrifugée 5 minutes à 5000 tr.min<sup>-1</sup> afin d'éliminer les impuretés insolubles. La colonne hybride est alors imprégnée par la solution enzymatique à température ambiante, en boucle fermée pendant 5 jours. Le matériau biohybride est ensuite laissé un mois à 4°C dans la solution enzymatique statique, puis rincé par de l'eau distillée, jusqu'à disparition de l'absorbance par des dosages colorimétriques, effectués selon la méthode de Bradford<sup>31</sup>. La colonne est finalement lavée à l'heptane pendant 48 heures, afin d'éliminer l'eau présente en excès dans le réacteur, sans assécher les biocatalyseurs. La catalyse de la réaction d'estérification d'un acide gras, l'acide oléique (23 mmol.L<sup>-1</sup>), par le butanol (46 mmol.L<sup>-1</sup>), est alors réalisée à 37°C dans l'heptane, et suivie par chromatographie en phase liquide à haute performance (Annexe 3.3.). La colonne est alors nommée Col[C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) (« Col » pour colonne).

### 2.1.2.2. Immobilisation de la lipase *Thermomyces lanuginosus*

L'immobilisation des lipases fongiques extraites de *Thermomyces lanuginosus* est réalisée en trois étapes successives. Dans un premier temps, la colonne hybride gGlymo-Si(HIPE) est imprégnée par une solution commerciale de lipase (4 mL), diluée dans 200 mL d'eau distillée. L'imprégnation est réalisée à température ambiante, en boucle fermée pendant 5 jours. Le biomatériau néoformé est ensuite conservé deux semaines à 4°C dans la solution enzymatique statique, puis rincé par de l'eau distillée, jusqu'à disparition de l'absorbance par des dosages colorimétriques, effectués selon la méthode de Bradford<sup>31</sup>. Dans un second temps, afin de greffer des « ponts » covalents entre les enzymes, la colonne est irriguée à température ambiante par 200 mL d'une solution aqueuse de glutaraldéhyde à 5 % massique, en boucle fermée pendant 3 jours. Enfin, le biomatériau macrocellulaire est imprégné par une solution enzymatique fraîchement préparée (4 mL de lipase *Thermomyces lanuginosus* brute diluée dans 200 mL d'eau distillée) pendant 5 jours en boucle fermée, puis rincé à l'eau distillée. La colonne est finalement lavée à l'heptane pendant 48 heures, afin d'éliminer l'eau présente en excès dans le réacteur, sans assécher les biocatalyseurs. La catalyse de la réaction de transestérification d'une huile végétale brute, l'huile de carthame des teinturiers (38 % massique), par l'éthanol (12 % massique), est alors réalisée à 40°C dans l'heptane (50 %

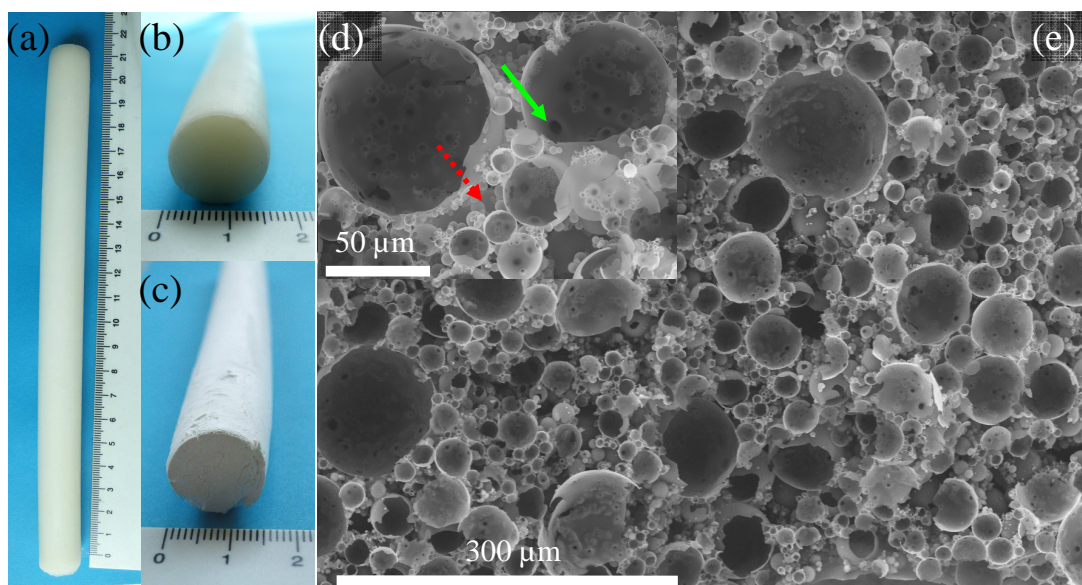
massique), et suivie par chromatographie en phase liquide à haute performance (Annexe 3.3.). La colonne biohybride est alors nommée *Col*[C-*TL*-lipase]@*g*Glymo-Si(HIPE).

## 2.2. Caractérisations multi-échelles « post-catalyses »

A ce stade, il est nécessaire de préciser que l'ensemble des caractérisations effectuées sur les colonnes biohybrides ont été réalisées après les tests de catalyse hétérogène en flux continu. Les matériaux ont alors été intensivement rincés à l'heptane, puis à l'eau distillée, sous un flux constant ( $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pendant 12 heures, avant d'être lyophilisés pendant près de 24 heures.

### 2.2.1. Echelle macroscopique

La première observation concerne la préservation de l'aspect monolithique des colonnes, non seulement après l'utilisation en catalyse sous flux continu (Figure 2.2.1. (a-b)), mais également après le traitement par lyophilisation (Figure 2.2.1. (c)).



**Figure 2.2.1.** Photographies du monolithe *Col*[C-*TL*-lipase]@*g*Glymo-Si(HIPE) après une utilisation de 2 mois en biocatalyse hétérogène sous flux continu (a-b). Photographie du même matériau après lyophilisation pendant 24 heures (c). Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de l'échantillon après lyophilisation, *Col*[C-*TL*-lipase]@*g*Glymo-Si(HIPE) (d-e). Les flèches pleines vertes représentent les jonctions internes, tandis que les flèches rouges en pointillés indiquent les jonctions externes.

Néanmoins, la structure macroscopique de sphères vides agrégées, caractéristique des Si(HIPE)s, ne semble pas avoir été altérée (Figure 2.2.1. (e)). En outre, la forte connectivité entre les pores, associée à la présence conjointe de jonctions internes (Figure 2.2.1. (d); flèches pleines vertes) et externes (Figure 2.2.1. (d); flèches rouges en pointillés), est

également largement préservée. D'autre part, les monolithes biohybrides ont été caractérisés par porosimétrie à intrusion de mercure. A ce stade, il est intéressant de noter que les matériaux présentent une tenue mécanique suffisamment convenable pour supporter l'imprégnation. De plus, il est nécessaire de préciser que le flux continu, appliqué au cours des étapes successives de lavage, de fonctionnalisation et de catalyse hétérogène, est associé à une pression relativement constante de l'ordre de 6 bars. Or, l'intégrité des colonnes macrocellulaires est clairement conservée. En outre, il est intéressant de noter que, contrairement aux matériaux présentés précédemment (*Partie 1.*), les colonnes biohybrides n'ont subi aucun traitement thermique avant fonctionnalisation. L'absence de l'étape de frittage du squelette silicique ne semble donc pas être préjudiciable aux propriétés mécaniques des monolithes. Par ailleurs, les données de porosimétrie à intrusion de mercure des colonnes biohybrides, présentées dans le *Tableau 2.2.1.*, révèlent des macroporosités et des volumes d'intrusion équivalents aux Si(HIPE)s « classiques » non-modifiés. De plus, une densité de squelette sensiblement supérieure pour la colonne *Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE)* suggère une immobilisation exacerbée en biocatalyseurs (*cf. Partie 2.2.2.2.*).

Matériaux	Porosité (%)	Volume d'intrusion (cm <sup>-3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Densité de squelette (g.cm <sup>-3</sup> )
<i>Col[C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE)</i>	95	20,1	0,97
<i>Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE)</i>	94	12,7	1,23

**Tableau 2.2.1.** Données de porosimétrie à intrusion de mercure des colonnes biohybrides après une utilisation en catalyse sous flux continu et lyophilisation.

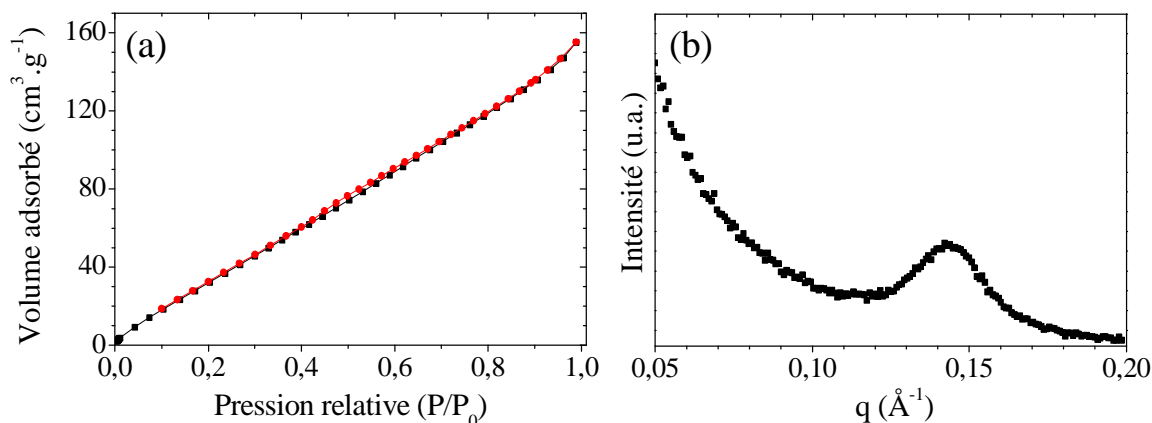
## 2.2.2. Echelles méso- et microscopiques

### 2.2.2.1. Conservation du caractère méso- et microporeux

Au-delà de la macroporosité, la colonne *Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE)* a été caractérisée aux échelles méso- et microporeuses (*Figure 2.2.2.*). Dans un premier temps, la courbe de sorption d'azote de la colonne révèle une isotherme de type II, avec la présence d'une légère hystérèse, caractéristique d'un échantillon essentiellement méso- et macroporeux<sup>55</sup> (*Figure 2.2.2. (a)*). Ainsi, il semblerait que l'accès à la microporosité soit encombré conjointement par le greffage des groupes époxydes, et par les biocatalyseurs

<sup>55</sup> Françoise Rouquerol et al., "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux," *Techniques de l'ingénieur*, 2003.

immobilisés. Par ailleurs, le profil de diffraction des rayons X aux petits angles dévoile une mésostructure vermiculaire (Figure 2.2.2.), caractérisée par un paramètre de maille de l'ordre de 4,4 nm (vecteur d'onde,  $q = 0,144 \text{ \AA}^{-1}$ ), légèrement supérieur à ceux relevés précédemment (Partie 1.). Ce décalage du pic vers les plus bas vecteurs d'onde est intrinsèquement relié à l'absence de traitement thermique, et confirme les observations effectuées par F. Carn et al.<sup>56</sup>.



**Figure 2.2.2.** Caractéristiques méso- et microporeuses de la colonne *Col*[C-*TL*-lipase]@*g*Glymo-Si(HIPE), utilisée 2 mois en biocatalyse hétérogène sous flux continu, puis lyophilisée. (a) Courbe de sorption d'azote ; (b) Profile de diffraction des rayons X aux petits angles.

De plus, les données de sorption d'azote de la colonne *Col*[C-*TL*-lipase]@*g*Glymo-Si(HIPE), déterminées à partir des méthodes Brunauer, Emmett et Teller (*BET*), et Barret, Joyner et Halenda (*BJH*)<sup>55</sup>, confirment l'encombrement de l'accès aux micropores, induit par les enzymes immobilisées (Tableau 2.2.2.). *A noter que la colonne Col*[C-*CR*-lipase]@*g*Glymo-Si(HIPE) n'a pas été caractérisée par sorption d'azote.

Matériaux	Surface BET équivalente (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Surface mésoporeuse (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Volume poreux total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
<i>Col</i> [C- <i>TL</i> -lipase]@ <i>g</i> Glymo-Si(HIPE)	210	186	0,24	0,21

**Tableau 2.2.2.** Surfaces spécifiques calculées à partir des données de sorption d'azote de la colonne *Col*[C-*TL*-lipase]@*g*Glymo-Si(HIPE), utilisée 2 mois en biocatalyse hétérogène sous flux continu, puis lyophilisée. <sup>a</sup>BET représentant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller. <sup>b</sup>Surface et volume mésoporeux calculés à partir de la méthode BJH, de Barret, Joyner et Halenda. <sup>c</sup>Méthode à un point permettant de déterminer le volume micro-mésoporeux total.

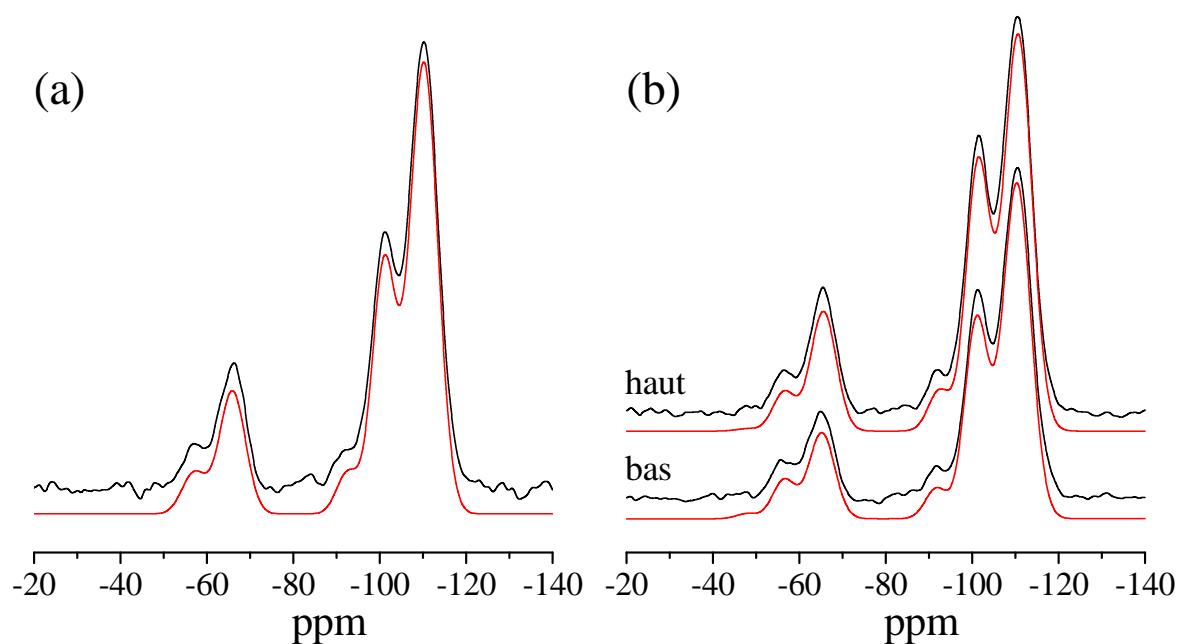
<sup>56</sup> Florent Carn et al., "Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates," *Journal of Materials Chemistry* 14, no. 9 (2004): 1370-1376.



La surface et le volume mésoporeux relativement élevés, par rapport aux monolithes biohybrides présentés précédemment (*Partie 1.*), est probablement associé à l'absence de traitement thermique avant fonctionnalisation. En effet, l'étape de frittage permet de densifier le squelette silicique. Par ailleurs, dans le cas de la colonne *Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE)*, l'introduction d'un agent liant, le glutaraldéhyde (*cf. Partie 2.1.2.2.*), permet potentiellement la formation de liaisons covalentes entre les enzymes<sup>57</sup>. Dès lors, une « couche » d'enzymes agrégées aléatoirement, *via* des ponts covalents, à la surface des macropores du support silicique, peut probablement induire une mésoporosité, intrinsèquement liée aux interstices entre les « nanoparticules biologiques » (*pour rappel, les lipases extraites de Thermomyces lanuginosus ont un « diamètre » de l'ordre de 4 nm<sup>19</sup>*).

### 2.2.2.2. Fonctionnalisation et immobilisation des enzymes

Afin de quantifier le taux de greffage et de condensation des espèces organosilanes ancrées, une étude par résonance magnétique nucléaire (RMN) du <sup>29</sup>Si, a été effectuée en collaboration avec Guillaume Laurent, au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (*Figure 2.2.3.*).



**Figure 2.2.3.** Spectres de résonance magnétique nucléaire du silicium, <sup>29</sup>Si, enregistrés avec rotation à l'angle magique (MAS) des monolithes biohybrides après catalyse et lyophilisation *Col[C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE)* (a) et *Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE)* (b). La déconvolution des spectres (*courbes rouges en bas*) a été obtenue *via* le logiciel DMFIT<sup>32</sup>. Deux spectres différents, associés à des morceaux du monolithe initialement situés en bas et en haut de la colonne, ont été enregistrés pour l'échantillon *Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE)*.

<sup>57</sup> B.C. Kim et al., "Preparation of biocatalytic nanofibres with high activity and stability via enzyme aggregate coating on polymer nanofibres," *Nanotechnology* 16, no. 7 (2005).

Ainsi, la présence conjointe des espèces  $Q_n$  et  $T_n$ , respectivement associées aux groupes silanes non-modifiés du squelette silicique natif et aux précurseurs organosilanes greffés post-synthèse (*i.e.*, les fonctions époxydes), est avérée. Dès lors, une déconvolution des spectres par des fonctions de Voigt, permet une décomposition et une intégration des pics associés à chacune des espèces silanes présentes<sup>32</sup>. Les pourcentages molaires des espèces  $T_n$ , évalués pour chacune des deux colonnes biohybrides, révèlent ainsi un taux de greffage compris entre 18 et 19,5 % (Tableau 2.2.3.). En comparant ces résultats avec ceux obtenus précédemment (Partie 1.), une fonctionnalisation covalente exacerbée des espèces organosilanes apparaît clairement. La présence accrue de fonctions silanols à la surface du squelette silicique, mais également de molécules d'eau physisorbées, associée à l'absence de traitement thermique, peut expliquer une telle différence. Par ailleurs, afin d'évaluer la répartition des groupements fonctionnels ancrés, une étude RMN quantitative du silicium  $^{29}\text{Si}$  a été réalisée sur deux zones opposées de la colonne *Col*[C-*TL*-lipase]@*g*Glymo-Si(HIPE) (Figure 2.2.3. (b)). Or, seule une légère différence, de l'ordre de 8 %, a été enregistrée (Tableau 2.2.3.). Ainsi, compte tenu de l'intervalle d'incertitude, associée à la technique de caractérisation employée, il semblerait que la fonctionnalisation soit homogène en volume au sein de la colonne monolithique.

Matériaux hybrides		RMN MAS $^{29}\text{Si}$		
		% espèces $Q_n$	% espèces $T_n$	$T_3/T_2$
<i>Col</i> [C- <i>CR</i> -lipase] @ <i>g</i> Glymo-Si(HIPE)	<i>bas</i>	82,2	17,8	3,2
<i>Col</i> [C- <i>TL</i> -lipase] @ <i>g</i> Glymo-Si(HIPE)	<i>bas</i>	82,0	18,0	2,5
	<i>haut</i>	80,5	19,5	3,2

**Tableau 2.2.3.** Pourcentages molaires des espèces  $Q_n$  et  $T_n$  et rapports molaires  $T_3/T_2$  calculés à partir de l'intégration des pics de déconvolution des spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  des colonnes biohybrides. Pour le matériau macrocellulaire *Col*[C-*TL*-lipase]@*g*Glymo-Si(HIPE), deux spectres ont été enregistrés sur deux zones différentes du monolithe, initialement situées en bas et en haut de la colonne.

D'autre part, une comparaison du rapport des pourcentages molaires  $T_3/T_2$ , a permis d'estimer le taux de condensation des espèces organosilanes greffées (Tableau 2.2.3.). Or, les rapports  $T_3/T_2$  sont largement supérieurs à ceux évalués précédemment, pour des squelettes siliciques calcinés, puis greffés post-synthèse (*cf.* Partie 1. et Chapitre 2). En effet, des valeurs comprises entre 2,5 et 3,2 sont obtenues pour les colonnes biohybrides, contre une valeur moyenne de 0,4 pour des Si(HIPE)s préalablement calcinées. Une telle différence peut également être expliquée par la présence exacerbée de molécules d'eau physisorbées et de groupes silanols de surface.

Au-delà des fonctions époxydes, l'immobilisation des enzymes a été évaluée *via* un suivi par dosages colorimétriques des solutions enzymatiques d'imprégnation, puis de lavage (Tableau 2.2.4.). Concernant la colonne *Col*[C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE), seuls 57 % des enzymes initialement en solution sont effectivement immobilisées au sein de la matrice hybride. Cependant, la stœchiométrie, évaluée en considérant la quantité de silicium introduite dans la colonne au cours de la synthèse, dévoile un taux d'immobilisation près de deux fois supérieur à celui déterminé pour un monolithe biohybride obtenu par imprégnation d'une solution de lipase *Candida rugosa* sous vide (Partie 1.). Il semblerait ainsi qu'une fonctionnalisation sous flux continu favorise sensiblement l'accès à l'ensemble de la macroporosité du squelette siliceux.

Lipases immobilisées		Stœchiométries <sup>c</sup>
Souches	Masses (mg) <sup>a</sup>	
<i>Candida rugosa</i>	9,4 (57 %) <sup>b</sup>	<i>Col</i> [C-CR-lipase] <sub>5,4.10<sup>-6</sup></sub> @SiO <sub>1,82</sub> (C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>0,18</sub>
<i>Thermomyces lanuginosus</i>	158 (81 %) <sup>b</sup>	<i>Col</i> [C-TL-lipase] <sub>1,7.10<sup>-4</sup></sub> @SiO <sub>1,82</sub> (C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>0,18</sub>

**Tableau 2.2.4.** <sup>a</sup>Masses d'enzymes immobilisées évaluées à partir des données obtenues par dosage de Bradford des solutions protéiques d'imprégnation. <sup>b</sup>Pourcentages d'enzymes immobilisées par rapport aux enzymes effectivement présentes dans les solutions d'imprégnation initiales. <sup>c</sup>Stœchiométries évaluées à partir de l'intégration des pics de déconvolution des spectres RMN MAS <sup>29</sup>Si des colonnes biohybrides et des données émanant des dosages de Bradford.

Concernant la colonne *Col*[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE), il est nécessaire de rappeler que l'immobilisation des biocatalyseurs s'est déroulée en deux étapes, séparées par l'imprégnation d'une solution de glutaraldéhyde (*cf.* Partie 2.1.2.2.). D'une part, au cours de la première imprégnation, seuls 66 % des enzymes initialement en solution sont effectivement immobilisées. D'autre part, après imbibition par la solution de glutaraldéhyde, près de 95 % des enzymes présentes dans la seconde solution d'imprégnation sont vraisemblablement ancrées par pontage. Ainsi, il semblerait que la présence de l'agent liant favorise considérablement l'immobilisation des macromolécules biologiques. Dès lors, la formation d'agrégats d'enzymes, liées *via* des ponts covalents, peut être sérieusement envisagée à la surface des macropores de la colonne biohybride. Or, les travaux de B. C. Kim et al.<sup>57</sup> ont récemment mis en évidence l'influence positive de tels agrégats sur la stabilité catalytique d'une protéase digestive, la chymotrypsine. Cependant, en raison d'une charge enzymatique importante, les spectres RMN du carbone <sup>13</sup>C sont relativement délicats à exploiter (*non-montrés ici*), et il est ainsi très compliqué de confirmer avec certitude la formation de ponts covalents entre les biocatalyseurs.

La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés catalytiques des colonnes biohybrides *Col*[C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE) et *Col*[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE), respectivement pour une réaction d'estérification de l'acide oléique en oléate de butyle, puis pour la transestérification du trilinoléate de glycéryle, présent dans une huile végétale brute, par l'éthanol.

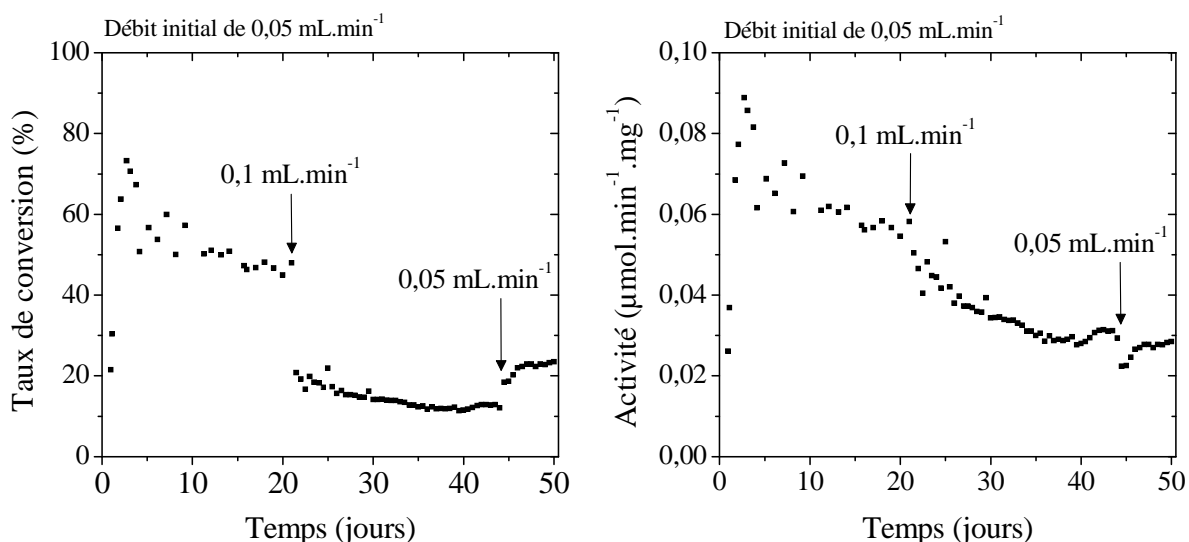
### 2.3. Propriétés catalytiques

Les expériences de catalyse en flux continu ont systématiquement été réalisées à un débit relativement faible, compris entre 0,05 et 0,1 mL.min<sup>-1</sup>. Ainsi, un écoulement laminaire au sein du réseau macroporeux est fortement envisageable. Par ailleurs, en considérant une macroporosité des monolithes biohybrides de l'ordre de 95 % (*cf. Partie 2.2.1.*), et un volume initial du tube en téflon de 73,4 mL, le volume accessible par le milieu réactionnel au sein du réacteur est évalué à 70 mL. Ainsi, le temps de séjour peut être estimé à 12 heures pour un débit de 0,1 mL.min<sup>-1</sup> (*et à 24 heures pour un débit de 0,05 mL.min<sup>-1</sup>*). *A ce stade, il est important de préciser que ces expériences constituent des tests préliminaires, destinés à valider l'utilisation de ces colonnes biohybrides en catalyse hétérogène sous flux continu.*

#### 2.3.1. Estérification d'un acide gras insaturé

Concernant la réaction d'estérification catalysée par la colonne macrocellulaire *Col*[C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE), l'expérience a été, dans un premier temps, réalisée à un débit constant de 0,05 mL.min<sup>-1</sup> pendant 21 jours (*Figure 2.3.1.*). Dans un premier temps, au cours des 10 premiers jours, une fluctuation du taux de conversion, autour de 50 %, met en exergue la mise en équilibre difficile du système. Néanmoins, une stabilité est largement perceptible sur les 10 jours suivants (*entre les jours 10 et 20*). Dès lors, une augmentation du débit à 0,1 mL.min<sup>-1</sup> induit une baisse du taux de conversion autour de 20 %. Cette diminution, intrinsèquement reliée à une réduction du temps de séjour au sein du réacteur, génère également une légère baisse de l'activité enzymatique. Cependant, à un débit de 0,1 mL.min<sup>-1</sup>, le taux de conversion, et donc l'activité enzymatique, sont relativement stables pendant près de 23 jours. Néanmoins, une diminution ultérieure du débit à 0,05 mL.min<sup>-1</sup> ne permet pas de recouvrer le taux de conversion initial de 50 % (*Figure 2.3.1.*). Par ailleurs, eu égard aux activités enzymatiques relevées au début de l'expérience (*plateau entre les jours 10 et 20, à 0,06 μmol.min<sup>-1</sup>.mg<sup>-1</sup> d'enzyme*), puis au cours des cinq derniers jours (*plateau entre les jours 45 et 50, à 0,03 μmol.min<sup>-1</sup>.mg<sup>-1</sup> d'enzyme*), une baisse de 50 % est perceptible. Cette

diminution progressive de l'activité peut notamment être attribuée à une distorsion de la conformation macromoléculaire active, et donc à une dénaturation graduelle des enzymes. A ce stade, une comparaison avec les résultats annoncés dans la littérature, pour des réactions d'estérification en flux continu catalysées par des enzymes, est très délicate. En effet, au-delà du nombre de publications limité, les systèmes (*catalyseurs, substrats, mode opératoire, etc.*) proposés sont souvent très différents de celui introduit dans cette partie<sup>58,59,60</sup>.



**Figure 2.3.1.** Propriétés catalytiques en flux continu de la colonne *Col[C-CR-lipase]@gGlymo-Si(HIPE)*, relevées pour la réaction d'estérification de l'acide oléique par le butanol, à 37°C dans de l'heptane. La courbe de gauche représente l'évolution du taux de conversion en fonction du temps, tandis que la courbe de droite correspond à l'évolution de l'activité enzymatique en fonction du temps.

Cependant, en dépit d'une stabilité intéressante du bioréacteur en flux continu, *vis-à-vis* de l'estérification de l'acide oléique en oléate de butyle, l'utilisation d'un milieu réactionnel très dilué (23 mmol.L<sup>-1</sup> en acide oléique) constitue un frein certain à une application industrielle potentielle. Ainsi, des études complémentaires, visant notamment à moduler la concentration en substrats, mais également la charge enzymatique ou le débit appliqué, doivent être envisagées.

<sup>58</sup> Pedro Lozano et al., "Bioreactors Based on Monolith-Supported Ionic Liquid Phase for Enzyme Catalysis in Supercritical Carbon Dioxide," *Advanced Synthesis & Catalysis* 349, no. 7 (5, 2007): 1077-1084.

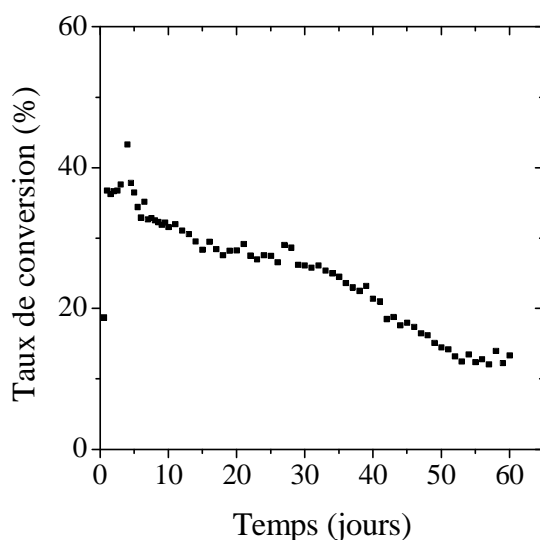
<sup>59</sup> N. Aziah Serri, A.H. Kamaruddin, et K.Y. Tau Len, "A continuous esterification of malonic acid with citronellol using packed bed reactor: Investigation of parameter and kinetics study," *Food and Bioproducts Processing* 88, no. 2-3 (2010): 327-332.

<sup>60</sup> A. Marty, D. Combes, et J.-S. Condoret, "Continuous reaction-separation process for enzymatic esterification in supercritical carbon dioxide," *Biotechnology and Bioengineering* 43, no. 6 (1994): 497-504.

### 2.3.2. Transestérification d'une huile brute végétale

La seconde réaction ciblée concerne la transestérification d'une huile végétale brute, l'huile de carthame des teinturiers, catalysée par le monolithe *Col*[C-*TL*-lipase]@*g*Glymo-Si(HIPE). A ce stade, il est nécessaire de préciser que, compte tenu des conditions utilisées en chromatographie en phase liquide à haute performance, seule la réaction de transestérification du trilinoléate de glycéryle a pu être suivie. Néanmoins, ce triglycéride représente 71 % massique de l'ensemble de l'huile végétale brute. Par ailleurs, afin de limiter les effets néfastes induits par l'éthanol en excès (*dénaturation des enzymes*), le ratio molaire Triglycéride/Ethanol a été fixé à 1/6 (*en considérant une masse molaire de l'huile brute, équivalente à celle du trilinoléate de glycéryle*).

Dans un premier temps, à l'instar de la réaction d'estérification (*cf. Partie 2.3.1.*), près de 7 jours sont nécessaires à la mise en équilibre du système (*Figure 2.3.2.*). Cependant une stabilité du taux de conversion autour de 28 % est progressivement atteinte.



**Figure 2.3.2.** Propriétés catalytiques en flux continu de la colonne *Col*[C-*TL*-lipase]@*g*Glymo-Si(HIPE), relevées pour la réaction de transestérification du trilinoléate de glycéryle par l'éthanol, à 40°C dans de l'heptane. La courbe représente l'évolution du taux de conversion du trilinoléate d'éthyle en fonction du temps, à un débit de 0,1 mL.min<sup>-1</sup>.

L'activité enzymatique diminue ensuite de 22 % entre le dixième et le trentième jour. Dès lors, en comparant ces résultats avec ceux obtenus pour la réaction de transestérification sous agitation magnétique modérée, présentée précédemment (*cf. Partie 1.4.4.*), il semblerait que le flux continu favorise considérablement la lixiviation du glycérol, diminuant ainsi l'effet inhibiteur associé. Par ailleurs, une stabilisation de la conformation active macromoléculaire, générée par la formation d'agrégats via des ponts covalents glutaraldéhydes, peut également

expliquer le bon équilibre de l'activité enzymatique<sup>57</sup>. Néanmoins, la dénaturation des biocatalyseurs, induite notamment par la présence d'éthanol en excès, semble toujours être effective. L'hypothèse d'un lessivage des enzymes peut également être envisagée. De plus, à partir du trentième jour, l'activité enzymatique décroît plus rapidement. Ainsi, une baisse de 50 % est enregistrée entre le trentième et le soixantième jour.

A ce stade, une comparaison avec les résultats reportés dans la littérature, pour des réactions de transestérification en flux continu, catalysées par des enzymes, permet d'évaluer les performances catalytiques du monolithe *Col[C-TL-lipase]@gGlymo-Si(HIPE)*. En particulier, pour des lipases *Candida sp.*, immobilisées sur des fibres textiles, K. Nie et al.<sup>61</sup> et Y. Chen et al.<sup>62</sup> annoncent respectivement des baisses de l'activité enzymatique de près de 20 % en 21 jours et de l'ordre de 16 % en 4 jours. Par ailleurs, pour la transestérification d'une huile de palme usagée, catalysée par une lipase *Candida antarctica B* immobilisée sur une résine acrylique macroporeuse (*enzyme commerciale déjà immobilisée ; Novozyme 435*), S. F. A. Halim et al.<sup>63</sup> présentent une stabilité de l'activité enzymatique pendant 5 jours, pour un taux de conversion de l'ordre de 80 %. Pour la même enzyme commerciale supportée, D. Royon et al.<sup>64</sup> annoncent un taux de conversion de 95 %, stable pendant 21 jours, pour la transestérification de l'huile de graines de cotonniers par le méthanol. En outre, l'utilisation d'un solvant modérément polaire, le *tert*-butanol, favorise la solubilisation des molécules de glycérol, limitant, dès lors, l'adsorption néfaste à la surface des enzymes<sup>64</sup>. Ainsi, il apparaît clairement qu'une optimisation des conditions expérimentales est nécessaire, afin d'atteindre des stabilités comparables à celles reportées dans la littérature.

## 2.4. Conclusion intermédiaire

L'utilisation des Si(HIPE)s pour la biocatalyse en flux continu semble donc être prometteuse. En effet, au-delà d'une élaboration simple et peu coûteuse (*élimination de l'étape de calcination, fonctionnalisation sous flux continu, utilisation d'une enzyme brute, etc.*), et d'une conservation de l'intégrité des matériaux biohybrides, une diminution modérée

---

<sup>61</sup> Kaili Nie et al., "Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: Optimization of the biodiesel production," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 43, no. 1-4 (Décembre 2006): 142-147.

<sup>62</sup> Yingming Chen et al., "Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor," *Energy Conversion and Management* 50, no. 3 (Mars 2009): 668-673.

<sup>63</sup> Siti Fatimah Abdul Halim, Azlina Harun Kamaruddin, et W.J.N. Fernando, "Continuous biosynthesis of biodiesel from waste cooking palm oil in a packed bed reactor: Optimization using response surface methodology (RSM) and mass transfer studies," *Bioresource Technology* 100, no. 2 (Janvier 2009): 710-716.

<sup>64</sup> D. Royon et al., "Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent," *Bioresource Technology* 98, no. 3 (Février 2007): 648-653.

de l'activité enzymatique sur près de deux mois est atteinte pour une réaction d'estérification, mais également pour la transestérification d'une huile brute. Néanmoins, de nombreuses optimisations des systèmes catalytiques sont indubitablement nécessaires. En effet, une modulation rationnelle de certains paramètres expérimentaux (*concentration en substrats, débit du flux continu, solvant du milieu réactionnel, etc.*) devrait permettre de déterminer précisément les conditions optimales d'utilisation.

### 3. Conclusion et perspectives

L'immobilisation covalente d'enzymes au sein de matériaux macroporeux à base de silice, *via* le greffage post-synthèse de groupes époxydes, a donc permis l'obtention de systèmes catalytiques prometteurs. En effet, une versatilité du système, *via* les biocatalyseurs immobilisés (*lipases extraites de deux souches distinctes*), le milieu réactionnel utilisé (*heptane seul ou saturé en eau*), mais également les réactions ciblées (*estérification, hydrolyse et transestérification*), a clairement été mise en évidence. De plus, les avantages structuraux du support hybride, associés conjointement à une macrostructure interconnectée et à un aspect monolithique, offrent une optimisation des mécanismes de transport au sein du matériau, mais également l'opportunité d'un recyclage aisé et d'une utilisation en flux continu. Néanmoins, en dépit de propriétés catalytiques séduisantes, une optimisation des conditions expérimentales, en particulier pour les systèmes en flux continu, sont nécessaires. L'utilisation d'un solvant plus judicieux, notamment pour la réaction de transestérification, pourrait garantir une élimination aisée des sous-produits néfastes (*i.e., le glycérol*), tout en assurant la solubilisation des réactifs et du produit désiré.

A l'issue de ce chapitre, mais également du chapitre précédent (*cf. Chapitre 2*), une fonctionnalisation rationnelle de monolithes macroporeux à base de silice, du type Si(HIPE)s, a mis en évidence le potentiel de ces matériaux pour l'encapsulation d'entités chimiques et biologiques actives. Néanmoins, au-delà des applications en optique et en catalyse hétérogène, l'utilisation de monolithes macroporeux peut constituer une véritable avancée pour le stockage de l'énergie électrochimique (*condensateurs à double couche électrochimique, accumulateurs « Li-ion », ou encore piles à combustibles*). Dans ce contexte, l'élaboration de matériaux macrocellulaires conducteurs, offrant la possibilité, en fonction de l'application visée, d'une structuration multi-échelle, constitue un véritable enjeu. Dans ce sens, le prochain chapitre sera consacré à la synthèse de monolithes de carbone à porosité hiérarchisée.





## Chapitre 4 – Elaboration, caractérisations et propriétés de monolithes de carbone à porosité hiérarchisée

Les matériaux carbonés poreux sont des candidats de choix dans un large champ d'applications. En effet, la possibilité de facilement moduler et atteindre de grandes surfaces spécifiques, des stabilités chimique et thermique importantes et une conductivité électrique souvent élevée, en font des matériaux séduisants comme adsorbants, supports catalytiques, électrodes, ou encore sites de nucléation de nanoparticules, solides moléculaires ou autres entités chimiques. Par ailleurs, le coût relativement bas des précurseurs de carbone, principalement dû à leur abondance, constitue un avantage non-négligeable en vue d'une utilisation industrielle.

Ainsi, différentes techniques ont été développées pour la genèse de matériaux carbonés poreux, telles que l'activation chimique ou physique<sup>1</sup>, l'activation catalytique, via l'utilisation de composés organométalliques<sup>2</sup> ou encore la carbonisation d'aérogel<sup>3</sup>. Néanmoins, au cours des vingt dernières années, la volonté de synthétiser des matériaux développant une porosité calibrée et/ou hiérarchisée, ou déployant des tailles de pores plus larges, a attiré la communauté scientifique vers l'utilisation d'empreintes dures, principalement inorganiques.

Dans ce contexte, l'utilisation d'une empreinte de silice à porosité hiérarchisée pour l'élaboration de carbones monolithiques poreux<sup>4</sup> fera l'objet de ce chapitre. Dans un premier temps, le contrôle de la porosité à différentes échelles, ainsi que les propriétés mécaniques seront présentés et discutés. Dans un second temps, leurs propriétés électrochimiques comme électrodes pour batteries Lithium-ion et supercondensateurs à double-couche électrochimique seront étudiées.

---

<sup>1</sup> Z. Hu, M. P. Srinivasan, et Y. Ni, "Preparation of Mesoporous High-Surface-Area Activated Carbon," *Advanced Materials* 12, no. 1 (2000): 62-65.

<sup>2</sup> Hisashi Tamai et al., "Synthesis of Extremely Large Mesoporous Activated Carbon and Its Unique Adsorption for Giant Molecules," *Chemistry of Materials* 8, no. 2 (Janvier 1, 1996): 454-462.

<sup>3</sup> R. W. Pekala et D. W. Schaefer, "Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling," *Macromolecules* 26, no. 20 (1993): 5487-5493.

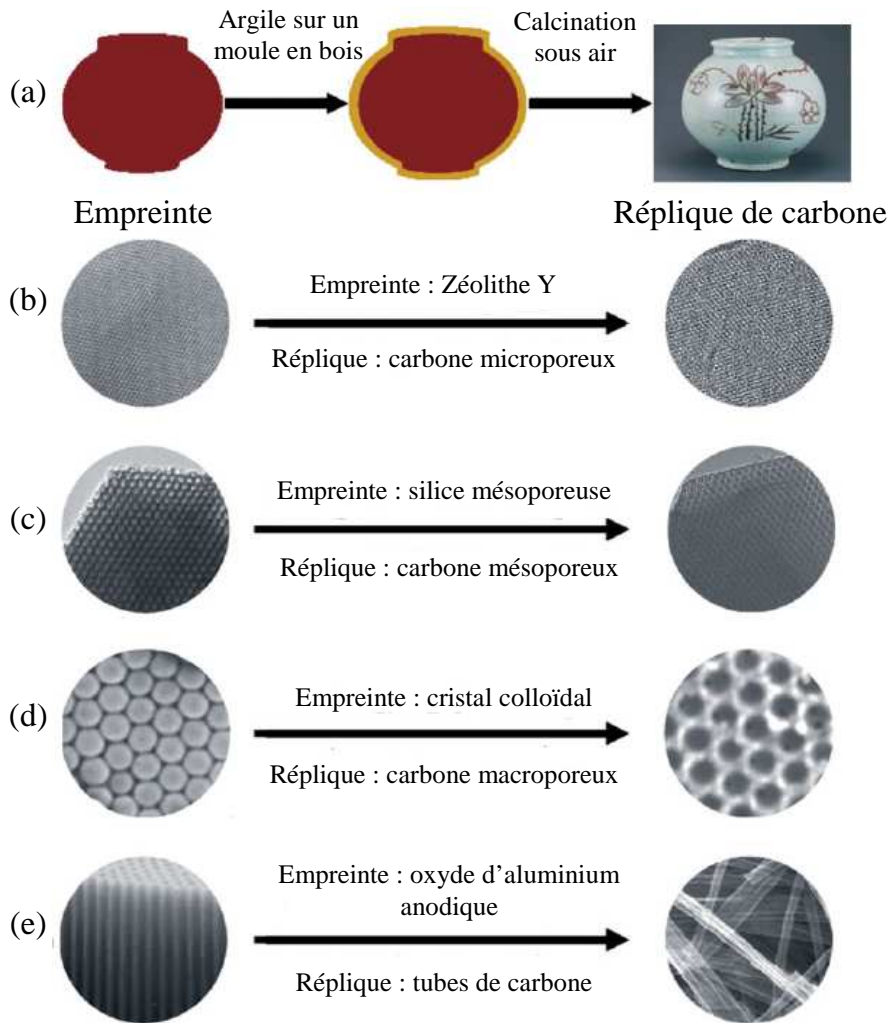
<sup>4</sup> Nicolas Brun et al., "Hard Macrocellular Silica Si(HIPE) Foams Templating Micro/Macroporous Carbonaceous Monoliths: Applications as Lithium Ion Battery Negative Electrodes and Electrochemical Capacitors," *Advanced Functional Materials* 19, no. 19 (2009): 3136-3145.

<b>1. Carbones macroporeux : procédé de l’empreinte dure.....</b>	<b>159</b>
1.1. Principe de l’empreinte dure .....	159
1.2. Système étudié.....	161
1.3. Caractérisations multi-échelles .....	163
1.3.1. Echelle macroscopique.....	163
1.3.2. Echelle mésoscopique .....	167
1.3.3. Echelle microscopique .....	170
1.3.3.1. Structure microporeuse .....	170
1.3.3.2. Microstructure .....	172
1.3.3.3. Groupements fonctionnels et chimie de surface .....	174
1.4. Propriétés mécaniques.....	177
1.5. Conclusion intermédiaire .....	179
<b>2. Carbones macro-mésoporeux : procédé de double empreinte.....</b>	<b>180</b>
2.1. Principe de l’empreinte « douce ».....	180
2.2. Principe de la double empreinte .....	182
2.3. Système étudié.....	183
2.4. Caractérisations multi-échelles .....	184
2.4.1. Echelle macroscopique.....	184
2.4.2. Echelle mésoscopique .....	186
2.4.3. Echelle microscopique .....	193
2.4.3.1. Structure microporeuse .....	193
2.4.3.2. Microstructure .....	196
2.4.3.3. Groupements fonctionnels et chimie de surface .....	197
2.5. Conclusion intermédiaire .....	198
<b>3. Propriétés électrochimiques : électrodes pour systèmes de stockage réversible ....</b>	<b>199</b>
3.1. Stockage d’énergie électrochimique : principe général et enjeux.....	199
3.2. Electrode pour condensateurs à double couche électrochimique.....	202
3.2.1. Principe général et grandeurs caractéristiques .....	202
3.2.2. Protocole expérimental.....	206
3.2.3. Résultats et discussion.....	207
3.2.3.1. Cas d’un carbone macrocellulaire microporeux.....	207
3.2.3.2. Carbones micro- et mésoporeux : influence de la mésostructure.....	210
3.2.4. Conclusion intermédiaire .....	214
3.3. Electrode pour accumulateurs Lithium-ion.....	214
3.3.1. Principe général et grandeurs caractéristiques .....	214
3.3.2. Mécanismes d’insertion du lithium dans les matériaux carbonés .....	217
3.3.3. Protocole expérimental.....	221
3.3.4. Résultats et discussion.....	223
3.3.5. Conclusion intermédiaire .....	227
<b>4. Conclusion et perspectives.....</b>	<b>227</b>

## 1. Carbones macroporeux : procédé de l’empreinte dure

### 1.1. Principe de l’empreinte dure

L’élaboration de carbones poreux peut être facilement abordée par la stratégie de « nanomoulage », transcription à l’échelle micro- ou nanométrique d’un procédé antique d’élaboration de céramiques (*Figure 1.1.1. (a)*).<sup>5</sup> Cette technique consiste en l’imprégnation d’un matériau inorganique poreux par un précurseur de carbone, suivie d’une pyrolyse en conditions non-oxydantes, pour finir par l’élimination de l’empreinte dure (*ou vice versa*).



**Figure 1.1.1. Représentation schématique du principe de l’empreinte dure « négative ».** (a) Principe de l’empreinte dure pour l’obtention de céramiques. (b) Zéolithe utilisée comme empreinte microporeuse. (c) Silice comme empreinte mésoporeuse. (d) Cristal colloïdal synthétique comme empreinte macroporeuse. (e) AAO (*pour l’anglicisme Anodic Aluminium Oxide*) comme empreinte dure pour la genèse de nanotubes de carbone. D’après J. Lee et al. *Adv. Mater.* 18, 2006, 2073.

<sup>5</sup> J. Lee, J. Kim, et T. Hyeon, “Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials,” *Advanced Materials* 18, no. 16 (2006): 2073-2094.

L'utilisation d'un tel procédé permet l'obtention d'une réplique « négative » du moule dur. La morphologie et la taille des pores du carbone synthétisé dépendront donc uniquement de ceux du matériau sacrifié (*et au-delà, des conditions de calcination*). Ainsi, par le biais du « nanomoulage », différents types de carbones poreux, essentiellement sous forme de poudre, ont été élaborés par imprégnation de précurseurs carbonés dans des zéolithes microporeuses<sup>6</sup> (*Figure 1.1.1. (b)*), ou des silices mésoporeuses (*Figure 1.1.1. (c)*), telles que des MCM-48<sup>7</sup>, SBA-15<sup>8</sup>, ou HMS<sup>9</sup>. Des carbones à porosité hiérarchisée ont également été obtenus par l'utilisation de cristaux colloïdaux<sup>10</sup> (*Figure 1.1.1. (d)*) ou d'oxydes d'aluminium anodiques (*Figure 1.1.1. (e)*) comme empreintes synthétiques, ou des diatomées comme empreintes biologiques<sup>11,12</sup>.

Une seconde catégorie de matériaux carbonés poreux peut être obtenue par l'utilisation d'empreintes « positives », où la porosité néoformée dépendra non seulement de la structure du moule dur sacrifié, mais également de la quantité de précurseur de carbone introduite. Ce procédé de mise en forme offre ainsi un nouvel outil de façonnage de matériaux avancés. Le couplage d'une empreinte négative micro- ou mésoporeuse avec une empreinte positive macroporeuse permet donc la genèse de matériaux carbonés à porosité hiérarchisée avec un contrôle structural à toutes les échelles. Ainsi, des monolithes de silice macro-mésoporeux comme empreintes synthétiques (*Figure 1.1.2.*) ont permis de générer des carbones poreux sur une large gamme d'échelles<sup>13,14</sup>. Néanmoins, le potentiel de contrôle de la macroporosité par une modulation des solutions d'imprégnation en précurseurs de carbone n'a pas, à notre connaissance, encore été pleinement exploitée. La suite de ce chapitre aura donc pour objectif de mettre en exergue ce potentiel dans l'élaboration de matériaux poreux avancés.

---

<sup>6</sup> Takashi Kyotani, Zhixin Ma, et Akira Tomita, "Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites," *Carbon* 41, no. 7 (2003): 1451-1459.

<sup>7</sup> Michal Kruk et al., "Characterization of Ordered Mesoporous Carbons Synthesized Using MCM-48 Silicas as Templates," *The Journal of Physical Chemistry B* 104, no. 33 (2000): 7960-7968.

<sup>8</sup> Shinae Jun et al., "Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure," *Journal of the American Chemical Society* 122, no. 43 (Novembre 1, 2000): 10712-10713.

<sup>9</sup> J. Lee et al., "Development of a New Mesoporous Carbon Using an HMS Aluminosilicate Template," *Advanced Materials* 12, no. 5 (2000): 359-362.

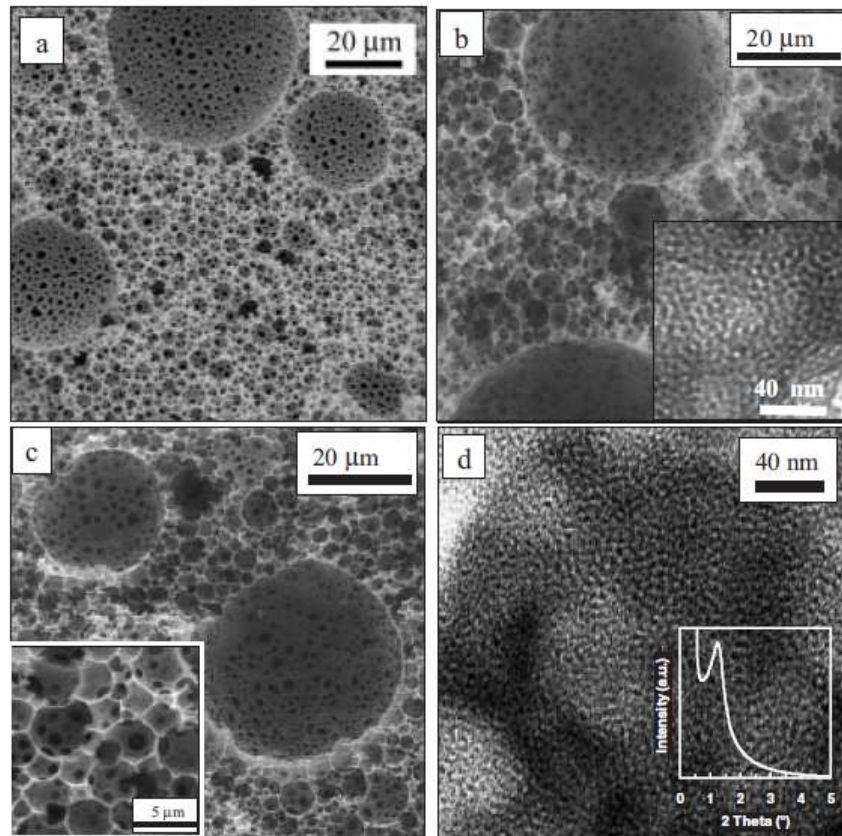
<sup>10</sup> Jong-Sung Yu et al., "Fabrication of Ordered Uniform Porous Carbon Networks and Their Application to a Catalyst Supporter," *Journal of the American Chemical Society* 124, no. 32 (2002): 9382-9383.

<sup>11</sup> Xiaohui Cai et al., "Diatom-Templated Synthesis of Ordered Meso/Macroporous Hierarchical Materials," *European Journal of Inorganic Chemistry* 2006, no. 18 (9, 2006): 3641-3645.

<sup>12</sup> Mónica Pérez-Cabero et al., "Thalassiosira pseudonana diatom as biotemplate to produce a macroporous ordered carbon-rich material," *Carbon* 46, no. 2 (Février 2008): 297-304.

<sup>13</sup> S. Alvarez et al., "Meso/Macroporous Carbon Monoliths from Polymeric Foams," *Advanced Engineering Materials* 6, no. 11 (2004): 897-899.

<sup>14</sup> A. Taguchi, J.-H. Småt, et M. Lindén, "Carbon Monoliths Possessing a Hierarchical, Fully Interconnected Porosity," *Advanced Materials* 15, no. 14 (2003): 1209-1211.

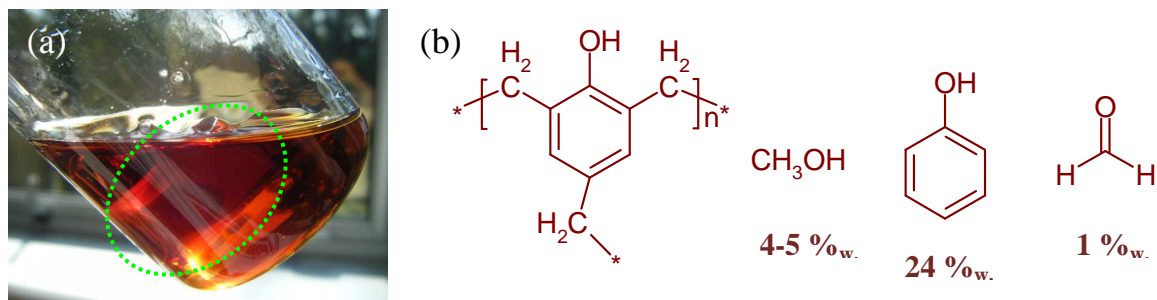


**Figure 1.1.2. Résultats obtenus selon le principe de l’empreinte dure « positive ».** Micrographies par microscopie électronique à balayage du polystyrène macroporeux (a), empreinte dure positive d’une silice macroporeuse (b), à son tour empreinte dure positive d’un carbone macroporeux (c). Micrographies par microscopie électronique à transmission de la silice (insert (b)) et empreinte négative mésoporeuse du carbone néoformé (d). L’insert (d) représente le profil de diffusion de rayons X aux petits angles de l’empreinte négative de carbone. D’après S. Alvarez et al. *Adv. Eng. Mater.* 6, 2004, 897.

## 1.2. Système étudié

Au cours de cette étude, l’utilisation d’une empreinte de silice à porosité hiérarchisée, de type Si(HIPE), a été développée pour l’élaboration de carbones monolithiques poreux, par imprégnation d’une résine formophénolique commerciale de type résol (*ablaphène RS101 - Rhodia*). Les imprégnations sont effectuées sous vide en solution dans du tétrahydrofurane (THF) (*Figure 1.2.1.*). Typiquement, un monolithe de 500 mg est placé dans 30 mL d’une solution de THF à 5, 25, 40, 60, 80 ou 90 % massique en résine formophénolique. Afin d’assurer une bonne imprégnation, la suspension est placée dans un dessiccateur sous vide jusqu’à disparition de l’effervescence. Après trois jours sous vide statique, le monolithe est rapidement rincé au THF, puis placé dans un four sous air pendant 24 heures à 80°C, pour favoriser l’évaporation du solvant et initier la réticulation thermo-induite. Un traitement thermique à 155°C sous air pendant 5 heures (*avec une vitesse de montée en température de*

2°C par minute), avec un premier plateau à 80°C pendant 12 heures et un second à 110°C pendant 3 heures permet de compléter la polymérisation tridimensionnelle et l'obtention de composites résine/silice, appelés Xreti (*X correspondant au pourcentage massique initial en résine formophénolique*).

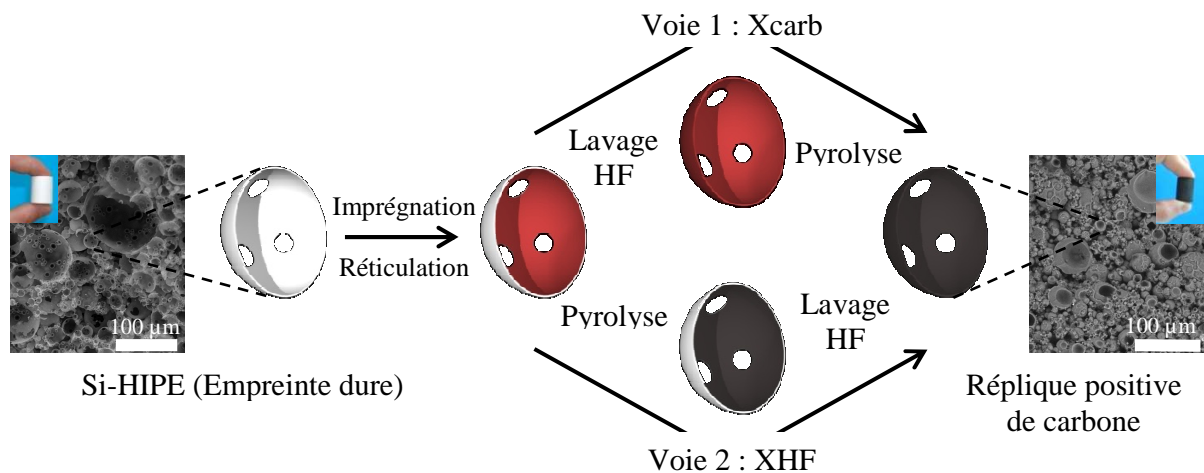


**Figure 1.2.1.** Photographie d'un monolithe de silice, Si(HIPE) (entouré d'un trait pointillé vert), après 3 jours sous vide statique dans une solution de THF à 25% massique en résine formophénolique (a). En raison de la bonne imprégnation du matériau, le monolithe semble translucide. Composition de la solution commerciale hydroalcoolique de résol, ablaène RS101 (b).

Pour la genèse de carbones macrocellulaires, deux voies synthétiques ont été considérées (Figure 1.2.2.). Concernant la première voie, la silice est éliminée des composites par trois lavages successifs dans des solutions d'acide fluorhydrique (HF) à 10% massique, puis rinçage intensif dans de l'eau distillée. Les monolithes de résine sont alors séchés 24 heures sous air à 80°C, avant d'être pyrolysés à 900°C pendant 1 heure sous un flux d'argon (avec une vitesse de montée en température de 4°C par minute). Les carbones poreux néoformés sont nommés Xcarb. Concernant la seconde voie, les composites sont dans un premier temps pyrolysés selon un mode opératoire identique à la voie 1, puis la silice est éliminée par lavage au HF. Les monolithes de carbone issus de cette voie de synthèse sont appelés XHF. Les nomenclatures sont reportées dans le Tableau 1.2.1.

Nom	05HF	25carb	25HF	40carb	40HF	60carb	80carb	80HF	90carb
% massique en résine	5	25	25	40	40	60	80	80	90
Etape 1	Carb <sup>a</sup>	HF	Carb	HF	Carb	HF	HF	Carb	HF
Etape 2	HF <sup>b</sup>	Carb	HF	Carb	HF	Carb	Carb	HF	Carb

**Tableau 1.2.1.** Bilan des nomenclatures employées pour nommer les matériaux, en fonction du pourcentage massique en résine formophénolique dans la solution d'imprégnation et de l'ordre des étapes de carbonisation<sup>a</sup> et de lavage à l'acide fluorhydrique<sup>b</sup>.



**Figure 1.2.2.** Mode opératoire pour la genèse d’une réplique macroporeuse « positive » de carbone par imprégnation par une résine formophénolique d’un monolithe de silice.

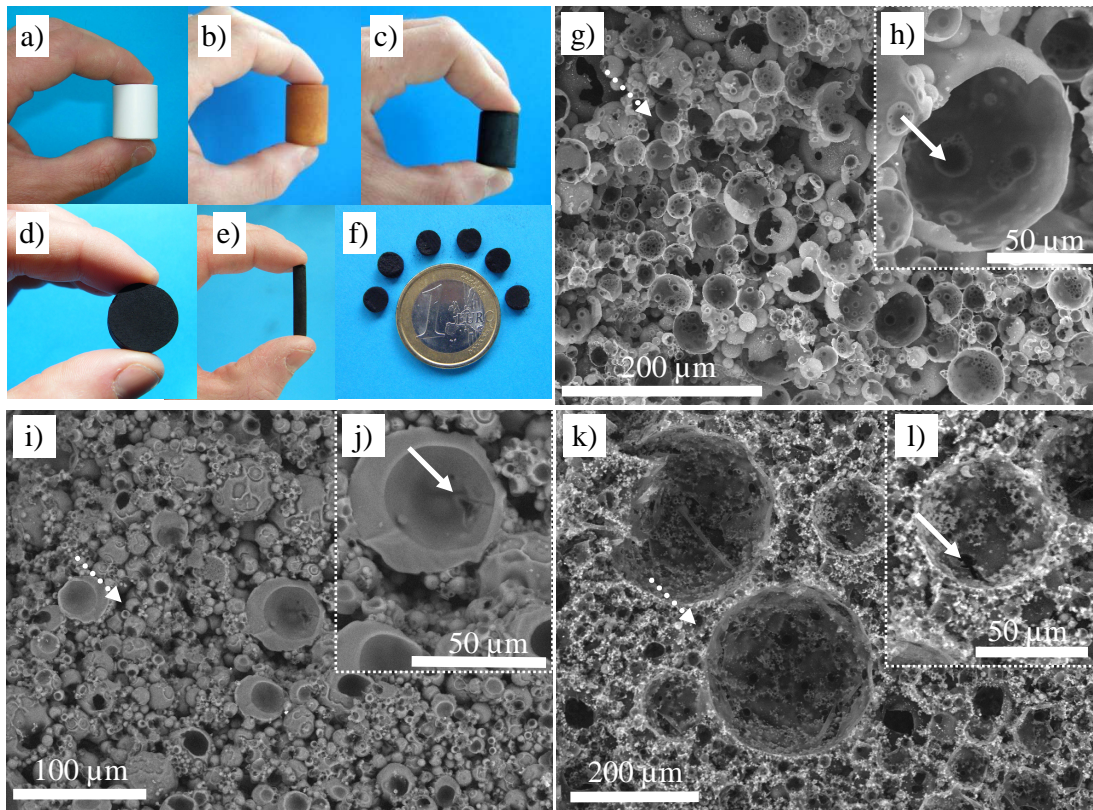
Ces monolithes de carbone ont été caractérisés à toutes les échelles et l’influence du mode opératoire sur les structures macro- et microporeuse sera discutée. Par ailleurs, la relation structure-propriété mécanique sera mise en évidence.

### 1.3. Caractérisations multi-échelles

#### 1.3.1. Echelle macroscopique

A l’échelle macroscopique, la première observation concerne l’aspect monolithique, qui est maintenu quel que soit le mode opératoire en vigueur. La mise en forme des carbonés néoformés, dépendant étroitement de la géométrie du moule inorganique, peut être modulée avec aisance par des découpes post-synthèses (*Figure 1.3.1.*), révélant des propriétés mécaniques séduisantes en vue d’applications potentielles, notamment comme électrodes (*cf. Partie 3 et Chapitre 5*). A ce stade, il est néanmoins nécessaire de préciser que l’échantillon 05HF, pour lequel la concentration initiale en précurseurs de carbone est la plus faible, présente une tenue mécanique relativement faible (*cf. Partie 1.4.*). La mise en forme de cet échantillon à l’échelle macroscopique est donc beaucoup plus délicate, et l’aspect monolithique facilement abandonné au profit d’une poudre.





**Figure 1.3.1.** Photographies d'un monolithe de silice (a), d'un composite 80reti (b), d'un carbone macroporeux 80HF (c), 40HF (d) et 25HF (e). La photographie (f) représente le tube (e) après découpe en disques de quelques millimètres d'épaisseur. Micrographies par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un Si(HIPE) (g-h), d'une « mousse » de carbone 80HF (i-j), et d'un échantillon 25HF (k-l). Les flèches pleines représentent les jonctions internes, tandis que les flèches en pointillés indiquent les jonctions externes.

De plus, comme observé par microscopie électronique à balayage (*MEB*), la structure macroscopique de sphères vides agrégées de l'empreinte inorganique (*Figure 1.3.1. g-h*) est préservée après carbonisation, et ce quelle que soit la concentration de précurseurs de carbone dans la solution d'imprégnation (*Figure 1.3.1. i-l*). L'objectif d'obtenir une réplique « positive » en carbone est donc effective. Néanmoins, l'épaisseur des sphères peut être modulée. En effet, l'augmentation de la concentration en résine formophénolique dans la solution d'imprégnation engendre la formation d'un dépôt plus important à la surface des sphères vides du moule de silice. Ainsi, après réticulation puis carbonisation, les « murs » des macropores sont en moyenne plus épais dans le cas des échantillons 80HF (*Figure 1.3.1. j*) que dans celui des monolithes 25HF (*Figure 1.3.1. l*).

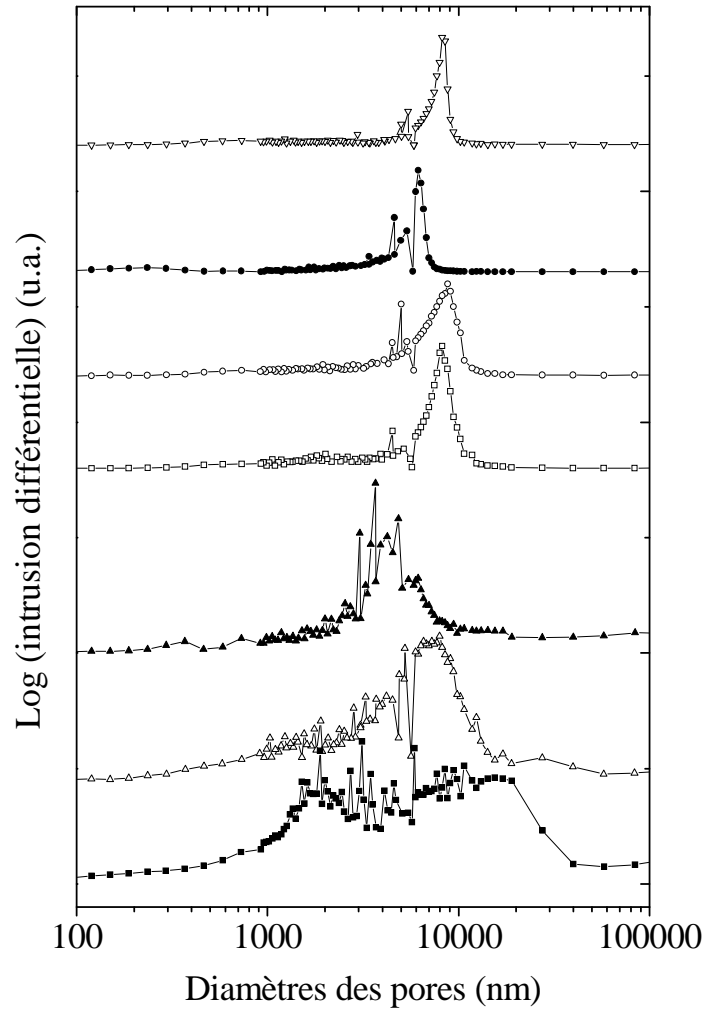
Par conséquent, le volume d'intrusion macroporeux et la porosité macroscopique, déterminés par porosimétrie par intrusion de mercure, diminuent conjointement du matériau 25carb au 90carb, ainsi que de l'échantillon 05HF au 80HF (*Tableau 1.3.1.*). Ainsi, la densité apparente augmente parallèlement à la concentration en résine formophénolique, tandis que la densité de squelette reste sensiblement inchangée (*autour de  $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$* ), à l'exception des

échantillons 05HF et 25HF, qui développent une aire spécifique microporeuse exaltée (cf. *Partie 1.3.3.1. à venir*).

Matériaux	Porosité (%)	Volume d'intrusion (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Densité apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Densité de squelette (g.cm <sup>-3</sup> )
Si(HIPE)	92	12,33	0,08	0,85
05HF	92	10,81	0,08	1,08
25carb	71	1,38	0,52	1,80
25HF	82	5,64	0,15	0,82
40carb	74	1,73	0,43	1,64
40HF	59	2,40	0,25	0,60
60carb	58	0,95	0,61	1,47
80carb	51	0,64	0,80	1,64
80HF	49	0,70	0,70	1,36
90carb	42	0,50	0,82	1,47

**Tableau 1.3.1.** Données de porosimétrie à intrusion de mercure du moule de silice, Si(HIPE), et des répliques carbonées induites.

La distribution de tailles de pores a été déterminée quantitativement par porosimétrie pour chacun des échantillons carbonés (*Figure 1.3.2.*). A ce stade, il est nécessaire de rappeler que les informations révélées par intrusion de mercure ne concernent que les « fenêtres » qui connectent les macropores adjacents, et non les macropores eux-mêmes (*Par macropores, il faut comprendre les sphères vides issues de l'empreinte des gouttes d'huile au cours de la synthèse des Si(HIPE)*). Pour mémoire (cf. *Chapitre 2*), deux types de « fenêtres » peuvent être considérées. Les jonctions internes, représentées par des flèches pleines sur les micrographies MEB (*Figure 1.3.1.*), et les jonctions externes, symbolisées par des flèches en pointillées. Eu égard à ces deux types de jonctions, la distribution de tailles de macropores des Si(HIPE) est ainsi bimodale et relativement large, l'émulsion de départ étant polydisperse en taille.



**Figure 1.3.2.** Distributions de tailles de macropores obtenues par porosimétrie à intrusion de mercure. ■ 05HF, Δ 25carb, ▲ 25HF, □ 60carb, ○ 80carb, ● 80HF, and ▽ 90carb.

En dépit de la conservation de cette caractéristique pour l'échantillon 05HF, un resserrement de la distribution de taille entre 6 et 8  $\mu\text{m}$  émerge lorsque la concentration en résine formophénolique augmente. Cette évolution morphologique peut certainement être attribuée à la disparition progressive des « fenêtres » les plus petites, les jonctions internes, et la rétraction des plus larges pores. En effet, en observant la micrographie (*j*) de la *Figure 1.3.1.*, représentant un macropore de l'échantillon 80HF, on peut noter le resserrement significatif, voire l'obstruction complète, de la jonction interne (*représentée par la flèche pleine*). C'est la raison pour laquelle au-delà d'une certaine concentration en résine, les carbones néoformés apparaissent plus comme une agrégation de coquilles épaisses que comme une agrégation de sphères vides, se présentant ainsi comme l'intermédiaire entre empreinte « positive » (*sphères vides*) et « négative » (*billes de carbone*) du Si(HIPE)

originel. De ce fait, l'interconnectivité du moule inorganique initial diminue considérablement de l'échantillon 05HF au 90carb.

La structure macroporeuse de cette série de matériaux carbonés macrocellulaires peut donc être facilement contrôlée *via* la concentration en résine dans la solution d'imprégnation. Au-delà d'une empreinte « positive » à l'échelle macroscopique, il est nécessaire de vérifier la validité d'une réplique « négative » à l'échelle mésoscopique.

### 1.3.2. Echelle mésoscopique

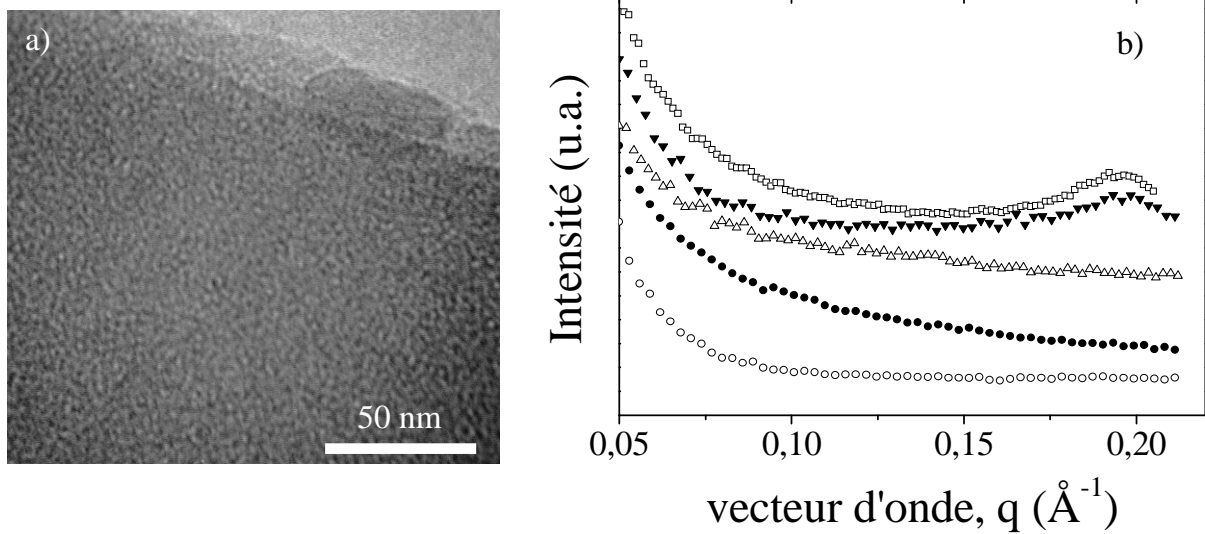
A ce stade, il est nécessaire de rappeler que les empreintes primitives de silice présentent une mésoporosité de type vermiculaire, comme observée par microscopie électronique à transmission (*MET*; *Figure 1.3.3. (a)*). La taille caractéristique de cette mésostructure, déterminée par diffusion des rayons X aux petits angles (*SAXS*, pour l'anglicisme « *Small Angle X-ray Scattering* »), est centrée autour de 3,2 nm (vecteur d'onde  $q = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ; *Figure 1.3.3. (b)*).

Après imprégnation du monolithe de silice par la solution de résine formophénolique, la mésostructure reste perceptible par *SAXS*. Ainsi, à ce stade, il semble évident que l'imprégnation du précurseur de carbone au sein des mésopores n'est pas complète. Après élimination du squelette de silice puis carbonisation (*ou inversement*), le pic caractéristique de la mésostructure disparaît totalement, étayant l'hypothèse d'une mauvaise imprégnation du squelette inorganique. En effet, même si l'effet de la pyrolyse sur la perte de la mésoporosité ne peut pas être écarté, puisque déjà observé dans la littérature<sup>15</sup>, un échantillon témoin, correspondant à un composite Xreti lavé au HF (*et non-carbonisé*) révèle également cette disparition de la mésostructure (*Figure 1.3.3. (b)*). Cette absence de mésoporosité a également été observée en microscopie électronique à transmission (*MET*).

En considérant des diamètres de mésopores, déterminés par sorption d'azote (*cf. Chapitre 2*), de l'ordre de 2,1 nm, la première hypothèse permettant d'expliquer la mauvaise imprégnation de la résine formophénolique au sein des murs de la charpente silicique peut être d'ordre stérique. En effet, compte tenu de l'utilisation d'une solution d'imbibition prépolymérique, et donc composée d'oligomères relativement volumineux, l'accessibilité à la mésostructure est probablement fortement limitée.

---

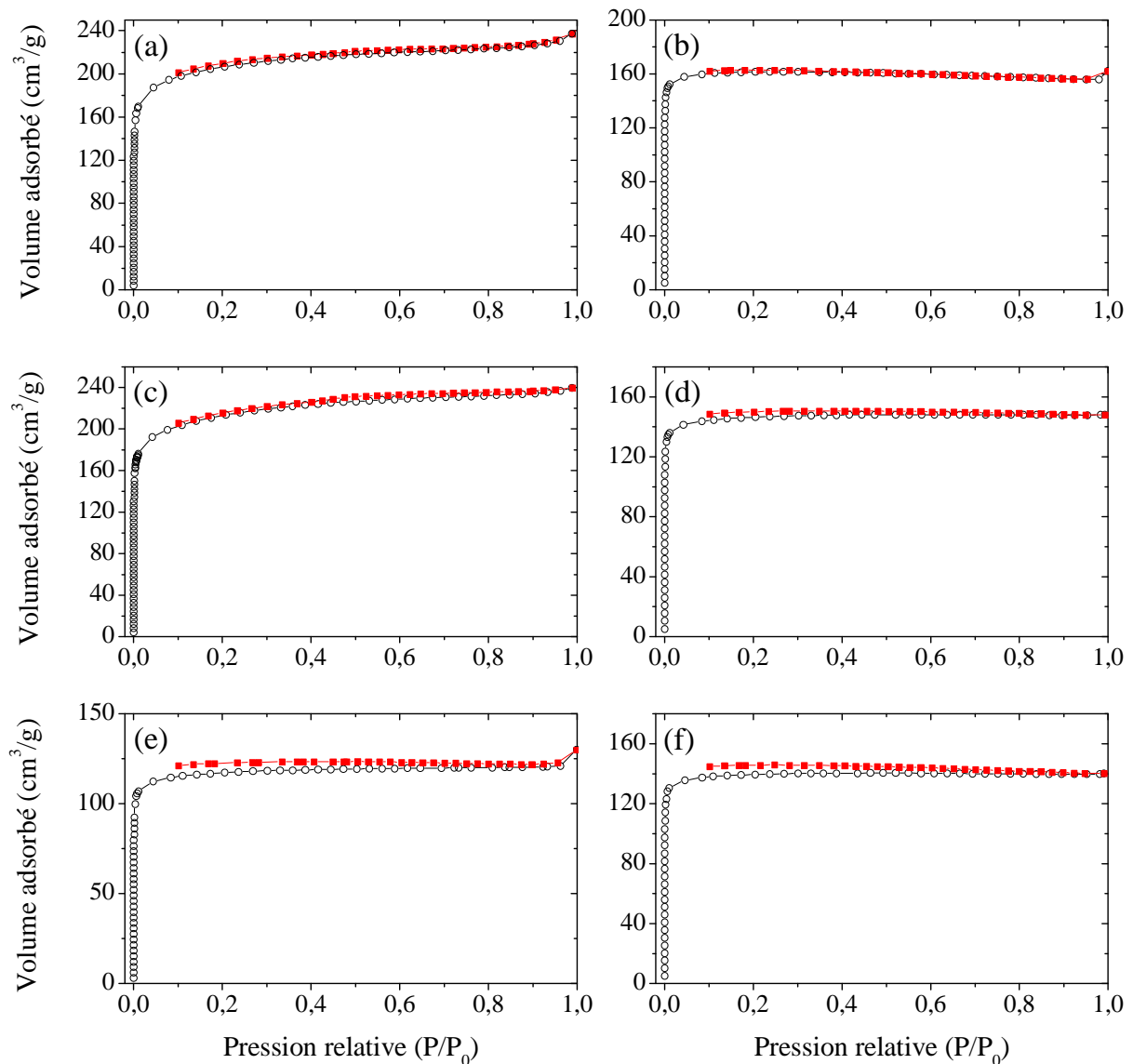
<sup>15</sup> Kamil P. Gierszal et al., "High temperature treatment of ordered mesoporous carbons prepared by using various carbon precursors and ordered mesoporous silica templates," *New Journal of Chemistry* 32, no. 6 (2008): 981.



**Figure 1.3.3.** Micrographie par microscopie électronique à transmission d'un monolithe de silice Si(HIPE) (a). Spectre de diffusion des rayons X aux petits angles de la silice primitive  $\square$ , du composite 80reti  $\blacktriangledown$ , de la réplique de carbone 80carb  $\triangle$  et 80HF  $\bullet$ , et de la réplique de résine 80reti après élimination de la silice par lavage au HF. A noter que ce comportement est également visible dans le cas de solutions d'imprégnation moins concentrées en résine.

Une seconde hypothèse plausible pourrait être d'ordre capillaire. En effet, un faible mouillage de la résine sur la surface solide inorganique du monolithe aurait pour conséquence une très mauvaise insertion au sein des plus petits pores potentiellement accessibles, en l'occurrence, les mésopores. Néanmoins, après imprégnation par une solution de résine formophénolique d'un hybride gbenzyl-Si(HIPE), fonctionnalisé par greffage d'un groupement benzyltriéthoxysilane<sup>16</sup>, le carbone néoformé ne présente toujours pas de mésostructure apparente par MET et SAXS. Il semblerait donc que l'amélioration du mouillage par pré-fonctionnalisation n'ait pas d'influence notable sur l'imbibition de la résine à l'échelle mésoscopique. Par ailleurs, l'imprégnation au sein d'une silice non-calcinée, et présentant par conséquent des tailles de pores sensiblement plus larges, n'a pas permis l'obtention d'une réplique « positive » de carbone mésoporeux. L'absence de mésoporosité notoire au sein de cette série de matériaux carbonés est confirmée par sorption d'azote (Figure 1.3.4.).

<sup>16</sup> Simona Ungureanu et al., "Syntheses and characterization of new organically grafted silica foams," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 360, no. 1-3 (Mai 5, 2010): 85-93.



**Figure 1.3.4.** Courbes de sorption d’azote des échantillons de carbone 05HF (a), 25carb (b), 25HF (c), 80carb (d), 80HF (e) et 90carb (f). ○ Courbes d’adsorption, ■ Courbes de désorption.

En effet, les courbes d’adsorption-désorption de chacun des carbones présentent des isothermes de type I, fortement caractéristiques de matériaux essentiellement microporeux<sup>17</sup>. Seuls les échantillons 05HF et 25HF semblent présenter une légère hystérèse aux pressions relatives les plus élevées (*i.e.*, supérieures à 0,4), caractéristique de matériaux mésoporeux. De plus, la présence d’une surface externe significative, déterminée par la méthode « t » de Lippens et de Boer<sup>17,18</sup> (Tableau 1.3.3.), dévoile un comportement en sorption d’azote différent pour ces deux échantillons, laissant pressentir la présence éventuelle de mésopores.

<sup>17</sup> Françoise Rouquerol et al., “Texture des matériaux pulvérulents ou poreux,” *Techniques de l’ingénieur*, 2003.

<sup>18</sup> B. C. Lippens et J. H. de Boer, “Studies on pore systems in catalysts : V. The t method,” *Journal of Catalysis* 4, no. 3 (Juin 1965): 319-323.

Néanmoins, cet aspect est très négligeable et n'est sûrement pas représentatif d'une réplique « négative » de la silice, mais plutôt d'un effet inhérent au mode opératoire. En effet, l'évaporation du solvant au cours de la réticulation, puis la consommation de matière lors de la pyrolyse, peut créer des mésopores de quelques nanomètres, pouvant ainsi générer l'apparition du phénomène de condensation capillaire au cours de la sorption d'azote.

L'effet d'empreinte dure du moule silicique n'a donc été effectif qu'à l'échelle macroscopique, et le procédé d'imprégnation peut donc être assimilé à une déposition en enduit à la surface du moule inorganique, sans réelle imbibition du squelette. Par conséquent, ces matériaux carbonés présentent une macroporosité induite par l'empreinte dure, et une microporosité inhérente au procédé de pyrolyse.

### 1.3.3. Echelle microscopique

#### 1.3.3.1. Structure microporeuse

La première observation concernant la microporosité de ces carbones macrocellulaires concerne la perte de masse due à la carbonisation. En effet, la surface spécifique développée par des carbones est principalement liée à cette perte de masse, qui va entraîner le dégagement de gaz et donc la formation de micropores. En première approximation, et en tenant compte des bilans de masse des matériaux carbonisés, la perte de masse due à la pyrolyse n'est pas dépendante du procédé expérimental en vigueur (*Tableau 1.3.2.*). En d'autres termes, le confinement de la résine formophénolique au sein de macropores ne semble pas avoir d'effet majeur sur le processus de pyrolyse.

Matériaux	Résine <sup>a</sup>	25carb	60carb	80carb	25HF	80HF
Perte de masse après pyrolyse (%)	46,9*	46,9*	46,4*	46,7*	30,1**	44,8**
<b>Perte de masse corrigée<sup>b</sup> (%)</b>	<b>46,9</b>	<b>46,9</b>	<b>46,4</b>	<b>46,7</b>	<b>46,5</b>	<b>48,7</b>

**Tableau 1.3.2.** Pertes de masse après pyrolyse de résines\* ou de composites résine/silice\*\*. <sup>a</sup>Résine formophénolique (ablaphène RS101 - Rhodia) thermo-réticulée puis carbonisée à 900°C pendant 1 heure sous un flux d'argon (4°C par minute). <sup>b</sup>Perte de masse effective rapportée à la masse en résine initiale (*la masse de silice a été exclue du calcul de pourcentage de perte de masse*).

Néanmoins, en fonction du mode opératoire utilisé pour la genèse des carbones macrocellulaires, les caractéristiques microporeuses peuvent être modulées (*Tableau 1.3.3.*). Il semblerait ainsi qu'une diminution de la concentration en résine formophénolique dans la

solution d'imprégnation engendre une augmentation de la surface microporeuse, laissant donc penser que l'évaporation du solvant (*THF*) pendant le procédé de réticulation joue un rôle important dans la formation de micropores. Par ailleurs, dans le cas des concentrations les plus basses en précurseurs de carbone, la voie « XHF » semble favoriser le développement de surfaces et volumes microporeux plus importants. A ce stade, il est nécessaire de noter l'observation à l'échelle macroscopique d'une rétractation plus marquée du squelette de carbone par la voie « Xcarb », ce qui peut être une explication plausible à cette différence microstructurale. Par ailleurs, la présence résiduelle de molécules d'eau au sein des micropores les plus larges, après lavage du composite résine/silice à l'acide fluorhydrique, peut générer des forces capillaires suffisamment robustes pour pouvoir engendrer, après pyrolyse, l'effondrement d'une partie de la microporosité.

Les densités de squelettes de la série « XHF », obtenues par porosimétrie à intrusion de mercure (*Tableau 1.3.1.*), sont en outre, globalement plus faibles que celles de la série « Xcarb ». Cette différence peut également étayer fortement l'hypothèse d'une densification plus marquée du squelette carboné dans le cas d'une pyrolyse effectuée après élimination de l'empreinte inorganique. D'autre part, l'estimation de la répartition de taille des micropores, donnée par la méthode de Horvath et Kawazoe (*HK ; couramment utilisée pour décrire l'interaction d'une petite molécule et d'un feuillet de graphène*)<sup>17</sup>, est de l'ordre de 5-6 Å pour chacun des échantillons. Les micropores, relativement étroits, sont certainement induits par une exfoliation des plans de graphène, générée par l'évaporation des traces de molécules de solvant lors de la pyrolyse.

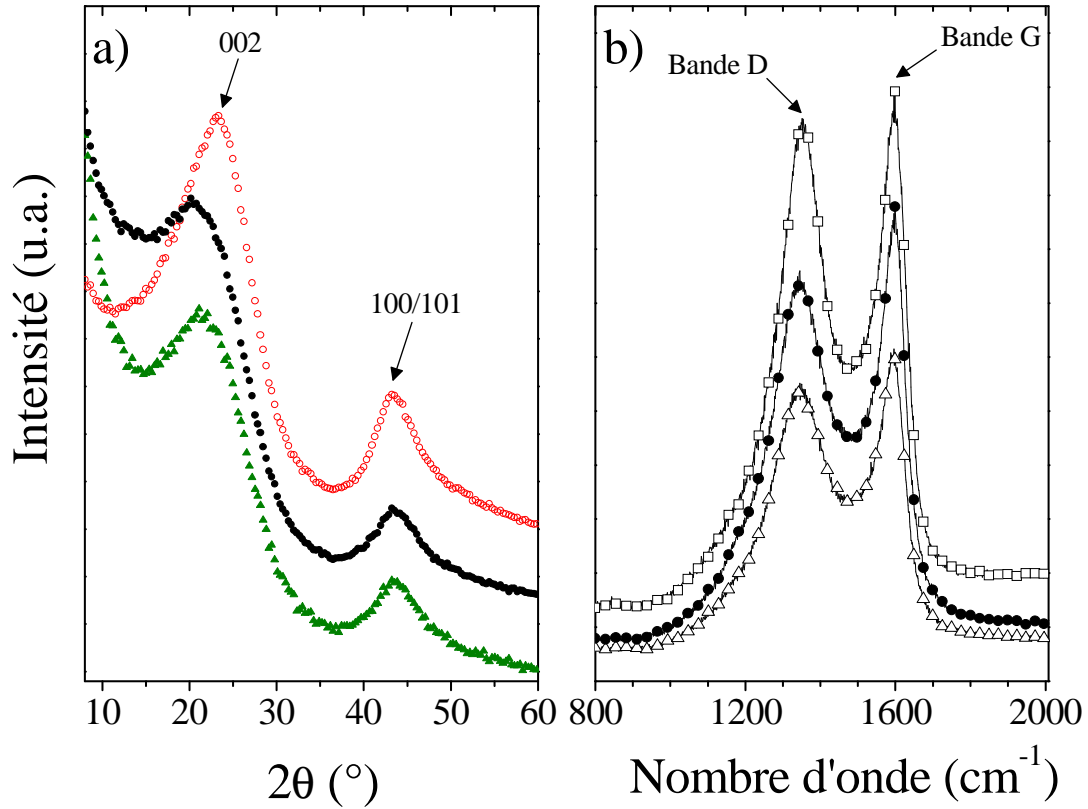
Matériaux	Surface BET équivalente (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface microporeuse (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
Si(HIPE)	659	0,29	-
05HF	774	0,32	753
25carb	650	0,25	650
25HF	802	0,34	781
40carb	645	0,27	625
40HF	699	0,37	666
60carb	623	0,24	622
80carb	585	0,23	584
80HF	459	0,18	456
90carb	564	0,22	564

**Tableau 1.3.3.** Surfaces spécifiques calculées à partir des données de sorption d'azote. <sup>a</sup>BET représentant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller. <sup>b</sup>Surface microporeuse calculée à partir de la surface BET à laquelle est soustraite l'aire spécifique externe déterminée par la méthode « t » de Lippens et de Boer.



### 1.3.3.2. Microstructure

Au-delà de la microporosité, il est nécessaire de décrire la microstructure, et donc le degré de graphitisation de ces carbones, en vue des applications en électrochimie. Pour se faire, deux techniques de caractérisation ont été utilisées : la spectrométrie Raman et la diffraction des rayons X (DRX ; cf. Figure 1.3.5.). Les diffractogrammes de rayons X de chacun de ces échantillons macro-microporeux sont sensiblement équivalents, présentant des pics relativement larges, caractéristiques d'une faible cristallinité. Ces deux pics, centrés à  $2\theta = 21,5^\circ$  et  $43,5^\circ$ , correspondent respectivement aux plans (002) et (100)/(101) (*superposition de deux pics de diffraction*) suggestifs de composés carbonés partiellement graphitisés. La distance inter-réticulaire  $d_{002}$ , correspondant à l'intervalle entre deux feuillets de graphène consécutifs, est ainsi de l'ordre de  $4,10 \text{ \AA}$ , sensiblement supérieure à celle du graphite, autour de  $3,35 \text{ \AA}$ . En revanche, en comparant les diffractogrammes de rayons X des répliques de carbone microporeuses avec un échantillon témoin, correspondant à la résine commerciale « brute » carbonisée à  $900^\circ\text{C}$  sous argon, on peut noter un décalage du pic de  $21,5^\circ$  à  $23,2^\circ$  (Figure 1.3.5. (a)). Par application de la loi de Bragg, cet écart vers les plus grandes valeurs en  $2\theta$  est révélateur d'un resserrement de la distance inter-feuillets de  $4,10$  à  $3,80 \text{ \AA}$ . Il apparaît donc que le confinement de la résine au sein d'une silice macroporeuse, et probablement à plus grande échelle, l'utilisation d'un solvant organique, engendre une exfoliation partielle de la structure graphite. Cette graphitisation partielle est également révélée par spectrométrie Raman, qui fait apparaître deux bandes aux environs de  $1590 \text{ cm}^{-1}$  et de  $1355 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant respectivement à la bande des carbones  $\text{sp}^2$  ( $\text{E}_{2g}$ ) du graphite (notée généralement « bande G ») et à la bande de défaut, notamment liée aux carbones oxydés ou d'hybridation  $\text{sp}^3$ , et à la distorsion de carbones  $\text{sp}^2$  (notée généralement « bande D »).



**Figure 1.3.5.** (a) Profil de diffraction des rayons X des échantillons 25HF ▲, 80HF ●, et d'une résine brute ○ calcinés à 900°C sous argon. (b) Spectres Raman des échantillons 80carb △ et 80HF ● calcinés à 900°C sous argon pendant 1 heure ; et de l'échantillon 80HF calciné à 1200°C sous argon pendant 1 heure □.

A partir du ratio des intensités obtenues par spectrométrie Raman,  $I_D \text{ band} / I_G \text{ band}$ , F. Tuinstra et J.F. Koenig<sup>19</sup> ont montré en 1970 qu'il était possible d'estimer la longueur de cohérence des cristallites de graphite selon l'axe  $a$  (*i.e.*, dans la direction des plans de graphène), notée  $L_a$ . Plus récemment, M.J. Matthews et al.<sup>20</sup> ont affiné la relation entre le ratio des intensités et la longueur  $L_a$ , en faisant intervenir un préfacteur, noté  $C$ , dépendant de la longueur d'onde d'excitation du laser,  $\lambda_L$  (Equation 3.1.1. ci-dessous).

$$L_a = C(\lambda_L) (I_D / I_G)^{-1} ; \text{ avec } C(\lambda_L) = C_0 + \lambda_L C_1 \quad \text{(Equation 3.1.1.)}$$

$$C_0 = -126 \text{ \AA}, \text{ et } C_1 = 0,033$$

Ainsi, dans notre cas (Source argon,  $\lambda_L = 514,5 \text{ nm}$ ), la longueur de cohérence  $L_a$  peut être estimée autour de 5 nm, quel que soit le mode opératoire utilisé (Figure 1.3.5.). Par ailleurs, en élevant la température de pyrolyse de 900°C à 1200°C, le taux de cristallinité de nos

<sup>19</sup> F. Tuinstra, "Raman Spectrum of Graphite," *The Journal of Chemical Physics* 53, no. 3 (1970): 1126.

<sup>20</sup> M.J. Matthews, "Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 59, no. 10 (1999).

carbones ne semble pas être augmenté, compte tenu d'un certain équilibre de la longueur de cohérence. Il est nécessaire de noter que la résine formophénolique commerciale brute, carbonisée à 900°C, présente la même allure de spectre Raman et une longueur de cohérence  $L_a$  du même ordre de grandeur.

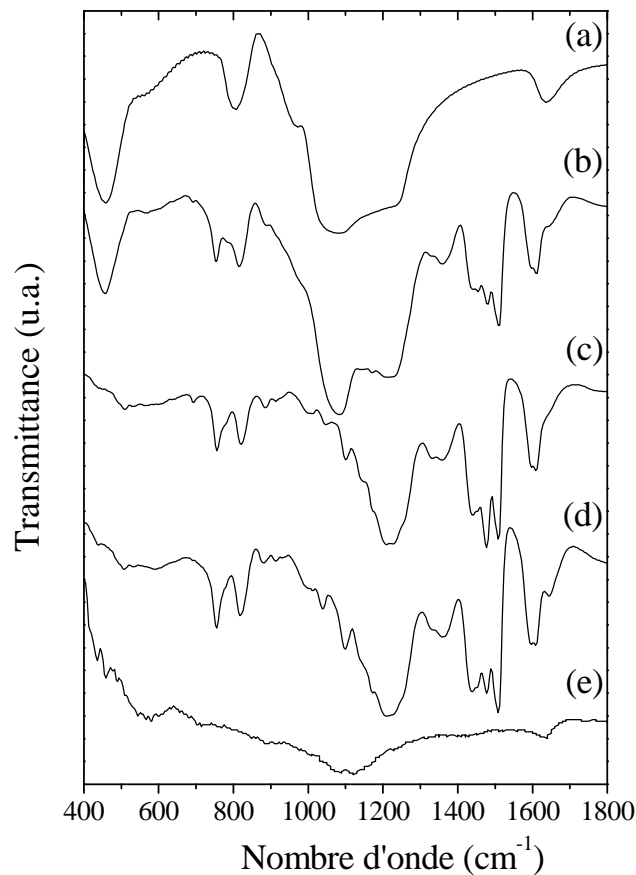
Par conséquent, en dépit d'un contrôle de la porosité à toutes les échelles, aucune perturbation de la microstructure de cette série de matériaux carbonés macrocellulaires n'est perceptible. En revanche, et en accord avec les surfaces spécifiques microporeuses obtenues, le mode opératoire engendre une exfoliation partielle du graphite et une distance interfoliaire accrue. On peut donc penser que les propriétés de conductivité électrique des squelettes carbonés, intrinsèquement reliées au taux de graphitisation, seront relativement stables d'un échantillon à l'autre. Des conductivités moyennes de  $6 \text{ S.m}^{-1}$  pour l'échantillon monolithique 80HF, et de  $2 \text{ S.m}^{-1}$  pour le 25HF, ont ainsi été estimées, par une mesure rudimentaire de la résistance à l'aide d'un ohmmètre. Les monolithes ont été préalablement ciselés sous la forme de disques de 2 mm d'épaisseur, et une moyenne a été effectuée sur six spécimens. Les mesures ayant été effectuées sur des monolithes, il apparaît donc clairement que les densités apparentes et de squelette des matériaux ne doivent pas être négligés dans l'interprétation des conductivités (*cf. Partie 1.3.1.*). Néanmoins, et compte tenu des approximations expérimentales relativement importantes (*résistances de contact, épaisseurs inhomogènes etc.*), il est difficile d'établir une corrélation entre porosité et conductivité.

### 1.3.3.3. Groupements fonctionnels et chimie de surface

En vue des applications comme électrodes et sites de nucléation, il est également nécessaire de caractériser la composition et la chimie de surface de ces carbones. En effet, la présence de groupements fonctionnels à la surface de carbones poreux peut fortement influencer le comportement électrochimique (*cf. Partie 3.*), l'hydrophobicité ainsi que la réactivité chimique de ces matériaux (*cf. Chapitre 5.*).

Dans un premier temps, il est important de valider l'élimination effective de la silice de l'empreinte inorganique par lavage à l'acide fluorhydrique. Pour se faire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF ; *cf. Figure 1.3.6.*) a été employée. Les spectres (a) et (b) de la figure 3.1.10., représentant respectivement la silice native, Si(HIPE), et un composite silice/résine, présentent chacun une intense bande d'absorbance centrée à  $1076 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la fréquence d'étirement,  $\nu_{(\text{Si}-\text{O})}$ , de la silice. En considérant le spectre infrarouge (c), correspondant à celui d'un composite après lavage au HF, la disparition

de cette bande d'absorption traduit une élimination efficace de la silice. De plus, il est important de noter que le spectre (c) de la réplique de résine est très semblable à celui de la résine formophénolique pure réticulée (Figure 1.3.6. (d)). Le spectre infrarouge du carbone néoformé (Figure 1.3.6. (e)) est également vierge de toute bande d'absorption relative à la silice primitive, notamment révélé par l'absence du mode d'étirement  $\nu_{(\text{Si}-\text{O})}$ . Ces observations non-quantitatives sont relayées par les analyses élémentaires effectuées sur chacun des carbones de cette série, ne révélant pas plus de 0,3 % massique de Silicium par échantillon (Tableau 1.3.4.).



**Figure 1.3.6.** Spectres infrarouge dans la région de nombre d'onde 400-800  $\text{cm}^{-1}$  de la silice native (a), d'un composite silice/résine réticulée (b), de la résine commerciale « pure » réticulée (c), d'une réplique en résine réticulée après lavage à l'acide fluorhydrique (d), et du carbone néoformé (e).

Par ailleurs, au vu du spectre relativement « pauvre » du carbone poreux, il semblerait qu'il y ait une très faible concentration de groupements fonctionnels de surface (*de type phénol, carbonyle, carboxyle, etc.*). En effet, seule une bande relativement large centrée autour de 1100  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant probablement à la vibration de valence  $\nu_{(\text{C}-\text{O})}$ , et une bande vers 1650  $\text{cm}^{-1}$ , relative au mode de vibration  $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$  des carbones  $\text{sp}^2$ , émergent du spectre. De plus, le mode de vibration  $\nu_{(\text{C}-\text{C})}$ , propre aux carbones d'hybridation  $\text{sp}^3$  et

absorbant à  $1200\text{ cm}^{-1}$ , n'est pas très marqué. L'étude par spectroscopie infrarouge laisse donc supposer que ces composés carbonés sont très peu oxydés malgré un taux de graphitisation peu élevé. Par ailleurs, les analyses élémentaires mettent en exergue une augmentation du ratio atomique H/C pour les échantillons élaborés par la voie « XHF » (*Tableau 1.3.4.*).

Matériaux	05HF	25carb	25HF	40carb	40HF	60carb	80carb	80HF
Si (% massique)	0,30	0,10	0,15	73 ppm	430 ppm	0,10	0,10	0,12
H/C (% massique)	1,80	0,50	1,00	1,00	1,10	0,60	0,60	1,30
H/C (ratio atomique)	0,22	0,06	0,12	0,13	0,13	0,07	0,07	0,16

**Tableau 1.3.4.** Données obtenues par analyses élémentaires par couplage ablation laser, torche à plasma et spectrométrie de masse (ICP-MS).

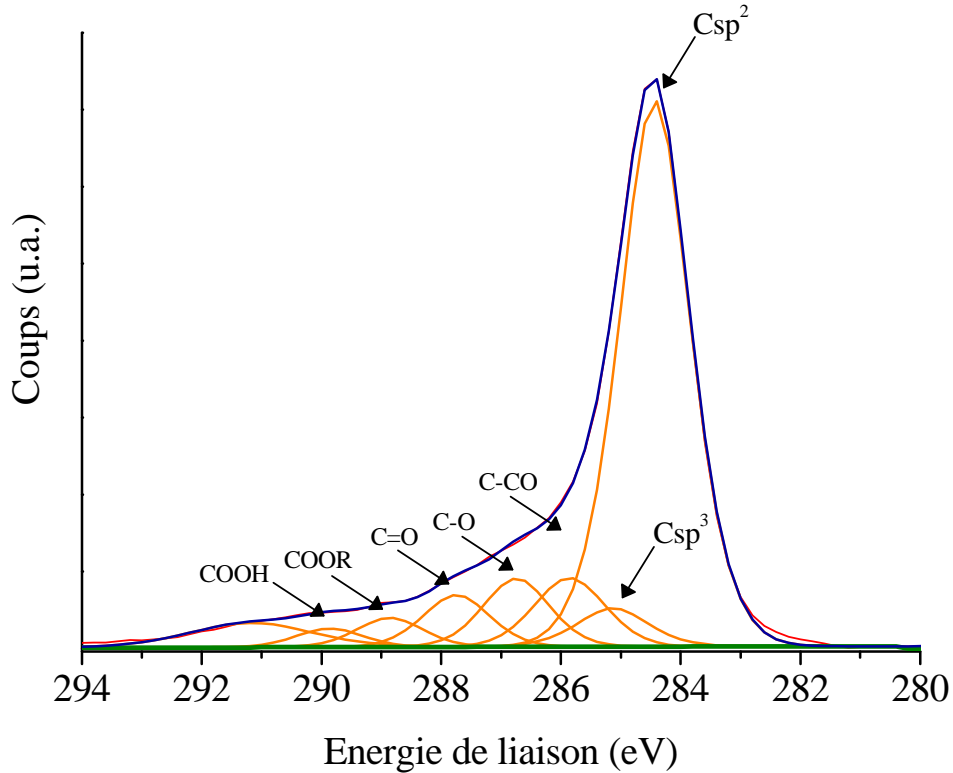
Afin de déterminer plus précisément la chimie de surface de ces carbones poreux, une étude semi-quantitative par spectroscopie de photoélectrons X (XPS ; cf. *Tableau 1.3.5.*) a également été réalisée. La première observation concerne la détection systématique de seulement deux éléments, le carbone et l'oxygène, révélant une présence potentielle de silicium inférieure au seuil minimal de détection (*0,1 % atomique*), en parfait accord avec les analyses élémentaires. *A noter que l'hydrogène ne peut pas être détecté par spectroscopie de photoélectrons X.*

		<i>Données obtenues après déconvolution des spectres XPS<sup>b</sup> (% atomiques)</i>						
EL <sup>a</sup> (eV)		284,4	285,1	286,0	286,8	287,8	289,0	290,0
Matériaux	O <sub>tot</sub> /C <sub>tot</sub> <sup>b</sup>	Csp <sup>2</sup>	Csp <sup>3</sup>	C-CO	C-O	C=O	COOR	COOH
25carb	0,04	70	10,5	3,5	7,8	4	2,8	1,4
25HF	0,05	67,5	5	8	8	6	3,5	2
40carb	0,05	69	10,5	8,5	4	3,5	2,5	2
40HF	0,04	69	9	8	5	3,5	2	3,5
80HF	0,03	66,7	10	5,3	8	4,7	3,3	2

**Tableau 1.3.5.** Données de spectroscopie de photoélectrons X obtenues sur poudres. <sup>a</sup>Energie de Liaison. <sup>b</sup>Ratios Oxygène/Carbone et pourcentages atomiques déterminés par intégration des aires de pics après soustraction de la ligne de base et ajustement par application de fonctions gaussiennes-lorentziennes. L'acquisition des spectres haute-résolution a été réalisée avec une énergie passante constante de 40eV.

La déconvolution des spectres, effectuée pour les orbitales C1s du carbone et O1s de l'oxygène, permet de dégager une tendance concernant les groupements fonctionnels de surface (*Figure 1.3.7.*). Compte tenu du caractère semi-quantitatif de la technique XPS, les pourcentages atomiques obtenus doivent être relativisés, et n'ont de valeur réelle que par comparaison d'échantillons d'une même série, analysés dans des conditions expérimentales

similaires. Il apparaît ainsi que ces composés présentent effectivement des groupements fonctionnels de type « carbones oxydés », et ce quel que soit le mode opératoire en vigueur. La présence de ces groupements fonctionnels, bien que minime, peut générer une réactivité de surface non-négligeable. Ces données seront donc très précieuses en vue des applications décrites dans les parties suivantes.



**Figure 1.3.7.** Spectre de spectroscopie de photoélectrons X de l'échantillon 25HF et spectres de déconvolution associés pour le pic C1s. L'acquisition du spectre a été réalisée avec une énergie passante constante de 40eV.

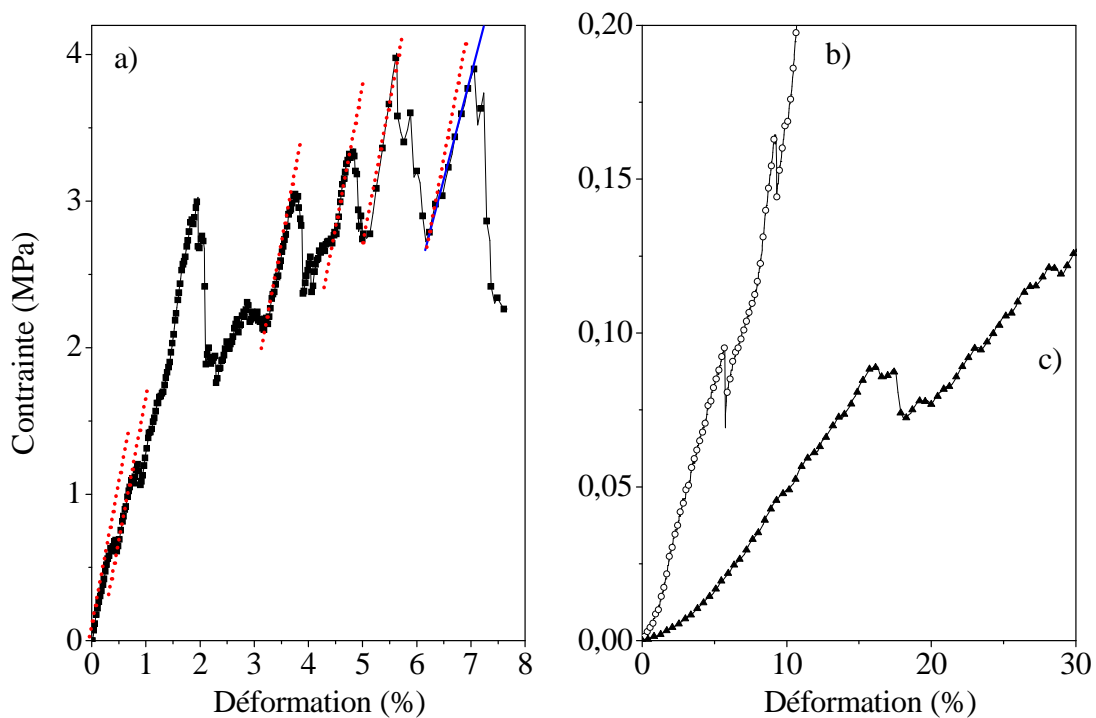
#### 1.4. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de ces matériaux ont été évaluées par compression entre deux plaques rigides à une vitesse de  $0,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le module d'élasticité (module d'Young) et la ténacité ont ainsi pu être déterminés (*Tableau 1.4.1.*). Une diminution de ces deux grandeurs caractéristiques conjointement à une augmentation de la microporosité et une baisse de la densité de squelette est observée. Le module d'Young de l'échantillon 80HF est ainsi près de 300 fois plus élevé que celui du 25HF. A ce stade, il est important de noter que les tests de compression n'ont pas pu être effectués sur l'échantillon 05HF, en raison d'une tenue mécanique trop faible.

Matériaux	25HF	25carb	80HF
Module d'Young moyen <sup>a</sup> (MPa)	0,6	1,6	200
Ténacité <sup>b</sup> (J.g <sup>-1</sup> )	0,5	/	13

**Tableau 1.4.1.** Propriétés mécaniques de carbones poreux déterminées par tests de compression entre deux plaques rigides à une vitesse de  $0,5 \text{ mm.s}^{-1}$ . <sup>a</sup>Le module d'Young (ou module d'élasticité) correspond à la pente de la courbe contrainte = f (allongement) dans le régime linéaire. <sup>b</sup>La ténacité est évaluée par l'énergie nécessaire pour rompre un matériau, et correspond à la surface située au-dessous de la courbe contrainte-déformation, normalisée par la densité apparente du matériau.

Le profil de la courbe contrainte-déformation de l'échantillon 80HF présente de multiples créneaux, marquant des baisses brutales successives de la contrainte (*Figure 1.4.1. (a)*). Ce comportement en compression est la conséquence d'une texture macroporeuse, indiquant, localement, la rupture statistique de plusieurs « murs » du squelette macroscopique. Lorsque la contrainte remonte, la pente du créneau retrouve invariablement la même valeur, révélant une certaine homogénéité du module d'Young (*représenté par des segments pointillés sur la Figure 1.4.1. (a)*) et suggérant ainsi que le matériau reste en régime élastique. Concernant le dernier créneau, une baisse du module d'élasticité (*représenté par un segment plein*) laisse présager la rupture totale de l'échantillon.



**Figure 1.4.1.** Profils typiques contrainte-déformation sous compression des échantillons 80HF ■ (a), 25carb ○ (b) et 25HF ▲ (c) à une vitesse de  $0,5 \text{ mm.s}^{-1}$ . Les traits pointillés rouges mettent en exergue la relative reproductibilité du module d'élasticité au cours du test en compression. Le trait plein bleu met en évidence l'affaissement de la pente du créneau avant rupture totale du matériau.

Ce comportement est également perceptible pour les autres matériaux testés, qui, malgré des modules d'élasticité moins élevés, en raison d'une plus grande surface spécifique microporeuse développée, présentent un profil en créneaux avec une stabilité relative de la pente recouverte (*Figure 1.4.1. (b-c)*). Le comportement sous contrainte de ces carbones macrocellulaires met en exergue l'absorption effective de l'énergie mécanique par les structures macroporeuses, générant ainsi une ténacité élevée, de l'ordre de  $13 \text{ J.g}^{-1}$  pour l'échantillon 80HF. Ces propriétés mécaniques attractives, couplées à une mise en forme aisée et un contrôle de la porosité à toutes les échelles, font de ces carbones des candidats sérieux comme matériaux d'électrodes (*cf. Partie 3 et Chapitre 5*).

### 1.5. Conclusion intermédiaire

L'utilisation d'une empreinte inorganique dure a ainsi permis l'obtention d'une série de carbones macroporeux, par le biais d'un protocole expérimental simple et peu-couteux. Le potentiel offert par la technique d'empreinte « positive » a été pleinement exploité, dans le but de contrôler la porosité à diverses échelles. En effet, au-delà d'une macroporosité induite par la silice primitive, et modulée en fonction du taux de carbone incorporé, une microporosité élevée, inhérente au procédé de pyrolyse, est également générée. L'influence de la voie de synthèse et l'importance du solvant dans la génération d'une surface spécifique microporeuse développée ont ainsi été mises en évidence<sup>4</sup>.

Néanmoins, la réplique « négative » espérée de la mésostructure vermiculaire de la silice native n'est pas effective. Il semblerait que le processus expérimental s'apparente plus à une enduction de la surface du moule inorganique qu'à une réelle imbibition du squelette. Compte tenu de l'importance avérée de la mésoporosité dans les mécanismes d'intercalation ou de formation de double-couche électrochimique au sein de matériaux carbonés, l'absence de mésostructure au sein de ces matériaux hiérarchisés peut donc être un handicap en vue d'applications comme électrodes.

En dépit de propriétés mécaniques et électriques très attractives, il est donc intéressant de chercher à développer des matériaux macrocellulaires micro- et mésoporeux. Pour ce faire, il est possible d'utiliser le principe de la double empreinte, en combinant l'empreinte macroporeuse d'un Si(HIPE) avec l'empreinte mésoporeuse induite par l'auto-assemblage organique-organique d'un copolymère tribloc avec le précurseur de carbone. Cette étude fera l'objet de la prochaine partie.



## 2. Carbones macro-mésoporeux : procédé de double empreinte

### 2.1. Principe de l'empreinte « douce »

Au-delà du principe de nano-moulage très répandu pour la synthèse de matériaux carbonés poreux, de nouvelles voies synthétiques, notamment basées sur des approches d'empreinte « douce », telles que des émulsions concentrées<sup>21</sup> ou le procédé de décomposition spinodale<sup>22</sup> par séparation de phase, ont permis l'obtention de matériaux à porosité hiérarchisée. Ces techniques présentent l'avantage de limiter l'utilisation de produits chimiques toxiques ou nocifs pour l'élimination du moule inorganique natif. Néanmoins, les structures poreuses obtenues sont souvent désordonnées avec une distribution de taille relativement large. Ainsi, la nécessité d'élaborer des matériaux carbonés exhibant une mésoporosité ordonnée et modulable, a conduit la communauté scientifique à se tourner vers la technique d'empreinte organique de type surfactant ou copolymère amphiphile, très utilisée pour la genèse d'oxydes inorganiques mésostructurés.

Cependant, la préparation de matériaux organiques de ce type n'a que très rarement été reportée, probablement en raison de l'instabilité thermique du squelette mésoporeux et l'élimination parfois laborieuse de l'empreinte organique. Ainsi, P.M. Lipic et al. ont notamment préparé des nanocomposites résine époxy/copolymère dibloc amphiphile, mais, malgré une mésostructure ordonnée et contrôlée, l'élaboration des carbones correspondant n'a pu être rapportée<sup>23</sup>. Ce n'est que très récemment que l'équipe du Professeur D. Zhao a permis la genèse de polymères organiques et des carbones associés, exhibant une mésostructure ordonnée et thermiquement très stable (*jusqu'à 1400°C*)<sup>24</sup>. Cette synthèse a été rendue possible *via* un procédé d'auto-assemblage organique-organique entre un copolymère tribloc commercial, de type Pluronic®, et un résine formophénolique. Ce procédé, induit par l'évaporation du solvant et les interactions non-covalentes faibles (*de type liaisons hydrogène, Van der Waals, interactions électrostatiques ou encore  $\pi-\pi$* ) générées entre les précurseurs de carbone et l'empreinte douce copolymérique, permet l'obtention d'une large variété de

---

<sup>21</sup> Dong Wang, Naomi L Smith, et Peter M Budd, "Polymerization and carbonization of high internal phase emulsions," *Polymer International* 54, no. 2 (2005): 297-303.

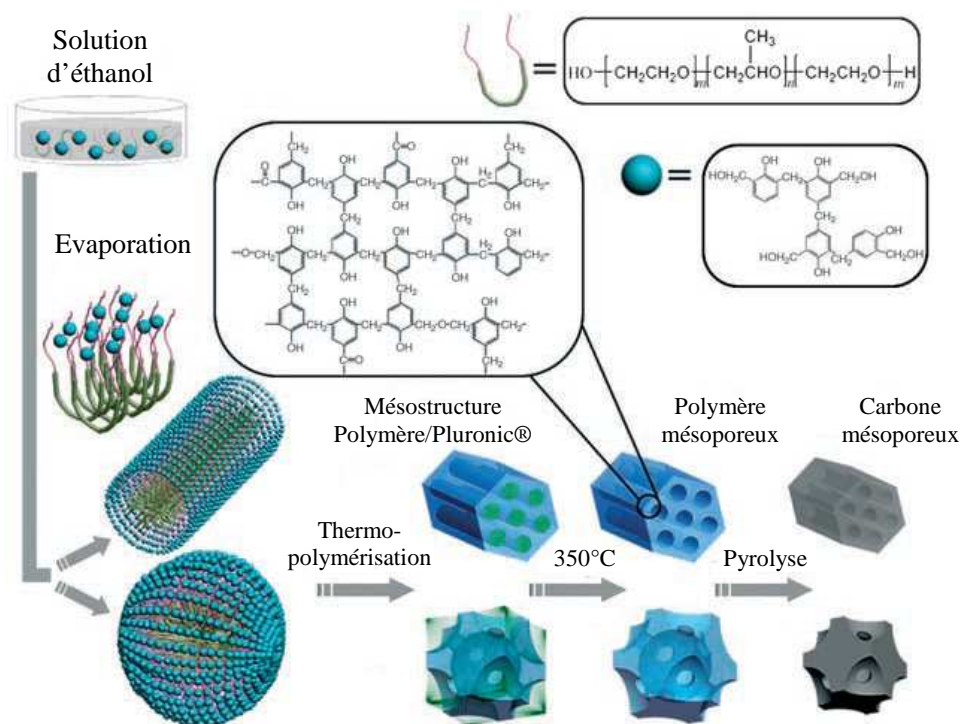
<sup>22</sup> P. Adelhelm et al., "Generation of Hierarchical Meso- and Macroporous Carbon from Mesophase Pitch by Spinodal Decomposition using Polymer Templates," *Advanced Materials* 19, no. 22 (2007): 4012-4017.

<sup>23</sup> Paul M. Lipic, Frank S. Bates, et Marc A. Hillmyer, "Nanostructured Thermosets from Self-Assembled Amphiphilic Block Copolymer/Epoxy Resin Mixtures," *Journal of the American Chemical Society* 120, no. 35 (1998): 8963-8970.

<sup>24</sup> Yan Meng et al., "Ordered Mesoporous Polymers and Homologous Carbon Frameworks: Amphiphilic Surfactant Templating and Direct Transformation," *Angewandte Chemie International Edition* 44, no. 43 (2005): 7053-7059.

mésostructures. En particulier, le choix d'une résine formophénolique par D. Zhao et al. a été prépondérant dans le succès de l'auto-organisation organique-organique, en raison du large nombre de groupes hydroxyle (-OH) susceptibles d'interagir avec les chaînes polymériques.

De nombreuses molécules amphiphiles présentant des segments poly(oxyéthylène) peuvent ainsi être utilisées comme empreinte « douce » pour l'élaboration de carbones mésoporeux et ordonnés<sup>25,26</sup>. Néanmoins, une rétraction du squelette mésoporeux au cours de la pyrolyse est toujours effective, limitant ainsi la taille des pores et, par voie de conséquence, les applications potentielles. Dans ce contexte, le procédé de double empreinte, combinant généralement empreintes « dure » et « douce », s'est avéré comme une solution séduisante pour l'obtention de mésostructures ordonnées et hiérarchisées, présentant des tailles de pores plus larges.



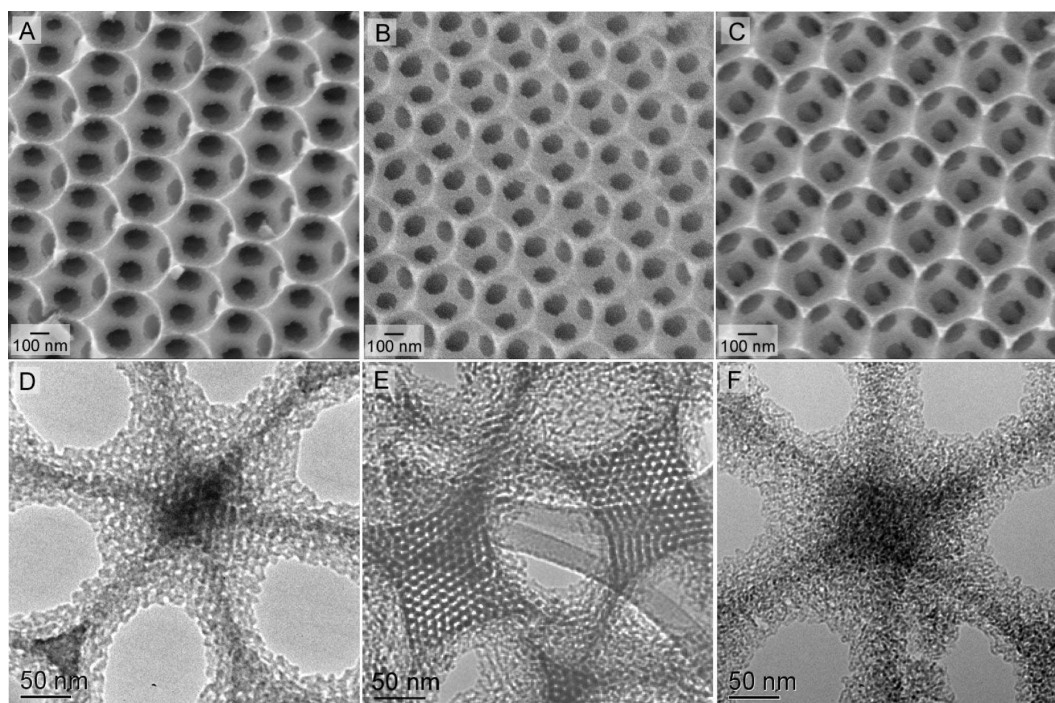
**Figure 2.1.1.** Représentation schématique du procédé d'auto-assemblage organique-organique utilisé pour la genèse de matériaux carbonés mésoporeux. Les sphères bleues représentent le précurseur de carbone, en l'occurrence ici, une résine formophénolique. Les empreintes organiques de type Pluronic® (copolymères triblocs) sont représentées par trois segments successifs; les segments roses signalent les blocs poly(oxyéthylène), tandis que le segment vert indique le bloc poly(oxypropylène). D'après Y. Meng et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, **2005**, 7053.

<sup>25</sup> Yonghui Deng et al., "Ordered Mesoporous Silicas and Carbons with Large Accessible Pores Templated from Amphiphilic Diblock Copolymer Poly(ethylene oxide)-b-polystyrene," *Journal of the American Chemical Society* 129, no. 6 (Février 1, 2007): 1690-1697.

<sup>26</sup> Ying Wan, Yifeng Shi, et Dongyuan Zhao, "Supramolecular Aggregates as Templates: Ordered Mesoporous Polymers and Carbons†," *Chemistry of Materials* 20, no. 3 (Février 1, 2008): 932-945.

## 2.2. Principe de la double empreinte

Récemment, des méthodes de synthèse en synergie, utilisant simultanément plusieurs empreintes à différentes échelles et/ou de natures chimiques variées, ont émergé (*cf. Chapitre 1*). En 2000, D. Kawashima et al. ont montré qu'il était possible d'obtenir des carbones mésoporeux par l'utilisation du procédé sol-gel, en présence d'alcool furfurylique<sup>27</sup>. Par extension, l'équipe du Professeur D. Zhao a ainsi développé un procédé d'auto-assemblage ternaire, combinant un précurseur de carbone de type résol, un précurseur de silice pré-hydrolysé et un copolymère amphiphile<sup>28</sup>. Après carbonisation et élimination de la silice néoformée, le bénéfice du squelette inorganique sur la conservation de mésostructures ordonnées, présentant des tailles de pore relativement larges, a été démontré.



**Figure 2.2.1.** Micrographies par microscope électronique à balayage d'un composite Carbone-Silice obtenu par confinement d'un auto-assemblage ternaire au sein d'un cristal colloïdal de polyméthacrylate de méthyle (A), de la silice seule (B) et du carbone seul (C). Micrographies par microscope électronique à transmission d'un composite Carbone-Silice obtenu par confinement d'un auto-assemblage ternaire au sein d'un cristal colloïdal de polyméthacrylate de méthyle (D), de la silice seule (E) et du carbone seul (F). D'après Z. Wang et al. *Chem. Mater.* 20, **2008**, 1029-1040.

Par ailleurs, le confinement de l'approche d'auto-assemblage ternaire au sein d'une macrostructure, telle qu'une mousse de polyuréthane ou un cristal colloïdal, a permis

<sup>27</sup> Dai Kawashima et al., "Preparation of Mesoporous Carbon from Organic Polymer/Silica Nanocomposite," *Chemistry of Materials* 12, no. 11 (Novembre 1, 2000): 3397-3401.

<sup>28</sup> Ruili Liu et al., "Triconstituent Co-assembly to Ordered Mesoporous Polymer-Silica and Carbon-Silica Nanocomposites and Large-Pore Mesoporous Carbons with High Surface Areas," *Journal of the American Chemical Society* 128, no. 35 (2006): 11652-11662.

l'élaboration d'architectures carbonées macro-mésoporeuses<sup>29,30</sup>. La suite de ce chapitre aura pour objectif d'appliquer ce principe de double empreinte, par le « cantonnement » d'une mésostructuration par auto-assemblage organique-organique au sein des macropores d'une silice monolithique.

### 2.3. Système étudié

Au cours de cette étude, l'empreinte macroporeuse d'une silice monolithique a donc été couplée à l'empreinte mésoporeuse douce d'un agent structurant organique, pour l'élaboration de carbones monolithiques à porosité hiérarchisée. La synthèse est effectuée par imprégnation sous vide d'une résine formophénolique commerciale de type résol (ablaphène RS101 – Rhodia) dans une solution alcoolique (éthanol, EtOH) de copolymère triblocs de type Pluronic®, jusqu'à disparition de l'effervescence. Deux copolymères amphiphiles différents ont été utilisés : le Pluronic® F127 (PEO<sub>106</sub>–PPO<sub>70</sub>–PEO<sub>106</sub>) et le Pluronic® P123 (PEO<sub>20</sub>–PPO<sub>70</sub>–PEO<sub>20</sub>) (*Figure 2.1.1.*). Les ratios massiques éthanol/copolymère/résol sont indiqués ci-dessous (*Tableau 2.3.1.*).

Nomenclature*	2P5	6P5	2F5	4F5	4F16
Pluronic® utilisé	P123		F127		
Ratio massique PEO/PPO	30/70		70/30		
Ratio massique EtOH/copolymère/résol	15/2/5	15/6/5	15/2/5	15/4/5	4/4/16

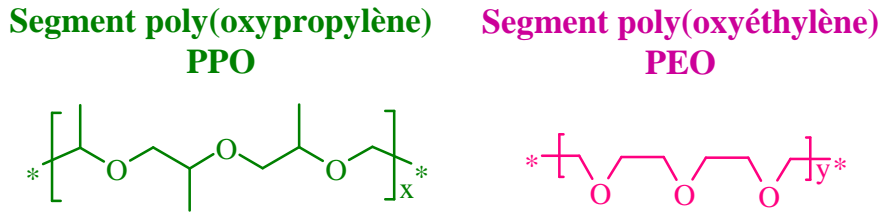
**Tableau 2.3.1.** Bilan des nomenclatures employées pour nommer les matériaux en fonction du type de copolymère utilisé et du protocole expérimental. \*La nomenclature ne prend pas en considération la voie de synthèse XHF ou Xcarb. En fonction du chemin synthétique parcouru, la terminologie adéquate sera donc rajoutée.

Le protocole d'imprégnation et de réticulation est sensiblement identique à celui décrit précédemment (*Partie 1.2.*). Un plateau à 350°C pendant 30 minutes a néanmoins été ajouté au cours de la pyrolyse, afin de favoriser l'élimination de l'empreinte copolymérique<sup>31</sup>.

<sup>29</sup> Chunfeng Xue, Bo Tu, et Dongyuan Zhao, "Evaporation-Induced Coating and Self-Assembly of Ordered Mesoporous Carbon-Silica Composite Monoliths with Macroporous Architecture on Polyurethane Foams," *Advanced Functional Materials* 18, no. 24 (2008): 3914-3921.

<sup>30</sup> Zhiyong Wang et Andreas Stein, "Morphology Control of Carbon, Silica, and Carbon/Silica Nanocomposites: From 3D Ordered Macro-/Mesoporous Monoliths to Shaped Mesoporous Particles†," *Chemistry of Materials* 20, no. 3 (Février 1, 2008): 1029-1040.

<sup>31</sup> Yan Meng et al., "A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic–Organic Self-Assembly," *Chemistry of Materials* 18, no. 18 (2006): 4447-4464.



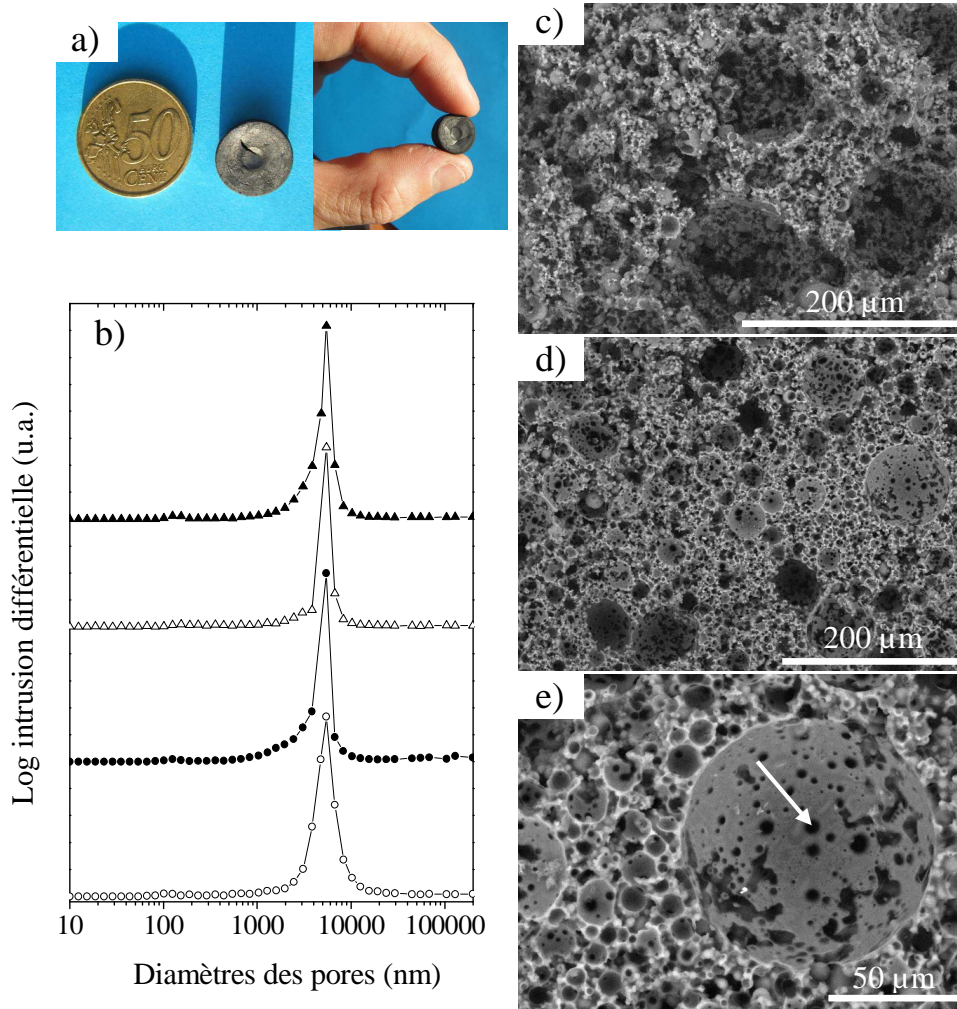
**Figure 2.3.1.** Formules semi-développées des segments constitutifs des copolymères triblocs de type Pluronic®.

Ces monolithes de carbone ont été caractérisés à toutes les échelles et l'influence du mode opératoire, du ratio massique copolymère/résol et du type de Pluronic® utilisé sur les structures macro- et mésoporeuses sera discutée.

## 2.4. Caractérisations multi-échelles

### 2.4.1. Echelle macroscopique

Premier constat important, l'aspect monolithique et la structure macroscopique de sphères vides agrégées des matériaux obtenus sont préservés, quel que soit le mode opératoire en vigueur (*Figure 2.4.1.*). L'objectif d'obtenir une réplique « positive » en carbone est donc toujours effectif. La distribution de taille des « fenêtres » de connexion macroporeuses, centrée à 5-6  $\mu\text{m}$ , n'est pas affectée par les paramètres expérimentaux (*Figure 2.4.1. (b)*). De plus, la forte connectivité (*Figure 2.4.1. (e) - Flèche pleine*) entre les macropores est conservée. Néanmoins, une modification de la texture macroporeuse est perceptible par microscopie électronique à balayage, en fonction du ratio copolymère/résol et du type d'agent structurant employés. En effet, l'augmentation de ce ratio entraîne conjointement une hausse de la viscosité et une baisse de l'hydrophobicité. Par conséquent, le mouillage de la solution d'imprégnation sur le squelette de silice est certainement perturbé et la déposition des précurseurs de carbone sur les « murs » inorganiques s'effectue de manière plus hétérogène (*Figure 2.4.1. (c)*).



**Figure 2.4.1.** (a) Photographies de monolithes de carbone mésoporeux. (b) Distributions de tailles des macropores obtenues par porosimétrie à intrusion de mercure : ▲ 2P5carb, △ 4F16carb, ● 2F5carb, et □ 4F5carb. Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des échantillons 4F5carb (c), et 2F5carb (d-e).

De plus, en comparant les données d'intrusion de mercure entre les carbones synthétisés avec le copolymère le plus hydrophile, le Pluronic® F127, et les carbones analogues sans empreinte organique douce, une baisse de la macroporosité, probablement due à un mauvais mouillage, est observée (*Tableau 2.4.1*). Ce comportement n'est pas perceptible avec le surfactant le plus hydrophobe. Ainsi, les macroporosités des échantillons 2P5carb et 6P5HF, obtenues par porosimétrie à intrusion de mercure, sont sensiblement supérieures à leurs analogues synthétisés avec le Pluronic® F127. Le mouillage de la solution d'imprégnation et, par conséquent, le processus de dépôt du précurseur organique ne semblent pas être affectés par l'incorporation de Pluronic® P123.

Matériaux	Porosité (%)	Volume d'intrusion (cm <sup>-3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Densité apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Densité de squelette (g.cm <sup>-3</sup> )
25carb	71	1,40	0,50	1,80
2P5carb	75	1,40	0,55	2,20
6P5carb	/	/	/	/
2F5carb	55	1,60	0,35	0,75
4F5carb	55	1,10	0,50	1,10
25HF	82	5,60	0,15	0,82
6P5HF	87	10,70	0,08	0,64
4F5HF	75	4,50	0,16	0,65
80carb	51	0,64	0,80	1,64
4F16carb	40	0,60	0,60	1,00

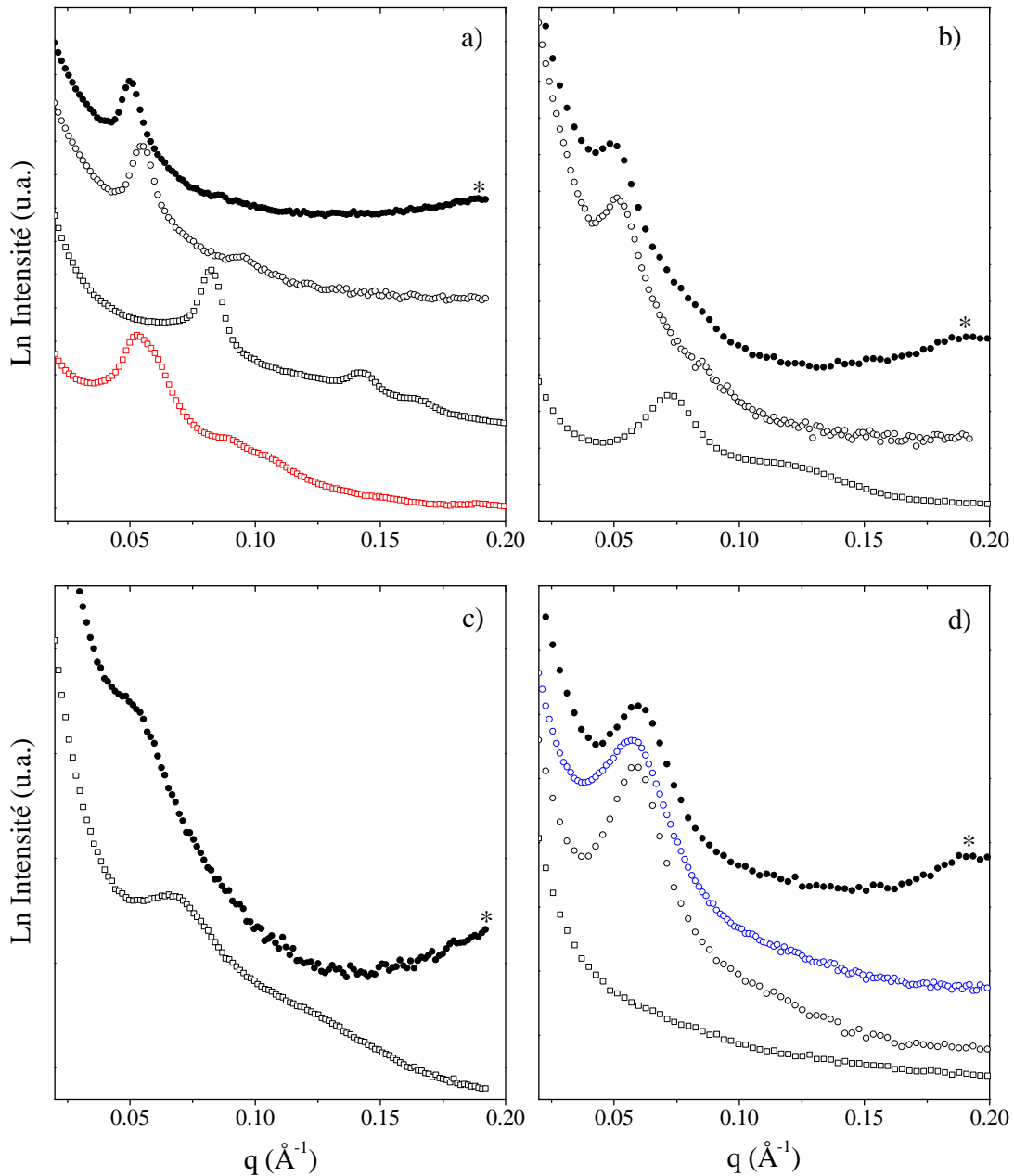
**Tableau 2.4.1.** Données de porosimétrie à intrusion de mercure des carbones synthétisés par l'approche de double empreinte et de leurs analogues obtenus sans Pluronic®.

De plus, une baisse sensible de la densité de squelette des matériaux synthétisés par l'approche de double empreinte par rapport à leurs analogues sans Pluronic®, laisse présager la présence d'un volume micro-mésoporeux plus important. Afin d'étayer cette hypothèse, il est donc nécessaire de caractériser la mésoporosité éventuelle de ces matériaux.

#### 2.4.2. Echelle mésoscopique

Dans un premier temps, l'étude de la mésostructure a été effectuée en combinant diffraction des rayons X aux petits angles (*Figure 2.4.2.*) et observations au microscope électronique à transmission (*Figure 2.4.3.*). Ainsi, comme reporté dans la littérature, la mésostructure peut être contrôlée en modulant les ratios copolymère/résol et PEO/PPO. Concernant les échantillons de la gamme 4F5, synthétisés à partir du Pluronic® F127, les profils de diffraction des rayons X aux petits angles révèlent trois pics bien résolus. Après élimination de la silice par lavage à l'acide fluorhydrique et pyrolyse à 900°C sous argon, les profils de diffraction présentent une meilleure résolution et un décalage vers les hautes valeurs de vecteur d'onde,  $q$ . Ce décalage s'explique par une rétraction prononcée du squelette mésoporeux (*Figure 2.4.2. (a)*). Ainsi, pour l'échantillon 4F5carb, trois pics sont relevés à 0,078, 0,135 et 0,158 Å<sup>-1</sup> correspondant respectivement aux plans 100, 110 et 200 d'une structure hexagonale 2D (*groupe d'espace  $p6m$* )<sup>31</sup>. Néanmoins, pour le matériau 4F5HF, ce décalage est beaucoup moins prononcé, indiquant une rétraction thermo-induite bien moins marquée. Ainsi, le pic relatif au plan de diffraction 100 est observé à 0,060 Å<sup>-1</sup>. Les deux

autres pics de diffraction caractéristiques de la mésostructure hexagonale sont moins résolus. Un épaulement centré vers  $0,10 \text{ \AA}^{-1}$ , relatif aux plans 110 est néanmoins perceptible.



**Figure 2.4.2.** Profils de diffraction des rayons X aux petits angles des échantillons 4F5 (*4F5HF en rouge*) (a), 2F5 (b), 4F16 (c), et 2P5 (*6P5 en bleu*) (d). ● composite silice/résine réticulée ; ○ réplique de résine réticulée ; □ réplique de carbone par la voie « Xcarb ». \*Pic caractéristique de la mésostructure vermiculaire de la silice native.

Le paramètre de maille, calculé à partir de l'anneau 100 ( $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$ ), est de 9,3 nm pour l'échantillon 4F5carb et de 12,1 nm pour son analogue synthétisé par la voie « HF ». Les observations selon la direction (110), effectuées par microscopie électronique à transmission haute résolution (*Figure 2.4.3.*), sont en accord avec les expériences de diffraction des rayons

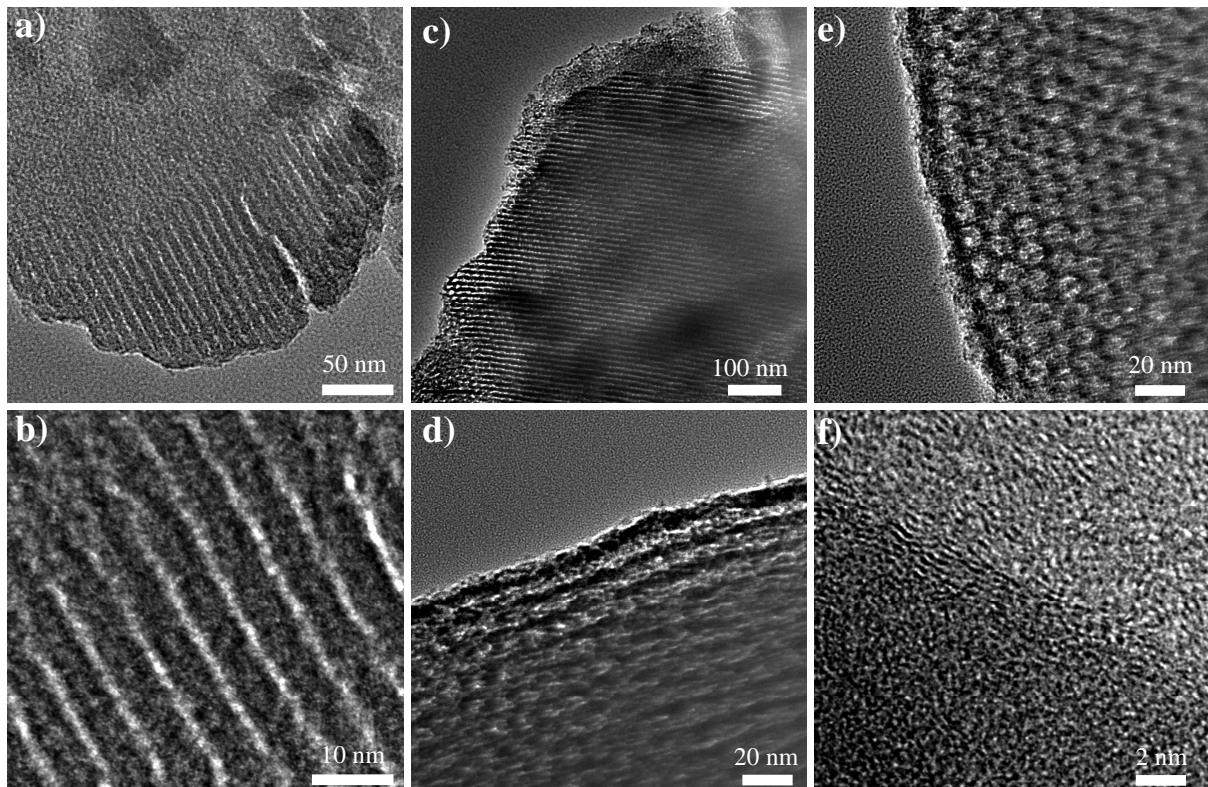


X aux petits angles. En effet, les micrographies de ces échantillons confirment la présence d'une mésostructure hexagonale hautement ordonnée, présentant des pores inférieurs à 2-3 nm pour l'échantillon 4F5carb et de 6 nm pour le matériau 4F5HF (*Figure 2.4.3. (a-e)*). Il apparaît donc clairement que la rétraction du squelette est effectivement beaucoup plus marquée par la voie « Xcarb », confirmant ainsi les effets capillaires éventuels mentionnés précédemment (*Partie 1.3.3.1.*).

En abaissant le ratio copolymère/résol et/ou en augmentant le ratio PEO/PPO, la balance hydrophile-hydrophobe augmente. Par conséquent, un plus grand rayon de courbure est introduit à l'interface PEO/PPO, en raison d'une asymétrie supérieure entre les volumes hydrophiles et hydrophobes, entraînant des transitions de mésophase. Ainsi, en accord avec la littérature<sup>31</sup>, l'échantillon 2F5carb devrait présenter une mésostructure cubique-faces-centrées  $Im\bar{3}m$ . Néanmoins, le profil de diffraction des rayons X de ce carbone présente seulement deux pics relativement larges centrés à 0,072 et 0,123  $\text{\AA}^{-1}$  (*Figure 2.4.2. (b)*). Ainsi, et probablement en raison d'une mésophase mixte et d'une distorsion structurale thermo-induite, il est très difficile de déterminer rigoureusement une mésostructure. Concernant l'échantillon 4F16carb, obtenu avec le plus bas ratio copolymère/résol, les courbes de diffraction des rayons X aux petits angles révèlent une mésoporosité non-ordonnée probablement de type vermiculaire, caractérisée par la présence d'un pic relativement large centré à 0,063  $\text{\AA}^{-1}$  (*Figure 2.4.2. (c)*). Le pas caractéristique correspondant est ainsi de l'ordre de 10nm. Néanmoins, ces mésostructures (*2F5carb et 4F16carb*) sont difficilement observables par microscopie électronique à transmission haute résolution (*Figure 2.4.3. (f)*). En effet, les tailles de pores sont probablement du même ordre de grandeur que pour l'échantillon 4F5carb, mais compte tenu des mésostructures beaucoup moins ordonnées, les effets d'épaisseur d'échantillon, et donc de superposition de couches de matériaux, rendent l'interprétation délicate. Une texture microporeuse est malgré tout évidente (*Figure 2.4.3. (f)*).

Le changement de copolymère, à la faveur d'un ratio PEO/PPO plus faible, entraîne également des modifications sensibles sur la mésostructure. En effet, les matériaux synthétisés à partir du Pluronic® P123, présentent tous sensiblement le même profil de diffraction des rayons X aux petits angles. Ainsi, les composites silice/résol et les répliques de résine formophénolique avant pyrolyse à 900°C, dévoilent un pic de diffraction bien résolu centré à 0,057  $\text{\AA}^{-1}$ , révélant un paramètre de maille de 11 nm (*Figure 2.4.2. (d)*). Ce pic correspond vraisemblablement au plan 001 d'une mésostructure lamellaire ( $L\alpha$ )<sup>31</sup>. Les pics de diffraction associés, relatifs aux plans 002 et 003, connus pour être moins intenses<sup>31</sup>, ne sont pas visibles. De plus, la mésostructure lamellaire est connue pour être thermiquement

instable<sup>29</sup>. Par conséquent, après pyrolyse à 900°C, l'absence de pics de diffraction révèle la disparition de la mésostructure lamellaire, probablement en raison d'une rétraction thermo-induite du squelette carboné. A ce stade, il est important de noter qu'une pyrolyse à 700°C sous argon a été effectuée pour l'échantillon 6P5carb, révélant également une disparition de la mésostructure (*Annexe 4.1.*). De plus, un traitement à 350°C sous un flux d'azote, contenant près de 3-4 % d'oxygène en volume, révèle également un écrasement conjointement à un élargissement du pic caractéristique du plan 001 de la phase lamellaire (*Annexe 4.1.*). La conservation de cette mésostructure apparaît donc très délicate.



**Figure 2.4.3.** Micrographies par microscopie électronique à transmission haute résolution des échantillons 4F5carb selon la direction [110] (a-b) ; 4F5HF selon la direction [110] (c-d) et [001] (e) ; et 2F5carb (f).

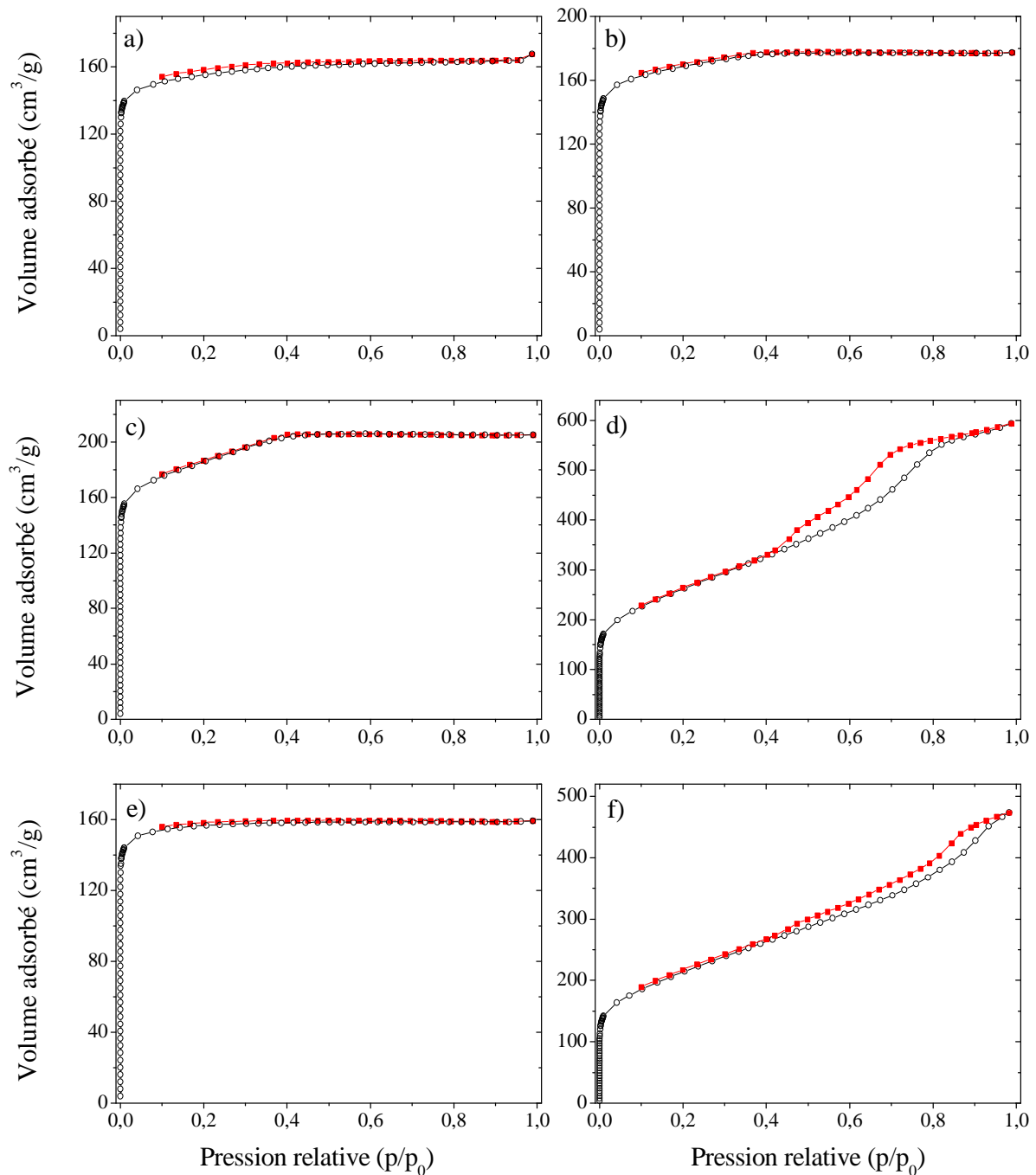
Afin d'étayer la thèse d'une présence de mésopores au sein de cette série de matériaux, leur porosité a été étudiée par sorption d'azote (*Figure 2.4.4.*). Il apparaît ainsi clairement que l'allure des courbes de sorption dépend étroitement de la voie synthétique utilisée. Ainsi, les carbones élaborés *via* la voie « XHF » présentent distinctement un isotherme « hybride » de type (I + IV), représentatif des matériaux micro- et mésoporeux. En effet, l'apparition d'une boucle d'hystérèse aux pressions relatives les plus élevées (supérieures à 0,42) est révélatrice de la désorption non-réversible de l'azote condensé au sein des mésopores. Ce phénomène est ainsi observé pour les matériaux 4F5HF et 6P5HF. Au contraire, les échantillons synthétisés

par la voie « Xcarb » sont associés à des isothermes de type I. En effet, l'augmentation rapide de l'adsorption aux pressions relatives les plus basses, couplée à l'existence d'un plateau aux pressions relatives les plus élevées, traduisant une saturation de l'adsorbant, est fortement suggestif de matériaux uniquement microporeux. Néanmoins, des isothermes plus complexes sont obtenus pour les échantillons 4F5carb et 2F5carb (*et à moindre intensité, pour le 4F16*), pour lesquels des mésostructures plus ou moins ordonnées ont été observées précédemment (*par SAXS et MET*).

En effet, malgré l'absence d'une boucle d'hystérèse, l'augmentation de l'adsorption, avant d'atteindre la saturation de l'adsorbant (*l'horizontale sur le profil de sorption*), semble s'effectuer en deux étapes bien distinctes. Après une hausse rapide aux très basses pressions relatives (*jusqu'à 0,04*), caractéristiques des ultramicropores (*pour des diamètres de micropores inférieures à trois fois le diamètre de la molécule sonde, en l'occurrence ici, 3,6 Å pour le N<sub>2</sub>*), une augmentation plus progressive est perceptible, jusqu'à une pression relative proche de 0,35. Cette seconde étape suggère certainement la présence de supermicropores (*pour des diamètres de micropores supérieurs à trois fois le diamètre de la molécule sonde*), générés par la rétraction thermo-induite des mésopores, encore présents au sein de la réplique polymérique non-carbonisée. Ce phénomène est de moins en moins marqué en diminuant le ratio copolymère/résol, soit de l'échantillon 4F5carb au 4F16carb, en passant par le 2F5carb. En revanche, ce second accroissement de l'adsorption n'est pas perceptible pour les matériaux élaborés à partir du Pluronic® P123. Cet aspect est en accord avec les densités de squelette relativement élevées pour cette série (*Tableau 3.2.2.*), et confirme l'écroulement de la mésostructure lamellaire observé par diffraction des rayons X aux petits angles. Ces résultats concordent donc avec l'idée d'une forte contraction des squelettes carbonés au cours de la pyrolyse, générant une perte irrémédiable de la mésoporosité (*série P123*), ou bien au profit de supermicropores (*série F127*). Néanmoins, la présence de supermicropores, pour les matériaux de la série F127 obtenus par la voie « Xcarb », n'explique pas les observations effectuées conjointement par microscopie électronique à transmission et diffraction des rayons X aux petits angles, révélant des mésostructures plus ou moins bien résolues et des pores exhibant des diamètres de l'ordre de 2 nm. L'absence d'une hystérèse bien définie pour ces échantillons peut ainsi s'expliquer par la présence de mésopores étroits et peu nombreux.

En effet, la présence résiduelle de molécules d'eau au sein des mésopores, principalement dans les zones les plus accessibles (*i.e., à la surface des macropores*), après lavage du composite résine/silice à l'acide fluorhydrique, peut générer des forces capillaires suffisamment robustes pour pouvoir engendrer, après pyrolyse, l'effondrement d'une partie de

la mésoporosité. Cette éventualité a déjà été envisagée dans le cas des matériaux élaborés sans Pluronic®, et pourrait expliquer le resserrement des mésopores au sein du squelette carboné.



**Figure 2.4.4.** Courbes de sorption d’azote des échantillons de carbone 4F16carb (a), 2F5carb (b), 4F5carb (c), 4F5HF (d), 2P5carb (e) et 6P5HF (f). ◯ Courbes d’adsorption, ■ Courbes de désorption.

Au contraire, les carbones élaborés par la voie « XHF » conservent une mésoporosité importante malgré la pyrolyse, laissant penser que le squelette inorganique de la silice native sert non seulement d’empreinte macroporeuse, mais également « d’échafaudage » rigide permettant la conservation d’une structure poreuse mésoscopique. L’exemple des échantillons

de la gamme 4F5 est révélateur de ce phénomène, dévoilant conjointement un resserrement de la mésostructure par SAXS et du diamètre des pores par microscopie électronique et sorption d'azote. On pourrait également supposer que le caractère isolant du squelette de silice engendre un gradient de température en sein du composite monolithique au cours de la pyrolyse. Ainsi, une rétraction thermo-induite limitée de la réplique carbonée pourrait être sérieusement envisagée. Néanmoins, la carbonisation à 700°C d'une réplique de résine formophénolique du type 4F5, après lavage à l'acide fluorhydrique, révèle également, par diffusion des rayons X aux petits angles, une rétraction importante de la mésostructure (*Annexe 4.1.*). Ce resserrement structural, de l'ordre de 23 %, est équivalent à celui observé pour l'échantillon analogue carbonisé à 900°C. L'hypothèse d'un gradient de température au sein de la structure composite au cours de la pyrolyse ne peut donc pas être le facteur explicatif de la conservation mésostructurale.

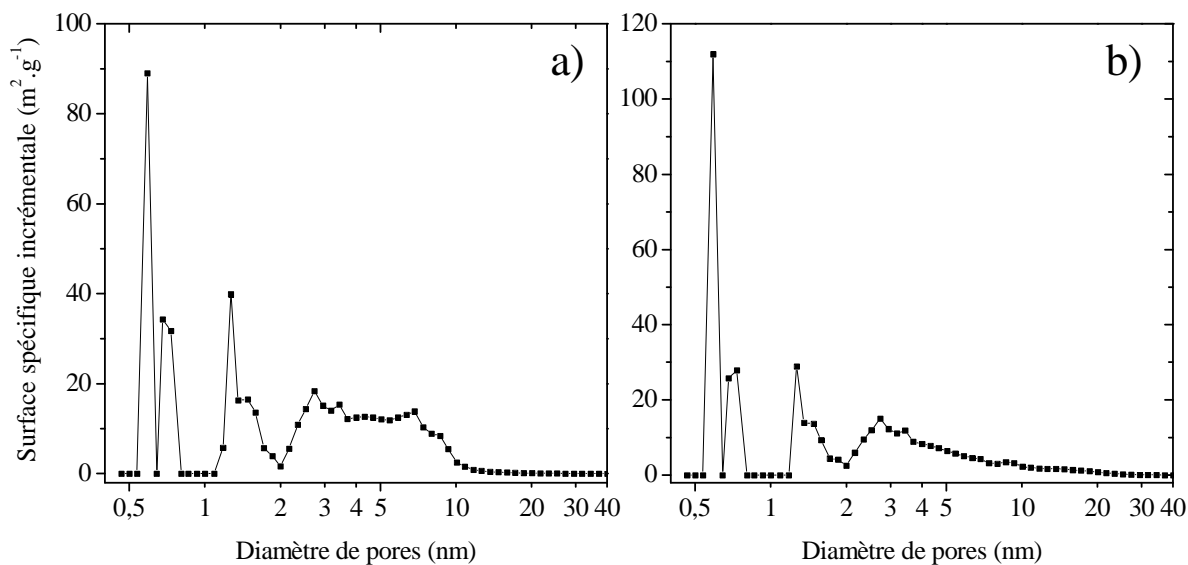
La méthode de Barret, Joyner et Halenda (*BJH*)<sup>32</sup>, utilisée pour estimer la distribution de taille, le volume et l'aire relatifs aux mésopores, n'est donc applicable que sur les échantillons synthétisés par la voie « XHF ». En effet, cette méthode de calcul n'est appropriée que dans le cas d'isothermes de type IV, présentant une hystérèse. Les volumes et surfaces spécifiques mésoporeuses des échantillons 4F5HF et 6P5HF, reportés sur le *Tableau 2.4.2.*, sont ainsi relativement développés.

Matériaux	Surface BET équivalente (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Volume mésoporeux (cm <sup>-3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Surface mésoporeuse (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
6P5HF	734	0,54	410
4F5HF	911	0,74	643

**Tableau 2.4.2.** Surfaces spécifiques calculées à partir des données de sorption d'azote. <sup>a</sup>BET représentant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller. <sup>b</sup>Surface et volume mésoporeux calculés à partir de la méthode BJH, de Barret, Joyner et Halenda.

De plus, les distributions de tailles des mésopores ont été déterminées par la théorie de la fonctionnelle densité (*Figure 2.4.5.*), révélant une répartition sur un large intervalle s'étendant de 2 à 10 nm pour l'échantillon 4F5HF, et de 2 à 6 nm pour le carbone 6P5HF. Ces données sont en accord avec les observations par microscopie électronique à transmission haute résolution, qui dévoilent des tailles de pores de l'ordre de 6-8 nm pour l'échantillon 4F5HF.

<sup>32</sup> Stephen Brunauer, P. H. Emmett, et Edward Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *Journal of the American Chemical Society* 60, no. 2 (Février 1, 1938): 309-319.



**Figure 2.4.5.** Distributions de tailles des pores des échantillons 4F5HF (a) et 6P5HF (b) obtenues par la théorie de la fonctionnelle densité.

En revanche, afin de caractériser plus rigoureusement la porosité aux échelles micro- et mésoscopique des échantillons élaborés par la voie « Xcarb », une étude par les méthodes «  $t$  »<sup>18</sup> et  $\alpha_S$ <sup>33,34</sup> a été nécessaire.

### 2.4.3. Echelle microscopique

#### 2.4.3.1. Structure microporeuse

Dans un premier temps, les surfaces microporeuses des différents échantillons élaborés par le procédé de double empreinte ont été déterminées par la méthode «  $t$  » de Lippens et de Boer<sup>18</sup> à partir des surfaces BET équivalentes (*Tableau 2.4.3.*). On peut ainsi noter une similitude étroite avec les surfaces BET des analogues sans Pluronic®. Par ailleurs, l'aire externe évaluée pour chacun des échantillons élaborés par la voie « Xcarb » est nulle ou négligeable (*inférieure à 2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>*), révélant ainsi des porosités essentiellement microporeuses. En revanche, concernant les carbones synthétisés par la voie « XHF », les aires externes,  $a(t)$ , sont relativement élevées, de l'ordre de 600-700 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ainsi, il existe une similitude étroite entre l'aire externe déterminée par la méthode «  $t$  » de Lippens et de Boer (730 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et la surface mésoporeuse évaluée par la méthode BJH (643 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), dans le cas de l'échantillon

<sup>33</sup> K. S. W. Sing, "Empirical method for analysis of adsorption isotherms," *Chemistry and Industry* 44 (Novembre 1968): 1520-1521.

<sup>34</sup> K. S. W. Sing, dans *Surface Area Determination, Proc. Int. Symp.*, Butterworths. (Londres: D. H. Everett et R.H. Ottewill, 1970), 25-42.

4F5HF. Cette similitude est moins évidente pour le carbone 6P5HF, puisqu'il existe une différence de  $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  entre ces deux surfaces caractéristiques. Cette convergence peut s'expliquer par l'observation plus précise des boucles d'hystérèse de ces deux échantillons (*Figure 2.4.4. (d) et (f)*). En effet, si dans le cas du carbone 4F5HF le palier de saturation indiquant que tous les mésopores sont remplis est sensiblement perceptible, au-delà d'une pression relative de 0,8, il est beaucoup moins évident dans le cas de l'échantillon 6P5HF. L'hystérèse correspondante se rapproche d'une boucle du type  $H_3$ , pour laquelle l'application de la méthode BJH est plus délicate. Ainsi, pour ce dernier, la condensation capillaire s'effectue à des pressions relatives supérieures à 0,9, représentatif de larges mésopores, voire de macropores étroits. Il en résulte ainsi une plus grande incertitude sur la valeur de la pression relative à partir de laquelle le calcul BJH peut être effectué. Par conséquent, il est fortement envisageable que les  $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  de différence entre l'aire externe,  $a(t)$ , et la surface mésoporeuse BJH soient relatifs à une surface macroporeuse très développée. Cette hypothèse est très largement relayée par les données macroporeuses déterminées par porosimétrie d'intrusion au mercure, et dévoilant une porosité et une surface macroporeuses relativement élevées, respectivement de l'ordre de 87 % (*Tableau 2.4.1.*) et  $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Par conséquent, les carbones élaborés par la voie « XHF » présentent des surfaces et volumes microporeux sensiblement inférieurs à leurs analogues « Xcarb », au profit d'une mésoporosité largement développée.

Matériaux	Surface BET équivalente ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Volume microporeux ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	Surface microporeuse ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) <sup>b</sup>
25carb	650	0,25	650
2P5carb	618	0,24	617
6P5carb	/	/	/
2F5carb	650	0,27	650
4F5carb	688	0,32	688
25HF	802	0,34	781
6P5HF	734	0,06	120
4F5HF	911	0,09	181
80carb	585	0,23	584
4F16carb	602	0,25	600

**Tableau 2.4.3.** Surfaces spécifiques calculées à partir des données de sorption d'azote. <sup>a</sup>BET représentant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller. <sup>b</sup>Surface microporeuse calculée à partir de la surface BET à laquelle est soustraite l'aire spécifique externe déterminée par la méthode « t » de Lippens et de Boer.

Néanmoins, compte tenu de la complexité des isothermes de sorption des échantillons synthétisés par la voie « Xcarb » et des observations effectuées précédemment, une étude complémentaire par la méthode  $\alpha_S$ <sup>17</sup>, prenant en considération la nature chimique du couple adsorbant/adsorbable, a été menée. Ainsi, deux types de micropores déjà mentionnés précédemment ont pu être clairement discriminés : les ultramicropores (*évalués à 4,5-5 Å par la méthode de Horvath et Kawazoe*) et les supermicropores (*Tableau 2.4.4.*). En dépit d'une présence majoritaire en ultramicropores pour chacun des échantillons, un accroissement de la surface liée aux micropores les plus larges (*i.e., les supermicropores*) conjointement à une augmentation des ratios copolymère/résol et/ou PEO/PPO est mis en exergue par la méthode  $\alpha_S$ . De plus, une aire externe non-négligeable, relative à une adsorption multimoléculaire et probablement induite par la présence de mésopores, est mise en évidence. Ainsi, l'application de la méthode  $\alpha_S$  semble confirmer les observations effectuées par diffractions des rayons X aux petits angles et microscopie électronique à transmission. En effet, une élévation des ratios copolymère/résol et/ou PEO/PPO induit une augmentation de la surface mésoporeuse, pouvant atteindre jusqu'à 127 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour l'échantillon 4F5carb. Néanmoins, ces valeurs restent anecdotiques en comparaison avec les carbones élaborés par la voie « XHF », confirmant la conservation délicate de la mésoporosité pour cette série d'échantillons.

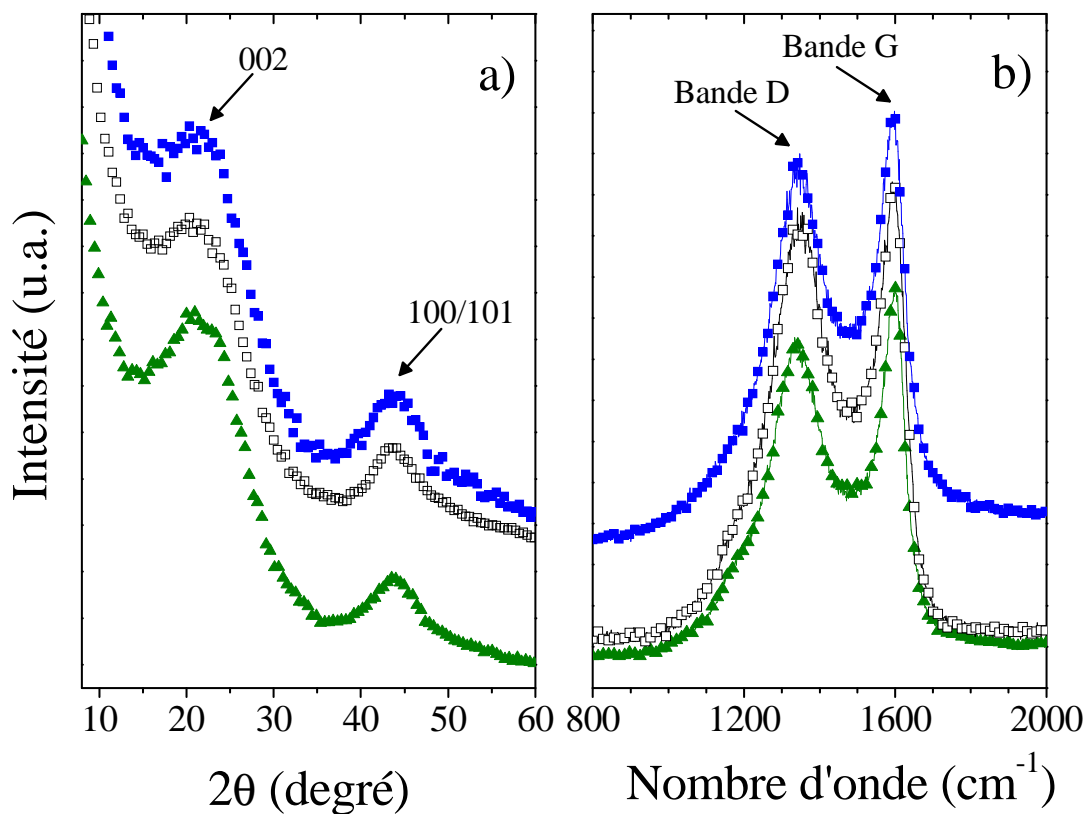
Matériaux	2P5carb	6P5carb	4F16carb	2F5carb	4F5carb
Surface BET équivalente (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	618	/	602	650	688
Surface microporeuse totale (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	607	/	576	597	558
Surface des ultramicropores (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	515	/	493	497	431
Surface des supermicropores (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	62	/	83	100	127
Volume des ultramicropores (cm <sup>-3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	0,17	/	0,16	0,17	0,17
Volume des supermicropores (cm <sup>-3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	0,07	/	0,07	0,07	0,06
Surface mésoporeuse (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	11	/	24	52	130
Volume des mésopores (cm <sup>-3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	0,005	/	0,02	0,03	0,09
Volume total (cm <sup>-3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	0,24	/	0,25	0,27	0,32

**Tableau 2.4.4.** Surfaces spécifiques calculées à partir des données de sorption d'azote. <sup>a</sup>BET représentant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller. <sup>b</sup>Surfaces et volumes micro- et mésoporeux déterminés à partir de la méthode  $\alpha_S$ .



### 2.4.3.2. Microstructure

Au-delà de la microporosité, il est nécessaire de vérifier si l'ajout d'un copolymère amphiphile au cours de la synthèse influence la microstructure, et donc le degré de graphitisation de ces carbones. Or, les diffractogrammes de rayons X de chacun de ces échantillons sont sensiblement équivalents aux échantillons élaborés sans Pluronic®. En effet, ils présentent toujours deux pics relativement larges, centrés à  $2\theta = 21,5^\circ$  et  $43,5^\circ$ , correspondant respectivement aux plans (002) et (100)/(101) (Figure 2.4.6. (a)). La distance inter-réticulaire  $d_{002}$  reste ainsi de l'ordre de  $4,10 \text{ \AA}$ , et ce, quelle que soit la voie synthétique suivie. Cette graphitisation partielle est confirmée par spectrométrie Raman. Ainsi, le ratio des intensités,  $I_{D \text{ band}}/I_{G \text{ band}}$ , dévoile une longueur de cohérence,  $L_a$ , constante, de l'ordre de 5 nm (Figure 2.4.6. (b)). Il apparaît ainsi clairement que l'ajout de l'agent mésostructurant au cours de l'imprégnation n'a pas d'influence notable sur la microstructure de ces carbones.



**Figure 2.4.6.** (a) Profil de diffraction des rayons X des échantillons 25HF ▲, 4F5carb □, et 4F5HF ■ calcinés à  $900^\circ\text{C}$  sous argon. (b) Spectres Raman des échantillons 25HF ▲, 4F5carb □, et 4F5HF ■ calcinés à  $900^\circ\text{C}$  sous argon pendant 1 heure.

On peut donc sérieusement penser que les propriétés de conductivité électrique des squelettes carbonés, intrinsèquement reliées au taux de graphitisation, ne seront que très

légèrement perturbées par rapport aux échantillons analogues non-mésoporeux. Des conductivités moyennes de  $4 \text{ S.m}^{-1}$  pour l'échantillon monolithique 4F5carb, et de  $2 \text{ S.m}^{-1}$  pour le 4F5HF, ont ainsi été calculées. Ces matériaux se présentent donc comme des candidats sérieux pour des applications comme électrodes.

### 2.4.3.3. Groupements fonctionnels et chimie de surface

Concernant la composition et les groupements fonctionnels des ces carbones poreux, les analyses élémentaires (*Tableau 2.4.5.*), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*cf. Annexe 4.2.*) et l'étude par spectroscopie de photoélectrons X (*Tableau 2.4.6.*) ne semblent pas révéler de différence fondamentale avec les échantillons synthétisés sans Pluronic®. Seul le matériau 4F16carb présente un taux de silicium relativement important par rapport aux autres carbones poreux (*Tableau 2.4.5.*). Compte tenu d'un mode opératoire de lavage identique aux autres échantillons, la faible porosité du 4F16carb et, par conséquent, l'accès à la silice rendu délicat au cours des lavages successifs à l'acide fluorhydrique, peuvent constituer une explication plausible à ce phénomène. La présence de silice résiduelle est confirmée par XPS. Par ailleurs, une augmentation du ratio atomique H/C est sensiblement perceptible, par rapport aux carbones analogues synthétisés sans Pluronic® (*Tableau 2.4.5.*). Néanmoins, l'accroissement de ce ratio pour les carbones élaborés par la voie « XHF », observé précédemment, n'est pas confirmé.

Matériaux	2P5carb	6P5carb	6P5HF	2F5carb	4F5carb	4F5HF	4F16carb
Si (% massique)	500 ppm	755 ppm	0,12	700 ppm	895 ppm	0,15	5,76
H/C (% massique)	1,70	1,40	1,20	1,70	1,30	2,40	2,90
H/C (ratio atomique)	0,20	0,17	0,10	0,20	0,16	0,29	0,35

**Tableau 2.4.5.** Données obtenues par analyses élémentaires par couplage ablation laser, torche à plasma et spectrométrie de masse (ICP-MS).

Au-delà des groupes C-H terminaux des plans de graphène, les analyses semi-quantitatives par spectroscopie de photoélectrons X ont mis en exergue la présence de groupes fonctionnels de type « carbones oxydés » (*Tableau 2.4.6.*). Il reste néanmoins difficile de dégager une tendance quant à l'effet du mode opératoire sur la chimie de surface des différents matériaux carbonés étudiés. Eu égard à l'influence de ces groupes fonctionnels sur la réactivité superficielle des carbones poreux, ces données constituent des informations essentielles en vue des applications développées dans la suite de ce chapitre.

Données obtenues après déconvolution des spectres XPS (% atomiques) <sup>b</sup>								
EL <sup>a</sup> (eV)		284,4	285,1	286,0	286,8	287,8	289,0	290,0
Matériaux	O <sub>tot</sub> /C <sub>tot</sub> <sup>b</sup>	Csp <sup>2</sup>	Csp <sup>3</sup>	C-CO	C-O	C=O	COOR	COOH
2P5carb	0,05	71	8,5	5	6,5	4	3	2
6P5HF	0,05	/	/	/	/	/	/	/
2F5carb	0,08	59,5	21	7	3,5	3,5	3	2,5
4F5carb	0,08	64	10	7,5	8	4,5	4	2
4F5HF	0,04	64	13	9	6	2,5	3	2,5
4F16carb	0,10	67,5	11,5	9	5	3	2	2

**Tableau 2.4.6.** Données de spectroscopie de photoélectrons X obtenues sur poudres. <sup>a</sup>Energie de Liaison. <sup>b</sup>Ratios Oxygène/Carbone et pourcentages atomiques déterminés par intégration des aires de pics après soustraction de la ligne de base et ajustement par application de fonctions gaussiennes-lorentziennes. L'acquisition des spectres haute-résolution a été réalisée avec une énergie passante constante de 40eV.

## 2.5. Conclusion intermédiaire

Le confinement au sein d'une matrice macroporeuse inorganique d'un auto-assemblage organique-organique, entre des copolymères triblocs de type Pluronic® et une résine formophénolique, a ainsi permis l'obtention de carbones monolithiques à porosité hiérarchisée. Ainsi, en modulant les ratios copolymère/résol et/ou PEO/PPO, différentes mésostructures plus ou moins ordonnées ont pu être obtenues. De plus, outre son rôle d'empreinte macroporeuse « dure », l'importance du squelette de silice sur la conservation de la mésoporosité a été mise en exergue. En effet, en modifiant le chemin synthétique employé, le diamètre des mésopores néoformés et les surfaces mésoporeuses développées ont pu être aisément modulés. La méthode de double empreinte s'est ainsi révélée être un outil efficace pour le contrôle de la porosité à toutes les échelles.

Par ailleurs, en dépit d'une mésoporosité développée, la microstructure ne semble pas perturbée et les propriétés de conductivités électriques restent donc très compétitives en vue d'applications comme électrodes pour systèmes de stockage d'énergie électrochimique, qui feront l'objet de la suite de ce chapitre.

### 3. Propriétés électrochimiques : électrodes pour systèmes de stockage réversible

#### 3.1. Stockage d'énergie électrochimique : principe général et enjeux

L'appauvrissement indéniable des ressources en combustibles fossiles et la prise de conscience collective de l'impact néfaste des émissions croissantes en CO<sub>2</sub> et autres gaz polluants ou particules cancérogènes, rendent nécessaire le développement d'énergies alternatives renouvelables, principalement du type photovoltaïque ou éolien. Néanmoins, puisque le soleil ne brille pas pendant la nuit et que le vent ne souffle pas à la demande, le développement de systèmes de stockage de l'énergie représente, dans ce contexte, un défi majeur pour la société moderne.

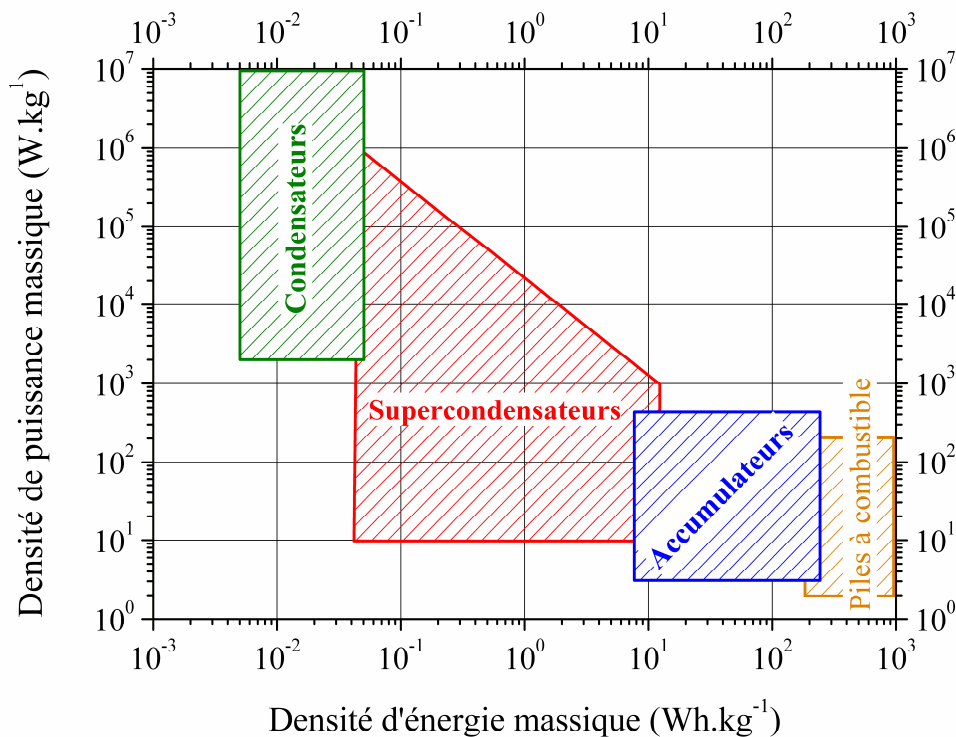
Il existe trois grands types de systèmes permettant de stocker réversiblement l'énergie électrique : les condensateurs diélectriques classiques, les accumulateurs ou générateurs électrochimiques secondaires et les supercondensateurs. Le stockage des charges s'effectue, selon le système, de façon faradique ou non-faradique, chacun de ces systèmes correspondant à un type d'application bien ciblé et complémentaire (*Figure 3.1.1.*).

Les condensateurs diélectriques classiques sont, pour leur part, des sources d'énergie impulsionnelles, permettant des décharges à très fort courant (*plusieurs dizaines d'ampères*) mais uniquement pendant des temps excessivement courts (*de l'ordre de la milliseconde*). Ils fonctionnent par polarisation d'un diélectrique séparant deux électrodes, généralement métalliques ou électrolytiques. Les charges sont ainsi accumulées de part et d'autre du séparant isolant peu épais, et l'énergie est donc stockée sous forme électrostatique. Ces systèmes exhibent donc une densité de puissance très grande pour une densité d'énergie relativement pauvre.

A l'inverse, les accumulateurs sont des sources d'énergie transitoires, offrant des durées de décharges élevées (*jusqu'à plusieurs heures*) pour de faibles courants. L'énergie étant stockée par le biais de réactions d'oxydoréduction intervenant à l'interface électrode/électrolyte, les tensions de fonctionnement restent modérées. En effet, des tensions trop fortes pourraient générer une dégradation irréversible de l'accumulateur en raison de l'oxydation des collecteurs de courant et/ou l'oxydoréduction du solvant. Ces générateurs électrochimiques secondaires sont donc des systèmes de stockage présentant une densité d'énergie élevée et une densité de puissance modeste. Parmi les accumulateurs électrochimiques les plus couramment employés, les systèmes Plomb-acide, Nickel-Cadmium, Nickel-métal hydrure et Lithium-ion occupent une place prépondérante. En

particulier, les batteries « Li-ion », pour lesquelles les deux électrodes sont des composés d'intercalation du Lithium (*sous forme ionique*), présentent la densité d'énergie la plus élevée. Cette densité d'énergie est ainsi directement reliée à la capacité d'insertion des ions Lithium au sein des électrodes poreuses.

Enfin, les supercondensateurs, ou condensateurs à double couche électrochimique, présentent des caractéristiques de densités de puissance et d'énergie intermédiaires entre les condensateurs classiques et les accumulateurs (*Figure 3.1.1.*). Ils fonctionnent par l'accumulation sous courant électrique des ions d'un électrolyte au voisinage des électrodes, formant ainsi une double couche électrochimique réversible. Idéalement, les électrodes se comportent comme des électrodes bloquantes polarisables, ne permettant pas de réactions faradiques lorsque la tension croît. Ainsi, la tension maximale ne sera limitée que par le potentiel d'oxydoréduction de l'électrolyte. De plus, l'épaisseur de la double couche électrochimique étant de quelques nanomètres seulement, des densités d'énergie bien plus importantes que celles des condensateurs classiques sont obtenues.



**Figure 3.1.1.** Diagramme de Ragone représentant les principaux systèmes de stockage d'énergie électrochimique réversibles et irréversibles (piles à combustible) en fonction de la densité de puissance et de la densité d'énergie.

Dans ce contexte, les carbones activés, peu onéreux et développant des surfaces spécifiques élevées, constituent des candidats très attractifs comme matériaux d'électrodes. En effet, il apparaît clairement que la surface spécifique constitue un élément fondamental

pour le développement de systèmes de stockage présentant des densités d'énergies élevées, puisqu'elle détermine directement la quantité de charges potentiellement stockées. Néanmoins, ces matériaux microporeux « massifs » (*au sens où ils ne sont pas nanostructurés*) présentent des problèmes de cinétique de diffusion, reliés directement à la résistance ionique de transport au sein des plus petits pores et à la longueur de diffusion relativement importante. De plus, en raison d'une adéquation de taille entre les ions électrolytiques et les micropores, ces derniers sont facilement bloqués par un encombrement stérique. Par conséquent, les capacités expérimentales des systèmes de stockage restent inférieures aux capacités théoriques estimées en tenant compte des surfaces spécifiques.

Ainsi, la nanostructuration des matériaux d'électrodes s'est présentée ces dernières années comme une alternative efficace pour pallier à ces obstacles<sup>35</sup>. En effet, réduire la taille des particules à l'échelle nanométrique peut considérablement diminuer la longueur de diffusion des ions tout en augmentant la surface de contact accessible par l'électrolyte. Néanmoins, un autre problème, lié à la continuité limitée des nanoparticules et ainsi à une résistance électronique irrémédiablement exaltée, a conduit plus récemment la communauté scientifique à se concentrer sur le développement de structures carbonées à porosité hiérarchisée pour l'élaboration d'électrodes, notamment pour accumulateurs Li-ion<sup>36,37,38</sup> et condensateurs à double couche électrochimique<sup>39,40</sup>. En effet, au-delà d'une structure de squelette microporeuse permettant l'insertion d'ions Lithium ou la formation d'une double couche électrochimique développée, la présence associée de mésopores et de macropores peut proscrire les phénomènes d'encombrement stérique, et optimiser ainsi conjointement les cinétiques de diffusion, l'accessibilité et plus généralement, les mécanismes de transport à toutes les échelles (*cf. Chapitre 1*). L'élaboration de matériaux d'électrodes à porosité hiérarchisée permet donc d'atteindre conjointement des densités d'énergie (*surface spécifique microporeuse élevée*) et de puissance (*méso- et macropores*) importantes.

---

<sup>35</sup> P. Poizot et al., "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries," *Nature* 407, no. 6803 (2000): 496-499.

<sup>36</sup> Cara M. Doherty et al., "Hierarchically Porous Monolithic LiFePO<sub>4</sub>/Carbon Composite Electrode Materials for High Power Lithium Ion Batteries," *Chemistry of Materials* 21, no. 21 (Novembre 10, 2009): 5300-5306.

<sup>37</sup> K. T. Lee et al., "Synthesis and Rate Performance of Monolithic Macroporous Carbon Electrodes for Lithium-Ion Secondary Batteries," *Advanced Functional Materials* 15, no. 4 (2005): 547-556.

<sup>38</sup> Y.-S. Hu et al., "Synthesis of Hierarchically Porous Carbon Monoliths with Highly Ordered Microstructure and Their Application in Rechargeable Lithium Batteries with High-Rate Capability," *Advanced Functional Materials* 17, no. 12 (2007): 1873-1878.

<sup>39</sup> Da-Wei Wang et al., "3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage," *Angewandte Chemie International Edition* 47, no. 2 (2008): 373-376.

<sup>40</sup> Sang-Wook Woo et al., "Preparation of three dimensionally ordered macroporous carbon with mesoporous walls for electric double-layer capacitors," *Journal of Materials Chemistry* 18, no. 14 (2008): 1674-1680.

Ainsi, la suite de ce chapitre sera consacrée à l'application de matériaux carbonés à porosité hiérarchisée et contrôlée (*cf. Parties 1 et 2*) comme électrodes pour condensateurs à double couche électrochimique et batteries Lithium-ion.

### 3.2. Electrode pour condensateurs à double couche électrochimique

#### 3.2.1. Principe général et grandeurs caractéristiques

Les supercondensateurs, ou condensateurs à double couche électrochimique, sont constitués de deux électrodes, souvent à base de carbone poreux, immergées dans un électrolyte et séparées par une membrane isolante poreuse facilitant le passage des ions et assurant une isolation électronique (*Figure 3.2.1.*). Ils utilisent donc l'adsorption réversible des ions de l'électrolyte sur les surfaces de chacune des deux électrodes pour stocker l'énergie<sup>41,42,43,44</sup>. La répartition superficielle de charges créée à l'interface électrode-électrolyte représente ainsi ce que Helmholtz décrivait en 1853 comme une capacité à double couche électrique, notée  $C_{dl}$ , en Farad (*Equation 3.2.1.*).

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_r \times \epsilon_0 \times A}{d} \quad \text{(Equation 3.2.1.)}$$

Avec  $\epsilon_r$ , la permittivité diélectrique relative de l'électrolyte ;  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide ;  $A$  la surface spécifique de l'électrode ; et  $d$  l'épaisseur de la double couche électrique (distance de séparation de charge).

Le modèle de Helmholtz fut ensuite affiné par Gouy et Chapman, puis par Stern, qui introduisirent la statistique de Boltzmann et l'équation de Poisson dans l'interprétation du comportement capacitif de la double couche<sup>45</sup>. Une distribution volumique de charges dans l'électrolyte, plus communément appelé couche diffuse, fut ainsi proposée.

Un condensateur à double couche électrochimique peut donc être considéré comme un montage en série de deux condensateurs et d'une résistance, chacune des deux interfaces électrode-électrolyte représentant un condensateur. La résistance  $R_s$ , ou *résistance série équivalente*, trouve son origine dans diverses sources internes au système, telles que les résistances de l'électrolyte et des matériaux d'électrodes, la résistance ionique de diffusion

<sup>41</sup> Jean-Claude Lassègues, "Supercondensateurs," *Techniques de l'ingénieur*, 2001.

<sup>42</sup> R. Kötz et M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochimica Acta* 45, no. 15-16 (Mai 3, 2000): 2483-2498.

<sup>43</sup> A.G. Pandolfo et A.F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *Journal of Power Sources* 157, no. 1 (Juin 19, 2006): 11-27.

<sup>44</sup> Patrice Simon et Yury Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat Mater* 7, no. 11 (Novembre 2008): 845-854.

<sup>45</sup> Brian E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999).

(relative au transport des ions au sein des plus petits pores) ou encore la résistance de transfert électronique à l'interface électrode-collecteur. Dans le cas des « systèmes symétriques », qui associent généralement deux électrodes identiques à base de carbone, la capacité à double couche électrique totale,  $C_{dl}$ , est donc définie par l'équation 3.2.2. suivante :

$$C_{dl} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{(Equation 3.2.2.)}$$

Avec  $C_1$ , la capacité de l'électrode 1 ; et  $C_2$ , la capacité de l'électrode 2.

La capacité à double couche est le plus souvent exprimée en capacité spécifique, en  $F.cm^{-2}$ , ou massique, en  $F.g^{-1}$ , en normalisant par la surface spécifique ou la masse du matériau actif. Plusieurs méthodes permettent d'évaluer la capacité d'une électrode, telles que les mesures de voltampérométrie (*mesure du courant à vitesse de balayage  $dV/dt$  constante*) et le cyclage intensiostatique (*cyclage du potentiel en fonction du temps,  $U = f(t)$ , à courant constant*) ou potentiostatique (*cyclage du courant en fonction du temps,  $I = f(t)$ , à potentiel constant*). A noter que la résistance série équivalente peut être évaluée par cyclage intensiostatique, à partir de la chute ohmique du potentiel au début de la décharge (*quelques millisecondes*). Cependant, les mesures de voltampérométrie sont particulièrement employées<sup>46</sup>, puisque la capacité peut être directement déterminée à partir de la valeur du courant (Equation 3.2.3.).

$$I(t) = C \times (dV/dt) \quad ; \quad \text{soit,} \quad C = \frac{I}{dV/dt} \quad \text{(Equation 3.2.3.)}$$

Avec  $C$ , la capacité en Farads ;  $I$ , l'intensité en Ampères ; et  $(dV/dt)$ , la vitesse de balayage en  $V.s^{-1}$ .

Idéalement, si le processus de charge n'est pas perturbé par des restrictions cinétiques (*i.e., si la résistance série équivalente est négligeable*), la capacité à double couche électrochimique d'un matériau poreux ne devrait pas dépendre du potentiel et donc de la vitesse de balayage en potentiel. Ainsi, les voltampérogrammes cycliques devraient présenter un profil idéal rectangulaire, dévoilant une étape transitoire (*augmentation brutale du courant sur quelques constantes de temps*), puis un état stationnaire. Le signe du courant,  $I$ , devrait donc immédiatement s'inverser par retournement du balayage en potentiel. Néanmoins, la constante de temps d'un condensateur à double couche électrochimique est généralement non-nulle, en raison d'une résistance série équivalente significative. Par conséquent, au cours d'une charge à vitesse de balayage en potentiel constante, entre deux valeurs limites de

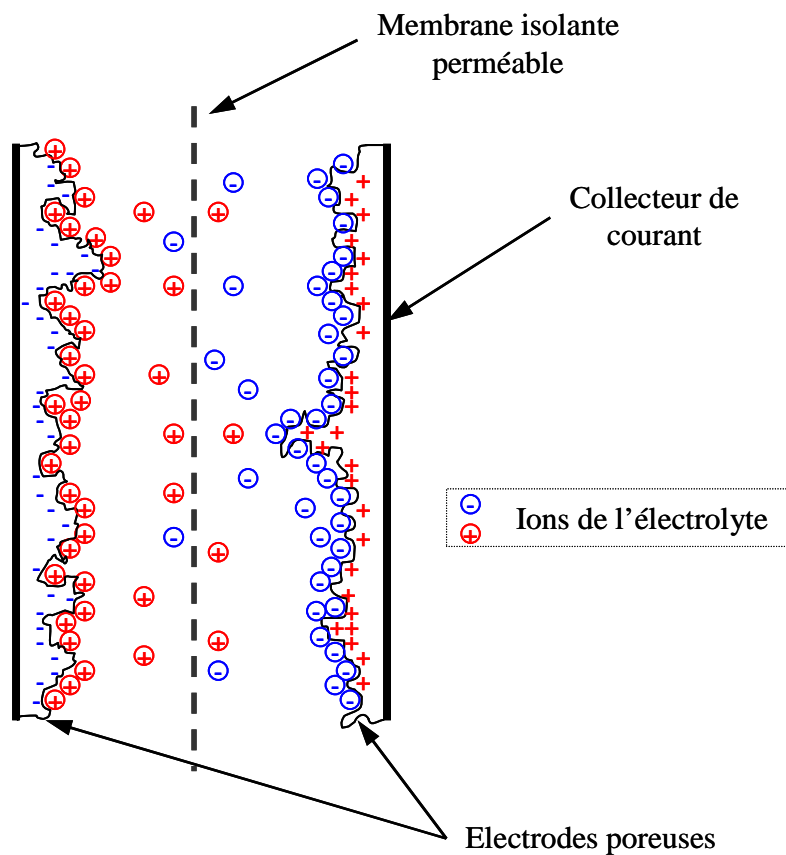
<sup>46</sup> W. G. Pell et B. E. Conway, "Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour," *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500, no. 1-2 (Mars 16, 2001): 121-133.



tensions (*balayage linéaire*), l'expression de l'intensité,  $I(t)$ , se décompose en un « régime capacitif » permanent et un « régime résistif » dépendant étroitement de la constante de temps,  $\tau = R_s C$  (Equation 3.2.4.).

$$I(t) = (C \times dV/dt) \times [1 - \exp^{(-t/(R_s \times C))}] \quad \text{(Equation 3.2.4.)}$$

Lorsque  $\tau$  devient trop importante, la double couche électrochimique se forme plus lentement, et l'état stationnaire du courant est donc très difficilement atteint. La partie transitoire d'inversion brutale du courant est alors négligeable, au profit du « régime résistif », et un profil non-idéal de voltampérométrie en forme de « feuille » est alors obtenu. Une augmentation de la vitesse de balayage en potentiel ou de la résistance interne engendre ainsi l'évolution du comportement capacitif vers celui d'un système purement résistif. Dans ce cas, la capacité est évaluée selon l'équation 3.2.3., en prenant la valeur maximale du courant dans le régime résistif.



**Figure 3.2.1.** Représentation schématique d'un condensateur à double couche électrochimique dans son état chargé.

La capacité à double couche peut également être déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette technique permet d'obtenir la variation de la capacité et de la résistance série équivalente en fonction de la fréquence. On peut ainsi extraire  $R_S$  à partir de la partie réelle de l'impédance,  $Z'$ , et  $C$  à partir de la partie imaginaire,  $Z''$  (Equation 3.2.5.).

$$-Z''(\omega) = \frac{1}{C \times \omega} \quad \text{(Equation 3.2.5.)}$$

Avec  $\omega$ , la pulsation variable ; et  $\omega = 2\pi f$ , avec  $f$ , la fréquence appliquée en Hz.

De plus, dans le cas des électrodes monolithiques poreuses, la capacité n'est pas une constante en fonction de la fréquence, et les mesures par spectroscopie d'impédance permettent ainsi une meilleure connaissance du système<sup>47</sup>.

Pour caractériser un supercondensateur, il est également nécessaire de déterminer la tension maximale d'utilisation. En effet, la présence d'un électrolyte limite les tensions applicables à des valeurs relativement faibles. La différence de potentiel maximale aux bornes du supercondensateur dépend donc étroitement de la nature de l'électrolyte et des collecteurs de courant choisis. Ainsi, les électrolytes aqueux, de type acide ( $H_2SO_4$ ) ou alcalin ( $KOH$ ), ont un domaine de stabilité théorique de 1,2 V, et conduisent donc à des systèmes dont la tension nominale n'excèdera pas 0,8 V. Néanmoins, ils présentent une conductivité ionique élevée (jusqu'à  $1 S.cm^{-1}$ ) conduisant à une résistance spécifique faible. Au contraire, les électrolytes organiques, généralement de type sels d'ammonium quaternaire dans l'acétonitrile ou le carbonate de propylène, présentent une conductivité ionique plus faible (quelques dizaines de  $mS.cm^{-1}$ ), mais ont un domaine de stabilité beaucoup plus étendu, de l'ordre de 3 V. Ainsi, l'énergie stockée,  $E$ , sera sensiblement plus importante dans un électrolyte organique (Equation 3.2.6.), en détriment d'une perte de puissance, en raison d'une résistance électrolytique plus élevée (Equation 3.2.7.). Ainsi, pour une capacité à double couche identique, une augmentation de la tension d'un facteur trois engendre un accroissement de l'énergie stockée,  $E$ , d'un ordre de grandeur.

$$E = \frac{1}{2} C \times U^2 \quad \text{(Equation 3.2.6.)}$$

Avec  $E$ , l'énergie stockée en Joules ;  $C$ , la capacité ; et  $U$ , la tension aux bornes du condensateur.

<sup>47</sup> W. Xing et al., "Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons," *Carbon* 44, no. 2 (Février 2006): 216-224.

$$P = \frac{U^2}{4 \times R_s} \quad \text{(Equation 3.2.7.)}$$

Avec  $P$ , la puissance en Watts ;  $R_s$ , la résistance série équivalente ; et  $U$ , la tension aux bornes du condensateur.

Néanmoins, en raison des contraintes économiques et sanitaires évidentes, il convient de préférer des systèmes aqueux aux électrolytes organiques. De plus, en raison d'une permittivité diélectrique plus élevée, la capacité à double couche d'une électrode de carbone poreux sera sensiblement plus importante dans un système aqueux que dans un électrolyte organique.

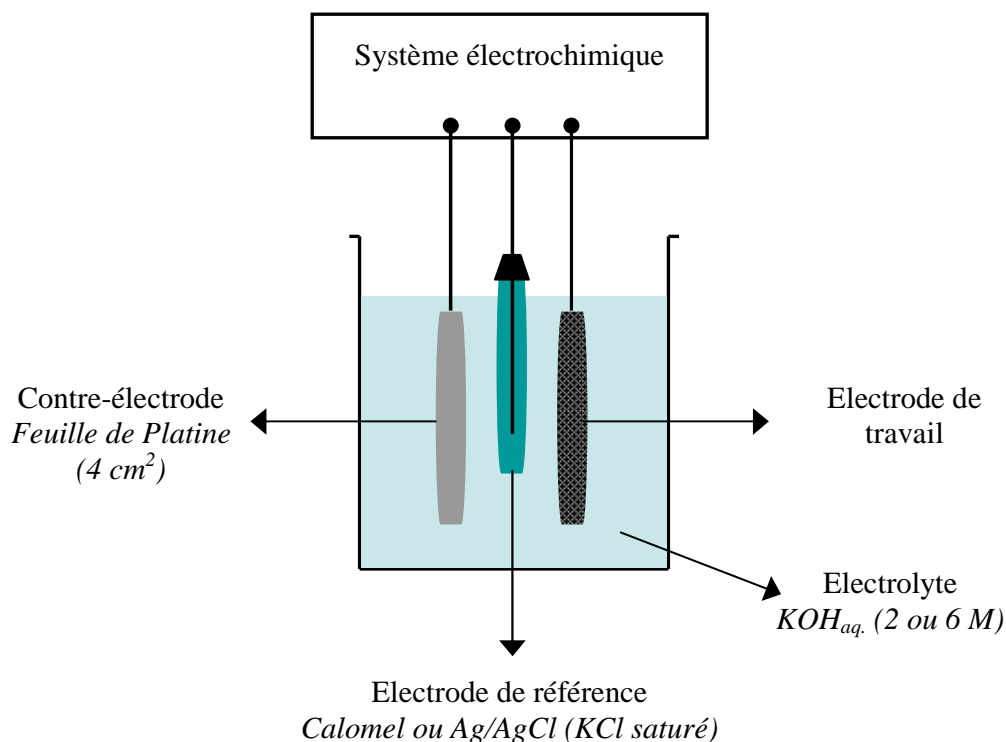
*A ce stade, il est important de noter que les valeurs de capacité à double couche électrique, déterminées dans la littérature, correspondent généralement à la capacité d'une seule électrode (évaluée sur des cellules à trois électrodes). Par conséquent, ces valeurs sont surévaluées par rapport à la capacité totale du « système symétrique » induit. Les capacités à double couche électrochimique déterminées par la suite ont été évaluées sur des cellules à trois électrodes, et correspondent ainsi aux capacités d'une électrode de carbone seule.*

### 3.2.2. Protocole expérimental

Les tests électrochimiques ont été effectués conjointement sur des échantillons sous forme monolithique (*quelques millimètres de diamètre et d'épaisseur*) et sous forme de poudres composites. Les monolithes sont fixés sur un fil de Platine, utilisé comme collecteur de courant. Les poudres sont composées de carbone poreux actif préalablement broyé dans un mortier (*80 % massique*), d'un additif conducteur (*Vulcan® XC72 ; 10 % massique*) et d'un agent liant (*polytétrafluoroéthylène ; 10 % massique*). La pâte obtenue est alors pétrie trente minutes, compressée, puis découpée sous forme de disques fins. Les disques sont alors pressés sur une maille en acier inoxydable, utilisée comme collecteur de courant. Les propriétés de capacité à double couche électrochimique ont été déterminées à température ambiante sur un montage à trois électrodes (*Figure 3.2.2.*). Avant chaque expérience, les électrodes ont été dégazées une heure dans la solution électrolytique, afin de faciliter la pénétration au sein de la structure poreuse.

Les grandeurs caractéristiques ( $C$  et  $R_s$ ) de chacun des échantillons ont été déterminées par mesures de voltampérométrie cyclique, de cyclage intensiostatique et de spectroscopie d'impédance électrochimique (*amplitude de 10 mV*).

Cette étude a été effectuée en collaboration avec Savari R.S. Prabakaran et Savari Karunanithy, à l'Université de Nottingham à Selangor, en Malaisie.



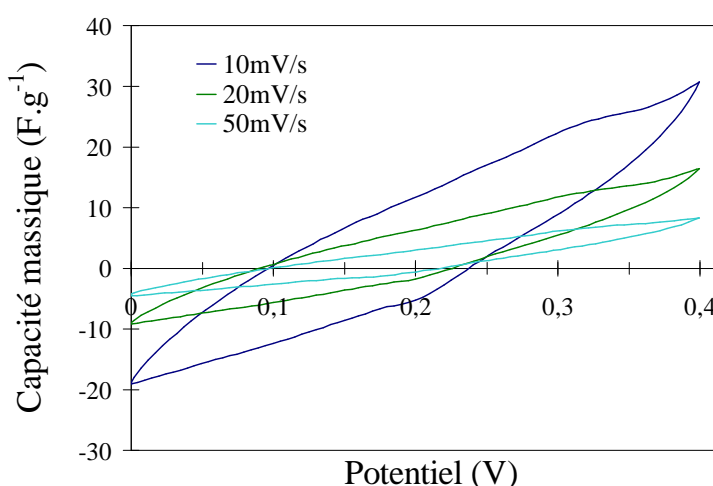
**Figure 3.2.2.** Montage à trois électrodes de la cellule de mesures électrochimiques utilisée pour déterminer les capacités à double couche électrique des carbones poreux monolithiques ou sous forme de poudres.

### 3.2.3. Résultats et discussion

#### 3.2.3.1. Cas d'un carbone macrocellulaire microporeux

Des tests préliminaires de capacité à double couche électrochimique ont été effectués sur le carbone macrocellulaire monolithique 80HF. En dépit d'un cyclage effectif et d'une absence de pics d'oxydoréduction, les voltampérogrammes cycliques relevés à différentes vitesses de balayage en potentiel (*Figure 3.2.3.*) révèlent un profil non-idéal en forme de « feuille ». Ce comportement peut être attribué à une constante de temps  $\tau$  significative, générée par une résistance série équivalente non-négligeable. Au-delà des résistances intrinsèques au matériau carboné massif, à l'électrolyte et au montage électrochimique, la résistance ionique de diffusion au sein des micropores semble être un facteur explicatif majeur. En effet, une diminution de la vitesse de balayage en potentiel engendre une augmentation de la capacité massique du carbone microporeux (*Tableau 3.2.1.*). Cette dépendance laisse présager d'une diffusion difficile des ions au sein de la structure microporeuse, probablement due à un mauvais mouillage de l'électrolyte aqueux sur la

surface carbonée de l'électrode, couplé à des micropores relativement étroits ( $5 \text{ \AA}$ ). Par ailleurs, une longueur de diffusion ionique importante, directement liée à l'épaisseur des « murs » ou bords de plateaux inter-macropores, peut également représenter un obstacle cinétique majeur à la formation de la double couche électrochimique. En effet, en dépit d'un accès aux micropores potentiellement favorisé par la présence d'une macroporosité interconnectée, l'échantillon 80HF présente probablement une longueur de diffusion ionique non-optimisée. Des tests similaires sur des échantillons présentant des épaisseurs de « murs » plus étroites, pourraient permettre de corrélérer directement la longueur de diffusion au comportement capacitif des monolithes carbonés étudiés.



**Figure 3.2.3.** Voltampérogrammes cycliques du carbone monolithique 80HF à différentes vitesses de balayage en potentiel. Une électrode au calomel saturée en KCl est utilisée comme référence et une solution aqueuse de KOH à 6M, comme électrolyte.

La diffusion ionique limitée est également mise en exergue en évaluant les capacités spécifiques de l'échantillon 80HF à différentes vitesses de balayage en potentiel (*Tableau 3.2.1.*). Ces capacités ont été évaluées en considérant que la surface BET équivalente, déterminée par sorption d'azote, soit intégralement accessible aux ions de l'électrolyte. En effet, la taille des ions d'un électrolyte aqueux d'hydroxyde de potassium est sensiblement équivalente à la taille des molécules de diazote<sup>48</sup>. Les micropores de la structure carbonés, évalués à  $5\text{-}6 \text{ \AA}$ , sont donc suffisamment larges pour permettre l'électro-adsorption d'ions simples hydratés. Ainsi, en considérant une capacité spécifique maximum de  $6,5 \mu\text{F.cm}^{-2}$ , atteinte pour une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ , il apparaît clairement que la capacité à

<sup>48</sup> Gregory Salitra et al., "Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions," *Journal of The Electrochemical Society* 147, no. 7 (Juillet 0, 2000): 2486-2493.

double couche électrochimique « idéale », évaluée à  $20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour du graphite pur<sup>49</sup>, n'est pas atteinte. Néanmoins, l'évaluation de la capacité spécifique maximale potentielle pour un matériau carboné reste délicate, puisque le mécanisme de formation d'une double couche électrochimique dépend étroitement de l'origine du carbone, de la structure poreuse impliquée et de l'électrolyte utilisé. Ainsi, en dépit de modèles expérimentaux<sup>50,51</sup> dévoilant des valeurs de capacités rapportées aux surfaces microporeuses relativement proches des  $20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  assumés pour du graphite pur, il convient de rester réservé quant à leur interprétation.

Vitesse de balayage en potentiel ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Capacité massique ( $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Capacité spécifique* ( $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
50	10	2,2
20	18	3,9
10	30	6,5

**Tableau 3.2.1.** Dépendance de la capacité massique de l'échantillon 80HF en fonction de la vitesse de balayage en potentiel déterminée par voltampérométrie. Les capacités ont été évaluées à partir de l'équation 3.2.3. en prenant les maxima d'intensité. \*Déterminées à partir de la surface équivalente BET de l'échantillon 80HF de  $459 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Les capacités spécifiques ont été relevées à un potentiel de 0,4 V vs. l'électrode au calomel saturée.

Le comportement de capacité à double couche électrochimique de l'échantillon 80HF a également été évalué par cyclage intensiostatique (Figure 3.2.4.). Le profil de décharge sous une densité de courant constante de  $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , présenté Figure 3.2.4. (a), peut ainsi se décomposer en deux parties : une composante résistive affectée par la chute ohmique en début de décharge, puis une composante capacitive, permettant de remonter à la valeur de  $C_{dl}$ , en appliquant une relation équivalente à celle décrite dans l'équation 3.2.3. ( $dV/dt$  correspondant alors à la variation du potentiel au cours du temps dans la partie capacitive de décharge sous courant constant). Une capacité massique de l'ordre de  $30 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  est ainsi calculée à partir du cyclage intensiostatique. La prédominance de la composante résistive confirme les observations effectuées par voltampérométrie.

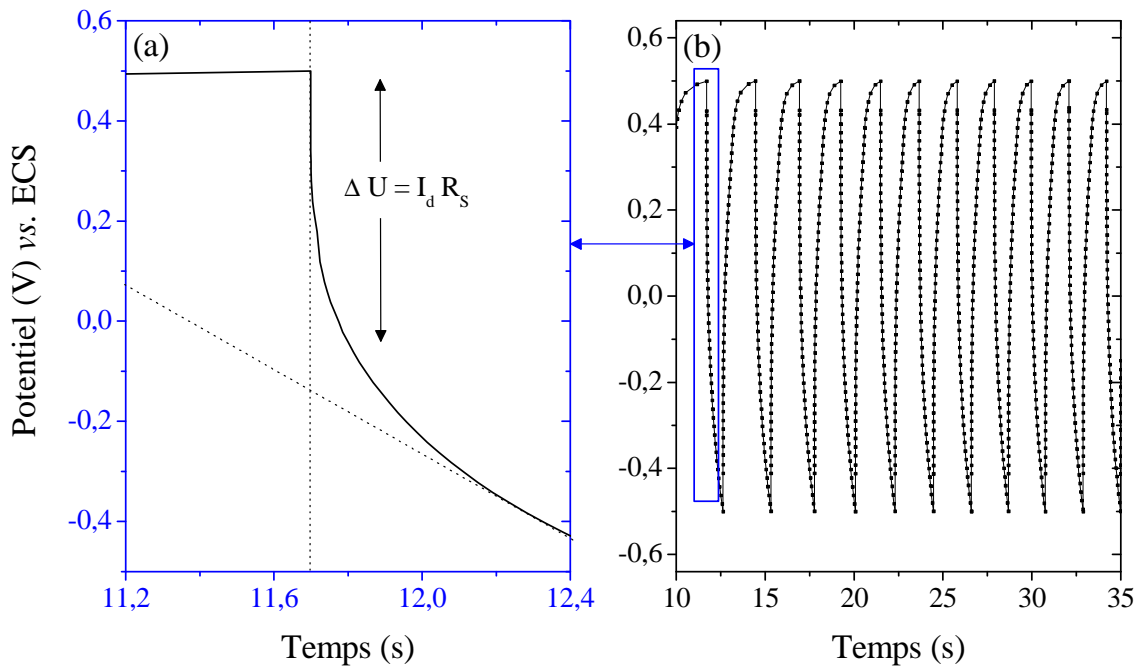
Il est ainsi évident qu'en dépit d'une macroporosité interconnectée, les cinétiques de transport ionique au sein du monolithe de carbone microporeux ne sont pas optimales. Cette diffusion limitée peut notamment être attribuée à des micropores trop étroits. Afin de favoriser l'électro-adsorption des ions, il convient donc de moduler le diamètre des pores du

<sup>49</sup> Kim Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons. (New York, 1988).

<sup>50</sup> Hang Shi, "Activated carbons and double layer capacitance," *Electrochimica Acta* 41, no. 10 (Juin 1996): 1633-1639.

<sup>51</sup> Chuan Lin, James A. Ritter, et Branko N. Popov, "Correlation of Double-Layer Capacitance with the Pore Structure of Sol-Gel Derived Carbon Xerogels," *Journal of The Electrochemical Society* 146, no. 10 (Octobre 0, 1999): 3639-3643.

squelette carboné. La suite de cette étude sera donc consacrée au comportement de capacité à double couche électrochimique de carbones macrocellulaires micro- et mésoporeux.



**Figure 3.2.4.** Cyclage intensiostatique du carbone monolithique 80HF entre -0,5 V et + 0,5 V *versus* une Electrode référence au Calomel Saturée (ECS) à une densité de courant de 60 mA.cm<sup>-2</sup>. Le graphique (a) est un grossissement de (b).  $I_d$  correspond au courant de décharge, soit 60 mA.cm<sup>-2</sup>.

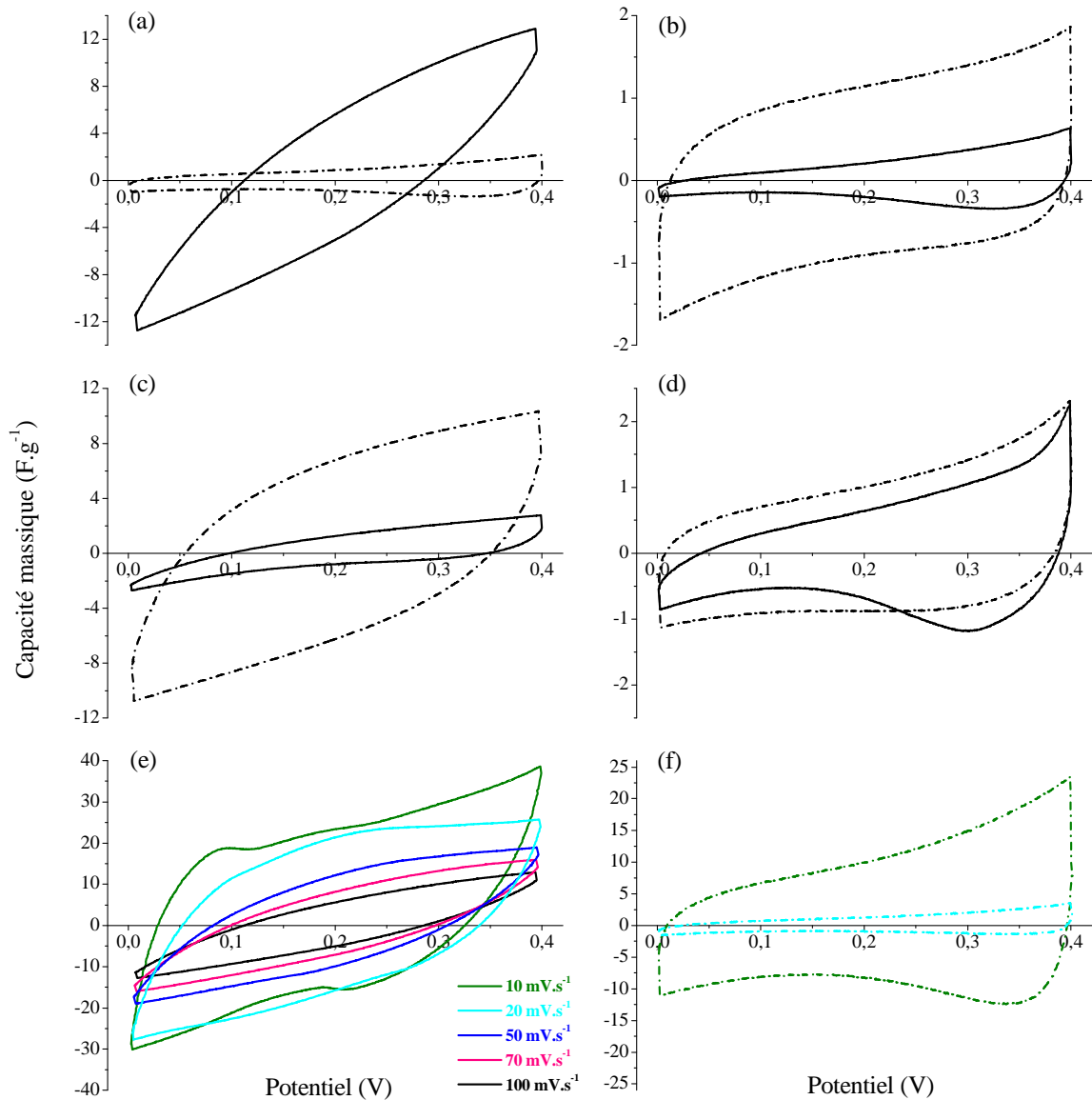
### 3.2.3.2. Carbones micro- et mésoporeux : influence de la mésostructure

A l'instar de l'échantillon microporeux 80HF, les voltampérogrammes de chacun des monolithes de carbone mésoporeux présentent un profil non-idéal en forme de « feuille » (Figure 3.2.5. ; traits pleins). En dépit d'une mésostructuration effective, la constante de temps,  $\tau$ , est donc toujours non-négligeable. Néanmoins, la partie transitoire, caractérisée par une augmentation brutale du courant (*et donc, de la capacité à double couche*) par inversion du balayage en potentiel, est légèrement perceptible. La présence de mésopores semble donc favoriser la cinétique d'adsorption des ions, et donc la formation de la double couche électrochimique<sup>52,53</sup>. Il apparaît toutefois, qu'en raison d'une faible proportion de mésopores (*cf. Partie 2.4.*), le caractère résistif du comportement électrochimique de ces électrodes est toujours prépondérant. Malgré une distorsion très marquée du profil rectangulaire idéal (Figure 3.2.5. (a) et (e)), le monolithe 4F5carb présente une capacité massique sensiblement

<sup>52</sup> S.R.S. Prabaharan, R. Vimala, et Zulkarnian Zainal, "Nanostructured mesoporous carbon as electrodes for supercapacitors," *Journal of Power Sources* 161, no. 1 (Octobre 20, 2006): 730-736.

<sup>53</sup> Antonio B. Fuertes, Fernando Pico, et Jose M. Rojo, "Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons," *Journal of Power Sources* 133, no. 2 (Juin 4, 2004): 329-336.

plus importante que les autres échantillons (*Tableau 3.2.2.*). Pour rappel, ce carbone exhibe une mésostructure hexagonale 2D et des pores centrés autour de 2-3 nm de diamètre (*cf. Partie 2.4.2.*). Ce résultat semble donc être en accord avec les travaux antérieurs. En effet, W. Xing et al.<sup>47</sup> ont récemment mis en exergue l'optimisation de l'électro-adsorption ionique au sein de carbones présentant une mésostructure hexagonale 2D.



**Figure 3.2.5.** Voltampérogrammes cycliques de carbones monolithiques mésoporeux enregistrés à une vitesse de balayage en potentiel de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . (a) 4F5carb, (b) 2F5carb, (c) 4F16carb, et (d) 2P5carb. Les tests effectués sur des monolithes sont représentés par des traits pleins. Les voltampérogrammes relevés sur des poudres sont indiqués par des traits pointillés. Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage en potentiel de l'échantillon 4F5carb monolithique (e) et sous forme de poudre (f). Une électrode de référence Ag/AgCl saturée en KCl et un électrolyte aqueux de KOH à 2M ont été utilisés.

Des mesures de voltampérométrie ont également été effectuées sur les carbones analogues broyés, auxquels a été ajouté un additif conducteur, afin d'améliorer la conductivité



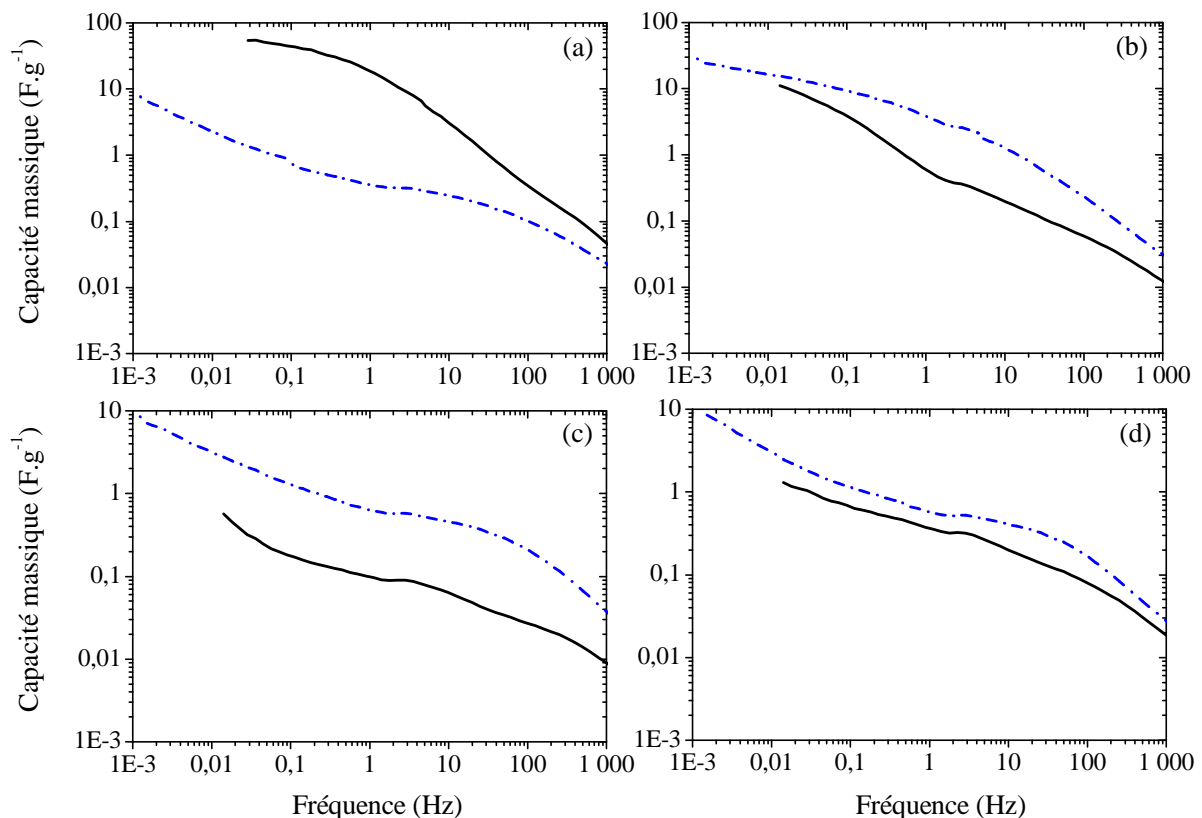
électronique (*Figure 3.2.5. ; traits pointillés*). Une amélioration des propriétés de capacité à double couche, notamment caractérisée par un régime transitoire plus marqué, est ainsi notable pour les poudres composites. Néanmoins, cet aspect est inversé dans le cas du carbone associé à une mésostructure hexagonale 2D. En effet, l'échantillon 4F5carb présente une capacité massique plus élevée sous sa forme monolithique, et ce quelle que soit la vitesse de balayage en potentiel utilisée (*Tableau 3.2.2.*). Il apparaît également que la capacité à double couche de ce carbone sera sensiblement plus affectée par une augmentation de la vitesse de balayage sous sa forme broyée. En effet, les voltampérogrammes cycliques de la poudre composite 4F5carb (*Figure 3.2.5. (f)*) mettent clairement en évidence un écroulement de la capacité à double couche en augmentant la vitesse de balayage de 10 à 20 mV.s<sup>-1</sup>. Cette baisse de la capacité est plus progressive sous la forme monolithique (*Figure 3.2.5. (e)*). Ce comportement conforte l'hypothèse d'une cinétique de diffusion des ions solvatés plus rapide dans le cas d'une mésostructure hexagonale 2D. Les mécanismes de transport ionique au sein du monolithe à porosité hiérarchisée 4F5carb sont donc sensiblement améliorés.

$dV/dt$ (mV.s <sup>-1</sup> )	4F5carb		2F5carb		4F16carb		2P5carb	
	Monolithe	Poudre	Monolithe	Poudre	Monolithe	Poudre	Monolithe	Poudre
	Résistance série équivalente $R_s$ ( $\Omega$ )							
	0,72	0,78	0,90	0,99	1,23	0,94	0,94	1,25
	Capacité massique (F.g <sup>-1</sup> )							
10	23,30	9,93	0,70	2,31	5,79	15,58	1,19	1,98
20	21,19	1,26	0,41	1,72	3,69	11,71	1,03	1,59
50	11,94	1,05	0,28	1,32	1,95	9,13	0,79	1,11
70	7,95	0,93	0,25	1,21	1,56	7,88	0,72	1,04
100	5,43	0,86	0,22	1,14	1,24	6,72	0,64	1,00

**Tableau 3.2.2.** Propriétés de capacité à double couche électrochimique des carbones mésoporeux, déterminées par voltampérométrie. Les capacités spécifiques ont été relevées à un potentiel de 0,2 V vs. l'électrode de référence Ag/AgCl.

Par ailleurs, au-delà d'une certaine homogénéité du comportement de capacité à double couche électrochimique des échantillons 2F5carb et 2P5carb, des valeurs de capacités massiques largement supérieures sont relevées pour le carbone 4F16carb (*Tableau 3.2.2.*). Or, les caractéristiques micro- et mésoporeuses de cet échantillon ne peuvent justifier un tel comportement (*cf. Partie 2.4.*). En revanche, une présence exacerbée de silicium et d'oxygène résiduel, révélée par analyse élémentaire (*cf. Partie 2.4.3.3.*), peut induire des réactions d'oxydoréduction et donc un comportement pseudo-capacitif du carbone poreux. La présence de telles impuretés peut ainsi considérablement accroître la densité d'énergie spécifique du matériau d'électrode.

Une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a permis de confirmer les tendances observées par voltampérométrie (Figure 3.2.6). En effet, le comportement de l'échantillon 4F5carb monolithique, présentant une mésostructure hexagonale 2D, est sensiblement différent des autres carbones. Ainsi, en abaissant la fréquence appliquée, la capacité à double couche de ce monolithe augmente progressivement, puis atteint un palier vers 0,2 Hz (Figure 3.2.6. (a)). Ce résultat coïncide avec les travaux de W. Xing et al.<sup>47</sup>, qui ont montré un comportement similaire pour l'adsorption des ions solvatés d'un électrolyte aqueux d'hydroxyde de potassium au sein de mésopores de 2 nm d'une structure hexagonale 2D. Au contraire, les autres échantillons présentent un palier entre 2 et 4 Hz, puis un accroissement progressif de la capacité jusqu'aux plus basses fréquences. En effet, ces carbones présentent une mésoporosité moins développée et une mésostructure moins bien définie. L'adsorption des ions s'effectue donc plus difficilement au sein des micropores, à des fréquences inférieures à 0,2 Hz. L'augmentation progressive de la capacité jusqu'à 4 Hz peut être attribuée à la formation de la double couche à la surface des macropores.



**Figure 3.2.6.** Capacités massiques déterminées par spectroscopie d'impédance en fonction de la fréquence appliquée. (a) 4F5carb, (b) 2F5carb, (c) 4F16carb, et (d) 2P5carb. Les tests effectués sur des monolithes sont représentés par des traits pleins. Les voltampérogrammes relevés sur des poudres sont indiqués par des traits pointillés bleus.

### 3.2.4. Conclusion intermédiaire

En dépit d'une porosité hiérarchisée et d'une mésostructuration effective, les voltampérogrammes de ces carbones présentent systématiquement des profils non-idéaux en forme de « feuille », caractéristiques d'une résistance série équivalente non-négligeable. La cinétique de diffusion des ions solvatés de l'électrolyte reste donc modérée, probablement limitée par des volumes mésoporeux trop peu développés. Néanmoins, l'influence de la mésostructure sur la formation de la double couche électrochimique a été mise en exergue, et semble être en accord avec les travaux antérieurs. Ainsi, une symétrie hexagonale 2D semble favoriser la cinétique de diffusion ionique, et par conséquent, accroître la densité de puissance massique du matériau.

A l'instar des propriétés de capacité à double couche électrochimique de ces carbones poreux, la suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la capacité d'insertion des ions lithium, en vue d'une application potentielle comme électrodes pour batteries Lithium-ion.

## 3.3. Electrode pour accumulateurs Lithium-ion

### 3.3.1. Principe général et grandeurs caractéristiques

Les accumulateurs, ou générateurs électrochimiques secondaires, sont des systèmes de stockage pouvant être utilisés de manière réversible comme générateurs d'énergie électrique (*décharge*) et comme récepteurs (*charge*)<sup>54</sup>. En mode « générateur », le principe de fonctionnement est basé sur la conversion d'une énergie chimique (*potentiel chimique*) en une énergie électrique. Cette conversion se produit par réaction d'oxydo-réduction entre deux électrodes présentant une différence de potentiel, et connectées par deux milieux conducteurs : un circuit électrique (*conduction électronique*) et un électrolyte (*conduction ionique*). Les modes de fonctionnement, « générateur » et « récepteur », correspondent respectivement aux sens spontané et forcé des réactions faradiques mises en jeu. La quantité d'énergie électrique qu'un accumulateur est capable de délivrer dépend donc étroitement de la capacité ( $Q$ , en ampères-heures, Ah ; équation 3.3.1.) et du potentiel électrochimique ( $U$ , en volts ; équation 3.3.2.). En effet, l'énergie,  $E$  (en Wh), correspond au produit de ces deux grandeurs caractéristiques. En pratique, les matériaux testés en laboratoire sont caractérisés par une valeur intensive, rapportée par unité de masse ou de volume de matériau actif. Ainsi, la capacité spécifique massique,  $Q_m$  (en mAh.g<sup>-1</sup>), et la densité d'énergie massique,  $E_m$  (en

---

<sup>54</sup> Jack Robert et Jean Alzieu, "Accumulateurs," *Techniques de l'ingénieur*, 2005.

$Wh.kg^{-1}$ ), sont souvent préférées pour caractériser un accumulateur, et seront donc utilisées par la suite.

$$Q_m = \frac{Q}{m} = \frac{I \times t}{m} = \frac{\Delta x \times F}{3600 \times M} \quad \text{(Equation 3.3.1.)}$$

Avec  $I$ , l'intensité du courant traversant le générateur en un temps  $t$ ;  $\Delta x$ , le nombre total d'ions  $Li^+$  échangés au cours de l'insertion électrochimique en un temps  $t$ ;  $M$ , la masse molaire du matériau actif, en  $g.mol^{-1}$ ;  $m$ , la masse de matériau actif, en grammes; et  $F$ , la constante de Faraday, en  $C.mol^{-1}$ .

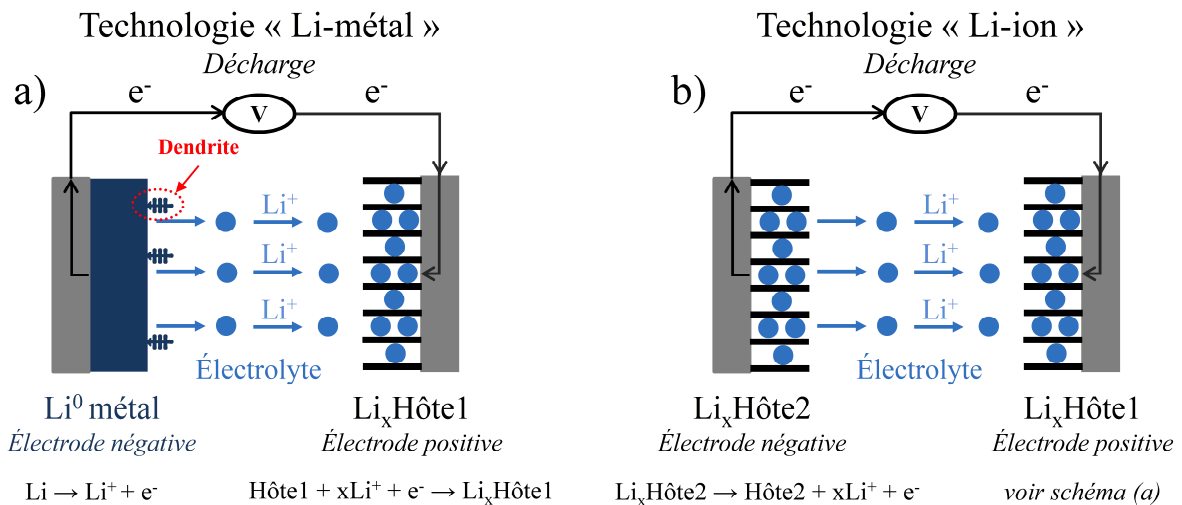
Le potentiel électrochimique,  $U(x)$ , est directement relié à l'enthalpie libre de la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu. Néanmoins, il est important de noter que les potentiels moyens relevés au cours d'un cycle complet de charge ou de décharge ne sont pas nécessairement égaux, notamment à cause des résistances internes de polarisation. En pratique, les potentiels de décharge sont ainsi inférieurs aux valeurs thermodynamiques.

$$U(x) = -\frac{\Delta_r G(x)}{z \times F} \quad \text{(Equation 3.3.2.)}$$

Avec  $\Delta_r G(x)$ , l'enthalpie libre de la réaction redox entre les électrodes à chaque pas de l'insertion, en  $J.mol^{-1}$ ;  $z$ , le nombre d'électrons échangés entre les deux électrodes;  $x$ , le nombre de moles d'ions lithium intercalés; et  $F$ , la constante de Faraday, en  $C.mol^{-1}$ .

En termes de densités d'énergie massique et volumique, les accumulateurs à base de lithium constituent les systèmes les plus performants (entre  $100$  et  $200 Wh.kg^{-1}$  et jusqu'à  $400 Wh.L^{-1}$ ). En effet, le lithium présente un caractère réducteur particulièrement prononcé et son potentiel est l'un des plus bas des matériaux d'anode connus ( $-3,04 V$  versus  $ENH$ , électrode normale à hydrogène). En outre, le lithium est le plus léger ( $M = 6,94 g.mol^{-1}$ ;  $\rho = 0,534 g.cm^{-3}$ ) des métaux, permettant ainsi d'accéder à une capacité massique ( $Q_m \approx 3860 mA.h.g^{-1}$ ) supérieure à celle des matériaux d'électrodes négatives en usage. Par conséquent, les générateurs électrochimiques à base de lithium captivent la communauté scientifique depuis près de 40 ans. Les accumulateurs issus de la technologie « Li-métal », utilisant des composés d'intercalation (susceptibles d'accueillir de manière réversible les ions lithium,  $Li^+$ ) comme électrodes positives, et du lithium métallique comme électrode négative, ont ainsi été très largement développés dans les années 70 (Figure 3.3.1. (a)). Néanmoins, la formation irrémédiable de dendrites métalliques, engendrée par la croissance des dépôts de lithium au cours des cycles charge/décharge, a conduit la communauté scientifique à repenser la technologie « Li-métal ». En effet, la croissance non-contrôlée de ces dendrites à la surface de l'électrode négative pose de réels problèmes de sécurité, notamment en raison des courts-

circuits potentiellement engendrés. De plus, la forte réactivité du lithium métallique vis-à-vis des électrolytes organiques liquides, tend à faire décroître rapidement la capacité de l'électrode négative. En effet, un phénomène cumulatif de formation d'un film de passivation, couplé à une électrodéposition inhomogène, isole progressivement les grains de lithium redéposé. Dans ce contexte, une première alternative, la technologie « Li-ion »<sup>55,56</sup>, consiste à remplacer le lithium métallique par un second composé d'intercalation, tel que du carbone graphitique (*Figure 3.3.1. (b)*). En effet, le potentiel du graphite lithié, de formule  $\text{LiC}_6$ , rapporté au lithium métallique, est de 0,02 V. Ainsi, la force électromotrice de l'accumulateur n'en est que très faiblement affectée. De plus, les électrodes de carbone lithié présentent conjointement une stabilité au cyclage et une durée de vie supérieures à la technologie « Li-métal ». En effet, la couche de passivation due à la décomposition de l'électrolyte, nommée *interphase solide-électrolyte (ISE)*, ne se forme qu'au cours de la première insertion de lithium dans le composé carboné. Dès lors, l'électrode peut être recyclée de façon réversible. Néanmoins, la capacité spécifique théorique du  $\text{LiC}_6$  ne dépasse pas  $372 \text{ mA.h.g}^{-1}$  et reste donc considérablement limitée par rapport à celle du lithium métallique.



**Figure 3.3.1.** Représentation schématique du principe de fonctionnement des accumulateurs à base de lithium. (a) Technologie « Li-métal » et (b) Technologie « Li-ion ». Les sphères bleues représentent les ions lithium,  $\text{Li}^+$ .

Outre l'utilisation du lithium sous sa forme ionique, une seconde approche, la technologie « Li-polymère », encourage le développement d'électrolytes polymériques solides. Par ce biais, il est possible de combiner la capacité élevée d'une électrode négative de lithium métallique, et une réactivité électrode-électrolyte limitée. Néanmoins, cette

<sup>55</sup> Marie-Liesse Doublet, "Batteries Li-ion : Conception théorique," *Techniques de l'ingénieur*, 2009.

<sup>56</sup> J.-M. Tarascon et M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature* 414, no. 6861 (Novembre 15, 2001): 359-367.

technologie, qui requiert des températures d'utilisations supérieures à 60°C, se confine à des applications stationnaires, et conduit à des performances légèrement inférieures en termes de durée de vie et d'énergie délivrée. Les températures de fonctionnement ont ainsi pu être abaissées en développant des électrolytes polymériques hybrides, de type gélifiées ou plastifiées. Néanmoins, les problèmes de sécurité, liés notamment aux croissances dendritiques, perdurent.

Plus récemment, les méthodologies « Li-ion » et « Li-polymère » ont été combinées pour conduire notamment à la technologie « Li-ion plastique », offrant une certaine versatilité de mise en forme<sup>57</sup>, et conduisant vers une miniaturisation des cellules. Dans ce contexte, les composés d'intercalation à base de carbone continuent donc de monopoliser le marché des matériaux d'électrodes négatives pour accumulateurs Lithium-ion. En effet, en dépit de nombreuses recherches visant à trouver des alternatives aux composés carbonés (*telles que des alliages*<sup>58</sup>, *des nitrures ou des chalcogénures de métaux de transition*<sup>35,59</sup>), des limitations pratiques, notamment de cyclabilité, réduisent considérablement les perspectives d'un développement commercial pour ces nouveaux matériaux d'insertion.

### 3.3.2. Mécanismes d'insertion du lithium dans les matériaux carbonés

Il est désormais largement assumé que le lithium peut être réversiblement inséré dans une grande diversité de matériaux carbonés<sup>60,61,62</sup>. Le mécanisme et la capacité d'insertion (*Equation 3.3.3.*) dépendent étroitement de la microstructure, de la micromorphologie et de la chimie de surface du carbone utilisé. Ainsi, J. R. Dahn et al.<sup>60</sup> ont proposé une classification mettant en exergue trois mécanismes d'insertion reliés intrinsèquement à trois types de carbones différents (*Figure 3.3.2.*): les carbones graphitiques (*région 1*), les carbones pyrolysés à basse température (*région 2*), et les carbones microporeux dits « durs », issus de la pyrolyse de résines difficilement cristallisables (*région 3*). La nature du précurseur de carbone et de l'électrolyte influence également sensiblement le mécanisme d'insertion du lithium.

---

<sup>57</sup> N. S. Ergang et al., "Photonic Crystal Structures as a Basis for a Three-Dimensionally Interpenetrating Electrochemical-Cell System," *Advanced Materials* 18, no. 13 (2006): 1750-1753.

<sup>58</sup> Dominique Larcher et al., "Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry* 17, no. 36 (2007): 3759-3772.

<sup>59</sup> D. Larcher et al., "Effect of Particle Size on Lithium Intercalation into alpha-Fe[sub 2]O[sub 3]," *Journal of The Electrochemical Society* 150, no. 1 (Janvier 0, 2003): A133-A139.

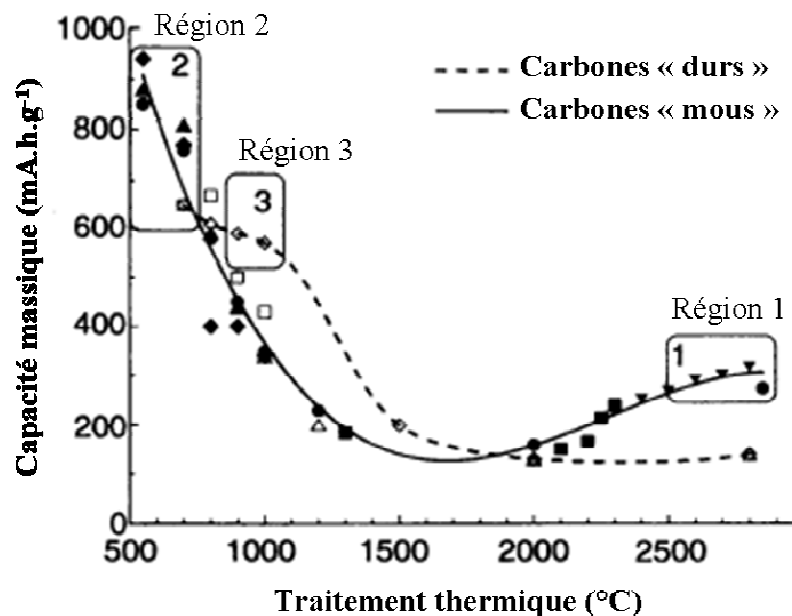
<sup>60</sup> J. R. Dahn et al., "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials," *Science* 270, no. 5236, New Series (Octobre 27, 1995): 590-593.

<sup>61</sup> Martin Winter et al., "Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *Advanced Materials* 10, no. 10 (1998): 725-763.

<sup>62</sup> M. Noel et V. Suryanarayanan, "Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes," *Journal of Power Sources* 111, no. 2 (Septembre 23, 2002): 193-209.



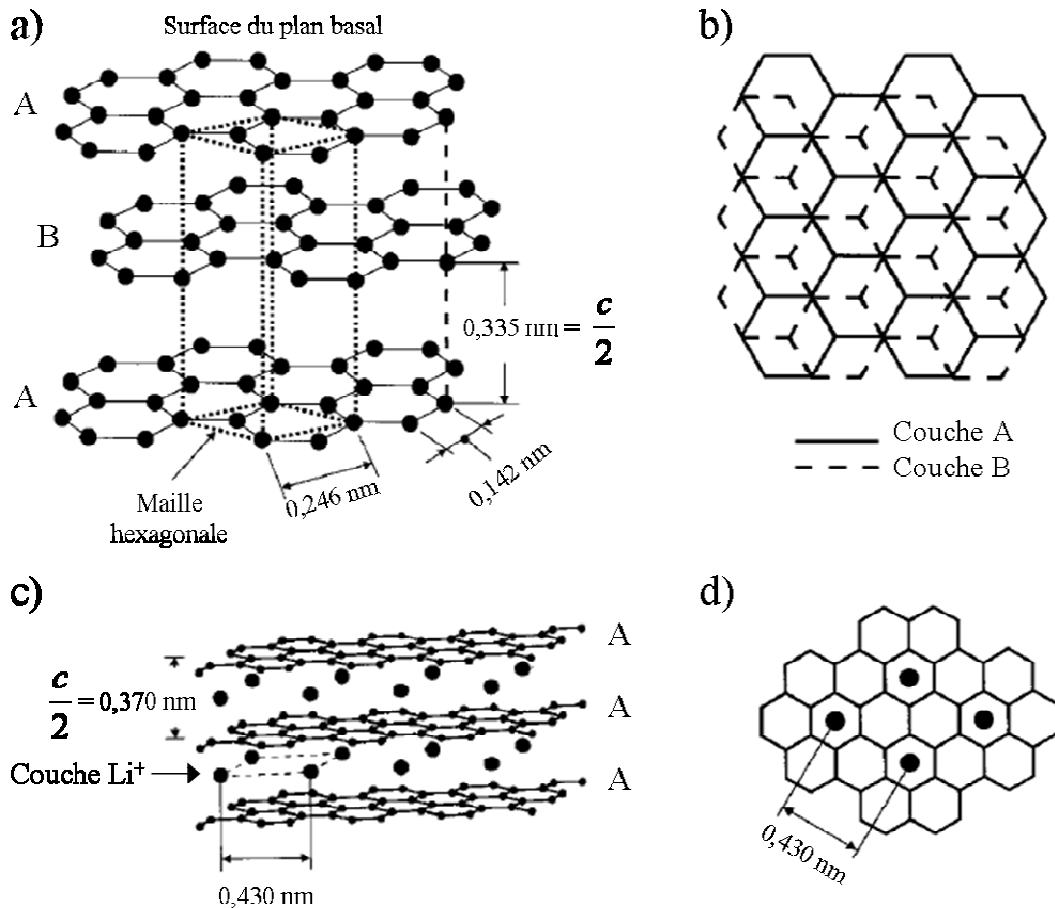
Pour rappel, les carbones graphitiques (Figure 3.3.2. ; région 1) présentent une structure cristalline hexagonale, issue d'un empilement de feuillets de graphène (Figure 3.3.3. (a)). L'espace inter-feuillets,  $c/2 = 0,335$  nm, est ainsi le siège du processus d'insertion électrochimique du lithium, également nommée intercalation. L'énergie de liaison de l'orbitale 2s du lithium intercalé est plus élevée que celle du lithium métallique, révélant ainsi une ionisation partielle des atomes de lithium<sup>63</sup> (expliquant ainsi l'appellation « Li-ion », opposée à « Li-métal »). L'intercalation réversible du lithium induit simultanément une augmentation modérée de la distance inter-feuillets (de l'ordre de 10 %) et un glissement de l'ordre d'empilement, d'une configuration AB vers une configuration AA<sup>61</sup> (Figure 3.3.3.). Les ions lithium intercalés, distants de 0,430 nm, s'organisent en plans  $\alpha$ , de telle manière que les plus proches sites voisins restent inoccupés (Figure 3.3.3. (d)). Dans des conditions de pression et de température ambiantes, une capacité maximum d'un atome de lithium pour six atomes de carbone est ainsi assumée pour le graphite hautement cristallin, conduisant à un carbone lithié de formule  $\text{LiC}_6$  ( $x = 1$ ) et une capacité spécifique de  $372 \text{ mA.h.g}^{-1}$  (Figure 3.3.2. ; région 1).



**Figure 3.3.2.** Graphique représentant la capacité massique réversible de différents types de matériaux carbonés en fonction du traitement thermique appliqué avant intercalation du lithium. Les symboles « ouverts » représentent les données extraites de carbones dits « durs », tandis que les symboles « solides », correspondent à des carbones dits « mous ». Ces courbes ont été tracées à partir des données du second cycle de charge-décharge. D'après J. R. Dahn et al. *Science* 270, 1995, 590.

<sup>63</sup> Y. Matsumura, S. Wang, et J. Mondori, "Interactions between disordered carbon and lithium in lithium ion rechargeable batteries," *Carbon* 33, no. 10 (1995): 1457-1462.

Néanmoins, à l’instar du lithium métallique, le système carbone lithié/électrolyte organique est thermodynamiquement instable dans les conditions d’utilisation d’une cellule « Li-ion ». Ainsi, lors du premier cycle d’intercalation-désintercalation, une couche de passivation est générée à la surface de l’électrode carbonée par la réduction des espèces en solution et la formation d’un film superficiel composé notamment de carbonate de lithium<sup>64</sup>,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Cette *interphase solide-électrolyte (ISE)* abaisse considérablement la cinétique de décomposition de l’électrolyte et constitue une barrière physique électriquement isolante entre le carbone lithié et la solution électrolytique, dont résultent, dès lors, la stabilité et la réversibilité de l’électrode<sup>64</sup> (*expliquant ainsi le terme « passivation »*). Par ailleurs, la couche de passivation conduit les ions lithium sans perturber le processus d’intercalation-désintercalation.



**Figure 3.3.3.** Représentations schématiques de la structure cristalline du graphite : (a) Empilement ABA des plans de graphène et représentation de la maille hexagonale, et (b) Vue perpendiculaire à la surface du plan basal. Représentations schématiques de la structure  $\text{LiC}_6$  : (c) Empilement AAA des plans de graphène, et (d) Vue perpendiculaire à la surface du plan basal. Les points noirs les plus gros représentent les ions  $\text{Li}^+$ . D’après M. Winter et al. *Adv. Mater.* 10, 1998, 725.

<sup>64</sup> Rosamaria Fong, Ulrich von Sacken, et J. R. Dahn, “Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells,” *Journal of The Electrochemical Society* 137, no. 7 (Juillet 0, 1990): 2009-2013.



En raison du caractère irréversible de la consommation d'espèces électrolytiques (*molécules de solvant et ions lithium*), une différence de capacité spécifique est perceptible entre la première intercalation et la désintercalation subséquente. Cette perte de charge est communément appelée *capacité ou charge spécifique irréversible* ( $C_{irr}$  ou  $Q_{irr}$ ), en opposition à la *capacité spécifique réversible* ( $C_{rev}$ ) caractéristique des cycles ultérieurs. Idéalement, l'interphase solide-électrolyte doit se former à un potentiel plus élevé que celui correspondant à l'insertion du lithium, afin d'éviter l'intercalation néfaste d'ions lithium solvatés,  $Li^+(solv)_y$ . En effet, la formation de composés d'intercalation ternaires, du type  $Li_x(solv)_yC_6$ , engendre une exfoliation de la structure graphite et une chute irrémédiable de la capacité réversible. Dans ce contexte, le choix du solvant s'avère capital afin de s'affranchir du processus de co-intercalation des molécules de solvant. L'équipe du Professeur J. R. Dahn a ainsi mis en exergue l'influence positive du carbonate d'éthylène, qui se décompose rapidement pour former une couche superficielle homogène et adhésive<sup>64</sup>. Afin d'abaisser la viscosité de l'électrolyte, le carbonate d'éthylène est généralement mélangé à des éthers ou du carbonate de diméthyle.

Au-delà du choix de l'électrolyte, J. R. Dahn et al. ont également mis en évidence l'importance de la chimie de surface sur la capacité d'insertion des ions lithium<sup>65,66</sup>. En effet, des carbones désordonnés, obtenus par pyrolyse à basse température ( $< 800^\circ C$ ) de précurseurs organiques, peuvent être raisonnablement assimilés à une distribution de larges hydrocarbures polyaromatiques (*Figure 3.3.2. ; région 2*). Ainsi, en modulant le traitement thermique appliqué, le ratio atomique H/C peut être aisément contrôlé. En corrélant ce ratio avec la capacité spécifique d'insertion de différents matériaux carbonés, l'équipe du professeur J. R. Dahn a ainsi développé un modèle supposant la formation d'une liaison entre les atomes de lithium insérés et les atomes de carbone  $sp^2$  en terminaison des fragments aromatiques (*et donc liés à un atome d'hydrogène*). Néanmoins, les cycles d'insertion-désinsertion du lithium présentent, pour ce type de carbones, une hystérèse relativement importante, intrinsèquement reliée à la barrière énergétique à franchir pour passer d'une configuration « lithium intercalé » à une configuration « lithium lié »<sup>66</sup>.

Par ailleurs, un modèle, dit du « château de cartes »<sup>67</sup>, a permis de mettre en exergue l'accroissement de la capacité d'insertion du lithium par la présence de micropores au sein de

<sup>65</sup> Tao Zheng, J. S. Xue, et J. R. Dahn, "Lithium Insertion in Hydrogen-Containing Carbonaceous Materials," *Chemistry of Materials* 8, no. 2 (Janvier 1, 1996): 389-393.

<sup>66</sup> Tao Zheng, W. R. McKinnon, et J. R. Dahn, "Hysteresis during Lithium Insertion in Hydrogen-Containing Carbons," *Journal of The Electrochemical Society* 143, no. 7 (Juillet 0, 1996): 2137-2145.

<sup>67</sup> Yinghu Liu et al., "Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins," *Carbon* 34, no. 2 (1996): 193-200.

carbones « durs » (*Figure 3.3.2. ; région 3*). Ces micropores, générés par un arrangement aléatoire des fragments de graphène, constituent ainsi des sites d'adsorption supplémentaires pour les ions lithium de l'électrolyte. En effet, des surfaces de cristallites développées<sup>63</sup>, et des feuillets de graphènes courts et « isolés »<sup>67</sup>, semblent favoriser l'insertion du lithium par adsorptions conjointes à la surface et aux extrémités des plans graphitiques. Néanmoins, une porosité développée engendre nécessairement une surface de contact carbone-électrolyte importante. Par conséquent, ces carbones « durs » souffrent d'une capacité irréversible élevée, induite conjointement par la formation d'une interphase solide-électrolyte étendue et des réactions avec les groupements fonctionnels de surface et autres molécules physisorbées<sup>68</sup>. Par ailleurs, une pyrolyse à plus haute température ( $> 1100^{\circ}\text{C}$ ) d'une résine difficilement cristallisable engendre une perte de la microporosité et un désalignement turbostratique des feuillets de graphène. Les strates graphitiques parallèles subissent alors des translations et rotations aléatoires, et sont donc désorientées les unes par rapport aux autres. L'intercalation des ions lithium devient alors plus délicate, voire impossible, et la capacité massique du carbone partiellement cristallisé en est très largement amoindrie<sup>69</sup>.

Eu égard à ces différents travaux, il apparaît clairement que les matériaux carbonés partiellement graphitisés présentent de nombreux avantages en vue d'une application comme électrodes négatives pour accumulateurs « Li-ion ». Outre les bénéfices économiques, reliés directement à des précurseurs de carbone peu onéreux et des pyrolyses à températures modérées ( $< 1100^{\circ}\text{C}$ ), des capacités spécifiques relativement élevées, supérieures à  $500 \text{ mA.h.g}^{-1}$ , peuvent être atteintes. Dans ce contexte, de par une mise en forme originale et des propriétés intrinsèques intéressantes, les matériaux carbonés introduits précédemment (*cf. Parties 1 et 2*) constituent des candidats séduisants comme matériaux d'insertion du lithium.

### 3.3.3. Protocole expérimental

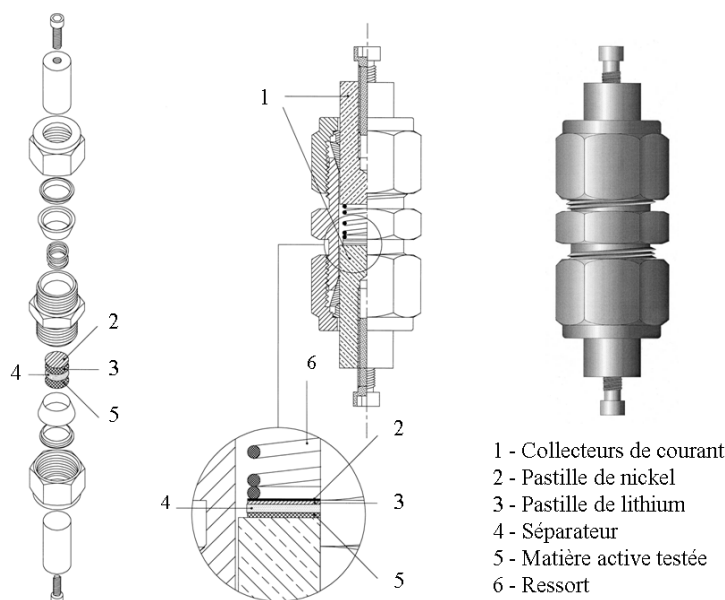
Les tests électrochimiques ont été effectués conjointement sur des échantillons sous forme monolithique (*quelques millimètres de diamètre et d'épaisseur*) et sous forme de poudres composites, à partir de cellules de laboratoire à deux électrodes de type Swagelok<sup>®</sup> (*Figure 3.3.4.*). Ces cellules ont été assemblées en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié. Une pastille de lithium métallique est utilisée comme électrode négative, tandis que

---

<sup>68</sup> Edward Buiel et J. R. Dahn, "Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries," *Electrochimica Acta* 45, no. 1-2 (Septembre 30, 1999): 121-130.

<sup>69</sup> Tao Zheng, J. N. Reimers, et J. R. Dahn, "Effect of turbostratic disorder in graphitic carbon hosts on the intercalation of lithium," *Physical Review B* 51, no. 2 (Janvier 1, 1995): 734.

les carbones poreux, monolithiques ou broyés, remplissent la fonction d'électrode positive. Un papier en fibres de verre (*Whatman GF/D*) saturé avec une solution de  $\text{LiPF}_6$  (1M) dans un mélange équimassique de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle est employé comme séparateur électrolytique. L'électrode positive réduite sous forme de poudre composite est généralement constituée de 85 % massique de matière active (*carbone poreux*) et de 15 % massique de noir de carbone conducteur (*Super P® Li ; TIMCAL*). Le mélange est confectionné par broyage manuel des différents éléments au sein d'un mortier. Un ressort est utilisé afin d'obtenir un bon contact entre les électrodes et l'électrolyte. Dans un souci pratique, les matériaux sont étudiés en configuration « Li-métal ». En effet, la pastille de lithium métallique remplit conjointement le rôle d'électrode de référence et de contre-électrode (*à capacité non-limitante*). La différence de potentiel entre les deux électrodes étant proche de zéro, ces cellules électrochimiques ne peuvent pas être assimilées à des accumulateurs « Li-métal ». Il s'agit donc uniquement d'une caractérisation électrochimique. Les propriétés d'intercalation des ions  $\text{Li}^+$  ont ainsi été évaluées par des mesures de chronopotentiométrie à courant imposé (*mode galvanostatique*). Les tests électrochimiques ont été effectués sur un intervalle de potentiel de 0 à 2 V *versus*  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , et à un régime nominal C/10 (*intercalation d'un ion  $\text{Li}^+$  par unité formulaire  $\text{C}_6$  en 10 heures*).

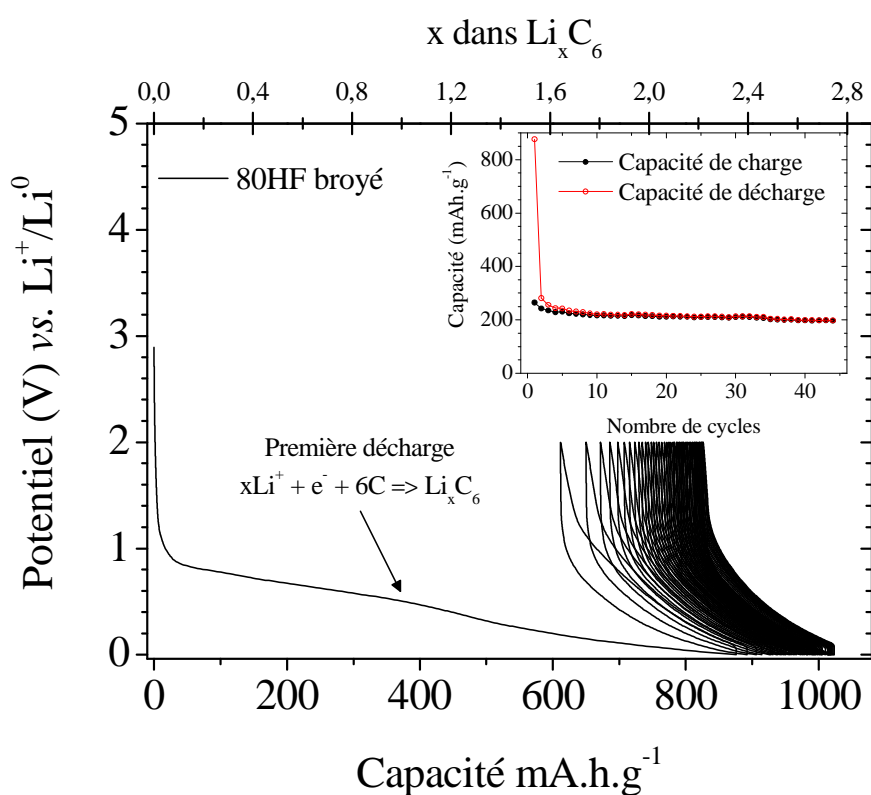


**Figure 3.3.4.** Représentation schématique d'une cellule de type Swagelok®. La matière active testée correspond dans notre cas à un carbone poreux sous sa forme monolithique ou broyée.

L'ensemble des caractérisations électrochimiques présentées dans cette partie ont été réalisées par Mathieu Morcrette et Christine Surcin, au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides à Amiens.

### 3.3.4. Résultats et discussion

Les premiers tests électrochimiques ont été effectués sur des poudres composites, afin de minimiser les limitations liées à la résistivité électronique. Pour chacun des échantillons étudiés, la capacité délivrée au cours de la première décharge (*insertion des ions lithium au sein du matériau actif carboné*) est relativement élevée et majoritairement irréversible (*Figure 3.3.5. et Figure 3.3.6.*). Les courbes de cyclages galvanostatiques sont donc caractéristiques de carbones « durs » poreux de la *région 3*, introduite précédemment. A ce stade, il est nécessaire de rappeler que les matériaux étudiés sont issus de la pyrolyse à 900°C d'une résine formophénolique commerciale, difficilement cristallisable.

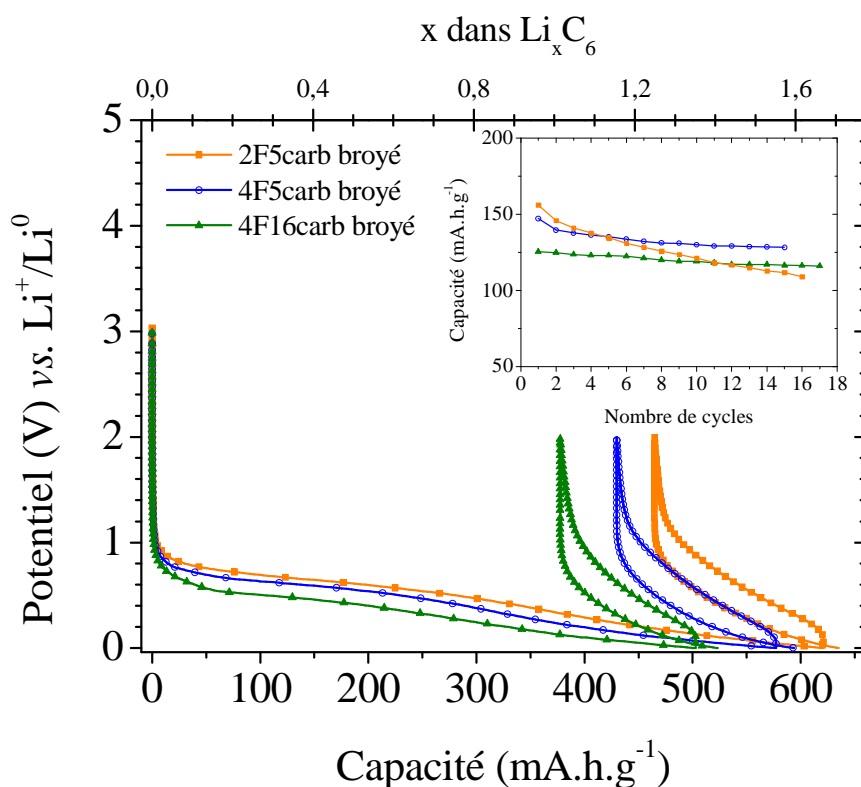


**Figure 3.3.5.** Courbe de cyclage galvanostatique obtenue pour l'échantillon 80HF mélangé à du noir de carbone conducteur (15 % massique) et broyé. L'insert représente la capacité massique de charge (*ronds noirs pleins*) et de décharge (*ronds vides rouges*) du carbone 80HF broyé en fonction du nombre de cycles. Densité de courant : C/10.

Ainsi, le profil de la première décharge est systématiquement caractérisé par un plateau à 0,8 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Ce plateau peut être attribué à la décomposition de l'électrolyte et donc la passivation de la surface spécifique développée de chacun des carbones poreux<sup>70</sup>. Un second plateau, à partir de 0,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , correspond principalement à l'insertion réversible des

<sup>70</sup> Martin Winter, Petr Novak, et Alain Monnier, "Graphites for Lithium-Ion Cells: The Correlation of the First-Cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area," *Journal of The Electrochemical Society* 145, no. 2 (Février 0, 1998): 428-436.

ions lithium. Au cours de la charge subséquente, seulement 30 % (80HF) à 25 % de la capacité spécifique de la première décharge est recouverte (Tableau 3.3.1.). Une telle irréversibilité présente un inconvénient majeur pour une application commerciale éventuelle. Néanmoins, une stabilité encourageante de la charge réversible (*exception faite de l'échantillon 2F5carb*) peut être notée pour les cycles suivants. Une hystérèse, probablement due à la présence de groupes « C-H » en terminaison des plans graphitiques (*cf. Parties 1.3.3.3 et 2.4.3.3*), est également perceptible sur chacune des courbes de cyclages (Figure 3.3.5. et Figure 3.3.6.).



**Figure 3.3.6.** Courbes de cyclages galvanostatiques obtenues pour les échantillons 2F5carb (*carrés pleins oranges*), 4F5carb (*ronds vides bleus*) et 4F16carb (*triangles pleins verts*) mélangés à du noir de carbone conducteur (15 % massique) et broyés. L'insert représente les capacités massiques de charges des trois carbones broyés en fonction du nombre de cycles. Densité de courant : C/10.

En dépit d'une microporosité développée et d'un ratio atomique H/C élevé, les capacités réversibles (Tableau 3.3.1.) restent néanmoins très inférieures à celles répertoriées pour des résines phénoliques pyrolysées<sup>71</sup> ( $\approx 500 \text{ mA.h.g}^{-1}$ ). Une des différences notables avec les carbones élaborés par T. Zheng et al.<sup>71</sup>, réside dans le diamètre des micropores, annoncé à 15 Å, contre une taille majoritaire de 5-6 Å dans notre cas. Il est donc fortement envisageable que les ultramicropores ne permettent pas une insertion efficace des ions lithium. On peut

<sup>71</sup> Tao Zheng, Q. Zhong, et J. R. Dahn, "High-Capacity Carbons Prepared from Phenolic Resin for Anodes of Lithium-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society* 142, no. 11 (Novembre 0, 1995): L211-L214.

également penser que la distance inter-feuillet relativement élevée (cf. *Partie 1.3.3.2*) limite fortement les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les plans graphitiques, favorisant ainsi une probabilité de désordre turbostratique importante. Par ailleurs, la longueur de cohérence,  $L_a$ , relative à l'extension latérale des plans graphitiques, est de l'ordre de 50 Å pour notre série de carbones, bien supérieure aux 25 Å rapportés par T. Zheng et al.<sup>71</sup>. Or, plusieurs études ont montré l'importance de la taille des cristallites sur la capacité réversible des matériaux carbonés désordonnés<sup>63,72</sup>. Ainsi, il semblerait qu'une longueur de cohérence  $L_a$  faible favorise considérablement l'insertion des ions lithium<sup>72</sup>. Néanmoins, en dépit d'une microstructure immuable d'un échantillon à l'autre, directement liée au précurseur de carbone utilisé, les poudres étudiées présentent des comportements électrochimiques hétérogènes (*Tableau 3.3.1.*). Plusieurs paramètres peuvent expliquer une telle divergence.

Matériaux	Capacités massiques des poudres composites (mA.h.g <sup>-1</sup> )			
	C <sub>décharge</sub> <sup>cycle01</sup>	C <sub>irréversible</sub>	C <sub>charge</sub> <sup>cycle01</sup>	C <sub>charge</sub> <sup>cycle10</sup>
80HF	876	611	265 (30 %)*	216
2F5carb	621	465	156 (25 %)*	121
4F5carb	577	430	147 (25 %)*	130
4F16carb	502	377	125 (25 %)*	119

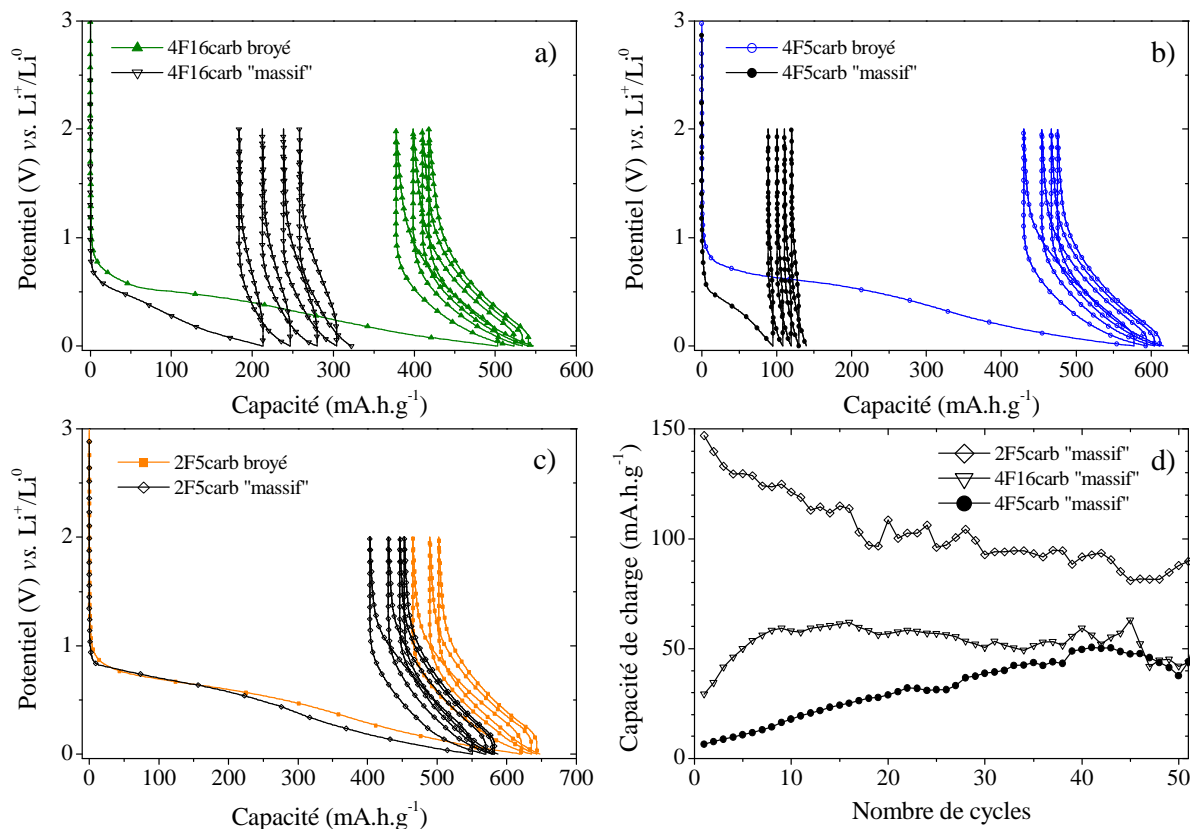
**Tableau 3.3.1.** Capacités massiques des carbones poreux, broyés et mélangés à du noir de carbone conducteur (15 % massique), obtenues par cyclages galvanostatiques. \*Les pourcentages entre parenthèses correspondent à [(C<sub>charge</sub>/C<sub>décharge</sub>)x100] pour le premier cycle. Densité de courant : C/10.

A ce stade, il est nécessaire de noter que chacun de ces échantillons présentent des surfaces spécifiques liées aux ultramicropores sensiblement identiques (entre 450 et 500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Ainsi, en dépit de l'absence conjointe de supermicropores et de mésopores, l'échantillon 80HF développe une capacité réversible deux fois supérieure aux autres carbones testés. Or, le diamètre des ultramicropores révélé par la méthode de Horvath et Kawazoe (cf. *Parties 1.3.3.1 et 2.4.3.1.*) est évalué entre 5 et 6 Å pour le 80HF, contre 4,5 Å pour les autres carbones. On peut donc penser que cet accroissement de taille favorise l'accessibilité aux centres électrochimiques actifs, à savoir l'insertion des ions lithium à la surface des fragments graphitiques. Cet argument permet également d'expliquer pourquoi la capacité irréversible du premier cycle, directement liée à la passivation de la surface accessible par l'électrolyte, est plus élevée pour l'échantillon 80HF (*Tableau 3.3.1.*). En outre, les analyses de spectroscopie de photoélectrons X ont révélé une plus grande proportion de carbones d'hybridation sp<sup>3</sup> pour les échantillons élaborés à partir de copolymères triblocs (*Partie 2.4.3.3.*).

<sup>72</sup> H.-Q. Xiang, S.-B. Fang, et Y.-Y. Jiang, "Carbonaceous anodes for lithium-ion batteries prepared from phenolic resins with different cross-linking densities," *Journal of the Electrochemical Society* 144, no. 7 (1997).

Concernant les échantillons mésostructurés, les valeurs de capacité peuvent être directement corrélées à la surface spécifique liée aux supermicropores et aux mésopores. Ainsi, le carbone 4F16carb, développant une surface spécifique moindre, présente une capacité réversible plus faible. Néanmoins, une autre divergence, liée à la cyclabilité, est également perceptible dans le cas de l'échantillon 2F5carb. Ainsi, pour expliquer la chute progressive de la capacité de charge de ce carbone (*Insert Figure 3.3.6.*), un autre paramètre doit être pris en considération. En effet, cet échantillon dévoile une densité de squelette relativement faible de  $0,75 \text{ g.cm}^{-3}$  (*supérieure à  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  pour les trois autres échantillons*), ne permettant probablement pas un maintien de l'intégrité mécanique au cours des cycles d'insertion-extraction des ions lithium.

Des tests électrochimiques ont également été effectués sur les matériaux « massifs », utilisés sous la forme de disques d'environ un millimètre d'épaisseur (*Figure 3.3.7.*). Les profils de cyclages galvanostatiques sont alors caractéristiques de matériaux utilisés sans additif conducteur. L'équilibre entre capacités de charge et de décharge est donc plus délicat à obtenir.



**Figure 3.3.7.** Courbes de cyclages galvanostatiques obtenues pour les échantillons 4F16carb (a), 4F5carb (b) et 2F5carb (c). Capacités massiques de charges des trois carbones « massifs » en fonction du nombre de cycles (d).

Dans le cas des monolithes, l'accessibilité aux centres actifs est également régie par la macroporosité. Ainsi, l'échantillon 2F5carb, présentant le volume d'intrusion de mercure et la

macroporosité les plus élevés (cf. *Partie 2.4.1.*), développe les propriétés d'insertion réversible les plus intéressantes (*Figure 3.3.7.*). Néanmoins, les problèmes de cyclabilité, liés à une densité de squelette faible, demeurent. En dépit d'une macroporosité comparable au monolithe 2F5carb, et une mésostructure hexagonale potentiellement favorable à la diffusion de l'électrolyte, l'échantillon 4F5carb peine à atteindre une capacité de charge convenable (*Figure 3.3.7. (d)*). On peut ainsi penser qu'une mésostructure 2D, probablement parallèle aux plans de graphène, n'offre qu'une exposition très limitée des surfaces prismatiques du graphite. Eu égard à l'importance de la surface prismatique quant à la capacité réversible des carbones désordonnés<sup>63,72</sup>, l'intercalation des ions lithium au sein de l'échantillon 4F5carb en est par conséquent fortement amoindrie.

### 3.3.5. Conclusion intermédiaire

En dépit d'une surface spécifique développée et de la présence de groupes fonctionnels favorables, la capacité d'insertion des ions lithium de cette série de matériaux carbonés reste limitée. Une probabilité de désordre turbostratique élevée, directement liée au précurseur de carbone utilisé et à la présence résiduelle de molécules de solvant au cours de la pyrolyse, se présente comme un frein majeur à l'intercalation réversible du lithium. Par ailleurs, l'importance de la taille des ultramicropores et l'influence de la densité de squelette sur la cyclabilité ont été mises en exergue. Les tests électrochimiques effectués sur les monolithes ont également mis en évidence pour la première fois l'impact de la mésostructure sur le processus d'insertion des ions lithium.

## 4. Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, l'utilisation d'une empreinte silicique macrocellulaire et d'une méthode d'imprégnation simple et peu coûteuse, a permis la genèse de monolithes de carbone à porosité hiérarchisée. Dans un premier temps, le potentiel offert par la technique de réplique « positive » a été pleinement exploité, conduisant à un contrôle aisé de la porosité à diverses échelles. Outre la macroporosité induite par le moule inorganique, une modulation de la microporosité, inhérente au procédé de pyrolyse, est rendue possible. Par ailleurs, le confinement d'un auto-assemblage organique-organique entre des copolymères triblocs et le précurseur de carbone a permis l'obtention de carbones monolithiques mésoporeux. Un contrôle aisé de la structure et de la taille des pores à l'échelle mésoscopique a ainsi été rendu possible par une modulation rationnelle des paramètres expérimentaux. De plus, outre son



rôle d’empreinte macroporeuse dure, l’importance du squelette silicique sur la conservation de la mésoporosité a été mise en exergue.

Dans un second temps, ces carbones poreux ont été testés comme électrodes pour condensateurs à double couche électrochimique et accumulateurs Lithium-ion. Néanmoins, en dépit d’une porosité hiérarchisée et d’une surface spécifique développée, ces composés carbonés présentent des comportements électrochimiques « non-idéaux », probablement associés à des pores trop étroits. Dans cette optique, les propriétés électrochimiques de l’échantillon 4F5HF, dévoilant des diamètres de mésopores de l’ordre de 6 nm, sont actuellement en cours d’évaluation. En outre, afin d’améliorer le mouillage de l’électrolyte à la surface des monolithes de carbone macrocellulaires, il serait intéressant de déterminer les capacités à double couche électrochimique de ces matériaux au sein d’électrolytes organiques hydrophobes. Par ailleurs, la nucléation et la croissance de nanoparticules de dioxyde de manganèse,  $MnO_2$ , au sein des échantillons carbonés macroporeux, pour des applications comme cathodes pour accumulateurs Lithium-air<sup>73</sup>, est actuellement à l’étude. De plus, l’utilisation de précurseurs de carbone plus facilement cristallisables, et présentant, dès lors, des propriétés de conductivité électrique exacerbées, mais également de précurseurs issus directement de la biomasse, doit également être envisagée.

A l’issue de ce chapitre, le potentiel d’utilisation des Si(HIPE)s comme empreinte « dure » pour l’élaboration de carbones monolithiques à porosité hiérarchisée, a donc été dévoilé. Au-delà des propriétés électrochimiques intrinsèques des matériaux carbonés étudiés, et à l’instar des moules inorganiques sacrifiés (*cf. Chapitres 2 et 3*), le contrôle de la porosité multi-échelle offre de nombreuses perspectives pour la nucléation et/ou l’encapsulation d’entités chimiques et biologiques. Dans ce contexte, le chapitre suivant sera consacré à la modification de la surface interne des monolithes de carbone poreux, et leurs applications pour le stockage et la conversion de l’énergie.

---

<sup>73</sup> M. Armand et J.-M. Tarascon, “Building better batteries,” *Nature* 451, no. 7179 (Février 7, 2008): 652-657.

## Chapitre 5 - Monolithes de carbone poreux pour l'encapsulation d'entités chimiques et biologiques - Applications

Au-delà des systèmes électrochimiques réversibles de stockage de l'énergie, présentés dans le chapitre précédent, l'appauvrissement des ressources en combustibles fossiles rend nécessaire le développement de systèmes écologiquement fiables à densité d'énergie potentiellement élevée. Dans ce contexte, la technologie « pile à combustible »<sup>1</sup>, qui fournit de l'énergie électrique à partir de la réaction d'un oxydant (*comburant : dioxygène, peroxyde d'hydrogène, etc.*) et d'un réducteur (*combustible : méthanol, acide formique, dihydrogène, etc.*), constitue une alternative rationnelle. En raison d'un bilan environnemental positif (*outré la chaleur et l'électricité, le produit de la combustion est l'eau*) et d'une valeur énergétique compétitive, l'hydrogène se présente comme le carburant le plus favorable pour l'alimentation d'une pile à combustible, notamment en vue d'applications embarquées (*automobiles, transports en commun, etc.*). Néanmoins, son utilisation se heurte à des contraintes de production et de stockage, nécessitant l'élaboration de catalyseurs performants et/ou de matériaux hôtes poreux fonctionnels.

Une autre alternative concerne les biopiles microbiennes ou enzymatiques<sup>2</sup>, présentant les avantages d'une utilisation de substrats d'origine biologique dans des conditions « douces » (*20-40°C et pH neutre*), et d'une spécificité réactionnelle remarquable. Ces biopiles offrent ainsi la possibilité d'une ingénierie et d'une miniaturisation simple et peu coûteuse, laissant entrevoir des applications *in vivo* prometteuses, comme stimulateurs cardiaques ou capteurs de glucose pour diabétiques<sup>3</sup>. Néanmoins, les biopiles souffrent d'une densité de courant (*et donc d'une densité de puissance*) faible. Dans ce contexte, l'élaboration d'électrodes poreuses tridimensionnelles, combinant une surface réactive développée et un transport de masse optimisé, se présente comme une solution attractive.

La suite de ce chapitre sera donc consacrée à la modification de la surface interne de monolithes de carbone poreux, et permettra d'appréhender leurs applications comme sites de nucléation de borohydrures de lithium ( $LiBH_4$ ) pour le stockage d'hydrogène, puis comme électrodes enzymatiques pour biopiles.

---

<sup>1</sup> Philippe Stevens et al., "Piles à Combustible," *Techniques de l'ingénieur*, 2000.

<sup>2</sup> R.A. Bullen et al., "Biofuel cells and their development," *Biosensors and Bioelectronics* 21, no. 11 (Mai 15, 2006): 2015-2045.

<sup>3</sup> Adam Heller, "Potentially implantable miniature batteries," *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385, no. 3 (Juin 1, 2006): 469-473.

<b>1. Matériau hôte pour le stockage d'hydrogène : Nucléation de LiBH<sub>4</sub>.....</b>	<b>231</b>
1.1. Principe général.....	231
1.1.1. Stockage de l'hydrogène : Enjeux.....	231
1.1.2. Cas d'un hydruure « complexe » : LiBH <sub>4</sub> .....	235
1.2. Mode opératoire .....	238
1.3. Résultats et discussion.....	239
1.3.1. Influence de la microporosité sur la nucléation du LiBH <sub>4</sub> .....	239
1.3.2. Modulation du mécanisme de déshydruration du LiBH <sub>4</sub> .....	242
1.4. Conclusion intermédiaire .....	247
<b>2. Electrodes enzymatiques pour biopiles à combustible.....</b>	<b>249</b>
2.1. Principe général.....	249
2.1.1. Biopiles à combustible : contexte et enjeux .....	249
2.1.2. Cas des biopiles « glucose-dioxygène ».....	250
2.2. Bioanode avec médiateur : GOx@Poly(redox)@Carbone .....	252
2.2.1. Electrooxydation du glucose par la GOx : mécanisme catalytique.....	252
2.2.2. Mode opératoire .....	254
2.2.3. Résultats et discussion.....	255
2.2.4. Conclusion intermédiaire .....	260
2.3. Biocathode sans médiateur : BOD@Carbone .....	260
2.3.1. Electroréduction du dioxygène par la BOD : mécanisme catalytique .....	260
2.3.2. Mode opératoire .....	262
2.3.3. Résultats et discussion.....	263
2.3.4. Conclusion intermédiaire .....	270
2.4. Transport de masse au sein des bioélectrodes poreuses.....	270
2.5. Conclusion intermédiaire .....	272
<b>3. Conclusion et perspectives.....</b>	<b>273</b>

## 1. Matériau hôte pour le stockage d'hydrogène : Nucléation de $\text{LiBH}_4$

### 1.1. Principe général

#### 1.1.1. Stockage de l'hydrogène : Enjeux

Même si le potentiel de l'hydrogène comme vecteur énergétique est soupçonné depuis longtemps<sup>4</sup>, il ne peut pas être considéré comme une source d'énergie primaire au même titre que le pétrole ou le gaz naturel. En effet, malgré une abondance relative de l'élément chimique, notamment dans l'eau, l'hydrogène n'est pas directement disponible sur Terre, et de l'énergie est donc dans un premier temps nécessaire à sa production (*une analogie peut ainsi être effectuée avec l'électricité*). Par conséquent, en dépit d'une utilisation potentielle comme source d'énergie « propre », notamment dans les moteurs « électrochimiques » (*piles à combustible*) ou à explosion, de nombreux progrès sont essentiels pour développer la filière hydrogène. Dans ce contexte, la production et le stockage représentent des enjeux majeurs d'ordre économique et écologique<sup>5</sup>.

En raison d'une faible masse moléculaire, couplée à une chaleur molaire de combustion relativement élevée, l'hydrogène présente une valeur énergétique massique intéressante (*Tableau 1.1.1.*). Cependant, sa faible densité, à l'état liquide et gazeux, conduit à une valeur énergétique rapportée au volume deux à trois fois inférieure aux carburants conventionnels<sup>6</sup>. Bien que les applications stationnaires puissent être sérieusement envisagées (*notamment pour les ordinateurs portables*), l'utilisation de l'hydrogène comme substituant potentiel aux carburants dérivés du pétrole, pour les véhicules automobiles, représente actuellement un sujet de recherche et de développement très porteur. Afin de démontrer la faisabilité technique de tels systèmes alternatifs, l'Union Européenne a mis en place en 2001 le projet CUTE (*Clean Urban Transport for Europe - Transports urbains propres pour l'Europe*)<sup>7</sup> permettant la mise en circulation dans neuf villes d'Europe, de transports publics urbains fonctionnant à l'hydrogène. Pour se faire, de l'hydrogène gazeux est stocké à une pression initiale de 350 bars. Néanmoins, afin de supporter de telles pressions, il est nécessaire d'utiliser des cylindres suffisamment résistants et, par conséquent, trop onéreux (*et trop lourds*) pour une utilisation privée. Par ailleurs, des voitures particulières, munies de réservoirs cryogéniques à 20,3 K

---

<sup>4</sup> Jules Verne, "Les naufragés de l'air," dans *L'île Mystérieuse*, 1874.

<sup>5</sup> Louis Schlapbach et Andreas Züttel, "Hydrogen-storage materials for mobile applications," *Nature* 414, no. 6861 (Novembre 15, 2001): 353-358.

<sup>6</sup> Annemieke W. C. van den Berg et Carlos Otero Arean, "Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives," *Chemical Communications*, no. 6 (2008): 668-681.

<sup>7</sup> CUTE : <http://www.global-hydrogen-bus-platform.com> et <http://www.fuel-cell-bus-club.com>.

renfermant de l'hydrogène liquide, ont également été conçues<sup>8</sup>. Cette solution présente néanmoins de nombreux désavantages. En effet, au-delà des complications techniques et économiques, notamment liées à un point d'ébullition relativement faible, la liquéfaction de l'hydrogène consomme près de 30 % de l'énergie recouvrable, et l'évaporation entraîne une perte journalière en énergie de l'ordre de 1 %. Ainsi, le développement de matériaux de stockage sûrs et peu onéreux pour les applications embarquées (*et stationnaires*), représente une problématique majeure dans le secteur de l'énergie.

	Hydrogène	Pétrole (essence)	Méthane	Méthanol
Point d'ébullition (K)	20,3	350-400	111,7	337
Densité du liquide (kg.m <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	70,8	700	425	797
Densité du gaz (kg.m <sup>-3</sup> ) <sup>b</sup>	0,08	4,7	0,66	-
Enthalpie de combustion (MJ.kg <sup>-1</sup> )	120	44,5	50,0	20,1
Enthalpie de combustion (MJ.m <sup>-3</sup> ) <sup>c</sup>	8960	31170	21250	16020

**Tableau 1.1.1.** Propriétés de l'hydrogène comparées à celles de carburants communs. <sup>a</sup>Déterminées au point d'ébullition. <sup>b</sup>Déterminées aux conditions standards de pression et de température. <sup>c</sup>Déterminées pour le carburant à l'état liquide. D'après A. W. C. Annemieke et al. *Chem. Commun.*, **2008**, 668.

Dans ce contexte, et en corrélant les performances des véhicules conventionnels avec les besoins en stockage d'hydrogène, le département américain de l'énergie (*Department of Energy ; DOE*)<sup>9</sup> a fixé des objectifs bien définis pour 2015 (*Figure 1.1.1.*). Ainsi, les systèmes embarqués de stockage d'hydrogène devront présenter des minimums de densités d'énergie massique et volumétrique respectivement de 3,0 kWh.kg<sup>-1</sup> (*soit 9 % massique en hydrogène*) et 2,7 kWh.l<sup>-1</sup> (*soit 81 kg H<sub>2</sub>.m<sup>-3</sup>*). De plus, le temps de « ravitaillement » en carburant ne devra pas excéder trois minutes, pour une durabilité supérieure à 1000 cycles de charge/décharge en hydrogène. Par ailleurs, l'hydruration, ou sorption, devra présenter une cinétique optimum à des températures raisonnables (*idéalement, n'excédant pas 100°C*). A ce stade, il est important de préciser que les densités d'énergies mentionnées précédemment prennent en considération le système de stockage dans sa globalité (*i.e., réservoir, soupapes, systèmes de chauffage ou de refroidissement si nécessaires, etc.*).

Afin de répondre aux objectifs fixés par le DOE, plusieurs types de matériaux solides, pouvant être classés en deux catégories, sont activement étudiés par les communautés scientifique et industrielle. La première catégorie concerne l'adsorption physique du dihydrogène moléculaire à la surface de matériaux hautement poreux (*essentiellement micro-*

<sup>8</sup> Adrian Cho, "Fire and ICE: Revving Up for H<sub>2</sub>," *Science* 305, no. 5686 (Août 13, 2004): 964-965.

<sup>9</sup> DOE : <http://www.eere.energy.gov>.

et/ou mésoporeux), tels que les carbones nanostructurés<sup>10</sup>, les zéolites<sup>11</sup>, ou plus récemment les structures poreuses hybrides organo-métalliques<sup>12</sup> (connues sous l'acronyme anglophone, MOFs). Néanmoins, les adsorbants de ce type nécessitent généralement des températures relativement basses (autour de 77 K) pour espérer un stockage quantitatif raisonnable (jusqu'à 7 % massique d'hydrogène). La seconde catégorie concerne la chimisorption du dihydrogène moléculaire et son stockage sous forme atomique au sein d'hydrures<sup>13</sup>. Cette catégorie comprend les hydrures métalliques dits « classiques » (principalement des intermétalliques de type  $AB_2$ ,  $A_2B$ ,  $AB$  ou  $AB_5$ ; « A » étant généralement une terre rare et « B » du Ni, Co, Al, etc.), les hydrures chimiques (par exemple : le méthanol, l'ammoniac, le méthylcyclohexane, etc.) et les hydrures métalliques dits « complexes » (généralement des alanates ou borohydrures du type  $M[AlH_4]_x$  ou  $M[BH_4]_x$ , avec M un métal alcalin ou alcalino-terreux). Néanmoins, chacune des classes d'hydrures mentionnées présentent des inconvénients majeurs en vue des applications dans des systèmes embarqués. En effet, même si la plupart des hydrures métalliques « classiques » présentent des cinétiques d'hydruration intéressantes, une très bonne réversibilité, ainsi qu'une densité volumique importante (autour de 130 kg  $H_2.m^{-3}$ ), ils souffrent d'une faible densité massique (autour de 1-2 % massique en  $H_2$ ), bien inférieure aux critères fixés par le DOE (Figure 1.1.1.). Au contraire, les hydrures chimiques et métalliques « complexes » présentent généralement des densités massique et volumique théoriques très élevées (comprises dans les normes DOE ; voir Figure 1.1.1.), mais une irréversibilité importune dans des conditions acceptables, couplée à des contraintes d'ordre écologique dans le cas des hydrures chimiques, écarte toute possibilité d'utilisation sérieusement envisageable.

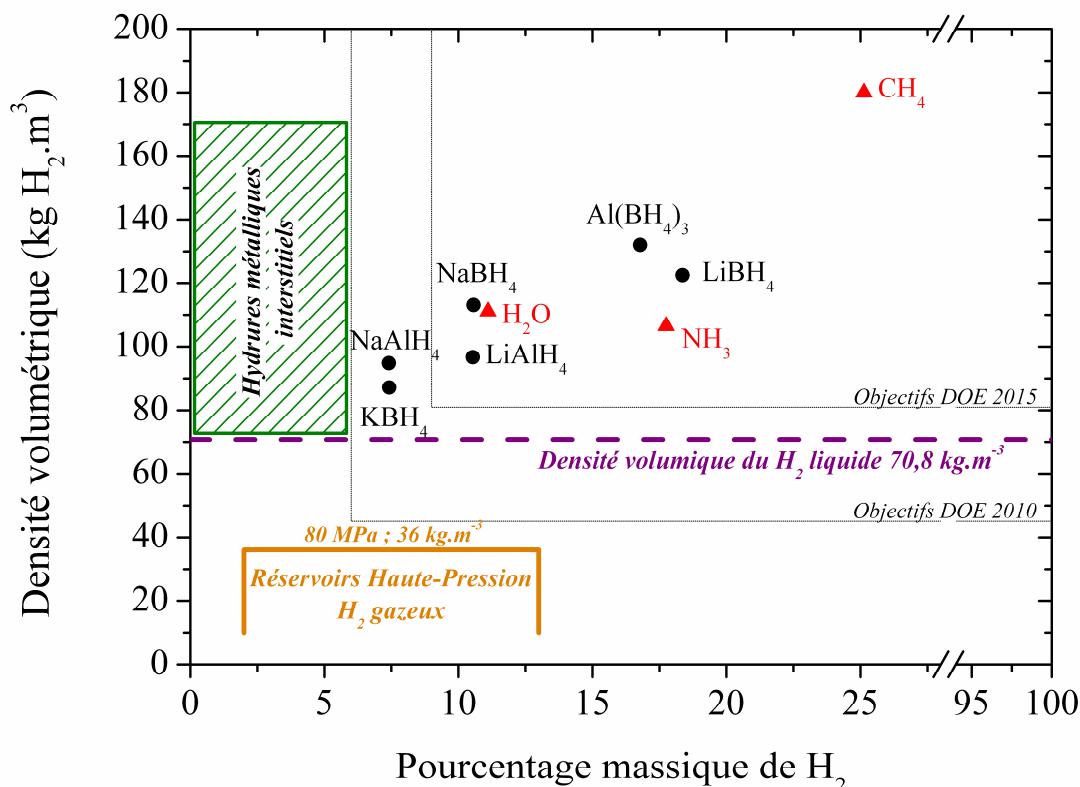
---

<sup>10</sup> A. C. Dillon et al., "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes," *Nature* 386, no. 6623 (3, 1997): 377-379.

<sup>11</sup> M.G. Nijkamp et al., "Hydrogen storage using physisorption – materials demands," *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 72, no. 5 (Mai 15, 2001): 619-623.

<sup>12</sup> David J. Collins et Hong-Cai Zhou, "Hydrogen storage in metal-organic frameworks," *Journal of Materials Chemistry* 17, no. 30 (2007): 3154-3160.

<sup>13</sup> Dhanesh Chandra, James Reilly, et Raja Chellappa, "Metal hydrides for vehicular applications: The state of the art," *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 58, no. 2 (Février 1, 2006): 26-32.



**Figure 1.1.1.** Représentation de différents hydrures en fonction des densités volumique et massique. Les hydrures métalliques « classiques » sont rassemblés dans la zone hachurée en vert ; les hydrures « complexes » sont identifiés par des ronds noirs ; et les hydrures chimiques sont notifiés par des triangles rouges.

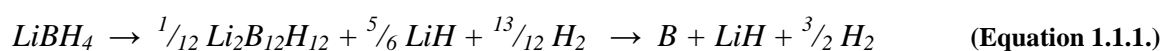
En effet, Les hydrures « complexes » se composent d'un groupement covalent,  $\text{AlH}_4^-$  ou  $\text{BH}_4^-$ , complexé par un métal alcalin ou alcalino-terreux, dont la stabilité dépend intrinsèquement du caractère ionique de la liaison. Ainsi, contrairement aux hydrures métalliques « classiques », pour lesquels la sorption d'hydrogène s'effectue au sein des sites interstitiels de la structure intermétallique hôte, la déshydruration des alanates et des borohydrures engendre une décomposition complète du complexe. Par conséquent, les processus de chimisorption et de désorption de l'hydrogène au sein de ces hydrures « complexes » demeurent très délicats (*à des conditions de température et de pression excessivement élevées*). Néanmoins, en 1997, Bogdanovic et Schwickardi ont montré qu'il était possible de catalyser le mécanisme d'hydruration-déshydruration en dopant du  $\text{NaAlH}_4$  avec un métal de transition<sup>14</sup>, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour l'utilisation des hydrures « complexes » dans des systèmes embarqués. Ainsi, une attention considérable s'est dirigée, ces dernières années, vers la catalyse du processus de sorption d'hydrogène des

<sup>14</sup> Borislav Bogdanovi et Manfred Schwickardi, "Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials," *Journal of Alloys and Compounds* 253-254 (Mai 20, 1997): 1-9.

alanates et des borohydrures. Parmi eux, le tétrahydroborate de lithium,  $\text{LiBH}_4$ , se présente comme un candidat particulièrement attractif.

### 1.1.2. Cas d'un hydrure « complexe » : $\text{LiBH}_4$

Le borohydrure de lithium,  $\text{LiBH}_4$ , présente un potentiel de stockage très intéressant, en raison d'une composition en hydrogène relativement élevée (18,4 % *massique*), associée à une capacité volumétrique compétitive (121 kg  $\text{H}_2 \cdot \text{m}^{-3}$ ) malgré une faible densité cristallographique (0,66 g. $\text{cm}^{-3}$ ). Néanmoins, la déshydruration complète reste difficile. En effet, la décomposition du LiH, produit intermédiaire, s'effectue à une température relativement élevée (*au-delà de 600°C*), limitant la désorption à seulement 13,8 % *massique*. Outre la transformation polymorphique de la phase orthorhombique basse température (*groupe d'espace Pnma*) à la phase hexagonale (*groupe d'espace P6<sub>3</sub>mc*) vers 115°C, et la fusion du  $\text{LiBH}_4$  autour de 285°C, la désorption d'hydrogène s'effectue progressivement à l'état liquide, au-delà de 400°C, pour finalement mener à une phase solide constituée de bore et d'hydrure de lithium (*Figure 1.1.2.*). Le signal de calorimétrie différentielle à balayage du borohydrure de lithium révèle la présence de deux pics endothermiques centrés à 425°C et 550°C, caractéristique d'une désorption d'hydrogène en deux étapes (*Figure 1.1.3.*). Ce mécanisme a récemment été élucidé par A. Züttel et al.<sup>15</sup>, et le composé intermédiaire, certainement constitué de LiH et de la phase monoclinique  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , a été révélé par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X. Le mécanisme de déshydruration du tétraborohydrate de lithium suit donc l'équation 1.1.1. ci-dessous :

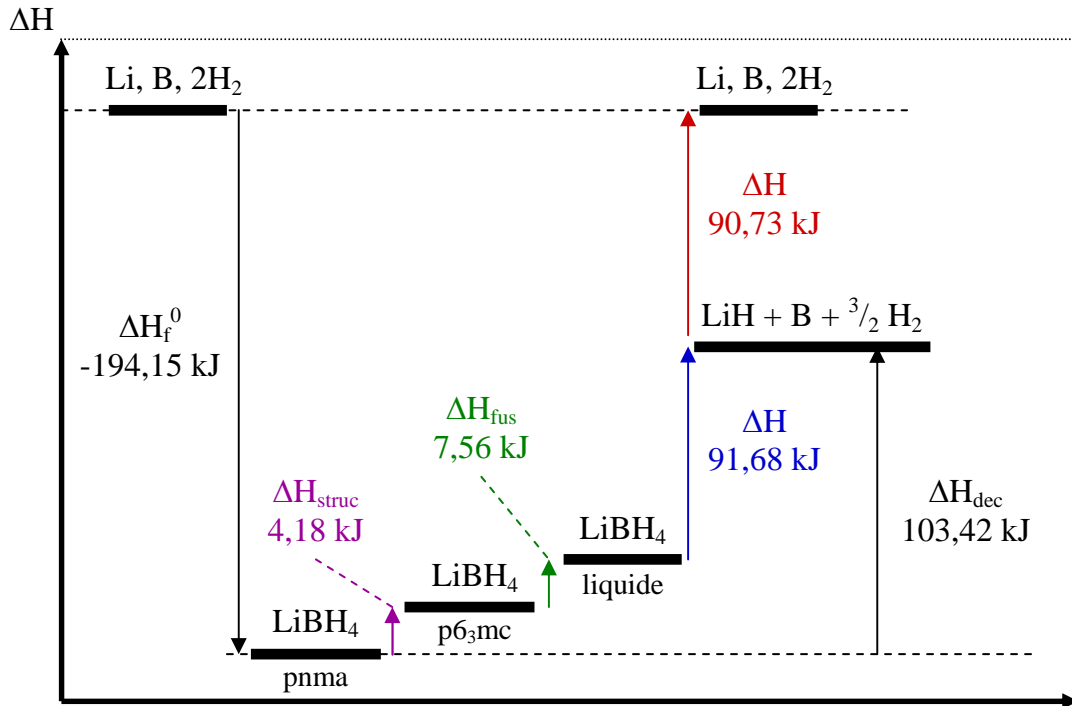


Il reste ainsi très délicat d'atteindre effectivement la capacité *massique* totale en hydrogène de 18,4 %, et dans la plupart des cas, seule la capacité de 13,8 % *massique*, relative à la première étape de désorption, est réellement recouverte. Par ailleurs, la réversibilité est impossible dans des conditions de pression et de température raisonnables. En effet, la ré-hydruration du mélange (LiH + B) a été reportée à 600°C sous 350 bars de dihydrogène<sup>16</sup>. De plus, la réaction d'absorption requiert des temps excessivement longs, supérieurs à 12 heures, et n'est pas nécessairement quantitative.

<sup>15</sup> Shin-Ichi Orimo et al., "Experimental studies on intermediate compound of  $\text{LiBH}_4$ ," *Applied Physics Letters* 89, no. 2 (2006): 021920.

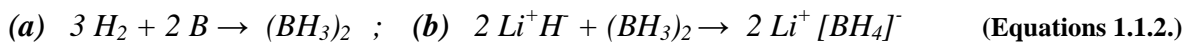
<sup>16</sup> S. Orimo et al., "Dehydriding and rehydriding reactions of  $\text{LiBH}_4$ ," *Journal of Alloys and Compounds* 404-406 (Décembre 8, 2005): 427-430.





**Figure 1.1.2.** Représentation schématique du diagramme enthalpique de phases du LiBH<sub>4</sub> et des produits intermédiaires. Les valeurs en kJ correspondent en fait à des kJ.mol<sup>-1</sup> de LiBH<sub>4</sub>. ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> représente l'enthalpie standard de formation du LiBH<sub>4</sub>. D'après A. Züttel et al. *Scripta Materiala* 56, 2007, 823.

Ce mécanisme de ré-hydruration est actuellement à l'étude et deux chemins réactionnels sont ainsi envisagés<sup>17</sup>. L'un d'eux suggère un mécanisme en deux étapes, décrit ci-dessous dans les équations 1.1.2. :



Ainsi, en raison de la relative inertie du bore, la réaction (a) avec l'hydrogène, conduisant à la formation de diborane, est endothermique ( $\Delta H^0 = 35,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ;  $\Delta S^0 = -79,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ). Par conséquent, elle ne peut être effective que dans des conditions de température et de pression élevées. La première étape de ce mécanisme constitue donc le facteur limitant de la reformation du LiBH<sub>4</sub>. En effet, la réaction (b), au cours de laquelle du diborane gazeux réagit avec le solide LiH pour former le tétrahydroborate de lithium, est plus spontanée.

De nombreuses stratégies ont ainsi été développées ces dernières années, afin d'optimiser les cinétiques de sorption du dihydrogène du LiBH<sub>4</sub>. Parmi les plus efficaces, la modification par des chlorures de métaux, *via* la méthode de « broyage à billes »<sup>18</sup> ou l'ajout de poudre de

<sup>17</sup> Andreas Züttel, Andreas Borgschulte, et Shin-Ichi Orimo, "Tetrahydroborates as new hydrogen storage materials," *Scripta Materiala* 56, no. 10 (Mai 2007): 823-828.

<sup>18</sup> Ming Au, Arthur Jurgensen, et Kristine Zeigler, "Modified Lithium Borohydrides for Reversible Hydrogen Storage (2)," *The Journal of Physical Chemistry B* 110, no. 51 (Décembre 1, 2006): 26482-26487.

silice<sup>19</sup> permettent une baisse de la température de déshydruration de près de 200°C. Une autre stratégie consiste à améliorer la cinétique de désorption en diminuant la taille des particules à l'échelle nanométrique. En effet, il est désormais reconnu que les propriétés physicochimiques, et par conséquent la thermodynamique, peuvent être sensiblement modifiées si la taille des particules est suffisamment petite. Initialement, cette approche a été appliquée à l'incorporation de borazane ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) au sein d'une silice mésoporeuse présentant des pores de 7-8 nm de diamètre<sup>20</sup>. Cette étude a ensuite été relayée par l'utilisation d'un aérogel de carbone obtenu par lyophilisation<sup>21</sup>. En effet, en raison d'une conductivité thermique et d'une inertie chimique intrinsèques, les carbones présentent de nombreux avantages pour l'encapsulation d'hydrures « complexes » et la désorption d'hydrogène à haute température. Ainsi, le nano-confinement de tétrahydroborate de lithium au sein de carbones mésoporeux a été récemment reporté dans la littérature soit par la méthode de « broyage à billes »<sup>22</sup>, soit par imprégnation capillaire de l'hydrure fondu à haute température<sup>23</sup> (environ 300°C).

Plus récemment, la désorption d'hydrogène du  $\text{LiBH}_4$  a pu être considérablement améliorée par R. Janot et al.<sup>24</sup>, par le confinement à l'échelle nanométrique au sein d'un carbone mésoporeux (diamètre des mésopores centré autour de 4 nm). Ainsi, la nucléation du  $\text{LiBH}_4$  par le nano-confinement au sein des mésopores, effectuée par une méthode d'imprégnation « douce » et originale (imprégnation d'un sel en solution à température ambiante), induit la formation de nanoparticules amorphes. Outre une amélioration de la cinétique de déshydruration, les expériences de calorimétrie différentielle à balayage ont permis de mettre en évidence une modification du mécanisme de décomposition du tétrahydroborate de lithium. En effet, au-delà de la température de fusion de la phase hexagonale  $\text{P6}_3\text{mc}$ , la libération du dihydrogène s'effectue en une seule étape endothermique centrée à 335°C, laissant supposer la non-formation du composé intermédiaire mentionné précédemment (Figure 1.1.3.).

---

<sup>19</sup> A. Züttel et al., "Hydrogen storage properties of  $\text{LiBH}_4$ ," *Journal of Alloys and Compounds* 356-357 (Août 11, 2003): 515-520.

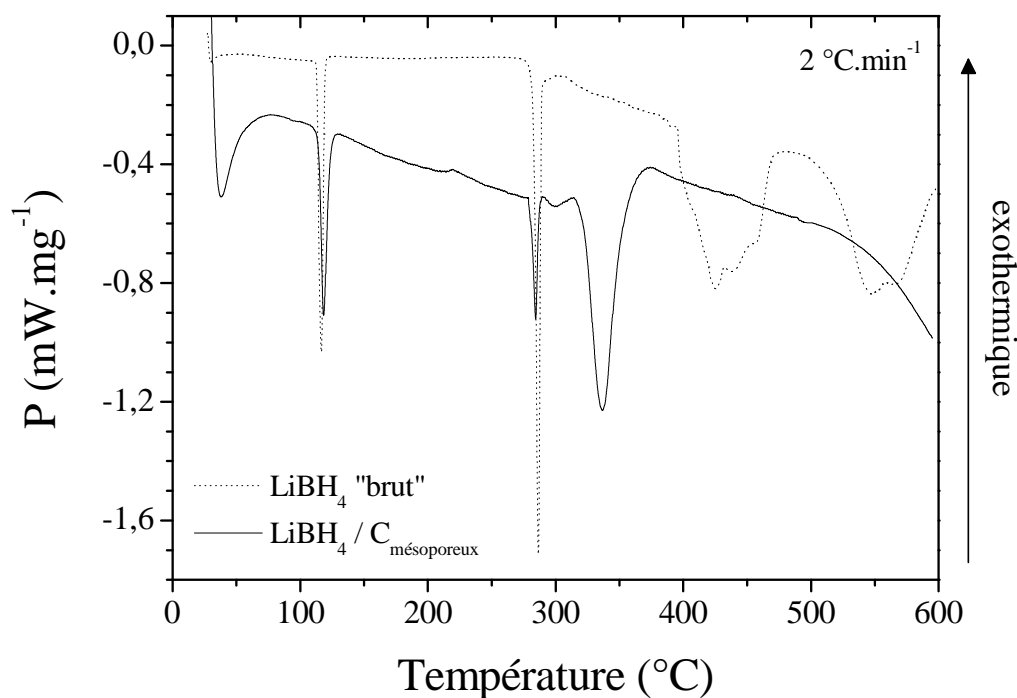
<sup>20</sup> Anna Gutowska et al., "Nanoscaffold Mediates Hydrogen Release and the Reactivity of Ammonia Borane13," *Angewandte Chemie International Edition* 44, no. 23 (2005): 3578-3582.

<sup>21</sup> Aaron Feaver et al., "Coherent Carbon Cryogel-Ammonia Borane Nanocomposites for  $\text{H}_2$  Storage," *The Journal of Physical Chemistry B* 111, no. 26 (Juillet 1, 2007): 7469-7472.

<sup>22</sup> Yao Zhang et al., "LiBH<sub>4</sub> nanoparticles supported by disordered mesoporous carbon: Hydrogen storage performances and destabilization mechanisms," *International Journal of Hydrogen Energy* 32, no. 16 (Novembre 2007): 3976-3980.

<sup>23</sup> Adam F. Gross et al., "Enhanced Hydrogen Storage Kinetics of  $\text{LiBH}_4$  in Nanoporous Carbon Scaffolds," *The Journal of Physical Chemistry C* 112, no. 14 (Avril 1, 2008): 5651-5657.

<sup>24</sup> S. Cahen et al., "Improvement of the  $\text{LiBH}_4$  hydrogen desorption by inclusion into mesoporous carbons," *Journal of Power Sources* 189, no. 2 (Avril 15, 2009): 902-908.



**Figure 1.1.3.** Calorimétries différentielles à balayage effectuées sur du  $\text{LiBH}_4$  commercial « brut » (en pointillé) et sur un composite  $\text{LiBH}_4$ /carbone mésoporeux, comprenant 33 % massique de tétraborohydrate de lithium. D'après S. Cahen et al. *J. Power Sources* 189, 2009, 902.

Dans la continuité de ces travaux, la nucléation hétérogène du  $\text{LiBH}_4$  va être confinée au sein des carbones macrocellulaires présentés précédemment (*Chapitre 4*). L'objectif sera ainsi de tirer bénéfice conjointement de l'aspect monolithique et du contrôle de la porosité à toutes les échelles, afin de moduler le mécanisme de déshydruration. Cette étude a été effectuée en collaboration avec Raphaël Janot, au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides à Amiens.

## 1.2. Mode opératoire

*Il est important de noter que toutes les manipulations du tétrahydroborate de lithium ont été exécutées sous atmosphère inerte (Argon) en boîte à gants.*

La synthèse des composites «  $\text{LiBH}_4$ @Carbones » est effectuée par imprégnation d'une solution de  $\text{LiBH}_4$  à 0,1 M dans du méthyltert-butyl éther (MTBE) à température ambiante. Avant imprégnation, les carbones macrocellulaires sont dégazés à 300°C sous vide pendant 12 heures. Les composites «  $\text{LiBH}_4$ @Carbones » sont ensuite retirés de la solution d'imprégnation par filtration, puis séchés à température ambiante sous un vide primaire. Plusieurs cycles d'imprégnation/séchage ont été opérés afin d'optimiser la quantité de

tétrahydroborate de lithium encapsulée au sein de la matrice carbonée. La charge de  $\text{LiBH}_4$  a ensuite été déterminée par dosage du Li par spectroscopie d'absorption atomique, après dissolution d'une masse connue de composite «  $\text{LiBH}_4$ @Carbones » dans une solution acide (1,0 M HCl). Les matériaux étudiés dans la suite de cette partie présentent tous un ratio massique  $\text{LiBH}_4$ /  $\text{LiBH}_4$ @Carbones de l'ordre de 30 %, indépendamment du volume poreux du carbone utilisé.

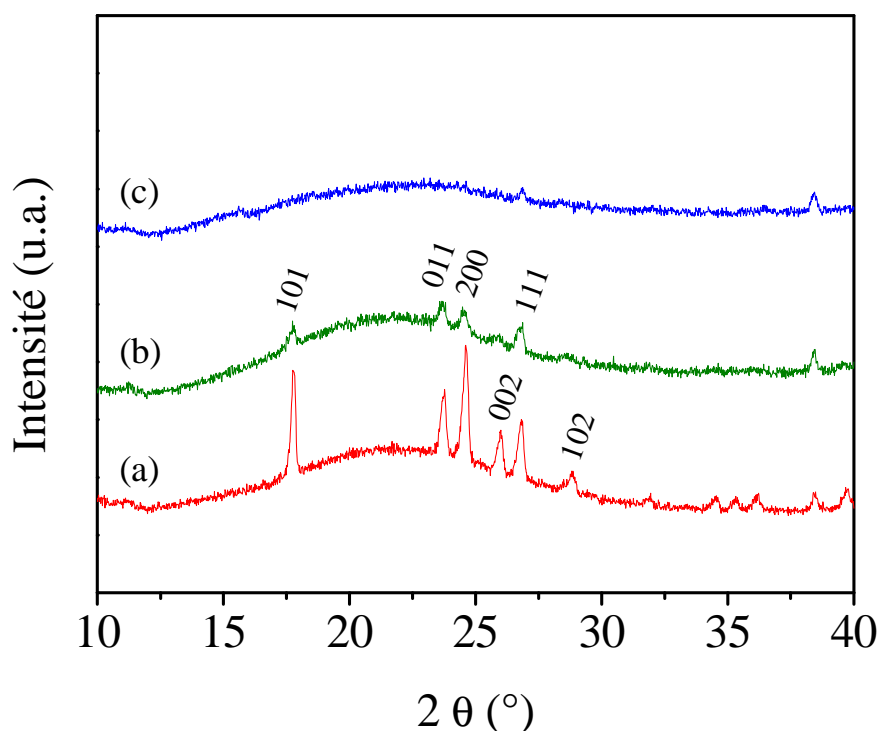
Afin d'étudier l'influence de la microporosité du carbone hôte sur la cristallisation du tétrahydroborate de lithium, et ainsi sur le mécanisme de déshydruration, trois carbones macrocellulaires déployant des surfaces microporeuses croissantes ont été dans un premier temps étudiés : les échantillons 80HF, 25carb et 25HF (cf. Chapitre 4).

### 1.3. Résultats et discussion

#### 1.3.1. Influence de la microporosité sur la nucléation du $\text{LiBH}_4$

Afin de déterminer l'influence de la microporosité sur la cristallisation du tétrahydroborate de lithium, des diffractogrammes des rayons X ont été effectués sur les trois composites  $\text{LiBH}_4$ @Carbones présentant le même ratio massique de  $\text{LiBH}_4$  (Figure 1.3.1.). A ce stade, il est nécessaire de préciser que, compte tenu de la taille des molécules de solvant utilisé pour l'imprégnation du  $\text{LiBH}_4$  (MTBE), la nucléation ne peut pas se dérouler directement au sein des micropores des hôtes carbonés (pour rappel, le diamètre de ces micropores est de l'ordre de 5 Å). Par conséquent, la nucléation est seulement effective à la surface des macropores, et les différences de microporosité d'un matériau à l'autre auront pour effet de modifier la texture superficielle de ces macropores. Ainsi, il apparaît indéniablement que la microporosité influence étroitement la cristallisation de l'hydrure « complexe ». En effet, en augmentant la spécificité microporeuse du matériau hôte, le caractère amorphe du  $\text{LiBH}_4$  nucléé s'accroît. Ainsi, les pics de diffraction relatifs à la phase orthorhombique basse température (groupe d'espace  $Pnma$ ) sont présents et bien résolus pour l'échantillon  $\text{LiBH}_4$ @80HF, puis sont plus faiblement marqués dans le cas du composite  $\text{LiBH}_4$ @25carb, et enfin, disparaissent totalement pour le  $\text{LiBH}_4$ @25HF (Figure 1.3.1. (a)). On peut donc fortement soupçonner un phénomène de croissance pseudo-épitaxiale. Dans cette phénoménologie, un micropore, présent à la surface d'un macropore, joue le rôle de défaut, où l'enthalpie de nucléation sera minimisée. Ainsi, pour le matériau le moins microporeux, 80HF, la présence modérée de sites de nucléation engendre une croissance optimisée des cristaux de  $\text{LiBH}_4$ . Au contraire, pour l'échantillon 25HF, la concentration

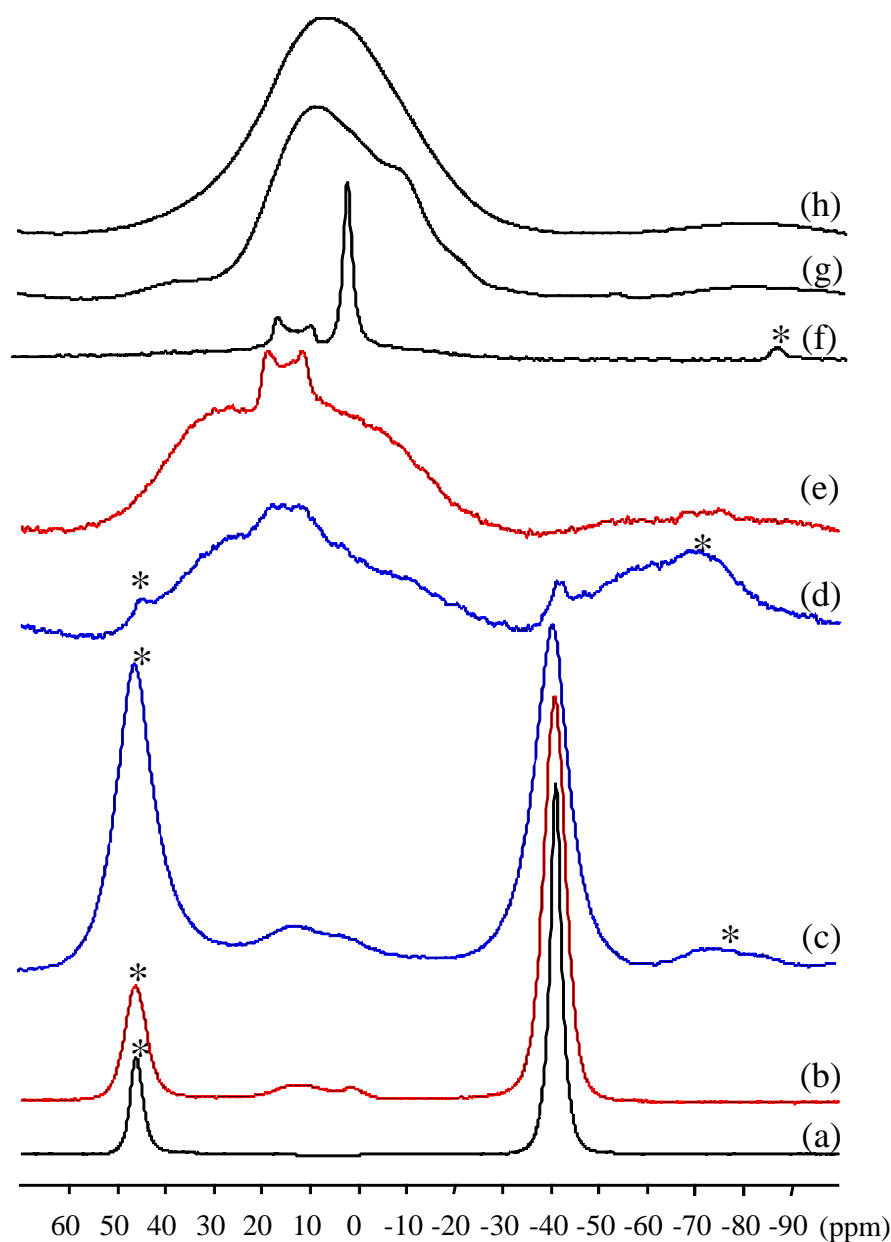
relativement élevée en micropores génère probablement un grand nombre de sites de nucléation, dont le rapprochement minimise la croissance, et ainsi le caractère cristallin des particules de tétrahydroborate de lithium. De plus, le caractère *a priori* non-commensurable entre la répartition statistique des micropores à la surface des macropores et la maille orthorhombique du  $\text{LiBH}_4$ , constitue un paramètre défavorable à une cristallisation exacerbée. Ainsi, le caractère amorphe de l'hydrure « complexe » est favorisé par une microporosité développée.



**Figure 1.3.1.** Diffractogrammes des rayons X des composites  $\text{LiBH}_4$ @Carbones: 80HF (a), 25carb (b), et 25HF (c). Chacun des trois échantillons présente le même ratio massique  $\text{LiBH}_4$ / $\text{LiBH}_4$ @Carbone de 30 %, vérifié par dosage du lithium. Les plans de diffraction notés sur les pics correspondent aux plans de la maille orthorhombique  $\text{Pnma}$  basse température du  $\text{LiBH}_4$  ( $a = 7,182 \text{ \AA}$  ;  $b = 4,439 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,804 \text{ \AA}$ ).

Une étude spectroscopique par résonance magnétique nucléaire (RMN),  $^{11}\text{B}$ , à l'angle magique, a également été effectuée afin de déterminer l'environnement local des atomes de bore au sein de l'hydrure « complexe » confiné (Figure 1.3.2.). Cette étude a été menée par Christel Gervais-Stary au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Les spectres RMN des composites  $\text{LiBH}_4$ @80HF et  $\text{LiBH}_4$ @25HF (Figure 1.3.2. (b) et (c)) présentent un signal majeur centré à -41 ppm, caractéristique de l'environnement  $\text{BH}_4$  du  $\text{LiBH}_4$  (Figure 1.3.2. (a)). Par comparaison avec le  $\text{LiBH}_4$  cristallin, un élargissement de ce signal est perceptible lorsque l'hydrure est confiné au sein des carbones macrocellulaires, particulièrement pour l'échantillon le plus microporeux, 25HF. Cette observation est

significative d'une perte de cristallinité, en parfait accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Outre les pics relatifs aux bandes de rotation (*indiqués par des étoiles*), un signal mineur relativement large est perceptible entre 0 et 20 ppm, assigné à la présence de liaisons B-O. Il peut être décomposé en un signal étroit centré à 1,5 ppm et un plus étalé entre 5 et 20 ppm, attribués respectivement aux environnements  $\text{BO}_4$  et  $\text{BO}_3$  (comme observé pour l'échantillon modèle  $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; Figure 1.3.2. (f)). La présence de ces pics suggère une possible interaction entre le  $\text{LiBH}_4$  et les groupements de surface du carbone hôte (*cf. Partie 3.1.3.3.3.*), ou avec des traces résiduelles d'eau.



**Figure 1.3.2.** Spectres de résonance magnétique nucléaire du Bore,  $^{11}\text{B}$ , du  $\text{LiBH}_4$  brut (a), des échantillons  $\text{LiBH}_4@80\text{HF}$  (b),  $\text{LiBH}_4@25\text{HF}$  (c),  $\text{LiBH}_4@25\text{HF}$  après désorption à  $500^\circ\text{C}$  (d),  $\text{LiBH}_4@80\text{HF}$  après

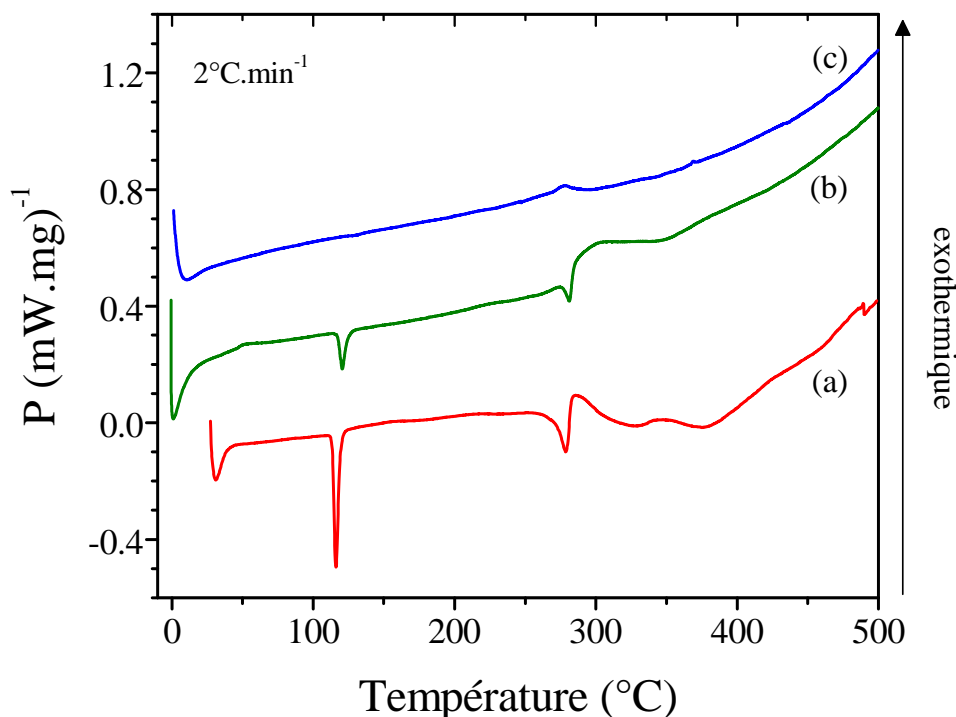
désorption à 500°C (e), du  $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (f), du Bore cristallin (g), et du Bore amorphe (h). Les pics indiqués par des étoiles (\*) correspondent aux bandes de rotation.

Après désorption à 500°C, les spectres RMN révèlent un signal large compris entre -20 et 40 ppm (*Figure 1.3.2. (d) et (e)*), attribué au bore amorphe (*Figure 1.3.2. (h)*). La réaction de décomposition du tétrahydroborate de lithium menant à la formation de LiH, B et  $\text{H}_2$  semble donc être effective. Néanmoins, pour chacun des deux composites étudiés, ce signal est plus étalé que pour le bore amorphe « référence », particulièrement entre 30 et 50 ppm, laissant présager la formation de liaisons B-C à 500°C entre le bore et le matériau hôte. De plus, le signal  $\text{BO}_3$  est toujours présent.

### 1.3.2. Modulation du mécanisme de déshydruration du $\text{LiBH}_4$

La perte de cristallinité du  $\text{LiBH}_4$  confiné au sein du carbone le plus microporeux est également confirmée par calorimétrie différentielle à balayage (*Figure 1.3.3.*). L'expérience s'est déroulée sous un flux d'argon ( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) à une vitesse de montée en température de  $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Dans le cas des composites  $\text{LiBH}_4@80\text{HF}$  et  $25\text{carb}$ , les deux pics endothermiques centrés à  $116^\circ\text{C}$  et  $286^\circ\text{C}$ , et correspondant respectivement à la transformation allotropique et à la fusion du  $\text{LiBH}_4$ , sont identifiables (*Figure 1.3.3. (a) et (b)*). Par ailleurs, la déshydruration en deux étapes du tétrahydroborate de lithium semble toujours effective pour l'échantillon  $\text{LiBH}_4@80\text{HF}$ , mais un décalage vers les plus basses températures est perceptible. En effet, les deux signaux endothermiques relativement larges et mal définis sont situés, dans le cas du  $80\text{HF}$ , entre  $400^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . Pour rappel (*cf. Partie 4.1.1.2.*), le second signal endothermique relatif à la décomposition du  $\text{LiBH}_4$  « brut » est centré à  $550^\circ\text{C}$ . Concernant les échantillons les plus microporeux, l'allure de la courbe de calorimétrie différentielle à balayage est encore différente. En effet, le composite  $\text{LiBH}_4@25\text{carb}$  semble présenter un seul signal large et endothermique situé peu après  $300^\circ\text{C}$  (*Figure 1.3.3. (b)*), tandis que pour le  $25\text{HF}$ , l'enthalpie du processus de déshydruration est considérablement perturbée (*Figure 1.3.3. (c)*). En effet, en dépit d'une composition massique en hydrure « complexe » similaire aux autres échantillons, le pic endothermique correspondant au changement structural du borohydrure de lithium a, pour le carbone présentant la microporosité la plus développée, totalement disparu. Le caractère amorphe du  $\text{LiBH}_4$  nucléé en « surface » du carbone macrocellulaire  $25\text{HF}$  est ainsi confirmé. De plus, un pic exothermique, jusqu'alors non-déTECTÉ pour le tétrahydroborate de lithium, est perceptible vers  $280^\circ\text{C}$ . Ce signal se situe au niveau de la température de fusion habituelle du  $\text{LiBH}_4$ , et pourrait ainsi correspondre à une infiltration d'un certain nombre de micropores par du

borohydrure fondu. Par conséquent, des réactions exothermiques irréversibles avec les groupements de surface du carbone (*cf. Partie 3.1.3.3.3.*) sont fortement envisageables, et cette observation semble ainsi soutenir les résultats obtenus par spectroscopie RMN du bore.



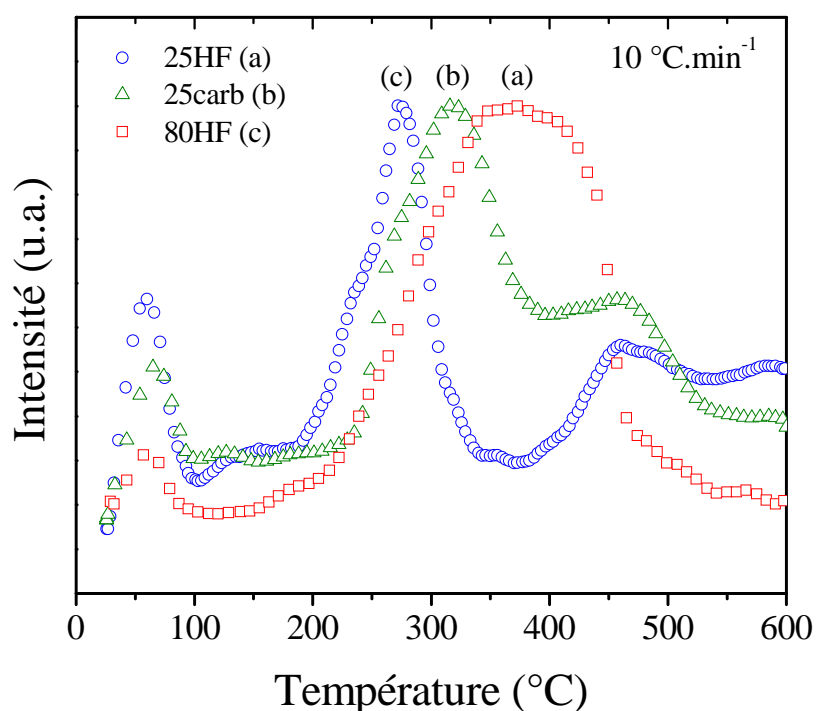
**Figure 1.3.3.** Courbes de calorimétrie différentielle à balayage des échantillons  $\text{LiBH}_4@80\text{HF}$  (a),  $\text{LiBH}_4@25\text{carb}$  (b), et  $\text{LiBH}_4@25\text{HF}$  (c). Ces mesures ont été effectuées sous un flux d'argon de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  à une vitesse de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Ainsi, une modification thermodynamique du processus de désorption de l'hydrogène du tétrahydroborate de lithium est clairement initiée par le confinement de la nucléation au sein de carbones micro-macroporeux.

Afin d'étudier plus précisément le mécanisme de déshydruration de ces composites carbonés, une caractérisation par désorption programmée en température couplée à un spectromètre de masse a été effectuée (*Figure 1.3.4.*). Les courbes de désorption ont été obtenues sous un vide primaire ( $10^{-2}$  mbar) à une vitesse de montée en température de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A ce stade, il est important de préciser qu'aucun gaz autre que le dihydrogène ( $m/z = 2$ ) n'a été détecté pour chacun des échantillons analysés. Ainsi, une corrélation attendue (*suite à l'étude calorimétrique*), mais somme toute séduisante, est révélée entre la désorption d'hydrogène et le volume microporeux du carbone hôte (*Figure 1.3.4.*). En effet, une augmentation de la microporosité du matériau carboné entraîne irrémédiablement un décalage de la déshydruration vers les basses températures, conjointement à un affinement du



pic de désorption. Ainsi, dans le cas de l'échantillon le moins microporeux, le 80HF, la désorption s'étend de 250°C à 450°C, tandis qu'un pic plus étroit centré à 270°C est détectable pour le 25HF. De plus, le début de la déshydruration apparaît aux environs de 200°C pour l'échantillon développant le plus grand volume microporeux (25HF), température à laquelle le  $\text{LiBH}_4$  « brut » n'amorce pas sa décomposition. La désorption d'hydrogène du tétrahydroborate de lithium est donc aisément modulable en contrôlant la porosité de la matrice de nucléation.



**Figure 1.3.4.** Courbes de désorption d'hydrogène obtenues par désorption programmée en température couplée à un spectromètre de masse ( $m/z = 2$ ), sous vide primaire à une vitesse de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .  $\text{LiBH}_4@80\text{HF}$  (a),  $\text{LiBH}_4@25\text{carb}$  (b), et  $\text{LiBH}_4@25\text{HF}$  (c).

Outre le signal majeur de déshydruration du  $\text{LiBH}_4$ , un second pic est détectable à  $60^\circ\text{C}$  pour chacun des trois échantillons. En dépit d'une augmentation de l'intensité de ce pic conjointement à l'accroissement de la microporosité du matériau hôte, la température de ce processus de désorption ne semble pas affectée. Deux explications à ce processus peuvent néanmoins être proposées. D'une part, la décomposition des éthers (*issus de la complexation du  $\text{LiBH}_4$  par les molécules de solvant*) ou la dégradation de molécules de MTBE résiduelles, confinées au sein des micropores les plus larges pourraient constituer une hypothèse plausible. En effet, même si les travaux de S. Cahen et al.<sup>24</sup> ont permis d'exclure l'hypothèse d'une formation d'éthers stables entre le  $\text{LiBH}_4$  « brut » et le MTBE, le

confinement au sein des matrices de carbone pourrait améliorer leur stabilité. De plus, un simple séchage sous vide à température ambiante serait insuffisant pour espérer « évaporer » les molécules de solvant confinées dans les micropores. Néanmoins, « l'emprisonnement » du MTBE directement au sein du squelette microporeux de la matrice carbonée avait été exclu, compte tenu d'une divergence de taille entre les molécules de solvant et les diamètres des micropores (*autour de 5 Å*). Par ailleurs, la dégradation thermique du méthyltert-butyl éther conduirait certainement à la formation d'hydrocarbures  $C_xH_y$ . Or, il est important de rappeler qu'aucune autre espèce excepté le dihydrogène n'a été détectée par spectrométrie de masse. Ainsi, cette première hypothèse peut vraisemblablement être écartée.

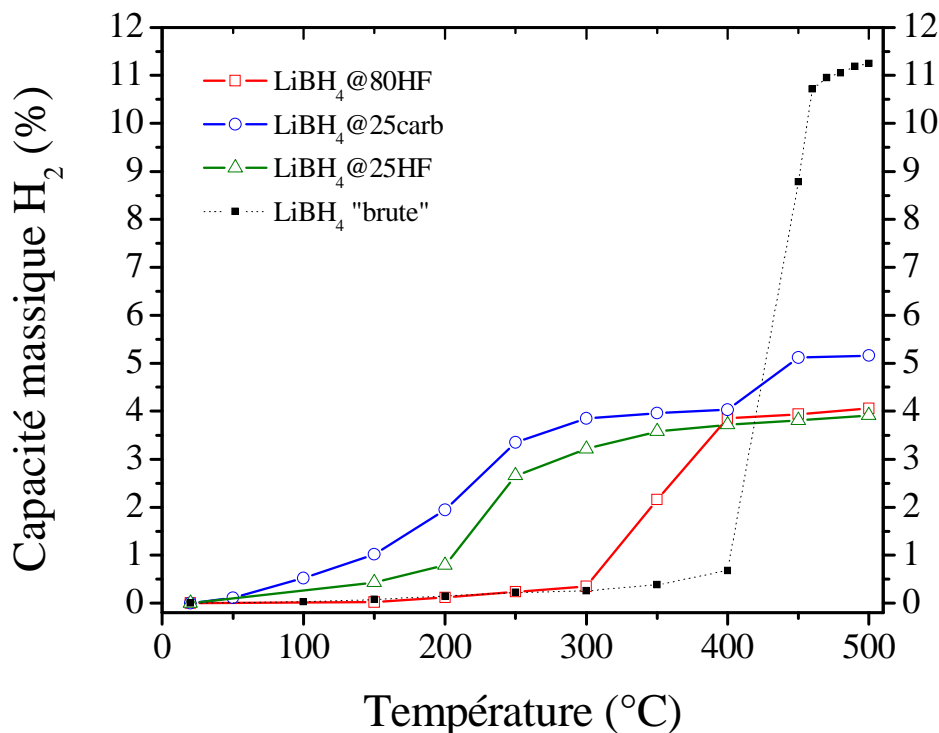
D'autre part, la présence avérée de groupements de surface hydroxyles et carbonyles (*cf. Partie 3.1.3.3.3.*), confirmée par la spectroscopie RMN du bore, pourrait expliquer le signal secondaire de désorption d'hydrogène à basse température. En effet, L. Mosegaard et al.<sup>25</sup> ont récemment mis en évidence que la réaction du tétrahydroborate de lithium avec l'eau, conduisant à la formation d'espèces  $LiBH_x(OH)_y$ , pouvait libérer du dihydrogène vers 65°C. Il est ainsi très probable qu'une telle oxydation du borohydrure de lithium soit effective au sein de ces composites carbonés, *via* les groupements hydroxyles de surface, conduisant à une désorption d'hydrogène à basse température.

Afin de quantifier la désorption d'hydrogène de cette série de composites, une étude par volumétrie a également été effectuée (*Figure 1.3.5.*). Les propriétés de désorption ont été déterminées en relevant les changements de pression dans une enceinte adiabatique de volume calibré et en appliquant la loi des gaz parfaits (*pour rappel, les expériences de désorption programmée en température couplée à un spectromètre de masse ont révélé la présence de dihydrogène uniquement*). Les capacités de désorption ont été relevées à intervalle régulier de 50°C et jusqu'à 500°C. Pour chaque palier en température, les mesures de désorption ont été effectuées sur une durée de deux heures. L'enceinte calibrée a été régulièrement vidée afin de ne pas dépasser une pression de 1 bar. Pour chacun des trois composites, environ 4 % massique d'hydrogène, par rapport à la masse totale du composite, est déjà effectivement libéré à 400°C. Cette valeur concorde parfaitement avec la décomposition partielle du  $LiBH_4$  (*en  $LiH + B + \frac{3}{2} H_2$* ), en considérant une charge initiale en tétrahydroborate de lithium de l'ordre de 30 % massique. Le bénéfice engendré par l'augmentation de la microporosité du matériau hôte est ainsi largement mis en évidence. En effet, la quantité d'hydrogène libérée à basse température (*i.e.*, 200°C) augmente

---

<sup>25</sup> Lene Mosegaard et al., "Intermediate phases observed during decomposition of  $LiBH_4$ ," *Journal of Alloys and Compounds* 446-447 (Octobre 31, 2007): 301-305.

sensiblement pour le composite  $\text{LiBH}_4@25\text{carb}$ , et encore plus largement dans le cas du  $25\text{HF}$  (Figure 1.3.5).



**Figure 1.3.5.** Capacité massique de désorption d'hydrogène du  $\text{LiBH}_4$  « brut » ■, et des composites  $\text{LiBH}_4@80\text{HF}$  □,  $\text{LiBH}_4@25\text{carb}$  Δ, et  $\text{LiBH}_4@25\text{HF}$  ○. Les capacités, déterminées par volumétrie, correspondent aux pourcentages massiques en dihydrogène par rapport à la masse initiale des composites. Il est important de rappeler que dans chacun des cas, la composition initiale des composites est de 30 % massique en  $\text{LiBH}_4$ .

De plus, une seconde rampe de déshydratation est perceptible au-delà de  $400^\circ\text{C}$  dans le cas de la matrice carbonée la plus microporeuse. Ainsi, la capacité massique totale de désorption d'hydrogène à  $500^\circ\text{C}$  atteint près de 5,2 % pour le composite  $\text{LiBH}_4@25\text{HF}$ . La décomposition du  $\text{LiH}$ , généralement effective au-delà de  $600^\circ\text{C}$ , constitue certainement l'explication à cette seconde rampe de désorption. En effet, à ce stade, la désorption de l'échantillon  $\text{LiBH}_4@25\text{HF}$  s'approche du maximum théorique envisagé, puisque chacun des composites renferme environ 5,5 % massique d'hydrogène. La décomposition éventuelle du  $\text{LiH}$  est également suggérée en désorption programmée en température (Figure 1.3.4), puisqu'un dernier pic de déshydratation est perceptible au-delà de  $400^\circ\text{C}$ . Afin d'évaluer plus lisiblement le bénéfice engendré par l'augmentation de la microporosité du matériau hôte sur la déshydratation du  $\text{LiBH}_4$ , les pourcentages massiques de désorption d'hydrogène, rapportés au tétrahydroborate de lithium, sont présentés sur le Tableau 1.3.1.

Matériaux	LiBH <sub>4</sub> @25HF	LiBH <sub>4</sub> @25carb	LiBH <sub>4</sub> @80HF	LiBH <sub>4</sub>
Capacité massique de H <sub>2</sub> à 500°C (%)	5,2	3,9	4,1	11,2
Capacité massique* rapportée au LiBH <sub>4</sub> (%)	17,2	13	13,5	11,2

**Tableau 1.3.1.** Capacités massiques de dihydrogène évaluées par volumétrie à 500°C. \*Capacité massique de dihydrogène rapportée uniquement à la masse de LiBH<sub>4</sub> évaluée par volumétrie à 500°C.

La modification de l'enthalpie de déshydruration, suggérée par l'étude de calorimétrie différentielle, est confirmée par la valeur de pression atteinte au cours de la désorption d'hydrogène. En effet, la pression de désorption à 300°C pour le composite LiBH<sub>4</sub>@25HF croît jusqu'à 2,4 bars, valeur relativement élevée comparativement à la pression d'équilibre d'hydrogène du LiBH<sub>4</sub> massif, bien inférieure à 1 bar à la même température.

Des tests de ré-hydruration sous 100 bars de dihydrogène à 300°C ont également été effectués sur le composite LiBH<sub>4</sub>@25HF. Néanmoins, après plusieurs heures, l'absorption d'hydrogène s'est avérée inefficace. Une hydruration à plus haute température est très probablement nécessaire. Ainsi, en dépit d'une modification de la cinétique et de la thermodynamique de désorption d'hydrogène, l'inertie chimique du bore reste difficilement surmontable. De plus, les réactions irréversibles dévoilées par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire <sup>11</sup>B avec les groupements de surface et le carbone de la matrice microporeuse, peuvent sérieusement inhiber la réaction d'hydruration du bore. Ces mêmes réactions pourraient également expliquer les changements drastiques du comportement thermodynamique de désorption d'hydrogène du LiBH<sub>4</sub>.

#### 1.4. Conclusion intermédiaire

Le confinement de la nucléation du LiBH<sub>4</sub> au sein de matrices carbonées macro-microporeuses s'est ainsi avéré efficace pour modifier le mécanisme de désorption d'hydrogène. En effet, au-delà d'une technique d'imprégnation « douce » et originale opérée à température ambiante, il a été montré pour la première fois l'influence de la microporosité sur le mécanisme de nucléation et croissance d'un hydrure « complexe ». En effet, en augmentant la surface spécifique microporeuse, et donc la concentration en micropores à la surface des macropores accessibles, le caractère amorphe du tétrahydroborate de lithium a pu être aisément modulé. L'importance d'une structure carbonée à porosité hiérarchisée, combinant une texture microporeuse élevée, permettant la nucléation hétérogène pseudo-épitaxiale de

l'hydrure, avec une surface macroporeuse accessible développée, afin de favoriser la croissance des particules, a ainsi été mise en évidence.

Au-delà d'une déstabilisation effective du processus de nucléation et d'une amorphisation du  $\text{LiBH}_4$ , une modification thermodynamique du mécanisme de désorption d'hydrogène a également été générée. Ainsi, un décalage vers les basses températures du pic de déshydruration en augmentant le caractère microporeux de ces matériaux a été obtenu. En effet, le début de la rampe de désorption peut être abaissé à  $200^\circ\text{C}$  en utilisant le matériau le plus microporeux, et une capacité massique de dihydrogène de l'ordre de 4 % est atteinte dans chacun des cas à  $400^\circ\text{C}$ , alors même que la libération d'hydrogène est négligeable dans le cas du  $\text{LiBH}_4$  massif « brut » à la même température.

Néanmoins, et certainement en raison de réactions de surfaces irréversibles, la ré-hydruration reste très difficile, voire impossible, dans des conditions de température et de pression acceptables. Par ailleurs, en dépit de résultats encourageants, ces matériaux hybrides fonctionnels restent encore très en-dessous des exigences fixées pour 2015 par le DOE en termes d'applications embarquées. En effet, la déshydruration atteint, dans le meilleur des cas, 5,2 % massique à  $500^\circ\text{C}$  ( $\text{LiBH}_4@25\text{HF}$ ), contre une limite établie par le département américain de l'énergie à 9 % massique pour une température de l'ordre de  $100^\circ\text{C}$ .

En outre, il serait intéressant d'effectuer des expériences complémentaires, pour une meilleure compréhension des interactions entre les produits de la désorption du  $\text{LiBH}_4$  et la surface des carbones poreux. Des désorptions à plus basses températures, afin d'éviter la formation de liaisons bore-carbone, et des tests de ré-hydruration pourraient ainsi être envisagés. Par ailleurs, une étude par spectrométrie Raman in-situ permettrait de suivre la formation de liaisons importunes avec le matériau hôte, et l'intercalation éventuelle de lithium entre les plans graphitiques. Enfin, l'influence de la nucléation hétérogène de nanoparticules de palladium au sein des carbones poreux, sur les propriétés de déshydruration (*les particules métalliques servant alors de « points chauds »*), mais également de ré-hydruration du  $\text{LiBH}_4$ , est actuellement en cours d'étude.

Au-delà de la nucléation de solides moléculaires pour le stockage d'hydrogène, ces carbones macrocellulaires semblent être des candidats séduisants pour l'encapsulation d'entités chimiques et biologiques variées. Dans cette optique, la suite de ce chapitre sera consacrée à l'immobilisation d'électrocatalyseurs enzymatiques pour la genèse de bioélectrodes macrocellulaires.

## 2. Electrodes enzymatiques pour biopiles à combustible

### 2.1. Principe général

#### 2.1.1. Biopiles à combustible : contexte et enjeux

Les piles à combustible convertissent l'énergie électrique à partir de la réaction d'un oxydant (*souvent le dioxygène*) et d'un réducteur (*préférentiellement le dihydrogène*). Pour se faire, de tels systèmes nécessitent des catalyseurs, conventionnellement métalliques, de type platine, ruthénium ou iridium. Néanmoins, des coûts élevés et des ressources limitées en métaux nobles, rendent indispensable le développement de catalyseurs alternatifs renouvelables, afin d'envisager sereinement une utilisation à grande échelle et sur le long terme des piles à combustible. Dans ce contexte, les catalyseurs biologiques<sup>2,26,27</sup> (*i.e., les enzymes*), et les approches biomimétiques associées, pour l'élaboration d'électrocatalyseurs bioinspirés, constituent une solution séduisante, actuellement en plein essor<sup>28,29</sup>. Outre une spécificité réactionnelle providentielle, permettant d'opérer dans une cellule électrochimique unique (*i.e., sans séparateur*), les électrocatalyseurs enzymatiques permettent l'utilisation de substrats biologiques originaux dans des conditions de fonctionnement « douces ». Ainsi, outre l'oxydation du dihydrogène par les hydrogénases<sup>30</sup>, des monosaccharides ou polyols peuvent également être utilisés comme substrats pour bioanodes<sup>31</sup>. Dans ce contexte, le glucose est un des combustibles les plus communément utilisés, notamment pour l'élaboration de biopiles implantables *in-vivo*<sup>3</sup> (*Partie 2.1.2.*).

Néanmoins, l'utilisation d'enzymes comme électrocatalyseurs pour biopiles à combustible présente de nombreux inconvénients. En effet, les enzymes sont des macromolécules volumineuses. Ainsi, en dépit d'une activité du site catalytique élevée et très compétitive vis-à-vis des catalyseurs métalliques conventionnels, la densité catalytique

---

<sup>26</sup> Shelley D Minter, Bor Yann Liaw, et Michael J Cooney, "Enzyme-based biofuel cells," *Current Opinion in Biotechnology* 18, no. 3 (Juin 2007): 228-234.

<sup>27</sup> James A. Cracknell, Kylie A. Vincent, et Fraser A. Armstrong, "Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis," *Chemical Reviews* 108, no. 7 (Juillet 1, 2008): 2439-2461.

<sup>28</sup> Alan Le Goff et al., "From Hydrogenases to Noble Metal-Free Catalytic Nanomaterials for H<sub>2</sub> Production and Uptake," *Science* 326, no. 5958 (Décembre 4, 2009): 1384-1387.

<sup>29</sup> Phong D. Tran, Vincent Artero, et Marc Fontecave, "Water electrolysis and photoelectrolysis on electrodes engineered using biological and bio-inspired molecular systems," *Energy & Environmental Science* 3, no. 6 (2010): 727-747.

<sup>30</sup> M. Asunción Alonso-Lomillo et al., "Hydrogenase-Coated Carbon Nanotubes for Efficient H<sub>2</sub> Oxidation," *Nano Letters* 7, no. 6 (Juin 1, 2007): 1603-1608.

<sup>31</sup> Daria Sokic-Lazic et al., "Oxidation of Biofuels: Fuel Diversity and Effectiveness of Fuel Oxidation through Multiple Enzyme Cascades," *Electroanalysis* 22, no. 7-8 (2010): 757-764.

volumique reste faible. Une charge enzymatique importante est donc nécessaire pour atteindre des densités de courant convenables. En outre, le site actif est généralement « enfoui », et des relais intrinsèques à la protéine (*clusters FeS dans le cas des hydrogénases*) ou des médiateurs extrinsèques mobiles (*complexes métalliques, ferrocènes, polymères redox, etc.*) sont souvent nécessaires afin d'optimiser le transfert électronique avec l'électrode, et de drainer ainsi les électrons de la surface vers le site actif (*ou inversement*)<sup>32</sup>. En effet, compte tenu du modèle développé par C. Page et al.<sup>32</sup>, le transfert électronique par effet tunnel au sein d'entités biologiques est effectif jusqu'à une distance de l'ordre de 14 Å. L'adsorption enzymatique à la surface du matériau d'électrode s'avère donc critique pour promouvoir un transfert électronique tangible. Par ailleurs, les enzymes sont très sensibles aux changements d'environnement (*température, pH, etc.*), et une durabilité à long-terme est généralement délicate à atteindre.

Afin de remédier à ces limitations, de nombreuses stratégies ont été développées, telles que la modification chimique de l'enzyme (*par exemple, la déglycosylation*)<sup>33</sup>, ou l'utilisation d'électrodes poreuses tridimensionnelles<sup>34</sup>, afin d'optimiser les transferts électroniques et/ou d'augmenter la charge en électrocatalyseurs. Dans ce but, la suite de ce chapitre sera consacrée à l'élaboration de bioélectrodes à porosité hiérarchisée.

### 2.1.2. Cas des biopiles « glucose-dioxygène »

Le couple « glucose-dioxygène » (*combustible-comburant*) étant naturellement présent dans les fluides physiologiques, le développement d'une biopile autonome implantée sous la peau, pour alimenter des dispositifs médicaux *in-vivo*, peut être sérieusement envisagé<sup>3</sup>. Des biopiles « glucose-dioxygène » miniaturisées (*compartiment unique, sans séparateur*), opérant dans des plantes vivantes ou des fruits, ont ainsi déjà été reportées dans la littérature<sup>35,36</sup>. Néanmoins, les problématiques liées à des densités de courant faibles et un transport de masse limité sont d'autant plus importantes dans les fluides physiologiques, pour

---

<sup>32</sup> Christopher C. Page et al., "Natural engineering principles of electron tunnelling in biological oxidation-reduction," *Nature* 402, no. 6757 (Novembre 4, 1999): 47-52.

<sup>33</sup> Olivier Courjean, Feng Gao, et Nicolas Mano, "Deglycosylation of Glucose Oxidase for Direct and Efficient Glucose Electrooxidation on a Glassy Carbon Electrode," *Angewandte Chemie International Edition* 48, no. 32 (2009): 5897-5899.

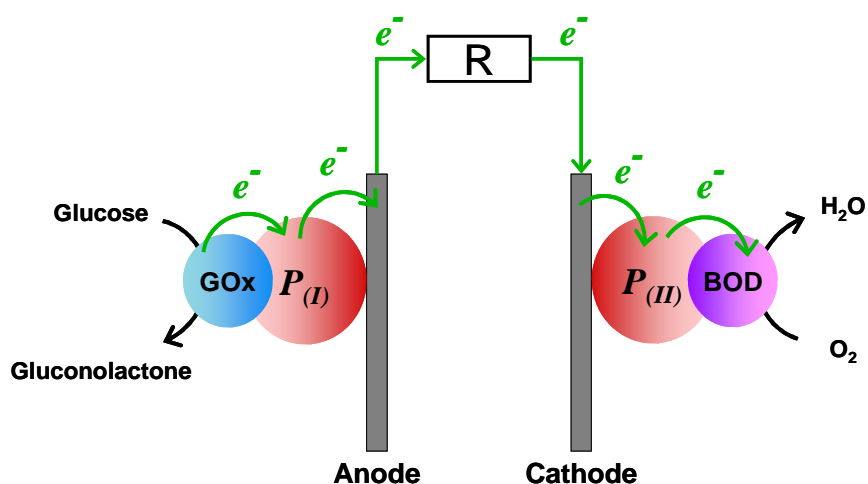
<sup>34</sup> Michael J. Cooney et al., "Design of chitosan gel pore structure: towards enzyme catalyzed flow-through electrodes," *Journal of Materials Chemistry* 18, no. 6 (2008): 667-674.

<sup>35</sup> Nicolas Mano, Fei Mao, et Adam Heller, "Characteristics of a Miniature Compartment-less Glucose-O<sub>2</sub> Biofuel Cell and Its Operation in a Living Plant," *Journal of the American Chemical Society* 125, no. 21 (Mai 1, 2003): 6588-6594.

<sup>36</sup> Victoria Flexer et Nicolas Mano, "From Dynamic Measurements of Photosynthesis in a Living Plant to Sunlight Transformation into Electricity," *Analytical Chemistry* 82, no. 4 (Février 15, 2010): 1444-1449.

lesquels les concentrations ( $< 0,5 \text{ mM}$ ) et les coefficients de diffusion des substrats ( $< 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) sont relativement faibles. Le développement d'électrodes enzymatiques poreuses est donc une nécessité.

Le schéma d'une biopile « glucose-dioxygène » est représenté *Figure 2.1.1*. La bioanode est généralement constituée de glucoses déshydrogénases, peu robustes, ou de glucoses oxydases (GOx ; utilisée au cours de cette étude), tandis que la biocathode est élaborée essentiellement à partir d'oxydases dites « bleues », telles que les laccases<sup>37</sup> ou la bilirubine oxydase<sup>38</sup> (BOD ; utilisée au cours de cette étude). Néanmoins, en dépit d'une tension nominale de fonctionnement supérieure (*surtension d'activation inférieure*), les laccases, très actives à pH 5, sont presque totalement inhibées à pH neutre.



**Figure 2.1.1.** Représentation schématique d'une biopile enzymatique « glucose-dioxygène ». GOx pour Glucose Oxydase et BOD pour Bilirubine Oxydase.  $P_{(I)}$  et  $P_{(II)}$  représentent les polymères redox I et II respectivement à l'anode et la cathode, dans le cas d'une configuration avec médiateur (*Transfert Electronique avec Médiateur, TEM*). Si le transfert d'électron s'effectue directement entre l'enzyme et l'électrode, les polymères redox ne sont pas nécessaires (*Transfert Electronique Direct, TED*). D'après N. Mano et al. *J. Am. Chem. Soc.* 125, **2003**, 6588.

La connexion électrique entre les enzymes et l'électrode peut s'opérer soit par *Transfert Electronique Direct (TED)*, soit par *Transfert Electronique avec Médiateur (TEM)*. En configuration *TEM*, des polymères redox à base de complexes d'osmium sont généralement préférés<sup>35</sup>. Ces médiateurs, généralement combinés à un agent liant, forment un hydrogel conducteur encapsulant les enzymes et améliorant l'adhésion du mélange électrocatalytique à la surface des électrodes carbonées. Les complexes d'osmium, reliés à un polymère par une

<sup>37</sup> Nicolas Mano et al., "A miniature biofuel cell operating at 0.78 V," *Chemical Communications*, no. 4 (2003): 518-519.

<sup>38</sup> Nicolas Mano, Fei Mao, et Adam Heller, "A Miniature Biofuel Cell Operating in A Physiological Buffer," *Journal of the American Chemical Society* 124, no. 44 (Novembre 1, 2002): 12962-12963.



chaîne plus ou moins longue, sont ainsi « captifs », mais suffisamment mobiles pour permettre une bonne connexion électronique<sup>39</sup>. Néanmoins, un médiateur redox ajoute une étape supplémentaire au transfert électronique entre le site actif de l'enzyme et la surface de l'électrode, générant ainsi des pertes cinétiques et une baisse de la tension nominale. De plus, la présence de centres redox osmium constitue indéniablement un frein aux applications *in-vivo*. Par conséquent, il est préférable, dans la mesure du possible, de travailler en configuration *TED*. Toutefois, le transfert électronique direct entre le site actif de l'enzyme et la surface de l'électrode reste délicat à obtenir et nécessite généralement une fonctionnalisation préalable de l'électrode. De plus, la connexion électronique dépend étroitement de la position du site actif de l'enzyme, de la présence ou non de relais internes et de la conformation tridimensionnelle de la protéine vis-à-vis de l'électrode. Il est donc nécessaire de connaître la structure enzymatique et les mécanismes catalytiques mis en jeu afin de mieux appréhender les interactions biocatalyseur-électrode.

## 2.2. Bioanode avec médiateur : GOx@Poly(redox)@Carbone

### 2.2.1. Electrooxydation du glucose par la GOx : mécanisme catalytique

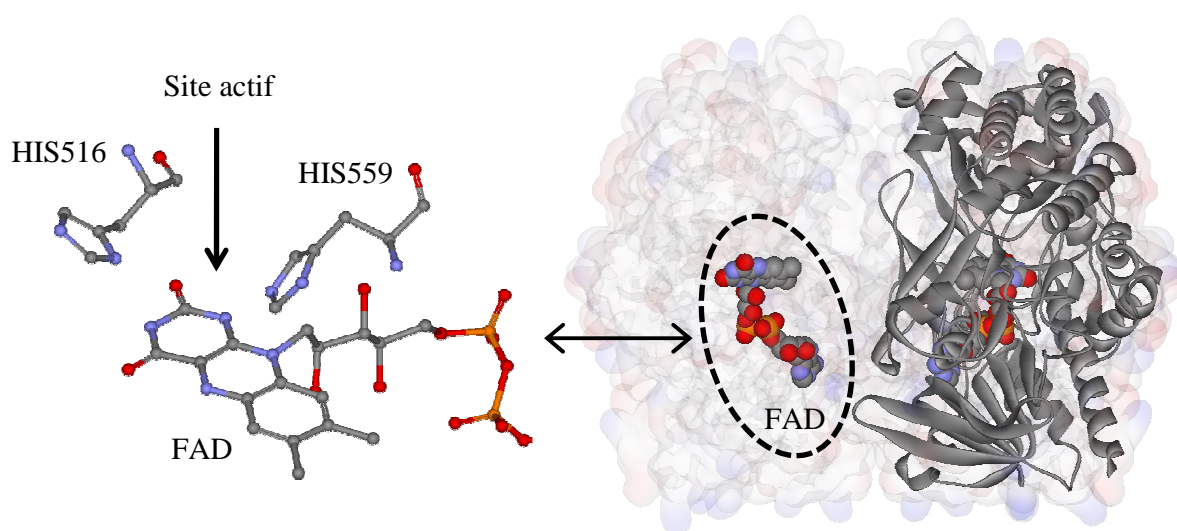
La glucose oxydase (GOx) extraite d'*Aspergillus niger* est une glycoprotéine fongique contenant un cofacteur d'oxydoréduction (appelé également *coenzyme*), la flavine adénine dinucléotide (FAD). Cette enzyme, composée de deux sous-unités identiques, est un homodimère (*Figure 2.2.1.*). Chaque dimère, de masse moléculaire d'environ 80 kDa, contient une molécule de FAD liée de manière non-covalente à l'enzyme. Le site actif de chaque dimère de la GOx contient, en plus du cofacteur, deux acides aminés intimement impliqués dans le mécanisme catalytique réductif (*Figure 2.2.1.*). L'accès au site actif est assuré par une cavité profonde d'environ 10 Å de diamètre, située à l'interface entre les deux molécules du dimère. La distance entre le centre du site actif et la surface de l'enzyme varie de 13 à 18 Å.<sup>40</sup> Il apparaît donc clairement que le rendement du transfert électronique en configuration *TED* dépend étroitement de la position de l'enzyme vis-à-vis de la surface de l'électrode.

---

<sup>39</sup> Fei Mao, Nicolas Mano, et Adam Heller, "Long Tethers Binding Redox Centers to Polymer Backbones Enhance Electron Transport in Enzyme "Wiring" Hydrogels," *Journal of the American Chemical Society* 125, no. 16 (Avril 1, 2003): 4951-4957.

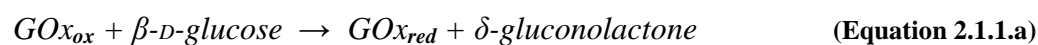
<sup>40</sup> H. J. Hecht et al., "Crystal Structure of Glucose Oxidase from *Aspergillus niger* Refined at 2.3 Å Resolution," *Journal of Molecular Biology* 229, no. 1 (Janvier 5, 1993): 153-172.

La GOx catalyse donc spécifiquement l'oxydation du  $\beta$ -D-glucose en glucono- $\delta$ -lactone<sup>41</sup>. Le mécanisme catalytique peut être divisé en deux étapes, ou demi-réactions, successives (*on parle souvent de mécanisme « ping-pong »*). Dans un premier temps, l'oxydation du substrat est couplée à la réduction de l'enzyme, plus précisément de la flavine (FAD  $\rightarrow$  FADH<sub>2</sub>). Puis, l'enzyme est ensuite réoxydée en présence d'oxygène moléculaire ou d'un accepteur à un électron, tel qu'un complexe d'osmium (III). Concernant l'oxydation du  $\beta$ -D-glucose, le mécanisme le plus probable correspond à un processus concerté, au cours duquel une abstraction d'hydrure vers un azote de la FAD se produit conjointement à une déprotonation du glucose par un azote d'un des résidus histidines du site actif, HIS516 ou HIS559 (*Figure 2.2.1. et Annexe 5.1.*). Le mécanisme intégral est précisément décrit dans une revue de V. Leskovac et al.<sup>41</sup>.

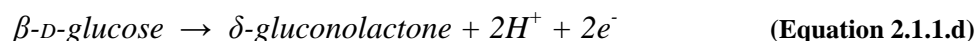
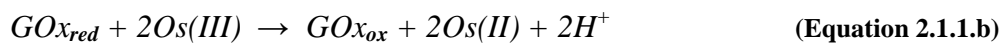


**Figure 2.2.1.** Représentation de la structure de la glucose oxydase (pdb-1gpe) à droite et du site actif à gauche. FAD correspond au cofacteur flavine adénine dinucléotide. HIS516 et HIS559 correspondent aux deux résidus histidines susceptibles d'intervenir dans le mécanisme catalytique de réduction du  $\beta$ -D-glucose.

Dans le cas d'un transfert électronique avec un médiateur redox Os<sup>2+/3+</sup>, le mécanisme réactionnel peut être décomposé en trois étapes successives, relatives aux transferts électroniques  $\beta$ -D-glucose  $\rightarrow$  GOx (*Equation 2.1.1.a*), GOx  $\rightarrow$  polymère redox (*Equation 2.1.1.b*), puis polymère redox  $\rightarrow$  électrode (*Equation 2.1.1.c*). Le bilan réactionnel global à deux électrons est ainsi représenté dans l'équation 2.1.1.d.



<sup>41</sup> V. Leskovac et al., "Glucose oxidase from *Aspergillus niger*: the mechanism of action with molecular oxygen, quinones, and one-electron acceptors," *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 37, no. 4 (Avril 2005): 731-750.



Les mécanismes impliqués dans le transport des électrons entre le site actif de la GOx et les médiateurs redox artificiels restent encore incompris. En dépit d'une cavité menant au site actif relativement large, l'encombrement stérique associé à des médiateurs redox volumineux se présente comme un obstacle majeur à un transfert électronique efficace. Par conséquent, l'hypothèse d'un transport des électrons le long de la structure enzymatique, *via* des liaisons covalentes conjuguées, ou encore par effet tunnel, est fortement envisagée. Des études théoriques et expérimentales prédisent ainsi une propagation électronique du site actif vers la surface de la glucose oxydase sur des distances de l'ordre de 20-25 Å<sup>42,43</sup>. Le transfert direct des électrons entre le site actif de la glucose oxydase réduite et une électrode reste cependant lent et présente généralement un rendement faible.

La suite de cette partie sera donc consacrée à l'étude d'un système anodique constitué conjointement de GOx et d'un médiateur redox polymérique à base d'osmium, GOx@Poly(redox)@Carbone.

### 2.2.2. Mode opératoire

*Il est important de noter que les charges massiques en solution biocatalytique et les densités de courant ont été normalisées par rapport à la surface géométrique des électrodes.*

Les tests électrochimiques ont été effectués conjointement sur des électrodes de carbone commerciales non-poreuses (*carbone vitreux ; PINE*) et sur des monolithes de carbone macroporeux (*cf. Chapitre 4*). Les électrodes non-poreuses, de 5 mm de diamètre, ont été utilisées à la fois comme électrodes de contrôle et comme supports pour les carbones macroporeux. Typiquement, un disque de monolithe de carbone poreux (*40carb*) de 1 mm d'épaisseur et de 5 mm de diamètre est collé (*à l'aide de peinture de carbone conductrice*) à une électrode commerciale, puis séchée à l'air pendant deux semaines. Les électrodes poreuses ont alors été rendues superficiellement hydrophiles par un traitement plasma oxygène (*1 Torr, 15 minutes*) avant modification enzymatique.

<sup>42</sup> M. Alvarez-Icaza et al., "The design of enzyme sensors based on the enzyme structure," *Biosensors and Bioelectronics* 10, no. 8 (1995): 735-742.

<sup>43</sup> V. Shklover et al., "Tris(4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine)osmium(II), amperometric properties and crystal structure," *Inorganica Chimica Acta* 274, no. 1 (Juin 1, 1998): 64-72.

La solution enzymatique est composée de 62,7 % massique de polymère redox osmium ( $PAA-PVI-[Os(4,4'-dichloro-2,2'-bipyridine)_2Cl]^{+/2+}$ )<sup>35</sup>, 31,3 % massique de glucose oxydase purifiée (GOx)<sup>44</sup> extraite d'*Aspergillus niger* et 6 % massique d'agent liant, (poly)éthylène glycol diglycidyléther (PEGDGE 400). Après homogénéisation, le mélange biocatalytique est alors réparti équitablement (50/50) entre l'électrode poreuse et l'électrode commerciale, par simple déposition sur la surface exposée. Les électrodes sont ensuite mises à sécher 2 jours à température ambiante.

Les tests électrochimiques ont été effectués à l'aide d'un bipotentiostat (CH Instruments, Austin, TX, modèle CHI760C) dans une cellule thermostatée à trois électrodes, avec une contre-électrode en fil de platine, une électrode de travail en carbone à disque tournant et une électrode de référence Ag/AgCl. Les expériences ont été réalisées à 37°C (*sauf mention contraire*) et à pH 7,2 dans une solution tampon de phosphate salin, contenant du phosphate de sodium (20 mM) et du NaCl (0,14 mM). Les solutions ont été systématiquement purgées sous un flux d'argon pendant 20 minutes avant les tests électrochimiques.

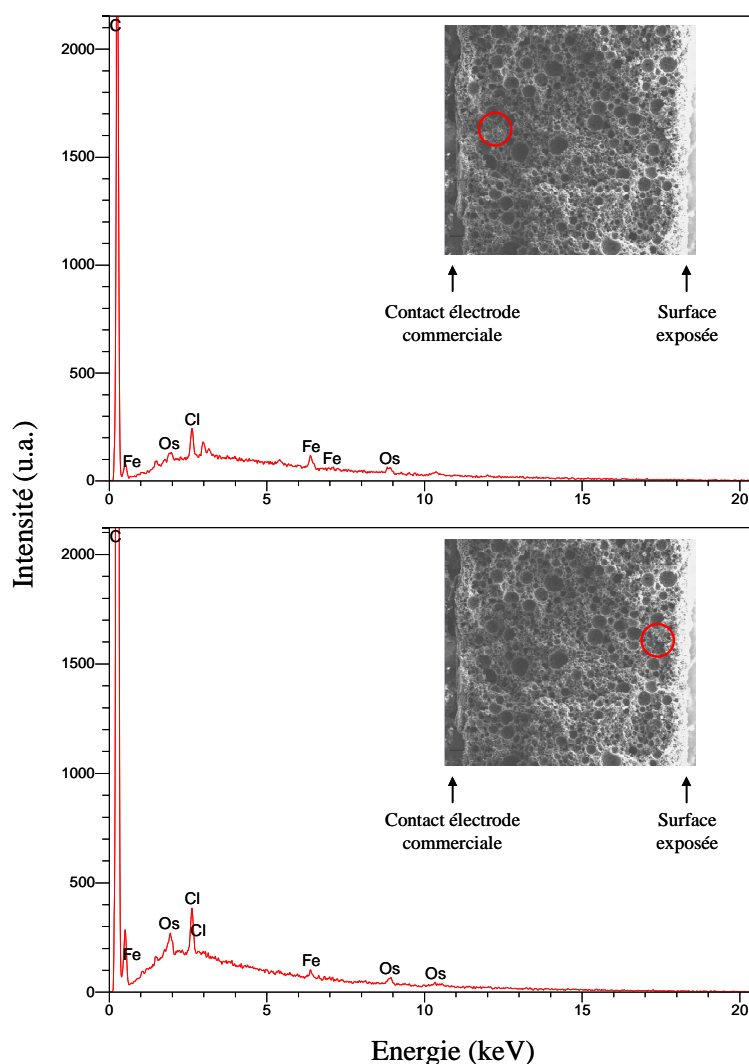
L'ensemble des caractérisations électrochimiques présentées dans cette partie ont été réalisées par Victoria Flexer, post-doctorante au Centre de Recherche Paul Pascal, dans le groupe de Nicolas Mano.

### 2.2.3. Résultats et discussion

La fonctionnalisation des bioélectrodes poreuses ayant été réalisée par simple déposition d'un hydrogel enzymatique sur la surface exposée, il est préalablement nécessaire de valider l'imprégnation en volume du mélange biocatalytique. Des microanalyses X par spectrométrie à sélection d'énergie ont ainsi été réalisées sur la coupe transversale d'une bioanode après fonctionnalisation et séchage (*Figure 2.2.2.*). En considérant les éléments osmium et chlore présents dans le polymère redox, il semblerait que l'hydrogel ait effectivement pénétré en volume la structure macroporeuse. Néanmoins, compte tenu de la charge relativement faible en mélange biocatalytique, le signal de chacun de ces deux éléments reste peu intense. A ce stade, il est important de préciser qu'une forte cohésion électrostatique est assurée à pH physiologique entre la glucose oxydase (*un polyanion à pH neutre*) et le polymère redox (*un polycation*). En considérant une bonne homogénéisation du mélange biocatalytique initial, une imbibition effective de l'hydrogel dans l'épaisseur de l'électrode suggère donc conjointement une pénétration en volume de la GOx au sein du carbone macroporeux.

---

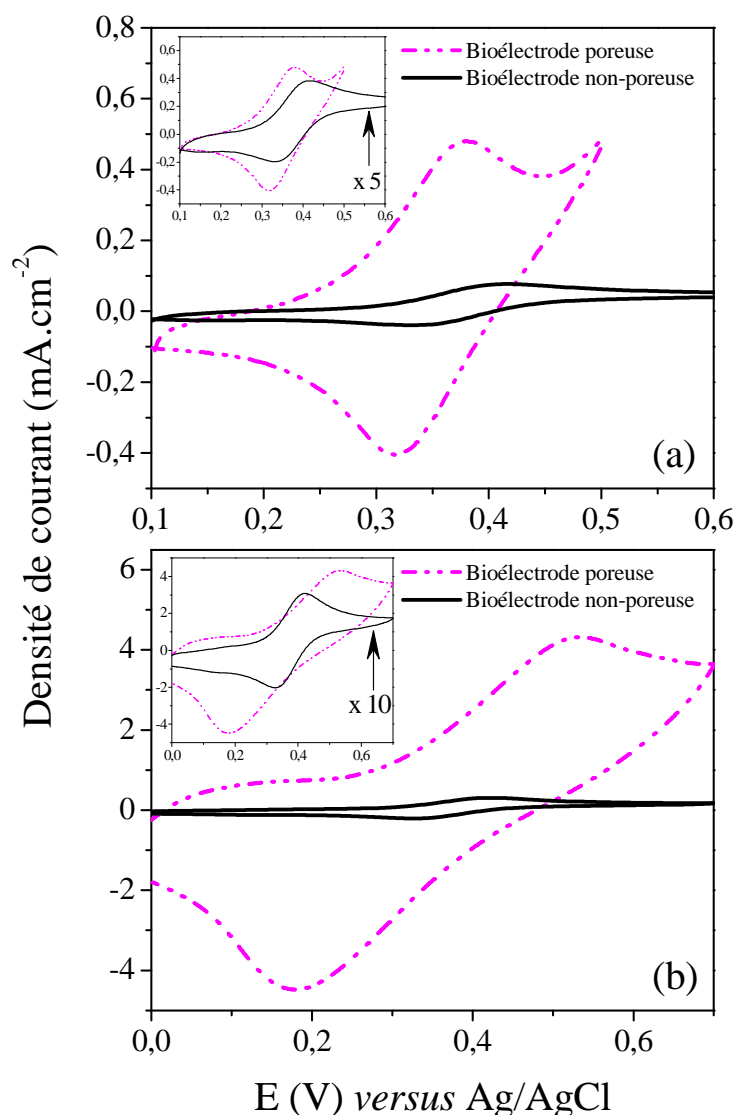
<sup>44</sup> Feng Gao, Olivier Courjean, et Nicolas Mano, "An improved glucose/O<sub>2</sub> membrane-less biofuel cell through glucose oxidase purification," *Biosensors and Bioelectronics* 25, no. 2 (Octobre 15, 2009): 356-361.



**Figure 2.2.2.** Microanalyses X par spectrométrie à sélection d'énergie réalisés sur une bioanode poreuse après déposition du mélange biocatalytique et séchage. Les micrographies ont été obtenues par microscopie électronique à balayage sur la coupe transversale d'une bioanode d'environ 1 mm d'épaisseur. Les cercles rouges donnent une idée sur la position des zones analysées.

Des voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés en l'absence de glucose pour les bioélectrodes poreuses et non-poreuses (*Figure 2.2.3.*), afin d'évaluer la connectivité électronique des centres redox osmium avec la surface des électrodes. Ainsi, l'aire sous les pics (*i.e.*, la charge redox) relevée pour la bioanode poreuse est presque sept fois plus grande que pour l'électrode commerciale plate à une vitesse de balayage en potentiel de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (*Figure 2.2.3. (a)*), et près de quarante fois plus importante à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (*Figure 2.2.3. (b)*). A ce stade, il est essentiel de rappeler que la même quantité de mélange biocatalytique a été déposée ou imbibée dans chacune des électrodes. Un tel résultat suggère donc qu'un plus grand nombre de centres redox sont connectés à l'électrode poreuse, en raison d'une surface

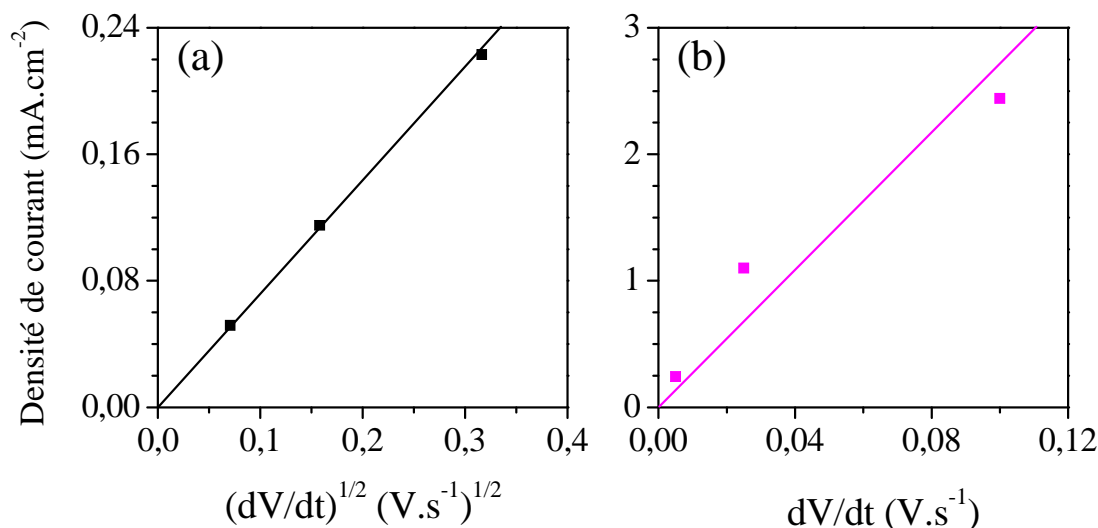
accessible à l'hydrogel plus importante. En d'autres termes, la bioélectrode poreuse présente plus de centres redox actifs.



**Figure 2.2.3.** Voltampérogrammes cycliques obtenus en l'absence de glucose et pour une charge en mélange catalytique de  $2190 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ , à des vitesses de balayage en potentiel de  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (a) et  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (b). Les inserts représentent les mêmes données mais le signal de la bioélectrode non-poreuse a été remis à l'échelle pour comparaison.

Par ailleurs, pendant que l'intensité du pic de courant anodique pour l'électrode commerciale dépend linéairement de la racine carrée de la vitesse de balayage,  $dV/dt$  (Figure 2.2.4. (a)), une régression linéaire directement par rapport à  $dV/dt$  semble plus adaptée pour la bioanode poreuse (Figure 2.2.4. (b)). Ce comportement suggère donc un transport de charge plus rapide à travers la couche mince d'hydrogel adsorbée à la surface des pores de l'électrode macrocellulaire. Au contraire, le comportement électrochimique dévoilé par la couche épaisse d'hydrogel déposée à la surface de l'électrode non-poreuse, semble être basé sur un processus

de diffusion semi-infinie des électrons<sup>45</sup>. La macroporosité associée à une surface spécifique développée permet donc d'optimiser conjointement l'accessibilité aux centres redox et les mécanismes de transport électronique au sein de la couche d'hydrogel. Dans l'optique d'une application comme anode pour biopile « glucose-dioxygène », il est désormais nécessaire de tester l'activité de la glucose oxydase supportée.



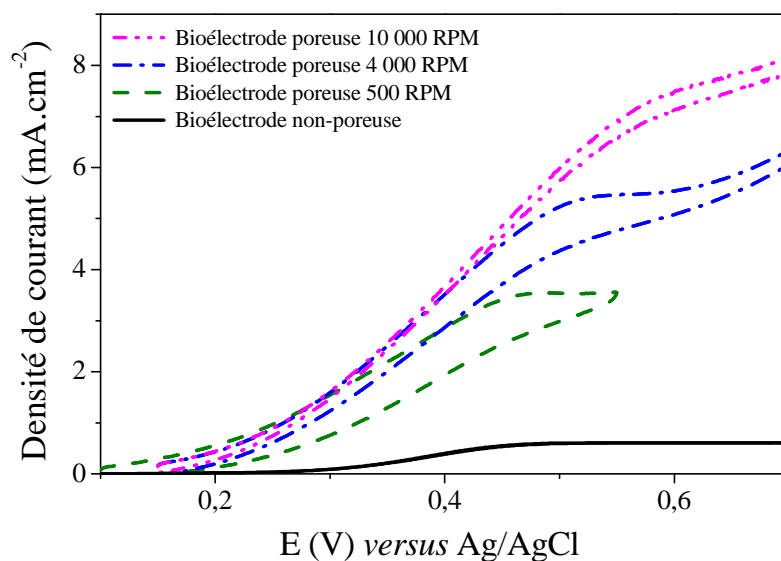
**Figure 2.2.4.** (a) Courant spécifique *versus* racine carrée de la vitesse de balayage en potentiel pour la bioélectrode non-poreuse. (b) Courant spécifique *versus* vitesse de balayage en potentiel pour la bioélectrode poreuse. Les courants spécifiques ont été obtenus en l'absence de glucose et pour une charge catalytique de 2190 µg.cm<sup>-2</sup>. Les droites servent uniquement à guider l'œil.

Le comportement électrocatalytique de la GOx au sein de ces systèmes bioanodiques a ainsi été évalué par voltampérométrie cyclique en présence de β-D-glucose, à différentes vitesses de rotation (*Figure 2.2.5*). La première observation concerne la sensible augmentation du courant catalytique pour l'électrode macrocellulaire, par rapport à son analogue non-poreux. Au-delà des améliorations d'accessibilité et de connectivité des enzymes redox, liées à une couche d'hydrogel plus mince, il semblerait que la structure poreuse des carbones macrocellulaires induise une conformation enzymatique et polymérique plus favorable et plus flexible. En effet, à vitesse de balayage similaire (5 mV.s<sup>-1</sup>), l'électrode poreuse dévoile près de sept fois plus de centres redox actifs que son analogue non-poreux (*Figure 2.2.3. (a)*), tandis que le courant catalytique enregistré en présence de glucose peut être jusqu'à treize fois supérieur (*Figure 2.2.5*). Par conséquent, dans le cas des bioanodes macrocellulaires, une optimisation de la connexion électronique semble être obtenue à tous

<sup>45</sup> Satoshi Koide et Kenji Yokoyama, "Electrochemical characterization of an enzyme electrode based on a ferrocene-containing redox polymer," *Journal of Electroanalytical Chemistry* 468, no. 2 (Juin 25, 1999): 193-201.

les niveaux de la couche mince d'hydrogel adsorbée, à savoir entre l'enzyme et les sites Os, entre les sites Os adjacents, et entre les sites Os et l'électrode.

Par ailleurs, le courant catalytique relevé pour la bioanode poreuse augmente progressivement avec la vitesse de rotation de l'électrode. Ainsi, alors qu'il est environ six fois plus important que l'électrode non-poreuse à 500 RPM (*Rotations Par Minute*), il devient près de treize fois plus intense à 10 000 RPM. Ce comportement, intrinsèquement lié au problème de transport de masse à travers les milieux poreux, sera discuté ultérieurement (*Partie 2.4.*).



**Figure 2.2.5.** Electrooxydation du glucose (100 mM), pour une charge en mélange catalytique de 2190  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ , et à une vitesse de balayage en potentiel de 5  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Une autre caractéristique importante en vue d'une application comme anode pour biopile « glucose-dioxygène » concerne l'influence de la quantité de solution enzymatique incorporée sur le courant catalytique généré. En effet, une étude de N. Mano et al.<sup>46</sup> a montré qu'au-delà d'un certain palier, une augmentation de la charge en mélange biocatalytique, au sein d'une électrode commerciale non-poreuse, ne produit qu'une infime élévation du courant. En revanche, les expériences effectuées dans le cas des bioanodes macrocellulaires montrent que ces électrodes tridimensionnelles permettent de surmonter cette limitation (*Tableau 2.2.1.*). Ainsi, quand la charge en biocatalyseurs est multipliée par six, le courant catalytique s'élève de plus de 300 % pour une bioanode macrocellulaire, tandis qu'il augmente seulement de 50 % pour une électrode non-poreuse. Par conséquent, à une vitesse de rotation de 10 000

<sup>46</sup> Nicolas Mano, Fei Mao, et Adam Heller, "On the parameters affecting the characteristics of the "wired" glucose oxidase anode," *Journal of Electroanalytical Chemistry* 574, no. 2 (Janvier 1, 2005): 347-357.



RPM, le courant catalytique de l'électrode poreuse surpasse son analogue non-poreux d'un facteur six pour une charge de  $340 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ , et d'un facteur treize pour une quantité de  $2190 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Tableau 2.2.1.). Eu égard à ces résultats, il est fort probable qu'une nouvelle augmentation de la charge en mélange biocatalytique engendre une élévation supplémentaire du courant. Il serait ainsi pertinent d'effectuer des expériences complémentaires afin d'étudier plus précisément l'influence de la charge sur le courant catalytique. En outre, ces bioanodes macrocellulaires ont permis d'atteindre des densités de courant supérieures à celles reportées jusqu'ici dans la littérature pour des électrodes de carbone poreux<sup>47,48</sup>.

Charge totale en solution enzymatique ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Courant catalytique ( $\text{I} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )			$\text{I}_{\text{EP}}/\text{I}_{\text{ENP}}$	
	$\text{I}_{\text{ENP}}$ 500 RPM	$\text{I}_{\text{EP}}$ 500 RPM	$\text{I}_{\text{EP}}$ 10000 RPM	500 RPM	10000 RPM
340	0,390	1,58	2,39	4,0	6,1
2190	0,583	3,62	7,49	6,0	12,8

**Tableau 2.2.1.** Courants catalytiques (I) relevés pour les bioélectrodes commerciales non-poreuses (ENP) et poreuses (EP) pour différentes charges en solution enzymatique et différentes vitesses de rotation.  $\text{I}_{\text{EP}}$  et  $\text{I}_{\text{ENP}}$  correspondent respectivement aux courants catalytiques pour les électrodes poreuses et non-poreuses.

#### 2.2.4. Conclusion intermédiaire

L'imbibition de carbones poreux par une solution enzymatique de glucose oxydase avec médiateur redox a donc permis l'obtention de bioanodes macrocellulaires. La structure poreuse semble avoir considérablement optimisé l'accessibilité aux centres redox et la connectivité électronique au sein de l'hydrogel supporté. Une augmentation du courant catalytique d'un facteur treize a ainsi été obtenue à une vitesse de rotation de 10 000 RPM.

La suite de cette partie sera consacrée à l'élaboration et la caractérisation du comportement électrochimique de biocathodes macrocellulaires sans médiateur.

### 2.3. Biocathode sans médiateur : BOD@Carbone

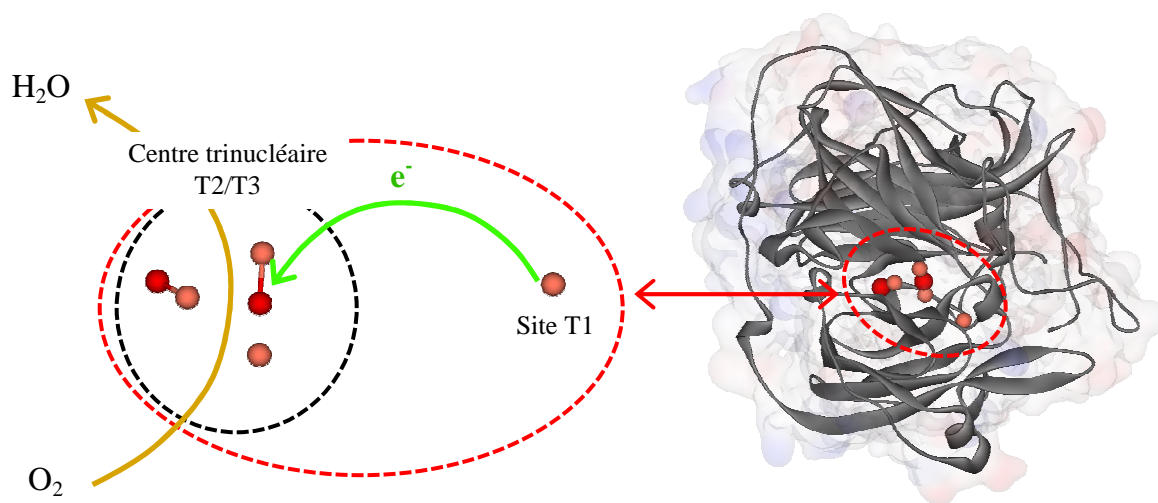
#### 2.3.1. Electroréduction du dioxygène par la BOD : mécanisme catalytique

La bilirubine oxydase (BOD) extraite de *Trachyderma tsunodae* est une oxydase monomérique, dite « bleue », de masse moléculaire de l'ordre de 60 kDa. Les données

<sup>47</sup> Ming Zhou et al., "The characteristics of highly ordered mesoporous carbons as electrode material for electrochemical sensing as compared with carbon nanotubes," *Electrochemistry Communications* 10, no. 6 (Juin 2008): 859-863.

<sup>48</sup> Seiya Tsujimura et al., "Electrochemical reaction of fructose dehydrogenase on carbon cryogel electrodes with controlled pore sizes," *Electrochemistry Communications* 12, no. 3 (Mars 2010): 446-449.

cristallographiques de la BOD *Trachyderma tsunodae* n'ont pas encore été reportées, mais sa structure peut être assimilée aux laccases, telle que la CotA<sup>49</sup>, ou plus récemment à la BOD *Myrothecium verrucaria*<sup>50</sup>. La bilirubine oxydase présente ainsi quatre ions cuivre au sein du site actif, pouvant être divisés en trois classes : type 1 (T1) ou cuivre « bleu », type 2 (T2) ou cuivre normal, et type 3 (T3) ou centre cuivre binucléaire (Figure 2.3.1.). Les sites T2 et T3 forment un site de cuivre trinucléaire, nommé généralement « cluster T2/T3 ». A l'instar des oxydases « bleues », la distance entre le site T1 et le cluster T2/T3 est de l'ordre de 12-14 Å<sup>51</sup>, permettant dès lors une connexion électronique par transfert intraprotéique<sup>32</sup> (Figure 2.3.1.).



**Figure 2.3.1.** Représentation de la structure de la protéine CotA (pdb-1gsk) à droite et du site actif à gauche. La structure cristallographique de la bilirubine oxydase n'ayant, à ce jour, pas encore été résolue, la CotA correspond à l'enzyme structurellement la plus proche. Les sphères de coordination des ions cuivre ne sont pas représentées. La flèche verte représente le transfert électronique intraprotéique entre le site T1 et le « cluster T2/T3 ».

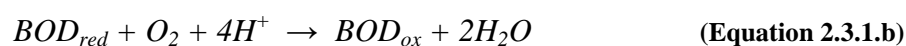
A la manière de la GOx, et plus généralement, des enzymes redox, le mécanisme catalytique peut être divisé en deux demi-réactions. Ainsi, le substrat est dans un premier temps oxydé à proximité du site T1, puis les électrons sont transférés vers le « cluster T2/T3 », où l'oxygène moléculaire est alors réduit en eau. Même si le mécanisme électrocatalytique n'est pas encore totalement compris, différents schémas plausibles ont été

<sup>49</sup> Francisco J. Enguita et al., "Crystal Structure of a Bacterial Endospore Coat Component," *Journal of Biological Chemistry* 278, no. 21 (Mai 23, 2003): 19416 -19425.

<sup>50</sup> Kimihiko Mizutani et al., "X-ray analysis of bilirubin oxidase from *Myrothecium verrucaria* at 2.3 Å resolution using a twinned crystal," *Acta Crystallographica Section F Structural Biology and Crystallization Communications* 66, no. 7 (6, 2010): 765-770.

<sup>51</sup> Klaus Piontek, Matteo Antorini, et Thomas Choinowski, "Crystal Structure of a Laccase from the Fungus *Trametes versicolor* at 1.90-Å Resolution Containing a Full Complement of Coppers," *Journal of Biological Chemistry* 277, no. 40 (Octobre 4, 2002): 37663 -37669.

proposés dans la littérature<sup>52,53,54</sup>. Le substrat réducteur naturel (*la bilirubine, oxydée en biliverdine*) peut-être substitué par un donneur à un électron, tel qu'un complexe d'osmium (II), ou directement par une électrode en configuration *TED*<sup>55</sup>. En effet, le site T1 est relativement proche de la surface de l'enzyme, environ 6-7 Å<sup>51</sup>, permettant ainsi d'envisager un transfert électronique efficace par effet tunnel, directement entre une électrode et le site actif. Le mécanisme réactionnel en configuration *TED* peut alors être décomposé en deux étapes successives, relatives aux transferts électroniques électrode→BOD (*Equation 2.3.1.a*), et BOD→O<sub>2</sub> (*Equation 2.3.1.b*). Le bilan réactionnel global à quatre électrons est ainsi représenté dans l'équation 2.3.1.c.



L'étude d'un système cathodique sans médiateur à base de bilirubine oxydase, BOD@carbone, fera l'objet de la suite de cette partie.

### 2.3.2. Mode opératoire

*Il est important de noter que les charges massiques en solution biocatalytique et les densités de courant ont été normalisées par rapport à la surface géométrique des électrodes.*

Les tests électrochimiques ont été effectués conjointement sur des électrodes de carbone commerciales non-poreuses (*carbone vitreux ; PINE*) et sur des monolithes de carbone macroporeux (*cf. Chapitre 4*). *Le protocole de préparation des électrodes est similaire à celui décrit dans la Partie 2.2.1.*

Les bioélectrodes non-poreuses sans médiateur ont été préparées par déposition de 5 µL d'une solution de BOD purifiée à 20 mg.mL<sup>-1</sup>. Les bioélectrodes ont ensuite été séchées pendant 2 heures à 4°C. Les bioélectrodes poreuses sans médiateur ont été élaborées par immersion d'un carbone macroporeux 40carb (*cf. Chapitre 4*) dans une solution de BOD

<sup>52</sup> Edward I. Solomon et al., "Electronic Structures of Metal Sites in Proteins and Models: Contributions to Function in Blue Copper Proteins," *Chemical Reviews* 104, no. 2 (Février 1, 2004): 419-458.

<sup>53</sup> Sergey Shleev et al., "Direct electron transfer between copper-containing proteins and electrodes," *Biosensors and Bioelectronics* 20, no. 12 (Juin 15, 2005): 2517-2554.

<sup>54</sup> Takeshi Sakurai et Kunishige Kataoka, "Basic and applied features of multicopper oxidases, CueO, bilirubin oxidase, and laccase," *The Chemical Record* 7, no. 4 (2007): 220-229.

<sup>55</sup> Sergey Shleev et al., "Direct heterogeneous electron transfer reactions of bilirubin oxidase at a spectrographic graphite electrode," *Electrochemistry Communications* 6, no. 9 (Septembre 2004): 934-939.

purifiée à  $1,7 \text{ mg.mL}^{-1}$ , pendant une heure et demie à  $4^\circ\text{C}$ . Les bioélectrodes ont été testées juste après préparation.

Des électrodes avec médiateurs ont également été élaborées afin de valider l'efficacité du transfert électronique direct. Dans ce cas, la solution enzymatique est composée de 77,5 % massique de polymère redox osmium ( $\text{PAA-PVI-[Os(4,4'-dichloro-2,2'-bipyridine)}_2\text{Cl]}^{+/2+}$ )<sup>35</sup>, 15,0 % de bilirubine oxydase purifiée (BOD) extraite de *Trachyderma tsunodae* et 7,5 % d'agent liant, (poly)éthylène glycol diglycidyléther (PEGDGE 400). Le mélange biocatalytique est alors déposé sur la surface exposée de l'électrode poreuse, qui est ensuite mise à sécher 3 jours à température ambiante. La charge en mélange biocatalytique est alors de  $340 \mu\text{g.cm}^{-2}$ .

*Les tests électrochimiques ont été effectués selon un protocole similaire à celui décrit dans la Partie 2.2.1.* Les solutions ont été systématiquement purgées sous un flux d'argon ou d'oxygène pendant 30 minutes avant les tests électrochimiques. Un léger flux a ensuite été maintenu au cours de chaque expérience. Sauf mention contraire, les voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés à une vitesse de balayage en potentiel de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  et une vitesse de rotation de 1000 RPM.

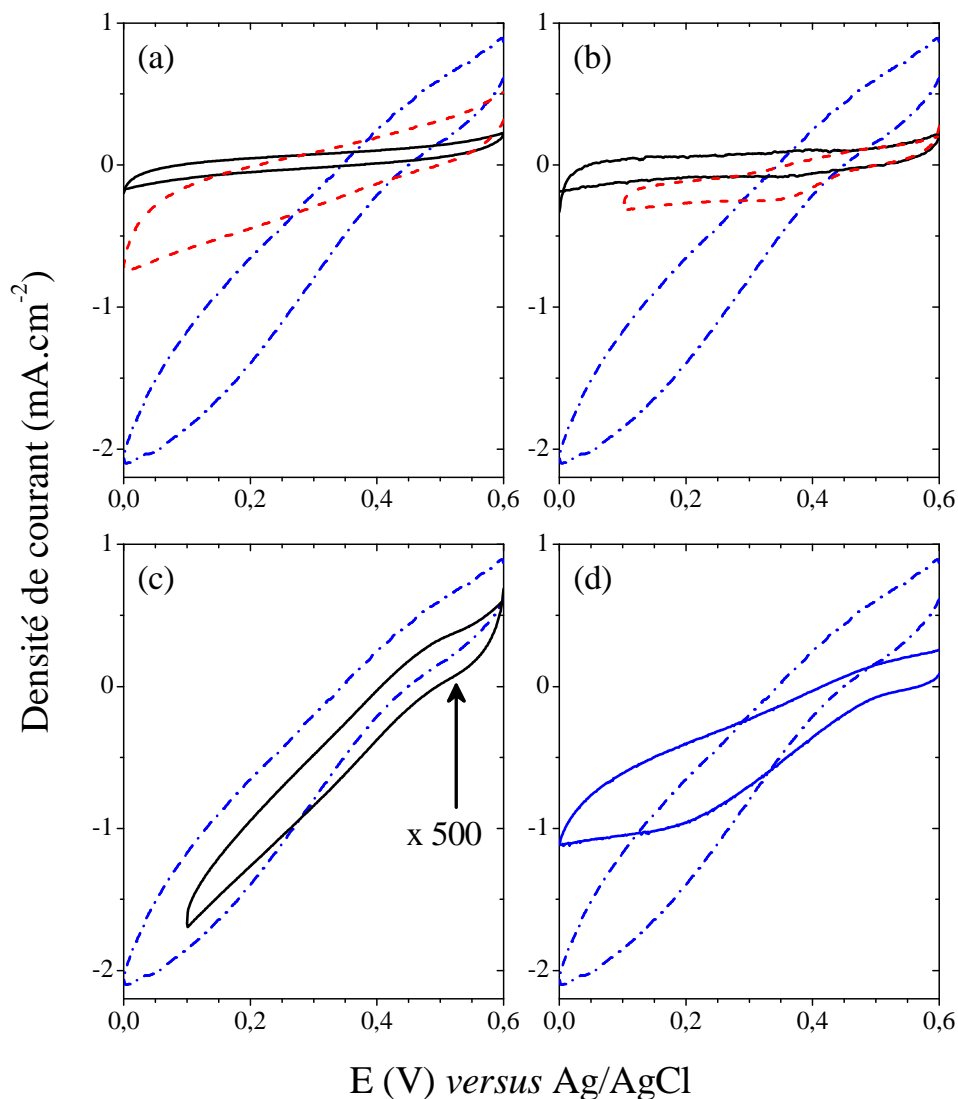
L'ensemble des caractérisations électrochimiques présentées dans cette partie ont été réalisées par Victoria Flexer, au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) à Pessac. La purification de la BOD a été effectuée par Olivier Courjean (CRPP).

### 2.3.3. Résultats et discussion

L'encapsulation des enzymes redox sans médiateur au sein des carbones macrocellulaires a été effectuée par simple immersion dans une solution de bilirubine oxydase purifiée (*cf. Partie 2.3.2.*). Afin de valider l'imprégnation en volume de la BOD, des microanalyses X par spectrométrie à sélection d'énergie (*non-montrées ici*) ont ainsi été réalisées sur la coupe transversale d'une biocathode après fonctionnalisation, séchage et tests électrochimiques. Néanmoins, la présence d'hétéroatomes et de centres de cuivre de la BOD n'a pu être révélée, et ce, même à la surface des électrodes. Cependant, eu égard aux analyses effectuées dans le cas des bioanodes (*Partie 2.2.3.*), révélant une imprégnation effective en volume du mélange GOx-polymère redox, et en considérant le fait que la BOD est moins volumineuse que la GOx, il est raisonnable de penser que la bilirubine oxydase est capable de pénétrer dans toute l'épaisseur du carbone macrocellulaire. Ainsi, compte tenu de la limite de détection de la

technique de microanalyse X (1000 ppm), il semblerait que les biocathodes poreuses soient peu chargées en biocatalyseurs.

Dans un premier temps, afin de contrôler l'activité de l'enzyme encapsulée et l'efficacité du transfert électronique direct, des voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés pour des bioélectrodes poreuses avec et sans BOD (Figure 2.3.2. (a)).



**Figure 2.3.2.** Voltampérogrammes cycliques enregistrés à une vitesse de rotation de 1000 RPM, une vitesse de balayage en potentiel de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$  et à  $37^\circ\text{C}$  (sauf indication contraire). Pour chacun des graphiques, la courbe pointillée (tiret-point) bleue a été obtenue avec une bioélectrode BOD@carbone poreux, sans médiateur et sous  $\text{O}_2$ . (a) Courbe pleine noire : carbone poreux sans BOD, sans médiateur et sous  $\text{O}_2$ ; courbe pointillée (tiret) rouge : BOD@carbone poreux, sans médiateur et sous Ar. (b) Courbe pleine noire : BOD@carbone poreux, avec médiateur et sous Ar ; courbe pointillée (tiret) rouge : BOD@carbone poreux, avec médiateur et sous  $\text{O}_2$ . (c) Courbe pleine noire : BOD@carbone non-poreux, sans médiateur et sous  $\text{O}_2$  (données multipliées par 500 pour une meilleure comparaison). (d) Courbe pleine bleue : BOD@carbone poreux, sans médiateur, à  $25^\circ\text{C}$  et sous  $\text{O}_2$ .

La courbe bleue en pointillés représente le voltampérogramme obtenu sous dioxygène pour une biocathode poreuse en configuration *TED*. Une « vague » électrocatalytique, relative à la réduction enzymatique du dioxygène, est ainsi observée à partir de 0,45 V, soit à un potentiel légèrement plus positif que les valeurs reportées dans la littérature pour le site T1 de la BOD extraite de *Trachyderma tsunodae*<sup>56,57</sup>. L'expérience « témoin », effectuée sur une électrode macrocellulaire non-modifiée (*Figure 2.3.2. (a) ; courbe pleine noire*), montre clairement que le carbone poreux seul ne catalyse pas la réduction du dioxygène dans la gamme de potentiels considérée. La « vague » électrocatalytique observée pour l'échantillon BOD@carbone est donc due uniquement à la bilirubine oxydase encapsulée. L'allure de la courbe, pour laquelle le courant est presque linéairement dépendant du potentiel, est en accord avec les travaux antérieurs reportés dans la littérature pour des systèmes d'électrocatalyse enzymatique sans médiateur<sup>58</sup>. L'absence de plateau, dans la gamme de potentiels étudiée, est certainement due à une orientation aléatoire des enzymes non-spécifiquement adsorbées, et ainsi à une large distribution des constantes de vitesse de transfert électronique direct. Par conséquent, dans le cas des BODs défavorablement positionnées à la surface des macropores (*i.e., distance importante entre le site T1 et la surface de l'électrode*), une plus grande surtension d'activation, liée à un transfert électronique plus lent, est nécessaire<sup>58,59</sup>.

La courbe pointillée rouge (*Figure 2.3.2. (a)*) correspond au voltampérogramme enregistré pour la même biocathode poreuse en configuration *TED*, mais sous argon. Un courant catalytique résiduel révèle notamment la présence de traces de dioxygène piégées au sein de la matrice poreuse. En outre, le voltampérogramme de la biocathode sous argon dévoile un courant capacitif plus important que le carbone poreux sans BOD, révélant ainsi une modification des propriétés de double couche électrochimique après adsorption de l'enzyme.

Des biocathodes avec médiateurs ont également été testées sous argon et sous dioxygène (*Figure 2.3.2. (b)*). La surtension d'activation pour la réduction du dioxygène est sensiblement similaire avec et sans médiateur (*Figure 2.3.2. (b)*). Cet aspect est directement relié au fait que le polymère utilisé présente un potentiel redox très proche de celui de la BOD

---

<sup>56</sup> Andreas Christenson et al., "Redox potentials of the blue copper sites of bilirubin oxidases," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* 1757, no. 12 (Décembre 2006): 1634-1641.

<sup>57</sup> Pablo Ramírez et al., "Direct electron transfer from graphite and functionalized gold electrodes to T1 and T2/T3 copper centers of bilirubin oxidase," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* 1777, no. 10 (Octobre 2008): 1364-1369.

<sup>58</sup> S. Tsujimura, Y. Kamitaka, et K. Kano, "Diffusion-Controlled Oxygen Reduction on Multi-Copper Oxidase-Adsorbed Carbon Aerogel Electrodes without Mediator," *Fuel Cells* 7, no. 6 (2007): 463-469.

<sup>59</sup> Christophe Léger et Patrick Bertrand, "Direct Electrochemistry of Redox Enzymes as a Tool for Mechanistic Studies," *Chemical Reviews* 108, no. 7 (Juillet 1, 2008): 2379-2438.

extraite de *Trachyderma tsunodae*<sup>60</sup>. Par ailleurs, la présence de traces de dioxygène, difficilement extractibles de la matrice poreuse, est confirmée par le voltampérogramme enregistré sous argon (*Figure 2.3.2. (b) ; courbe pleine noire*), révélant un courant catalytique résiduel. En outre, le voltampérogramme enregistré sous dioxygène (*Figure 2.3.2. (b) ; courbe pointillée rouge*) dévoile un courant catalytique moins intense que son analogue sans médiateur, et l'allure de la courbe est sensiblement différente. En effet, un plateau est atteint dans la gamme de potentiels étudiée, suggérant ainsi un mécanisme de transfert électronique homogène d'une enzyme à l'autre. La gaine de polymère encapsulant les BODs permet donc une répartition homogène des centres redox osmium autour des enzymes, uniformisant ainsi statistiquement la distance entre les sites T1 et les complexes Os (II). Néanmoins, différents facteurs permettent d'expliquer une intensité du courant catalytique amoindrie en configuration *TEM*. D'une part, les biocathodes sans médiateur ont été utilisées juste après imbibition, tandis que trois jours à température ambiante sont nécessaires pour permettre le séchage de l'hydrogel encapsulé (*cf. Partie 2.3.2.*). Une inactivation enzymatique est ainsi fortement envisageable dans le cas d'une enzyme labile, telle que la bilirubine oxydase. D'autre part, une optimisation du transfert électronique à l'interface avec l'enzyme est certainement initiée par le matériau carboné macrocellulaire.

A l'instar de la bioanode macrocellulaire présentée précédemment (*Partie 2.2.*), le courant catalytique généré par la biocathode poreuse est nettement supérieur à celui produit par son équivalent non-poreux (*Figure 2.3.2. (c)*). En effet, une augmentation de la charge en enzymes conjointement à une optimisation du transfert électronique, liée à une plus grande proportion de BODs directement au contact de l'électrode, permettent d'atteindre une densité de courant près de 500 fois plus importante dans le cas de la biocathode macrocellulaire. Cependant, l'allure des voltampérogrammes cycliques, pour lesquels le courant catalytique est presque linéairement dépendant du potentiel, est similaire pour les deux électrodes sans médiateur, poreuse et non-poreuse. Un mécanisme de transfert électronique identique, caractéristique d'une orientation aléatoire non-spécifique des enzymes adsorbées, est ainsi relevé pour ces deux électrodes carbonées.

Outre les effets liés directement à la composition et la structure du système (*i.e., macroporosité, médiateurs*), l'allure et l'amplitude des voltampérogrammes cycliques des bioélectrodes dépend également intrinsèquement des conditions de fonctionnement. Ainsi,

---

<sup>60</sup> Nicolas Mano et al., "Oxygen Is Electroreduced to Water on a "Wired" Enzyme Electrode at a Lesser Overpotential than on Platinum," *Journal of the American Chemical Society* 125, no. 50 (Décembre 1, 2003): 15290-15291.

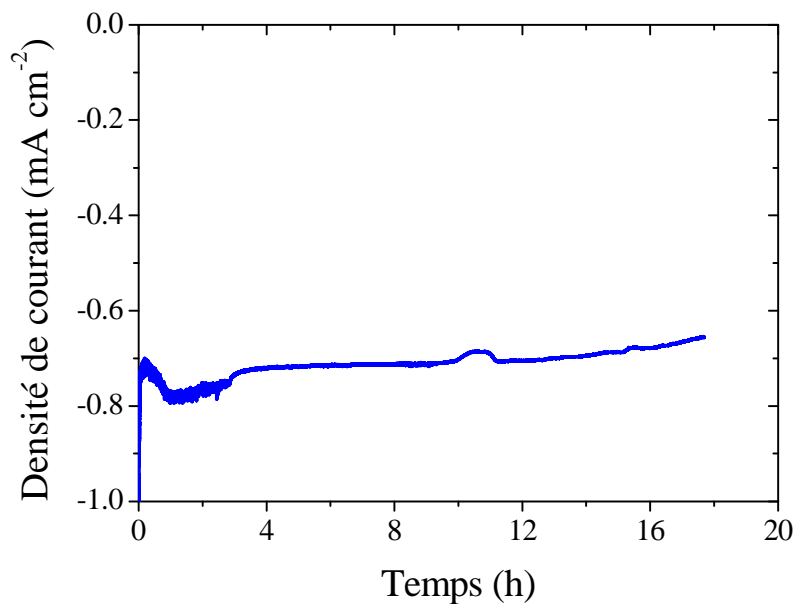
tandis qu'à 37°C le courant catalytique dépend presque linéairement de la tension, les mesures de voltampérométrie effectuées à 25°C dévoilent des courbes dont l'allure est sigmoïdale et où un plateau semble être progressivement atteint (*Figure 2.3.2. (d)*). C. Léger et al.<sup>61</sup> ont attribué ce comportement à une augmentation du désordre de l'orientation des enzymes vis-à-vis de la surface de l'électrode, engendrée par une augmentation de la température (*on peut parler ici de phénomène entropique*). Ainsi, une distribution statistique plus large des « distances tunnel », entre le site T1 de la BOD et l'électrode, renforce la probabilité de dispersion des constantes de vitesse de transfert électronique. Par conséquent, la compétition entre l'activité enzymatique (*plus élevée à 37°C*) et le transfert électronique à l'interface avec l'électrode conduit à une augmentation de la pente résiduelle du courant catalytique aux bas potentiels (*proche de 0 V*).

Au-delà d'une augmentation de l'amplitude des voltampérogrammes cycliques, l'élaboration d'électrodes tridimensionnelles macroporeuses permet d'atteindre une stabilité du courant catalytique remarquable. Ainsi, tandis que le courant catalytique d'une biocathode non-poreuse sans médiateur est perdu au bout d'une heure (*à une vitesse de rotation de 1000 RPM ; non-montré ici*), une cathode macrocellulaire en configuration *TED* dévoile un signal relativement stable pendant 18 heures à 25°C (*Figure 2.3.3.*). Néanmoins, le courant catalytique est sensiblement plus stable à 25°C qu'à 37°C. En effet, pour un même intervalle de temps (*18 heures*), 15 % du courant catalytique initial est perdu à 37°C (*non-montré ici*), contre seulement 6 % à 25°C ( $0,7(\pm 0,04) \text{ mA.cm}^{-2}$ ). En outre, des tests préliminaires de stabilité du signal sur plusieurs jours révèlent un comportement prometteur, avec une perte quotidienne inférieure à 20 %. Cependant, le matériel à disposition ne nous permettant pas une mesure en continu sur plus de 18 heures, et compte tenu des pertes de courant intrinsèques aux interruptions expérimentales, une étude plus rigoureuse nécessiterait une optimisation du montage.

---

<sup>61</sup> Christophe Léger et al., "Effect of a Dispersion of Interfacial Electron Transfer Rates on Steady State Catalytic Electron Transport in [NiFe]-hydrogenase and Other Enzymes," *The Journal of Physical Chemistry B* 106, no. 50 (Décembre 1, 2002): 13058-13063.

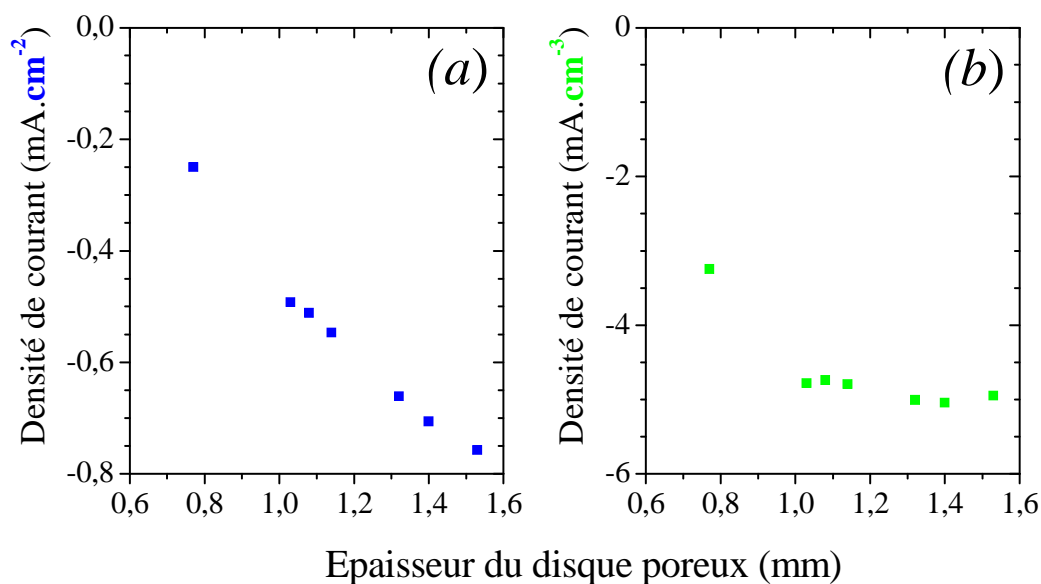




**Figure 2.3.3.** Mesure en continu de la densité de courant relevée à un potentiel de 0 V en fonction du temps, à une vitesse de rotation de 1000 RPM et à 25°C, pour une bioélectrode BOD@carbone poreux, sans médiateur.

L'utilisation de carbones poreux constitue donc une réelle avancée en termes de stabilité du signal catalytique, de charge enzymatique et donc de courant de sortie généré par la bioélectrode. En outre, pour une surface géométrique identique (*disques de 5 mm de diamètre*), la densité de courant (*toujours normalisée par rapport à l'aire projetée*) augmente linéairement avec l'épaisseur du disque de carbone poreux (*Figure 2.3.4. (a)*). Une augmentation du volume de l'électrode tridimensionnelle génère donc conjointement une élévation de la surface spécifique accessible et de la charge en enzymes actives. Le courant de sortie, exprimé par la densité de courant normalisée par l'aire projetée de l'électrode, est ainsi indubitablement amplifié. Néanmoins, même si la normalisation du courant catalytique par la surface géométrique permet une comparaison avec les électrodes commerciales non-poreuses, elle ne permet pas une quantification rationnelle des performances électrocatalytiques intrinsèques au système. En effet, outre le courant de sortie effectif, il est primordial d'évaluer les performances d'une biopile ou d'une bioélectrode d'un point de vue ingénierie, soit en termes de densités de courant massique ou volumique. Or, la densité de courant volumique calculée ne varie que très légèrement en fonction de l'épaisseur de l'électrode macrocellulaire ( $4,89(\pm 0,13) \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; *Figure 2.3.4. (b)*). Une normalisation par rapport au volume des électrodes tridimensionnelles permet donc une comparaison univoque des performances. Seule l'électrode la plus mince dévoile une densité de courant volumique 30 % plus faible, probablement induite par un « relargage » plus aisé des enzymes adsorbées. Ainsi, ces résultats suggèrent une imprégnation enzymatique homogène au sein des carbones poreux,

traduite conjointement par une charge par unité de volume et une adsorption à l'interface sensiblement équivalentes d'une électrode à l'autre.



**Figure 2.3.4.** Dépendance de la densité de courant spécifique (normalisée par la surface géométrique) (a) et volumique (normalisée par le volume de l'électrode macrocellulaire) (b) en fonction de l'épaisseur du disque de carbone macroporeux. Les densités de courant ont été relevées à un potentiel de 0 V et à une vitesse de rotation de 1000 RPM. Les disques ont un diamètre constant de 5 mm.

Néanmoins, une électrode générant une densité de courant volumique élevée ne présente pas nécessairement un transfert électronique à l'interface enzyme-électrode intrinsèquement efficace. En effet, au-delà du bénéfice indéniable généré par une porosité et donc une surface spécifique active élevées, il est nécessaire d'évaluer l'efficacité du transfert direct d'électrons. Dans cette optique, la densité de courant a également été normalisée par la surface spécifique des électrodes poreuses. Seuls les pores supérieurs à 10 nm de diamètre, potentiellement accessibles par la bilirubine oxydase<sup>50</sup>, ont ainsi été considérés, soit une surface spécifique de l'ordre de 3,4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (déterminée par porosimétrie à intrusion de mercure pour l'échantillon 40carb). Afin de s'affranchir des limitations de diffusion du substrat, plus marquées dans le cas des électrodes macrocellulaires (cf. Partie 2.4.), il est préférable d'établir une comparaison à une vitesse de rotation élevée (i.e., à 7500 RPM pour la biocathode macroporeuse). Il apparaît ainsi clairement que les valeurs de densités de courant normalisées sont sensiblement équivalentes (Tableau 2.3.1.), suggérant ainsi un mécanisme de transfert électronique à l'interface enzyme-électrode comparable.

Vitesse de rotation	Courant catalytique normalisé par la surface spécifique accessible (I / $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )		
	1000 RPM	5000 RPM	7500 RPM
Electrode non-poreuse	2	-	-
Electrode poreuse	0,8	1,4	1,6

**Tableau 2.3.1.** Courant catalytique relevé à un potentiel de 0 V normalisé par la surface spécifique accessible des électrodes poreuse (épaisseur 1,53 mm ; diamètre 5 mm) et non-poreuse, en fonction de la vitesse de rotation. RPM pour Rotations Par Minute.

Néanmoins, il convient de considérer ces résultats avec précautions, compte tenu de l'incertitude latente quant à la répartition d'une monocouche homogène de BODs à la surface des électrodes. En effet, un « relargage » des enzymes, exacerbé à une vitesse de rotation élevée, est fortement envisageable dans le cas des électrodes non-poreuses. Par ailleurs, il est raisonnable de penser que l'accès à l'intégralité de la surface spécifique des carbonés macrocellulaires est limité par la tortuosité de la porosité.

#### 2.3.4. Conclusion intermédiaire

L'élaboration de cathodes macrocellulaires constitue donc une réelle avancée en vue d'une application au sein de biopiles « glucose-dioxygène ». En effet, des densités de courant volumiques remarquables et une stabilité exacerbée permettent d'envisager une miniaturisation aisée. En outre, le transfert électronique direct à l'interface enzyme-électrode est effectif et des densités de courant plus importantes sont obtenues sans médiateur redox.

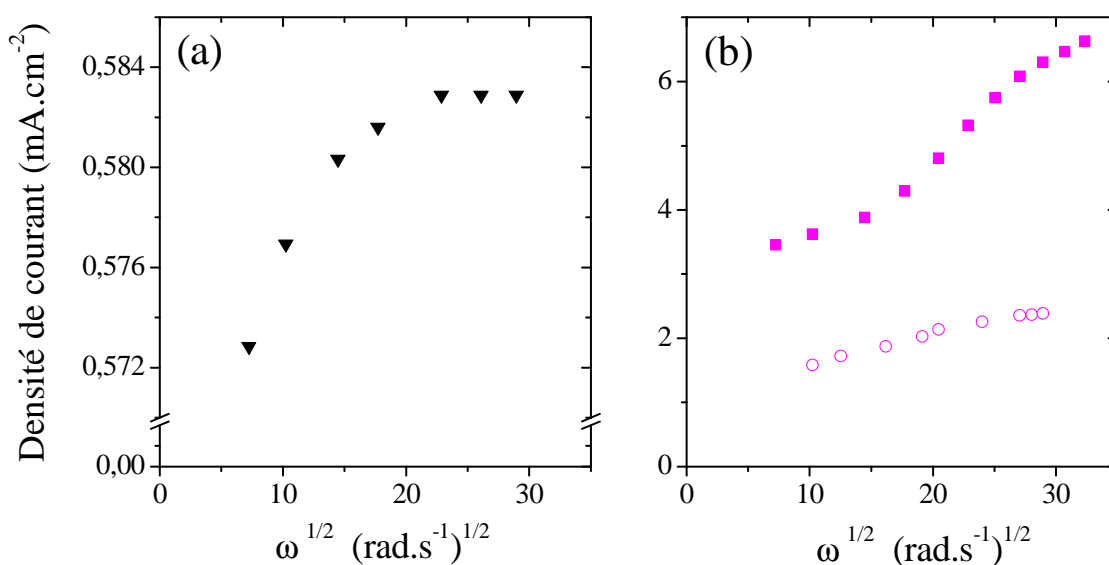
Néanmoins, à l'instar des bioanodes présentées précédemment (*Partie 2.2.3.*), des limitations de diffusion du substrat, directement liées à la question du transport de masse au sein des milieux poreux, persistent. Cette problématique, qui se pose conjointement à l'anode et à la cathode, fera l'objet de la prochaine partie.

#### 2.4. Transport de masse au sein des bioélectrodes poreuses

L'élaboration de bioélectrodes tridimensionnelles génère naturellement une augmentation de la charge enzymatique, liée directement à un accroissement de la surface et du volume actifs. Ainsi, en considérant les mécanismes de transport de masse au sein des milieux poreux (*cf. Chapitre 1*), l'accessibilité à l'intégralité des biocatalyseurs des carbonés macrocellulaires s'avère plus délicate que pour une électrode non-poreuse.

En effet, la densité de courant catalytique pour une électrode non-poreuse ne dépend presque pas de la vitesse angulaire,  $\omega$ . Dans le cas d'une bioanode non-poreuse avec médiateur, une variation de l'ordre de 2 % est ainsi enregistrée (*Figure 2.4.1. (a)*). Le facteur

limitant correspond alors à la cinétique de transfert électronique entre l'enzyme et le polymère redox. Au contraire, le courant catalytique pour une bioanode macrocellulaire dépend étroitement de la vitesse de rotation de l'électrode. En effet, la variation de la densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire dévoile une allure sigmoïdale (Figure 2.4.1. (b)). Cette observation est en accord avec les travaux de R. T. Bonnecaze et al., sur l'electrooxydation direct de l'iodure de potassium au sein d'une électrode poreuse<sup>62</sup>.



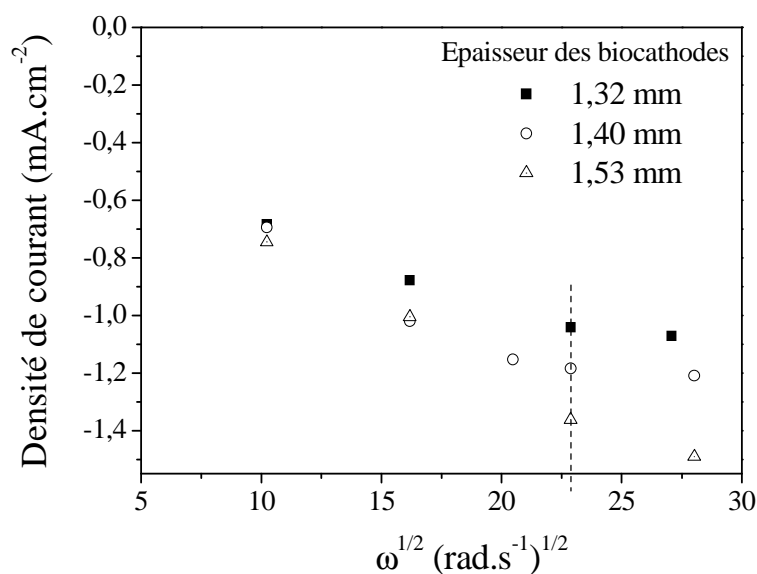
**Figure 2.4.1.** Variation du courant catalytique en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de l'électrode avec médiateurs redox pour une bioanode commerciale non-poreuse avec une charge en mélange catalytique de 2190 µg.cm<sup>-2</sup> (a) et une bioanode macrocellulaire (b). Les carrés pleins violets représentent l'anode poreuse avec une charge en mélange catalytique de 2190 µg.cm<sup>-2</sup>, tandis que les cercles vides violets correspondent à une charge de 340 µg.cm<sup>-2</sup>. La concentration en glucose est de 100 mM et la vitesse de balayage en potentiel de 5 mV.s<sup>-1</sup>. 1 RPM = 2π/60 rad.s<sup>-1</sup>.

Ainsi, après une augmentation linéaire du courant aux vitesses angulaires les plus faibles ( $\omega^{1/2} < 15 \text{ s}^{-1/2}$ ), la pente s'accroît puis semble progressivement atteindre un plateau. Le transport de masse représente donc le facteur limitant, et la limite liée à la cinétique de transfert électronique n'est pas atteinte. Par conséquent, ces résultats suggèrent fortement l'existence d'un gradient de concentration du substrat entre l'extérieur et l'intérieur des macropores du carbone. En effet, une consommation importante du substrat au sein de l'électrode macrocellulaire, conjuguée conjointement à un temps de résidence élevé du fluide porteur et une diffusion lente du substrat, laissent présager une concentration plus faible à l'intérieur des pores. Ainsi, une augmentation de la vitesse de rotation engendre nécessairement une élévation de la cinétique de pénétration du substrat dans l'épaisseur de

<sup>62</sup> Roger T. Bonnecaze et al., "On the Behavior of the Porous Rotating Disk Electrode," *Journal of The Electrochemical Society* 154, no. 2 (Février 0, 2007): F44-F47.

l'électrode poreuse, et ainsi un accroissement du courant catalytique jusqu'à atteindre la limite cinétique de transfert électronique enzyme-médiateur.

Concernant la biocathode poreuse sans médiateur, la densité de courant dépend également étroitement de la vitesse angulaire, supposant une limitation liée au transport de masse. En outre, le courant catalytique atteint à la vitesse de rotation la plus élevée dépend sensiblement de la charge enzymatique et donc de l'épaisseur de l'électrode poreuse (Figure 2.4.2.). Ainsi, pour l'électrode la plus épaisse, le courant augmente linéairement sur l'intervalle de vitesses angulaires étudié, tandis que l'électrode la plus mince semble atteindre un plateau pour une vitesse de rotation de 5000 RPM ( $\omega^{1/2} = 23 \text{ rad.s}^{-1/2}$ ). La limite cinétique, liée conjointement à la réduction du dioxygène et au transfert électronique à l'interface enzyme-électrode, est donc plus facilement atteinte pour l'électrode la plus mince, en raison d'une charge plus faible en biocatalyseurs et d'une surface active moins élevée. Ce résultat semble confirmer l'hypothèse d'une répartition effective de l'enzyme dans l'épaisseur de l'électrode, et met en exergue l'importance d'un compromis entre porosité développée et accessibilité des biocatalyseurs.



**Figure 2.4.2.** Variation du courant catalytique relevé à 0 V en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire de l'électrode sans médiateur pour une biocathode poreuse à 37°C sous O<sub>2</sub>. 1 RPM =  $2\pi/60 \text{ rad.s}^{-1}$ . Le trait en pointillé correspond à une vitesse de rotation de 5000 RPM.

## 2.5. Conclusion intermédiaire

L'encapsulation de biocatalyseurs au sein de matrices carbonées macroporeuses s'est donc avérée bénéfique pour l'élaboration de bioélectrodes. Un accroissement de la surface et du volume actifs engendre naturellement une augmentation de la charge enzymatique et, par

voie de conséquence, du courant électrocatalytique de sortie. En outre, ces carbones macrocellulaires offrent une certaine versatilité, permettant l'élaboration de systèmes anodiques et cathodiques. Ainsi, l'électrooxydation du glucose par la glucose oxydase (GOx) avec médiateurs redox, encapsulée dans une matrice poreuse, a permis d'atteindre des courants catalytiques près de 13 fois supérieurs à ceux relevés pour une électrode commerciale non-poreuse. Par ailleurs, le transfert électronique direct entre l'électrode carbonée macrocellulaire et la bilirubine oxydase a été mis en évidence, permettant l'électroréduction du dioxygène sans médiateur.

Néanmoins, des limitations, liées notamment au transport de masse au sein des milieux poreux, demeurent. Dans ce contexte, une étude plus poussée sur l'influence de la taille des macropores, et l'utilisation de carbones macro et mésoporeux (*cf. Chapitre 4*) pourraient être envisagées. Une calibration des tailles de pores à toutes les échelles permettrait également d'établir des systèmes « modèles », ainsi qu'une meilleure appréhension des problèmes de transport du substrat au sein des électrodes tridimensionnelles. En outre, une fonctionnalisation spécifique et en volume des électrodes poreuses constitue une perspective rationnelle, afin d'optimiser l'adsorption des enzymes à la surface et, par voie de conséquence, le transfert électronique direct enzyme-électrode<sup>63</sup>.

### 3. Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre, des méthodes d'imprégnation simples ont permis l'encapsulation d'entités chimiques et biologiques variées au sein de matériaux carbonés macrocellulaires. Dans un premier temps, la nucléation hétérogène de borohydrure de lithium à la surface des macropores s'est avérée efficace pour catalyser le mécanisme de désorption d'hydrogène. Outre la macroporosité, développant une surface accessible élevée et un confinement de l'hydrure, une corrélation entre la microporosité du matériau hôte et le mécanisme de déshydruration a été, pour la première fois, mise en évidence. Ainsi, une augmentation de la concentration en micropores à la surface des macropores génère une amorphisation du LiBH<sub>4</sub>, liée directement à un phénomène de croissance pseudo-épitaxiale confinée. De ce fait, une modification thermodynamique et un décalage vers les basses températures du pic de désorption d'hydrogène ont été largement favorisés. En dépit d'une ré-

---

<sup>63</sup> Christopher F. Blanford, Rachel S. Heath, et Fraser A. Armstrong, "A stable electrode for high-potential, electrocatalytic O<sub>2</sub> reduction based on rational attachment of a blue copper oxidase to a graphite surface," *Chemical Communications*, no. 17 (2007): 1710-1712.

hydruration impossible dans des conditions de température et de pression acceptables, ces résultats sont très prometteurs, et ouvrent de nombreuses perspectives.

Dans un second temps, l'encapsulation d'enzymes redox a permis l'élaboration d'électrodes compétitives pour le développement potentiel de biopiles à combustible. En effet, un accroissement de la surface accessible et, par voie de conséquence, de la charge enzymatique, génère une élévation considérable du courant de sortie. Le confinement des biocatalyseurs a également révélé un bénéfice considérable en termes de stabilité. En outre, le confinement de glucose oxydases avec médiateurs, mais également de bilirubine oxydases seules, respectivement pour des systèmes anodiques et cathodiques, met en exergue une certaine versatilité du support carboné poreux utilisé. Néanmoins, des limitations de diffusion des substrats, liées directement à la question du transport de masse au sein des milieux poreux, ont été mises en évidence. Une calibration des tailles de pores à toutes les échelles, et l'utilisation d'électrodes macro- et mésoporeuses constituent des perspectives intéressantes, afin d'optimiser et de mieux appréhender l'influence de la porosité.

A l'issu de ce chapitre, le potentiel des matériaux carbonés macrocellulaires pour l'encapsulation d'entités chimiques et biologiques a donc été révélé. Le contrôle de la porosité sur plusieurs échelles permet une modulation des processus de nucléation-croissance de particules ou d'adsorption de macromolécules. Le confinement de nouvelles entités, telles que des cellules vivantes, des bactéries ou des électrocatalyseurs bioinspirés pourraient ainsi être envisagé.

## *Conclusion générale et perspectives*

Au cours de ces travaux de thèse, des matériaux macrocellulaires fonctionnels avancés ont été élaborés, en combinant matière molle, procédé « sol-gel », polymérisation organique et principe de l’empreinte « dure ». Une fonctionnalisation rationnelle et un contrôle structural multi-échelle de supports poreux organiques, inorganiques ou hybrides, ont offert une modulation séduisante des propriétés, et ainsi, des applications visées.

Dans une première approche générale, des matériaux siliceux à porosité hiérarchisée, obtenus *via* une émulsion directe concentrée, ont été utilisés comme « hôtes » pour l’immobilisation d’entités « actives ». Une étape de fonctionnalisation par greffage covalent post-synthèse ou par co-condensation d’un précurseur organosilane approprié a permis l’obtention de matériaux hybrides avancés. Dès lors, l’ancrage covalent des espèces organiques à la surface du squelette silicique a clairement été mis en évidence par résonance magnétique nucléaire du silicium. Ainsi, une modulation rationnelle des fonctions greffées a offert de nombreuses opportunités d’applications.

Dans ce cadre, des ions europium (III) ont été complexés par des agents chélatants ancrés à la surface des monolithes de silice. Une caractérisation multi-échelle systématique des supports hybrides semble indiquer une répartition homogène des ions luminescents au sein des méso- et macropores. En outre, une modulation de la nature des ligands greffés et/ou de la voie synthétique employée offre un contrôle rationnel des propriétés optiques. En particulier, la voie de synthèse par co-condensation permet d’atteindre un ratio molaire Ligand/Europium élevé, offrant ainsi une photoluminescence sensiblement plus intense. De plus, l’aspect monolithique et la porosité développée de ces matériaux photoluminescents dévoilent un large potentiel d’applications, notamment pour l’éclairage, la visualisation, la catalyse hétérogène ou encore comme capteurs. Néanmoins, la présence avérée de molécules néfastes, dans la sphère de coordination de l’europium, induit une désactivation dramatique de la luminescence. Par conséquent, l’utilisation d’agents chélatants présentant une plus grande denticité, ou encore l’introduction de ligands complémentaires, non-greffés au squelette silicique, peuvent être envisagés.

Par ailleurs, des catalyseurs métalliques à base de palladium ont été immobilisés au sein d’une phase liquide ionique supportée par adsorption physique, *via* des liaisons hydrogène avec les groupes silanols du support, ou par empilement  $\pi$ - $\pi$  avec des fonctions imidazoles greffées. De plus, des nanoparticules de palladium d’un diamètre de l’ordre de 10 nm ont été générées *in*



*situ* par réduction « propre » sous hydrogène. Les monolithes néoformés ont ainsi été utilisés pour la catalyse hétérogène de la réaction de couplage de Heck. Néanmoins, en dépit d'un premier cycle catalytique encourageant, la présence néfaste d'un sous-produit insoluble obstrue progressivement l'accessibilité aux centres métalliques actifs, diminuant ainsi le rendement de cycle en cycle. Par ailleurs, les cinétiques d'échange des réactifs, entre le solvant organique (*i.e.*, l'*octane*) et la phase liquide ionique supportée, constituent indubitablement un frein aux performances catalytiques. Dès lors, un choix plus judicieux du solvant et/ou du liquide ionique devrait être envisagé. Par ailleurs, l'émergence de réactions catalytiques originales en phase liquide ionique, ouvre de nombreuses perspectives pour la catalyse « semi-hétérogène ». De plus, de tels systèmes peuvent être sérieusement envisagés pour des catalyses en phase gazeuse.

D'autre part, des enzymes, les lipases, ont été immobilisées de manière covalente à la surface des macropores des Si(HIPE)s, judicieusement pré-fonctionnalisés par des groupes époxydes. Ces biomatériaux hybrides macrocellulaires ont ensuite été utilisés en catalyse hétérogène, notamment pour l'estérification d'un acide gras insaturé. Une accessibilité aux sites actifs favorisée, des mécanismes de transport optimisés et une grande stabilité assurée par un ancrage covalent effectif, ont ainsi permis d'atteindre un taux de conversion supérieur à 95 % sur plus de 20 cycles. Dès lors, une certaine flexibilité de l'enzyme immobilisée, et une hydratation inhérente à la silice, semblent favoriser la préservation de l'activité. En outre, des résultats encourageants ont été obtenus pour une réaction d'hydrolyse, mais également pour la production de *biodiesels*, via la transestérification d'un triglycéride, en présence d'éthanol.

Enfin, l'élaboration *in situ* de Si(HIPE)s au sein d'une colonne chromatographique a permis de fonctionnaliser, d'immobiliser les enzymes et de tester les performances catalytiques en flux continu unidirectionnel. Dès lors, les enzymes restent actives sur près de deux mois pour des réactions d'estérification, mais également de transestérification d'une huile végétale brute. Ainsi, une stabilisation des biomolécules, par leur encapsulation au sein d'une structure macrocellulaire, semble être effective. Néanmoins, une dénaturation des biocatalyseurs, conjuguée à un lessivage possible, génère une baisse progressive de l'activité. De plus, l'accumulation potentielle d'un sous-produit néfaste (*i.e.*, le *glycérol*), à la surface des enzymes, peut également expliquer un tel comportement. Cependant, ces tests préliminaires n'ont pu être optimisés, et une modulation rationnelle des paramètres expérimentaux doit être envisagée. Par ailleurs, la validation du concept de bioréacteurs macroporeux en flux continu ouvre de nombreuses perspectives, notamment pour des réactions enzymatiques chirales, ou

encore en cascade. De plus, l'encapsulation des biocatalyseurs au sein d'une phase liquide ionique supportée pourrait favoriser leur stabilité.

Dans une seconde approche générale, l'utilisation d'un monolithe de silice poreux comme empreinte dure sacrifiée a permis l'obtention de carbones macrocellulaires. Le potentiel offert par la technique d'empreinte « positive » a été pleinement exploité, dans le but de contrôler la porosité à diverses échelles. En effet, au-delà d'une macroporosité induite par la silice primitive, et modulée en fonction du taux de carbone incorporé, une microporosité élevée, inhérente au procédé de pyrolyse, est également générée. L'influence de la voie de synthèse et l'importance du solvant dans l'obtention d'une surface spécifique microporeuse développée ont ainsi été mises en évidence. En outre, le confinement au sein de la matrice macroporeuse inorganique d'un auto-assemblage, entre des copolymères triblocs de type Pluronic® et une résine formophénolique, a permis l'obtention de carbones monolithiques macro-, méso- et microporeux. Ainsi, en modulant les ratios copolymère/résol et/ou la nature des polymères triblocs utilisés, différentes mésostructures plus ou moins ordonnées ont pu être obtenues. De plus, le diamètre des mésopores néoformés et les surfaces mésoporeuses développées ont pu être aisément ajustés.

Cependant, en dépit d'une porosité hiérarchisée et d'une surface spécifique développée, ces composés carbonés dévoilent des comportements électrochimiques non-idéaux, probablement associés à une accessibilité difficile des pores les plus petits. Dans ce sens, des tests électrochimiques, effectués en collaboration avec Savari R. S. Prabakaran à l'Université de Nottingham à Selangor, en Malaisie, sont actuellement réalisés sur un monolithe carboné présentant des diamètres de mésopores supérieurs à 5 nm. Afin de favoriser le mouillage de l'électrolyte à la surface des électrodes macrocellulaires, des mesures de capacités à double couche électrochimique sont également envisagées au sein d'un électrolyte organique hydrophobe. Concernant les applications pour batteries « Li-ion », l'élaboration d'un accumulateur intégral tridimensionnel, par déposition d'un électrolyte solide, puis d'un composé d'intercalation pour cathodes, à la surface des carbones macrocellulaires, pourrait être idéalement envisagée. Dès lors, une diminution de la longueur de diffusion des ions, associée à une surface de contact électrodes-électrolyte développée, permettrait probablement d'atteindre des performances électrochimiques élevées. Enfin, l'utilisation de nouvelles sources de carbone, notamment issues de la biomasse (*polysaccharide, amidon de pomme de terre, etc.*), peut constituer une perspective séduisante, afin de déterminer conjointement l'influence de la

structuration multi-échelle, mais aussi du précurseur organique employé, sur les propriétés électrochimiques.

Par ailleurs, ces matériaux carbonés poreux ont été employés comme « hôtes » pour l'encapsulation d'entités chimiques ou biologiques actives. D'une part, le confinement de la nucléation d'un solide moléculaire, le  $\text{LiBH}_4$ , au sein des matrices carbonées s'est avéré efficace pour modifier le mécanisme de désorption d'hydrogène. En effet, au-delà d'une technique d'imprégnation « douce » et originale opérée à température ambiante, l'influence de la microporosité sur le mécanisme de nucléation et croissance de l'hydrure a été clairement révélée. En effet, une augmentation de la microporosité, intrinsèque au support carboné, a permis d'accentuer considérablement le caractère amorphe des particules de  $\text{LiBH}_4$ . L'importance d'une structure carbonée à porosité hiérarchisée, combinant une texture microporeuse élevée, permettant la nucléation hétérogène « *pseudo-épitaxiale* » de l'hydrure, avec une surface macroporeuse accessible développée, afin de favoriser la croissance des particules, a ainsi été mise en évidence. Par ailleurs, au-delà d'une déstabilisation effective du processus de nucléation et d'une amorphisation du  $\text{LiBH}_4$ , une modification thermodynamique du mécanisme de désorption d'hydrogène a également été générée. Ainsi, un décalage vers les basses températures du pic de déshydruration en augmentant le caractère microporeux de ces matériaux a été obtenu. Cependant, dans des conditions de température et de pression acceptables, la ré-hydruration reste très difficile, voire impossible. Dans ce contexte, l'influence de la nucléation hétérogène de nanoparticules de palladium au sein des carbones poreux, sur le mécanisme de nucléation-croissance du  $\text{LiBH}_4$ , mais également sur ces propriétés de déshydruration et de ré-hydruration, sont actuellement à l'étude, en collaboration avec Raphaël Janot, au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides à Amiens. De plus, des expériences, visant à appréhender les effets induits par l'introduction d'une mésoporosité au support carboné, sont actuellement réalisées.

D'autre part, l'encapsulation de biocatalyseurs au sein de matrices carbonées macroporeuses s'est avérée bénéfique pour l'élaboration d'électrodes pour biopiles à combustible « glucose-oxygène ». En effet, une optimisation conjointe de l'accessibilité aux centres redox et des transferts électroniques est intrinsèquement induite par le confinement au sein d'un carbone macrocellulaire. En outre, ces monolithes carbonés offrent une certaine versatilité, permettant l'élaboration de systèmes anodiques et cathodiques. Ainsi, l'électrooxydation du glucose par la glucose oxydase avec médiateurs redox, encapsulée dans la matrice poreuse, a permis d'atteindre des courants catalytiques près de treize fois supérieurs à ceux enregistrés pour une électrode non-poreuse, pour des charges enzymatiques

équivalentes. Par ailleurs, le transfert électronique direct entre l'électrode carbonée macrocellulaire et une seconde enzyme redox, la bilirubine oxydase, a été mis en évidence, permettant l'électroréduction du dioxygène sans médiateur. Dès lors, une amélioration de ces systèmes pourrait être obtenue par une fonctionnalisation rationnelle des supports carbonés, optimisant ainsi l'adsorption des enzymes et, par conséquent, le transfert électronique avec la surface de l'électrode poreuse. Par ailleurs, la mise en exergue de limitations non-négligeables, associées au transport de la matière au sein des carbones macrocellulaires, impose un contrôle plus fin de la taille des pores, afin d'établir une corrélation claire entre la structure et les propriétés. Dans cette optique, une calibration du diamètre des macropores est actuellement à l'étude, en collaboration avec Véronique Schmitt au Centre de Recherche Paul Pascal. Enfin, l'élaboration d'une biopile « glucose-oxygène » intégrale, composée d'une cathode et d'une anode macrocellulaires, pourrait être envisagée.

De manière générale, ces travaux de thèse ont permis de mettre en évidence les bénéfices induits par une structuration multi-échelle de matériaux fonctionnels, et plus particulièrement macrocellulaires. De plus, les applications ciblées, concernant notamment la catalyse hétérogène, la conversion de la biomasse, mais également le stockage de l'énergie, répondent à une réelle demande sociétale, économique et environnementale. Dans ce sens, la *chimie intégrative* s'inscrit dans une démarche rationnelle, visant à rapprocher intimement les stratégies de mise en forme, les propriétés induites et, *in fine*, les applications.



---

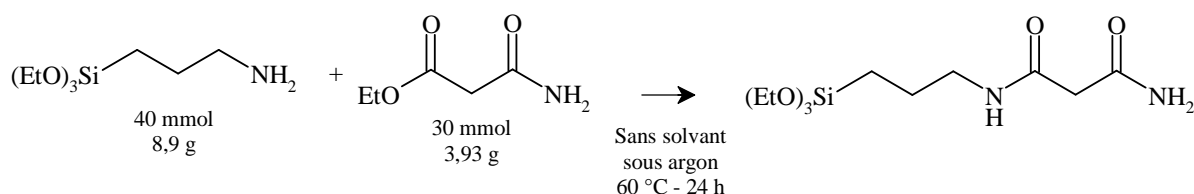
## Annexe 2.1.

### Synthèse de la N1-(3-(triéthoxysilyl)propyl)malonamide.

*Le (3-aminopropyl)triéthoxysilane est préalablement purifié par distillation.*

Le dérivé organosilane malonamide est obtenu par la réaction entre l'éthyle malonate monoamide (3,93 g) et le (3-aminopropyl)triéthoxysilane (8,9 g) sans solvant, dans un bain d'huile à 60 °C. Au bout de 24 heures, le milieu réactionnel devient jaunâtre et opaque. Afin de terminer la réaction, la température est ensuite élevée à 100 °C pendant 30 minutes.

Les molécules de (3-aminopropyl)triéthoxysilane résiduelles sont alors éliminées par distillation à 140°C. Le produit purifié obtenu est alors un liquide jaunâtre translucide.



---

## Annexe 2.2.

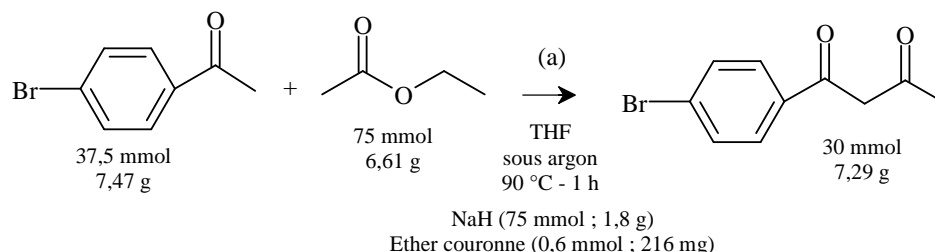
### Synthèse de la 1-[4-(2-(triéthoxysilylvinyl)phényl)propane-1,3-dione.

*Le vinyltriéthoxysilane est préalablement purifié par distillation. L'hydrure de sodium commercial dispersé dans l'huile est rincé au pentane, puis séché sous vide. Le tétrahydrofurane (THF) et le diméthylformamide (DMF) sont distillés avant utilisation.*

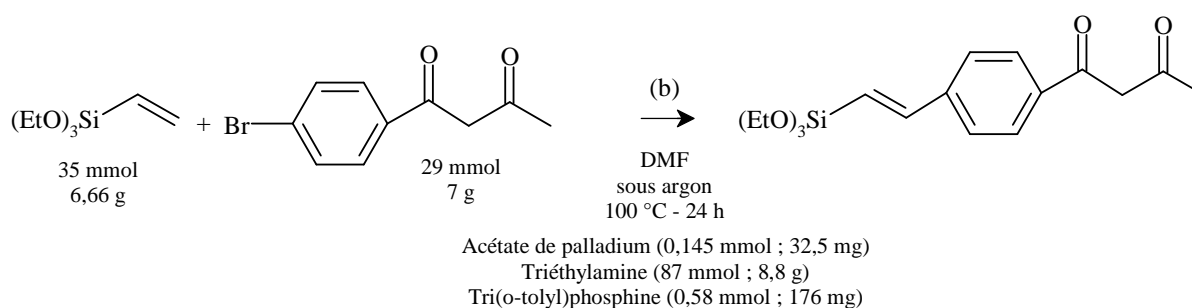
La synthèse se déroule en deux étapes.

(a) Dans un premier temps, la bromoacétophénone (7,47 g) et l'éther couronne (*dibenzo-18-crown-6* ; 216 mg) sont dissous dans 30 mL de THF et sont ajoutés successivement dans une solution de THF, contenant le NaH (1,8 g) et l'acétate d'éthyle (6,61 g), à température ambiante. La solution est ensuite agitée pendant 30 minutes à température ambiante, puis mise à reflux à 90°C pendant une heure. La solution devient alors rougeâtre. Le milieu réactionnel est ensuite versé dans 100 mL d'une solution d'acide sulfurique à 10 %. La phase aqueuse est alors extraite par décantation, après trois ajouts successifs de 50 mL d'éther. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO<sub>4</sub> pendant 30 minutes, puis filtré. L'éther est évaporé

sous vide, et une poudre jaune cristallisée est ainsi obtenue. Après une re-dissolution dans l'acétone, une distillation fractionnée permet de purifier le précurseur bromé (*la poudre jaune sublime à 110°C*).



(b) La 1-[4-(2-(triéthoxysilylvinyl)phenyl)propane-1,3-dione est alors synthétisé *via* une réaction de Heck. Dans un premier temps, le précurseur bromé (7 g) est introduit dans un tube de Schlenk. L'acétate de palladium (0,5 % molaire) et la tri(o-tolyl)phosphine (2 % molaire) sont alors introduits. Le mélange est ensuite placé sous argon, puis le DMF (30 mL), le vinyltriéthoxysilane (6,66 g), et enfin la triéthylamine (3 équivalents) sont successivement ajoutés. Le milieu réactionnel est alors porté à 100°C pendant 24 heures. La solution est ensuite filtrée, puis un liquide orange vif est obtenu. Dès lors, le produit est purifié par séchage sous vide à 60°C.



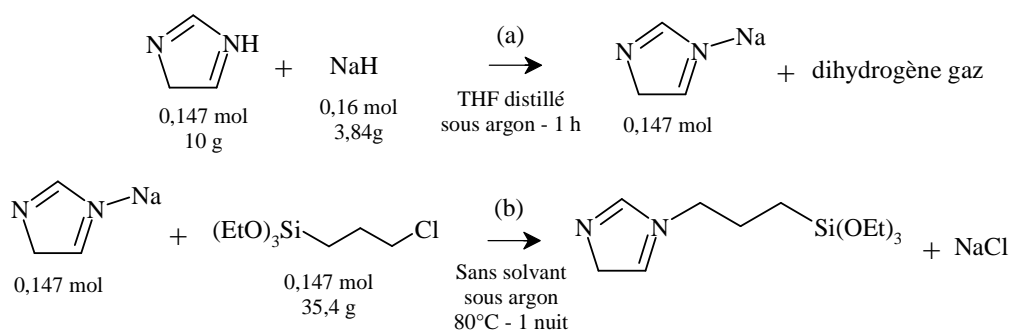
### Annexe 2.3.

#### Synthèse de la 1-[3-(triéthoxysilyl)propyl]imidazole.

Le (3-chloropropyl)triéthoxysilane est préalablement purifié par distillation. L'hydrure de sodium commercial dispersé dans l'huile est rincé au pentane, puis séché sous vide. Le tétrahydrofurane (THF) est distillé avant utilisation. La synthèse se déroule en deux étapes.

(a) Dans un premier temps, un dérivé imidazole de sodium est synthétisé par l'ajout au goutte-à-goutte d'une solution d'imidazole (10 g, dilué dans 200 mL de THF), dans 30 mL d'une solution de NaH (3,84 g, dilué dans du THF) sous agitation et sous argon. Le THF est ensuite évaporé sous vide et une poudre blanchâtre est obtenue.

(b) La synthèse du dérivé organosilane imidazole est alors obtenue par réaction du dérivé imidazole de sodium avec le (3-chloropropyl)triéthoxysilane, sous flux d'argon, sans solvant, pendant une nuit. Afin d'éliminer le NaCl, le milieu réactionnel est ensuite versé dans 350 mL d'éther, puis filtré. L'éther est alors évaporé.



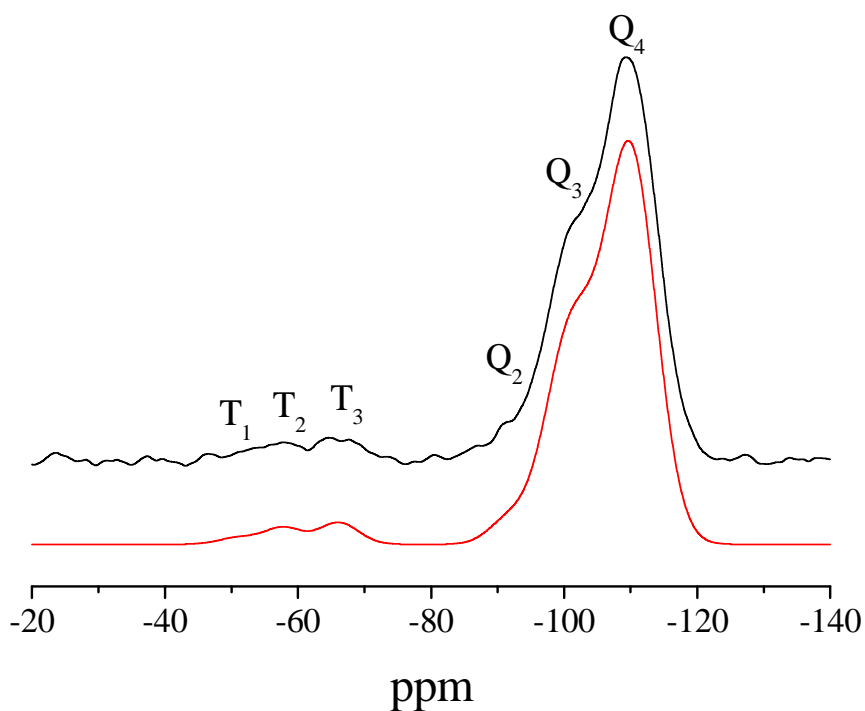


---

#### Annexe 2.4.

### Spectre de résonance magnétique nucléaire du silicium, $^{29}\text{Si}$ , avec rotation à l'angle magique (MAS), de l'échantillon $g_{0,1}$ imidazole-Si(HIPE).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire a été enregistré par Guillaume Laurent, au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, à Paris. La présence conjointe des espèces  $T_n$  et  $Q_n$  confirme l'hydrolyse et la condensation partielle effectives des espèces organosilanes. Le taux de greffage (*pourcentage total des espèces  $T_n$* ) est évalué à 5 %, tandis que le rapport  $T_3/T_2$ , permettant d'évaluer le taux de condensation des espèces greffées, est estimé à 1,3. La déconvolution du spectre par des fonctions de Voigt (*courbe rouge en bas*) a été obtenue via le logiciel DMFIT.



---

## Annexe 2.5.

### Protocole expérimental de la microtomie.

Les expériences de microtomie ont été réalisées par Isabelle Ly au Centre de Recherche Paul Pascal, à Pessac. Typiquement, un monolithe hybride (20 mg) est introduit dans 5 mL d'ERL 4221 pour une imprégnation de trois heures. Un mélange ERL 4221 (18 mL), DER 736 (14 mL), NSA (48 mL) et DMAE (0,6 mL) est alors préparé. Ainsi, 1 mL du mélange est ajouté à la solution d'imprégnation. Dès lors, le mélange est placé dans une étuve à 70°C pendant 10 heures afin de procéder à la polymérisation. Enfin, des coupes transversales du monolithe imprégné, d'une épaisseur de 70 nm, sont obtenues. Ainsi, les échantillons sont observables en microscopie électronique à transmission.

ERL 4221 : 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexyl carboxylate

DER 736 : Diglycidyléther de propylène glycole

NSA : Nonényle succinique anhydre

DMAE : Diméthylaminoéthanol

---

## Annexe 2.6.

### Protocole expérimental de la chromatographie en phase gazeuse.

Les expériences de chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil Varian 3800. La colonne capillaire utilisée est une DB5 (5% diphényle et 95% diméthylpolysiloxane) de 30 m de long et de 0,25 mm de diamètre interne, pour une épaisseur de film de 0,1 µm.

Les catalyses de couplage de Heck sont suivies par prélèvements à intervalle régulier dans le milieu réactionnel, *via* une seringue. Les taux de conversion sont déterminés en calculant le ratio entre les aires de pics de l'iodobenzène (*temps de rétention* : 7,8 minutes) et de l'étalon interne, le dodécane (*temps de rétention* : 11,5 minutes).

---

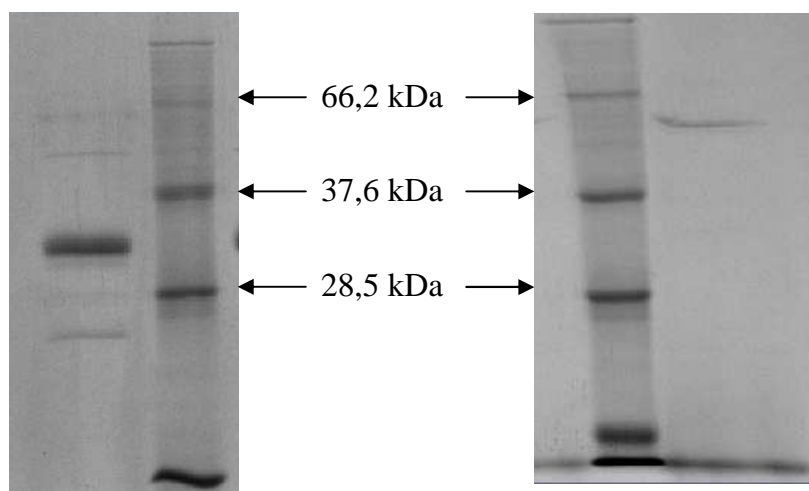
### Annexe 3.1.

#### Gels d'électrophorèse en conditions dénaturantes des lipases commerciales utilisées.

Les gels ont été réalisés par Fabien Durand au Centre de Recherche Paul Pascal. L'électrophorèse sur gel de polyacrylamide, en conditions dénaturantes (*en présence de SDS, selon la technique « SDS-PAGE »*), permet de séparer les protéines en fonction de leurs poids moléculaire, d'estimer la masse moléculaire de leurs chaînes polypeptidiques et d'apprécier leur degré de pureté. Le SDS (*dodécylsulfate de sodium*) est un tensioactif ionique, qui se fixe sur les enzymes, et rompt les interactions protéines-protéines. Dès lors, une charge identique est assumée pour toutes les protéines. Ainsi, en présence de SDS, la mobilité électrophorétique ne dépend plus que de la taille.

Dans un premier temps, les enzymes sont chauffées à 100°C pendant 10 minutes, en présence d'un tampon dénaturant et réducteur (*50 mM Tris-HCl, pH 6,8, 100 mM dithiothréitol, 2 % SDS, 0,001 % bleu de bromophénol, et 10 % glycérol*). Ensuite le mélange est chargé dans un gel d'alignement (*5 % acrylamide, 120 mM Tris-HCl, pH 6,8, 0,1 % SDS*), permettant de s'affranchir de la hauteur du puits de dépôt, en concentrant les protéines à la limite du gel de séparation. Les protéines migrent ensuite à travers le gel de séparation (*12 % acrylamide, 375 mM Tris-HCl, pH 6,8, 0,1 % SDS*). Le tampon de migration (*pH 8,3*) est alors composé de 25 mM Tris, de 250 mM de glycine et de 0,1 % de SDS.

Après migration, le gel est placé dans un bain de coloration, composé d'une solution de bleu de Coomassie, pendant une nuit à température ambiante, puis lavé.



Gels « SDS-PAGE » scannés, obtenus pour 1  $\mu$ L de la solution commerciale de lipase *Thermomyces lanuginosus* (*dilution 1:10*), à gauche ; et pour 20  $\mu$ L d'une solution de lipase *Candida rugosa* (*50 mg de la poudre commerciale diluée dans 10 mL d'eau distillée*), à droite. Les marqueurs moléculaires sont indiqués au centre.

---

### Annexe 3.2.

#### Dosages protéiques selon la méthode de Bradford.

Les dosages colorimétriques ont été réalisés par Fabien Durand au Centre de Recherche Paul Pascal. La méthode de Bradford est basée sur l'adsorption du colorant bleu de Coomassie sur les protéines, en milieu acide. Dès lors, un transfert du pic d'adsorption du rouge ( $\lambda_{max} = 465 \text{ nm}$ ), vers le bleu ( $\lambda_{max} = 595 \text{ nm}$ ) est observé pour le colorant. La Sérum Albumine Bovine est utilisée comme référence pour la réalisation de la gamme étalon.

---

### Annexe 3.3.

#### Protocole expérimental de la chromatographie en phase liquide à haute performance.

Les expériences de chromatographie en phase liquide à haute performance ont été effectuées sur un appareil Waters 600. Les composés ont été séparés sur une colonne Atlantis DC<sub>18</sub> (Waters ; 4,6 mm de diamètre, 150 mm de long, et 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film), à température ambiante. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés *via* le logiciel Empower (Waters). Les étalons sont préalablement dilués dans du méthyltert-butyl éther (MTBE).

Les solvants sont préalablement filtrés et dégazés. Le débit d'écoulement de la phase mobile est systématiquement fixé à 1 mL.min<sup>-1</sup>, tandis que le volume d'injection est de 20  $\mu\text{L}$ .

Pour les réactions d'estérification, la détection est assurée par un réfractomètre Waters 410. La phase mobile est alors l'acétonitrile (*élution isocratique*). Les prélèvements du milieu réactionnel sont injectés sans dilution préalable.

Pour les réactions d'hydrolyse et de transestérification, la détection est assurée par une photodiode Waters 996. L'absorbance maximale est à  $\lambda = 204 \text{ nm}$ . Une élution par gradient est alors utilisée :

- Solvant A : acétonitrile ; Solvant B : méthyltert-butyl éther.
- A, 4 minutes, 100 (volume/volume, v/v) ; A-B, 2 minutes, 70/30 (v/v), gradient ; A-B, 10 minutes, 70/30 (v/v) ; A, 0,5 minutes, 100 (v/v), gradient ; A, 8,5 minutes, 100 (v/v).

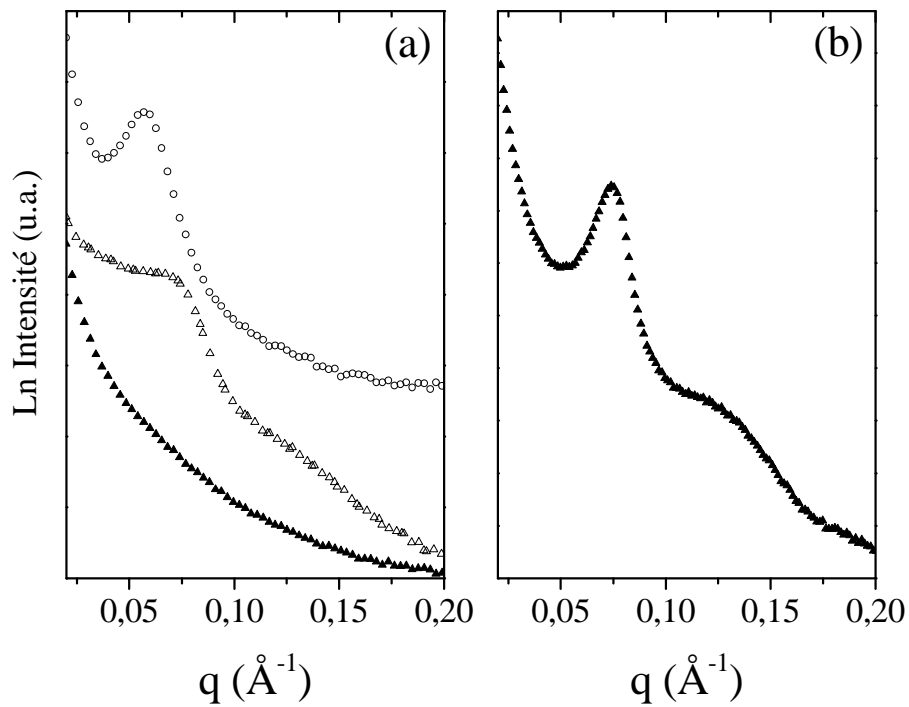
Les prélèvements du milieu réactionnel sont injectés sans dilution préalable. Néanmoins, pour la transestérification en flux continu, une dilution 1:100 est nécessaire.

---

### Annexe 4.1.

#### Profils de diffraction des rayons X aux petits angles des échantillons 6P5 (a) et 4F5 (b).

○ Réplique de résine réticulée et non-calcinée ;  $\Delta$  réplique de résine réticulée puis traité à 350°C sous un flux d'azote contenant près de 3-4 % d'oxygène en volume ; et  $\blacktriangle$  réplique de carbone calciné à 700°C.



---

### Annexe 5.1.

#### Mécanisme catalytique simplifié de l'oxydation du $\beta$ -D-glucose par la glucose oxydase.

Le processus concerté d'abstraction d'hydrure correspond alors à l'attaque nucléophile du groupe hydroxyle C<sub>1</sub> du substrat par un résidu histidine du site actif de la GOx, simultanément à un transfert d'hydrure de la position C<sub>1</sub> du substrat vers un azote de la flavine adénine dinucléotide (FAD) de l'enzyme.

