Surfaces de silice fonctionnalisées par voie CO2 supercritique : effets du confinement et comportement en solution aqueuse

Susan Sananes Israel

▶ **To cite this version:**

Susan Sananes Israel. Surfaces de silice fonctionnalisées par voie CO2 supercritique : effets du confinement et comportement en solution aqueuse. Autre. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTS137 . tel-02285345

HAL Id: tel-02285345
https://theses.hal.science/tel-02285345

Submitted on 12 Sep 2019

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 POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Surfaces de silice fonctionnalisées par voie CO_2 supercritique : effet du confinement et comportement en solution aqueuse

Présentée par Susan SANANES ISRAEL

Le 18 Septembre 2018

Sous la direction de Diane REBISCOUL et André AYRAL

Devant le jury composé de

Ahmad MEHDI, Professeur, Université de Montpellier/ICGM	Président du jury
Bénédicte LEBEAU, Directrice de Recherche, Université de Haute Alsace/IS2M	Rapporteur
François RIEUTORD, Directeur de Recherche, CEA/INAC	Rapporteur
Laurent MUGHERLI, Chercheur, CEA/IRAMIS	Examinateur
Diane REBISCOUL, Experte Senior, ICSM	Directrice
André AYRAL, Professeur, IEM	Co-directeur
Frédéric CHARTON, Chef de Projet R&D, CEA/DTCD	Invité

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Table des matières

Chapitre I: Etat de l'art 14

I.1 La synthèse de silices amorphes 15

I.1.1 La voie thermique..... 15

I.1.2 La voie humide[1] 17

I.1.3 Le procédé sol-gel par voie alcoxyde..... 18

I.1.4 Les propriétés de surface des silices amorphes 23

I.2 Les silices fonctionnalisées en surface par des alcoxysilanes..... 25

I.2.1 Généralités..... 25

I.2.2 Mécanisme de fonctionnalisation de surface de silice 26

I.2.3 Fonctionnalisation par co-condensation lors de la synthèse de la silice..... 27

I.2.4 Fonctionnalisation par voie aqueuse 28

I.2.5 Fonctionnalisation de surface par voie organique 28

I.3 Fonctionnalisation des surfaces de silices par voie CO_2 supercritique 32

I.3.1 Généralités..... 32

I.3.2 Solubilité des alcoxysilanes dans le CO_2 supercritique..... 34

I.3.3 Silanisation par voie CO_2 supercritique 34

Chapitre II : Techniques expérimentales 55

II.1Elaboration des supports de silice 58

II.1.1 Surfaces planes de silice..... 58

II.1.2 Nanocanaux : deux surfaces planes de silice espacées de quelques nanomètres 59

II.1.3 Surfaces concaves de silice 59

II.2Fonctionnalisation de la silice 60

II.2.1 Alcoxysilanes utilisés pour le greffage 60

II.2.2 Procédé de greffage..... 61

II.2.3 Post-fonctionnalisation..... 62

II.3 Méthodes de caractérisation 63

II.3.1 Techniques de caractérisation des surfaces planes 63

II.3.2 Techniques de caractérisation dans le cas des matériaux poreux 73

Chapitre III : Morphologie des surfaces planes de silices fonctionnalisées par voie CO_2 supercritique.....87

III.1.Echantillons..... 89

III.2.Fonctionnalisation par le MPTMS 90

III.2.1 Morphologie de la couche 90

III.2.2 Mesure de force de la surface fonctionnalisée 93

III.2.3 Evaluation de la densité de greffons dans la couche 93

III.3.Fonctionnalisation par l'AEAPTMS..... 96

III.3.1 Impossibilité de l'utilisation de co-solvant pour le greffage de l'AEAPTMS. ... 96

III.3.2 Morphologie de la couche 98

III.3.3 Mesure de force de la surface fonctionnalisée 103

III.3.4 Evaluation de la densité de greffons dans les couches 104

III.4.Fonctionnalisation par l'IPTES..... 106

III.4.1 Morphologie de la couche 106

III.4.2 Evaluation de la densité de greffons dans les couches 109

III.4.3 Mesure de force de la surface fonctionnalisée 111

III.4.4 Proposition de morphologie et de structure de la couche 112

III.5.Post-fonctionnalisation pour l'obtention de groupements phosphonate 113

Chapitre IV : Influence du confinement sur les propriétés de surface des silices greffées dans le CO_2 supercritique. 117

IV.1 Influence de la taille du confinement et de l'alcoxysilane sur la fonctionnalisation en milieu poreux : utilisation de nanocanaux..... 119

IV.1.1 Matériel et méthodes..... 119

IV.1.2 Morphologie des couches d'alcoxysilanes greffés..... 120

IV.2 Fonctionnalisation de la surface de silice SBA-15 127

IV.2.1 Matériel et méthodes..... 127

IV.2.2 Influence des conditions de greffage du MPTMS et de la taille de pore de la silice SBA-15 130

IV.2.3 Influence des conditions de greffage avec l'IPTES 143

Chapitre V : Comportement des surfaces de silices fonctionnalisées en solution aqueuse. 169

V.1 Interactions entre les solutions et les surfaces planes de silices fonctionnalisées 172

V.1.1 Mesure des angles de mouillage en mode dynamique 172

V.1.2 Mesures de potentiel d'écoulement 176

V.2 Morphologie des couches minces au contact de la solution 186

V.2.1 Principe et protocole expérimental 186

V.2.2 Surface de silice (Si-OH) 187

V.2.3 Couche de silice fonctionnalisée avec du MPTMS (MPT-60) 190

V.2.4 Couche de silice fonctionnalisée avec du AEAPTMS (AEA-60/5, AEA-60/10 et AEA-60) 191

V.2.5 Bilan sur les surfaces planes à l'issue des analyses morphologiques 194

V.3 Evolution de la silice fonctionnalisée par des phosphonates en solution – effet du pH 195

V.3.1 Evolution de la silice sous forme de surface plane fonctionnalisée 195

V.3.2 Comportement des poudres de SBA-15 en fonction du pH 197

Conclusion générale 170

Annexes 213

Annexe I : Tableau récapitulatif sur la bibliographie relative aux greffages par voie CO_2 supercritique. 215

Annexe II.1 Dispositif expérimental utilisé pour le greffage dans le CO_2 supercritique 221

Annexe II.2 Modes de vibration infrarouges pertinents pour l'étude. 223

Annexe III. Résultats obtenus à partir des courbes de réflectivité de rayons X calculées. .. 225

Annexe IV.1 Modèle « deux boîtes » utilisé pour l'interprétation des courbes de réflectivité des nanocanaux de silice fonctionnalisées. 227

Annexe IV.2 Profils de densité électronique des nanocanaux greffés par voie CO_2 supercritique avec du (a) MPTMS, (b) AEAPTMS, (c) IPTES et (d) post-fonctionnalisés avec le phosphonate PhPTMS. 231

Annexe IV.3 Influence de la densité des murs de silice dans la modélisation des courbes de diffusion des rayons X aux petits angles des SBA-15 par un modèle cœur-couronne..... 233

Annexe IV.4 Greffage d'AEAPTMS dans des poudres de SBA-15 (dp = 61 Å.) 235

Annexe IV.5 Comparatif des équations Halsey et Harkins Jura dans le calcul des aires mésoporeuses et volumes microporeux des SBA-15 fonctionnalisées avec l'IPTES 239

Annexe IV.6 Chromatogrammes obtenus à partir des mesures thermogravimétriques des SBA-15 pour les différentes étapes du greffage avec l'IPTES. 241

Annexe V Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles des cinétiques de diffusion des poudres SBA-15 en solution aqueuse, rapports I2 et I3 expérimentaux et modèles et courbes de tendance en fonction de la racine carrée de la température Effet du pH. 243

Résumé **246**

Abstract **246**

Remerciements

Ce travail de thèse a été le fruit d'un travail d'équipe mené au sein de l'ICSM dans le Laboratoire des Nanomatériaux pour l'Energie et le Recyclage et en collaboration avec l'Institut Européen des Membranes de Montpellier. Je remercie chaleureusement Diane Rébiscoul et André Ayral de m'avoir aidée à mener à bout cette thèse, dans ses hauts et ses bas et de s'être investis dans la correction du manuscrit comme à la préparation de la soutenance.

Je remercie également Bénedicte Lebeau de l'Université de Haute Alsace ainsi que François Rieutord du CEA Grenoble, d'avoir accepté de rapporter cette thèse. Le président du jury Ahmad Mehdi (ICGM) et Laurent Mugherli (CEA/IRAMIS) qui ont examiné mon travail et amené de précieux conseils pour mettre en valeur mes résultats. Merci à Stéphane Pellet-Rostaing de m'avoir accueillie au sein de l'ICSM.

Cette thèse a compté aussi sur l'appui de plusieurs personnes : Valérie Flaud (Université de Montpellier) qui a effectué les analyses XPS, Alban Jonchère qui m'a aidée pour les analyses infrarouges, Bruno Corso qui a su régler les problèmes de réflectivité de rayons X avec rapidité, Sandra Maynadié qui a effectué les analyses de RMN du solide, Béatrice Baus-Lagarde qui m'a appris à utiliser l'ICP, Joseph Lautru pour les tentatives de MEB, Xavier Le Goff qui a fait aussi quelques simulations d'alcoxysilanes. Jérémy Causse et Cyrielle Rey quant à eux m'ont appris à utiliser la fluorescence X, l'ATG et l'adsorption désorption d'azote. Je n'oublie pas Samuel Tardif et Jean-Sébastien Micha de la ligne BM32 de l'ESRF pour les mesures de réflectivité des rayons X et Sana Gassara de l'IEM pour les analyses de potentiel d'écoulement. Un remerciement particulier à Michael Odorico qui a passé beaucoup de temps à traiter les courbes de force AFM. Pour le traitement des données de réflectivité des rayons X et du SAXS je remercie également Diane Rébiscoul qui m'a initiée à la religion du fit et Sandrine Dourdain pour m'avoir appris à utiliser le logiciel de fit sur les couches minces poreuses.

Je souhaite aussi dédier un petit paragraphe à mon laboratoire d'accueil, le LNER. Dirigé par Xavier Deschanels, le chef des échecs et grand amateur de vin, il sait s'adapter aux differentes personnalités du laboratoire, et a toujours montré à mon égard une extrême gentillesse. Jérémy Causse qui m'a régalé à parler de bonne musique et de cinéma à la cantine et qui sait préparer de super tacos. Diane Rébiscoul, l'infatigable, toujours prête à faire une séance de sport pour avoir les tablettes de chocolat. Cyrielle Rey ou le gentil dragon pour les intimes, qui aime que les règles soient respectées mais aussi les bonnes blagues (et les belles tasses). Guillaume Toquer, entre Montpellier et l'ICSM qui m'a montré toutes les possibilités de l'EPD et dont les conseils resteront toujours précieux. Je n'oublie pas Julien Cambedouzou, qui a fait un court séjour parmi nous et qui vit de belles aventures à l'IEM. Je remercie aussi les personnes arrivées après moi, thésards du bureau (Markus Baum, Maximilien Pleines, Julien Monnier, Zijie Lu, Baptiste Russo et Rémi Boubon) comme post-docs (Manuel Lejeune et Hélène Arena) qui m'ont apportée leur présence et leur bonne humeur au quotidien et surtout qui m'ont supportée pendant la dernière année de thèse. Un merci particulier à Hélène Arena qui s'est démenée pour faire cette supervidéo de thèse et les séances de Sissy Bikini. Je vous souhaite le meilleur pour la suite et j'espère qu'on se reverra un jour.

Vient maintenant le temps de remercier les thésardes qui étaient là avant mon arrivée et qui m'ont accueillie avec leur sourire et leur gentillesse. Tout d'abord Tamir Sukhbaatar dont la timidité n'a d'égale que sa gentillesse et son abnégation pour les autres. Sarah Hocine pour ces trajets à Montpellier à écouter la radio, copine de monitorat et qui a toujours des histoires drôles

à raconter. Sanaa Shehayeb le soleil du LNER. Je n'oublierai jamais les voyages à Marseille pour essayer ta robe, les soirées sushi et j'ai hâte de venir te visiter au Liban pour rencontrer la petite Sama. Enfin, Clémentine Mansas, mon modèle de travail et de détermination pendant cette thèse. Merci pour les moments de sport, de covoiturage, d'amitié. Je ne suis pas près d'oublier tout ce que tu as fait pour moi et j'espère que Joachim continuera à te faire sourire. Les filles, je vous souhaite plein de bonheur et de rester comme vous êtes. Merci d'avoir partagé de si bons moments avec moi.

De façon plus générale (mais pas moins sincère) je remercie toutes les personnes qui travaillent à l'ICSM (permanents, thésards, stagiaires, post-docs). La direction (avec un merci particulier a Vainina Russello et Hélène Martin qui m'ont accueillie à mon arrivée), les personnes à la machine à café ou à la cantine qui me racontaient des histoires très drôles, les adeptes du sport entre midi et deux (Stéphanie Szenknect, Sandrine Dourdain, Vainina, Elisabeth, Hélène). Je remercie aussi Rachel Pflieger, pour son sourire quotidien. De plus, mon séjour à l'ICSM n'aurait pas été pareil sans l'équipe musicale de choc, les ex-Aequo/Convergence : Pierre Bauduin, pianiste d'exception, qui sait trouver des émotions aux airs de musique ; Guillaume Toquer, le multi-instrument, qui sait trouver des voix et des arrangements géniaux ; Clémentine Mansas, guitariste et chanteuse incroyable, qui m'a émue plus d'une fois. Je n'oublierai jamais nos répétitions ni nos concerts, et j'espère qu'on se retrouvera bientôt pour une séance musique. Je remercie aussi leurs conjoints et enfants qui permettent que ce soit possible.

Je remercie aussi tous les professeurs que j'ai pu avoir, à l'Université de Montpellier ou au Lycée Français de Valence, qui m'ont donné l'envie d'apprendre et qui, tous à leur niveau, ont contribué à ce titre de docteur.

Aussi, je remercie Caroline Yvars, mon amie indéfectible qui m'aide et me conseille depuis mes 14 ans. Même si la chimie tu la fais « à ta sauce », tu as été un appui immense pendant ma thèse. J'espère que notre amitié sera toujours d'actualité quand je relirai mes remerciements de thèse dans quelques années. Je remercie aussi Cindy Collaine pour son amour pendant ces 8 merveilleuses années et avec qui nos projets se concrétiseront très bientôt. Merci de m'apporter du bonheur à chaque jour qui passe. Et merci aussi de m'avoir supportée pendant cette dernière année de thèse et de me suivre dans notre nouvelle aventure basque.

Pour finir je remercie ma famille, toujours fière de moi quoi qu'il arrive. Mes oncles et tantes pour tant de fêtes ensemble. Mes petits cousins qui sont grands maintenant mais tout aussi adorables. Mes grands-parents qui m'ont donné l'amour du travail et qui m'ont toujours poussée à avancer, malgré les difficultés. Mes parents qui m'ont soutenue tout le long de ma scolarité en France et qui m'ont submergée d'amour depuis que je suis née.

“La pacience est la mère des sciences”

Proverbe espagnol

Introduction générale

Les domaines d'application des silices amorphes sont très divers : sous forme colloïdale, pour des fonctions de modification de surface, d'abrasion, de renforcement mécanique, pour les papiers, les films, les revêtements, les peintures, les polymères, la microélectronique, et sous forme de matrice poreuse pour la catalyse, la décontamination en tant qu'adsorbant, le médical… Depuis plusieurs années, leurs utilisations en tant que matériaux dédiés à l'extraction solide-liquide et les recherches fondamentales et appliquées associées à cette thématique se sont aussi développées. En effet, la possibilité de réaliser des silices à grande aire spécifique dont la surface peut être fonctionnalisée, fait de ce matériau un candidat idéal pour extraire des ions par adsorption sélective. Les applications sont nombreuses. Citons par exemple, la détection d'éléments avec la chromatographie et la microfluidique, la catalyse hétérogène, la décontamination d'effluents…

Dans le cadre de l'application liée à la décontamination d'effluents radioactifs par voie solide-liquide, ce travail de thèse s'est focalisé sur la fonctionnalisation de la silice par des alcoxysilanes.

Les molécules d'alcoxysilane présentent l'avantage de se lier de façon covalente à la surface des silices. Il est même possible de recouvrir la totalité de la surface et de modifier complètement les propriétés superficielles du matériau. La fonctionnalisation avec des alcoxysilanes est souvent effectuée dans des solvants organiques tels que le toluène. Or, ces solvants présentent des contraintes économiques et environnementales non négligeables. Dans une optique de respect de l'environnement, la fonctionnalisation par voie CO_2 supercritique est une bonne alternative à l'utilisation de ces solvants organiques. En plus d'être recyclable, ce solvant présente des propriétés utiles pour la fonctionnalisation des matériaux présentant des volumes poreux comme, par exemple, les silices mésoporeuses. En effet, se solvant possède une faible tension de surface et une grande diffusivité. Pour toutes ces raisons, dans ce travail, c'est le CO_2 supercritique qui a été utilisé comme solvant pour la fonctionnalisation de silices par des alcoxysilanes.

Une fonctionnalisation efficace est celle qui permet d'augmenter la sélectivité et l'efficacité d'extraction tout en garantissant la stabilité du matériau lorsque celui-ci est immergé dans la solution à décontaminer. En effet, suivant le type d'effluent, son pH, sa force ionique, la concentration en différents éléments, le matériau décontaminant peut-être altéré et ne plus jouer son rôle d'adsorbant. Dans le cas de silices amorphes par exemple, des solutions basiques ou des solutions contenant certains ions catalyseurs de l'hydrolyse peuvent fortement dégrader le

matériau). L'étude de la stabilité des silices fonctionnalisées en solution est donc essentielle pour garantir la pérennité de sa fonction d'adsorbat.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse dont les objectifs sont de caractériser la fonctionnalisation par voie CO_2 supercritique des surfaces de silices par des alcoxysilanes, de déterminer la nature de cette fonctionnalisation dans des milieux nanoporeux et de préciser leur comportement en solution. Dans un souci de compréhension, plusieurs systèmes modèles à base de silice ont été utilisés comme support au greffage : des surfaces planes de silice, des surfaces planes espacés de quelques nanomètres pour simuler des milieux confinés plans, et de la silice à mésoporosité organisée de type SBA-15. Afin de déterminer l'impact des groupements fonctionnels sur la fonctionnalisation, plusieurs alcoxysilanes possédant des groupements terminaux SH, NH_2, I et $PO(OH)_2$ ont été utilisés ou préparés.

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres. Le chapitre I présente un état de l'art sur les différentes silices obtenues par voie sol-gel ainsi que sur leurs fonctionnalisations. Le chapitre II explique les protocoles permettant d'obtenir les supports de silice utilisés, les différents alcoxysilanes greffés et les principales techniques de caractérisation employées pour cette étude. Le chapitre III décrit les différentes morphologies des surfaces planes fonctionnalisées par CO_2 supercritique selon le type d'alcoxysilane utilisé. Le chapitre IV s'intéresse à l'influence du confinement sur la fonctionnalisation. Enfin, le chapitre V relate une étude sur les interactions entre la surface des silices fonctionnalisées et des solutions aqueuses ainsi que l'évolution de ces surfaces en solution.

Chapitre 1 : État de l’art

Table des matières

Introduction 15

I.1 La synthèse de silices amorphes 15

I.1.1 La voie thermique 15

I.1.2 La voie humide[1] 17

I.1.3 Le procédé sol-gel par voie alcoxyde 18

I.1.4 Les propriétés de surface des silices amorphes 23

I.2 Les silices fonctionnalisées en surface par des alcoxysilanes 25

I.2.1 Généralités 25

I.2.2 Mécanisme de fonctionnalisation de surface de silice 26

I.2.3 Fonctionnalisation par co-condensation lors de la synthèse de la silice 27

I.2.4 Fonctionnalisation par voie aqueuse 28

I.2.5 Fonctionnalisation de surface par voie organique 28

I.3 Fonctionnalisation des surfaces de silices par voie CO_2 supercritique 32

I.3.1 Généralités 32

I.3.2 Solubilité des alcoxysilanes dans le CO_2 supercritique 34

I.3.3 Silanisation par voie CO_2 supercritique 34

Conclusion 39

Bibliographie 40

Introduction

La silice (SiO_2) est un matériau qui intéresse plusieurs domaines scientifiques et technologiques. Elle est naturellement présente sous forme cristalline (quartz, tridymite, cristobalite, coesite, stishovite, silicalite) ou amorphe mais aussi combinée à d'autres atomes (Al, Fe, Cu), le tout formant la famille des silicates. C'est l'un des constituants principaux de la croûte terrestre (60 % en masse)[1]. Outre la silice naturelle, celle-ci peut être synthétisée par voie chimique (fumée de silice, silice pyrogénée, silices précipitées, etc.). Les surfaces de silice sont facilement modifiables et elles présentent des propriétés intéressantes pour l'extraction d'ions dans le cadre de la décontamination d'effluents [2,3]. Dans ce chapitre, une description des différentes voies d'élaboration de silices synthétiques sera faite en première partie. L'accent sera porté sur les silices élaborées par voie sol-gel et plus particulièrement sur le procédé « Liquid Cristal Templating » (LCT) et Cooperative Templating Mechanism (CTM). La deuxième partie traitera de la fonctionnalisation de la silice par des alcoxysilanes. Les différents solvants ayant été utilisés seront présentés tout comme l'intérêt de l'utilisation du CO_2 supercritique. La troisième partie se focalisera sur les greffages d'alcoxysilanes dans le CO_2 supercritique. Les travaux existants utilisant cette technique seront aussi décrits. Finalement, le choix des supports de silice et des alcoxysilanes utilisés dans ces travaux sera explicité.

I.1. La synthèse de silices amorphes

Les silices amorphes peuvent être principalement synthétisées de deux façons : par voie thermique et par voie humide.

I.1.1 La voie thermique

I.1.1.1 Fumée de silice

La fumée de silice est un déchet industriel rejeté lors de la production du silicium ou de ses alliages (et plus particulièrement, le ferrosilicium). On compte environ 500 kg de fumée de silice produite lors de la synthèse d'une tonne de silicium[4].

Le silicium est produit à partir de la réduction du quartz par le carbone dans des fours électriques à arc.

$$SiO_{2(s)} + C_{(s)} \rightarrow Si_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad \text{(R.I.1)}$$

Lors de cette synthèse, du monoxyde de silicium SiO gazeux se forme et s'oxyde à la sortie du four, ce qui produit des microbilles de silice de masse volumique faible. Ces microbilles peuvent être ensuite pressées pour obtenir des matériaux plus denses. Les fumées de silice sont actuellement très étudiées dans l'industrie des bétons puisqu'elles permettent d'améliorer leurs

propriétés de durabilité et de résistance[5,6]. Elles sont aussi utilisées comme agent de renfort pour les élastomères.

I.1.1.2 Silice pyrogénée

La silice pyrogénée, ou de pyrohydrolyse est produite dans une flamme de chalumeau oxyhydrique à partir du précurseur $SiCl_4$. Cette réaction se fait par des températures supérieures à 1000 ºC et donne des particules peu denses dont la surface spécifique est de 500-600 m^2/g.

$$SiCl_{4(g)} + 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(l)} + 4HCl_{(g)} \quad \text{(R.I.2)}$$

Le principal produit commercial est l'Aerosil de la compagnie Evonic. Ce type de silice est utilisé comme un épaississant ou antiagglomérant dans les peintures, vernis et résines mais aussi dans le domaine de l'agroalimentaire.

I.1.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur ou Chemical Vapor Deposition (CVD) est un procédé permettant d'obtenir des couches minces de silice[7]. Il permet de déposer des couches à partir de précurseurs gazeux, qui réagissent à la surface du support pour générer le produit souhaité. Généralement le dépôt chimique en phase vapeur de silice donne des produits avec beaucoup de contaminants. Lorsqu'il est assisté par plasma, des couches homogènes et de haute pureté peuvent être obtenues[7]. Un exemple de procédé à pression et température ambiantes nécessite l'utilisation d'un précurseur de silice (tétraéthylorthosilicate ou TEOS) qui est mélangé à un plasma d'oxygène/hélium et déposé sur un substrat de silicium. Des couches d'oxyde de silicium de 100 nm d'épaisseur sont alors obtenues[8]. Cette méthode nécessite une source de plasma et un équipement particulier pour être mise en œuvre.

I.1.1.4 Croissance de silice native sur des substrats de silicium

A partir d'un substrat de silicium, il est possible de faire croître une fine couche de silice à la surface par le procédé d'oxydation thermique [9]. Au contact d'oxygène (R.I.3) ou d'eau (R.I.4), la couche de silice se crée :

$$Si_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)} \quad \text{(R.I.3)}$$

$$Si_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow SiO_{2(s)} + H_{2(g)} \quad \text{(R.I.4)}$$

Cette silice est fréquemment utilisée dans le domaine de la microélectronique, puisqu'elle est isolante électriquement et stable chimiquement. Elle forme alors une couche protectrice du silicium. L'épaisseur de cette couche peut être prédite selon le modèle de Deal-Grove[10]. Ce modèle se base sur trois étapes : (i) l'oxydant est transporté de la solution à la surface de l'oxyde,

où il est absorbé avec un flux F_1 (loi d'Henry) ; (ii) l'oxydant diffuse à travers la couche d'oxyde avec un flux F_2 (loi de Fick) et (iii) l'oxydant atteint la surface avec un flux F_3 (réaction d'ordre 1) et réagit avec les atomes de silicium pour former une couche de SiO_2. En fonction du temps, de la température et de l'oxydant utilisé, il est donc possible de prédire l'épaisseur de la couche d'oxyde formée.

I.1.2 La voie humide[1]

I.1.2.1 Silices précipitées

Les silices précipitées représentent 80 % de la production mondiale de silice amorphes. Elles résultent de la réaction du métasilicate de sodium Na_2SiO_3 et d'un acide (principalement d'acide sulfurique H_2SO_4).

$$Na_2SiO_3,nH_2O_{(l)} + H_2SO_{4(l)} = x\ \underline{SiO_{2(s)}} + 2Na^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{(R.I.5)}$$

Actuellement, les silices précipitées sont principalement utilisées pour renforcer des élastomères (par exemple les semelles de chaussure ou les pneumatiques), améliorer les propriétés rhéologiques, polissantes et nettoyantes de certains dentifrices, fluidifier certains aliments comme le sel de table, le café et le sucre glace (propriétés anti-humidifiantes), dans la fabrication de papier et dans certains bétons. Les silices commerciales SG40 (Fluka) et CleanCat (Iberoamigos) sont des exemples.

I.1.2.2 Voie sol-gel

La silice obtenue par voie sol-gel est la plus étudiée dans la communauté scientifique. En effet, elle permet de synthétiser des silices aux surfaces spécifiques très élevées et avec des tailles de particules et densités variables. La chimie sol-gel est douce et permet d'obtenir des silices amorphes à porosité, formes, structures et densités contrôlées.

Le Tableau I. 1 récapitule certaines données de chaque type de silice. La silice sol-gel permet d'accéder à des surfaces spécifiques plus élevées et donc d'avoir une surface d'échange plus importante lors d'applications d'extraction par adsorption.

Tableau I. 1 : Propriétés des différentes silices[4].

Type de silice	Surface spécifique (m^2/g)	Taille	Masse volumique apparente ($g\ cm^3$)	Hydratation	Porosité
Fumée de silice	15-25	0,1 à 1 µm	Variable (0,1 à 2,3)	Anhydre	Non poreuse
Silice pyrolysée	500-600	5-50 nm	Faible	Anhydre	Non poreuse
Silices précipitées	20-600	5-100 nm	Elevée (1,9-2,1)	Hydratée	Poreuse
Silices sol-gel	300-1000	Variable	Variable	Hydratée	Poreuse

Il existe deux types de synthèse sol-gel :

- La voie inorganique ou colloïdale réalisée à partir de sels métalliques en solution aqueuse. Des particules colloïdales sont alors formées. La taille et le nombre de ces particules peuvent varier selon le pH de la solution et la présence de sels. Les gels sont ensuite formés par déstabilisation contrôlée de sels colloïdaux.
- La voie alcoxyde ou polymérique est basée sur l'utilisation d'alcoxydes de silicium dans des solvants organiques. Elle permet le contrôle de la granulométrie, la surface spécifique, et la porosité. C'est la plus utilisée en laboratoire et celle dont nous nous servirons pour la synthèse de silices à mésoporosité organisée dans la suite de ce travail. Par conséquent, seul le procédé sol-gel par voie alcoxyde est détaillé dans la partie suivante.

I.1.3 Le procédé sol-gel par voie alcoxyde

I.1.3.1 Mécanisme général de synthèse

La voie alcoxyde résulte d'une série de réactions d'hydrolyse-condensation d'un précurseur de silice $Si(RO)_4$ en contact avec de l'eau. Les précurseurs les plus utilisés sont le tétraéthylorthosilicate (TEOS) et le tétraméthylorthosilicate (TMOS). Ces précurseurs ne sont pas solubles dans l'eau, c'est pourquoi l'utilisation d'un deuxième solvant comme l'éthanol est nécessaire[11,12].

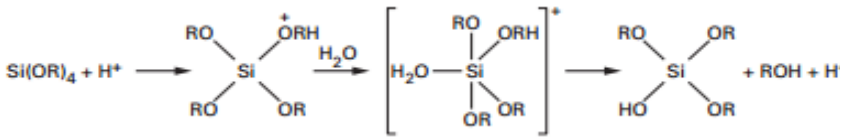
$$\equiv Si\text{-}OR + H_2O \rightleftharpoons \equiv Si\text{-}OH + R\text{-}OH \text{ (hydrolyse/estérification)} \quad (R.I.6)$$

Après l'hydrolyse, deux types de réactions de condensation peuvent avoir lieu dans le milieu :

$$\equiv Si\text{-}OR + HO\text{-}Si\equiv \rightleftharpoons \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + R\text{-}OH \text{ (alcoxolation)} \quad (R.I.7)$$

≡Si-OH + HO-Si≡ ⇌ ≡Si-O-Si≡+ H_2O (oxolation) (R.I.8)

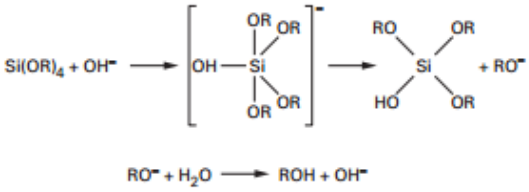
Les cinétiques de ces réactions dépendent du précurseur, du solvant utilisé mais aussi du pH de la solution qui catalyse la réaction. En milieu acide, le mécanisme est le suivant[13] (R.I.9):



(R.I.9)

En catalyse acide l'hydrolyse est favorisée par rapport à la condensation, ce qui conduit à la croissance du réseau et à la formation d'une solution polymérique. Après gélification, une structure polymérique et peu ramifiée est obtenue.

En milieu basique, le mécanisme est le suivant :



(R .I.10)

Les groupements OH^- et SiO^- sont de meilleurs nucléophiles que l'eau et les silanols. La condensation est alors favorisée par rapport à l'hydrolyse et une solution colloïdale est formée. Elle conduit à la formation de gros agrégats peu nombreux et ramifiés.

Lors des différentes réactions d'hydrolyse-condensation, un réseau de silice amorphe est créé. Ce réseau est composé principalement de tétraèdres SiO_4 enchevêtrés en anneaux de plusieurs tailles[14].

I.1.3.2 Les silices à mésoporosité ordonnée

Même si les gels de silice présentent des surfaces spécifiques élevées, la structure des pores peut être trop faible et irrégulière pour être accessible aux futurs greffons. Les silices avec des mésopores structurés peuvent améliorer l'accessibilité des pores aux ligands et aux sites de greffage [15].

Des matériaux à mésoporosité organisée ont été synthétisés pour la première fois en 1992 par Mobil Company (USA) en utilisant la voie hydrothermale [16]. Ces silices ont ainsi été dénommées MCM pour « Mobil Composition of Matter ». Plus tard, l'université de Santa Barbara donna le nom a une nouvelle famille de silices amorphes à porosité organisée, les SBA (pour « Santa Barbara Amorphous »).

I.1.3.2.1 Bref rappel sur la porosité

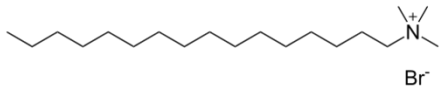
Un pore est une cavité au sein d'un matériau. Les matériaux poreux peuvent être classés selon leur diamètre de pore. D'après l'IUPAC, si la taille du pore est supérieure à 50 nm c'est un macropore, si elle est comprise entre 50 nm et 2 nm c'est un mésopore et si elle est inférieure à 2 nm c'est un micropore. Le terme nanoporosité qui correspond à des tailles de pores entre 2 et 10 nm est parfois utilisé. Par ailleurs, la porosité au sein d'un matériau peut être ouverte ou fermée avec des pores plus ou moins accessibles.

I.1.3.2.2 Principes généraux de la synthèse par Liquid Cristal Templating (LCT)

Les tensioactifs sont des molécules possédant une partie hydrophile et une queue hydrophobe, constituée généralement de chaines alkyl. Lorsque la concentration de ces tensioactifs est importante, supérieure à la Concentration Micellaire Critique (CMC), les molécules se regroupent formant des structures appelées micelles. Ensuite, les alcoxydes s'autoassemblent et se réticulent autour de micelles de tensioactif. Le mélange est alors « vieilli » en température afin de consolider le réseau de silice, puis les tensioactifs sont éliminés par calcination ou par lavage avec un solvant organique[17].

Historiquement, les tensioactifs utilisés pour le LCT étaient des tensioactifs ioniques et les mécanismes de formation des structures poreuses étaient principalement dus à des interactions électrostatiques entre le tensioactif et les précurseurs de silice. Plus tard, une nouvelle famille de tensioactifs non-ioniques permettant de synthétiser les mêmes types de matériaux a été découverte par Tanev et Pinnavaia [18] en utilisant des copolymères triblocs de la famille des Pluronics (BASF) [19–21]. Ces copolymères ont une formule générale $(EO)_n$-$(PO)_m$-$(EO)_n$ dans laquelle EO désigne l'oxyde de polyéthylène hydrophile et le PO, l'oxyde de propylène hydrophobe. Les indexations n et m désignent le nombre de monomères contenus dans les blocs. La Figure I. 1 présente la formule chimique des deux tensioactifs principaux pour la synthèse de silices à mésoporosité ordonnée. Dans ce travail, seul le P123 sera utilisé pour la synthèse des silices SBA-15.

CTAB : bromure de cétyltriméthyl ammonium



Pluronic P123 : Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol)

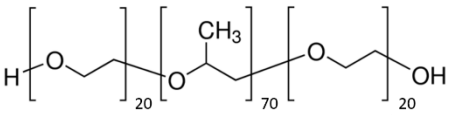


Figure I. 1: Nom et structure des tensioactifs CTAB et P123 utilisés dans la synthèse de MCM-41 et SBA-15.

La grande variété de tensioactifs existants a permis l'élaboration de diverses silices à porosité organisées avec différentes structures (lamellaire, cubique, hexagonale, etc)[22,23]. En effet, selon les quantités de tensioactif, d'eau et de présurseur de silice, les tensioactifs peuvent s'arranger selon différentes structures. La Figure I. 2 détaille les structures de différentes silices à mésoporosité ordonnée[24]. Les silices SBA-3, MCM-48 et MCM-41 sont synthétisées avec le tensioactif CTAB et du TEOS mais leur rapport diffère.

Figure I. 2: Différentes structures de silice synthétisées par voie sol-gel préparées avec le même tensioactif et le même précurseur de silice.

Dans ce travail, la silice mésoporeuse à porosité organisée choisie est la silice SBA-15 puisqu'elle permet d'avoir des mésopores organisés, ce qui facilite le suivi de l'évolution de la structure en solution. La présence de microporosité dans les murs est supposée améliorer l'accessibilité aux mésopores pour les molécules d'alcoxysilane et pour les solutions aqueuses. De plus, plusieurs travaux ont prouvé que la fonctionnalisation des SBA-15 par voie CO_2 supercritique était possible. Ces travaux sont détaillés dans la partie I.3

I.1.3.2.3 Elaboration de SBA-15

Il existe deux hypothèses sur les mécanismes de synthèse des SBA-15. Initialement, le mécanisme de LCT avait été proposé. Plus tard, le mécanisme d'auto assemblage coopératif ou CTM (pour « Cooperative Templating Mechanism ») a été proposé. Ce dernier mécanisme impliquerait que l'ajout du précurseur de silice participerait à la formation des mésophases. La Figure I. 3 schématise ces deux modèles[25].

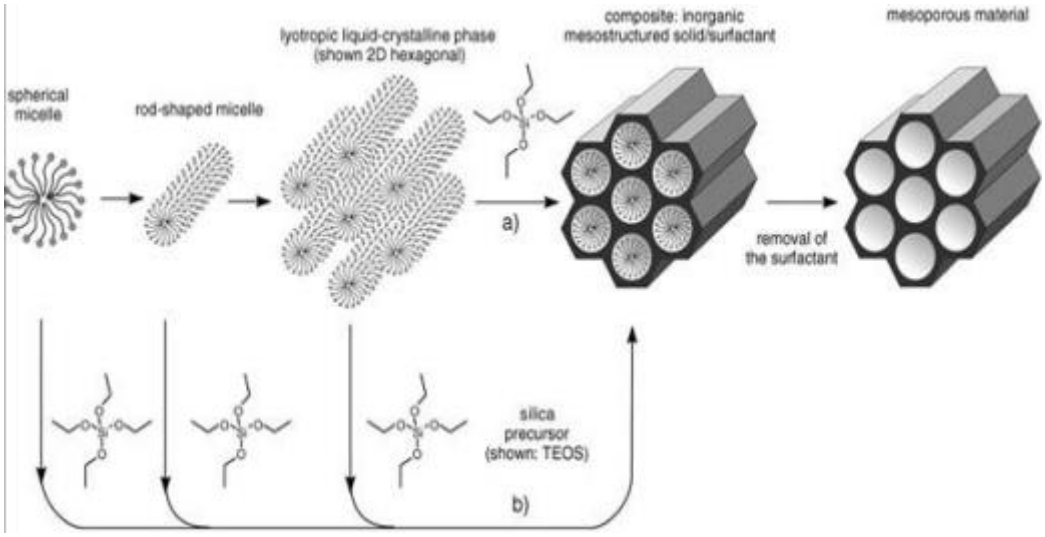


Figure I. 3. Mécanismes de synthèse des SBA-15 : a) LCT ou « liquid crystal templating » b) CTM ou « cooperative templating mechanism ».

Le tensioactif utilisé est le Pluronic P123. C'est un tensioactif neutre. Le diagramme de phases du P123 dans l'eau en fonction de la température[26] est représenté dans la Figure I. 4. Selon les paramètres de synthèse, dont la température ou la quantité de P123 utilisée, une structure hexagonale 2D avec une microporosité interconnectée dans les murs de silice peut être obtenue.

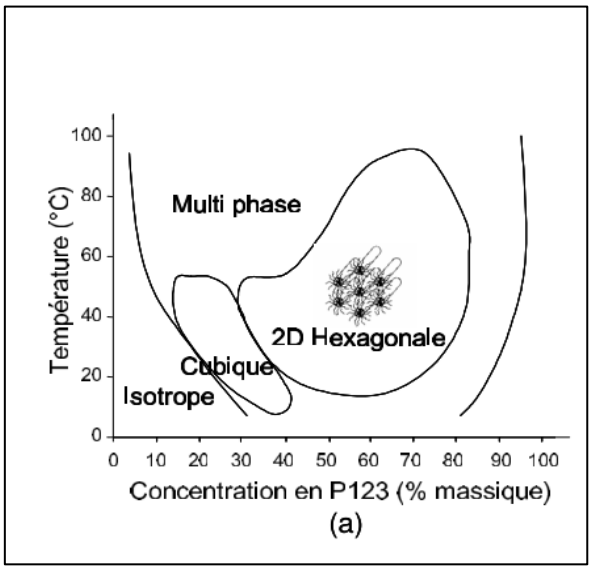


Figure I. 4: Diagramme de phase du P123 dans l'eau en fonction de la température.

Par ailleurs, le tensioactif P123 permet la formation de micropores au sein des murs de silice, en plus des mésopores obtenus CTM. Ceci conduit à une augmentation de la surface spécifique et à une porosité interconnectée. Plusieurs théories ont vu le jour par rapport à la microporosité des SBA-15. Parfois, elle est considérée homogène dans les murs des pores. D'autres études parlent de l'existence d'une couronne de micropores située autour des mésopores[27] (Figure I. 5). Un traitement thermique[28] ou le changement du rapport P123/TEOS[29] permettent de moduler ou de faire disparaitre la microporosité.

La taille des mésopores des SBA-15 peut aussi être modifiée en variant les conditions expérimentales telles que la température ou les conditions du procédé sol-gel[28,30,31].

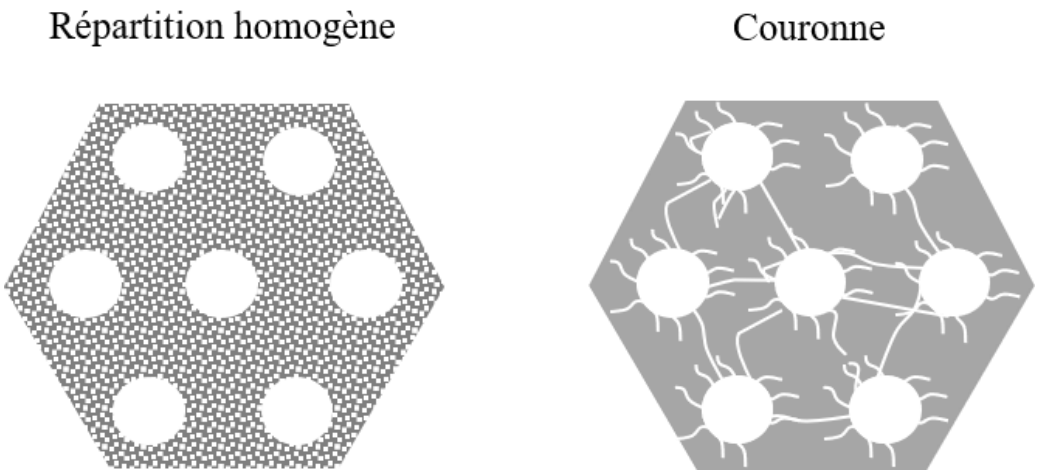


Figure I. 5: Hypothèses de répartition des micropores dans les SBA-15.

I.1.4 Les propriétés de surface des silices amorphes

I.1.4.1 Les ponts siloxanes et les groupements silanol

La silice amorphe est principalement constituée de tétraèdres « SiO_4 » interconnectés [32]. La réactivité de surface des silices dépend des groupements chimiques présents en surface. Hormis les ponts siloxanes Si-O-Si, il existe différents types de groupements silanol Si-OH indiqués dans la Figure I. 6 et possédant différentes réactivités[14,33] : les silanols internes contenus dans les micropores peuvent être isolés ou vicinaux.

- Les silanols **isolés ou libres** : le silicium est lié à trois oxygènes du réseau et à un groupement hydroxyle.
- Les silanols **vicinaux ou pontants** : le groupement hydroxyle lié au silicium peut engager des liaisons hydrogène avec un autre groupement hydroxyle.

- Les silanols **germinaux** (minoritaires) : le silicium central est lié à deux groupements hydroxyle, trop proches pour faire des liaisons hydrogène.
- Les silanols « **internes** » contenus dans les micropores peuvent être isolés ou vicinaux.

Ces différents types de liaisons Si-O sont définis selon la terminologie Q^n, n se référant au nombre d'oxygènes pontants liés au silicium central.

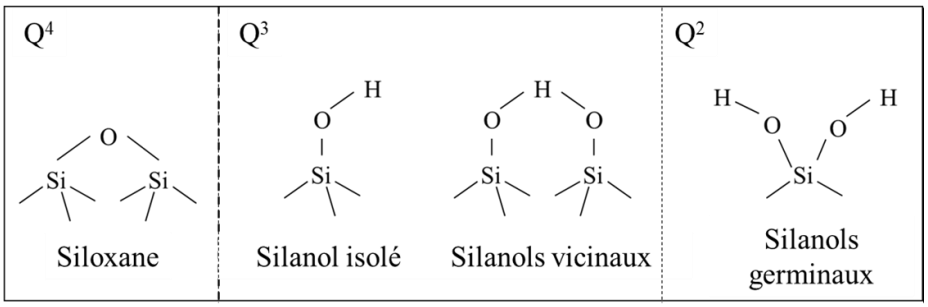


Figure I. 6: Groupements siloxane et silanol présents à la surface de la silice.

Les siloxanes (Q^4), silanols vicinaux ou isolés (Q^3) et les silanols germinaux (Q^2) peuvent être caractérisés par RMN du silicium. La différenciation entre les silanols vicinaux et isolés se fait par spectroscopie infra-rouge à haute résolution. Les silanols interagissent fortement avec l'eau, conduisant à une forte hydrophilicité de la surface. La densité de groupements surfacique maximale estimé est de 4,9 OH/nm^2 [14,34,35] mais ce nombre peut varier selon le traitement thermique de la silice.

I.1.4.2 Effet du rayon de courbure et accessibilité de la surface de silice

Le type de silanol (isolé ou vicinal) va dépendre de plusieurs paramètres mais surtout du rayon de courbure de la surface. En effet si le rayon de courbure est positif (surface convexe ou nanoparticules), les silanols, plus espacés, ont plus de difficultés à créer des liaisons hydrogènes [34]. La déprotonation des hydroxyles isolés est donc plus facile. A l'inverse, un rayon de courbure négatif (surfaces concaves ou pores cylindriques) favorise la présence de silanols vicinaux, dû au rapprochement des groupements hydroxyle[14]. Un réseau de liaisons hydrogène se crée, stabilisant la structure et rendant plus difficile la déprotonation des hydroxyles de surface, mais favorisant l'adsorption de molécules d'eau. Des études ont démontré que les silanols liés sont moins réactifs que les silanols libres[36]. Il est donc possible que dans les matériaux poreux la réactivité des silanols de surface soit plus faible. Par ailleurs une étude a quantifié les silanols de silices mésoporeuses courantes (MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16) et a démontré que les silices SBA-15, de par leurs pores cylindriques et la microporosité, présentent une densité surfacique de groupements OH plus importante que dans le cas des MCM-41 (1,7 greffons/nm^2 contre 1,2 greffons/nm^2)[37]

(Tableau I. 2). Le nombre total de groupements silanol est plus grand pour les MCM-41 mais l'accessibilité des pores est plus faible. Comme les SBA-15 ont un volume microporeux important, les groupements silanols des murs sont plus accessibles au greffage. Cette même étude montre que la capacité de greffage des SBA-15 est plus importante que pour les MCM-41.

Tableau I. 2: Nombre de silanols dans le matériau massif, silanols de surface et taille de pores pour différentes silices à porosité organisée [37].

Matériau	Silanols total (bulk) (mmol/g)	Silanols de surface (mmol/g)	Silanols de surface (greffon/nm^2)	Taille de pores (nm)
SBA-15	3,5	1,8	1,7	6,9
SBA-16	8,3	2,3	1,9	6,2
MCM-41	3,6	2,2	1,2	2,9
MCM-48	5,2	2,5	1,2	2,8

I.2. Les silices fonctionnalisées en surface par des alcoxysilanes

Actuellement, il existe une grande variété de procédés de fonctionnalisation de la silice. Dans ce travail, la silanisation[i] faisant intervenir des alcoxysilanes est étudiée. Cette partie introduit les alcoxysilanes puis montre les étapes du mécanisme de silanisation. Enfin, l'influence du solvant utilisé lors de la fonctionnalisation est montrée, tout comme l'intérêt de l'utilisation d'un solvant plus vert : le CO_2 supercritique.

I.2.1 Généralités

I.2.1.1 Définition d'un alcoxysilane

Un alcoxysilane est une molécule possédant une structure de type $ASi(R'O)_xR_{(3-x)}$ avec généralement R' étant une courte chaîne alcoxy A une chaîne carbonée contenant le groupement fonctionnnel et R une chaîne alkyl.

On distingue plusieurs types d'alcoxysilanes, les tri-, bi- ou mono-alcoxysilanes avec x=3, 2 et 1 respectivement. Une étude montre que le recouvrement de surface de particules de silice par des trialcoxysilanes comportant des groupements thiol est plus important que dans le cas de bialcoxysilanes [38]. En effet, en plus de réagir avec la surface, les trialcoxysilanes peuvent s'interconnecter et former une monocouche homogène.

I.2.1.2 Propriétés des alcoxysilanes

[i] La silanisation ne doit pas être confondue avec la silylation, qui englobe les fonctionnalisations de surface avec des précurseurs silylés (chlorosilanes et alcoxysilanes)

La Figure I. 7 présente les différents types de liaison greffon-silanols de surface[33]. La condensation de 3 silanols de surface sur une même molécule de greffon ne serait possible que sur des surface concaves, du fait de la proximité des silanols adjacents [33,40]. Sur des surfaces planes, il est improbable que les trois fonctions alkoxy réagissent avec trois silanols de surface, ces derniers étant plus espacés. Cela va favoriser la formation de liaisons entre les différentes molécules de greffon [41]. Les notations T^1 T^2 et T^3 sont représentées sur la Figure I. 7 et correspondent au nombre d'oxygènes pontants liés au silicium central. Les différents types de fonctionnalisation chimique peuvent donner des morphologies différentes. Le nombre d'oxygènes pontants peuvent être obtenus par RMN ^{29}Si.

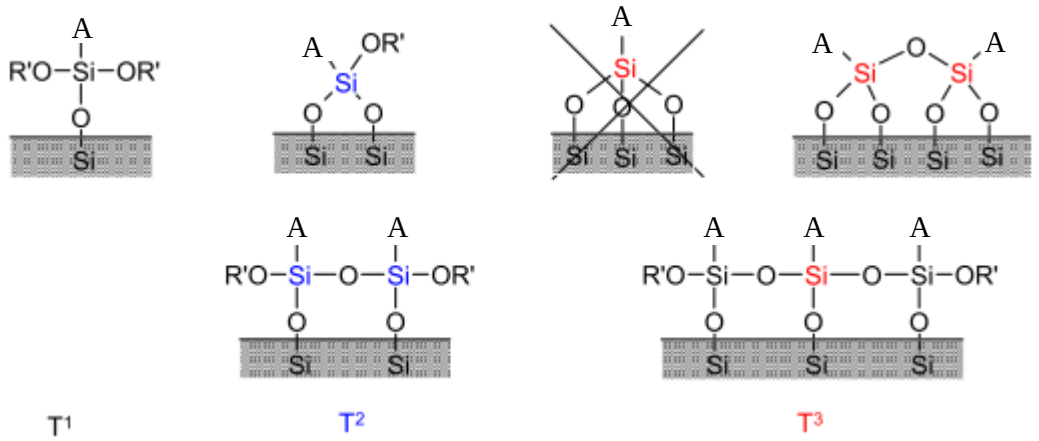


Figure I. 7: Différents types de liaison greffon/silanol de surface avec A= chaîne contenant le groupement fonctionnel (d'après la référence [33]).

I.2.2 Mécanisme de fonctionnalisation de surface de silice

La fonctionnalisation de la silice se fait par le biais d'une série de réactions (d'hydrolyse et de condensation). Selon le type de solvant utilisé, certaines réactions sont favorisées conduisant à des couches greffées à morphologie variable. Par la suite les différentes réactions chimiques sont présentées mais aussi les différents solvants et la morphologie des couches obtenues[42].

- Hydrolyse de l'alcoxysilane (Figure I. 8a)

La molécule d'alcoxysilane est hydrolysée par de l'eau ce qui conduit à la perte des groupements alcoxy -OR'.

- Transport de l'alcoxysilane hydrolysé jusqu'à la surface de la silice.

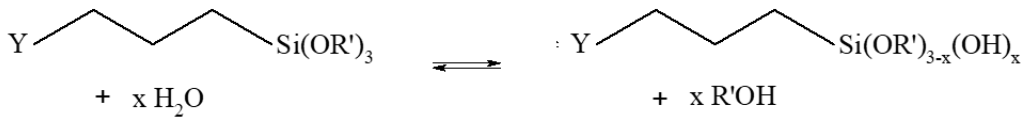
Cette étape de transport est régie par la solubilité de l'alcoxysilane dans le solvant mais aussi par les conditions expérimentales (température, agitation éventuelle).

- Condensation de l'alcoxysilane avec les silanols de surface (Figure I. 8c).

- Autoassemblage (condensation) des alcoxysilanes hydrolysés (Figure I. 8d).

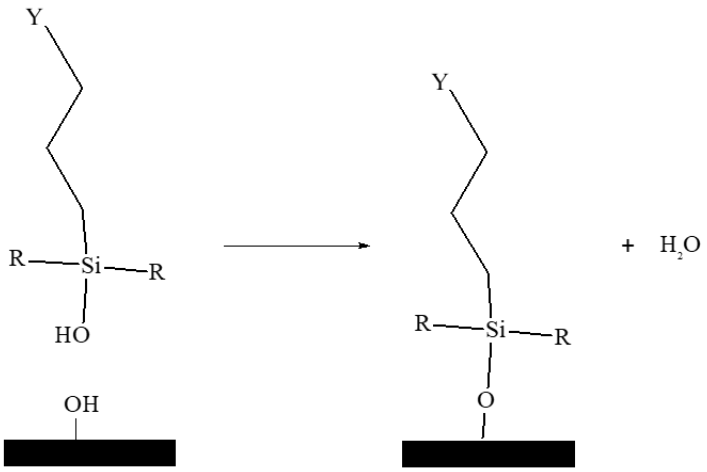
Par la suite, les différents procédés de fonctionnalisation existant sont détaillés.

a. Hydrolyse de l'alkoxysilane



b. Transport jusqu'à la surface de silice

c. Condensation avec les silanols de surface



d. Auto-assemblage

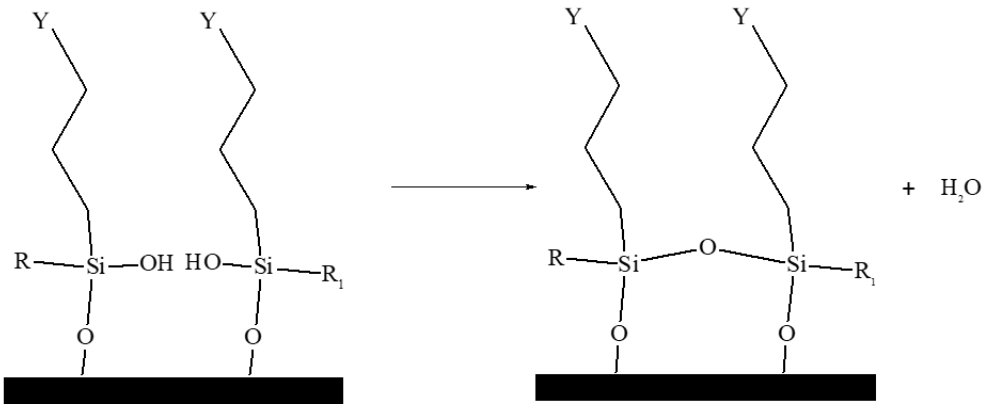


Figure I. 8 : Différentes réactions lors de la fonctionnalisation de surfaces de silice. R = OH, OMe, OEt ou un réseau de molécules condensées[42].

I.2.3 Fonctionnalisation par co-condensation lors de la synthèse de la silice

Il s'agit d'une méthode en une étape. Lors du procédé sol-gel (précédemment expliqué dans I.3), l'hydrolyse du précurseur de silice se fait avec celle de l'alcoxysilane. Celui-ci est alors directement intégré dans le réseau de la silice. Il en résulte un matériau déjà fonctionnalisé et « prêt-à-l'emploi ». Avec l'ajout d'un tensioactif structurant, il est aussi possible d'obtenir une structure mésoporeuse ordonnée. Par exemple, des silices de type SBA-15 ont été synthétisées avec des groupements iodo[43,44], amino[45,46], carboxyl[47] ou mercapto[48,49] dans leur structure. Des MCM-41 et MCM-48 fonctionnalisés avec des groupements *n*-propyl ont été élaborés[50]. Dans la littérature, des cas de silices mésoporeuses directement fonctionnalisées avec du (3-chloropropyl)triéthoxysilane existent aussi [51].

L'avantage de cette méthode est d'élaborer le matériau en une seule étape. Cependant la mise au point de ce procédé doit être optimisée pour chaque molécule d'alcoxysilane. De plus, l'intégration de l'alcoxysilane fragilise le réseau de silice et diminue l'accessibilité en surface du groupement d'intérêt présent dans les murs de la silice.

I.2.4 Fonctionnalisation par voie aqueuse

Le solvant le plus intéressant économiquement et industriellement est le solvant universel : l'eau. La fonctionnalisation de surfaces de silices déjà synthétisées a été étudiée dans l'eau et dans des mélanges eau/éthanol et eau/acétone[32]. L'acide chlorhydrique est utilisé pour catalyser la réaction[52]. Le mécanisme proposé est le suivant : premièrement les alcoxysilanes sont hydrolysés et condensent entre eux formant un réseau linéaire (Réactions a et c de la Figure I. 8) ; deuxièmement, des liaisons hydrogène se forment entre les silanols de surface et les alcoxysilanes hydrolysés qui condensent. (Figure I. 8.c)[32,41]. Des poudres de SBA-15 avec des groupements thiol sont ainsi élaborées[53].

Cependant cette réaction est très difficile à contrôler à cause de la forte réactivité des alcoxysilanes avec l'eau. Les couches obtenues sont alors polycondensées. Un réseau tridimensionnel est formé à la surface de la silice. L'ajout d'un cosolvant tel que l'éthanol ou l'acétone peut diminuer les épaisseurs des couches mais le procédé ne permet pas d'obtenir des monocouches auto-alignées [32].

I.2.5 Fonctionnalisation de surface par voie organique

Les solvants organiques classiques sont jusqu'à aujourd'hui la voie la plus efficace pour effectuer des fonctionnalisations de surface de silice. En règle générale, la silice est mélangée à un solvant organique sous atmosphère inerte et l'alcoxysilane est ensuite ajouté. Le mélange est agité puis lavé pour récupérer le matériau fonctionnalisé. Les alcoxysilanes se trouvant proches de la surface de silice s'hydrolysent avec l'eau (Figure I. 8a), condensent directement avec la

silice (Figure I. 8c), puis ils s'autoassemblent[54,55](Figure I. 8d). La cinétique de greffage peut être étudiée par AFM [56], angle de mouillage [57], voltamétrie cyclique [58] ou RMN du silicium ^{29}Si [59].

I.2.5.1 Cas particulier de la formation de couches auto-alignées (SAM) sur des surfaces planes

La croissance d'une couche auto-alignée à la surface de la silice permet d'élaborer des matériaux structurés et dont les propriétés peuvent être contrôlées. Plusieurs études se sont focalisées sur l'obtention de couches auto-alignées à la surface des silices. Deux types de croissance de couches auto-alignées existent et dépendent des paramètres expérimentaux choisis (le solvant, le vieillissement de la solution, la température ou le temps)[60] : la croissance par îlots[56] (tout d'abord quelques molécules se lient à la surface puis s'assemblent) ou la croissance homogène (Figure I. 9) puis l'autoassemblage. Ce mécanisme de silanisation fait encore débat actuellement[60].

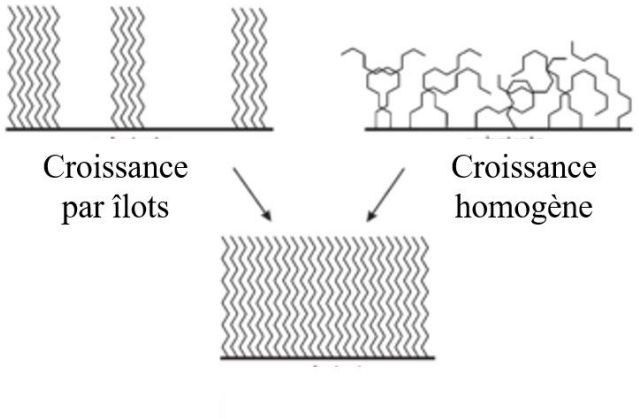


Figure I. 9 : Représentation schématique de la croissance d'une monocouche par îlots (gauche) ou par croissance homogène (droite)[60].

Par ailleurs, la croissance des couches auto-alignées ne représente qu'une image d'un cas idéal. Dans la réalité et selon le type de greffon choisi, l'obtention d'une monocouche peut être difficile. En effet, des structures complètement anarchiques et des réseaux tridimensionnels peuvent se construire à la surface [41]. Cependant, pour des applications de microélectronique, des couches auto-assemblées ont été élaborées sur des couches minces de silice par des procédés de dépôt à partir d'une solution de toluène contenant l'alcoxysilane[61–63]. Des études montrent la fonctionnalisation de couches minces de silice par des alcoxysilanes comportant des fonctions amines[62,63], n-propyl ou aromatiques[64]. Les temps de réaction n'excèdent pas une ou deux heures.

Plusieurs paramètres sont à prendre en considération lors du greffage d'alcoxysilanes.

I.2.5.2 Influence du type d'alcoxysilane

Les groupements alcoxy de l'alcoxysilane $ASi(R'O)_xR_{(3-x)}$ doivent s'hydrolyser avant de se se greffer a la surface de la silices. La nature et le nombre des groupements R et R' vont alors être déterminants dans les cinétiques de réaction. D'une part, l'utilisation d'alcoxysilanes monofonctionnels (avec x=1) va conduire à la formation de couches monomoléculaires alors que des alcoxysilanes avec x=2 ou x=3 vont conduire à des recouvrements plus complexes. D'autre part, les propriétés stériques et électroniques du groupement R vont modifier l'accessibilité à la surface de la molécule greffante[40,41] ce qui peut gêner le recouvrement total de la surface de silice, même avec des silanols disponibles. De plus, la présence d'hétéroatomes dans le groupement R modifie la polarité de la chaîne et donc la réactivité de la molécule. Ainsi, les groupements thiol, amino ou chloro peuvent interagir faiblement avec la surface de la silice ou avec les autres alcoxysilanes (par exemple avec des liaisons hydrogènes)[65] .

I.2.5.3 Influence de la concentration et de la solubilité de l'alcoxysilane en solution

L'augmentation de la concentration en alcoxysilane conduit à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface [66]. Cependant, il existe un seuil maximum où l'encombrement stérique de la surface est atteint. Au-delà de cette concentration, l'ajout de molécules n'a aucun effet sur le greffage. Pour le méthyltriméthoxysilane, la densité de molécules maximale est de 3 molécules/nm^2 [66–68]. D'autres études rapportent que la densité de recouvrement serait maximale à 1,4 molécules/nm pour le 3-(aminopropyl)triméthoxysilane[22]. Cette concentration peut être calculée selon l'encombrement stérique du greffon et la surface spécifique du matériau greffé. Lorsque le taux de greffon en solution est important, la distance entre deux silanes est plus faible, ce qui favorise la condensation superficielle [40]. Par ailleurs, la densité de surface va déterminer la conformation des greffons en surface : ceux-ci se regroupent en paquets avec des chaines carbonées vers l'extérieur lorsque la concentration est importante et se regroupent en îlots lorsque la concentration est faible.

L'hydratation de surface ou la température du milieu vont favoriser les réactions d'hydrolyse et de condensation[69] : des couches auto-alignées sont obtenues plus rapidement lorsque la surface de silice est plus hydratée. De plus, l'augmentation de la durée du procédé de fonctionnalisation favorise le taux de condensation entre alcoxysilanes dans le cas de l'éthyltriméthoxysilane sur des gels de silice poreuse[70]. L'influence du reflux de toluène a été étudiée dans le cas de greffage de groupement propyl sur des silices mésoporeuses et il a été déterminé que des temps de reflux supérieurs à une heure favorisent l'hydrolyse et pourraient diminuer le taux de greffage[71].

I.2.5.4 Influence du solvant

L'homogénéité de la fonctionnalisation de surface des silices dépend de la constante diélectrique du solvant utilisé. Une étude sur des gels de silice fonctionnalisés avec 2 alcoxysilanes différents (groupements éthyl et vinyl) a montré que pour des solvants apolaires, le taux de recouvrement du greffon est maximal, mais les espèces sont faiblement condensées (cas de l'iso-octane, du pentane). Lorsque la polarité du solvant augmente légèrement, le taux de recouvrement diminue (toluène ou CCl_4) et jusqu'à ce que le greffage ne soit plus effectif (diéthyléther, acétone)[70]. Le toluène est le solvant couramment utilisé pour effectuer les greffages, pourtant ce n'est pas le plus efficace selon le type de molécule choisi.

I.2.5.5 Influence de l'état de surface et du temps

Dans le cas des poudres, le greffon, la silice et le toluène sont mis à reflux sous atmosphère inerte pendant au moins 12 h, ce qui est à comparer aux couches minces dont le temps de réaction est inférieur à 2 h. La suspension est ensuite lavée avec du toluène puis séchée sous vide [72–74]. Il est difficile d'obtenir des monocouches auto-alignées dans les silices mésoporeuses mais certains travaux arrivent à prouver l'existence de domaines auto-alignés dans le matériau observables par RMN du solide[75].

Dans le greffage de molécules de MPTMS (3-mercaptopropyltriméthoxysilane) à la surface de silices de type MCM-41 avec des taux de recouvrement différents, il a été montré que lorsque la concentration de greffon est faible en surface, les molécules de MPTMS ne sont pas perpendiculaires à la surface mais plutôt penchées. La condensation entre les différentes molécules de greffon lorsque le taux de recouvrement est important conduit à un ordre entre les différentes chaines carbonées ce qui a été prouvé par RMN ^{13}C et spectroscopie infrarouge [76]. Cependant aucune étude n'a recensé l'élaboration d'une monocouche auto-assemblée sur des silices poreuses.

I.2.5.6 Conclusion et inconvénients de la fonctionnalisation par l'utilisation de solvants organiques liquides

L'utilisation de solvants organiques permet d'obtenir des structures plus ordonnées que dans le cas des solutions aqueuses. Sur les surfaces planes il est même possible d'élaborer des couches auto-assemblées à la surface de la silice. Cependant l'utilisation de volumes importants de solvants organiques et d'eau de rinçage pose des contraintes économiques et environnementales pour traiter ces effluents. Pour pallier ces différents problèmes, l'une des solutions envisagées dans la littérature est l'utilisation de fluides supercritiques et surtout le dioxyde de carbone supercritique (CO_2SC).

I.3. Fonctionnalisation des surfaces de silices par voie CO_2 supercritique

I.3.1 Généralités

I.3.1.1 Définition et propriétés de l'état supercritique

L'état supercritique d'un fluide est atteint lorsque les conditions de température et de pression de celui-ci dépassent les températures et pressions critiques (point critique) Tableau I. 3. Dans cette région, les phases liquide et gaz sont impossibles à distinguer.

Tableau I. 3 : Tableau récapitulatif des points critiques pour différents espèces chimiques[77].

Espèce Chimique	Tc(°C)	Pc(bar)
He	-269	2
CO_2	31	74
C_2H_6	32	49
N_2O	37	73
H_2O	374	22

La Figure I. 10 présente le diagramme des différents états dans le cas du CO_2 [78] ainsi que le point critique de plusieurs fluides [77]. Le diagramme de phases montre l'existence des trois états de la matière et le point triple, où les trois phases coexistent en équilibre.

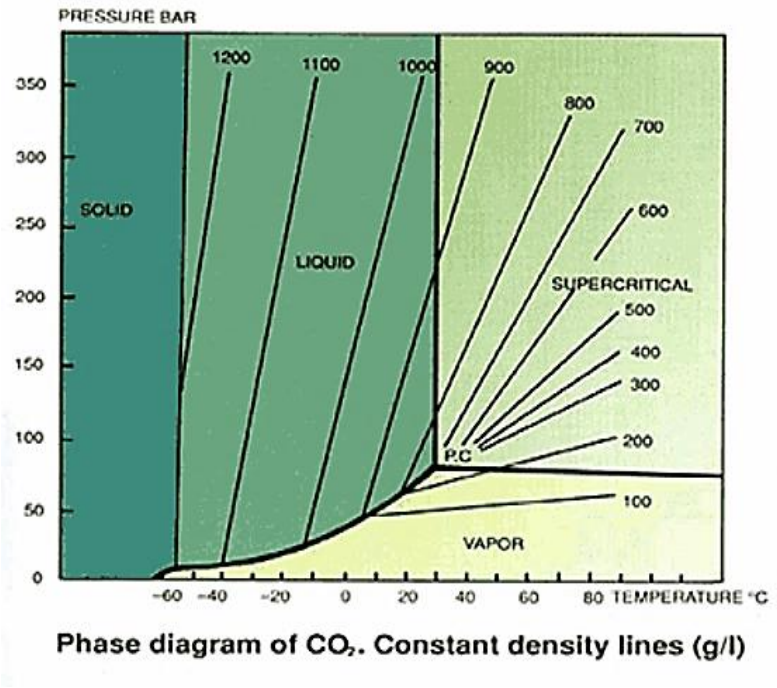


Figure I. 10 : Diagramme d'état (T, P, ρ) du CO_2 [78].

I.3.1.2 Intérêt du CO_2 supercritique

Les propriétés physicochimiques des fluides supercritiques sont comprises entre celles du liquide et du gaz : une faible viscosité, une diffusivité et une densité élevées et une tension de surface quasi-nulle. Ces propriétés vont être essentielles pour la fonctionnalisation des surfaces des silices puisque un tel solvant va améliorer la diffusivité des molécules jusqu'à la surface augmentant les chances d'obtenir un greffage homogène [79].

Par ailleurs, le CO_2 supercritique est considéré comme un solvant vert puisqu'il est non-inflammable, naturellement abondant, non-toxique, et facilement recyclable [80]. Il présente alors un intérêt pour des applications industrielles [81]. De plus, le point critique est assez bas comparé à d'autres composés. Les domaines d'application du CO_2 supercritique sont très divers dans la chimie des matériaux [82], comme pour l'extraction de molécules de tensioactif, le dépôt de nanoparticules [83], la synthèse de polymères [84] ou le nettoyage de surfaces [85]. Comme présenté sur la Figure I. 10, la masse volumique (en lignes solides diagonales) varie en fonction de la température et de la pression. Près du point critique, des petites variations peuvent générer de forts changements de masse volumique. Cette masse volumique est un atout certain en comparaison à d'autres solvants. En effet, étant reliée à la solubilité, le CO_2 supercritique pourrait solubiliser plusieurs molécules en changeant uniquement les valeurs de température et de pression. Ces propriétés physicochimiques font du CO_2 supercritique un solvant prometteur pour les fonctionnalisations de surface des silices.

I.3.2 Solubilité des alcoxysilanes dans le CO_2 supercritique

Pour que le CO_2 supercritique constitue un bon solvant pour la silanisation, il est nécessaire qu'il soit capable de dissoudre les alcoxysilanes. Plusieurs études traitent de la solubilité des molécules dans le CO_2 supercritique et des paramètres à prendre en compte.

Premièrement, la variation de densité entraine une variation des paramètres de solubilité dans le CO_2 supercritique. Le CO_2 supercritique est un solvant apolaire aprotique. Ceci conduit à une faible solubilité dans l'eau à une forte solubilité dans les solvants organiques (toluène, éthanol, acétone). Les alcoxysilanes sont quant à eux, solubles dans les solvants organiques. Il existe des calculs de paramètres de solubilité de certaines molécules organiques dans le CO_2 supercritique[77], mais aucune étude approfondie qui montre la solubilité en fonction des conditions de pression et de température pour les alcoxysilanes. Comme la fonctionnalisation de surface de silice par des alcoxysilanes est averée, il est fortement probable que ces molécules soient solubles dans le CO_2 supercritique[86]. La solubilité des aminosiloxanes dans du CO_2 supercritique a été étudiée[87] et les résultats laissent supposer que la solubilité de la molécule augmente avec la température. On estime que les aminotriéthoxysilanes sont solubles dans le CO_2 supercritique à partir de 100 ºC.

Le CO_2 supercritique peut carbonater certains alcoxysilanes, surtout dans le cas des amines, conduisant à la formation de carbamates d'amine.

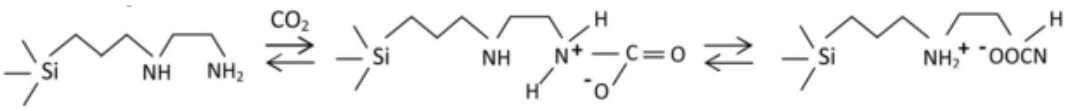


Figure I. 11 : Réaction de carbonatation de l'AEAPTMS en présence de CO_2 supercritique[88].

Bien que cette propriété puisse être utile, par exemple dans la formation de couches lamellaires [89], elle peut aussi être un inconvénient dans le greffage des amines[90] . Une fois ce paramètre pris en compte, il est possible de décarbonater ces amines en mettant l'échantillon sous vide et en température.

Le CO_2 supercritique peut aussi s'adsorber à la surface de la silice. Les isothermes d'adsorption du CO_2 supercritique à la surface des silices, en fonction de la pression et de la température, montrent qu'à des pressions proches du point critique, le CO_2 est adsorbé fortement à la surface de la silice[91]. De plus le CO_2 supercritique sèche la surface de la silice pouvant compromettre la réaction de silanisation.[92]

I.3.3 Silanisation par voie CO_2 supercritique

Les mécanismes de silanisation sont les mêmes que dans le cas des solvants organiques classiques [86]. Le tableau disponible en annexe I p.215 recense les différents paramètres expérimentaux des réactions de silanisation par voie CO_2 supercritique[38,75,87,88,93–104].

I.3.3.1 Type d'alcoxysilane et de silice

Plusieurs travaux ont concerné la fonctionnalisation des surfaces par des alcoxysilanes dans le CO_2 supercritique (Figure I. 12 et l'annexe I). La plupart des procédés de greffage se font à des températures comprises entre 40ºC et 90ºC et à des pressions entre 80 et 250 bar pour des alcoxysilanes. Les temps de réaction sont très variables et dépendent principalement du type de support greffé (poreux ou non poreux). Trois types de groupements en bout de chaîne sont privilégiés : les groupements alkyl (OCTES, TMES, MTMES, IBTES, OCTMS, ODTMS), les groupements thiol (MPTMS) et les groupements amine (APTMS, AEAPTMS). Les acronymes utilisés correspondent aux formules chimiques des molécules et sont aussi détaillés en annexe I p. 215.

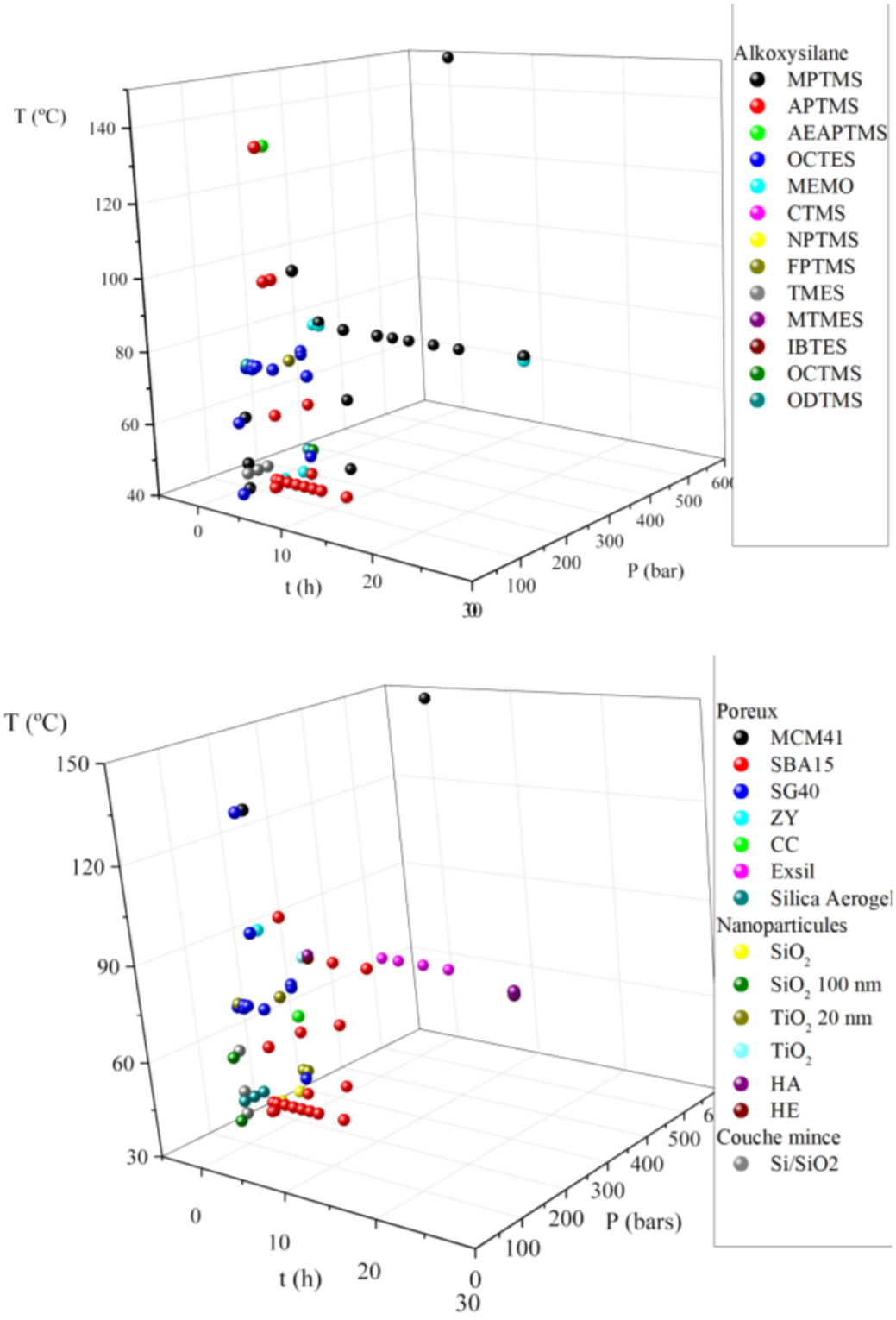


Figure I. 12 : Paramètres expérimentaux étudiés dans le greffage d'alcoxysilanes par voie CO_2 supercritique en fonction du support de silice et d'alcoxysilane choisi. Le détail des abréviations figure en annexe I[38,75,87,88,93–104].

I.3.3.2 Effet du rayon de courbure et accessibilité

Lorsque le CO_2 supercritique se trouve dans un milieu confiné, ses propriétés peuvent changer. En effet dans un milieu confiné la diffusivité du CO_2 dans les pores diminue[105] tout comme la masse volumique[106] quelle que soit la température. Cela peut aboutir à différentes modifications dans le greffage des alcoxysilanes comme l'augmentation du temps de greffage ou la diminution de la solubilité.

La Figure I. 13 montre le temps, la température et la pression du procédé de greffage en fonction du support greffé. On peut apercevoir la présence de 3 paliers : les couches minces Si/SiO_2 peuvent être greffées en 15 minutes, les nanoparticules se greffent généralement au bout de deux heures et les matériaux poreux nécessitent au minimum 90 minutes de contact avec les matériaux avec des pressions plus élevées (autour de 250 bars). Le temps de greffage est donc plus long dans les milieux confinés.

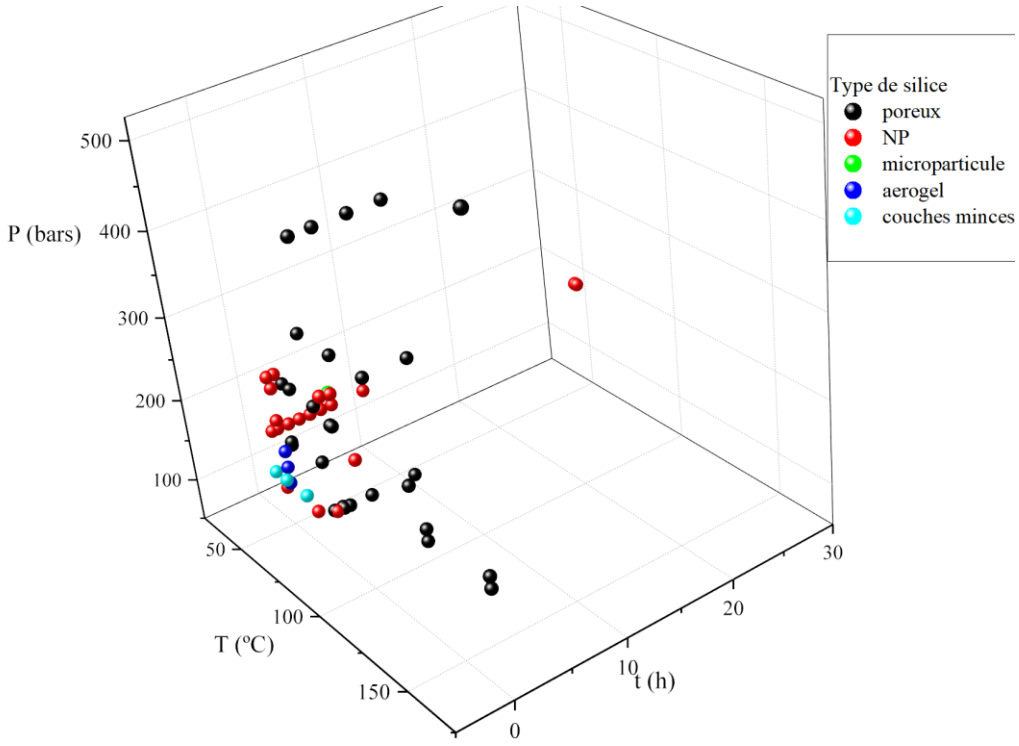


Figure I. 13 : Temps et température de greffage selon le type de support de silice greffé par voie CO_2 supercritique [38,75,87,88,93–104].

I.3.3.3 Sélectivité des alcoxysilanes et choix des molécules pour l'étude

Selon leur groupement fonctionnel, les alcoxysilanes peuvent être sélectifs vis-à-vis d'un ion ou d'une molécule[3,107]. Ces groupements peuvent être plus ou moins volumineux[108]. Dans notre approche, la taille des alcoxysilanes choisis doit être relativement faible pour que le greffage soit

effectif dans des silices mésoporeuses. Les alcoxysilanes avec des groupements amine et thiol présentent des propriétés extractantes. Ces molécules présentant des groupements thiol et amine ont déjà été post-fonctionnalisées avec un procédé CO_2 supercritique.

La silice modifiée 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) possède de bonnes propriétés de complexation de métaux puisque le groupement thiol présente une bonne affinité pour les ions métalliques. La formation d'une monocouche à la surface de la silice augmente la probabilité de rencontre des groupements thiol avec les ions, comparé à une couche polycondensée[109]. Des silices mésoporeuses de type MCM-41 fonctionnalisées avec cette molécule présentent un rapport d'adsorption 1Hg /1S et une capacité de sorption de 505 mg(Hg^{2+})/g [74]. Cette molécule est aussi sélective vis-à-vis des ions sélénite Se^{4+} qui peuvent être extraits à 100% dans des solutions de 1 g/L. Les ions sélénate Se(VI)O42− ne sont quant à eux pas extraits [110]. Les ions mercure peuvent aussi être extraits par des SBA-15 fonctionnalisés avec ces molécules avec une capacité de sorption de 210 mg(Hg^{2+})/g [76].

Plusieurs études traitent de l'extraction en utilisant les aminosilanes. Des ions métalliques tels que Pb^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} et Ni^{2+} ont été mis en contact avec des supports fonctionnalisés avec le 3-(aminopropyl)triméthoxysilane (APTMS)[111–113]. Les résultats ont montré la sorption de tous les ions mais une meilleure sélectivité pour l'ion Pb^{2+}. Ce résultat est conforté par une étude sur des supports de silice mésoporeuse MCM-41 fonctionnalisés avec cette même molécule et présentant des capacités de sorption de l'ordre de 225 mg/g pour les ions Pb^{2+} et Cd^{+2} comparé aux ions Cu^{2+} et Co^{2+}. Les ions Au^{3+}, Pt^{4+} et Pd^{2+} ont aussi été adsorbés sélectivement dans des solutions contenant du Fe^{2+} et du Cu^{2+}[114]. Par ailleurs, les gels de silice modifiés avec cet alcoxysilane améliorent les propriétés de séparation chromatographique du vanadium, du manganèse et de l'argent [115]. Le 3-[amino(éthylamino)propyl]triméthoxysilane (AEAPTMS) présente aussi une sélectivité vis-à-vis du Co^{2+}, Cu^{2+} et Zn $^{2+}$, mais aussi du mercure Hg^{2+} [67]. Cette dernière étude montre que 70 % d'ions Hg^{2+} ont été extraits dans une solution initiale de 1.10^{-4} M. Par ailleurs les silices fonctionnalisées avec des aminoalcoxysilanes peuvent aussi physisorber le CO_2 [88,116,117]. Cela pourrait se révéler une contrainte dans le greffage par voie CO_2 supercritique des amines.

Finalement, une problématique existe dans le cadre de l'industrie nucléaire quant à l'extraction de l'uranium. Les silices mésoporeuses SBA-15 ont des propriétés d'extraction de l'uranium (VI)[118]. Les groupements phosphonates présentent de bonnes capacités d'extraction de l'uranium en extraction liquide-liquide. Il serait donc intéressant de synthétiser des silices fonctionnalisées avec des groupements phosphonate, ce qui permettrait d'améliorer la capacité d'extraction de la silice SBA-15 toute seule. Cependant, des alcoxysilanes contenant des groupements phosphonate seraient en compétition pour le greffage à la surface puisque ces groupements phosphonate pourraient réagir et former des ponts Si-O-P[119]. L'approche choisie pour pallier ce problème est

de fonctionnaliser les surfaces de silice par le 3-(iodopropyl)triethoxysilane (IPTES) qui est facilement post-fonctionnalisable en phosphonate[43,119].

Conclusion

Après des rappels sur les différentes silices existantes et sur la synthèse sol-gel, les différents procédés de fonctionnalisation existants ont été exposés. L'intérêt du CO_2 supercritique comme alternative aux solvants organiques est avéré. Cependant, les paramètres de greffage dépendent de l'alcoxysilane et du support de silice utilisé. Les molécules choisies dans cette étude sont donc le MPTMS (avec un groupement thiol et une capacité à former des monocouches), l'AEAPTMS (avec deux groupements amine) et l'IPTES (avec un groupement iodo) qui peut être transformé groupements phosphonate. Le greffage par voie CO_2 supercritique de l'IPTES n'a, quant à lui, jamais été rapporté dans la littérature. Le MPTMS et l'AEAPTMS ont déjà été greffés sur des surfaces planes et dans des silices mésoporeuses mais l'effet du confinement sur la morphologie des couches greffées n'a pas été étudié. Pour mieux comprendre cet effet, trois types de supports de silice sont utilisés : les surfaces planes d'oxyde de silicium sur un substrat de silicium, les nanocanaux de silice, composés de deux surfaces planes espacées de quelques nanomètres et utilisés pour modéliser les effets du confinement, et les poudres de silice mésoporeuse SBA-15. Enfin, l'influence des solutions aqueuses sur les surfaces des silices fonctionnalisées n'a pas été étudié en détail.

Le chapitre suivant détaille la synthèse des différents supports de silice, l'obtention des alcoxysilanes et les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Bibliographie

(1) Bourque, P.-A. Minéraux de l'écorce terrestre http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s2/princ.mineraux.html (accessed Feb 22, 2018).

(2) Makowski, P.; Deschanels, X.; Grandjean, A.; Meyer, D.; Toquer, G.; Goettmann, F. Mesoporous Materials in the Field of Nuclear Industry: Applications and Perspectives. *New J. Chem.* **2012**, *36* (3), 531. https://doi.org/10.1039/c1nj20703b.

(3) Bois, L.; Bonhommé, A.; Ribes, A.; Pais, B.; Raffin, G.; Tessier, F. Functionalized Silica for Heavy Metal Ions Adsorption. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *221* (1–3), 221–230. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00138-9.

(4) Vignes, J.-L.; André, G.; Kapala, F. Données inductrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux 11ème édition http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm.

(5) Bredy Tuffe, P.; Fay, A.; Guiraud, P.; Infanti, É.; Picot, A. La Fumée de Silice : L'addition Incontournable Pour Des Bétons Durables. *Solut. Bét.* **2011**, *Hors série*, 1–8.

(6) Gadri, K.; Guettala, A. Etude Des Caractéristiques Physico-Mécaniques Des Bétons de Sable à Base de Fumée de Silice. *MATEC Web Conf.* **2014**, *11*. https://doi.org/10.1051/matecconf/20141101018.

(7) Hitchman, M. L.; Alexandrov, S. E. New Approaches to Titania and Silica CVD. *Electrochem. Soc. Interface* **2001**, *Summer*, 40–45.

(8) Babayan, S. E.; Jeong, J. Y.; Tu, V. J.; Park, J.; Selwyn, G. S.; Hicks, R. F. Deposition of Silicon Dioxide Films with an Atmospheric-Pressure Plasma Jet. *Plasma Sources Sci. Technol* **1998**, *7*, 286–288.

(9) Morita, M.; Ohmi, T.; Hasegawa, E.; Kawakami, M.; Ohwada, M. Growth of Native Oxide on a Silicon Surface. *J. Appl. Phys.* **1990**, *68* (3), 1272–1281. https://doi.org/10.1063/1.347181.

(10) Deal, B. E.; Grove, A. S. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *J. Appl. Phys.* **1965**, *36* (12), 3770–3778. https://doi.org/10.1063/1.1713945.

(11) Cogan, H. D.; Setterstrom, G. A. Properties of Ethyl Silicate. *Chem. Eng. News* **1946**, *24* (18), 2499–2501. https://doi.org/10.1021/cen-v024n018.p2499.

(12) Brinker, C. J. Hydrolysis and Condensation of Silicates : Effects on Structure. *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, *100*, 31–50.

(13) Audebert, P.; Miomandre, F. Procédé Sol-Gel de Polymérisation Procédé Sol-Gel de Polymérisation. *Tech. l'ingénieur* **2016**, No. 0.

(14) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics Ad Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic P.; 1990.

(15) Mercier, L.; Pinnavaia, T. J. Access in Mesoporous Materials : Advantages of a Uniform Pore Structure in the Design on a Heavy Metal Ion Adsorbnt for Environmental Remediation. *Adv. Mater.* **1997**, *9* (6), 500–503. https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-107.

(16) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; S., B. J. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthetized by a Liquid-Cristal Template Mechanism. *Nature* **1992**, *359*, 710–712.

(17) Beck, J. S.; Vartuli, J. C. Recent Advances in the Synthesis, Characterization and Applications of Mesoporous Molecular Sieves. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1* (1), 76–87.

(18) Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. *Science (80-.).* **1995**, *267*, 865–867.

(19) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science (80-.).* **1998**, *2779*, 548–552.

(20) Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, *38*, 56–77.

(21) Benhamou, A.; Baudu, M.; Derriche, Z.; Basly, J. P. Aqueous Heavy Metals Removal on Amine-Functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171* (1–3), 1001–1008. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.106.

(22) Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: From Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093–4138. https://doi.org/10.1021/cr0200062.

(23) Mann, S.; Burkett, S. L.; Davis, S. A.; Fowler, C. E.; Mendelson, N. H.; Sims, S. D.;

Walsh, D.; Whilton, N. T. Sol-Gel Synthesis of Organized Matter. *Chem. Mater.* **1997**, *9* (2300–2310).

(24) Mourabit, S. El; Guillot, M.; Toquer, G.; Cambedouzou, J.; El Mourabit, S.; Guillot, M.; Toquer, G.; Cambedouzou, J.; Goettmann, F.; Grandjean, A. Stability of Mesoporous Silica under Acidic Conditions. *RSC Adv.* **2012**, *2* (29), 10916–10924. https://doi.org/10.1039/c2ra21569a.

(25) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45* (20), 3216–3251. https://doi.org/10.1002/anie.200503075.

(26) Chu, B.; Zhou, Z. *Physical Chemistry of Polyoxyalkylene Block Copolymer Surfactants*; Nace, V. M., Ed.; Non-ionic Surfactants: New York, 1996.

(27) Impéror-Clerc, M.; Davidson, P.; Davidson, A. Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers. *J. Am. Chem Soc.* **2000**, *122*, 11925–11923. https://doi.org/10.1021/ja002245h.

(28) Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. Microporosity and Connections between Pores in SBA-15 Mesostructured Silicas as a Function of the Temperature of Synthesis. *New J. Chem.* **2003**, *27* (1), 73–79. https://doi.org/10.1039/b207378c.

(29) Miyazawa, K.; Inagaki, S. Control of the Microporosity within the Pore Walls of Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Commun.* **2000**, No. 21, 2121–2122. https://doi.org/10.1039/b005128o.

(30) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Hyun Ko, C.; Ryoo, R. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1961–1968. https://doi.org/10.1021/cm000164e.

(31) Kruk, M.; Cao, L. Pore Size Tailoring in Large-Pore SBA-15 Silica Synthesized in the Presence of Hexane. *Langmuir* **2007**, *23* (13), 7247–7254. https://doi.org/10.1021/la0702178.

(32) Der Voort, P. Van; Vansant, E. F. *Silylation of the Silica Surface A Review*; 1996; Vol. 19. https://doi.org/10.1080/10826079608015107.

(33) Sophie de Monredon. Interaction Organosilanes / Silice de Précipitation Du Milieu Hydro-Alcoolique Au Milieu Aqueux. **2004**, 209.

(34) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica Solubility, Polymerization, Colloid and Surface*

Properties, and Biochemistry; John Wiley & Sons, Inc., 1978.

(35) Gallas, J.-P.; Goupil, J.-M.; Vimont, A.; Lavalley, J.-C.; Gil, B.; Gilson, J.-P.; Miserque, O. Quantification of Water and Silanol Species on Various Silicas by Coupling IR Spectroscopy and In-Situ Thermogravimetry. https://doi.org/10.1021/la802688w.

(36) Van, P.; Voort, D.; Gillis-D 'hamers, L.; Vrancken, K. C.; Vansant, E. F. Effect of Porosity on the Distribution and Reactivity of Hydroxyl Groups on the Surface of Silica Gel. *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS* **1991**, *87* (24), 3899–3905.

(37) Ide, M.; El-Roz, M.; De Canck, E.; Vicente, A.; Planckaert, T.; Bogaerts, T.; Driessche, I. Van; Lynen, F.; Speybroeck, V. Van; Thybault-Starzyk, F.; et al. Quantification of Silanol Sites for the Most Common Mesoporous Ordered Silicas and Organosilicas: Total versus Accessible Silanols. *Phys. Chem. Chem. Phys. Phys. Chem. Chem. Phys* **2013**, *15* (15), 642–650. https://doi.org/10.1039/c2cp42811c.

(38) Ashu-Arrah, B. A.; Glennon, J. D.; Albert, K. Synthesis and Characterisation of Bonded Mercaptopropyl Silica Intermediate Stationary Phases Prepared Using Multifunctional Alkoxysilanes in Supercritical Carbon Dioxide as a Reaction Solvent. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1222*, 38–45. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.12.005.

(39) de Monredon, S. Interaction Organosilanes / Silice de Précipitation : Du Milieu Hydro-Alcoolique Au Milieu Aqueux, 2004.

(40) Emery, L.; Buzare, J.; Derouet, D.; Forgeard, S.; Brosse, J. Application of Solid-State NMR (13 C and 29 Si CP / MAS NMR) Spectroscopy to the Characterization of Alkenyltrialkoxysilane and Trialkoxysilyl-Terminated Polyisoprene Grafting onto Silica Microparticles. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1998**, *36*, 437–453.

(41) Arkles, B. Tailoring Surfaces with Silanes. *Chemtech* **1977**, *7* (12), 766–778.

(42) Brzoska, J. B.; Azouz, I. Ben; Rondelez, F. Silanization of Solid Substrates: A Step toward Reproducibility. *Langmuir* **1994**, *10*, 4367–4373.

(43) Corriu, R.; Alauzun, J.; Mehdi, A.; Reye, C. Direct Synthesis of Ordered Mesoporous Silica Containing Iodopropyl Groups . A Useful Function for Chemical Modifications. *New J. Chem.* **2010**, *31*, 911–915. https://doi.org/10.1039/b703155f.

(44) Matsura, V.; Guari, Y.; Larionova, J.; Guérin, C.; Caneschi, A.; Sangregorio, C.; Lancelle-Beltran, E.; Mehdi, A.; Corriu, R. J. P. Synthesis of Magnetic Silica-Based Nanocomposites Containing Fe3O4 Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3026–3033.

https://doi.org/10.1039/b409449b.

(45) Hao, S.; Chang, H.; Xiao, Q.; Zhong, Y.; Zhu, W. One-Pot Synthesis and CO2 Adsorption Properties of Ordered Mesoporous SBA-15 Materials Functionalized with APTMS. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (26), 12873–12882. https://doi.org/10.1021/jp200252u.

(46) Xueguang Wang; Kyle S. K. Lin; Jerry C. C. Chan, and; Cheng*, S. Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (5), 1763–1769. https://doi.org/10.1021/JP045798D.

(47) Tsai, C.-T.; Pan, Y.-C.; Ting, C.-C.; Vetrivel, S.; Chiang, A. S. T.; Fey, G. T. K.; Kao, H.-M. A Simple One-Pot Route to Mesoporous Silicas SBA-15 Functionalized with Exceptionally High Loadings of Pendant Carboxylic Acid Groups. *Chem. Commun.* **2009**, *0* (33), 5018–5020. https://doi.org/10.1039/b909680a.

(48) Wei, Q.; Nie, Z.; Hao, Y.; Chen, Z.; Zou, J.; Wang, W. Direct Synthesis of Thiol-Ligands-Functionalized SBA-15: Effect of 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane Concentration on Pore Structure. *Mater. Lett.* **2005**, *59* (28), 3611–3615. https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2005.06.034.

(49) Margolese, D.; Melero, J. A.; Christiansen, S. C.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (12), 2448–2459. https://doi.org/10.1021/cm0010304.

(50) Lesaint, C.; Lebeau, B.; Marichal, C.; Patarin, J. Synthesis of Mesoporous Silica Materials Functionalized with N-Propyl Groups. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83* (1–3), 76–84. https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2005.01.012.

(51) Corriu, R. J. P.; Mehdi, A.; Reye, C. Direct Synthesis of Functionalized Mesoporous Silica by Non-Ionic Assembly Routes . Quantitative Chemical Transformations within the Materials Leading to Strongly Chelated Transition Metal Ions. **2004**, No. 15, 159–166.

(52) Arkles, B.; Steinmetz, J. R.; Zazyczny, J.; Mehta, P. Factors Contributing to the Stability of Alkoxysilaes in Aqueous Solutions. In *Silanes and other coupling agents*; K.L. Mittal, Ed.; 1992; pp 91–104.

(53) Yang, L. M.; Wang, Y. J.; Luo, G. S.; Dai, Y. Y. Functionalization of SBA-15 Mesoporous Silica with Thiol or Sulfonic Acid Groups under the Crystallization Conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.037.

(54) Wasserman, S. R.; Whitesides, G. M.; Tidswel, I. M.; Ocko, B. M.; Pershan, P. S.; Axel, J. D.; Tidswell, I. M.; Ocko, B. M.; Pershan, P. S.; Axe, J. D. The Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkylsiloxanes on Silicon: A Comparison of Results from Ellipsometry and Low-Angle X-Ray Reflectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (24), 5852–5861. https://doi.org/10.1021/ja00197a054.

(55) Tillman, N.; Ulman, A.; Schildkraut, J. S.; Penner, T. L. Incorporation of Phenoxy Groups in Self-Assembled Monolayers of Trichlorosilane Derivatives: Effects on Film Thickness, Wettability, and Molecular Orientation. *Chem. Sot* **1988**, *1* (6), 136–6.

(56) Bierbaum, K.; Grunze, M.; Baski, A. A.; Chi, L. F.; Schrepp, # W; Fuchs#, H. Growth of Self - Assembled n - Alkyltrichlorosilane Films on Si (100) Investigated by Atomic Force Microscopy. *Langmuir* **1995**, *11*, 2143–2150. https://doi.org/10.1021/la00006a049.

(57) Balachander, N.; Sukenik, C. N. Monolayer Transformation by Nucleophilic Substitution : Apllications to the Creation of Nre Monolayer Assemblies. *Langmuir* **1990**, *6* (11), 1074–1077.

(58) Sabatani, E.; Rubinstein, I. Organized Self Assembling Monolayers on Electrodes. 2. Monolayer Based Ultramicroelectrodes for the Study of Very Rapid Electrode Kinetics. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (27), 6663–6669.

(59) Sindorf, D. W.; Maciel, G. E. Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydroxyl Sites on Dehydrated Silica Gel Surfaces, Using Silylation as a Probe. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87* (26), 5516–5521. https://doi.org/10.1021/j150644a041.

(60) Onclin, S.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N. Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282–6304. https://doi.org/10.1002/anie.200500633.

(61) Ramanath, G.; Cui, G.; Ganesan, P. G.; Guo, X.; Ellis, A. V.; Stukowski, M.; Vijayamohanan, K.; Doppelt, P.; Lane, M. Self-Assembled Subnanolayers as Interfacial Adhesion Enhancers and Diffusion Barriers for Integrated Circuits. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83* (2), 383–385. https://doi.org/10.1063/1.1591232.

(62) Glickman, E.; Inberg, A.; Fishelson, N.; Shaham-Diamand, Y. Electroless Deposition and Electrical Resistivity of Sub-100 Nm Cu Films on SAMs : State of the Art. *Microelectron. Eng.* **2007**, *84*, 2466–2470.

(63) Zhu, P.; Masuda, Y.; Koumoto, K. Seedless Micropatterning of Copper by Electroless Deposition on Self-Assembled Monolayers. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (6), 976.

https://doi.org/10.1039/b311061c.

(64) Krishnamoorthy, A.; Chanda, K.; Murarka, S. P.; Ramanath, G.; Ryan, J. G. Self-Assembled near-Zero-Thickness Molecular Layers as Diffusion Barriers for Cu Metallization. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78* (17), 2467–2469. https://doi.org/10.1063/1.1365418.

(65) Horr, T. J.; Arora, P. S. Determination of the Acid-Base Properties for 3-Amino, 3-Chloro and 3- Mercaptopropyltrimethoxysilane Coatings on Silica Surfaces by Xps. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1997**, *126* (2–3), 113–121. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03927-1.

(66) Peeters, M. P. J. NMR Study of MeTMS Based Coatings Filled with Colloidal Silica. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *19* (1–3), 131–135. https://doi.org/10.1023/A:1008795113990.

(67) Etienne, M.; Walcarius, A. Analytical Investigation of the Chemical Reactivity and Stability of Aminopropyl-Grafted Silica in Aqueous Medium. *Talanta* **2003**, *59* (6), 1173–1188. https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00024-9.

(68) Vansant, E. F.; Voort, P. Van Der; Vrancken, K. C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*; 1995.

(69) Wasserman, S. R.; Tao, Y. T.; Whitesides, G. M. Structure and Reactivity of Alkylsiloxane Monolayers Formed by Reaction of Alkyltrichlorosilanes on Silicon Substrates. *Langmuir* **1989**, *5* (4), 1074–1087. https://doi.org/10.1021/la00088a035.

(70) Behringer, K. D.; Blumel, J.; Bliimel, J. Reactions of Ethoxysilanes with Silica - a Solid-State Nmr Study. *J. Liq. Chromatogr.* **1996**, *19* (17–18), 2753–2765.

(71) Lindlar, B.; Lüchinger, M.; Röthlisberger, A.; Haouas, M.; Pirngruber, G.; Kogelbauer, A.; Prins, R. Chemical Modification of High-Quality Large-Pore M41S Materials. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 528–533. https://doi.org/10.1039/b109205g.

(72) Zhang, L.; Yu, C.; Zhao, W.; Hua, Z.; Chen, H.; Li, L.; Shi, J. Preparation of Multi-Amine-Grafted Mesoporous Silicas and Their Application to Heavy Metal Ions Adsorption. *J. Non. Cryst. Solids* **2007**, *353* (44–46), 4055–4061. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.018.

(73) Gascón, V.; Aguado, J.; Arsuaga, J. M.; Arencibia, A. Aqueous Heavy Metals Removal by Adsorption on Amine-Functionalized Mesoporous Silica. **2009**, *163*, 213–221.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.080.

(74) Mercier, L.; Pinnavaia, T. J. Heavy Metal Ion Adsorbents Formed by the Grafting of a Thiol Functionality to Mesoporous Silica Molecular Sieves: Factors Affecting Hg(II) Uptake. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (18), 2749–2754. https://doi.org/10.1021/es970622t.

(75) López-Aranguren, P.; Saurina, J.; Vega, L. F.; Domingo, C.; Lopez-Aranguren, P.; Saurina, J.; Vega, L. F.; Domingo, C.; López-Aranguren, P.; Saurina, J.; et al. Sorption of Tryalkoxysilane in Low-Cost Porous Silicates Using a Supercritical CO2 Method. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *148* (1), 15–24. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.06.035.

(76) Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. M. Functionalized Monolayers on Ordered Mesoporous Supports. *Science (80-.).* **1997**, *276*.

(77) Ram, J.-J.; Gupta, B. *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide*; CRC Press, Ed.; 2007.

(78) Weibel, G.; Ober, C. K.; Raupp, A.; Beaudoin, B.; Gleason, G.; Rothschild, R. *NSF/SRC ERC for Environmentally Benign Semiconductor Manufacturing Innovations in Supercritical Fluid Technology*.

(79) Hitchen, S. M.; Dean, J. R. Properties of Supercritical Fluids. In *Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1993; pp 1–11. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2146-0_1.

(80) Peach, J.; Eastoe, J. Supercritical Carbon Dioxide : A Solvent like No Other. *J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1878–1895. https://doi.org/10.3762/bjoc.10.196.

(81) Dean, J. R. *Applications of Supercritical Fluid Extraction in Industrial Analysis*; 2013; Vol. 53. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004.

(82) Cansell, F.; Aymonier, C.; Loppinet-Serani, A. Review on Materials Science and Supercritical Fluids. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *7* (4–5), 331–340. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2004.01.003.

(83) Morère, J.; Royuela, S.; Asensio, G.; Palomino, P.; Enciso, E.; Pando, C.; Cabañas, A. Deposition of Ni Nanoparticles onto Porous Supports Using Supercritical CO2 : Effect of the Precursor and Reduction Methodology. *Philos. Trans. A* **2015**, *373*, 1–16. https://doi.org/10.1098/not.

(84) Frank Rindfleisch; Todd P. DiNoia, A.; McHugh, M. A. Solubility of Polymers and

Copolymers in Supercritical CO2. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (36), 15581–15587. https://doi.org/10.1021/JP9615823.

(85) Weibel, G. L.; Ober, C. K. An Overview of Supercritical CO2applications in Microelectronics Processing. *Microelectronic Engineering*. 2002, pp 145–152. https://doi.org/10.1016/S0167-9317(02)00747-5.

(86) Sanli, D.; Erkey, C. Silylation from Supercritical Carbon Dioxide : A Powerful Technique for Modification of Surfaces. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50* (22), 7159–7181. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9281-9.

(87) Sánchez-Vicente, Y.; Stevens, L. A.; Pando, C.; Torralvo, M. J.; Snape, C. E.; Drage, T. C.; Cabañas, A. A New Sustainable Route in Supercritical CO2 to Functionalize Silica SBA-15 with 3-Aminopropyltrimethoxysilane as Material for Carbon Capture. *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 886–898. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.002.

(88) López-Aranguren, P.; Fraile, J.; Vega, L. F.; Domingo, C. Regenerable Solid CO2 Sorbents Prepared by Supercritical Grafting of Aminoalkoxysilane into Low-Cost Mesoporous Silica. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *85*, 68–80. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.10.020.

(89) Alauzun, J.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P. CO2 as a Supramolecular Assembly Agent: A Route for Lamellar Materials with a High Content of Amine Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (32), 11204–11205. https://doi.org/10.1021/ja051518b.

(90) Combes, J. R.; White, L. D.; Tripp, C. P. Chemical Modification of Metal Oxide Surfaces in Supercritical CO 2 : In Situ Infrared Studies of the Adsorption and Reaction of Organosilanes on Silica. *Langmuir* **1999**, *15* (22), 7870–7875. https://doi.org/10.1021/la990495+.

(91) Di Giovanni, O.; Dörfler, W.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M.; Giovanni, O. Di; Do, W.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M.; Di Giovanni, O.; Dörfler, W.; et al. Adsorption of Supercritical Carbon Dioxide on Silica. *Langmuir* **2001**, *17* (14), 4316–4321. https://doi.org/10.1021/la010061q.

(92) Tripp, C. P.; Combes, J. R. Chemical Modification of Metal Oxide Surfaces in Supercritical CO 2 : The Interaction of Supercritical CO 2 with the Adsorbed Water Layer and the Surface Hydroxyl Groups of a Silica Surface. *Langmuir* **1998**, *14* (7348–7352). https://doi.org/10.1021/la9805701.

(93) Lopez-Periago, A. M.; Sandoval, W.; Domingo, C. Chemical Modification of Nanometric

TiO2 Particles by Anchoring Functional Silane Molecules in Supercritical CO2. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *296*, 114–123. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.058.

(94) Purcar, V.; Cinteza, O.; Donescu, D.; Bala, D.; Ghiurea, M.; Petcu, C.; Caprarescu, S. Surface Modification of Silica Particles Assisted by CO2. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *87*, 34–39. https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2013.12.025.

(95) Sanz-Moral, L. M.; Rueda, M.; Nieto, A.; Novak, Z.; Knez, Ž.; Martín, Á. Gradual Hydrophobic Surface Functionalization of Dry Silica Aerogels by Reaction with Silane Precursors Dissolved in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2013**, *84*, 74–79. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.09.010.

(96) García-Gonzaĺez, C. A.; Fraile, J.; Lopez-Periago, A.; Saurina, J.; Domingo, C. Measurements and Correlation of Octyltriethoxysilane Solubility in Supercritical CO2 and Assembly of Functional Silane Monolayers on the Surface of Nanometric Particles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (22), 9952–9960. https://doi.org/10.1021/ie900775z.

(97) Rébiscoul, D.; Perrut, V.; Renault, O.; Rieutord, F.; Olivier, S.; Haumesser, P. Alkoxysilane Layers Deposited by SC CO 2 Process on Silicon Oxide for Microelectronics Applications. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *51*, 287–294. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.08.008.

(98) Perrut, V.; Morel, T.; Cubitt, R.; Horowitz, J.; Rébiscoul, D.; Jayet, C.; Haumesser, P. H. Alkoxysilane Layers Compatible with Copper Deposition for Advanced Semiconductor Device Applications. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 8981–8987. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.08.008.

(99) Zemanian, T. S.; Fryxell, G. E.; Liu, J.; Mattigod, S.; Franz, J. A.; Nie, Z. Deposition of Self-Assembled Monolayers in Mesoporous Silica from Supercritical Fluids. *Langmuir* **2001**, *17* (26), 8172–8177. https://doi.org/10.1021/la0107401.

(100) Tenorio, M. J.; Morère, J.; Carnerero, C.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Cabañas, A. Thiol Group Functionalization of Mesoporous SiO2 SBA-15 Using Supercritical CO2. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *256*, 147–154. https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.07.056.

(101) Sun, D.; Liu, Z.; He, J.; Han, B.; Zhang, J.; Huang, Y. Surface Sol-Gel Modification of Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15 with TiO2 in Supercritical CO2. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *80* (1–3), 165–171. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.12.010.

(102) Builes, S.; López-Aranguren, P.; Fraile, J.; Vega, L. F.; Domingo, C. Alkylsilane-Functionalized Microporous and Mesoporous Materials: Molecular Simulation and Experimental Analysis of Gas Adsorption. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (18), 10150–10161. https://doi.org/10.1021/jp301947v.

(103) Stojanovic, D.; Orlovic, A.; Glisic, S. B.; Markovic, S.; Radmilovic, V.; Uskokovic, P. S.; Aleksic, R. Preparation of MEMO Silane-Coated SiO2 Nanoparticles under High Pressure of Carbon Dioxide and Ethanol. *J. Supercrit. Fluids* **2010**, *52* (3), 276–284. https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2010.02.004.

(104) Domingo, C.; Loste, E.; Fraile, J. Grafting of Trialkoxysilane on the Surface of Nanoparticles by Conventional Wet Alcoholic and Supercritical Carbon Dioxide Deposition Methods. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *37* (1), 72–86. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.06.013.

(105) Dvoyashkin, M.; Valiullin, R.; Kä, J.; Einicke, W.-D.; Glä, R. Direct Assessment of Transport Properties of Supercritical Fluids Confined to Nanopores. *J. AM. CHEM. SOC* **2007**, *129*, 10344–10345. https://doi.org/10.1021/ja074101+.

(106) Melnichenko, Y. B.; Wignall, G. D.; Cole, D. R.; Frielinghaus, H. Density Fluctuations near the Liquid-Gas Critical Point of a Confined Fluid. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.057102.

(107) Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B. K. Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions. *Talanta* **2004**. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.028.

(108) El-Nahhal, I. M.; El-Ashgar, N. M. A Review on Polysiloxane-Immobilized Ligand Systems: Synthesis, Characterization and Applications. **2007**. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.03.009.

(109) Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B. K. Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions. *Talanta* **2004**, *62* (5), 1005–1028. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.028.

(110) Sahin, F.; Volkan, M.; Howard, A. G.; Ataman, O. Y. Selective Pre-Concentration of Selenite from Aqueous Samples Using Mercapto-Silica. *Talanta* **2003**, *60* (5), 1003–1009. https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00154-1.

(111) Gascón, V.; Aguado, J.; Arsuaga, J. M.; Arencibia, A.; Lindo, M.; Gascón, V. Aqueous Heavy Metals Removal by Adsorption on Amine-Functionalized Mesoporous Silica. *J.*

Hazard. Mater. **2009**, *163* (1), 213–221. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.080.

(112) Espinola, J. G. P.; Oliveira, S. F.; Lemus, W. E. S.; Souza, A. G.; Airoldi, C.; Moreira, J. C. A. Chemisorption of CuII and CoII Chlorides and β-Diketonates on Silica Gel Functionalized with 3-Aminopropyltrimethoxysilane. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *166* (1–3), 45–50. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00493-8.

(113) Lee, H.; Yi, J. Removal of Copper Ions Using Functionalized Mesoporous Silica in Aqueous Solutions. *Sep. Sci. Technol.* **2001**, *36* (11), 2433–2448. https://doi.org/10.1081/SS-100106101.

(114) Tong, A.; Akama, Y.; Tanaka, S. Selective Preconcentration of Au(III), Pt(IV) and Pd(II) on Silica Gel Modified with γ-Aminopropyltriethoxysilane. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *230*, 179–181. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)82778-6.

(115) Ekinci, C.; Köklü, Ü. Determination of Vanadium, Manganese, Silver and Lead by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration on Silica-Gel Modified with 3-Aminopropyltriethoxysilane. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2000**, *55* (9), 1491–1495. https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00259-7.

(116) Sánchez-Vicente, Y.; Pando, C.; Cortijo, M.; Cabañas, A. Chemical Surface Modification of Mesoporous Silica SBA-15 with a Tertiary Aminosilane Using Supercritical Carbon Dioxide. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *193*, 145–153. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.021.

(117) Sánchez-vicente, Y.; Stevens, L. A.; Pando, C.; Torralvo, M. J.; Snape, C. E.; Drage, T. C.; Cabañas, A.; José, M.; Snape, C. E.; Drage, T. C.; et al. A New Sustainable Route in Supercritical CO2 to Functionalize Silica SBA-15 with 3-Aminopropyltrimethoxysilane as Material for Carbon Capture. *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 886–898. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.002.

(118) Wang, X.; Zhu, G.; Guo, F. Removal of Uranium (VI) Ion from Aqueous Solution by SBA-15. *Ann. Nucl. Energy* **2013**, *56*, 151–157. https://doi.org/10.1016/j.anucene.2013.01.041.

(119) Narain, R. P.; Kumar, D. Synthesis of Some Adhesives Containing Si-O-P Linkages. *Intetnational J. Adhes. Adhes.* **1993**, *13* (3).

Le chapitre suivant détaille la synthèse des différents supports de silice, l'obtention des alcoxysilanes et les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Chapitre 2 :
Techniques expérimentales

Table des matières

Introduction 58

II.1 Elaboration des supports de silice 58

II.1.1 Surfaces planes de silice 58

II.1.2 Nanocanaux : deux surfaces planes de silice espacées de quelques nanomètres 59

II.1.3 Surfaces concaves de silice 59

II.2 Fonctionnalisation de la silice 60

II.2.1 Alcoxysilanes utilisés pour le greffage 60

II.2.2 Procédé de greffage 61

II.2.3 Post-fonctionnalisation 62

II.3 Méthodes de caractérisation 63

II.3.1 Techniques de caractérisation des surfaces planes 63

II.3.1.1 Mesure de l'épaisseur et de la densité électronique par réflectométrie de rayons X à incidence rasante [6,7] 64

II.3.1.2 Analyse de la composition chimique et de la structure locale par spectroscopie de photoélectrons X 67

II.3.1.3 Analyse de la morphologie et des propriétés mécaniques de surface par microscopie à force atomique 68

II.3.1.4 Mouillage d'une surface et mesure de l'angle de contact 71

II.3.2 Techniques de caractérisation dans le cas des matériaux poreux 73

II.3.2.1 Analyse de la structure moléculaire par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 73

II.3.2.2 Analyse de la structure moléculaire par RMN du solide 74

II.3.2.3 Analyse de la structure de la mésoporosité par diffusion de rayons X aux petits angles 76

II.3.2.4 Analyse chimique élémentaire par fluorescence X 77

II.3.2.5 Analyse du comportement thermique par analyse thermogravimétrique / thermodifférentielle 79

II.3.2.6 Analyse de la texture poreuse par adsorption/Désorption de N_2[37] 79

Conclusion 81

Bibliographie 83

Dans ce chapitre, les protocoles d'élaboration des différents supports en silice, les procédés de greffage de ces silices ainsi que les principales techniques de caractérisation sont présentés.

Introduction

De nos jours, il existe une multitude de techniques de caractérisation des matériaux. De l'analyse macroscopique à l'analyse élémentaire, des outils ont été mis en place pour avoir des informations sur la composition, la texture ou la structure des échantillons analysés. Cette thèse, portant sur la fonctionnalisation de surfaces de silice, nécessite des informations multi-échelle pour comprendre comment les molécules d'alcoxysilane interagissent avec les surfaces de silice planes ou concaves. Pour obtenir ces surfaces, plusieurs protocoles ont été utilisés et leur description permet de mieux appréhender les problématiques liées à la fonctionnalisation de surface. Dans ce chapitre, une première partie détaille les différents protocoles d'élaboration des supports de silice utilisés pour le greffage par voie CO_2 supercritique. Une seconde partie se focalise sur le procédé de greffage et les différents paramètres à prendre en compte. Enfin, une troisième partie présente les principaux appareillages utilisés pour caractériser les échantillons, sous forme de couche mince ou de poudre.

II.1 Elaboration des supports de silice

Dans le cadre de ce travail de thèse, plusieurs supports de silice ont été élaborés dans le but de les fonctionnaliser par voie CO_2 supercritique. Des surfaces planes ou concaves de silice sont étudiées sous la forme de couches minces ou de poudres. Les échantillons utilisés sont plus précisément des surfaces planes d'oxyde de silicium sur substrat de silicium, des nanocanaux de silice, et des silices mésoporeuses élaborées sous forme de poudre (Figure II. 1).

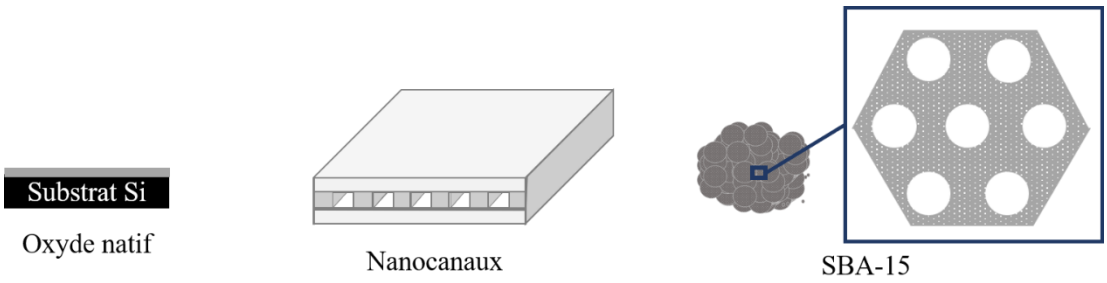


Figure II. 1 : Différents supports de silice (de gauche à droite) : les surfaces planes d'oxyde de silicium, les nanocanaux et les poudres de SBA-15.

II.1.1 Surfaces planes de silice

II.1 Les surfaces planes de silice sont préparées par activation de substrat de silicium (<100> p-doped de MEMC Electronic Materials). Pour cela, les substrats sont chauffés à reflux dans

une solution d'acide nitrique à 10 % massique pendant 24 heures. Des épaisseurs de 7 à 9 Å de silice ont été mesurées par réflectométrie des rayons X.

II.1.2 Nanocanaux : deux surfaces planes de silice espacées de quelques nanomètres

Les nanocanaux sont fabriqués par le CEA/LETI (Vincent Larrey, Bridoux Claudine et Bruno Fournel). La croissance d'un oxyde thermique sur une plaque de silicium de 200 mm puis des opérations de lithographie et de gravure permettent d'obtenir des couches d'oxyde de silicium avec une épaisseur contrôlée (3 ou 5 nm). Par la suite, un deuxième substrat de silicium présentant un oxyde natif est collé puis recuit à 1100°C. Une description détaillée des échantillons est présentée en Figure II. 2.

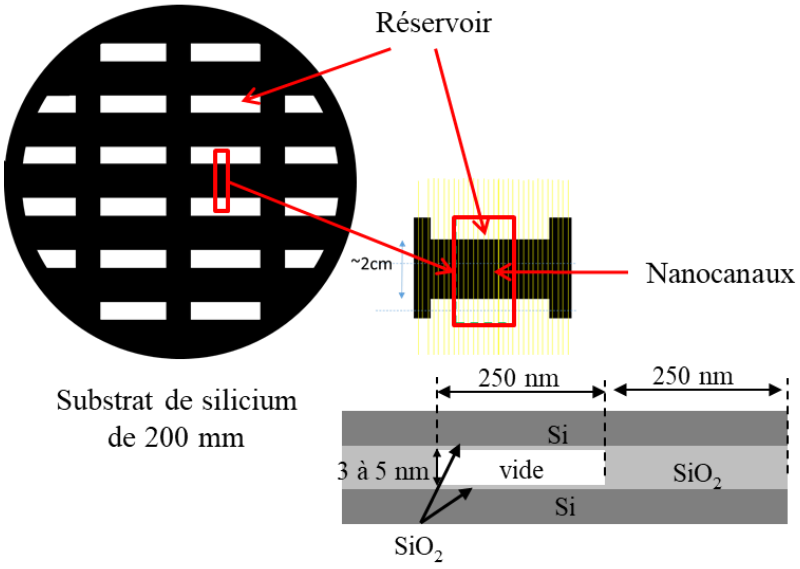


Figure II. 2: Description détaillée des nanocanaux de silice.

II.1.3 Surfaces concaves de silice

Les grains de silice SBA-15 à mésoporosité ordonnée avec des pores cylindriques ont été synthétisés par voie sol-gel. Cette synthèse sol-gel des silices SBA-15 a été effectuée par la méthode CTM selon le protocole mis au point par Zhao et al.[1].

Le protocole de synthèse est le suivant : une masse de 10 g de copolymère Pluronic P123 Sigma-Aldrich) est dissoute dans 312 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1,92 mol/L ou 70 g/L. Le tensioactif s'autoassemble pour former des micelles cylindriques. Ensuite, 22,5 ml de TEOS sont ajoutés goutte-à-goutte sous forte agitation à 40 ºC pendant 1 h 30. Après cette durée, l'agitation est arrêtée et la solution est vieillie à 40 ºC pendant 20 h. Le précipité blanc obtenu est placé dans une étuve à 100 ºC pendant 48 h. La suspension est ensuite filtrée sous vide à l'aide

d'un büchner et lavée à l'eau plusieurs fois jusqu'à ne plus observer de mousse dans le liquide de rinçage. Pour finir, le tensioactif formant les micelles cylindriques est éliminé par calcination sous air pendant 5 h à 550 ºC avec une rampe de 1º C/min.

Pour activer la surface de la silice, les poudres de SBA-15 sont chauffées à reflux pendant 2 h dans un excès d'acide nitrique à 10 % massique. Il s'en suit une étape de rinçage puis de séchage à l'étuve à 80 ºC pendant une nuit.

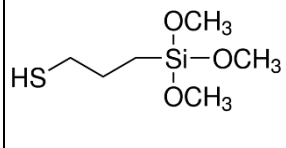
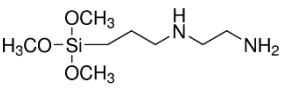
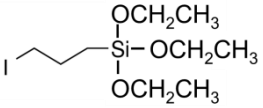
II.2 Fonctionnalisation de la silice

Cette partie présente les différentes molécules utilisées pour le procédé de greffage par voie CO_2 supercritique ainsi que le déroulement du procédé de greffage.

II.2.1 Alcoxysilanes utilisés pour le greffage

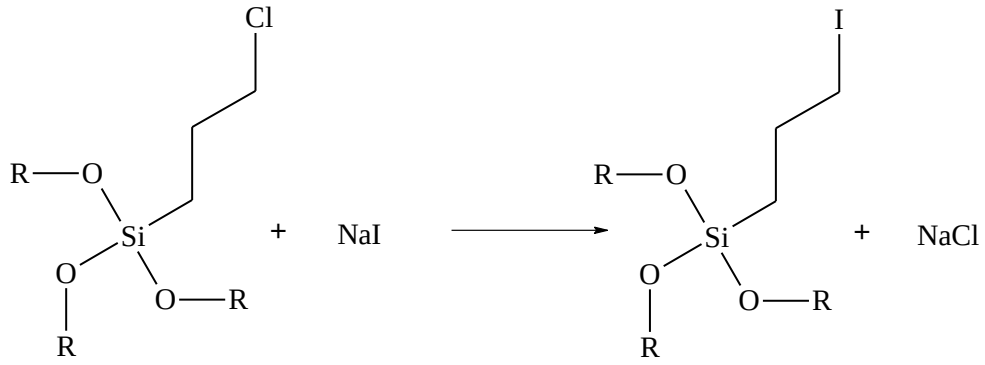
Dans ce travail trois alcoxysilanes ont été choisis : le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane (MPTMS), qui est connu pour former des monocouches auto-assemblées (SAMs) à la surface de la silice, le [3-(aminoéthylamino)propyl]triméthoxysilane (AEAPTMS), et du (3-iodopropyl)triéthoxysilane (IPTES). Le MPTMS et l'AEAPTMS sont fournis par Sigma-Aldrich. L'IPTES est synthétisé au laboratoire avec l'aide de Manuel Lejeune. Quelques propriétés de ces molécules sont présentées dans le Tableau II. 1.

Tableau II. 1 : Propriétés physicochimiques des alcoxysilanes.

Molécule	MPTMS	AEAPTMS	IPTES
Formule chimique			
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	1,01	1,06	1,48
Densité électronique ρ_{SAMS} ($e.Å^{-3}$)	0,33	0,34	0,40
Longueur de la molécule (Å)	10	20	10

La synthèse de (3-iodopropyl)triéthoxysilane se fait par un échange d'halogènes[2] sous atmosphère inerte pour éviter l'hydrolyse des liaisons Si-O-R. Typiquement, du 3-chloropropyltriethoxysilane (30 g, 124.7 mol) est mélangé à reflux avec un excès d'iodure de sodium NaI (28,1 g, 187,1 mol) dans 500 mL d'acétone pendant 72 h. Le solvant est évacué sous vide et le mélange est lavé avec du pentane puis filtré sous vide pour enlever le NaCl formé. Le

produit est finalement distillé et donne une huile incolore. Celle-ci est conservée au réfrigérateur à l'abri de la lumière. La réaction bilan est la suivante :



R.II. 1 Réaction de synthèse du (3-iodopropyl)triéthoxysilane.

II.2.2 Procédé de greffage

Le procédé de greffage par voie CO_2 supercritique est effectué à l'aide d'un appareil SFE SEPAREX 50 mL. L'annexe II.1 p.223 présente en détail l'équipement utilisé. Les échantillons sont placés dans un réacteur en acier inox. La Figure II. 3 schématise les différentes étapes ayant lieu lors du greffage. Le réacteur est d'abord rempli avec du CO_2 supercritique à 30 g/min pendant 5 minutes (1). Le greffage est ensuite réalisé (2). Il existe deux modes de greffages principaux : **dynamique** avec un débit fixe de 30 g/min et **statique** où le débit est nul. Dans le procédé dynamique, il est possible de **recycler** le CO_2 supercritique. L'alcoxysilane est introduit dans un pilulier pour le procédé statique mais aussi par le biais d'un **co-solvant** avec un débit de 1,75 g/min. Généralement, il s'agit d'une solution d'alcoxysilane 1% massique dans de l'acétone. Enfin, les échantillons sont rincés avec du CO_2 supercritique pendant 5 minutes (3). Les échantillons sont nommés généralement Y-T avec Y l'alcoxysilane greffé MPT pour le MPTMS, AEA pour l'AEAPTMS et IPT pour l'IPTES) et T la température en ºC. Le temps de greffage peut être ajouté avec l'acronyme Y-T/t. La pression, le mode du procédé (statique ou dynamique) et d'autres paramètres étudiés seront quant à eux rappelés dans les différents chapitres.

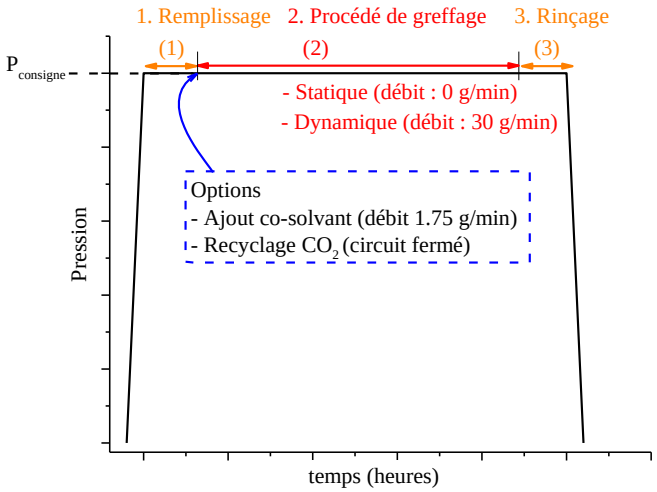


Figure II. 3: Evolution de la pression en fonction de la durée lors du procédé de greffage par voie CO2 supercritique'.

II.2.3 Post-fonctionnalisation

Les groupements phosphonate sont connus pour être des groupements capables de retenir l'uranium. Cependant, ils sont réactifs vis-à-vis de la silice par conséquent ils ne peuvent pas être greffés directement avec celle-ci. La solution envisagée ici est de faire réagir les groupements iodo avec une phosphite pour éviter ces inconvénients. Dans cette étude, la réaction de Michaelis-Arbuzov a été utilisée[3–5]. Elle permet de synthétiser ces groupements à partir de groupements halogènes. La Figure II. 4 montre le mécanisme de cette réaction : la phosphite réagit avec le composé halogéné et forme un phosphonate.

Le protocole de synthèse est le suivant : l'échantillon IPT-120 a été placé à reflux avec du triéthylphosphite (molécule à l'état liquide) pendant 4 h. L'échantillon a été alors rincé avec de

l'acétone et nommé Si-P(O)(OEt)$_2$. Le matériau obtenu possède des groupements phosphonate d'éthyl qui sont hydrolysés par une solution d'acide chlorhydrique HCl à 6 M pendant 1 h.

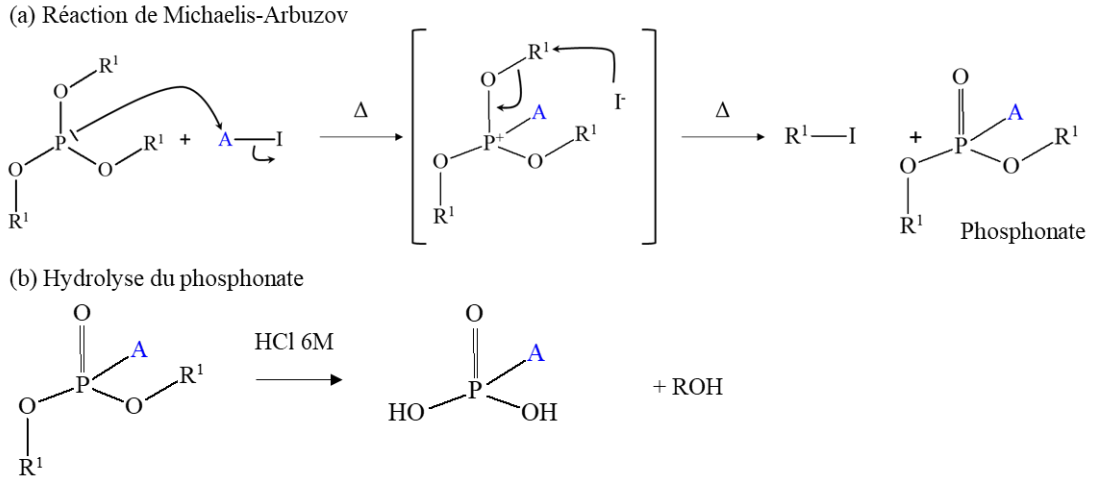


Figure II. 4 :(a) Mécanismes de la réaction de Michaelis-Arbuzov.et (b) Réaction d'hydrolyse du phosphonate.

II.3 Méthodes de caractérisation

La caractérisation des échantillons est une partie essentielle de ce travail. A travers plusieurs techniques, l'analyse de la morphologie et de l'organisation des matériaux est effectuée. Chaque technique a ses propres spécificités dont il faut tenir compte. Dans cette partie, un rappel du principe de chaque technique de caractérisation est effectué. Il s'en suit un recensement des données intéressantes dans le cadre de l'étude de la fonctionnalisation de surface des silices et enfin, l'appareillage utilisé pour la mesure et le traitement des données est décrit.

II.3.1 Techniques de caractérisation des surfaces planes

L'analyse des surfaces planes a permis, dans le cadre de ce travail, de déterminer la morphologie et la structure des couches d'alcoxysilanes greffées. Les molécules d'alcoxysilane sélectionnées ont des tailles allant de 1 nm à 2 nm. Ces faibles dimensions constituent un défi pour la détermination de leurs propriétés. Les techniques privilégiées sont donc des mesures d'extrême surface permettant l'accès à l'épaisseur et à la densité électronique des couches par réflectométrie des rayons X à incidence rasante, la rugosité et l'arrangement des molécules dans la couche par microscopie à force atomique (AFM), ainsi que la composition chimique des surfaces analysées par spectroscopie de photoélectrons.

II.3.1.1 Mesure de l'épaisseur et de la densité électronique par réflectométrie de rayons X à incidence rasante [6,7]

II.3.1.1.1 Principe

Cette technique repose sur le principe de réflexion des rayons X aux interfaces de milieux présentant des différences de densité électronique. Le domaine angulaire de la réflectométrie est faible, entre 0º et 3º, ce qui permet d'accéder à la surface des échantillons. Le signal relatif à l'intensité dépend du vecteur de diffusion q perpendiculaire à la surface (Figure II. 5).

Lorsque les photons X entrent en contact avec une surface, le potentiel de diffusion des électrons en surface V(z) prend des valeurs différentes dans les différentes couches du matériau. La condition spéculaire impose que θ=β et donc que les changements de potentiel ne soient perçus que dans l'axe perpendiculaire à la surface sondée.

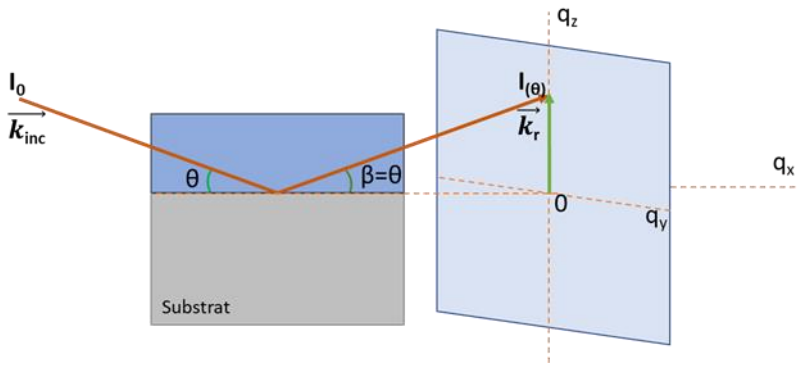


Figure II. 5 : Schéma de principe d'une mesure de monocouche.

La réflectivité du matériau $R(\theta)$ est représentée par le rapport entre l'intensité détectée à l'angle θ $I(\theta)$ et l'intensité du faisceau incident I_0.

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0} \qquad \text{(Eq.II.1)}$$

La réflectivité est souvent exprimée selon le vecteur d'onde de transfert $\vec{q}$, différence entre le vecteur d'onde réfléchi et le vecteur d'onde incident $\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_{inc}$. Comme il s'agit d'un processus élastique (sans échange d'énergie), le module de ces vecteurs d'onde est identique $||\vec{k}_r|| = ||\vec{k}_{inc}|| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Le module du vecteur de transfert s'exprimera alors en fonction de θ :

$$q_z = 2k_z = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \qquad \text{(Eq.II.2)}$$

II.3.1.1.2 Exploitation des résultats de réflectométrie de rayons X

Dans le cas d'un matériau avec plusieurs couches, la réflectivité mesurée correspond non seulement à la réflectivité de surface mais aussi à la réflectivité des différentes couches du matériau. En effet à partir d'un certain angle appelé **angle critique** θ_c les rayons X pénètrent dans la couche de surface (Figure II. 6). Il est défini tel que :

$$\theta_c = \sqrt{\frac{\lambda^2 r_e}{\pi}} \rho_e \qquad \text{(Eq.II.3)}$$

Avec λ la longueur d'onde des photons X (Å^{-1}), r_e le rayon de l'électron (Å) et ρ_e la densité électronique de la couche analysée (e.Å^{-3}). Si la formule chimique de la couche analysée est connue, il est possible de calculer la densité électronique via l'équation suivante :

$$\rho_e = N_a \mu \frac{\sum_k n_k Z_k}{\sum_k n_k M_k} \qquad \text{(Eq.II.4)}$$

Na : nombre d'Avogadro = 6.022.10^{23} ;

μ : masse volumique (q.Å^{-3}) ;

Z_k et M_k: numéro atomique et masse atomique de l'atome k.

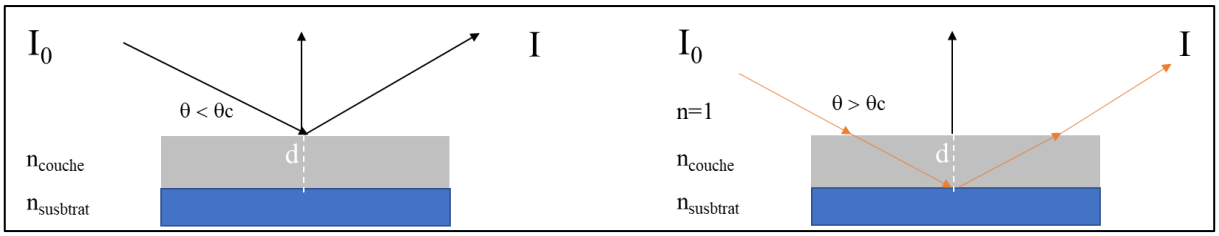


Figure II. 6: Trajectoire des photons X par rapport à l'angle critique.

La Figure II. 7 est un exemple de courbe de réflectivité d'une couche homogène déposée sur un substrat de silicium. Le début de la courbe est marqué par un plateau de réflexion totale. A ces angles, l'intensité incidente et l'intensité réfléchie sont les mêmes puisque les rayons X n'ont pas traversé le matériau. A partir de l'angle critique, la courbe décroit en fonction de 1/q^4. Plus la densité de la couche est élevée et plus l'angle critique sera grand, ce qui décalera le plateau de réflexion totale vers la droite. Les franges observables sur cette figure sont appelées franges de Kiessig.

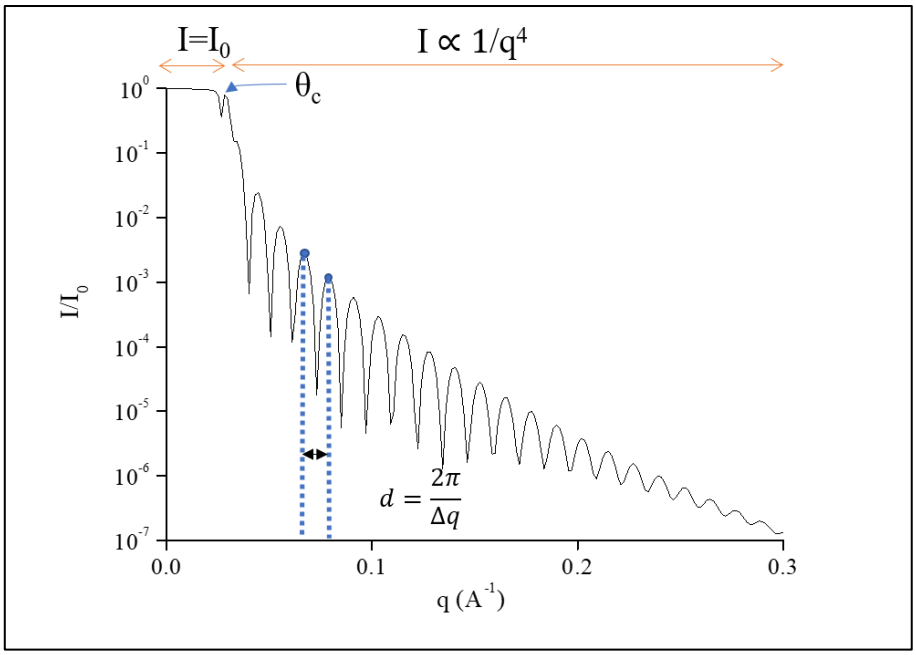


Figure II. 7 : Exemple de courbe de réflectivité et calcul de l'épaisseur de l'échantillon.

Une première approximation de l'épaisseur de la couche peut être obtenue en mesurant la largeur de la frange de Kiessig et en utilisant la formule :

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q} \qquad \text{(Eq.II.5)}$$

Avec d l'épaisseur de la couche (Å) et Δq la différence de vecteur d'onde entre deux franges ($Å^{-1}$). L'absorption de la couche et la rugosité des interfaces sont aussi des paramètres qui influencent l'allure de la courbe de réflectivité.

II.3.1.1.3 Appareillage

Pour l'analyse des couches minces planes deux types d'appareil ont été utilisés :

Le diffractomètre Brüker D8 de l'ICSM avec une source de photons en cuivre (λ=1,54 Å). C'est un diffractomètre de routine. Les mesures θ-2θ sont prises avec θ = 1° à 6° avec une résolution angulaire de 0,01°.

La ligne BM 32 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. La source de rayons X est un rayonnement synchrotron à haute énergie (27 keV) qui permet d'effectuer des mesures de couches minces en contact avec une solution.

Les courbes de réflectivité sont normalisées par rapport au faisceau et à la taille de l'échantillon étudiés, afin d'avoir des résultats comparables entre tous les échantillons. La simulation de ces courbes se fait avec le logiciel Firefx4c_6 [8] qui permet d'obtenir des valeurs calculées d'épaisseur de couche et et des profils de densité électronique en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

II.3.1.2 Analyse de la composition chimique et de la structure locale par spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique d'analyse non destructive permettant d'obtenir la composition chimique d'une surface de 1 nm à 10 nm. Après traitement des données, il est possible d'obtenir les pourcentages atomiques des éléments en présence dans le volume sondé et la nature des liaisons chimiques[9].

II.3.1.2.1 Principe de mesure

L'interaction de rayons X avec la matière rend instables les atomes qui la composent. Lorsqu'un photon X incident interagit avec un atome avec une énergie suffisante, les électrons des différentes orbitales peuvent quitter l'atome, être émis avec une certaine énergie cinétique et puis être collectés. En fonction de l'énergie cinétique Ec et de la relation $El = h\nu - Ec - W_{sortie}$ l'énergie de liaison El des électrons peut être déterminée ainsi que la composition chimique de la surface. La Figure II. 8 présente le schéma de principe de la spectroscopie de photoélectrons X. Le spectre obtenu donne l'intensité mesurée en fonction de l'énergie de liaison pour les différentes orbitales atomiques.

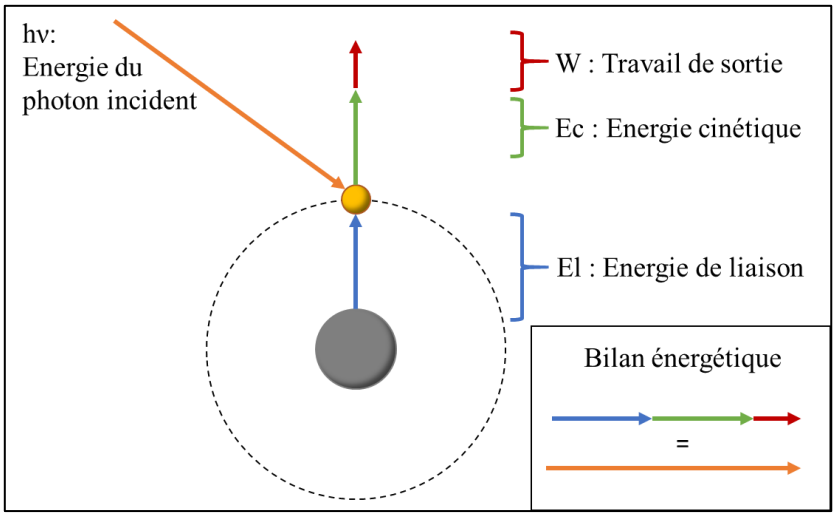


Figure II. 8 : Schéma de principe de la spectroscopie des photoélectrons X.

La notation des orbitales électroniques se fait selon une nomenclature précise en tenant compte des paramètres n, l et j.

- Le nombre quantique principal n = 1, 2, … est le nombre de la sous-couche électronique ;
- Le nombre quantique orbital l = 1, 2, …, n-1 correspond au type d'orbitale (0 pour s, 1 pour p, etc.) ;
- Le nombre quantique de spin-orbite j = l ± s correspond aux différents états d'énergie.

Par exemple, dans un spectre XPS, les orbitales 2s se présenteront sous la forme d'un pic et les orbitales 2p sous forme d'un doublet 2p1/2 et 2p3/2.

II.3.1.2.2 Mesure et traitement des données

Les analyses XPS ont été effectuées à l'Université de Montpellier par Valérie Flaud. Le spectromètre utilisé est un ESCALAB 250 avec une source d'électrons monochromatiques en aluminium (Kα = 1486,6 eV). Les échantillons sont mis sous vide dans une chambre avant l'analyse. Premièrement, un spectre global est acquis, puis des analyses plus longues sont effectuées sur les gammes d'énergie d'intérêt. La surface analysée est de 400 µm et la profondeur de pénétration est de 5-10 nm. La ligne de base est calculée par la méthode de Shirley[10]. La décomposition des pics se fait avec le logiciel de ThermoElectron en utilisant des courbes de Gauss-Lorentz.

II.3.1.3 Analyse de la morphologie et des propriétés mécaniques de surface par microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est généralement utilisée pour obtenir une cartographie de la topologie de la surface de l'échantillon à l'échelle nanométrique. Des informations sur la rugosité, la rigidité et la morphologie de la surface peuvent être obtenues à travers différents modes de fonctionnement.

II.3.1.3.1 Principe d'une mesure AFM et modes de fonctionnement

Un microscope de force usuel est représenté en Figure II. 9[11,12]. Une pointe miniature est fixée sur l'extrémité d'un *cantilever* (ce terme désigne une pointe suspendue en porte-à-faux) et se rapproche de la surface d'un échantillon placé sur une céramique piézoélectrique capable de se déplacer en XYZ. Ce déplacement de la pointe par rapport à l'échantillon est mesuré par la déviation d'un faisceau laser réfléchi à l'extrémité du cantilever, qui est détectée par une diiode photoélectrique. Le balayage de la surface permet d'avoir une image topographique de l'échantillon analysé[11].

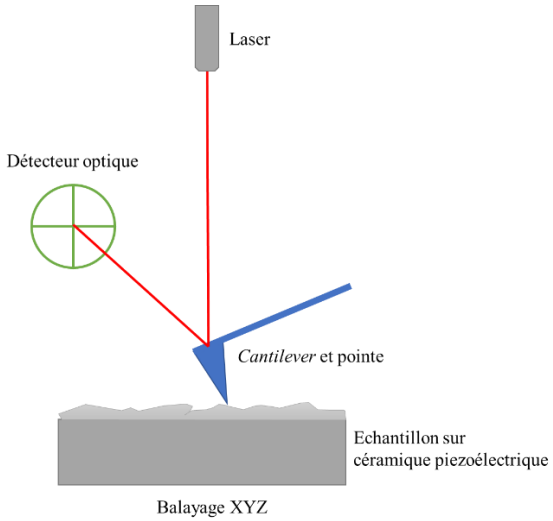


Figure II. 9 : Schéma de principe du microscope à force atomique.

La pointe et le cantilever sont des parties essentielles de l'instrument qui vont permettre d'effectuer différents types d'imagerie.

Il existe plusieurs modes de mesure AFM [11].

- Le mode contact : il s'agit du mode le plus utilisé industriellement et qui peut être couplé à d'autres mesures (frottement, adhérence, etc.). La pointe « touche » la surface comme un dispositif palpeur jusqu'à être repoussé par la surface. C'est le mode utilisé dans ce travail pour l'analyse des couches minces.
- Le mode résonnant linéaire : le cantilever oscille à une fréquence de résonance déterminée d'amplitude faible et loin de la surface. Selon le type de forces présentes, l'amplitude des oscillations peut changer. Ce mode n'est pas utilisé pour la cartographie de surface mais plutôt pour analyser les forces à longue portée ou les propriétés électriques et magnétiques avec des pointes spéciales.
- Le mode tapping : c'est un mode résonnant non linéaire où la pointe est plus proche de la surface et résonne avec une amplitude plus importante. Il est utilisé pour connaitre la topographie des échantillons puisque les forces appliquées sont réduites et le temps de contact avec l'échantillon est très court. Cela permet de s'affranchir des erreurs liées à l'adhésion, ou le frottement de la pointe avec la surface.

II.3.1.3.2 Les mesures de force AFM

Le mode contact est privilégié dans ce travail. Celui-ci peut être couplé à des mesures de frottement ou d'adhésion, donnant lieu à des courbes de force. La courbe de force traduit une variation de la déflection du cantilever selon l'axe Z. Certains appellent ce type de mesure

« spectroscopie à force locale »[13]. L'acquisition d'une courbe de force se fait comme indiqué dans la Figure II. 10.

Tout d'abord, la pointe AFM s'approche de la surface suivant l'axe Z (1). Il n'y a pas d'interactions entre la pointe et la surface ce qui se traduit par une force nulle. A une valeur de Z, l'attraction entre la pointe et la surface est supérieure à la constante de raideur du cantilever : la pointe est alors « collée » à la surface de l'échantillon et le cantilever est défléchi (avec une force négative). Cela se traduit par un saut dans la courbe de force vers les valeurs négatives (2). Lorsque Z augmente il y a un point de non-défection du cantilever (3) puis la déflection est positive (4). Ces différentes situations conduisent à la formation d'une courbe d'approche (courbe rouge).

Dans la courbe de retrait (courbe noire), le cantilever se retire avec une diminution de Z et une hystérésis est visible lorsque des forces d'adhésion pointe-surface sont présentes (5). Finalement, la force élastique du cantilever est supérieure à cette force d'adhésion et la pointe est séparée de la surface par un second saut et le retour à une force nulle (1).

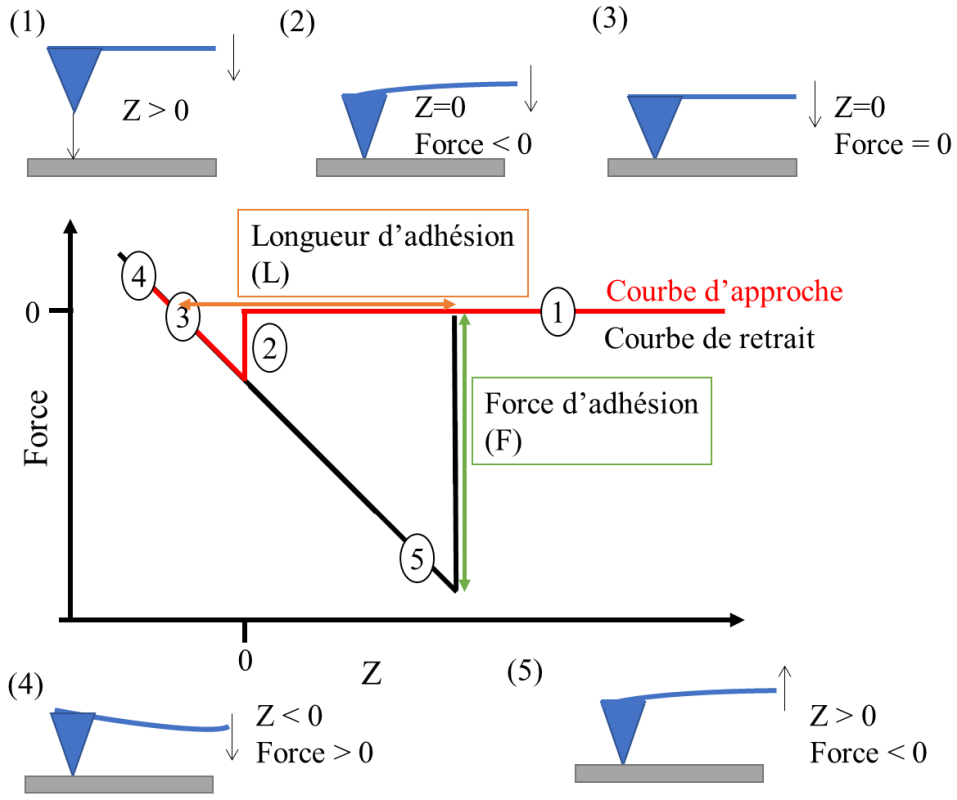


Figure II. 10 : Schématisation du principe de mesure des courbes de force par AFM.

La courbe de force permet de mesurer différents paramètres d'adhésion et d'attraction de la pointe à la surface. Cette technique est principalement utilisée en biologie pour étudier les

propriétés mécaniques et les interactions moléculaires de protéines et de cellules[14–16]. Des renseignements peuvent être obtenus uniquement avec l'aspect des courbes de force. Dans ce travail, nous nous servirons de ce type de mesure pour étudier les interactions entre une pointe de silicium et les couches d'alcoxysilanes greffés pour déterminer la morphologie, la structure et l'organisation des greffons.

II.3.1.3.3 Appareillage

Le microscope à force atomique utilisé est un Multimod8 de Brüker. Les pointes utilisées varient selon le type de mesure mais ce sont généralement des pointes SNL pour Sharp Nitride Lever commercialisées par Brüker[17]. Pour les mesures de force, la constante de raideur est calibrée par la méthode « thermal tune »[18]. Les analyses AFM ont été effectuées par Michaël Odorico (ICSM/L2ME). Le traitement des données se fait avec le logiciel Nanoscope Analysis.

II.3.1.4 Mouillage d'une surface et mesure de l'angle de contact

Une technique simple et facile à mettre en œuvre pour observer des modifications de surface est la mesure de l'angle de mouillage ou de contact sur les surfaces planes de silice.

II.3.1.4.1 Principe

Le mouillage se définit comme le comportement d'un liquide en contact avec une surface solide. Un paramètre pour suivre le mouillage d'une surface est l'angle de contact (θ).

Lorsque θ = 0º, le mouillage est total : le liquide recouvre complètement la surface

Lorsque θ = 180º, le mouillage est nul : le liquide ne recouvre pas la surface

Lorsque 0º < θ < 180º, le mouillage est partiel : une goutte se forme à la surface et l'angle de contact ou de mouillage est en relation avec les tensions interfaciales des différents milieux (loi de Young-Dupré) (Figure II. 11a)

$$\frac{\gamma_{SV}-\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = \cos\theta \qquad \text{(Eq. II.6)}$$

Avec $\gamma_{SV,}$ γ_{SL} et γ_{LV} les tensions interfaciales aux interfaces solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur.

Lorsque le liquide mesuré est l'eau, si l'angle de mouillage est inférieur à 90º, la surface est considérée hydrophile. Dans le cas contraire, elle est considérée comme hydrophobe. La Figure II. 11b) classe les différentes formes de gouttes en fonction de leur hydrophilicité.

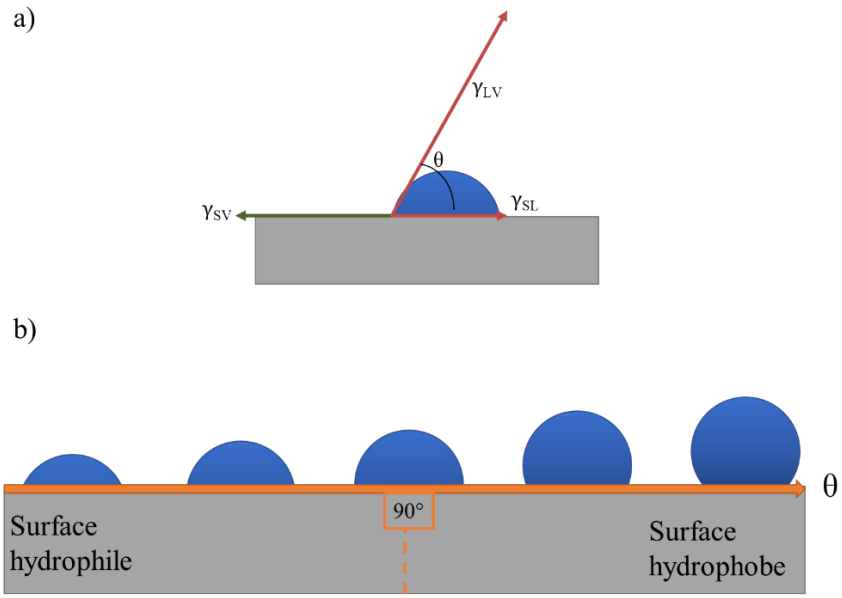


Figure II. 11 : a) Tensions interfaciales et mesure de l'angle de mouillage d'une goute sessile b) représentation des angles de mouillage selon l'hydrophobicité de la surface.

Les angles de mouillages servent dans le cas présent à déterminer la présence de greffons à la surface de la silice. Le Tableau II. 2 montre quelques données bibliographiques s'intéressant à l'angle de contact des molécules d'intérêt sur des surfaces de silice.

Tableau II. 2 : Angles de contact de l'eau avec différents groupements de surface.

Groupement de surface	Angle de contact (°)	Référence
-OH	<15	[19,20]
-SH	69-71	[19,20]
-NH2	36	[19,21]
-I	80	[19,22]

II.3.1.4.2 Appareillage

L'appareillage utilisé est un tensiomètre à gouttes Krüss DSA. Une goutte de 10 µL est déposée sur la surface de silice. L'angle de contact est mesuré à l'aide du logiciel « Drop Shape Analysis ». Pour les mesures dynamiques de l'angle de mouillage, le protocole sera détaillé dans le chapitre V.

Maintenant que les techniques de caractérisation utilisées sur les couches minces ont été décrites, les principes et appareillages utilisés pour analyser les poudres de SBA-15 sont détaillés.

II.3.2 Techniques de caractérisation dans le cas des matériaux poreux

II.3.2.1 Analyse de la structure moléculaire par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

II.3.2.1.1 Principe

Lors du rayonnement infrarouge d'un échantillon dans un spectromètre, les vibrations moléculaires sont détectées. Un interférogramme est obtenu pour chaque longueur d'onde et l'application d'une transformée de Fourier permet d'obtenir un spectre représentant l'absorbance A ou la transmission T (%) de l'intensité détectée en fonction du nombre d'onde (celui-ci étant relié à la fréquence de vibration d'une entité chimique). Chaque entité chimique possède en effet un ou plusieurs modes de vibration caractéristiques, ce qui permet d'une part d'obtenir des informations sur la composition chimique du matériau (groupements chimiques, type de liaison) mais aussi sur la structure locale.

Il existe généralement des fréquences de déformation (δ bending) entre 600 et 1500 cm^{-1} ainsi que des fréquences d'élongation (ν streching) généralement comprises entre 1500 et 4000 cm^{-1}. Les fréquences d'élongation peuvent être symétriques ou asymétriques et les fréquences de déformations dans le plan ou hors du plan. Il existe différents dispositifs expérimentaux pour obtenir des spectres infrarouges : la transmission, la sphère d'intégration et la réflexion totale atténuée (ATR). Ce dernier dispositif a été utilisé dans ce travail. Le mode ATR présente plusieurs avantages puisqu'il permet d'analyser aussi bien des liquides que des solides.

II.3.2.1.2 Principe de mesure de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée.

Soit un milieu 1 défini par un cristal d'indice de réfraction n_1 et un milieu 2 défini par un échantillon n_2. Lorsqu'un rayonnement infrarouge moyen (400 - 4000 cm^{-1}) atteint la surface du cristal avec un angle θ, la loi de Snell-Descartes définit un angle limite θ_{lim} à partir duquel on obtient une réflexion totale sur le cristal.

$$n_1 \sin\theta = n_2 \sin\varphi \qquad \text{(Eq.II.7)}$$

Avec n_i l'indice de réflexion du milieu i.

$$\sin\theta_{lim} = \frac{n_2}{n_1} \qquad \text{(Eq.II.8)}$$

Lors de cette réflexion totale, un champ évanescent perpendiculaire à la surface se crée, pénétrant l'échantillon (milieu 2) de quelques microns. Si la fréquence du rayonnement correspond à des modes de vibration actifs en infrarouge, l'échantillon absorbe une partie de

l'énergie du champ évanescent, atténuant ainsi l'onde réfléchie totalement (d'où l'appellation réflexion totale atténuée). La Figure II. 12 représente le schéma de principe de la mesure ATR.

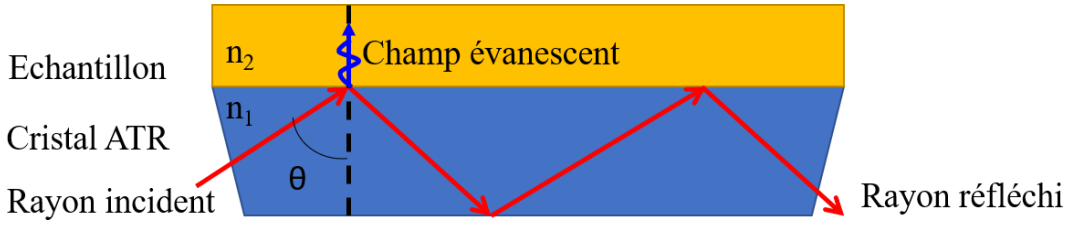


Figure II. 12 : Schéma de principe du rayonnement ATR.

Dans notre cas, la FTIR-ATR a été utilisée pour la caractérisation des poudres de SBA-15. Les domaines de vibration des liaisons pertinents dans le cadre de ce travail sont regroupés dans un tableau en annexe II.2 p. 223 [23–29].

II.3.2.1.3 Appareillage et protocole

L'appareillage utilisé est un spectromètre Perkin Elmer 100 en mode ATR. Les échantillons solides sont mis en contact avec le diamant et une pression est exercée pour améliorer le contact échantillon-cristal. Dans le cas des silices SBA-15 les spectres sont acquis avec une résolution de 2 cm^{-1} ou de 4 cm^{-1}. Chaque spectre correspond à la moyenne sur 20 mesures.

II.3.2.2 Analyse de la structure moléculaire par RMN du solide

La RMN solide du ^{13}C et du ^{29}Si a été utilisée dans la caractérisation des poudres de silice SBA-15 greffées.

II.3.2.2.1 Principe

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique non-destructive d'analyse de la matière. Elle permet d'obtenir des informations précises sur la structure, la nature et le nombre relatif d'atomes voisins présents dans le matériau.

Certains noyaux atomiques possèdent une charge en rotation appelée spin nucléaire (assimilables à des petits aimants) et un moment magnétique nucléaire. Lorsque le spin du noyau est non-nul, celui-ci peut être mesuré par spectroscopie RMN.

$$\mu = \gamma I \qquad \text{(Eq.II.9)}$$

Avec I le spin, μ le moment magnétique nucléaire et γ le rapport gyromagnétique propre à chaque noyau.

Sous l'action d'un champ magnétique externe, les spins ont 2n +1 niveaux d'énergie différents (levée de dégénérescence), ce qui leur permet d'absorber ou d'émettre de l'énergie dans le

domaine des radiofréquences. Par ailleurs, la fréquence de résonance dépend de l'appareil utilisé et de l'intensité du champ magnétique. Pour avoir une mesure indépendante du champ magnétique, la différence de fréquence d'émission entre le composé mesuré et une molécule de référence (le tétraméthylsilane TMS) s'exprime en ppm. L'existence d'interactions anisotropes dans les solides ajoute des contraintes à l'analyse RMN des poudres. La rotation de l'échantillon autour d'un axe incliné à l'angle magique (θ=54,74º) donne des spectres de meilleure résolution. Par ailleurs, la polarisation croisée (CP) permet de gagner de la sensibilité en mesurant le signal d'un noyau peu abondant (^{13}C ou ^{29}Si) par l'intermédiaire d'un noyau abondant voisin (^{1}H). Le noyau abondant est excité puis le transfert de polarisation vers le noyau plus rare est effectué. Cette technique n'est pas quantitative mais elle permet d'avoir des informations sur les interactions entre différents noyaux. Dans ce travail, la méthode classique (hpdec) et la polarisation croisée (CP-MAS) ont été utilisés.

II.3.2.2.2 Données utiles pour le travail

La RMN a été utilisée pour l'analyse de poudres de SBA-15 greffées avec différentes molécules organiques. Le Tableau II. 3 résume les différents déplacements chimiques trouvés dans la littérature concernant ce type d'échantillon. Pour rappel, les notations Q^n et T^m se réfèrent respectivement aux siliciums du réseau de silice et de la molécule greffée, avec n et m le nombre de liaisons vers des oxygènes pontants. En RMN ^{13}C, la numérotation des atomes de carbone se fait à partir du silicium du greffon.

Tableau II. 3 : Déplacements chimiques principaux en RMN ^{29}Si et ^{13}C.

Sous-structure du silicium	δ ^{29}Si (ppm)	Molécule/ Référence	Type de carbone	δ ^{13}C (ppm)	Molécule/ Référence
Q^2	-92 -93	IPTES[30] MPTMS[31]	**C_1**-Si	12	MPTMS[31]
Q^3	-100 -101	IPTES[30] MPTMS[31]	-C_2-	25	MPTMS[31]
Q^4	-110 -111	IPTES[30] MPTMS [30–32]	**C_3**-SH	29	MPTMS[31]
T^3	-65 -67	IPTES[30] MPTMS[31–33]	-**C_2**-C_3-SH	27,9	MPTMS[32]
T^2	-56 / -57	MPTMS[31–33]	**C_1**-Si	11,4	MPTMS[32]
T^1	-46 / -48	MPTMS[31–33]	**C_3**-I	27,1	IPTES [30]
			-**C_2**-	16,4	IPTES [30]
			C_1-Si	8,1	IPTES [30]

II.3.2.2.3 Appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre Bruker Advance 400 MHz équipé d'une sonde solide CP-MAS VTN4 4 mm disponible à l'ICSM. Un pUne masse de 100 mg de poudre de SBA-15 est nécessaire pour effectuer une analyse. Une impulsion à 90º dans le noyau ^{29}Si a été utilisée pendant l'acquisition (hpdec). Le temps de relaxation utilisé pour la méthode hpdec est de 200s. Les spectres RMN solide ^{13}C et ^{29}Si ont été mesurés par Sandra Maynadié (ICSM/L2ME).

II.3.2.3 Analyse de la structure de la mésoporosité par diffusion de rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles est une technique de caractérisation 2D (q_x, q_y) permettant de déterminer la taille, la morphologie et l'organisation d'objets dispersés dans un milieu homogène. C'est une technique non destructive.

II.3.2.3.1 Principe de la mesure

Un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ est envoyé sur l'échantillon Figure II. 13). Les électrons des atomes formant l'échantillon, impactés par le rayonnement X, émettent des ondes qui interfèrent selon leur positionnement dans le matériau. Un détecteur récupère l'intensité diffusée qui permet de remonter aux caractéristiques structurales de l'échantillon. Généralement une courbe SAXS est présentée comme la variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q (nm^{-1}).

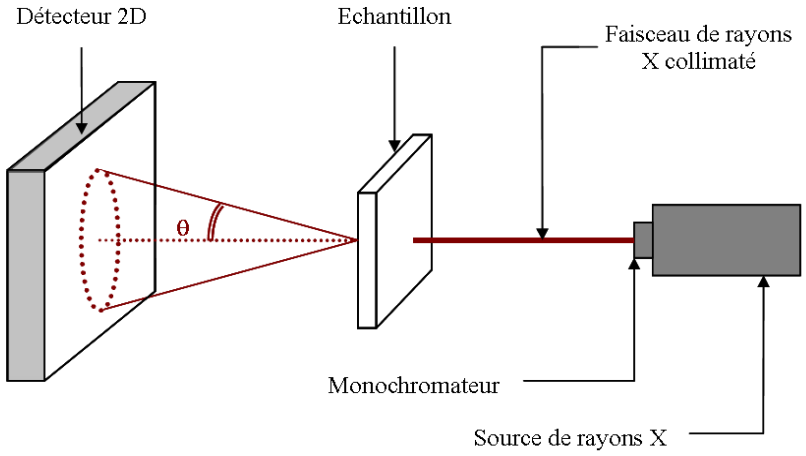


Figure II. 13 : Schéma de principe de la diffusion de rayons X aux petits angles.

Dans le cas d'objets monodisperses, l'intensité diffusée dépend de trois facteurs principaux : le facteur de forme F(q) qui définit la forme des objets dans l'échantillon, le facteur de structure S(q) qui est caractéristique de l'organisation entre les différents objets, et le contraste entre les

densités électroniques diffusées et le milieu environnant Δρ. L'intensité s'écrit alors sous la forme :

$$I(q) = NV^2(\Delta\rho)^2 F(q)S(q) \quad \text{(Eq.II.10)}$$

Avec N et V le nombre d'objets par unité de volume et le volume de l'objet.

II.3.2.3.2 Appareillage utilisé et mesure

L'appareil utilisé dans ce travail est le banc SWAXS de l'ICSM. La source X est au molybdène (λ = 0,71 Å), permettant de couvrir une gamme de petits et moyens angles (correspondant à une gamme de vecteurs d'onde q entre 0,2 nm^{-1} et 20 nm^{-1}) avec une distance échantillon-détecteur fixe de 73 cm. Les électrons diffusés sont collectés dans un détecteur 2D MARResearch de 345 mm de diamètre.

Les échantillons analysés par SAXS sont des grains sub-microniques de SBA-15. Les échantillons sont introduits dans des capillaires de 0,2 mm d'épaisseur et placés sur un porte-échantillon. Dans le cas de nos échantillons, un temps d'analyse de 900 s a été retenu. Lors d'une analyse SAXS, un capillaire de behenate d'argent, un capillaire vide et du polyéthylène sont aussi analysés.

II.3.2.3.3 Traitement des données

Le behenate d'argent est utilisé comme référence lors de l'intégration des figures de diffusion en courbes SAXS.

Après la soustraction de la contribution du capillaire vide, l'intensité de l'échantillon I_{ech} doit être normalisée par rapport à la transmission T l'épaisseur de l'échantillon e le temps d'acquisition t et le paramètre de l'appareil k calculé en utilisant un étalon qui a une intensité absolue de diffusion connue: dans notre cas l'étalon utilisé est le polyéthylène, diffusant à 0,37 nm^{-1} avec une intensité absolue de 4,9 cm^{-1}.Ainsi, l'intensité absolue de la diffusion I_{abs} est obtenue par l'expression suivante:

$$I_{abs} = \frac{1}{k} \times \frac{1}{e}\left[\frac{I_{ech}-8}{t_{ech}\times T_{ech}} - \frac{I_{CV}-8}{t_{CV}\times T_{CV}}\right] \quad \text{(Eq.II.11)}$$

et $k = \frac{I_{max\,PE}}{T_{PE}\times t_{PE}\times 0{,}236}$ (Eq.II.12)

Avec e l'épaisseur du capillaire (en cm), I l'intensité de l'échantillon t le temps d'acquisition (en secondes) et T la transmission mesurée. Les abréviations ech, CV et PE correspondent respectivement à l'échantillon, le capillaire vide et le polyéthylène.

II.3.2.4 Analyse chimique élémentaire par fluorescence X

La fluorescence X a été utilisée pour déterminer la présence d'iode dans les poudres de SBA-15 ainsi que leurs quantités atomiques relatives.

II.3.2.4.1 Principe

Lorsqu'un rayonnement X impacte un échantillon, des électrons provenant des couches K et L (correspondant aux orbitales s et p) du matériau peuvent passer de leur état fondamental à un état excité. L'état excité n'étant pas stable, les électrons reviennent à leur état initial avec l'émission d'un photon X, avec une longueur d'onde et une énergie propre à l'atome excité[34]. Il existe deux catégories principales de spectromètres. Le spectromètre à dispersion en longueur d'onde (WDS-XRF) et le spectromètre à dispersion en énergie (ED-XRF). Ce dernier est sensible au flux et à l'énergie des photons reçus[35]. Il a été utilisé dans ce travail. Il est aussi possible d'optimiser la résolution de ce type de spectromètre en utilisant des cibles secondaires. Les rayons X excitent la cible secondaire qui va émettre des électrons avec une longueur d'onde propre à la cible. Ces électrons excitent certains atomes de l'échantillon qui en revenant à l'état fondamental émettent des photons collectés par le détecteur. Différentes cibles peuvent être utilisées pour avoir un spectre complet de plusieurs types d'atomes (Figure II. 14).

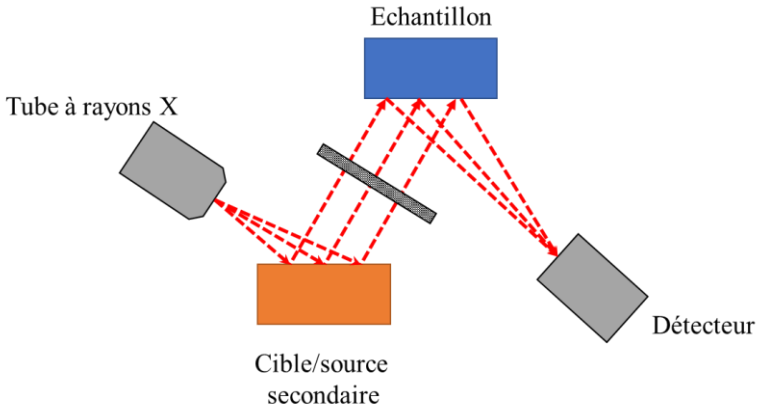


Figure II. 14 : Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion d'énergie avec utilisation d'une source secondaire.

II.3.2.4.2 Appareillage

Dans ce travail, un spectromètre EDPXRF-XEPOS de la marque AMETEC est utilisé. L'analyse se fait en mettant 60 mg de poudre de SBA-15 dans des microcoupelles. Le programme Micropowders fourni par AMETEC utilisant les cibles 1 (Mo), 4 (Al_2O_3), 7 (Co) et 8 (HOPG) est lancé et donne différents spectres. Le logiciel X-LabPro v5.1 traite les données et calcule les pourcentages massiques des différents atomes d'intérêt.

II.3.2.5 Analyse du comportement thermique par analyse thermogravimétrique / thermodifférentielle

L'analyse thermogravimétrique est une technique de caractérisation courante en laboratoire. Elle permet de mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée[36].

II.3.2.5.1 Principe de mesure

Deux creusets sont placés dans le four avec des thermocouples de mesure de température. Les variations de masse et les différences de température entre le creuset contenant l'échantillon et le creuset de référence sont mesurées en fonction du temps et de la température de travail. En connaissant la masse initiale, il est alors possible d'associer une gamme de température à une perte de masse et comprendre comment se dégradent les poudres de SBA-15 greffées en fonction de la température.

II.3.2.5.2 Appareillage

L'appareillage utilisé est un analyseur thermogravimétrique et thermodifférentiel Setsys Evolution 16. La gamme de température étudiée est de 20ºC à 1000ºC, avec une vitesse de chauffe de 5 ºC / min sous air. Une masse d'environ 10 mg est nécessaire pour effectuer une mesure. Un blanc est mesuré à chaque série d'analyses et soustrait à la courbe expérimentale pour donner une courbe finale exploitable.

II.3.2.6 Analyse de la texture poreuse par adsorption/Désorption de N_2[37]

Dans ce travail, la détermination de la texture poreuse des poudres de SBA-15 était nécessaire pour comprendre comment s'effectue le greffage dans un milieu confiné. L'adsorption/désorption de gaz constitue la technique par excellence pour déterminer la surface spécifique (m^2/g), le volume poreux et la distribution en taille des pores du matériau.

II.3.2.6.1 Principe

Le principe se base sur l'adsorption à la surface du matériau de petites molécules gazeuses telles que le N_2, remplissant progressivement la porosité accessible. Le volume de gaz adsorbé (généralement en cm^3/g) est tracé en fonction de la pression relative d'équilibre P/P^0 à température constante (P la pression d'équilibre de l'azote, T la température de l'azote liquide 77ºK et P^0 la pression de vapeur saturante de l'azote P^0=1 atm.). Cette courbe est appelée isotherme d'adsorption. Il existe différents types d'isothermes classés par l'IUPAC. Le SBA-15 présente généralement un isotherme de type IV, caractérisé par une augmentation importante de la quantité adsorbée aux basses pressions, puis une augmentation progressive jusqu'à l'atteinte d'un palier

de saturation de longueur variable. Cet isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux dans lequel il y a une condensation capillaire. La désorption du gaz condensé par capillarité est différée à de plus faibles pressions relatives ce qui conduit à la présence d'une hystérésis dans l'isotherme.

A partir des isothermes de sorption il est possible de calculer la surface spécifique, la taille des pores et le volume poreux des SBA-15 en utilisant diverses méthodes.

II.3.2.6.2 Calcul de la surface spécifique totale par la méthode BET

Pour déterminer la surface spécifique à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption, la méthode BET (Brenauer, Emmett et Teller[38]) est généralement utilisée. Cette méthode suppose l'adsorption de plusieurs couches monomoléculaires à la surface de l'échantillon lorsque 0,02 < P/P^0 < 0,35. La surface spécifique se calcule avec l'équation suivante :

$$\frac{P/P^0}{V_{ads}(1-P/P^0)} = \frac{1}{V_{ads.f}C} + \left[\frac{C-1}{V_{ads.f}C}\right]\left(\frac{P}{P^0}\right) \qquad \text{(Eq. II.12)}$$

Avec P/P^0, la pression relative ; V_{ads}, le volume de gaz adsorbé ; $V_{ads.f}$, le volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire et C, la constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1, à l'énergie de liquefaction de l'adsorbable E_l, à la température T et à la constante molaire des gaz parfaits R ($C = exp\left[\frac{E_1 - E_l}{RT}\right]$).

Ainsi, en traçant le terme $\frac{P/P^0}{V_{ads}(1-P/P^0)}$ en fonction de $\left(\frac{P}{P^0}\right)$ et en réalisant une régression linéaire les inconnues $V_{ads.f}$ et C peuvent être déterminées. La valeur finale de surface spécifique, exprimée en m^2/g, est obtenue à partir de $V_{ads.f}$ en considérant que l'aire occupée par une molécule de diazote est de 16,2 $Å^2$.

II.3.2.6.3 Détermination de la surface des mésopores par la méthode t[39]

Lorsque le matériau étudié contient des micropores, ce qui est le cas des silices SBA-15, il est intéressant de comparer la surface BET et l'aire développée à la surface des mésopores (sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire). Lorsque cette différence est non nulle, l'existence de microporosité est averée dans le matériau.

Dans la pratique, l'épaisseur de la couche multimoléculaire adsorbée t (nm) peut être calculée pour les valeurs de P/P^0 inférieures à 0,8 à partir de l'équation Harkins-Jura utilisée généralement :

$$t = \left(\frac{0{,}1399}{0{,}034 - \log(\frac{P}{P_0})}\right)^{0.5} \qquad \text{(Eq. II.13)}$$

ou bien de l'équation de Halsey, plus adaptée pour les mesures de surfaces de silice :

$$t = 0.343\left(\frac{-5}{ln(\frac{P}{P_0})}\right)^{1/3} \quad \text{(Eq. II.14)}$$

Le volume d'azote adsorbé est tracée en fonction de t et après une régression linéaire, la pente de la courbe s (t) donne l'aire spécifique développée à la surface des mésopores $a(t)$.

$$a(t) = 0{,}0346 \times s\,(t) \quad \text{(Eq. II.15)}$$

II.3.2.6.4 Distribution de la taille des mésopores : Méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda[40])

Pour les isothermes de type IV, la méthode BJH a été utilisée pour déterminer la taille des pores. Elle permet de passer des données thermodynamiques (isothermes) à des données géométriques (telles que la distribution en taille des pores et le volume poreux). Pas à pas, les branches d'adsorption et de désorption de l'isotherme sont analysées en admettant que, à chaque point de la pression relative, le gaz adsorbé ou désorbé provient d'une part de la condensation capillaire ou de la vidange capillaire dans une taille de pores r_p et d'autre part de la variation d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure à r_p.

Pour chaque P/P^0 :

$$\Delta V_{désorbé} = V_{\substack{condensation\ capillaire \\ Pores\ de\ taille\ r_p}} + A_{\substack{Pore\ interne\ de\ taille \\ supérieure\ à\ r_p}} \times \Delta t \quad \text{(Eq. II.16)}$$

Avec V le volume, A l'aire et t l'épaisseur calculée à partir de P/P0 par la loi de Harkins-Jura.

Il est alors possible de calculer par itération l'aire de la paroi et le volume de chaque catégorie de pores. Toutefois la méthode BJH inclut beaucoup d'hypothèses initiales comme la rigidité des pores, leur forme cylindrique bien définie, la mouillabilité totale du pore par rapport à l'adsorbable, l'inexistence de micropores et de macropores. La distribution de tailles de pores obtenue par cette méthode est une donnée qui peut être discutée[41].

II.3.2.6.5 Appareillage

L'appareillage utilisé est un Micrometrics ASAP 2020. L'échantillon est préalablement dégazé sous vide à 90ºC pendant 24 h pour éviter d'endommager le greffon. Généralement 30 mg d'échantillon et 15 h d'analyse sont nécessaires.

Conclusion

Dans ce chapitre, les différents protocoles de synthèse des surfaces de silice ont été détaillés. Trois supports principaux à savoir les couches d'oxyde de silicium, les nanocanaux de silice et les poudres de silice SBA-15 obtenues par voie sol-gel sont utilisés pour étudier le greffage par voie CO_2 supercritique. Ensuite, les différents alcoxysilanes utilisés dans ce travail sont définis.

Ces alcoxysilanes possèdent différents groupements de surface (mercapto pour le MPTMS, diamino pour l'AEAPTMS et iodo pour l'IPTES). Le procédé de greffage peut se faire à différents modes (statique et dynamique) et avec différents débits, pressions et températures. La détermination des paramètres de greffage est essentielle pour obtenir un greffage homogène. Enfin, les principes et appareillages utilisés pour la caractérisation des différents supports de silice sont détaillés. La multiplication des techniques de caractérisation est un atout pour déterminer la morphologie des couches élaborées. Le chapitre suivant traitera de l'élaboration des couches greffées sur des surfaces planes.

Bibliographie

(1) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science (80-.).* **1998**, *2779*, 548–552.

(2) Matsura, V.; Guari, Y.; Larionova, J.; Guérin, C.; Caneschi, A.; Sangregorio, C.; Lancelle-Beltran, E.; Mehdi, A.; Corriu, R. J. P. Synthesis of Magnetic Silica-Based Nanocomposites Containing Fe3O4 Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3026–3033.

(3) Michaelis, A.; Kaehne, R. Ueber Das Verhalten Der Jodalkyle Gegen Die Sogen. Phosphorigsäureester Oder O-Phosphine. *Berichte* **1898**, *31* (1), 1048–1055.

(4) Arbuzov, A. E. No Title. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, *38* (687).

(5) Bhattacharya, A. K.; Thyagarajan, G. Michaelis-Arbuzov Rearrangement. *Chem. Rev.* **1981**, *81* (4), 415–430.

(6) Ayral, A.; Rouessac, V. *Techniques Innovantes Pour La Caractérisation Optique Microstructurale de Couches Minces*, CNRS editi.; Paris, 2006.

(7) Dourdain, S. Caractérisation Structurale , Poreuse et Mécanique de Films Minces de Silice Mésoporeuse . Influence de La Fonctionalisation. **2006**, 1–198.

(8) Ober, R. Firefx4c_6.

(9) Bêche, E. Nacelle XPS – PAC ESCALAB 250 – Thermo Electron Laboratoire Charles Coulomb – Département Colloïdes , Verres et Nanomatériaux ESCALAB 220ixl – Thermo Electron. In *Nacelle XPS-PAC Séminaire "A quoi ça sert?";* 2009.

(10) Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* **1972**, *5* (12), 4709–4714.

(11) Rivoal, J.-C.; Frétigny, C. Microscopie à Force Atomique (AFM). *Tech. l'ingénieur* **2005**, *R1394 V1*, 18.

(12) Heinz, W. F.; Hoh, J. H. Spatially Resolved Force Spectroscopy of Biological Surfaces Using the Atomic Force Microscopy. *Nanotechnology* **1999**, *17*, 143–150.

(13) Leite, F. L.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira Jr, O. N.; Herrmann, P. S. P. The Atomic Force Spectroscopy as a Tool to Investigate Surface Forces: Basic Principles and Applications. *Mod. Res. Educ. Top. Microsc.* **2007**, 747–757.

(14) Zlatanova, J.; Lindsay, S. M.; Leuba, S. H. Single Molecule Force Spectroscopy in Biology Using the Atomic Force Microscope. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **2000**, *74*, 37–61.

(15) Redondo-Morata, L.; Giannotti, M. I.; Sanz, F. AFM-Based Force-Clamp Monitors Lipid Bilayer Failure Kinetics. *Langmuir* **2012**, *28* (15), 6403–6410.

(16) Gaboriaud, F.; Dufrêne, Y. F. Atomic Force Microscopy of Microbial Cells: Application to Nanomechanical Properties, Surface Forces and Molecular Recognition Forces. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2007**, *54*, 10–19.

(17) Bruker. SNL-10 - Bruker AFM Probes https://www.brukerafmprobes.com/p-3693-snl-10.aspx (accessed Jul 16, 2018).

(18) Serry, F. M. Improving the Accuracy of AFM Force Measurements: The Thermal Tune Solution to the Cantilever Spring Constant Problem. *Veeco Instrum. Inc.* **2005**.

(19) Aswal, D. K.; Lenfant, S.; Guerin, D.; Yakhmi, J. V; Vuillaume, D. Self Assembled Monolayers on Silicon for Molecular Electronics. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *568*, 84–108.

(20) Rébiscoul, D.; Perrut, V.; Renault, O.; Rieutord, F.; Olivier, S.; Haumesser, P. H. Alkoxysilane Layers Deposited by SC CO 2 Process on Silicon Oxide for Microelectronics Applications. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *51* (2), 287–294.

(21) Balachander, N.; Sukenik, C. N. Monolayer Transformation by Nucleophilic Substitution : Apllications to the Creation of Nre Monolayer Assemblies. *Langmuir* **1990**, *6* (11), 1074–1077.

(22) Sfez, R.; De-Zhong, L.; Turyan, I.; Mandler, D.; Yitzchaik, S. Polyaniline Monolayer Self-Assembled on Hydroxyl-Terminated Surfaces.

(23) Tenorio, M. J.; Morère, J.; Carnerero, C.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Cabañas, A. Thiol Group Functionalization of Mesoporous SiO 2 SBA-15 Using Supercritical CO 2. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *256*, 147–154.

(24) Al-Oweini, R.; El-Rassy, H. Synthesis and Characterization by FTIR Spectroscopy of Silica Aerogels Prepared Using Several Si(OR)4 and R''Si(OR')3 Precursors. *J. Mol. Struct.* **2009**, *919* (1–3), 140–145.

(25) López-Aranguren, P.; Fraile, J.; Vega, L. F.; Domingo, C. Regenerable Solid CO2 Sorbents Prepared by Supercritical Grafting of Aminoalkoxysilane into Low-Cost Mesoporous Silica. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *85*, 68–80.

(26) Xiao, L.; Li, J.; Jin, H.; Xu, R. Removal of Organic Templates from Mesoporous SBA-15 at Room Temperature Using UV/Dilute H2O2. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96* (1–3), 413–418.

(27) López-Aranguren Oliver, P. Functionnalized Adsorbent Materials Using Supercritical CO2, Universitat autònoma de Barcelona, 2015.

(28) Tripp, C. P.; Combes, J. R. Chemical Modification of Metal Oxide Surfaces in Supercritical CO 2 : The Interaction of Supercritical CO 2 with the Adsorbed Water Layer and the Surface Hydroxyl Groups of a Silica Surface. *Langmuir* **1998**, *14* (7348–7352).

(29) Sophie de Monredon. Interaction Organosilanes / Silice de Précipitation Du Milieu Hydro-Alcoolique Au Milieu Aqueux. **2004**, 209.

(30) Corriu, R.; Alauzun, J.; Mehdi, A.; Reye, C. Direct Synthesis of Ordered Mesoporous Silica Containing Iodopropyl Groups . A Useful Function for Chemical Modifications. *New J. Chem.* **2010**, *31*, 911–915.

(31) Ashu-Arrah, B. A.; Glennon, J. D.; Albert, K. Synthesis and Characterisation of Bonded Mercaptopropyl Silica Intermediate Stationary Phases Prepared Using Multifunctional alkoxysilanes in Supercritical Carbon Dioxide as a Reaction Solvent. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1222*, 38–45.

(32) Margolese, D.; Melero, J. A.; Christiansen, S. C.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups. *Chem. Mater.* **2000**, No. 12, 2448–2459.

(33) McKittrick, M. W.; Jones, C. W. Toward Single-Site Functional Materials - Preparation of Amine-Functionalized Surfaces Exhibiting Site-Isolated Behavior. *Chem. Mater.* **2003**.

(34) Thirion-Merle, V. Spectrométrie de Fluorescence X. Circulation et Provenance Des Matériaux Dans Les Sociétés Anciennes. *Collect. Sci. Archéologiques* **2014**.

(35) Despujols, J. Spectrométrie d'émission Des Rayons X: Fluorescence X. *Tech. l'ingénieur* **2000**, *P 2695*, 1–18.

(36) Wirth, E.; Guitteny, F. Thermogravimétrie. *Tech. l'ingérnieur* **2014**, *P1260*, 1–22.

(37) Rouquerol, F.; Luciani, L.; Llewellyn, P.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. Texture Des Matériaux Pulvérulents Ou Poreux. *Tech. l'ingénieur* **2012**, *P 1050 V6*, 1–26.

(38) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.

(39) Lippens, B. C.; De Boer, J. H. Studies on Pore Systems in Catalysts V. The t Method. *J. Catal.* **1965**, *4*, 319–323.

(40) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Susbtances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 373–380.

(41) Groen, J. C.; Peffer, L. A. .; Pérez-Ramírez, J. Pore Size Determination in Modified Micro- and Mesoporous Materials. Pitfalls and Limitations in Gas Adsorption Data Analysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60* (1–3), 1–17.

Chapitre III :

Morphologie des surfaces planes de silice fonctionnalisées par voie CO_2 supercritique

Table des matières

Table des matières 88
Introduction 89
III.1. Echantillons 89
III.2. Fonctionnalisation par le MPTMS 90
III.2.1 Morphologie de la couche 90
III.2.2 Mesure de force de la surface fonctionnalisée 93
III.2.3 Evaluation de la densité de greffons dans la couche 93
III.3. Fonctionnalisation par l'AEAPTMS 96
III.3.1 Impossibilité de l'utilisation de co-solvant pour le greffage de l'AEAPTMS. ... 96
III.3.2 Morphologie de la couche 98
III.3.3 Mesure de force de la surface fonctionnalisée 103
III.3.4 Evaluation de la densité de greffons dans les couches 104
III.4. Fonctionnalisation par l'IPTES 106
III.4.1 Morphologie de la couche 106
III.4.2 Evaluation de la densité de greffons dans les couches 109
III.4.3 Mesure de force de la surface fonctionnalisée 111
III.4.4 Proposition de morphologie et de structure de la couche 112
III.5. Post-fonctionnalisation pour l'obtention de groupements phosphonate 113
Conclusion 114
Bibliographie 115

Introduction

Les surfaces planes constituent une surface idéale pour l'étude du greffages d'alcoxysilane par voie CO_2 supercritique. Dans ce chapitre, la fonctionnalisation de la silice plane par des molécules de 3-mercaptpropyltriethoxysilane (MPTMS), 3-aminoéthylaminopropyltriéthoxysilane (AEAPTMS) et 3-iodopropyltriethoxysilane (IPTES) est étudiée sur les surfaces planes de silice. Généralement, la structure et la morphologie de ces couches sont difficiles à caractériser avec précision à cause de leur faible épaisseur (quelques nm). L'objectif de cette partie est de coupler plusieurs techniques de caractérisation afin de déterminer plusieurs de leurs propriétés. Les propriétés classiques de ces couches comme la densité électronique, l'épaisseur, la rugosité, la composition chimique et l'hydrophilicité ont été respectivement déterminées par réflectométrie de rayons X (XRR), microscopie à force atomique (AFM), spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et mesure de l'angle de mouillage. Ensuite, l'organisation et la structuration des molécules au sein des couches ont été caractérisées grâce aux mesures des courbes de force obtenues par AFM. Cette méthode est généralement utilisée pour avoir des informations sur les paramètres d'adhésion entre la pointe et des polymères ou des films de 2 à 10 nm d'épaisseur[1–5]. Les effets de la température du procédé de greffage et de la nature du groupement terminal de l'alcoxysilane sur la morphologie et la structuration des couches de greffons sont analysés.

III.1. Echantillons

Les molécules utilisées pour le greffage dans le CO_2 supercritique sont le MPTMS, l'AEAPTMS et l'IPTES. Leurs propriétés sont présentées dans le chapitre II.

Le Tableau III. 1 présente un récapitulatif des échantillons utilisés dans cette étude. Le procédé de greffage est présenté dans le chapitre II. Pour chaque molécule, le même procédé de greffage est appliqué à 40 ºC, 60 ºC, 80 ºC, 100 ºC et 120 ºC.

Tableau III. 1 : Récapitulatif et procédés de greffage utilisés dans le cadre de l'étude sur 1es propriétés de surfaces planes de silice fonctionnalisées par des alcoxysilanes. DC : Procédé Dynamique avec Co-solvant, D : Procédé Dynamique.

Nom de l'échantillon	Alcoxysilane	Greffage			
		Mode	Pression (bar)	Durée (minutes)	T (°C)
Si-OH					
MPT-40	MPTMS	DC	100	15	40
MPT-60			100		60
MPT-80			100		80
MPT-100			100		100
MPT-120			100		120
AEA-40	AEAPTMS	D	100		40
AEA-60/5				5	60
AEA-60			100	15	
AEA-80			100		80
AEA-100			100		100
AEA-120			100		120
IPT-40	IPTES	DC	100		40
IPT-60			100		60
IPT-80			100		80
IPT-100			100		100
IPT-120			100		120

III.2. Fonctionnalisation par le MPTMS

III.2.1 Morphologie de la couche

La Figure III. 1 présente les courbes de réflectivité de rayons X expérimentales et simulées ainsi que les profils de densité électronique en fonction de l'épaisseur pour les couches élaborées avec du MPTMS à différentes températures. Les paramètres de simulation sont présentés en annexe III p. 225. Sur les courbes de réflectivité, une seule frange de Kiessig caractéristique d'une couche de faible épaisseur est observable excepté pour le MPT-120 qui en présente deux. Cette frange se décale vers les plus petites valeurs de q avec l'augmentation de la température du procédé. Ce décalage est caractéristique d'une augmentation de l'épaisseur de la couche avec la température d'élaboration. Les résultats de densité et d'épaisseur obtenus à partir des courbes calculées sont présentés sur la Figure III. 2. Les angles de mouillage θ (º) sont aussi indiqués.

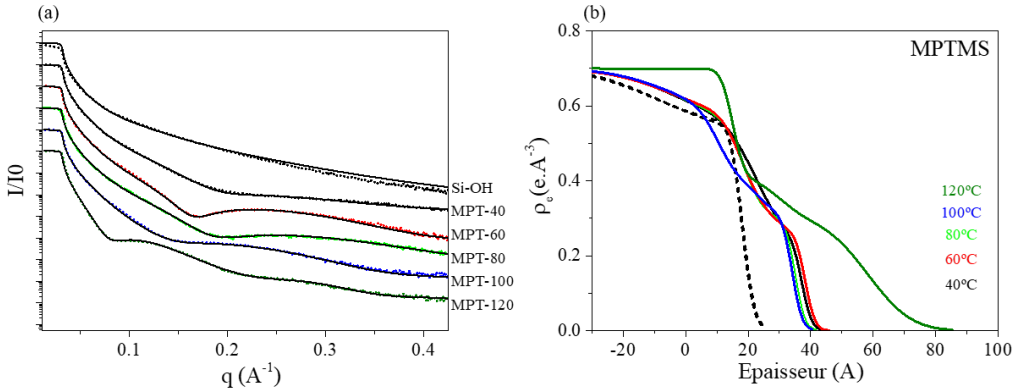


Figure III. 1 : (a) Courbes de réflectivité expérimentales (pointillées) et simulées (traits pleins) et (b) profils de densité électronique obtenus à partir des résultats de simulation dans le cas du greffage de MPTMS sur des surfaces planes de silice.

Comme le montre la Figure III. 2, l'épaisseur de la couche de MPTMS greffée croît linéairement avec la température de greffage. De plus, la densité électronique est inférieure à la valeur théorique du MPTMS liquide (0,33 e-.Å^{-3}) sauf pour MPT-60 qui présente une couche d'une densité égale à celle du MPTMS liquide. **Les échantillons élaborés à des températures supérieures à 60°C semblent donc posséder une structure polycondensée**. Ceci est confirmé par les valeurs d'angle de contact supérieures (autour de 84°) à l'angle de contact trouvé dans la littérature pour une monocouche de MPTMS (69°-71°)[6].

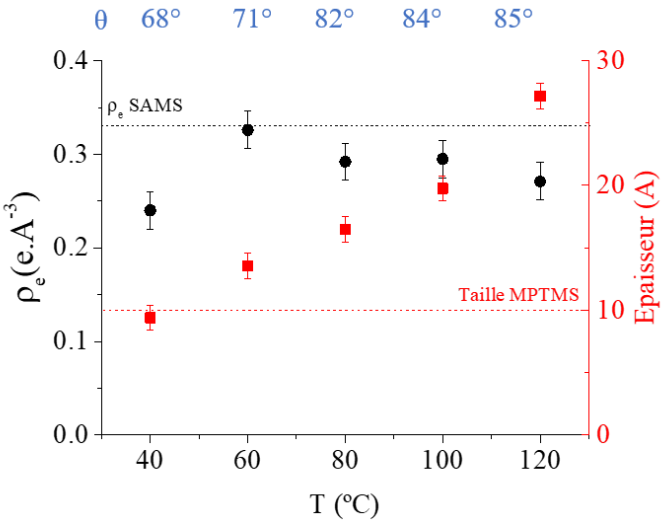


Figure III. 2 : Evolution de la densité électronique, de l'épaisseur et de l'angle de mouillage en fonction de la température du procédé de greffage du MPTMS sur une surface plane de silice.

Pour des greffages réalisés à une température inférieure ou égale à 60 °C, l'épaisseur de la couche correspond à la longueur de la molécule de MPTMS (10 Å). A 40 °C, la couche a une

densité inférieure ce qui pourrait être le fait d'un remplissage partiel d'une monocouche. A 60 °C, la densité est égale à celle du MPTMS liquide. L'échantillon MPT-60 correspondrait donc à une monocouche remplie. Ce résultat est confirmé par un angle de mouillage autour de 70º et des images AFM, qui ne montrent pas de modification significative ni de l'aspect ni de la rugosité de surface après la silanisation (Figure III. 3). En effet, l'échantillon avec une monocouche recouvrant complètement la surface présente la même rugosité que le substrat de silicium sur lequel elle est déposée.

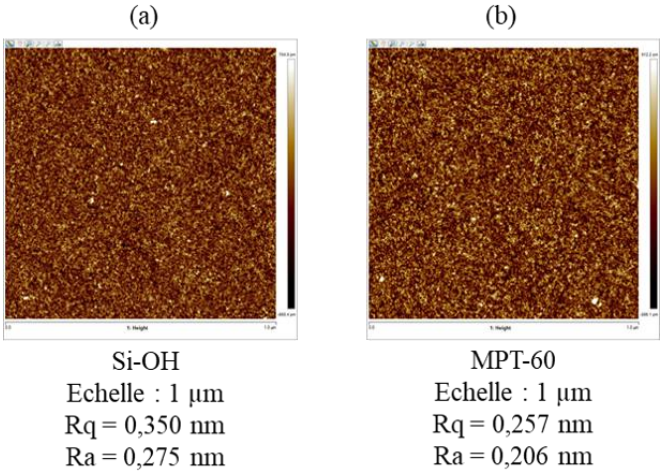


Figure III. 3 : Images AFM (a) de la référence et (b) de la surface de l'échantillon MPT-60.

De plus, l'apparition en XPS d'un pic de faible intensité à 227 eV caractéristique du soufre (Figure III. 4) confirme la présence de la molécule de MPTMS pour l'échantillon MPT-60. La faible intensité peut s'expliquer par le fait que dans le cas d'une monocouche autoassemblée, l'atome de soufre compte pour 0,01 % - 0,02 % atomique de la surface analysée (pour des profondeurs de pénétration sondée de 5 nm à 10 nm avec cette technique).

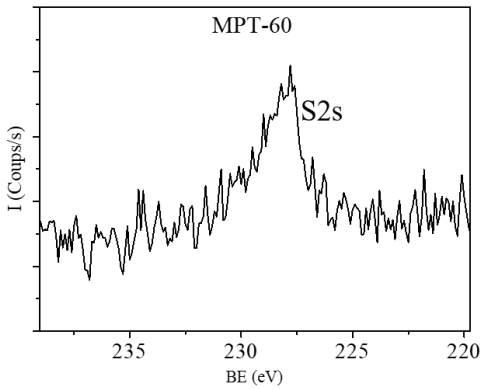
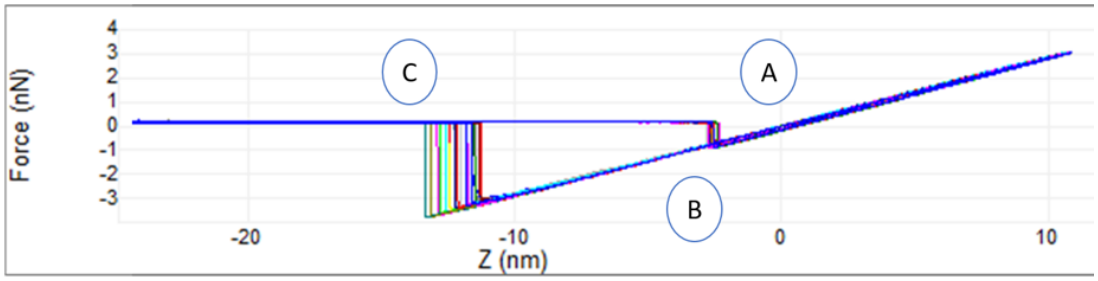


Figure III. 4 : Spectre XPS S2s de l'échantillon MPT-60.

III.2.2 Mesure de force de la surface fonctionnalisée

Les mesures de force AFM réalisées sur l'échantillon MPT-60 confirment les résultats précédents. En effet, les 30 courbes de force mesurées présentées sur la Figure III. 5 sont très similaires. Un saut vertical moyen correspond à la longueur d'adhésion L = 12,3 nm et à la force d'adhésion F = -3,3 nN. Le fait que les courbes soient homogènes dénote la présence d'une couche uniforme sur la surface confirmant la présence d'une monocouche. En effet, lorsque la pointe AFM se retire, les molécules accrochées à celle-ci sont étirées. Comme leur taille est homogène et qu'elles sont liées entre elles, le décrochage de la pointe se traduit par un saut vertical dans la courbe de force. Ces phenomènes sont schématisés sur la Figure III. 5b).

(a)



(b)

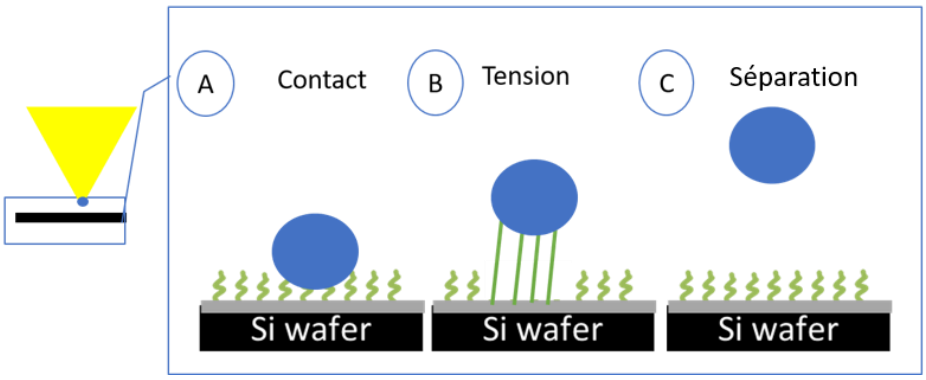


Figure III. 5 : Courbe de forces de l'échantillon MPT-60 et proposition de mécanismes d'interaction entre la pointe et la surface du MPT-60.

III.2.3 Evaluation de la densité de greffons dans la couche

Pour avoir une idée de la densité de molécules greffées, le signal attribué à l'énergie de liaison Si2p a été décomposé en utilisant différentes contributions proposées dans la littérature[7,8]: la contribution du silicium du substrat Si-Si (99,0 eV), la couche de silice SiO_2 avec un silicium lié à 4 oxygènes $Si(-O)_4$ (102,7 eV), et le silicium de l'alcoxysilane qui est relié à trois oxygènes Si(-

$O)_3$ (102,1 eV) (Figure III. 6). Les résultats de la décomposition sont présentés dans le Tableau III. 2.

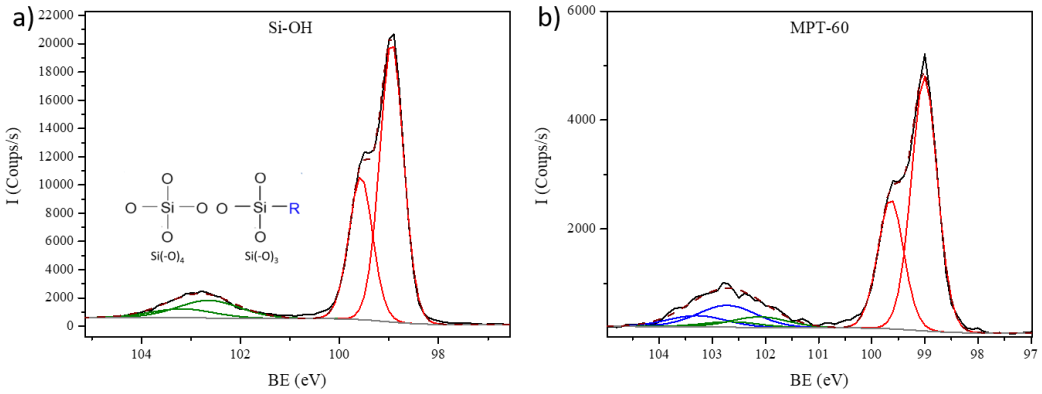


Figure III. 6 : Spectres Si2p XPS de (a) Si-OH et (b) MPT-60 et la *décomposition des spectres associés et spectre S2s de MPT-60.*

Tableau III. 2 : Récapitulatif des résultats de la décomposition du spectre Si2p pour le greffage de MPTMS.

Contribution	**BE**	**Si-OH**	**MPT-60**
	eV	**%at**	**%at**
Si(-Si)	99,0	86,5	77,7
$Si(-O)_4$	102,7	13,5	15,2
$Si(-O)_3$	102,1		7,1
R		0,2	0,2
r ($Å^{-1}$)			0,034

A partir de ces données, il est possible de calculer le rapport R correspondant au rapport de l'intensité associée au substrat de silicium sur celle associée à l'oxyde de silicium sur l'épaisseur sondée. Ce rapport permet d'avoir des informations sur la profondeur de pénétration des rayons X et permet de comparer des échantillons ayant le même rapport. La Figure III. 7 schématise plusieurs cas de figure et explique la méthodologie permettant d'interpréter les résultats.

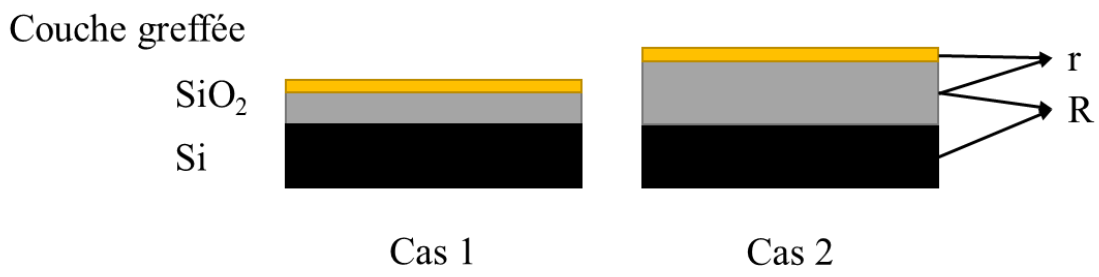


Figure III. 7: Schéma expliquant les calculs des rapports utilisés pour déterminer la quantité de greffons dans les couches minces fonctionnalisées par CO_2 supercritique.

Le rapport R est défini comme suit :

$$R = \frac{atom\%_{Si(-Si)}}{atom\%_{Si(-O)4}}. \qquad \text{(Eq. III.1)}$$

Si R est le même pour deux échantillons, ce qui signifie que l'épaisseur de la couche de silice est similaire, il est alors possible de comparer le paramètre r (Eq. III.2) représentant la densité d'alcoxysilanes présents dans la couche avec e l'épaisseur de l'échantillon calculée par réflectométrie de rayons X. Lorsque le rapport est différent entre deux échantillons (Figure III. 7) le rapport r ne peut pas être comparé puisque celui-ci dépend de l'épaisseur de la couche de silice.

$$r = \frac{atom\%_{Si(-O)3}}{atom\%_{Si(-O)4}} \times \frac{1}{e} \text{ (Å}^{-1}\text{).} \qquad \text{(Eq. III.2)}$$

Par la suite, les résultats précédents suggérant fortement l'élaboration d'une couche auto-alignée, la valeur r=0,034 Å^{-1} pour l'échantillon MPT-60 sera utilisée comme référence.

La densité surfacique de greffons d_{surf} (greffon/nm^2) peut aussi être calculée à partir des valeurs de densité electronique ρ_e et d'épaisseur e_{couche} obtenues par réflectométrie des rayons X.

$$d_{surf} = \frac{\rho_e \cdot e_{couche}}{n_{emol}} \qquad \text{(Eq. III.3)}$$

Avec n_{emol} le nombre d'électrons de la molécule d'alcoxysilane hydrolysé.

Pour les greffages avec le MPTMS, le Tableau III. 3 présente les résultats de densités de greffon calculées.

Tableau III. 3 : Densités de greffons dans les couches minces greffées avec le MPTMS calculées à partir des courbes de réflectivité de rayons X. L'erreur relative est de 0,1 Å pour l'épaisseur de la couche, 0,001 pour la densité electronique 0,5 pour la densité de greffons.

Echantillon	e (Å)	ρ_e (e-/Å^{-3})	n_e (e-)	d_{surf} (greffon/nm^2)
MPT-40	9,7	0,240	65	3,5
MPT-60	13,6	0,326		7,0
MPT-80	16,5	0,292		7,5
MPT-100	19,8	0,295		9,0
MPT-120	27,2	0,271		11,5

Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment montrant une augmentation de la densité surfacique de MPTMS avec la température. Pour des échantillons élaborés à T > 60 ºC, la monocouche n'est pas obtenue puisque la densité surfacique de greffons est supérieure à celle des groupements hydroxyles (4,9 OH/nm^2)[9].

Proposition de morphologie et de structure de la couche

Pour résumer, le greffage de MPTMS conduit à l'obtention d'une monocouche remplie partiellement pour des températures inférieures à 60ºC, d'une monocouche complétement remplie à 60ºC et à des couches polycondensées pour des températures de greffage supérieures à 60ºC (Figure III. 8). La formation de monocouches à 60ºC est en accord avec des résultats montrés précedemment[10].

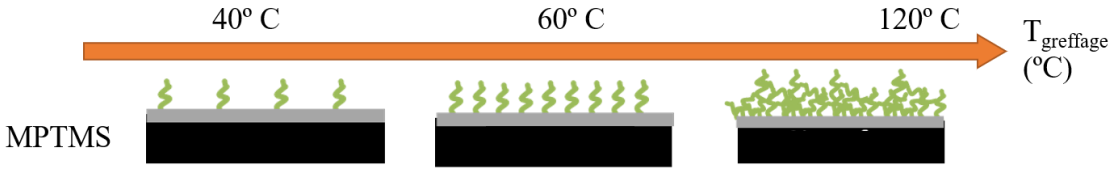


Figure III. 8: Proposition d'évolution de la morphologie des couches de MPTMS greffées par voie CO2 supercritique en fonction de la température de greffage.

III.3. Fonctionnalisation par l'AEAPTMS

III.3.1 Impossibilité de l'utilisation de co-solvant pour le greffage de l'AEAPTMS.

La fonctionnalisation de la silice par de l'AEAPTMS a nécessité un procédé en mode dynamique sans co-solvant. L'utilisation de co-solvant pour diluer l'AEAPTMS n'a pas été possible. En effet, le mélange acétone/AEAPTMS gélifie lors du procédé de greffage en mode statique. La présence de carbamates et la polycondensation des couches pourrait expliquer cette

gélification[11]. De petits piluliers en verre contenant la molécule ont été mis dans le réacteur avec les couches minces à greffer. La (Figure III. 9) montre l'évolution de la couleur des différentes solutions d'alcoxysilane après le procédé de greffage. Il est intéressant de noter que ces solutions gélifient juste après le procédé mais après une nuit sous air, elles redeviennent liquides. La mise à l'équilibre avec l'atmosphère et donc un dégazage du CO_2 adsorbé pourrait expliquer ce phénomène. En effet, les amines forment des carbamates au contact du CO_2 et ce procédé est réversible après un dégazage à faible température[11].

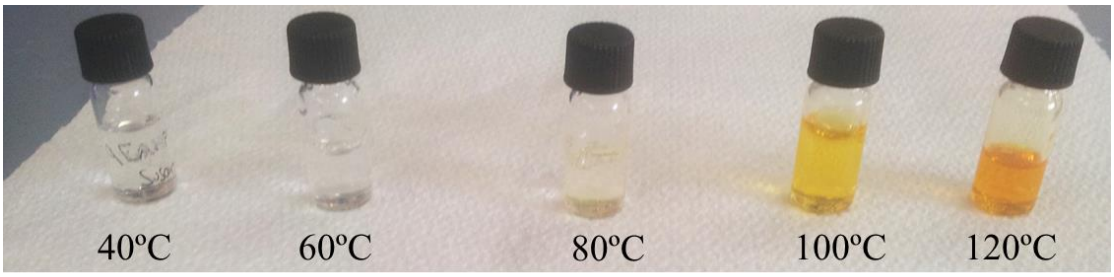


Figure III. 9 : Evolution de l'AEAPTMS dans l'acétone après les procédés de greffage par voie CO2 SC réalisés en mode statique à différentes températures.

Des analyses ont été effectuées sur ces gels par FTIR-ATR. Les spectres sont présentés sur la Figure III. 10. Une multiplication et un élargissement des pics du spectre initial sont clairement visibles, ce qui indique une évolution de la composition chimique du greffon après le procédé. En effet, progressivement des signaux à 1680 cm^{-1} et 1274 cm^{-1} apparaissent, correspondant respectivement à des liaisons avec des carbones (en étoiles sur la figure). Les signaux à 1569 cm^{-1}, 1465 cm^{-1}, 1410 cm^{-1}, 1309 cm^{-1} (en triangle sur la figure) déjà présents et correspondant aux liaisons N-H, C-H (CH_2), C-H ,et C-O, voient leurs intensités varier.

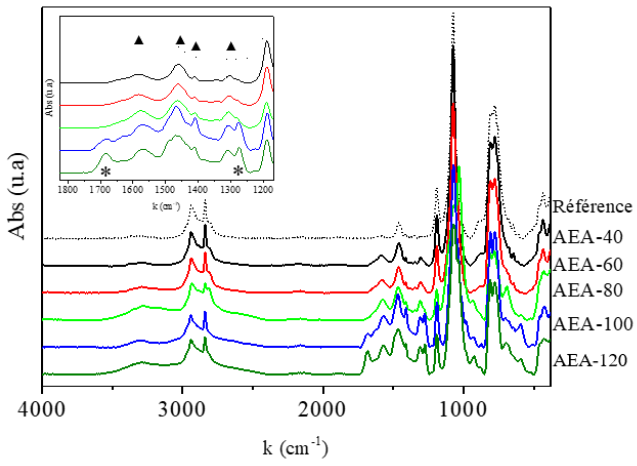


Figure III. 10 : Spectres FTIR-ATR des gels formés après les procédés de greffage par voie CO_2 SC avec l'AEAPTMS à différentes températures. Les signaux d'intérêt ont été marqués par une étoile.

III.3.2 Morphologie de la couche

La Figure III. 11 présente les courbes de réflectivité expérimentales et simulées ainsi que les profils de densité électronique obtenus avant et après greffage avec l'AEAPTMS à différentes températures et à 60°C durant 5 min. Les paramètres de simulation sont présentés en annexe III p. 225.

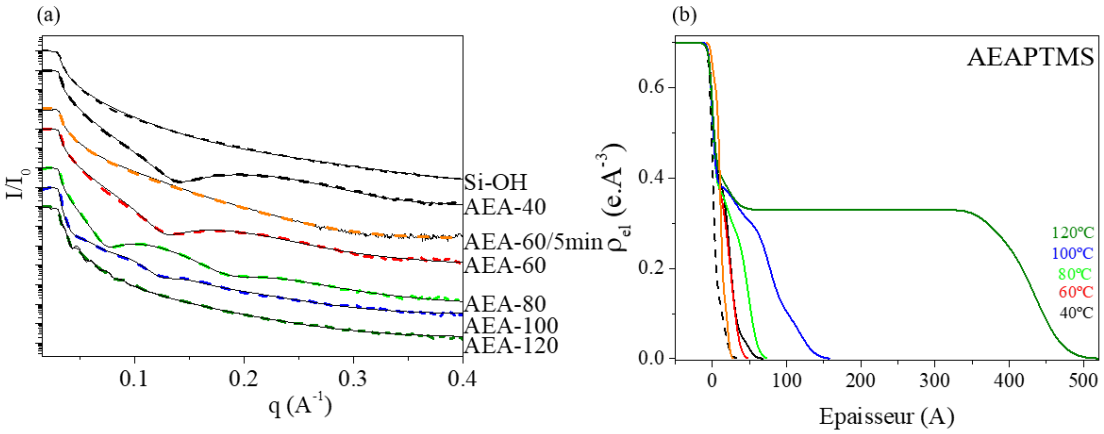


Figure III. 11 : (a) Courbes de réflectivité expérimentales (pointillés) et simulées (traits pleins) profils de densité électronique pour les greffages d'AEAPTMS.

La Figure III. 12 présente l'évolution de la densité électronique, de l'épaisseur de la couche de AEAPTMS ainsi que les angles de contact en fonction de la température du procédé de greffage et du temps pour les différentes températures de greffage.

Quelle que soit la température du procédé, les couches présentent des densités électroniques quasi-constantes à partir de 60 °C et inférieures à la densité théorique (0,34 e-.Å^{-3}), ainsi que des paisseurs généralement supérieures ou égales à celle de la taille de la molécule (12 Å) et qui augmentent drastiquement à 120 °C (10 fois la taille de la molécule). De plus, l'angle de contact varie peu avec la température contrairement aux échantillons obtenus après greffage de MPTMS. Même si les valeurs sont cohérentes avec des résultats trouvés dans de précédentes publications avec des aminoalcoxysilanes[10], elles ne correspondent pas aux valeurs d'une monocouche avec des groupements amine en surface. En effet, l'angle de mouillage donné dans la littérature pour ce type de couche mince est de 36 ° [6]. Or les angles mesurés se trouvent autour de 70 °- 80 °. Les densités électroniques obtenues sont très semblables entre les différents échantillons ce qui laisse croire que l'organisation de la couche n'est pas influencée par la température de greffage. Cette différence par rapport au greffage de MPTMS peut provenir de plusieurs phénomènes. D'une

part, les amines sont sensibles au CO_2 supercritique et peuvent réagir en donnant des groupements carbamates. Cependant, ceux-ci sont facilement retirés par un chauffage sous vide[11]. D'autre part, les groupements amine peuvent former des liaisons hydrogène avec les silanols de surface, ce qui conduit à la formation d'une couche non-structurée et polycondensée[12]. L'échantillon greffé durant 5 minutes présente une épaisseur similaire à celle de l'échantillon de 15 minutes mais une densité électronique plus faible. La couche greffée pendant 5 minutes serait alors partiellement remplie et permettrait de mieux comprendre les interactions AEAPTMS/silice.

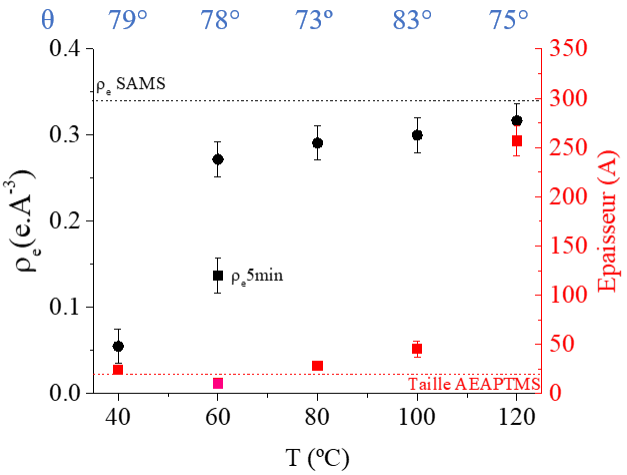


Figure III. 12 Evolution de la densité électronique, de l'épaisseur et de l'angle de mouillage en fonction de la température du procédé de greffage d'AEAPTMS sur une surface plane de silice.

Pour confirmer ces hypothèses, les mesures AFM ont été effectuées sur les échantillons AEA-60, AEA-60/5' et AEA-100 qui ont des épaisseurs proches de celle de la molécule d'AEAPTMS Figure III. 13). Les images montrent que la rugosité de la couche élaborée augmente avec la température et la durée de greffage, contrairement au cas de la molécule de MPTMS. De plus, des îlots sont visibles. La taille de ces îlots augmente avec la température et la durée du procédé de greffage.

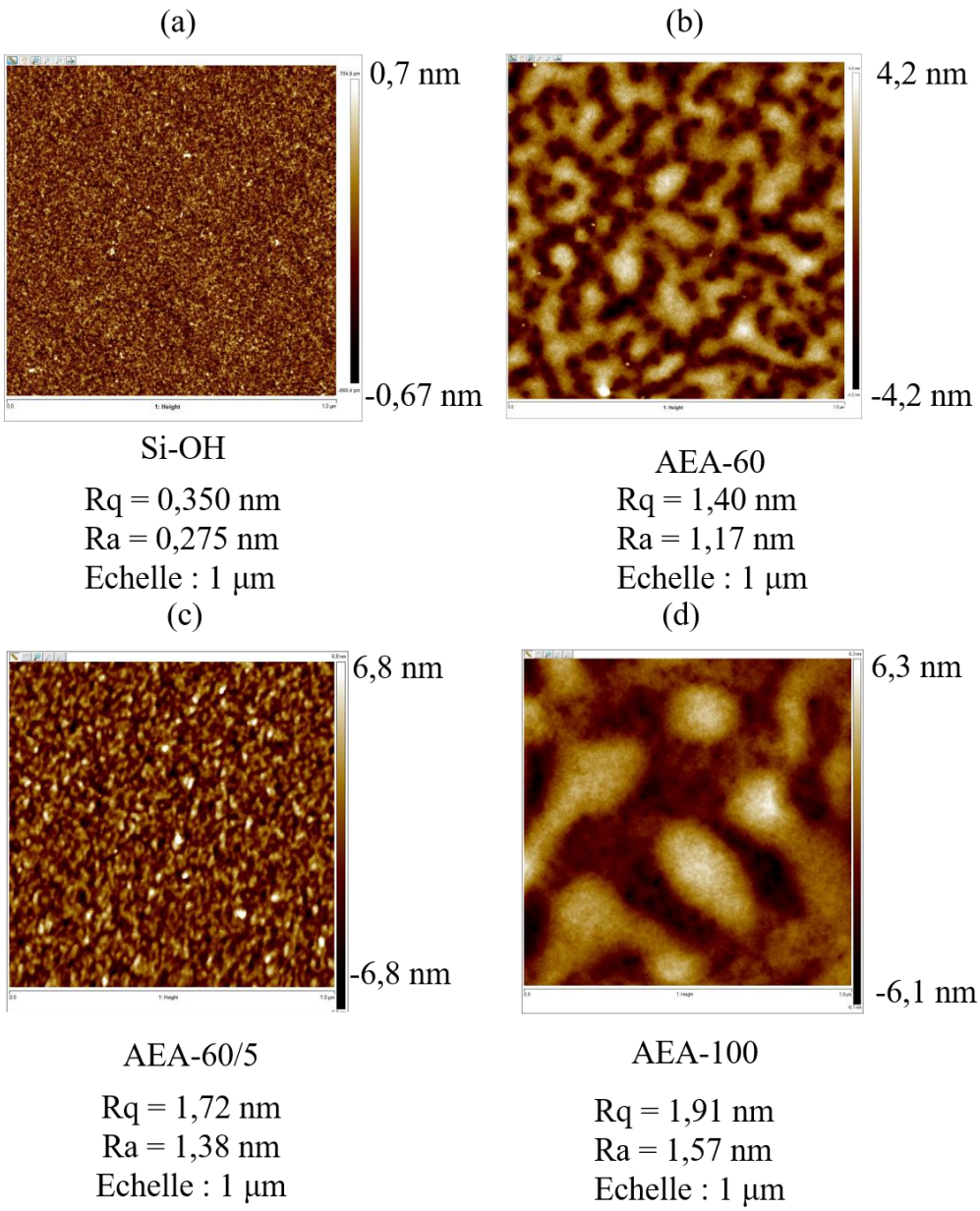


Figure III. 13 : Images AFM de (a) Si-OH, (b) AEA-60 et (c) AEA-60/5 et (d) AEA-100 centré.

Le procédé actuel de greffage de l'AEAPTMS sur des surfaces de silice ne permet pas de former des monocouches. Afin de comprendre la structuration de la couche, les échantillons AEA-60 et AEA-60/5' ont été analysés par XPS. La Figure III. 14 et la Figure III. 15 montrent les spectres XPS C1s et N1s des échantillons.

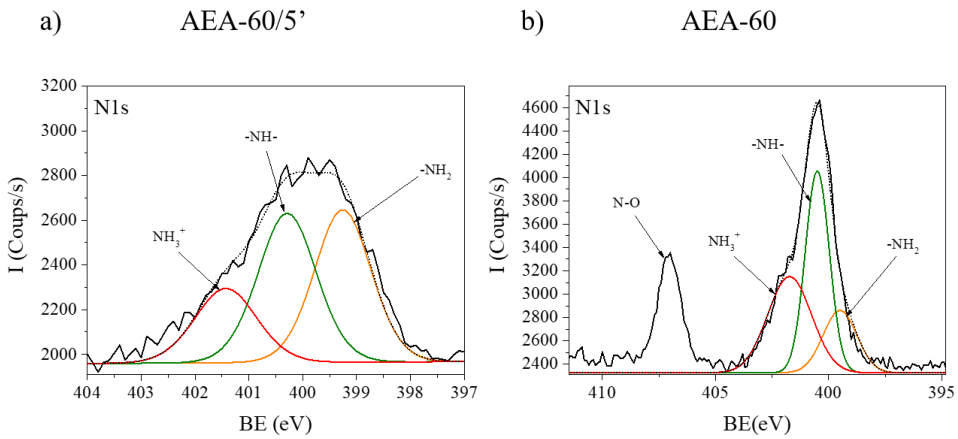


Figure III. 14 : Spectres N1s des échantillons (a) AEA-60/5' et (b) AEA-60.

La décomposition du pic N1s montre la présence de trois types de groupements azotés : les amines des groupements carbamate ou des amines faiblement liées à des silanols sous forme -NH_3^+ (401,5 eV), les amines en bout de chaine -NH_2 (399,3 eV), les amines en milieu de chaine -NH- (400,5 eV).

L'addition des pourcentages atomiques des amines protonées et non protonées est du même ordre de grandeur pour les deux échantillons, même si ce pourcentage n'est pas égal à 50 % (Tableau III. 4). Cela peut être dû au fait que des amines en milieu de chaîne peuvent aussi se protoner. Cependant, les amines protonées sont plus abondantes dans l'échantillon greffé à 15 minutes. Dans la littérature, il a été indiqué que certains alcoxysilanes et notamment ceux avec des groupements amine pouvaient se retourner vis-à-vis de la surface à cause de leurs propriétés acido-basiques[13]. Cela augmente probablement la vitesse de polycondensation de la couche avec la température et le temps de procédé.

Tableau III. 4: Pourcentages atomiques issus de la décomposition de la bande XPS N1s des échantillons AEA-60 et AEA-60/5'.

Echantillon		AEA-60/5'	AEA-60/15'
Liaison	BE (eV)	%atom (±2)	%atom (±5)
NH_2	399,3	39	18
-NH-	400,5	39	43
NH_3^+	401,5	21	37
$\%NH_2 + \%NH_3^+$		60	55
$\%NH_2 / \%NH_3^+$		1,9	0,5

Le spectre C1s des deux échantillons est décomposé en utilisant trois contributions correspondant à plusieurs types de carbone : les liaisons C-C et les liaisons C-H contenues dans l'échantillon et dans des pollutions éventuelles (249,9 eV), les liaisons C-N (286,4 eV) et les

liaisons C-O-Si correspondant aux alcoxysilanes partiellement ou non hydrolysés et/ou la liaison C=O provenant du CO_2 possiblement physisorbé. Le Tableau III. 5 montre les résultats obtenus à partir de ces décompositions. Le rapport des contributions liées à l'amine et à l'alcoxysilane non hydrolysé augmente avec le temps de greffage. Cette augmentation peut s'expliquer par une hydrolyse partielle de la molécule d'alcoxysilane après le greffage de 15 minutes ou bien par la formation de carbamates.

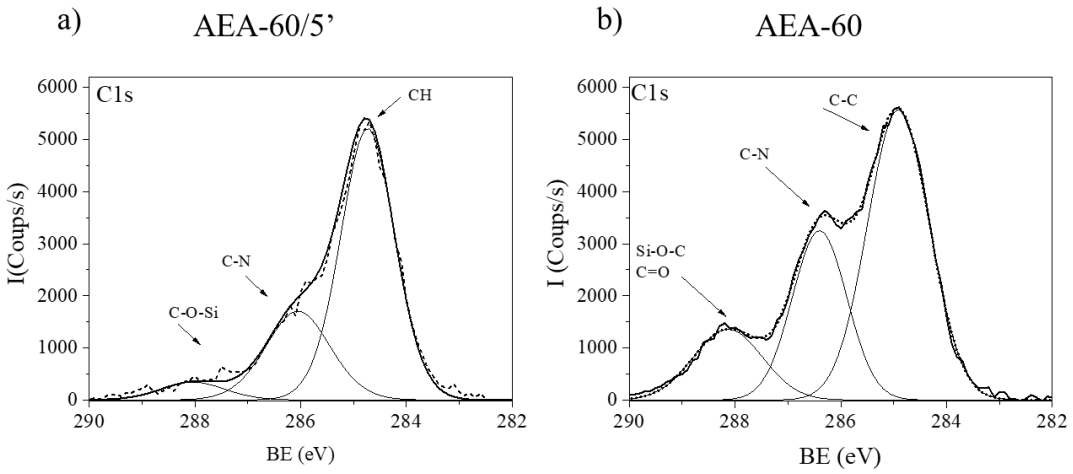


Figure III. 15 : Spectres C1s des échantillons (a) AEA-60/5 et (b) AEA-60.

Tableau III. 5 : Décomposition des spectres C1s des couches élaborées avec l'AEAPTMS.

Echantillon		AEA-60/5'	AEA-60
Liaison	BE (eV)	%atom	%atom
C-H	284,9	69	56
C-N	286,4	24	28
C-O-Si et/ou C=O	288,1	5	15
%C-O-Si ou C=O/%C-N		0,2	0,5

Pour déterminer le processus principal d'adsorption des molécules à la surface ou formation de carbamates, le spectre O1s a été analysé (Figure III. 16). Un décalage du signal principal est clairement visible pour l'échantillon AEA-60 vers les plus grandes énergies de liaisons. Ce décalage est attribué à des liaisons C=O provenant de groupements carbamate et n'est pas observé pour AEA-60/5. Ce résultat prouve que les groupements carbamate sont moins présents dans l'échantillon greffé pendant 5 minutes. Par ailleurs un signal large est observé autour de 536,5 eV, attribué à des molécules de CO_2 adsorbées ou à oxygènes liés à des atomes d'azote. L'intensité de ce signal augmente avec le temps de greffage.

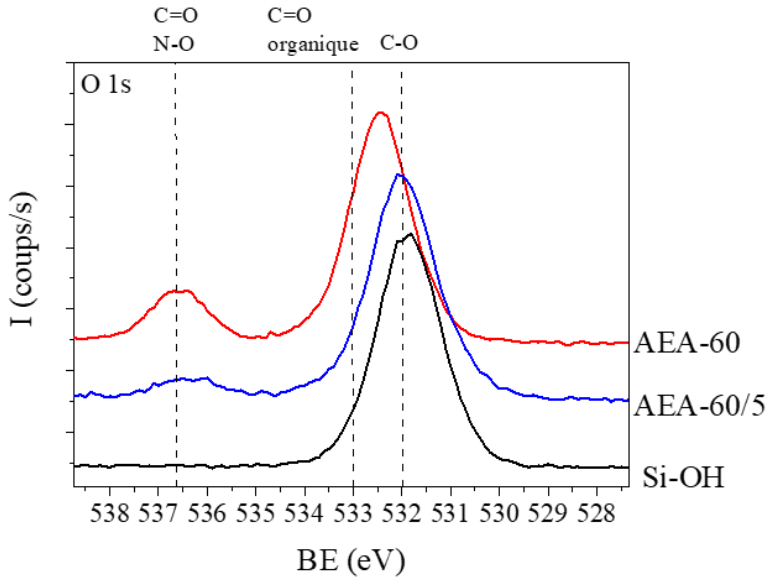


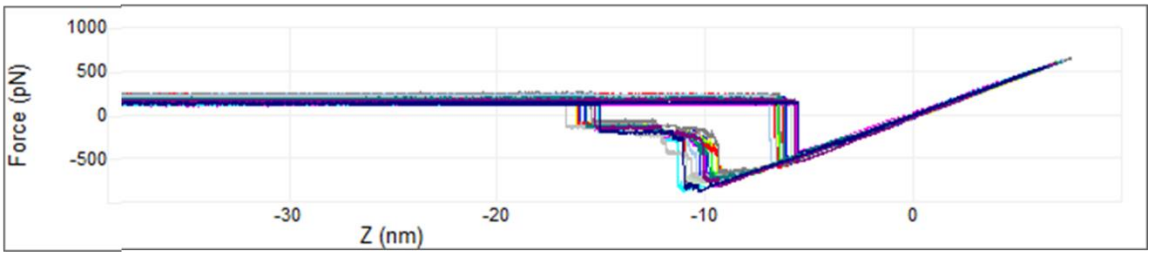
Figure III. 16: Spectres O1s normalisés en intensité pour Si-OH, AEA-60/5' et AEA-60'.

L'ensemble des résultats de XPS et d'AFM montrent que pour les greffages réalisés avec l'AEAPTMS, des couches polycondensées sont présentes sous forme d'ilots dont la taille augmente avec le temps et la durée de greffage. La composition chimique de la couche varie avec le temps de greffage. Pour le greffage à 5 minutes, les groupements amine de l'AEAPTMS sont attirés par les groupements silanol de la silice. Certaines molécules exposent alors leurs groupements silanol hydrolysés à la surface de la couche. Lorsque le temps de greffage augmente, d'autres molécules sont susceptibles de se greffer à ces premières molécules augmentant alors la taille des îlots. Le CO_2 interagit avec certains groupements amine formant des groupements carbamate. Par ailleurs des molécules de CO_2 peuvent être adsorbées par l'AEAPTMS.

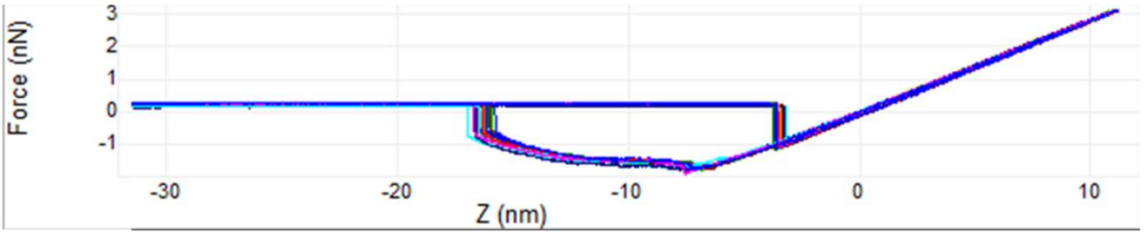
III.3.3 Mesure de force de la surface fonctionnalisée

Tous ces résultats sont confirmés par les courbes de force AFM présentées sur la Figure III. 17 a. et b. Les deux échantillons conduisent à des courbes ayant la même allure. Pour l'échantillon greffé pendant 15 minutes, la courbe de retrait présente deux sauts, correspondant à deux phénomènes d'adhésion de la pointe. La force d'adhésion totale est très faible F= -1 nN et la longueur d'adhésion totale est de L=17 nm (avec un saut à 13 nm). Pour l'échantillon greffé durant 5 minutes, la force d'adhésion est de F= -1,84 nN et la longueur d'adhésion est plus importante L=17,4 nm que pour les échantillons greffés avec du MPTMS. Cela veut dire que les molécules d'AEAPTMS greffées sont moins liées à la surface que dans le cas de la monocouche de MPTMS. Ces résultats confirment la polycondensation des couches d'AEAPTMS.

(a) AEA-60/15’



(b) AEA-60/5’



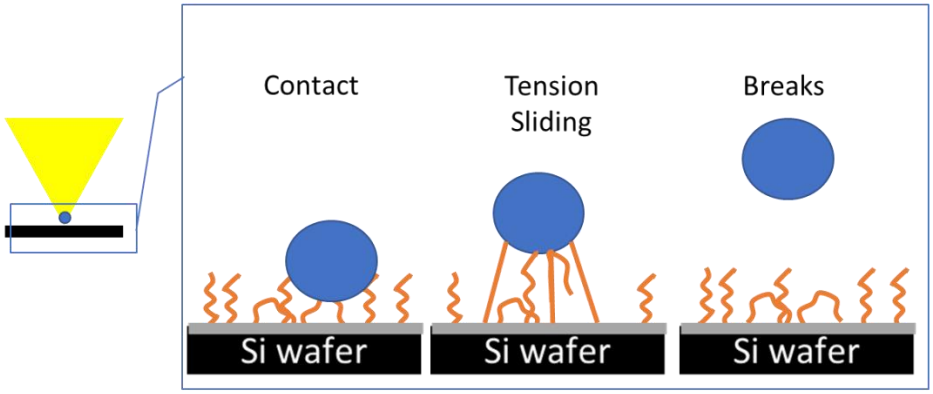


Figure III. 17 : Courbes de force pour les échantillons AEA60/15', AEA60/5' et possibles phénomènes ayant lieu lors du retrait de AEA60/5'.

III.3.4 Evaluation de la densité de greffons dans les couches

Comme décrit précédemment, la décomposition des spectres Si2p obtenus par XPS a permis d’obtenir le rapport R et r (Figure III. 18 et Tableau III. 6). Le rapport R de l’échantillon greffé à 15 minutes est égal à 0.8, contrairement aux autres échantillons dont le rapport est de 0,2. Cette différence peut provenir de l’activation de surface de la silice, qui peut influencer l’épaisseur de la couche. Nous avons supposé que les couches de silice des différents échantillons avaient la même épaisseur pour calculer le rapport r. La comparaison a été faite entre la référence et AEA-60/5. Le rapport r est plus petit pour AEA-60/5 que pour celui du MPT-60 qui est considéré

comme la valeur référence pour une monocouche (0,026 $Å^{-1}$ contre 0,034 $Å^{-1}$). Ceci signifie que la densité de greffons est inférieure à celle d'une monocouche. Les densités de greffage calculées à partir des courbes de réflectivité sont aussi rapportées dans le tableau Tableau III. 7. Cette densité augmente avec la température de greffage comme dans le cas du MPTMS.

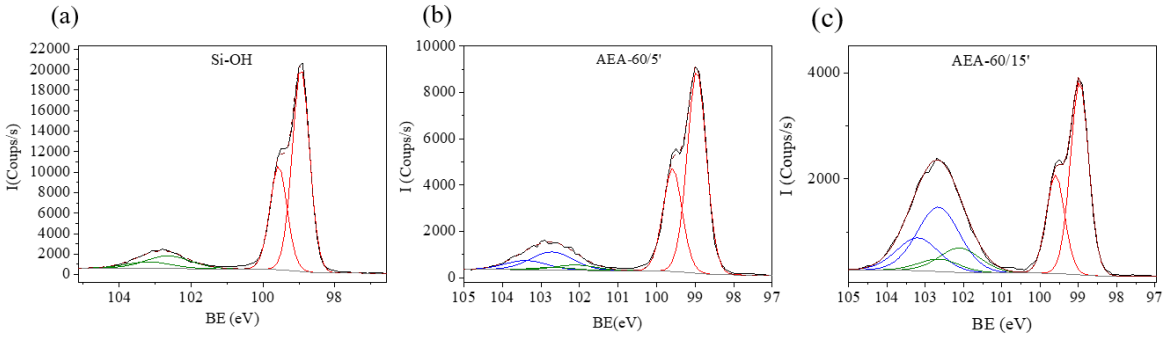


Figure III. 18 : Spectres Si2p des couches élaborées avec l'AEAPTMS ainsi que leur décomposition.

Tableau III. 6: Résultats de la décomposition des spectres Si2p des couches élaborées avec l'AEAPTMS.

Contribution	BE (eV)	Si-OH	AEA-60/5'	AEA-60/15'
Si(-Si)	99,0	86,5	79,3	48,7
$Si(-O)_4$	102,7	13,5	16,0	37,7
$Si(-O)_3$	102,1		4,6	13,6
R		0,2	0,2	0,8
r ($Å^{-1}$)			0,026	0,033

Tableau III. 7 : Densités de greffage des couches AEAPTMS calculées à partir des courbes de réflectivité de rayons X.

Echantillon	e (Å)	ρ_e (e-/$Å^{-3}$)	n_e (e-)	d_{surf} (greffon/nm^2)
AEA-40	24,4	0,055		1,5
AEA-60	11,1	0,272		3,5
AEA-80	28,5	0,291	87	9,5
AEA-100	87,3	0,209		21,0
AEA-120	418,8	0,308		148,3

Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment montrant une augmentation de la densité surfacique d'AEAPTMS avec la température. Pour des échantillons élaborés à T > 60 ºC, la

monocouche n'est pas obtenue puisque la densité surfacique de greffons est supérieure à celle des groupements hydroxyles (4,9 OH/nm^2)[9].

Pour conclure sur les couches greffées par AEAPTMS, les paramètres expérimentaux sélectionnés n'ont pas permis d'obtenir une monocouche auto-alignée. Cela s'explique par le fait que les amines de la molécule d'AEAPTMS peuvent se lier faiblement avec les silanols de surface de la silice et d'autres alcoxysilanes, ce qui favorise la désorganisation de la couche et donne lieu à des couches très épaisses. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de la couche élaborée avec la température et la durée indique que la condensation des alcoxysilanes est favorisée à des températures élevées. Une évolution de la morphologie est proposée en fonction de la température (Figure III. 19).

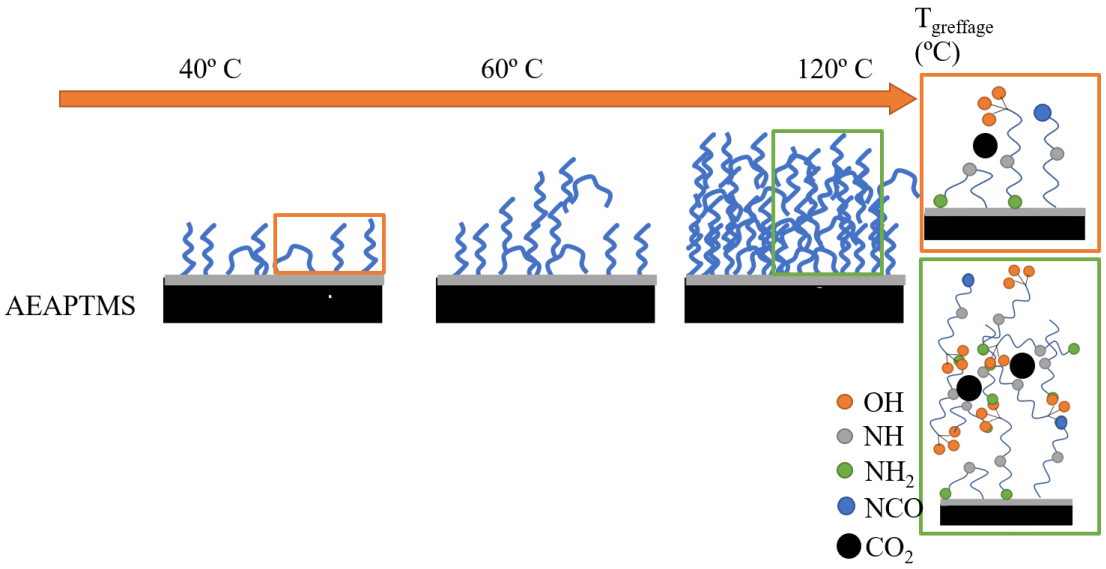


Figure III. 19: Proposition d'évolution de la morphologie de la couche d'AEAPTMS en fonction de la température pour l'AEAPTMS.

III.4. Fonctionnalisation par l'IPTES

III.4.1 Morphologie de la couche

La Figure III. 20 présente les courbes de réflectivité expérimentales et simulées ainsi que les profils de densité électronique obtenus avant et après greffage avec l'IPTES à différentes températures. Les paramètres de simulation sont présentés en annexe III p. 225. Les courbes de réflectivité montrent une seule frange de Kiessig qui évolue peu avec la température du procédé de greffage (épaisseur plus grande). Les profils de densité électronique sont relativement proches entre les différents échantillons. Seul l'échantillon IPT-120 présente une plus grande densité. La

Figure III. 21 qui résume les paramètres calculés montre que la densité de ce même échantillon est proche de la densité électronique de l'IPTES liquide alors que les densités des autres échantillons sont inférieures à cette valeur. Par ailleurs, l'épaisseur de la couche greffée calculée est proche du double de la taille de la molécule, indépendamment de la température du procédé de greffage. De plus, pour des températures de greffage inférieures ou égales à 60 °C, les angles de contact de la surface sont compris en 62º et 64º alors que pour des températures supérieures à 60°C, les angles de contact augmentent. Ils sont compris entre 75º et 81° montrant que la surface est probablement modifiée pour des greffages à des températures supérieures à 60 °C. Ainsi, après greffage à des températures inférieures à 120°C, la couche pourrait correspondre à une bicouche d'IPTES qui n'est pas complètement remplie alors que pour des températures de greffage supérieures à 120°C, une bicouche pourrait être obtenue.

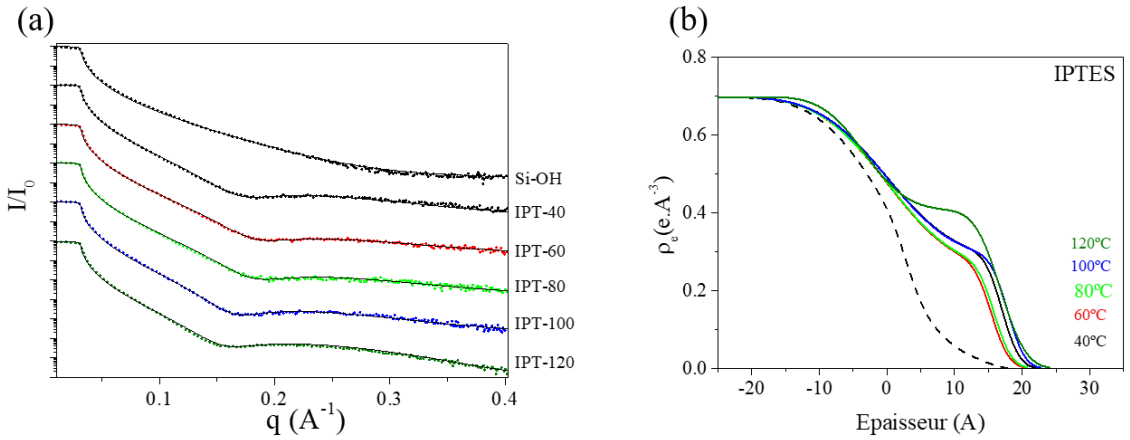


Figure III. 20 : (a) Courbes de réflectivité expérimentales et simulées et (b) profils de densité électronique pour les greffages d'IPTES.

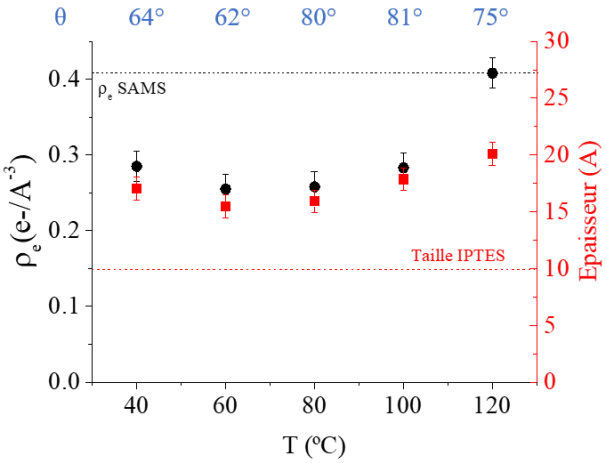


Figure III. 21 : Evolutions de la densité électronique, de l'épaisseur et de l'angle de mouillage en fonction de la température du procédé de greffage d'IPTES sur une surface plane de silice.

Les résultats d'imagerie AFM montrent que le greffage d'IPTES modifie la rugosité de la surface sauf pour l'échantillon IPT-120 comme illustré par la Figure III. 22.

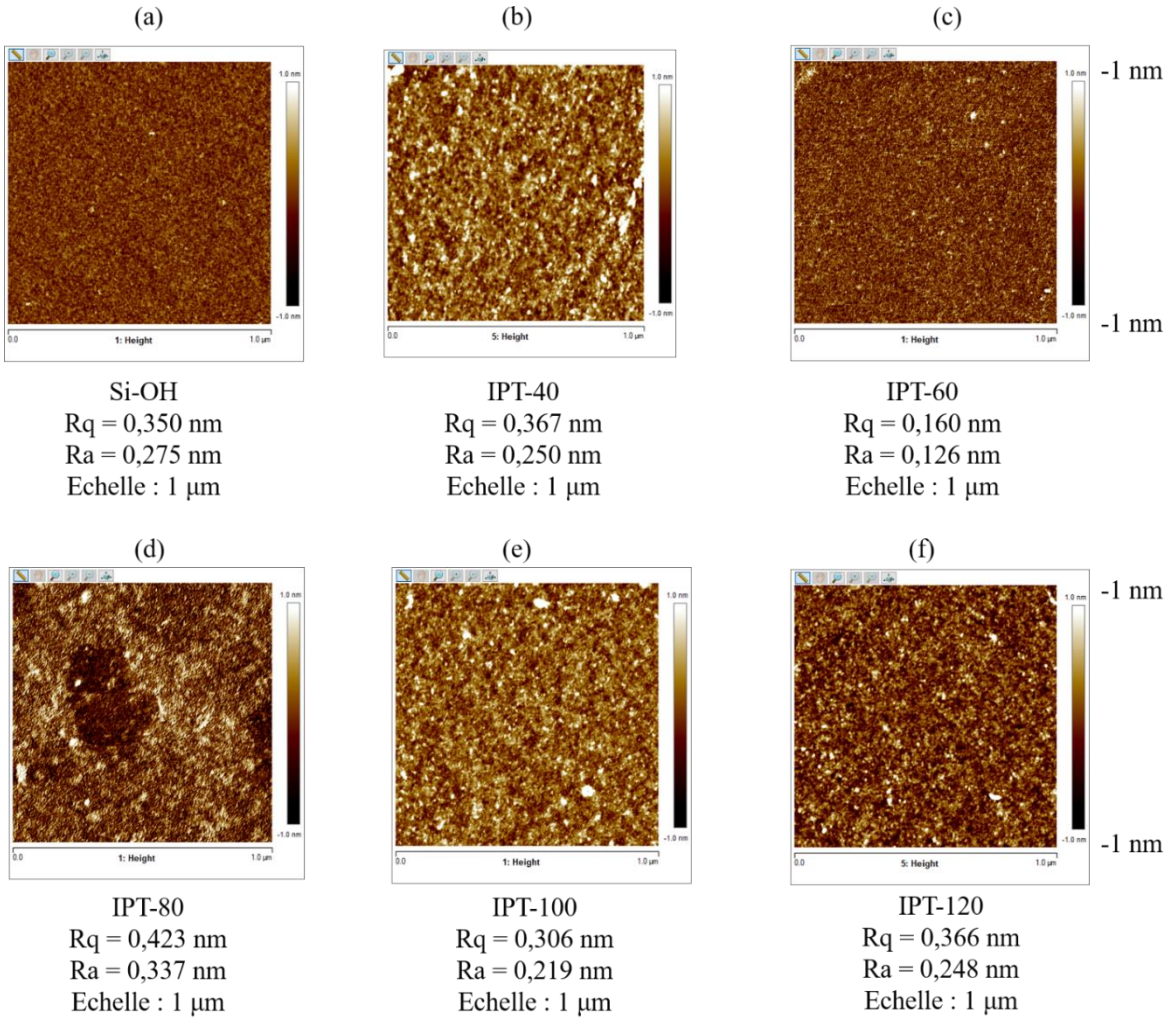


Figure III. 22: Images AFM de (a) Si-OH, (b) IPT-40, (c) IPT-60 (d) IPT-80 (e) IPT-100 et (f) IPT-120.

L'hypothèse de l'obtention d'une bicouche complète après greffage à 120 °C peut être supportée par les spectres I3d en XPS (Figure III. 23). En effet, le spectre montre des signaux correspondant aux énergies de liaison I3d de plus forte intensité à 120 °C qu'à 80 °C.

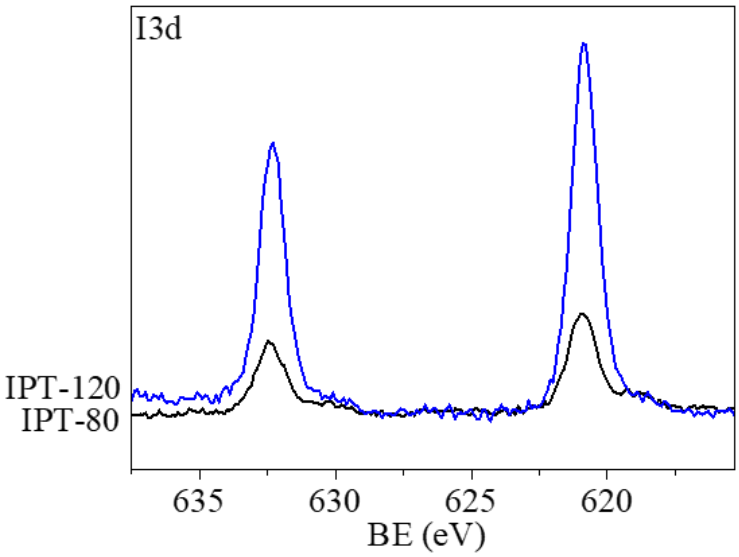


Figure III. 23 : Spectres I3d des échantillons IPT-80 et IPT-120.

III.4.2 Evaluation de la densité de greffons dans les couches

Les résultats de décomposition des spectres Si2p sont présentés dans le Tableau III. 8. Il apparait que le rapport R=0,2 est similaire pour tous les échantillons greffés avec de l'IPTES. Il est alors possible de comparer le rapport r pour les échantillons IPT-40, IPT-80, IPT-100 et IPT-120. Les résultats montrent des valeurs inférieures à la couche de MPTMS pour les échantillons IPT-60 et IPT-80. Pour les autres échantillons, les valeurs sont supérieures à la valeur trouvée pour une monocouche. Par rapport à ces résultats, plusieurs structures de bicouche peuvent être proposées Figure III. 25). La présence de l'atome d'iode dans la molécule d'IPTES peut réagir comme une base de Lewis avec les hydrogènes des groupements silanol de surface ou d'une autre molécule ou de la chaîne alkyl. Ceci conduit à la proposition faite en Figure III. 25.a). Il est aussi possible que les deux couches soient interpénétrées comme sur la Figure III. 25.b). Les rapports r issus de la décomposition des spectres XPS Si2p (Figure III. 24) sont indiqués sur le Tableau IV. 8. L'hypothèse des molécules interpénétrés pourrait expliquer pourquoi le rapport r est supérieur aux valeurs de référence de la couche auto-alignée (r = 0,034 $Å^{-1}$) pour l'échantillon IPT-120 (r = 0,041 $Å^{-1}$) et IPT-100 (r = 0,047 $Å^{-1}$).

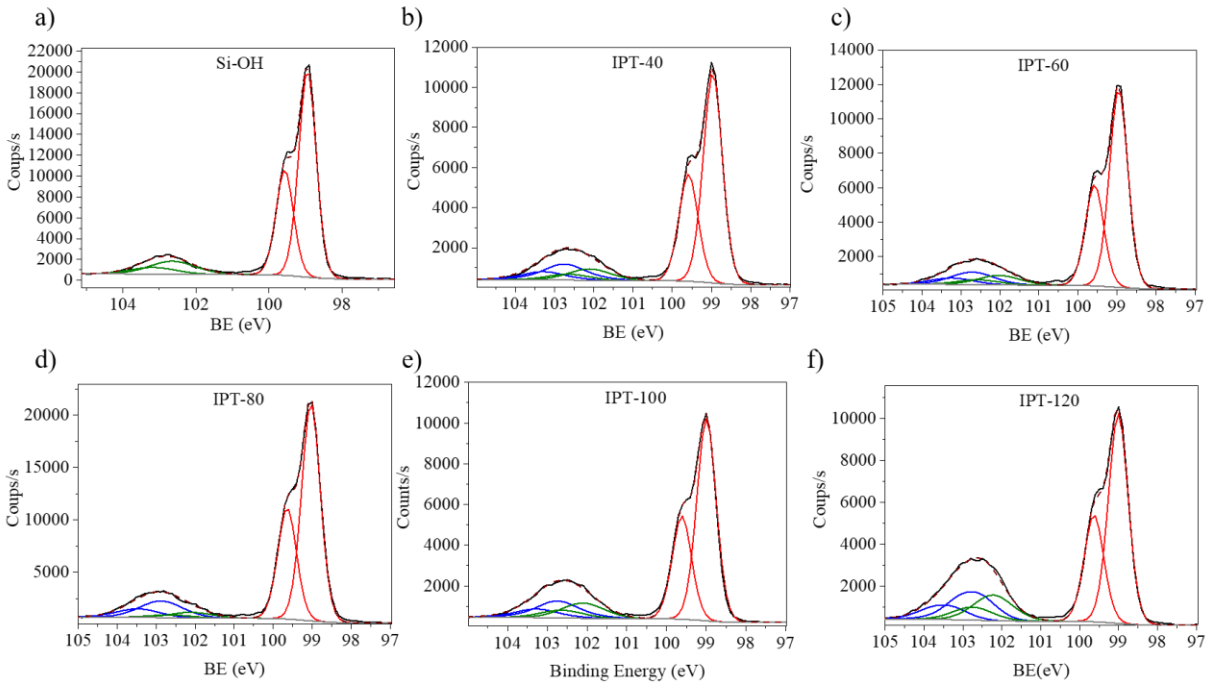


Figure III. 24 : Courbes XPS Si2p et images AFM pour la référence et les différentes couches greffées par l'IPTES.

Tableau III. 8: Décomposition des spectres Si2p des couches élaborées avec de l'IPTES.

Contribution	BE	Si-OH	IPT-40	IPT-60	IPT-80	IPT-100	IPT-120
	eV	%at	%at	%at	%at	%at	%at
Si(-Si)	99,0	86,5	76,9	81,0	82,2	73,26	64,75
Si(-O)4	102,7	13,5	13,8	14,3	13,1	14,57	19,42
Si(-O)3	102,1		9,2	4,7	4,7	12,17	15,83
R		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
r ($Å^{-1}$)			0,039	0,021	0,022	0,047	0,041

La densité de molécules d'alcoxysilane dans la couche peut aussi être calculée avec les paramètres de réflectométrie de rayons X. Les résultats rapportés dans le Tableau III. 9, montrent une densité de greffons qui est du même ordre de grandeur pour tous les échantillons sauf IPT-120. Cela est en accord avec les résultats précédents et pourrait confirmer la présence d'une bicouche pour l'échantillon IPT-120.

Tableau III. 9 : Densités de greffage des couches d'IPTES calculées à partir des courbes de réflectivité de rayons X.

Echantillon	e (Å)	ρ_e (e/Å^{-3})	n_e (e)	d_{surf} (greffon/nm^2)
IPT-40	17,1	0,285	102	4,8
IPT-60	15,5	0,255		3,9
IPT-80	15,9	0,258		4,0
IPT-100	17,9	0,283		5,0
IPT-120	20,9	0,408		8,4

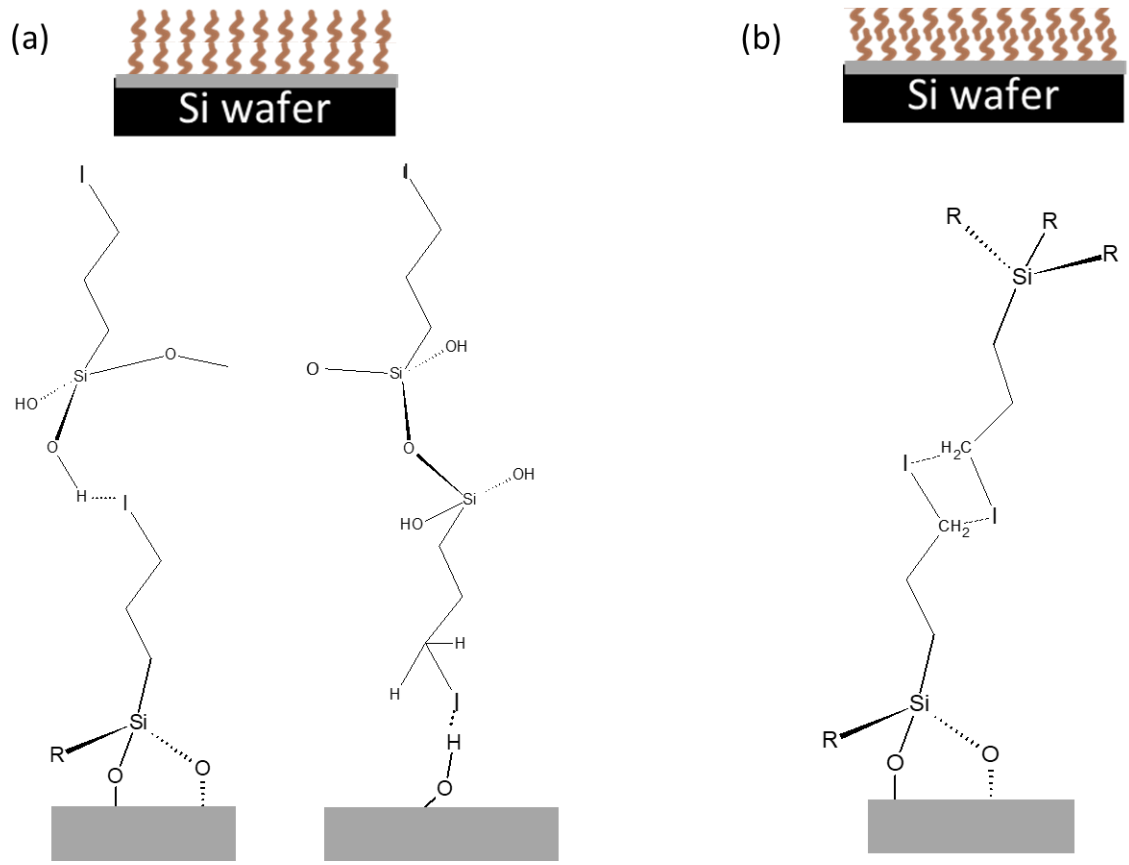


Figure III. 25 : Conformations possibles de la molécule d'IPTES dans la couche de l'échantillon IPT-120.

III.4.3 Mesure de force de la surface fonctionnalisée

Lorsque les courbes de force des échantillons IPT-80 et IPT-120 sont comparées (Figure III. 26), de faibles différences sont observées dans la longueur d'adhésion et dans la force d'adhésion : L=13,8 nm et F=-1,83 nN pour IPT-80 contre L=12,1 nm et F=-2,36 nN pour IPT-120. L'augmentation de la force d'adhésion avec la température peut indiquer que la couche est plus liée à la surface de silice dans le cas de IPT-120 et donc probablement plus remplie de molécules d'IPTES. Ces résultats sont en accord avec les résultats précédents de réflectométrie de rayons X et de XPS. Cependant, la force d'adhésion de l'échantillon IPT-120 est moins importante que

celle du MPT-60. Cela indiquerait que les molécules sont moins liées dans le cas d'une bicouche que dans le cas d'une monocouche.

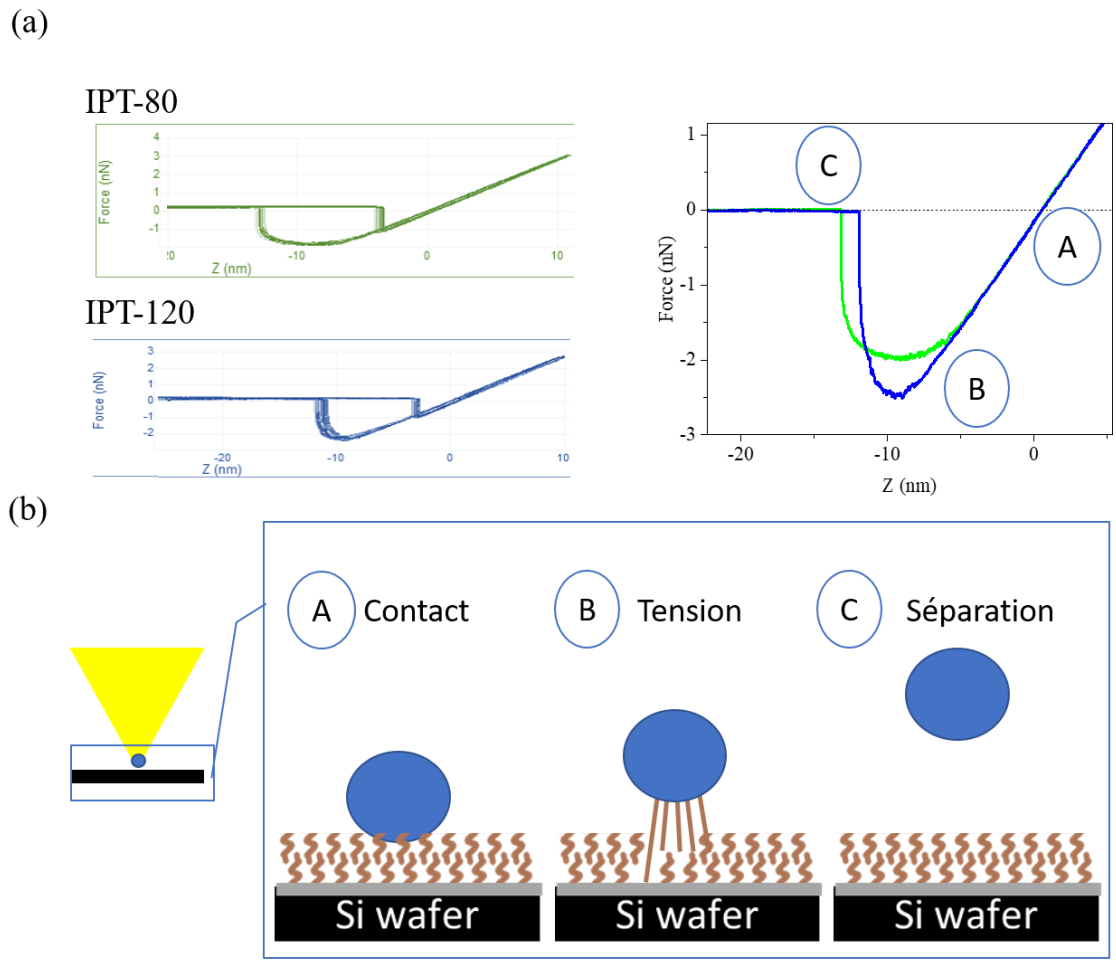


Figure III. 26 : Courbes de force obtenues pour deux échantillons greffés avec de l'IPTES.

III.4.4 Proposition de morphologie et de structure de la couche

La fonctionnalisation dans le cas de l'IPTES conduit probablement à l'élaboration de bicouches interpénétrées au vu des épaisseurs inférieures à deux fois la taille de la molécule. La densité de ces couches augmente avec la température du procédé jusqu'à un remplissage complet à 120 ºC (Figure III. 27).

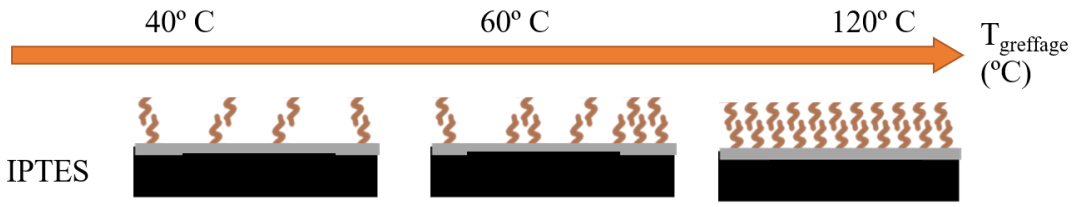


Figure III. 27: Proposition d'évolution de la morphologie des bicouches d'IPTES avec la température.

III.5. Post-fonctionnalisation pour l'obtention de groupements phosphonate

Afin de déterminer si la post-fonctionnalisation était effective, l'échantillon post-fonctionnalisé avec la phosphite et non hydrolysé a été analysé par XPS. La Figure III. 28 présente les différents spectres XPS C1s et I3d de l'échantillon IPT-120 avant et après post-fonctionnalisation. L'apparition d'un pic à 286,9 eV caractéristique des liaisons C-O et la diminution d'intensité du pic I3d sont assez significatives pour affirmer que la post-fonctionnalisation est partiellement effective. Ceci met en évidence que la structure bicouche de l'IPTES ne pénalise pas la post-fonctionnalisation. Par contre, il est possible que la bicouche d'IPTES ait été « ouverte » pendant la synthèse, laissant à la fin une seule couche greffée. Pour avoir une idée du taux de greffage, la décomposition du signal Si2p a été effectuée (Tableau III. 10). Le rapport des intensités R est le même. Le rapport $Si(-O_3)/Si(-O_4)$ montre que le taux de silice provenant du greffon est passé de 0,8 à 0,3. Cela met en évidence que la formation d'une couche de phosphonate en surface détruit la bicouche d'IPTES.

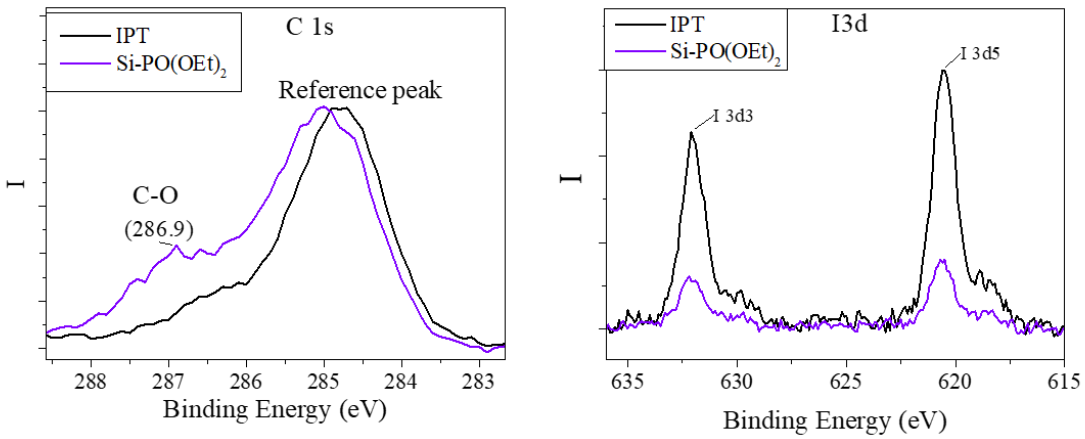


Figure III. 28: Spectres XPS C1s et I3d centré pour les échantillons post-fonctionnalisés.

Tableau III. 10: Décomposition des spectres Si2p des couches élaborées après le contact avec le phosphite.

Contribution	BE	IPT-120	$Si-P(O)(OEt)_2$
	eV	%at	%at
Si(-Si)	99,0	64,8	77,7
$Si(-O)_4$	102,7	19,4	15,2
$Si(-O)_3$	102,1	15,8	7,2
R		0,3	0,3
$Si(-O)_4$/ $Si(-O)_3$		0,8	0,3

Après l'étape d'hydrolyse plusieurs couches ont été caractérisées par réflectivité des rayons X. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III. 29. Les courbes de réflectivité et les profils de densité électronique varient, ce qui laisse penser que la post-fonctionnalisation n'est pas homogène. Dans tous les cas, il est possible d'observer une frange caractéristique du greffage d'une seule couche.

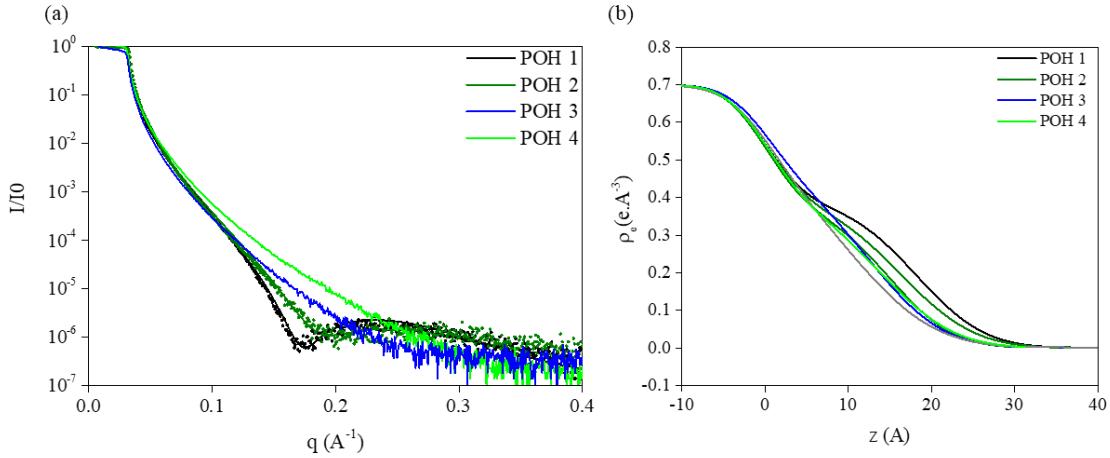


Figure III. 29: (a) Courbes de réflectivité et (b) profils de densité électronique de plusieurs échantillons post-fonctionnalisés avec l'IPTES.

Conclusion

Dans cette partie, les propriétés de surfaces planes de silice fonctionnalisées par différentes alcoxysilanes ont été étudiées. Pour le MPTMS, l'obtention d'une monocouche auto-assemblée est possible à 60 ºC. Pour l'AEAPTMS, des couches polycondensées sont obtenues quelle que soit la température du procédé de greffage. Pour l'IPTES, une bicouche a été obtenue à 120 °C et post-fonctionnalisée par une phosphite via la réaction d'Arbuzov-Michaelis.[12]

La fonctionnalisation de surfaces planes de silice a permis de mettre en évidence différentes morphologies et structures de couche qui dépendent du groupement terminal de l'alcoxysilane utilisé. Avant de procéder à des greffages dans des matériaux poreux, il est nécessaire de déterminer si la taille de l'alcoxysilane et celle du milieu confiné peuvent modifier voire empêcher la fonctionnalisation. C'est l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

(1) Loi, S.; Sun, G.; Franz, V.; Butt, H. J. Rupture of Molecular Thin Films Observed in Atomic Force Microscopy. II. Experiment. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2002**, *66* (3), 1–7. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.031602.

(2) Butt, H. J.; Franz, V. Rupture of Molecular Thin Films Observed in Atomic Force Microscopy. I. Theory. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2002**, *66* (3), 1–9. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.031601.

(3) Sababi, M.; Kettle, J.; Rautkoski, H.; Claesson, P. M.; Thormann, E. Structural and Nanomechanical Properties of Paperboard Coatings Studied by Peak Force Tapping Atomic Force Microscopy. https://doi.org/10.1021/am301439k.

(4) Calzado-Martín, A.; Encinar, M.; Tamayo, J.; Calleja, M.; San Paulo, A. Effect of Actin Organization on the Stiffness of Living Breast Cancer Cells Revealed by Peak- Force Modulation Atomic Force Microscopy. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07162.

(5) Heinz, W. F.; Hoh, J. H. Spatially Resolved Force Spectroscopy of Biological Surfaces Using the Atomic Force Microscope. *Nanotechnology* **1999**, *17*, 143–150.

(6) Aswal, D. K.; Lenfant, S.; Guerin, D.; Yakhmi, J. V; Vuillaume, D. Self Assembled Monolayers on Silicon for Molecular Electronics. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *568*, 84–108. https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.027.

(7) Alexander, M. R.; Short, R. D.; Jones, F. R.; Michaeli, W.; Blomfield, C. J. A Study of HMDSO/O2 Plasma Deposits Using a High-Sensitivity 2 and -Energy Resolution XPS Instrument: Curve Fitting of the Si 2p Core Level. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *137*, 179–183.

(8) O'Hare, L.-A.; Parbhoo, B.; Leadley, S. R. Development of a Methodology for XPS Curve-Fitting of the Si 2p Core Level of Siloxane Materials. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1427–1434. https://doi.org/10.1002/sia.1917.

(9) Zhuravlev, L. T. Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas. *Langmuir* **1987**, *3* (3), 316–318. https://doi.org/10.1021/la00075a004.

(10) Rébiscoul, D.; Perrut, V.; Renault, O.; Rieutord, F.; Olivier, S.; Haumesser, P. Alkoxysilane Layers Deposited by SC CO 2 Process on Silicon Oxide for Microelectronics Applications. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *51*, 287–294. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.08.008.

(11) Alauzun, J.; Mehdi, A.; Reyé, C.; Corriu, R. J. P. CO2 as a Supramolecular Assembly

Agent: A Route for Lamellar Materials with a High Content of Amine Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (32), 11204–11205. https://doi.org/10.1021/ja051518b.

(12) Sananes Israel, S.; Rébiscoul, D.; Odorico, M.; Flaud, V.; Ayral, A. Surface Properties of Alkoxysilane Layers Grafted in Supercritical Carbon Dioxide. *Langmuir* **2019**, acs.langmuir.8b03826. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03826.

Chapitre IV :

Influence du confinement sur des propriétés de surface des silices greffées dans le CO_2 supercritique

Table des matières

Introduction 119

IV.1 Influence de la taille du confinement et de l'alcoxysilane sur la fonctionnalisation en milieu poreux : utilisation de nanocanaux 119

IV.1.1 Matériel et méthodes 119

IV.1.1.1 Préparation des échantillons 119

IV.1.1.2 Caractérisation des échantillons 120

IV.1.2 Morphologie des couches d'alcoxysilanes greffés 120

IV.2 Fonctionnalisation de la surface de silice SBA-15 127

IV.2.1 Matériel et méthodes 127

IV.2.2 Influence des conditions de greffage du MPTMS et de la taille de pore de la silice SBA-15 130

IV.2.2.1 Influence du mode de greffage 130

IV.2.2.2 Influence de la durée du procédé de greffage 136

IV.2.2.3 Influence de la taille des mésopores de la silice SBA-15 139

IV.2.3 Influence des conditions de greffage avec l'IPTES 143

IV.2.3.1 Influence de la température de greffage 143

IV.2.3.2 Influence de la durée de greffage 148

IV.2.3.3 Structures de l'IPTES dans les SBA-15 151

IV.2.3.4 Calcul de la densité de greffons 153

IV.2.3.5 Post-fonctionnalisation des silices SBA-15 greffées avec l'IPTES en phosphonate 159

Conclusion 164

Bibliographie 165

Introduction

Maintenant que les propriétés des couches d'alcoxysilanes greffées ont été déterminées pour des surfaces planes de silice, il est nécessaire de s'intéresser à leur devenir en milieux confinés de quelques nanomètres. Pour cela, deux types de matériaux ont été utilisés :

- les nanocanaux de silice, système constitué de deux surfaces planes parallèles espacées de quelques nanomètres. Ces systèmes ont été considérés comme des systèmes modèles permettant de déterminer l'influence de la taille du confinement et de la taille de la molécule à greffer sur la faisabilité du greffage.
- les poudres de silice SBA-15 obtenues par voie sol-gel et qui présentent des pores cylindriques dont la taille est plus dispersée.

Les deux matériaux ont été fonctionnalisés par les mêmes alcoxysilanes présentés dans le chapitre précédent à savoir le MPTMS, l'AEAPTMS, et l'IPTES puis post-fonctionnalisés pour obtenir des phosphites dans le cas de l'IPTES.

IV.1 Influence de la taille du confinement et de l'alcoxysilane sur la fonctionnalisation en milieu poreux : utilisation de nanocanaux

L'objectif de cette partie est de déterminer le domaine de tailles de pores accessibles aux molécules lors du greffage et comment ce confinement modifie la morphologie des couches de molécules greffées. Pour cela, des nanocanaux correspondant à des surfaces de silice espacées de quelques nanomètres ont été greffés par voie CO_2 supercritique utilisant les différentes molécules présentées précédemment.

IV.1.1 Matériel et méthodes

IV.1.1.1 Préparation des échantillons

Deux types de nanocanaux présentant des espacements différents (30 et 50 Å) ont été utilisés. Pour l'activation de la surface de la silice, les échantillons ont été placés à reflux dans une solution de HNO_3 10% pendant 2h. Les échantillons ont ensuite été greffés par voie CO_2 supercritique avec les molécules et selon le protocole décrit dans le Tableau IV. 1. Les échantillons fonctionnalisés avec l'IPTES ont été post-fonctionnalisés avec une phosphite afin d'obtenir un groupement terminal $PO(OEt)_2$ selon le protocole décrit précédemment.

Tableau IV. 1: Echantillons et procédés de greffage associés utilisés dans le cadre de l'étude sur 1es propriétés des nanocanaux de silice fonctionnalisées par des alcoxysilanes. DC : Procédé Dynamique avec Co-solvant S : Statique.

Nom de l'échantillon	Silice	Alcoxysilane	Greffage			
			Mode	Pression (bar)	Durée (heure)	T (°C)
vide	Référence non greffée					
MPTMS	Nanocanaux	MPTMS	DC	100	1,5	60
AEAPTMS	Nanocanaux	AEAPTMS	S	100	1,5	60
IPTES	Nanocanaux	IPTES	DC	100	1,5	100
Si-PO(OEt)	Nanocanaux	Post-fonctionnalisation				

IV.1.1.2 Caractérisation des échantillons

La caractérisation des nanocanaux a été réalisée par réflectométrie de rayons X à haute énergie (27 keV, λ=0,4592 Å) sur la ligne BM32 à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble. Les mesures de réflectivité ont été réalisées à 3 distances depuis les réservoirs situés de part et d'autre de l'échantillon, 1, 5 et 10 mm (Figure IV. 1).

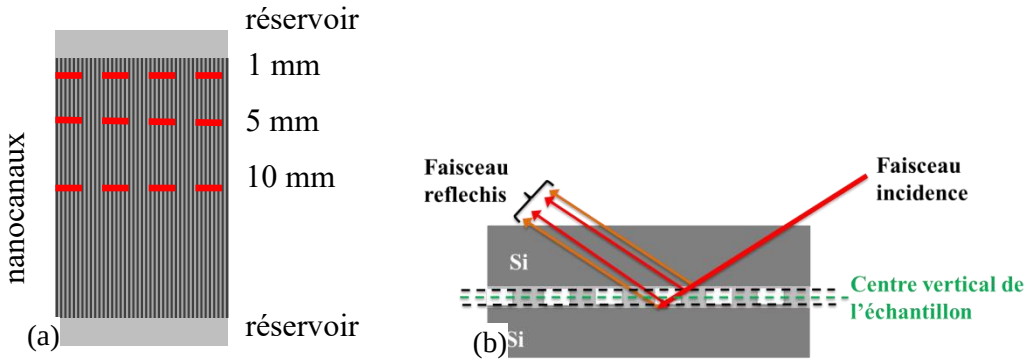


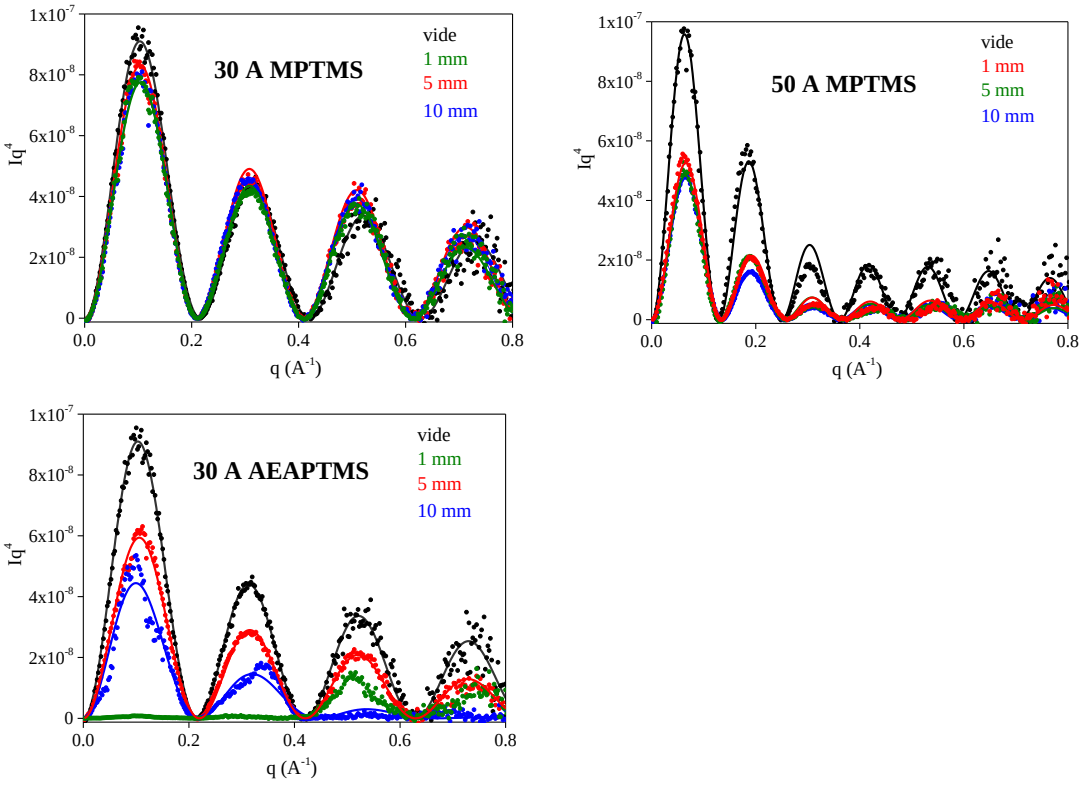
Figure IV. 1: (a) Schématisation d'un échantillon avec la localisation des mesures de réflectivité réalisées ; (b) principe de la mesure.

IV.1.2 Morphologie des couches d'alcoxysilanes greffés

Les courbes de réflectivité obtenues après greffage, présentées sur la Figure IV. 2, sont très proches quelle que soit la distance depuis le réservoir lorsque le greffage est réalisé avec du MPTMS, molécule permettant d'obtenir une fonctionnalisation proche de la monocouche. Pour les nanocanaux de 30 Å, une légère diminution de l'intensité des franges et un décalage de la période à grand q est observable. Pour les nanocanaux de 50 Å, une forte diminution de l'intensité des franges est visible traduisant une diminution du contraste de densité entre les substrats de

silicium et l'intérieur des nanocanaux. Les échantillons obtenus après greffage sont donc assez homogènes le long des nanocanaux.

Pour les autres molécules qui ne conduisent pas à l'obtention de monocouches, des courbes de réflectivité différentes sont obtenues après greffage. Elles varient suivant la molécule utilisée et la distance depuis le réservoir d'entrée de l'échantillon. Ceci montre que les échantillons après greffage ne sont pas homogènes le long des nanocanaux. Certaines courbes de reflectivité présentent une très faible intensité des franges après greffage avec l'AEAPTMS et l'IPTES. Ceci pourrait s'expliquer par un remplissage complet des nanocanaux. Cependant, dans ce cas-là, cela signifierait que la densité au milieu du canal est proche de celle du silicium ce qui n'est pas possible avec la densité des alcoxysilanes utilisés. Si ce phénomène existe, il pourrait être accompagné d'un effondrement des nanocanaux. En effet, le CO_2 supercritique peut voir ses propriétés modifiées dans un milieu nanométrique[1,2] ou bien l'alcoxysilane peut, en se liquéfiant, créer des fortes pressions capillaires qui pourraient faire effondrer les nanocanaux. En ce qui concerne la post-fonctionnalisation avec la phosphite par la réaction d'Arbuzov-Michaelis, il semblerait qu'elle ne détruise pas l'échantillon.



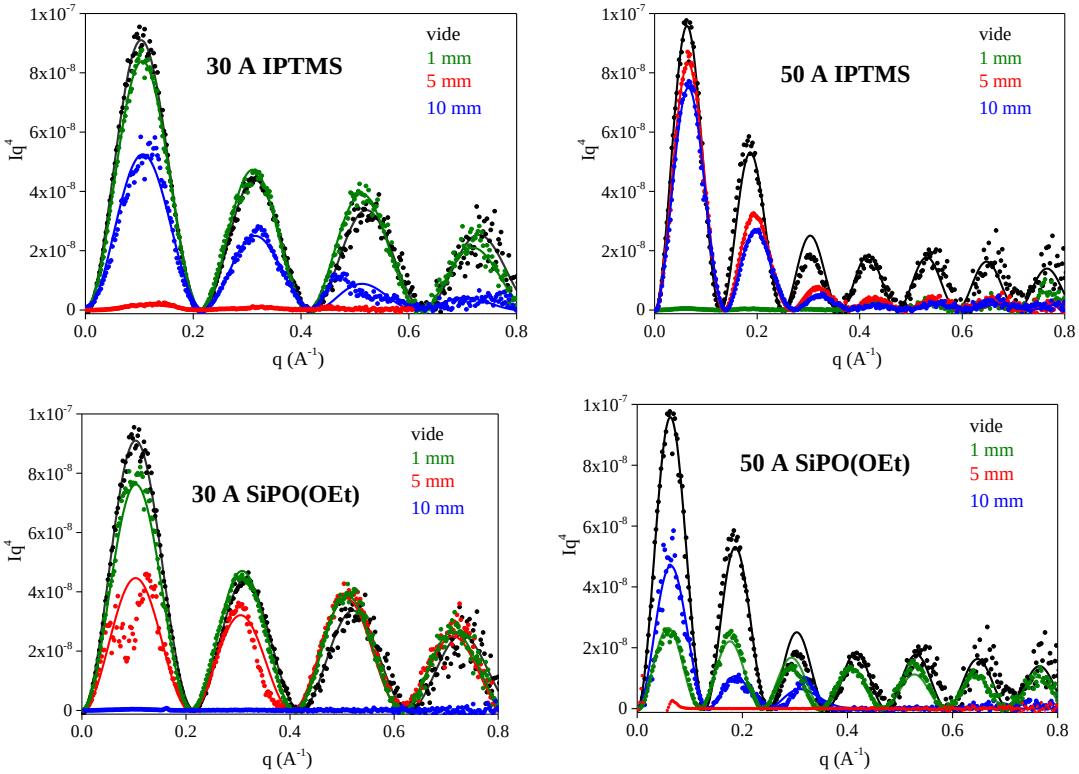
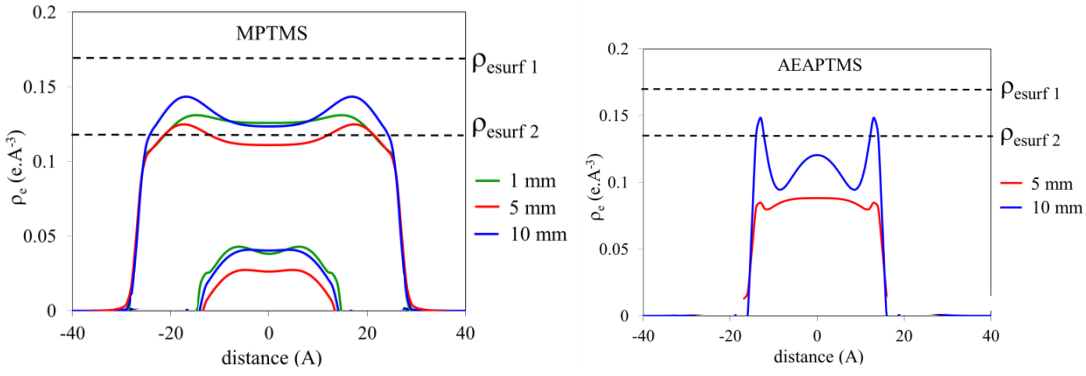


Figure IV. 2: Courbes de réflectivité expérimentales et simulées à l'aide du modèle de type « 2 boîtes » des échantillons.

Certaines des courbes de réflectivité obtenues ont pu être modélisées avec le modèle élaboré par Francois Rieutord (CEA Grenoble) de type « deux boîtes ». Les caractéristiques de ce modèle sont présentées en annexe IV.1 p.227. Le modèle considère deux boîtes avec des paramètres comme la largeur, la densité et la rugosité. Ces paramètres sont transposés dans une équation qui permet de calculer des courbes simulées en Iq^4. Ces courbes sont présentés sur la Figure IV. 2. A partir de ce modèle, les profils de densité électronique présentés en annexe IV.2 p.231 ont été obtenus.

Sur la Figure IV. 3 sont présentées les différences de densité électronique entre les nanocanaux greffés et les nanocanaux vides pour les greffages avec les différents alcoxysilanes.



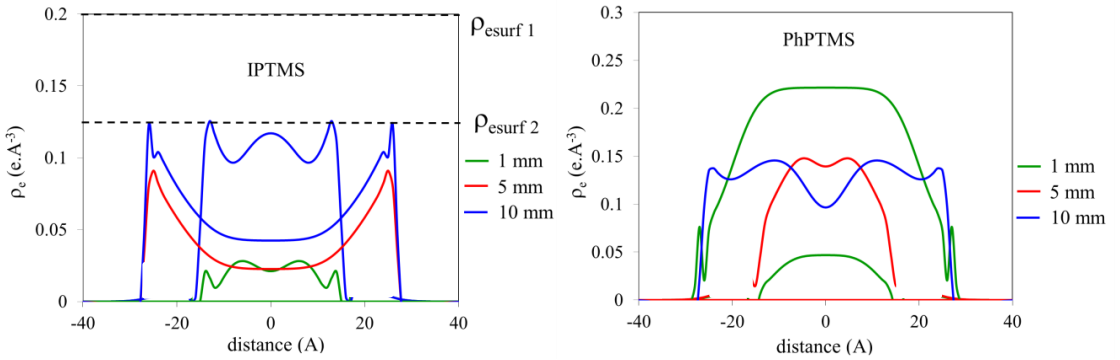


Figure IV. 3: Différences de densité électronique entre les nanocanaux vides et ceux greffés par voie CO2 supercritique avec du MPTMS, de l'AEAPTMS, de l'IPTES et de l'IPTES fonctionnalisés avec le phosphite (PhPTMS).

Afin de déterminer si les profils de densité électronique obtenus par le modèle au sein des nanocanaux pouvaient correspondre à un greffage des molécules sur les surfaces de silice des substrats de silicium et les flancs des nanocanaux de silice, deux types de densités électroniques théoriques ont été calculées. La première est une densité électronique de surface des substrats en supposant le greffage d'une monocouche et en supposant que la fraction de nanocanaux éventuellement effondrée était négligeable. Elle est obtenue à partir des valeurs des densités électronique théoriques d'une monocouche d'alcoxysilane ($\rho_{esurf1)}$ ou à partir des densités électroniques calculées dans le cas des surfaces planes (chapitre III) (ρ_{esurf2}). La deuxième est une densité électronique correspondant au greffage d'une monocouche sur les silices des flancs des nanocanaux est notée ρ_{ecanal}. La Figure IV. 4 donne les différentes grandeurs mesurées.

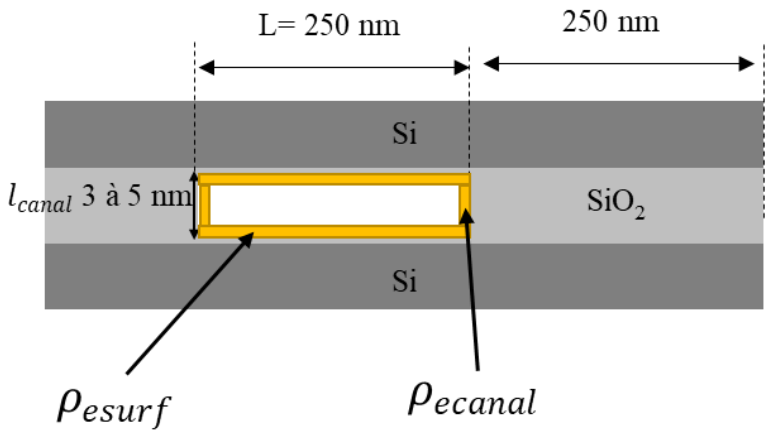


Figure IV. 4: Schéma des nanocanaux et différentes grandeurs utilisées pour calculer les densités électroniques théoriques.

- <u>Pour les surfaces de silice des substrats de silicium</u> :

$$\rho_{esurf1} = \rho_{mol}/2 \qquad \text{(Eq.IV.1)}$$

$$\rho_{esurf2} = \rho_{eT}/2 \quad \text{(Eq. IV.2)}$$

avec ρ_{mol} (e.A^{-3}) la densité de la molécule liquide et ρ_{eT} (e.A^{-3}) la densité de la couche greffée sur des surfaces planes de silice à la même température de greffage obtenue par réflectométrie des rayons X dans le chapitre III.

- Pour deux faces du canal de SiO_2 :

$$n_{ecanal} = 2\rho_{mol}.l_{mol}.L.h \quad \text{(Eq. IV.3)}$$

avec L la largeur de l'échantillon (Å) et h (Å) l'espacement entre les deux plans de silice et ρ_{mol} et l_{mol} la densité (e.A^{-3}) et la longueur de la molécule (Å). En tenant compte du volume du canal v avec l_{canal} (Å) la largeur du canal :

$$v = l_{canal}L.h \quad \text{(Eq. IV.4)}$$

En supposant le greffage d'une monocouche, la densité électronique dans le canal, qui représente 50% de l'échantillon, est donc la suivante :

$$\rho_{ecanal} = \frac{\rho_{mol}.l_{mol}}{l_{canal}} \quad \text{(Eq. IV.5)}$$

Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau IV. 2.

Tableau IV. 2: Densités électroniques à la surface des deux substrats de silicium et sur le canal.

	ρ_{esurf1} à partir de ρ_{mol} (e-.A^{-3})	ρ_{esurf2} à partir de ρ_{eT} (e-.A^{-3})	ρ_{ecanal} (e-.A^{-3})
MPTMS	0,166	0,163	0,001
AEAPTMS	0,167	0,136	0,003
IPTES	0,201	0,201	0,002

Comme présenté sur la Figure IV. 3 et le Tableau IV. 2, les valeurs de ρ_{ecanal} correspondant au greffage d'une monocouche sur les flancs de nanocanaux de silice ne permettent pas d'expliquer les densités obtenues au centre des nanocanaux.

De plus, les densités électroniques obtenues à la surface de la silice des substrats de silicium sur une épaisseur correspondant à la taille de la molécule sont du même ordre de grandeur pour les nanocanaux de 50 Å greffés avec du MTPMS et ceux de 30 Å greffés avec du AEPTMS à une distance de 10 mm depuis le réservoir. Pour les autres échantillons, et les autres distances depuis

les réservoirs, les densités électroniques obtenues sont inférieures aux ρ_{esurf} calculées. Ceci pourrait provenir de l'accessibilité de la surface aux molécules et/ou du bouchage de certains nanocanaux et/ou de la faible densité surfacique d'hydroxyles formés durant l'étape d'activation de la surface.

A partir des valeurs de densités électroniques obtenues à la surface de la silice des substrats de silicium, les densités surfaciques de greffons d_{surf} (greffons.nm^{-2}) ont pu être évaluées en déterminant l'aire sous la courbe du profil de densité électronique sur une distance, depuis la surface, égale à la taille de la molécule greffées selon l'équation IV.1.

$$d_{surf} = \frac{A}{l_{mol}} \qquad \text{(Eq. IV.6)}$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau IV. 3.

Tableau IV. 3: Densités surfaciques d'alcoxysilanes d_{surf} calculées pour les différents nanocanaux à différentes distances depuis le réservoir.

Alcoxysilanes	Nanocanaux	Distance depuis le réservoir	d_{surf} (greffons.nm^{-2})
MPTMS	30 Å	1 mm 5 mm 10 mm	0,6 0,4 0,6
	50 Å	1 mm 5 mm 10 mm	2,2 2,5 2,9
AEAPTMS	30 Å	5 mm 10 mm	1,6 2,0
IPTES	30 Å	1 mm 10 mm	0,1 0,9
	50 Å	5 mm 10 mm	0,7 0,9

Dans le cas des échantillons greffés avec du MPTMS, d_{surf} dans les nanocanaux de 50 Å est supérieure à d_{surf} dans ceux de 30 Å et du même ordre de grandeur que la densité surfacique d'hydroxyles généralement obtenue sur la silice (environ 5 OH/nm²). De plus, ce résultat est du même ordre de grandeur que la densité de greffons obtenue sur les silices planes (6,8 greffons/nm² vs 2,2 à 2,9 greffons/nm²). En supposant que le nombre d'hydroxyles de surface est semblable entre les deux échantillons, la taille du nanocanal, et donc l'accessibilité du MPTMS à la surface, pourrait expliquer ce résultat.

Le résultat est différent pour les nanocanaux de 30 Å greffés avec l'AEAPTMS. En effet, la densité surfacique de greffons est du même ordre de grandeur que celle du MPTMS dans les nanocanaux de 50 Å. Dans ce cas-là, les valeurs de densité pourraient simplement s'expliquer par un remplissage des nanocanaux avec l'AEAPTMS, avec un greffage préférentiel sur les flancs des nanocanaux de silice et la croissance d'une structure de couche polycondensée comme celle obtenue sur les surfaces planes de silice. Ceci permettrait alors d'expliquer le profil de densité électronique plat obtenu à la distance de 5 mm du réservoir. Le profil de densité obtenu à 50 Å est par contre à prendre avec précaution puisque la courbe de réflectivité présente des franges ayant des formes inhomogènes pouvant être associées à la présence de plusieurs profils de densité dans les nanocanaux, probablement certains plus remplis que d'autres.

Pour les échantillons greffés avec l'IPTES, les densités surfaciques de greffons sont faibles. Ici aussi la structure bicouche obtenue sur les surfaces planes de silice pourrait permettre d'expliquer les faibles densités de greffons et mettre en évidence que la croissance de ces couches se fait probablement sur les flancs des nanocanaux de silice, là où l'espace est suffisant pour la croissance plusieurs bicouches. Sur la Figure IV. 5 sont représentées les morphologies des nanocanaux selon le type d'alcoxysilane greffé.

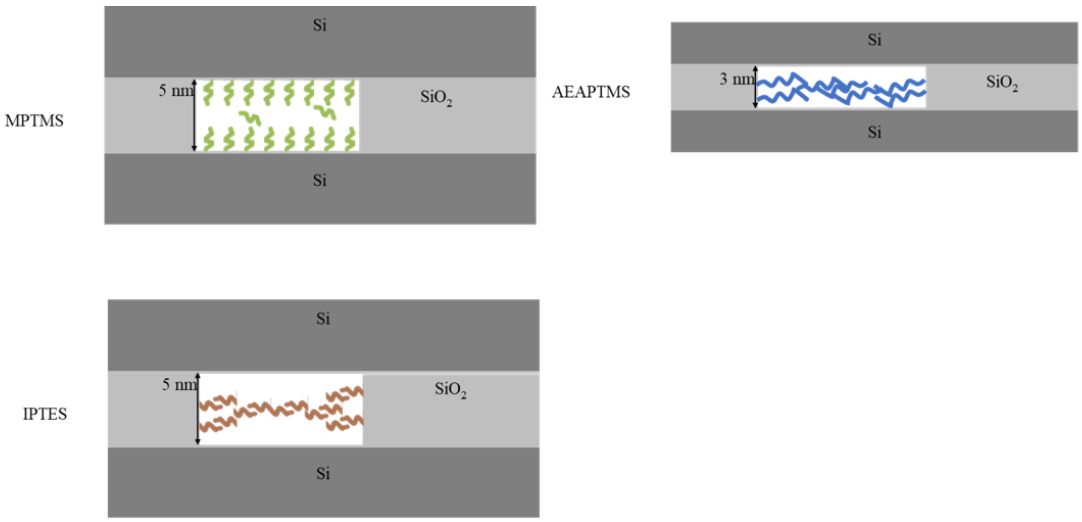


Figure IV. 5 : Proposition de morphologie des nanocanaux après greffage selon le type d'alcoxysilane greffé.

Tous ces résultats montrent que seules les molécules conduisant à un greffage de type monocouche permettent un greffage effectif et homogène dans un confinement de taille supérieure ou égale à 50 Å et ce, quelle que soit la distance depuis l'entrée du volume confiné. Cependant, il semblerait qu'en plus des molécules greffées sur les surfaces de silice, les nanocanaux se remplissent aussi partiellement de ces molécules. Il reste à déterminer si ce

remplissage est effectif dans tous les nanocanaux ou seulement pour une fraction à partir de laquelle une densité électronique moyenne est calculée.

La fonctionnalisation de nanocanaux a permis de mettre en évidence qu'une taille supérieure ou égale à 50 Å est requise pour effectuer une fonctionnalisation efficace à la surface de silice. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le MPTMS.

Après avoir étudié le greffage des alcoxysilanes sur des surfaces planes en milieu confiné, il est intéressant de déterminer l'impact d'une surface concave. Dans la partie suivante, le greffage sur des matériaux poreux de type SBA-15, présentant des pores cylindriques de tailles supérieures à 50 Å, est étudié.

IV.2 Fonctionnalisation de la surface de silice SBA-15

Suite aux résultats obtenus avec les nanocanaux montrant que le greffage est effectif plutôt pour des dimensions de pore supérieures à 50 Å, le greffage par CO_2 supercritique a été étudié dans des poudres de silice mésoporeuses de type SBA-15. Ces poudres possèdent une mésoporosité ordonnée de structure hexagonale 2D et une microporosité interconnectée au sein des murs de silice. Dans cette partie, seuls les résultats concernant l'influence des conditions de greffage (mode et durée du procédé) avec le MPTMS et l'IPTES et de la taille de pores du SBA-15 sont présentés. L'étude concernant la silice fonctionnalisée avec l'IPTES sera plus amplement développée car le greffage par voie CO_2 SC de cette molécule n'existe pas à ce jour dans la littérature. Le greffage avec l'AEAPTMS n'a pas fonctionné probablement à cause de la taille trop importante de la molécule (les résultats sont présentés en annexe IV.4 p.227). Les résultats concernant la post-fonctionnalisation en phosphonate du SBA-15 fonctionnalisé avec l'IPTES sont également décrits.

IV.2.1 Matériel et méthodes

La synthèse de poudres de silice mésoporeuse SBA-15 a été réalisée selon le protocole décrit dans le chapitre II avec des tailles de mésopores allant de 59 Å à 75 Å. Les caractéristiques de la texture poreuse des poudres obtenues sont présentées dans le Tableau IV. 4 avec S_{BET} la surface spécifique totale calculée par la méthode BET tout comme la constante C, D_p le diamètre de pore, V_p le volume poreux total. Les surfaces des mésopores $S_{méso}$ et le volume microporeux V_μ ont été calculés avec la méthode t en utilisant l'équation de Halsey qui convient plus pour les matériaux à base de silice[3]. Par la suite, des valeurs de surface microporeuse S_μ ou de volume microporeux V_μ négatifs peuvent apparaître. Ces valeurs rentrent le plus souvent dans les intervalles d'incertitude associés aux incertitudes sur les données brutes expérimentales et aux modèles simplifiés utilisés dans les méthodes appliquées (BET et BJH). Ces gammes d'incertitude sont de

l'ordre de 10 à 20 m^2/g pour les surfaces spécifiques et de 0,02 cm^3/g pour le volume poreux total. Les méthodes de calcul sont décrites dans le chapitre II. En général, la microporosité des silices SBA-15 utilisées est assez faible.

Tableau IV. 4: Récapitulatif des données issues des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des silices SBA-15. Les valeurs avec des étoiles (*) n'ont pas pu être déterminées.

SBA-15	S_{BET} (m^2/g)	D_p (Å)	V_p (cm^3/g)	$S_{méso}$ (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_μ (cm^3/g)	C
SBA A	800	75	1,18	710	90	0,014	150
SBA B	650	62	0,85	640	10	*	133
SBA C	710	57	0,82	660	50	0,007	185

Après la synthèse des SBA-15, les poudres sont activées par une solution d'acide nitrique à 10 % en masse, sous reflux pendant 4 h. Les procédés de greffage appliqués sont rappelés dans le Tableau IV. 5.

Tableau IV. 5: Echantillons utilisés dans l'étude de la fonctionnalisation des SBA-15 et conditions de greffage par CO_2 supercritique.

Nom de l'échantillon	Silice	Alcoxysilane	Greffage			
			Mode*	Pression (bar)	Durée	T (°C)
MPT-Stat	SBA B	MPTMS	S	250	1 h 30	60
MPT-Dyn	SBA B		D		1 h 30	
MPT-4h	SBA A		S		3 h 30	
MPT-24h	SBA A				24 h	
MPT-58 Å	SBA C				4 h	
MPT-61 Å	SBA B					
MPT-75 Å	SBA A					
AEA-1h30	SBA A	AEAPTMS			1 h 30	
AEA-3h30	SBA A				3 h 30	
IPT-40 4h	SBA A	IPTES			4 h	40
IPT-40 17h	SBA A				17 h	
IPT-60 4h	SBA A				4 h	60
IPT-60 17h	SBA A				17 h	
IPT-80 4h	SBA A				4 h	80
IPT-80 17h	SBA A				17 h	
IPT-100 4h	SBA A				4 h	100
IPT-100 17h	SBA A				17 h	
IPT-100 24h	SBA A				24 h	
IPT-100 48h	SBA A				48 h	
IPT-120 4h	SBA A				4 h	120
IPT-120 17h	SBA A				17 h	
POEt	SBA A	Post-fonctionnalisation phosphite				
POH	SBA A	Hydrolyse de la phosphite				

Nous avons préalablement expliqué dans les paragraphes traitant de la fonctionnalisation de couches minces et de nanocanaux que la molécule de MPTMS pouvait former des monocouches auto-alignées à une température de greffage de 60 ºC. Cette molécule servira de référence pour étudier qualitativement l'influence des conditions de greffage ainsi que de la taille de pores de la silice SBA-15 utilisée.

IV.2.2 Influence des conditions de greffage du MPTMS et de la taille de pore de la silice SBA-15

Le mode de greffage et le temps de greffage ont été étudiés dans le but de définir les conditions optimales pour obtenir des mésopores fonctionnalisés sans les obturer.

IV.2.2.1 Influence du mode de greffage

Le mode de greffage (statique ou dynamique) peut influencer la diffusion de la molécule d'alcoxysilane au sein de la structure des silices SBA-15 B (tailles de pores de 62 Å). Deux procédés de greffage à 60 °C ont été appliqués, en mode dynamique (MPT-Dyn) et en mode statique (MPT-Stat). Les spectres infrarouge des différents échantillons sont présentés sur la Figure IV. 6.

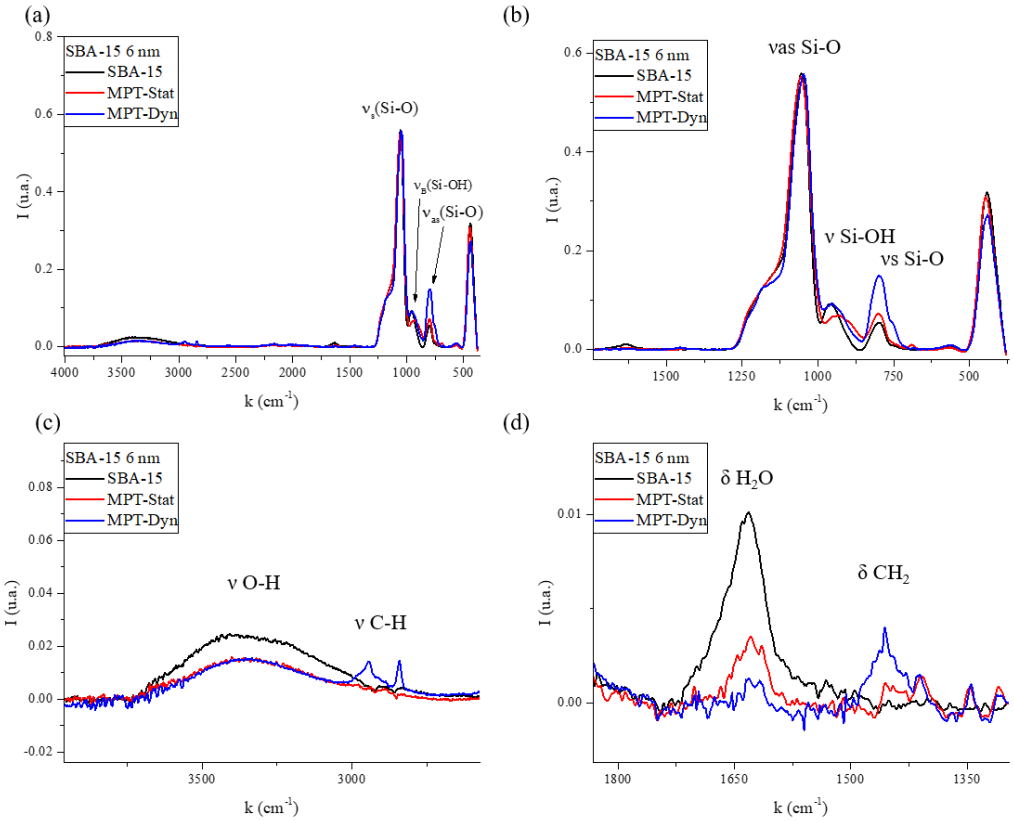


Figure IV. 6: Spectres FTIR-ATR des échantillons SBA-15, MPT-Stat,et MPT-Dyn. Influence du mode de greffage de la silice SBA-15 avec le MPTMS.

Tous les échantillons présentent des bandes d'absorption liées aux vibrations du réseau de silice à 446 cm^{-1}, 800 cm^{-1} et 960 cm^{-1} correspondant plus précisément aux vibrations $\delta_{O\text{-}Si\text{-}O}$, $\nu_{Si\text{-}O}$ de la structure de silice et $\nu_{Si\text{-}O}$ des groupements silanol [4] (cf. annexe II.2 p.223). Le signal intense autour de 1100 cm^{-1} est attribué à la vibration $vas_{Si\text{-}O}$. La vibration de déformation de l'eau δ_{H2O}

est aussi présente autour de 1632 cm^{-1} tout comme la large bande correspondant aux vibrations d'élongation O-H ν_{O-H}[5] entre 3000 et 3600 cm^{-1}. Par ailleurs, trois bandes à 1457 cm^{-1}, 2842 cm^{-1} et 2945 cm^{-1}, peu intenses, correspondant respectivement aux vibrations $\delta_{CH2,}$ νs_{C-H} et νas_{C-H}, sont visibles sur l'échantillon greffé en mode dynamique MPT-Dyn. Ces liaisons peuvent provenir des molécules de MPTMS non hydrolysées ou de la chaîne carbonée de l'alcoxysilane présente au sein des pores. La vibration ν_{Si-O} à 800 cm^{-1} correspondant aux ponts siloxane Si-O-Si est décalée et la fréquence ν_{Si-OH} est plus intense dans le cas du greffage dynamique que pour la référence SBA-15. Pour le greffage en mode statique, les bandes C-H ne sont pas visibles mais un décalage du signal à 950 cm^{-1} correspondant à la vibration des groupements silanols est présent. Ce dernier pourrait provenir de groupements silanols de l'alcoxysilane hydrolysé et/ou de silanols de silice n'ayant pas réagi avec le MPTMS.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et la distribution en taille des pores des différents échantillons sont présentés sur la Figure IV. 7.

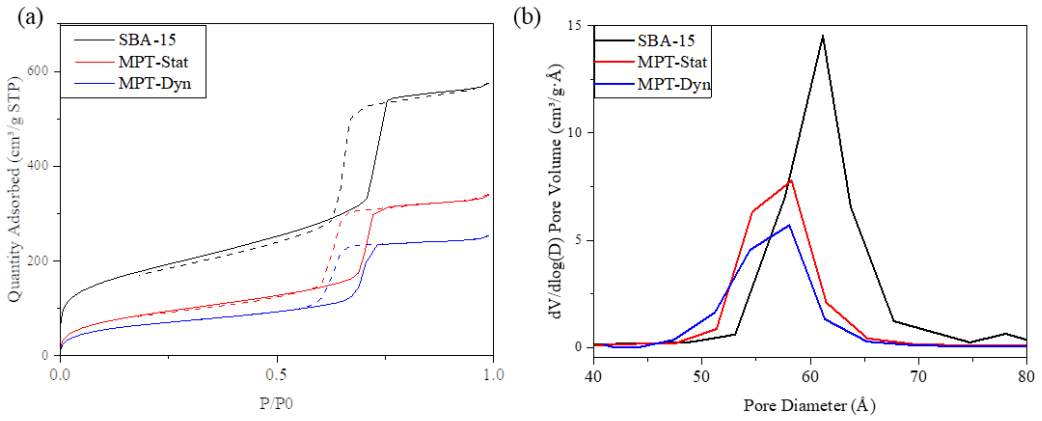


Figure IV. 7: (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et (b) distributions en taille des pores des échantillons SBA-15, MPT-Stat et MPT-Dyn. Influence du mode de greffage des SBA-15 par le MPTMS.

Ces isothermes sont de type IV selon l'IUPAC, ce qui correspond à des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire[6]. La condensation capillaire n'étant pas parfaitement réversible à la désorption, la courbe de désorption est décalée vers de plus faibles valeurs de P/P0 par rapport à la courbe d'adsorption. Cette boucle d'hystéresis permet d'avoir des renseignements sur la distribution en taille des mésopores[7]. Dans le cas présent, la boucle de type H1 (avec des branches de désorption et d'adsorption parallèles) est caractéristique d'une distribution de mésopores assez étroite. A partir de ces isothermes, les distributions en taille des pores et les paramètres de la texture poreuse ont été obtenus en utilisant la méthode BJH (désorption). Ils sont présentés dans le Tableau IV. 6. Il est important de préciser que les valeurs

de surface spécifique calculés sont ramenées à la masse totale de matériau hybride, ce qui ne tient pas compte de la densité de greffons introduite dans les SBA-15. En effet la masse volumique de la silice greffée change après greffage. Toutefois dans cette partie, nous supposerons que les surfaces spécifiques sont directement comparables.

Tableau IV. 6: Récapitulatif des données issues des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons SBA-15, MPT-Stat et MPT-Dyn. Influence du mode de greffage des SBA-15 par le MPTMS. Les valeurs avec des étoiles (*) n'ont pas pu être déterminées.

	S_{BET} (m^2/g)	D_p (Å)	V_p (cm^3/g)	$S_{méso}$ (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_μ (cm^3/g)	C
SBA-B	650	62	0,85	640	90	0,065	133
MPT-Dyn	320	58	0,55	380	*	*	60
MPT-Stat	240	57	0,41	270	*	*	70

Ces résultats montrent tout d'abord une diminution de la constante C qui représente l'affinité du gaz adsorbé (le diazote) par rapport à l'adsorbable (la surface des échantillons). Cette diminution signifie probablement que la nature chimique de la surface a été modifiée après greffage. La surface spécifique et le volume poreux diminuent également. Cependant, la diminution de la surface spécifique est plus importante dans le cas du greffage en mode dynamique que dans le mode statique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la spectroscopie infrarouge. Dans les échantillons greffés avec les pores dont le diamètre est supérieur à 60 Å, le volume poreux est plus faible, alors que pour des pores de diamètre entre 51 Å et 56 Å (tailles obtenues à partir de la distribution en taille des pores), ce volume augmente en comparaison avec la silice SBA-15 non greffée. La diminution globale de diamètre de pores constatée est au maximum de 4 Å. Cette valeur est plus faible que la taille du MPTMS. Comme les volumes mésoporeux et microporeux diminuent, il est aussi possible qu'une fraction des pores soient bouchée par les alcoxysilanes et que la fraction complémentaire présente des pores plus petits que la référence, suite à leur greffage. Par ailleurs, comme les SBA-15 ont des pores cylindriques, des surfaces spécifiques et volumes poreux théoriques peuvent être calculés en supposant le greffage d'une monocouche de MPTMS. La Figure IV. 8 schématise un mésopore recouvert d'une MPTMS autour avec les différentes grandeurs utilisées pour le calcul.

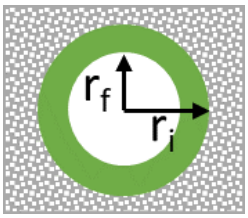


Figure IV. 8: Différentes grandeurs utilisées dans le calcul de la surface spécifique et du volume poreux théoriques en supposant le greffage d'une monocouche de MPTMS.Le greffage dans les micropores n'est pas représenté dans cette figure.

Le rayon de pore final peut être calculé comme le rayon de pores initial moins l'épaisseur de la monocouche greffée.

$$r_f = r_i - e_{greffon} \qquad \text{(Eq. IV.7)}$$

Les surfaces spécifiques et volumes poreux calculés (S_{th}et V_{th}) pour les différentes SBA-15 sont obtenus par les relations suivantes :

$$S_{th} = \frac{r_f}{r_i} S_{mésoSBA-15} \qquad \text{(Eq. IV.8)}$$

$$V_{th} = \left(\frac{{r_f}^2}{{r_i}^2}\right) V_{pmésoSBA-15} \qquad \text{(Eq. IV.9)}$$

A travers ces relations, une surface spécifique mésoporeuse de 435 m^2/g et un volume mésoporeux de 0,41 cm^3/g sont obtenus. Les surfaces mésoporeuses mesurées expérimentalement sont plus faibles (par exemple 380 m^2/g pour MPT-Dyn et 270 m^2/g pour MPT-Stat) ce qui peut s'expliquer par l'obturation d'une fraction des mésopores. Les volumes mésoporeux mesurés sont quant à eux, proches de la valeur théorique. Ce résultat tend à montrer le greffage d'une monocouche de MPTMS dans les mésopores et une obturation d'une fraction des mésopores.

Afin de déterminer si la structure des pores des SBA-15 est modifiée après greffage, des analyses de diffusion de rayons X aux petits angles ont été effectuées sur ces échantillons (Figure IV. 9).

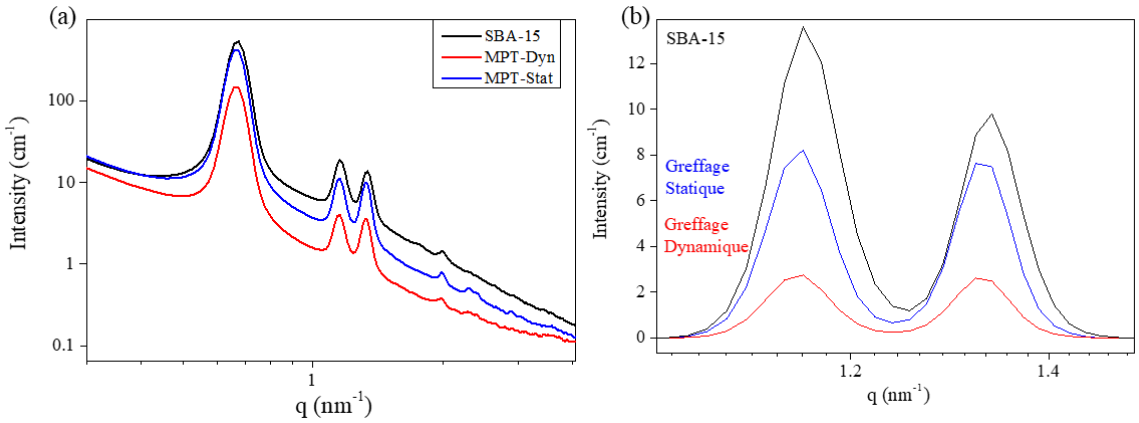


Figure IV. 9: Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles des échantillons SBA-15, MPT-Stat et MPT-Dyn. Influence du mode de greffage des SBA-15 par le MPTMS.

Quel que soit l'échantillon, trois pics de Bragg B1, B2 et B3 correspondant aux plans (10) (11) et (20) de la structure poreuse hexagonale 2D de la silice sont observables. L'organisation des pores est donc préservée après le greffage. Le Tableau IV. 7 montre les paramètres calculés pour les différents échantillons.

Tableau IV. 7 : Paramètres de maille d, distance entre les plans a et taille des murs des mésopores Dm pour les échantillons SBA B, MPT-Dyn et MPT-Stat. La taille des murs des mésopores est calculée à partir de la distance entre deux plans et le diamètre des pores[8].

	Plan	q (nm^{-1})	d=2pi/q (nm)	a= 2d/√3 (Å)	Dpores (Å)	Dmurs (Å)
SBA B	10	0,67	9,3	108	61	47
MPT-Dyn	10	0,65	9,6	110	58	52
MPT-Stat	10	0,65	9,6	110	57	53

Comme le montre la Figure IV. 9b, l'intensité des pics diminue après le greffage et surtout pour les pics B2 et B3. L'intensité de ces pics étant reliée au contraste de densité électronique entre les murs de la silice et l'intérieur des mésopores, plus ce contraste de densité est faible moins le pic est intense. Ceci signifie que l'air initialement présent à la surface des mésopores est remplacé par l'alcoxysilane plus dense, ce qui fait décroître l'intensité des pics. La diminution d'intensité est plus importante dans le cas de l'échantillon MPT-Dyn. Ce résultat pourrait être mis en relation avec une obturation d'une fraction des mésopores comme il a été proposé à partir des analyses de la texture poreuse. De plus, l'intensité des pics B2 et B3 devient similaire, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon avant greffage. Ce phénomène peut être attribué à la présence d'une couronne plus dense autour des pores cylindriques. A l'aide d'un modèle cœur-couronne qui tient compte de la géométrie cylindrique des pores et d'une couronne de taille et de densité contrôlées,

il est possible d'obtenir des informations sur la taille de mésopores et la taille de la couronne qui les entoure [9]. En introduisant certains paramètres comme le rayon des pores (rp) et l'épaisseur de la couche (hlw), le logiciel simule des courbes de diffusion de rayons X aux petits angles. Ceci permet d'obtenir les rapports d'intensité calculés des pics B2 et B3 (I2 et I3 calc) pour ces trois échantillons[9,10]. Lorsque les rapports I2/I3 calculés suivent les mêmes tendances que I2/I3 obtenus à partir des courbes expérimentales, il est possible d'avoir des renseignements sur l'existence potentielle d'une couronne correspondant à une couche d'alcoxysilane greffé dans le mésopore de silice SBA-15. Une description plus détaillée de ce modèle est donnée dans le chapitre V. Pour la référence SBA-15 non greffé, la couronne modélisée a la densité de l'eau. Pour les échantillons MPT-, cette couronne est modélisée avec la densité du MPTMS liquide. L'obturation de la microporosité par le MPTMS n'a pas été prise en compte. Celle-ci correspondrait à un remplissage du volume microporeux par une couche de MPTMS. Or, la fraction de volume microporeux de la SBA-15 représente 7% du volume poreux total. Le remplissage du volume microporeux avec du MPTMS ferait varier la masse volumique des murs de silice de 0,08 g/cm^3. Cette valeur est négligeable dans la simulation par le logiciel. Pour le prouver, le rapport I2/I3 a été calculé pour des silices de différentes densités. L'annexe IV.4 p.235 montre que ces rapports ne varient pas beaucoup pour un écart de densité de 0,1 g/cm^3. Les résultats obtenus après la modélisation sont présentés dans le Tableau IV. 8.

Tableau IV. 8 : Comparaison des rapports I2/I3 obtenus par diffusion de rayons X aux petits angles expérimentalement et par modélisation à l'aide de[9] en tenant compte des rayons de pores rp et d'une épaisseur de couronne hlw correspondant à une monocouche de MPTMS pour les échantillons de SBA-15 greffés avec du MPTMS et à une couche d'eau pour les échantillons SBA-15.

Echantillon	Rp (Å)	hlw (Å)	I2/I3 exp	I2/I3calc
SBA B	31	6	1,38	1,33
MPT-Dyn	29	13	1,05	1,15
MPT-Stat	29	13	1,07	1,15

Dans ce cas, la couronne présente une épaisseur (hlw) qui correspond à la taille de la molécule de MPTMS. Il est possible qu'en addition au bouchage de la microporosité, une couronne de molécules de MPTMS entoure le mésopore de SBA-15. Ici, un modèle correspondant aux résultats expérimentaux a été trouvé avec l'ajout d'une couronne de 13 Å, ce qui correspondrait à la molécule de MPTMS. La Figure IV. 10 présente les différentes morphologies modélisées. La silice SBA-15 non greffée présenterait une fine couche d'eau adsorbée et/ou une zone où l'eau a

diffusé dans la microporosité. Après greffage, une couche de la même densité que celle du MPTMS liquide pourrait recouvrir les mésopores.

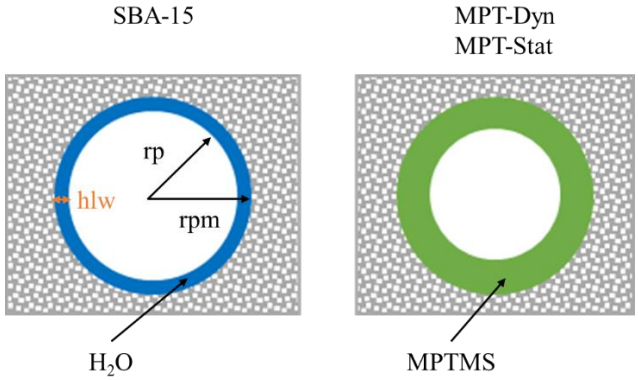


Figure IV. 10: Proposition de morphologies des couches de MPTMS issues du modèle cœur-couronne des données de diffusion des rayons X aux petits angles.

Pour conclure cette partie, toutes ces analyses mettent en évidence que le greffage de la silice SBA-15 avec du MPTMS permettrait d'obtenir des pores fonctionnalisés mais conduit aussi à une obturation de la microporosité et d'une fraction de la mésoporosité. Cette fraction de mésopores est plus importante lorsque le greffage par CO_2 supercritique est réalisé en mode dynamique. Ces résultats sont en accord avec les hypothèses proposées pour expliquer le greffage de MTPMS dans les nanocanaux de 50 Å. Ils s'expliquent par l'apparition d'une couche greffée à la surface puis de molécules adsorbées dans le pore. La Figure IV. 11 présente des hypothèses de morphologie pour ces différents matériaux.

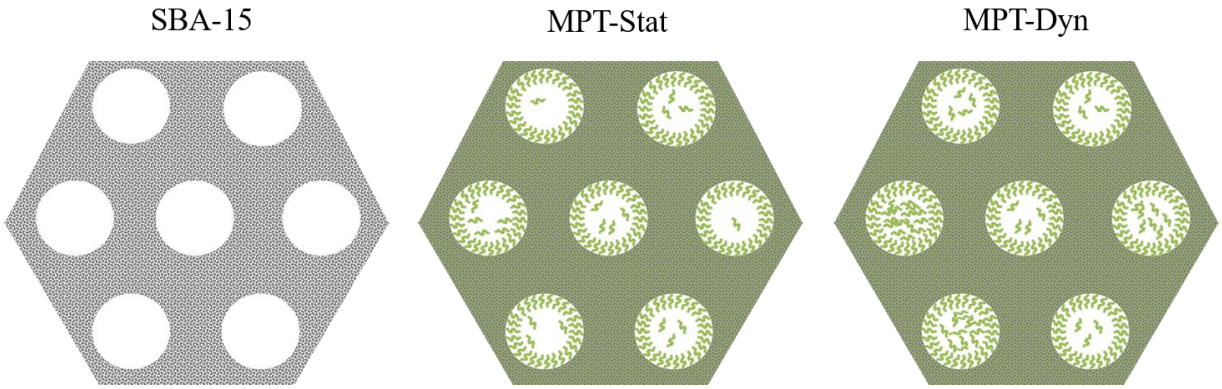


Figure IV. 11: Propositions de morphologies pour les échantillons SBA-15, MPT-Stat et MPT-Dyn.

Par la suite, afin de limiter au maximum le bouchage des mésopores, le procédé statique a été utilisé.

IV.2.2.2 Influence de la durée du procédé de greffage

L'influence de la durée du procédé de greffage a été étudié pour des greffages avec la molécule de MPTMS. Deux durées de greffage de 3 h 30 et de 24 h ont été utilisées sur de la silice SBA-15A de 75 Å de diamètre de pore.

Les spectres infrarouges des différents échantillons sont présentés sur la Figure IV. 12.

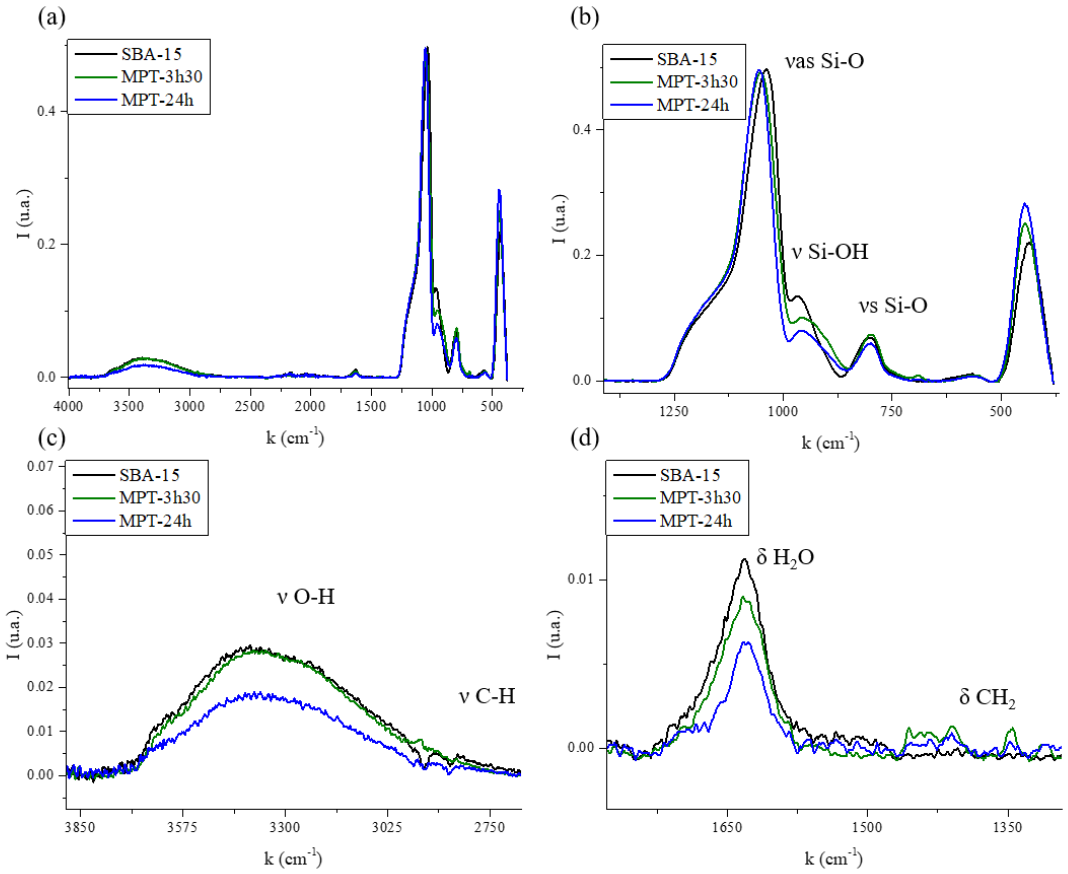


Figure IV. 12: Spectres FTIR-ATR des échantillons SBA-15, MPT-3h30 et MPT-24h. Influence de la durée du procédé de greffage.

Ces spectres présentent beaucoup de similitudes. Les bandes d'absorption à 446 cm^{-1}, 800 cm^{-1} et 960 cm^{-1} correspondant aux vibrations $\delta_{O\text{-}Si\text{-}O}$, $\nu_{Si\text{-}O}$ de la structure de silice et $\nu_{Si\text{-}O}$ des groupements silanol [4] (cf. annexe II.2 p. 223) sont communes à tous les spectres. La vibration de déformation de l'eau δ_{H2O} est aussi présente autour de 1632 cm^{-1} tout comme la large bande correspondant aux vibrations d'élongation O-H $\nu_{O\text{-}H}$[5] entre 3000 et 3800 cm^{-1}. Cependant après greffage, plusieurs signaux apparaissent ou sont modifiés. La bande associée à la vibration de $vas_{Si\text{-}O}$ initialement présente à 1038 cm^{-1} dans l'échantillon de référence est décalée vers 1056 cm^{-1} après le procédé de greffage. Ce décalage atteste probablement la présence de ponts Si-O-Si entre la silice et la molécule de MPTMS. Après greffage, les échantillons présentent des signaux compris entre 1500 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} attribués à la présence de liaisons C-H. L'échantillon greffé

pendant 3 h 30 présente, de plus, des bandes d'absorption à 691 cm^{-1} et 2937 cm^{-1} attribuables à des liaisons C-H. Ceci pourrait attester de la présence de l'alcoxysilane dans le matériau pour MPT-3h30 (courbe verte). La présence de liaisons C-H associées à une absorption autour de 2900 cm^{-1} est néanmoins difficilement mesurable à cause de l'existence d'interférences. Il est à noter que la fréquence de vibration S-H autour de 2550-2600 cm^{-1} n'est pas observée dans ces spectres car l'intensité de ces signaux est généralement très faible[11].

Des mesures de texture poreuse ont aussi été effectuées sur ces échantillons. La Figure IV. 13 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les distributions en taille des pores des échantillons.

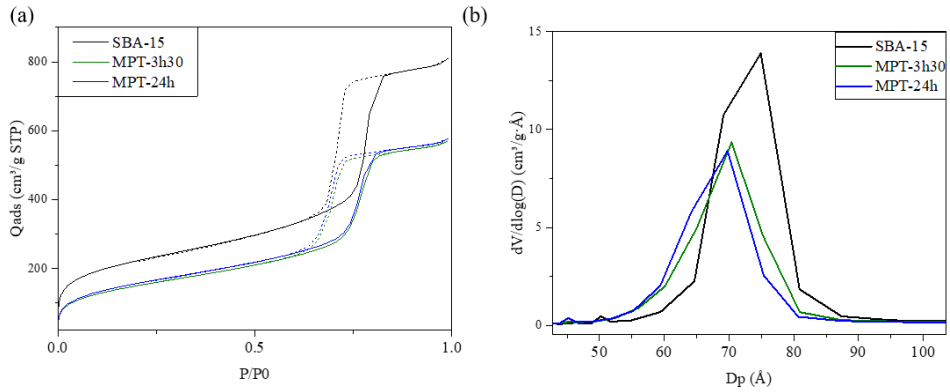


Figure IV. 13: (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et (b) distribution en taille des pores des échantillons SBA-15, MPT-3h30 et MPT-24h. Influence de la durée de greffage des SBA-15 par le MPTMS.

Comme dans le paragraphe précédent les isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérésis H1, caractéristique des matériaux mésoporeux présentant une étroite distribution en taille des pores. Le Tableau IV. 9 rassemble les paramètres de texture poreuse qui ont été calculés à partir de ces courbes.

Tableau IV. 9: Récapitulatif des données issues des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons SBA-15, MPT-3h30 et MPT-24h. Influence du temps de greffage des SBA-15 par le MPTMS. Les valeurs avec des étoiles (*) n'ont pas pu être déterminées.

SBA-15	S_{BET} (m^2/g)	D_p (Å)	V_p (cm^3/g)	$S_{méso}$ (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_μ (cm^3/g)	C
SBA-A	800	75	1,178	711	89	0,014	150
MPT-3h30	534	70	0,833	557	*	*	131
MPT-24h	557	69	0,838	572	*	*	127

Ces résultats montrent, comme dans le paragraphe précédent, que quelle que soit la durée du procédé de greffage une diminution de la surface spécifique et du volume poreux est obtenue. De plus, les distributions en taille des pores après greffage sont décalées de 4 Å vers les pores plus petits, une valeur plus faible que la taille du MPTMS. La surface spécifique et le volume poreux, calculés en considérant le greffage d'une monocouche, sont de 518 m^2/g et de 0,64 cm^3/g contre 534 m^2/g et 0,83 cm^3/g mesurés dans MPT-3h30. Les résultats expérimentaux sont proches d'une monocouche pour la surface spécifique. De plus, il est aussi à noter que le volume microporeux diminue fortement est caractéristique d'une obturation de la microporosité. Ceci pourrait s'expliquer aussi avec le bouchage d'une fraction de mésopores et la diminution de la taille des pores de la fraction complémentaire. La Figure IV. 14 présente la possible morphologie des couches.

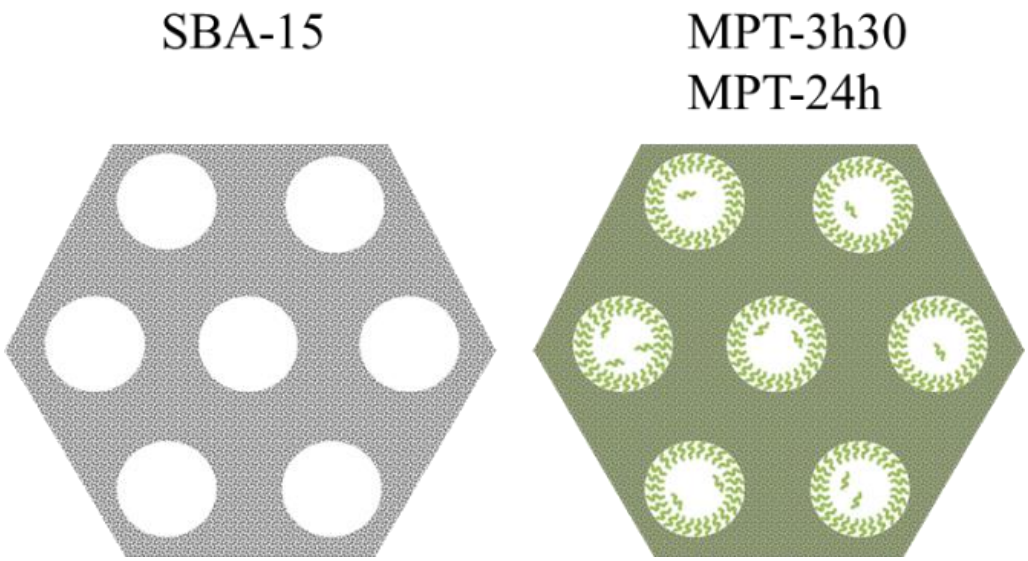


Figure IV. 14 : Proposition de morphologies pour les échantillons SBA-15 MPT-3h30 et MPT-24h.

En bilan, des durées de greffage supérieures à 3 h 30 ne modifient pas de manière significative le matériau fonctionnalisé avec du MPTMS. En effet, la surface spécifique, la taille de pores et le volume poreux des deux échantillons analysés sont équivalents. La durée de greffage utilisé sera dorénavant égale à 4 h.

IV.2.2.3 Influence de la taille des mésopores de la silice SBA-15

La taille de mésopores des SBA-15 pouvant jouer un rôle dans la fonctionnalisation par voie CO_2 supercritique du fait de l'accessibilité du fluide aux pores, des silices avec des tailles de pores de 57 Å, 62 Å et 75 Å ont été fonctionnalisées par du MPTMS avec une durée de greffage de 4 h.

Les spectres infrarouge sont similaires et présentent les mêmes signaux que précédemment (Figure IV. 15).

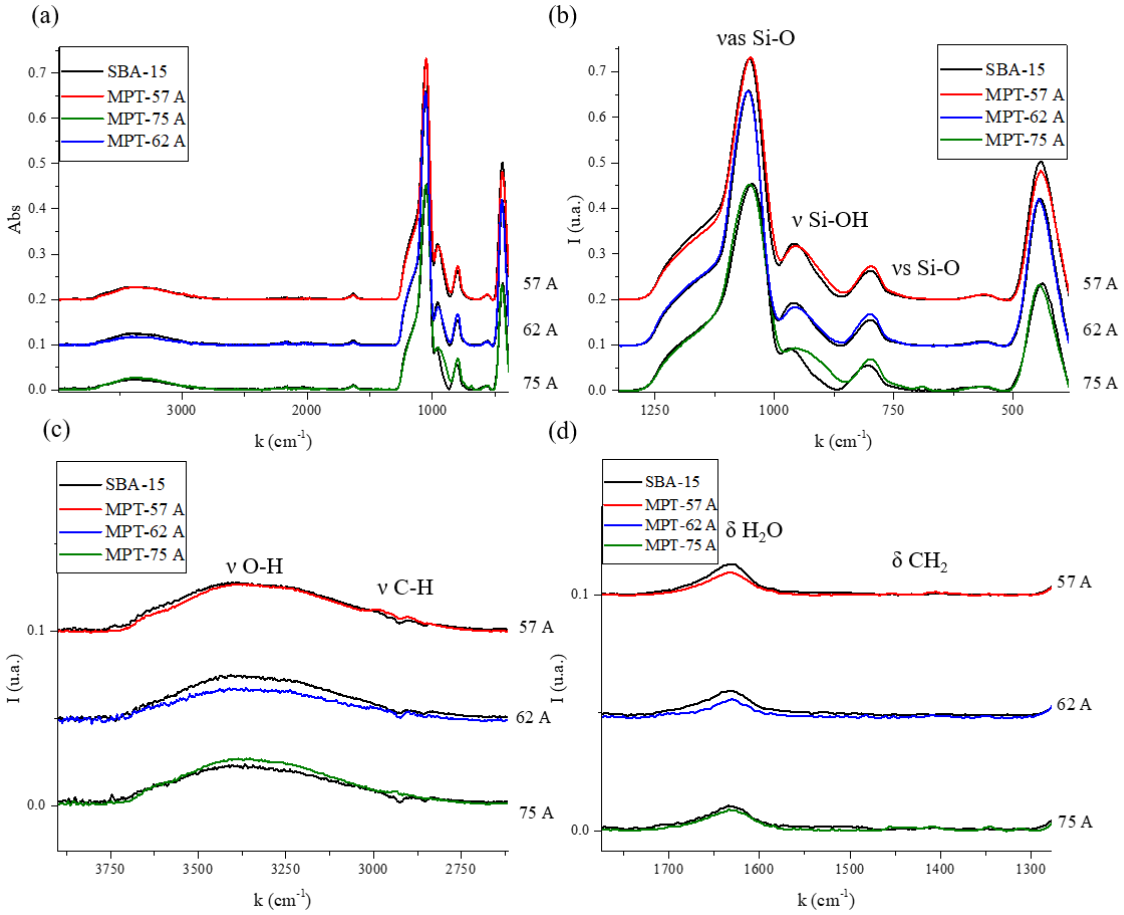


Figure IV. 15 : Spectres FTIR-ATR des échantillons SBA-15, MPT-57 Å, MPT-62 Å, MPT-75 Å. Influence de la taille de pores des silices SBA-15 dans le greffage par le MPTMS.

Les bandes observées précédemment caractéristiques du réseau de silice, des silanols et de l'eau, sont aussi observables pour ces échantillons. Les différences les plus notables correspondent à un changement de la fréquence pour la bande correspondant aux vibrations Si-OH à 960 cm^{-1} et à la présence d'une bande autour de 2937 cm^{-1} attribuée aux liaisons C-H seulement observable pour l'échantillon MPT-75 Å. Les mesures d'adsorption-désorption d'azote sont présentées sur la Figure IV. 16 pour les trois silices SBA-15.

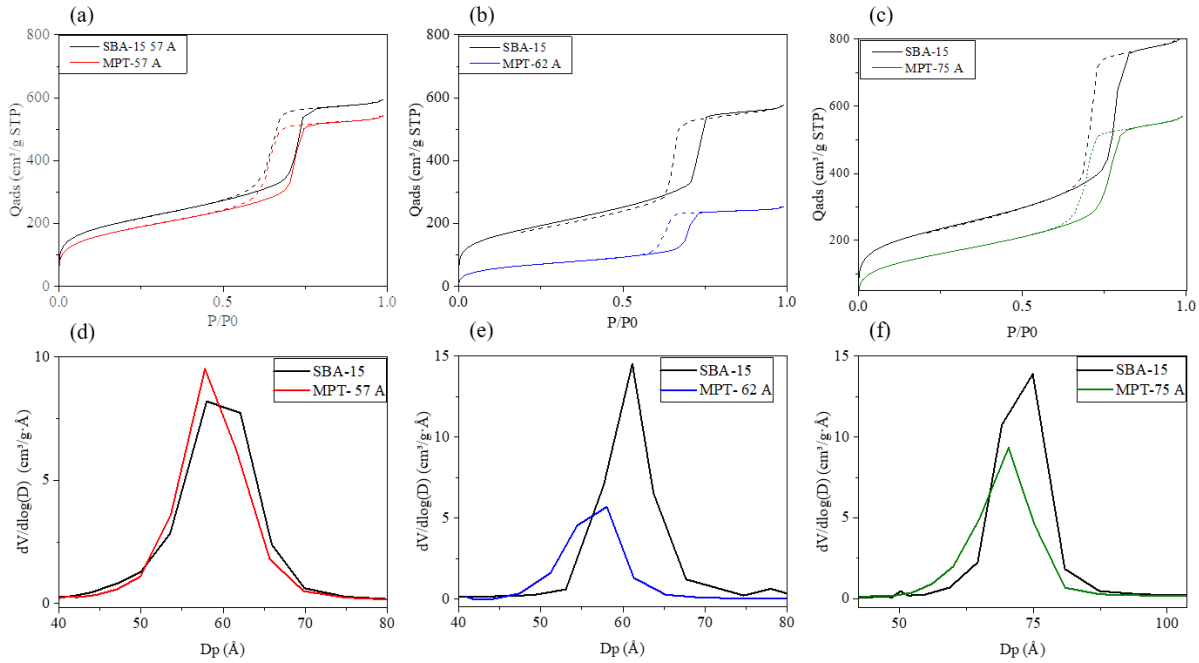


Figure IV. 16 : (a) (b) (c) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et (d) (e) (f) distribution en taille des pores des échantillons MPT-58 Å, MPT-62 Å et MPT-75 Å. Influence de la taille des pores des SBA-15 dans le greffage par le MPTMS.

Les résultats montrent que la surface spécifique et le volume poreux diminuent plus fortement avec le greffage avec des pores de 62 Å qu'avec des pores de 75 Å. Cette diminution est la même cependant (4 à 5 Å) pour les deux échantillons. Ces résultats pourraient mettre en évidence que plus la taille de pores diminue, plus la fraction de pores bouchés augmente. Pour l'échantillon MPT-57 Å il n'y a pas de modification de la distribution en tailles de pores. Le Tableau IV. 10 montre les résultats des différentes surfaces spécifiques et volumes poreux calculés pour les différents échantillons. Les surfaces et volumes poreux théoriques ont été calculés en supposant le greffage d'une monocouche de MPTMS dans les mésopores. Les équations IV.7 à IV.9 ont été utilisées pour faire ces calculs et les résultats apparaissent dans les lignes comportant le suffixe « calc ».

Tableau IV. 10 : Récapitulatif des données issues des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons SBA-15 C, MPT-58 Å, MPT-61 Å et MPT-75 Å. Influence de la taille des pores des SBA-15 dans le greffage par le MPTMS. Les valeurs avec des étoiles (*) n'ont pas pu être déterminées.

SBA-15	S_{BET} (m^2/g)	D_p (Å)	V_p (cm^3/g)	$S_{méso}$ (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_μ (cm^3/g)	C
SBA C	710	57	0,819	660	50	0,0068	185
MPT-57 Å	621	57	0,766	586	35	*	130
MPT-57calc		37	0,639	429			
SBA B	650	62	0,847	640	10	*	133

MPT-62 Å	238	57	0,41	270	-32	*	70
MPT-62calc		42	0,407	435			
SBA A	800	75	1,178	711	89	0,0136	150
MPT-75 Å	534	70	0,833	557	-23	-0,0457	131
MPT-75calc		55	0,639	518			

Pour tous les échantillons, une diminution du volume et de la surface microporeuse est observée. Pour la silice SBA C, présentant la taille de pore plus petite (57 Å), la variation de surfaces spécifiques et volumes poreux est presque dans l'incertitude de mesure de l'adsorption-désorption d'azote qui est d'environ de 10 à 20 m^2/g. Il est donc possible que la molécule de MPTMS ne soit pas greffée dans les mésopores mais qu'elle ait uniquement obturé la microporosité. Les échantillons MPT-62 Å et MPT-75 Å possèdent des surfaces spécifiques et des volumes poreux plus faibles que les références SBA B et SBA C. Pour la taille de pore de 62 Å, le greffage semble s'accompagner d'un bouchage de la mésoporosité même si le volume mésoporeux calculé est assez proche des valeurs expérimentales. Pour la silice SBA A avec la taille de mésopores plus grande, les valeurs calculées et expérimentales sont assez proches ce qui indiquerait que le greffage aurait moins bouché la mésoporosité de la silice. Dans la Figure IV. 17, des structures sont proposées pour ces différents types d'échantillons.

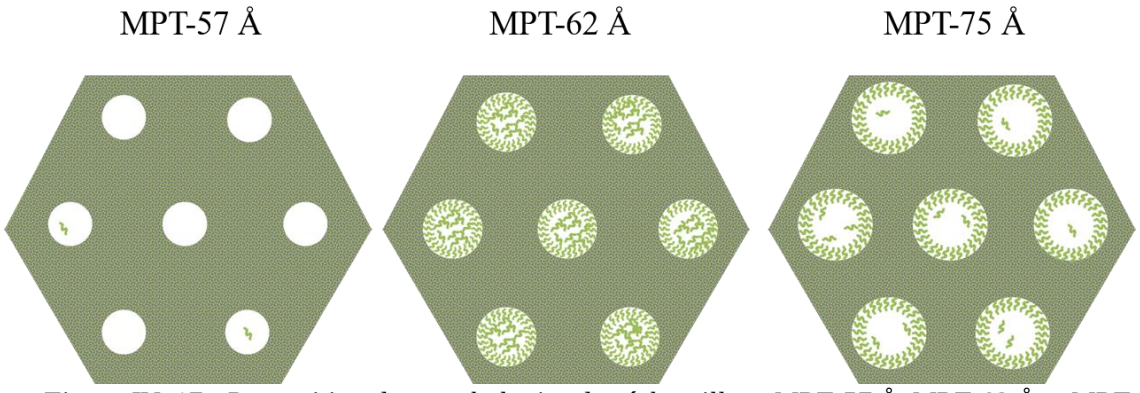


Figure IV. 17 : Proposition de morphologies des échantillons MPT-57 Å, MPT-62 Å et MPT-75 Å.

Pour conclure, il peut être constaté que, lorsque la taille des pores est de 57 Å, la molécule de MPTMS ne se greffe pas dans la silice SBA-15. Ce résultat est différent de celui obtenu dans les nanocanaux de silice pour lesquels une taille de pore de 50 Å était suffisante pour avoir un greffage effectif. Cette différence peut provenir de la concavité de la surface greffée. En effet les nanocanaux de silice sont des surfaces modèles pour étudier le confinement mais les silices SBA-15 sont des poudres élaborées par voie sol-gel présentant des pores cylindriques et des défauts. Ces défauts peuvent être des domaines ordonnés agrégés de façon compacte et désordonnés dans

des particules plus grandes. **La taille de pores de 75 Å paraît être la plus efficace pour le greffage de la molécule de MPTMS par CO_2 supercritique sur les poudres de silice SBA-15.**

Maintenant que les paramètres de greffage et la taille de pores nécessaire ont été étudiés, l'étude se portera sur l'effet de la nature de l'alcoxysilane dans une même poudre de SBA-15. Les résultats obtenus pour l'AEAPTMS sont seulement présentés en annexe IV.3 p.233 car le greffage n'a pas été effectif probablement à cause de la taille trop grande de la molécule. Pour des greffages avec l'AEAPTMS, des tailles de mésopores plus grandes sont probablement nécessaire. En effet, des greffages de cette molécule sur des silices SBA-15 de taille de mésopore de 90-100 Å ont déjà été effectués dans la littérature[12,13].

IV.2.3 Influence des conditions de greffage avec l'IPTES

Après avoir étudié la fonctionnalisation par CO_2 supercritique de silice SBA-15 avec du MPTMS, l'étude de la fonctionnalisation par l'IPTES est maintenant exposée. Pour l'IPTES, s'agissant d'une molécule dont la fonctionnalisation par CO_2 supercritique de silices SBA-15 n'a jamais été rapportée dans la littérature, une étude plus approfondie des conditions de greffage (temps, température) a donc été effectuée.

IV.2.3.1 Influence de la température de greffage

Les spectres infrarouges des SBA-15 fonctionnalisées à différentes températures de procédé de greffage sont présentés sur la Figure IV. 18.

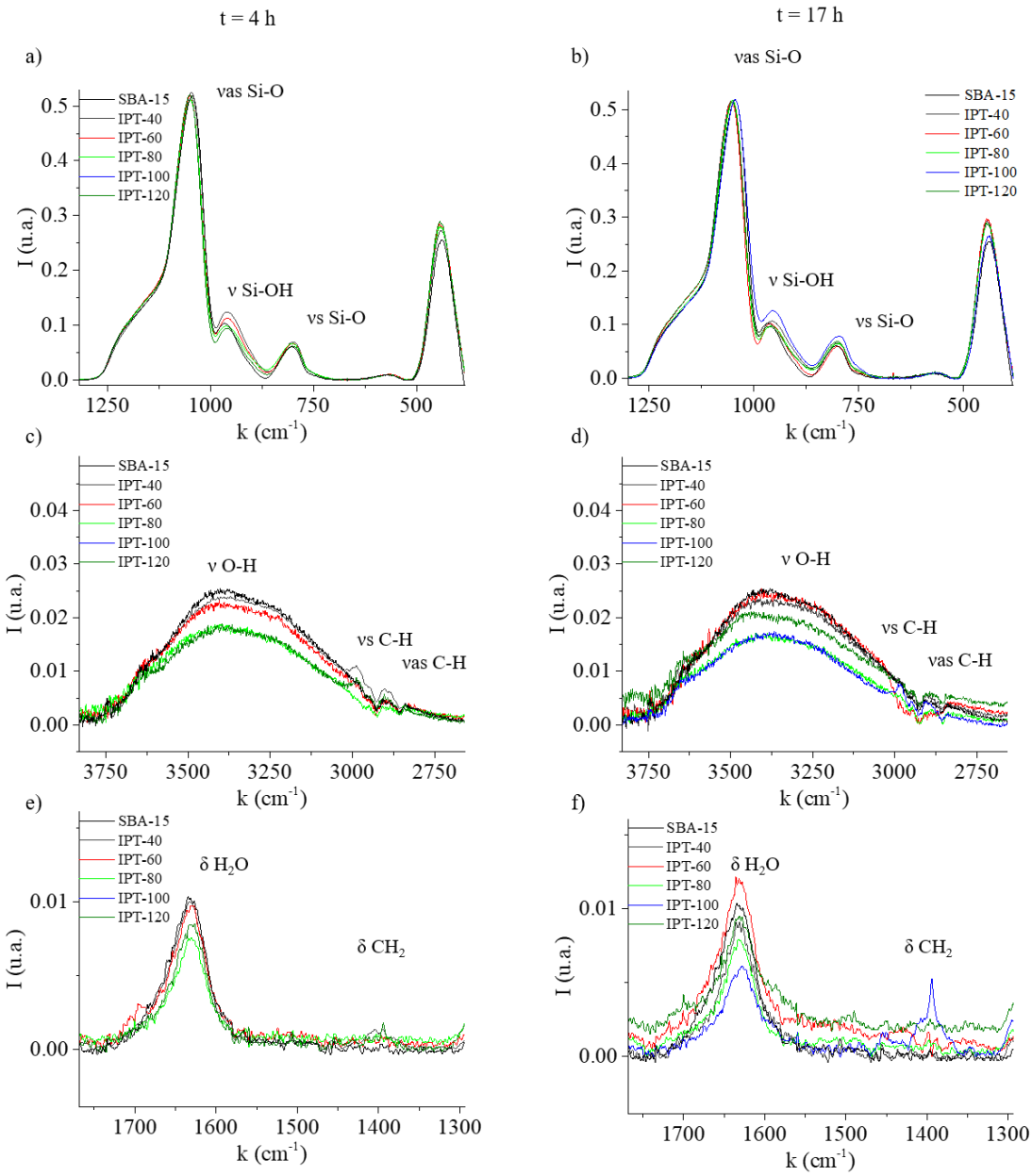


Figure IV. 18 : Spectres FTIR-ATR des échantillons greffés avec l'IPTES. Influence de la température de greffage pour des durées de 4h et 17h.

Les signaux observés précédemment et caractéristiques du réseau de silice, des groupements silanol et de l'eau, sont aussi observables pour ces échantillons. Comme précédemment, le signal $_{vasSi\text{-}O}$ autour de 1100 cm^{-1} est décalé pour tous les échantillons greffés quelle que soit la température de greffage. Cela atteste probablement de la présence de ponts Si-O-Si entre la silice et la molécule d'IPTES. Des bandes de faible intensité correspondant à δ_{CH2} 1394 cm^{-1} sont aussi observables pour plusieurs échantillons. L'échantillon l'IPT-100 17h présente la bande la plus intense pour ces vibrations.

Les mesures de texture poreuse sont présentées sur la Figure IV. 19.

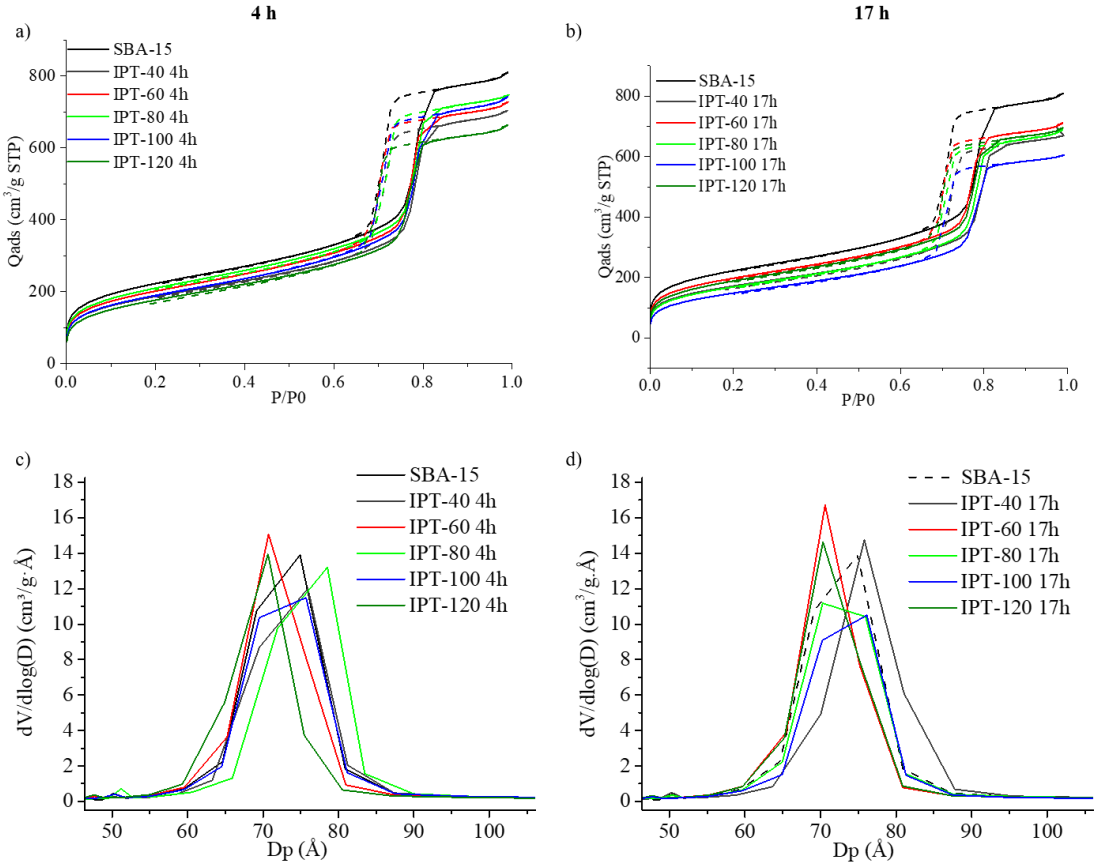


Figure IV. 19 : (a) (b) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et (c) (d) distributions en taille des pores des SBA-15 greffés avec l'IPTES. Influence de la température de greffage pour les temps de 4h et 17h.

Ce sont aussi des isothermes de type IV avec une boucle d'hystéresis H1. Ces isothermes montrent que la structure mésoporeuse est conservée et que la quantité d'azote adsorbée diminue après le procédé de greffage (Figure IV. 19). Il n'y a pas de modifications apparentes de la taille de pores d'après les isothermes. Les isothermes des échantillons greffés pendant 4 h sont assez proches ce qui justifie l'étude de durées de greffage plus longues. Les échantillons greffés pendant 17 h sont aussi très similaires entre eux à l'exception de l'IPT-100 17 h qui a un palier de sorption plus bas aux pressions relatives élevées.

Les résultats des surfaces spécifiques et des volumes poreux sont présentés dans Tableau IV. 11. La ligne IPT calc correspond à la surface spécifique, taille de pore et volume poreux calculés dans le cas du greffage d'une monocouche d'IPTES (Eq. IV.7 à IV.9)

Tableau IV. 11 : Récapitulatif des données issues des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons SBA-15 A et des échantillons greffés par l'IPTES. Influence de la

température de greffage pour des durées de 4h et 17h. Les valeurs avec des étoiles (*) n'ont pas pu être déterminées.

SBA-15	S_{BET} (m^2/g)	D_p (Å)	V_p (cm^3/g)	$S_{méso}$ (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_μ (cm^3/g)	C
SBA A	800	75	1,178	711	89	0,014	150
IPT-40 4h	649	71	1,088	652	*	*	426
IPT-60 4h	700	69	1,035	723	*	*	282
IPT-80 4h	728	72	1,156	723	5	*	288
IPT-100 4h	664	70	1,084	661	3	*	188
IPT-120 4h	621	66	0,981	656	*	*	173
IPT-40 17h	602	73	0,993	628	*	*	205
IPT-60 17h	688	70	1,012	707	*	*	290
IPT-80 17h	597	71	1,024	662	*	*	158
IPT-100 17h	529	70	0,912	600	*	*	124
IPT-120 17h	664	69	1,000	686	*	*	177
IPT-calc		55	0,640	518			

Les calculs de surface spécifique avec la méthode BET et de surface mésoporeuse avec la méthode « t » sont présentés dans l'annexe IV.5 p.239. La surface spécifique totale reste du même ordre de grandeur après greffage. Il est intéressant de noter que des résultats négatifs (représentés par des étoiles) apparaissent lors du calcul des surfaces microporeuses et des volumes poreux. Ces résultats ont été obtenus lors de l'utilisation de la méthode t avec l'équation de Halsey. Cette équation était indiquée pour les matériaux à base de silice[3]. L'équation Harkins et Jura est aussi couramment utilisée dans la méthode t. Les surfaces externes et volumes microporeux ont alors été calculés avec les deux méthodes pour tous les échantillons. Ces valeurs sont données dans le Tableau IV. 12 pour les échantillons SBA-15, IPT-80 17h et IPT-120 17h.

Tableau IV. 12: Calculs de surface microporeuse avec les équations d'Halsey et d'Harkins-Jura. Les valeurs avec des étoiles (*) n'ont pas pu être déterminées.

			Equation Halsey			Equation Harkins-Jura		
SBA-15	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$S_{méso}$ (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_μ (cm^3/g)	$S_{méso}$ (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_μ (cm^3/g)
SBA A	800	1,178	711	89	0,0136	539	261	0,1367
IPT-80 17h	597	1,024	662	*	*	505	92	0,0411
IPT-120 17h	664	1,080	686	*	*	523	141	0,0677

Les isothermes expérimentaux sont assez ressemblants ce qui veut dire que les volumes poreux et surfaces mésoporeuses sont du même ordre de grandeur pour tous les échantillons (à l'exception de l'IPT-100 17h). Or, dans la méthode Harkins-Jura la surface et le volume microporeux varient beaucoup entre les différents échantillons (par exemple 92 m^2/g pour l'échantillon IPT-80 17h et 141 m^2/g pour l'échantillon IPT-120 17h) et constituent une fraction importante de la surface totale (par exemple dans l'échantillon IPT-120 17h elle contitue presque un tiers de la surface totale) De plus les valeurs par rapport à la référence SBA-15 sont très différentes. Pourtant dans les isothermes expérimentaux, la variation observée n'est pas très importante. Avec l'équation d'Halsey, des valeurs négatives sont obtenues mais celles-ci sont cohérentes avec celles du volume microporeux et avec l'allure des isothermes. De plus, la plupart des valeurs négatives correspondent à l'incertitude de la mesure. Ces valeurs négatives peuvent s'expliquer de plusieurs façons. La première vient de l'incertitude de la mesure d'adsorption-désorption d'azote. En effet la plupart des valeurs négatives sont inférieures à 30 m^2/g. L'incertitude sur la valeur de la surface BET vient de l'appareil mais aussi des erreurs de pesée de la masse analysée et des approximations utilisées dans les équations de la méthode. De plus, il ne faut pas oublier que la surface spécifique est donnée par gramme de matériau greffé. Or la densité de greffage n'est peut-être pas la même selon l'échantillon mesuré. Pour conclure sur les mesures de texture poreuse de faibles variations de la taille des pores sont liées plus probablement à un bouchage de la microporosité qu'à une diminution de la surface mésoporeuse. La variation de la surface BET ou de la surface mésoporeuse est du même ordre de grandeur entre les échantillons greffés. Cependant, l'échantillon greffé à 100ºC pendant 17 h présente une diminution de la surface spécifique plus importante.

Afin d'avoir des informations sur la structure des matériaux, les courbes de diffusion de rayons X aux petits angles ont été enregistrées. Elles sont présentées sur la Figure IV. 20. Les différents pics de Bragg caractéristiques de la structure hexagonale du SBA-15 sont observés. Après greffage, les pics sont présents aux mêmes positions ce qui veut dire que la structure hexagonale 2D de la silice SBA-15 n'a pas été modifiée. Seule l'intensité du pic B1 est modifiée, probablement à cause d'un changement de contraste de densité entre les murs de la silice et les pores (bouchage de la microporosité et/ou bouchage d'une fraction des mésopores). L'éventuelle présence d'une couronne comme pour les SBA-15 greffés avec du MPTMS n'est pas détectable puisqu'aucune modification du rapport I2/I3 n'est observée.

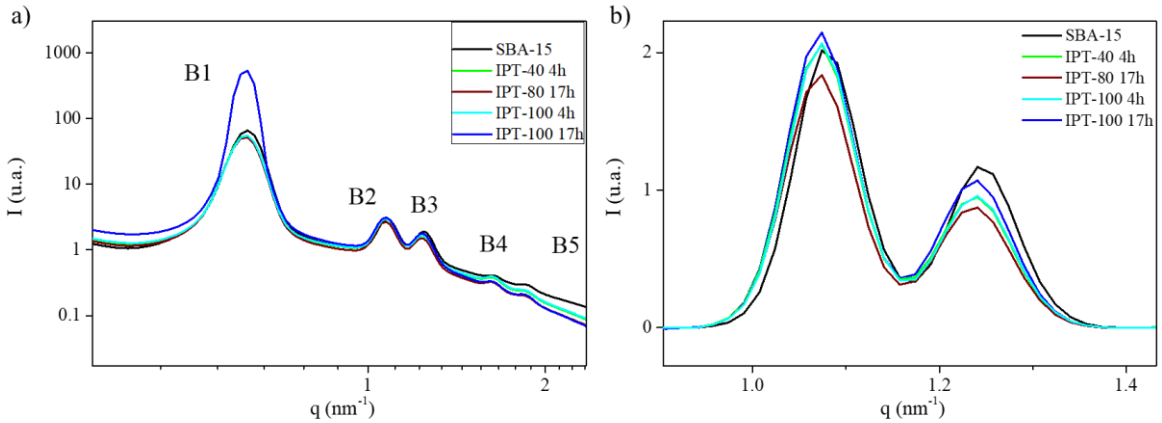


Figure IV. 20 : Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles de différents échantillons fonctionnalisés avec l'IPTES par voie CO_2 supercritique.

Le rapport I2/I3 change légèrement après le greffage. Les valeurs sont présentées dans le Tableau IV. 13. Le rapport I2/I3 passe de 1,73 à 2,10 pour les échantillons greffés ce qui indique de la molécule est présente dans les mésopores La durée du procédé semble donc être un paramètre expérimental clé dans le cas du greffage d'IPTES sur les silices SBA-15, contrairement au cas du MPTMS où la durée de greffage n'affectait pas la morphologie du matériau.

Tableau IV. 13: Paramètres I2, I3 et I2/I3 de diffusion des rayons X aux petits angles pour les échantillons greffés avec l'IPTES.

Echantillon	**I2**	**I3**	**I2/I3**
SBA A	2,02	1,17	1,73
IPT-40 4h	2,06	0,95	2,17
IPT-80 17h	1,84	0,87	2,10
IPT-100 4h	2,07	0,96	2,16
IPT-100 17h	2,15	1,07	2,01

Plusieurs durées de greffage sont étudiées pour une température de 100ºC, puisqu'à cette température, le greffage semble plus efficace.

IV.2.3.2 Influence de la durée de greffage

Pour cette étude, le procédé de greffage à 100°C a été sélectionné et sa durée a été imposée à 4 h, 17 h, 24 h, et 48 h.

Les bandes observés précédemment en spectroscopie IR et caractéristiques du réseau de silice, des groupements silanol et de l'eau, sont aussi observables pour ces échantillons (Figure IV. 21). Sur la zone relative aux groupements silanols à 960 cm^{-1}, un décalage vers les plus petits nombres

d'onde après le greffage est observé comme précédemment. Au niveau de la région allant de 1400 cm^{-1} à 1700 cm^{-1}, il est possible d'observer pour le greffage de 48 h des vibrations correspondant à des liaisons C=O. Cela peut provenir du CO_2 physisorbé résiduel. Des fréquences correspondant aux vibrations des liaisons C-H sont également présentes sur ces deux échantillons autour de 1400 cm^{-1} pour δ_{CH2} et de 2900 cm-1 pour vas_{C-H}.

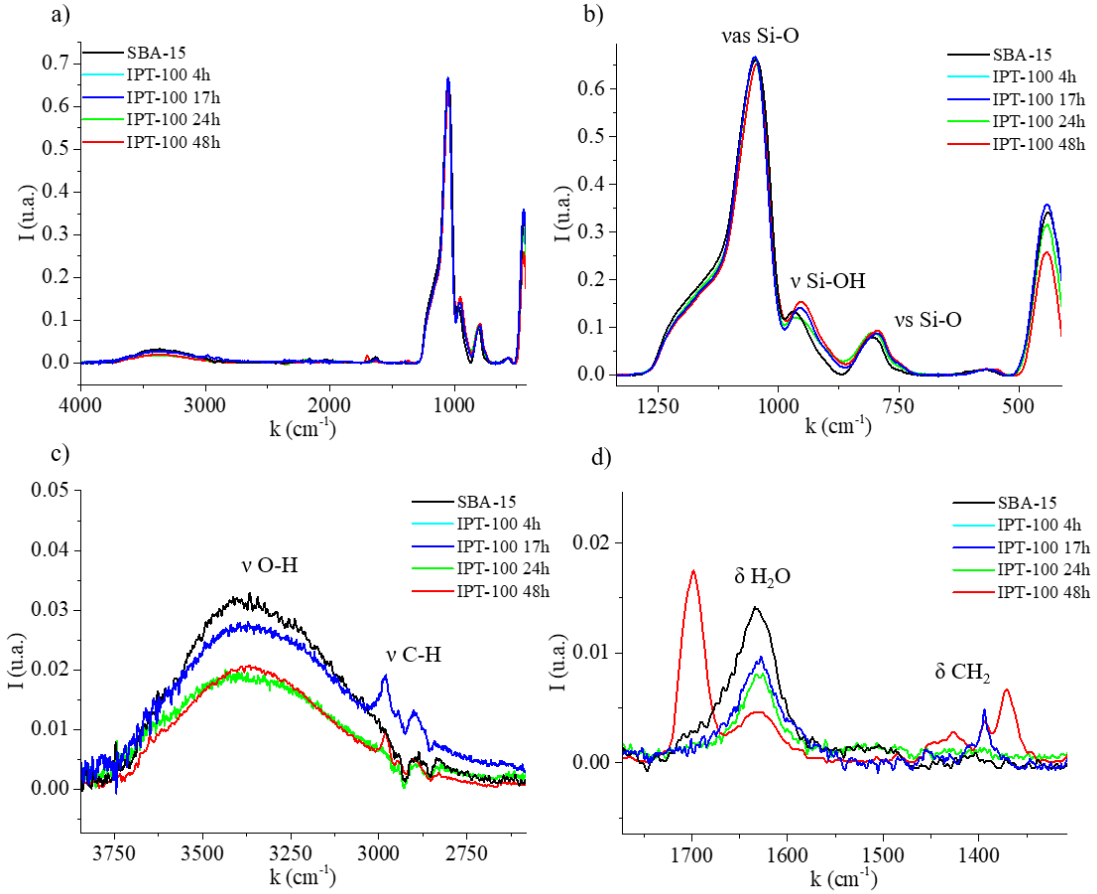


Figure IV. 21: Spectres FTIR-ATR des échantillons greffés avec l'IPTES. Influence de la durée de greffage pour une température de 100ºC.

Les résultats d'analyses d'adsorption-désorption d'azote et les distributions en taille des pores sont présentés sur la Figure IV. 22 et les données extraites de ces analyses sont rapportées dans le Tableau IV. 14.

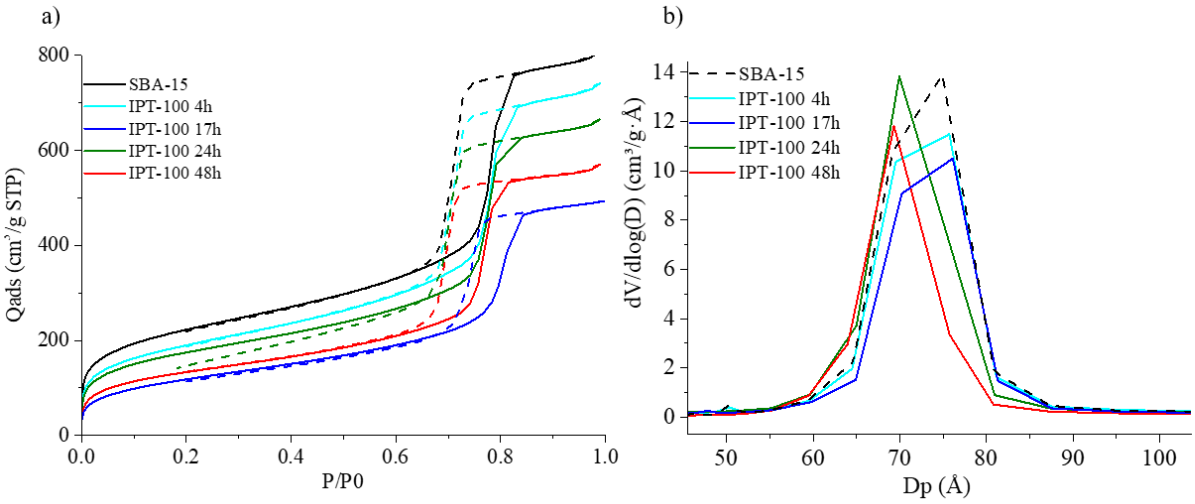


Figure IV. 22: (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et (b) distributions en taille des pores des SBA-15 greffés avec l'IPTES à 100ºC. Influence de la durée de greffage.

Dans cette partie, pour le calcul de la surface spécifique totale (BET) et du volume poreux, les résultats ont été recalculés en tenant compte de la densité de greffons, obtenue par thermogravimétrie (Partie IV.2.3.4). La formule utilisée est la suivante :

$$X_{(m^2/gSiO_2)} = X_{(m^2/g)} \times \frac{WL_{800}^{SBA-15}(\%) - WL_{800}^{ech}(\%)}{WL_{800}^{ech}(\%)} \qquad \text{(Eq. IV.10)}$$

Avec X : surface spécifique totale S_{BET} ou mésoporeuse $S_{méso}$ ou le volume poreux $V_{p.,}$ et WL la perte de masse à 800ºC pour la référence SBA-15 ou l'échantillon fonctionnalisé (ech).

Les résultats de ces calculs sont présentés sur le Tableau IV. 14 en fonction de la masse de matériau hybride (silice et greffons en m^2/g et en cm^3/g) mais en fonction de la seule masse de silice en (m^2/g_{SiO2} et en cm^3/g_{SiO2})

Tableau IV. 14: Surfaces spécifiques globales, mésoporeuses, taille de pores, volume poreux et constante C pour les échantillons greffés avec l'IPTES. Influence de la durée de greffage. Les valeurs avec des étoiles (*) n'ont pas pu être déterminées.

SBA-15	S_{BET} (m^2/g)	D_p (Å)	V_p (cm^3/g)	$S_{méso}$ (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g_{SiO2})	V_p (cm^3/g_{SiO2})	$S_{méso}$ (m^2/g_{SiO2})	S_μ (m^2/g)	V_μ (cm^3/g)	C
SBA A	800	75	1,178	711	800	1,18	711	89	0,014	150
IPT-100 4h	664	70	1,084	661	626	1,02	624	3	*	188
IPT-100 17h	529	70	0,912	600	488	0,84	553	*	*	124
IPT-100 24h	682	70	1,062	689	662	1,03	669	*	*	265
IPT-100 48h	467	71	0,861	532	409	0,75	466	*	*	191
IPT-calc		55	0,640	518						

Ces données montrent une diminution du volume poreux et mésoporeux et de la surface spécifique BET et mésoporeuse lorsque la durée du procédé de greffage augmente sauf pour l'échantillon IPT-100 24h. Ceci peut provenir d'un bouchage d'une fraction des pores et/ou de la diminution de la taille de pores. L'hystérésis varie peu après le greffage. Ceci traduit une faible variation de la taille des pores, un phénomène de bouchage partiel des pores reste le plus probable. Ce phénomène est illustré par la distribution en taille des pores BJH (Figure IV. 22b) où les pores plus grands (à partir de 75 Å) semblent se boucher. De plus, la microporosité devient nulle après greffage comme le montrent les valeurs de S_μ et V_μ. Cette diminution pourrait être due à la présence d'IPTES dans la microporosité.

IV.2.3.3 Structures de l'IPTES dans les SBA-15

Afin de déterminer la structure de l'IPTES greffé au sein de la silice SBA-15, les échantillons IPT-100 17h et IPT-100 48h ont été analysés par RMN^{29}Si (hpdec et CP-MAS) et ^{13}C . Pour rappel, la RMN du ^{29}Si hpdec permet de caractériser la totalité du matériau alors que la RMN du ^{29}Si CP-MAS ne permet de caractériser que la surface du matériau et donc essentiellement celle des mésopores.

La Figure IV. 23 présente les différents spectres RMN^{29}Si (hpdec et CP-MAS) de ces deux échantillons ainsi que de la référence non-greffée.

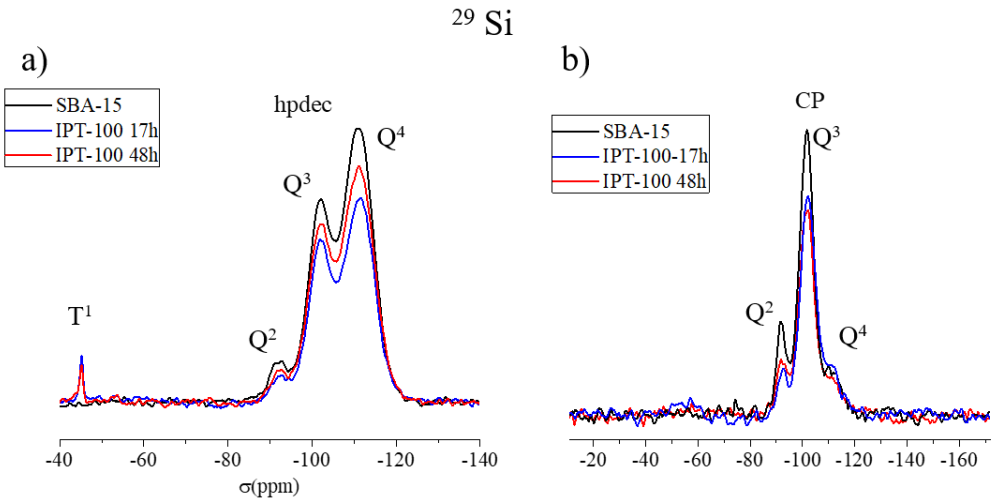


Figure IV. 23 : Spectres RMN 29Si des échantillons SBA-15, IPT-100 17h et IPT-100 48h en (a) hpdec et (b) CP.

Les spectres ^{29}Si hpdec et CP montrent la présence de signaux à -92, -102 et -104 ppm, respectivement attribués aux structures Q^2, Q^3 et Q^4 de la silice, décrites dans le chapitre II. Il est alors possible de calculer les pourcentages relatifs des différents pics par rapport à leur intensité. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV. 15.

Tableau IV. 15 : Pourcentages relatifs des différentes structures Q^2, Q^3 et Q^4 des SBA-15 greffées avec l'IPTES.

^{29}Si (hpdec)	SBA-15 (%)	IPT-100 17h (%)	IPT-100 48h (%)
Q^4	52	52	53
Q^3	40	41	40
Q^2	8	6	7

Ces résultats montrent que la quantité de groupements associés aux silanols Q^2 et Q^3 diminue après greffage. Cette diminution provient probablement du greffage d'IPTES à la surface des silices SBA-15. Toutefois cette diminution est très faible.

De plus, les spectres hpdec des échantillons greffés présentent un signal de faible intensité à -46 ppm attribué à la structure T^1 attribué au silicium des alcoxysilanes. Ceci révèle que la molécule d'IPTES n'est liée que par un pont siloxane soit à la surface des micropores de la silice soit à une autre molécule d'IPTES[14–16]. Ce signal n'est pas observable sur les spectres CP, relatif pour la majeure partie aux silanols des mésopores. Cela signifie que l'IPTES ne s'est greffé que dans la microporosité et/ou que deux molécules ayant condensé ensemble sont physisorbées dans la mésoporosité. Ceci pourrait expliquer le bouchage d'une fraction de mésopores.

La Figure IV. 24 présente les spectres RMN ^{13}C de ces deux échantillons.

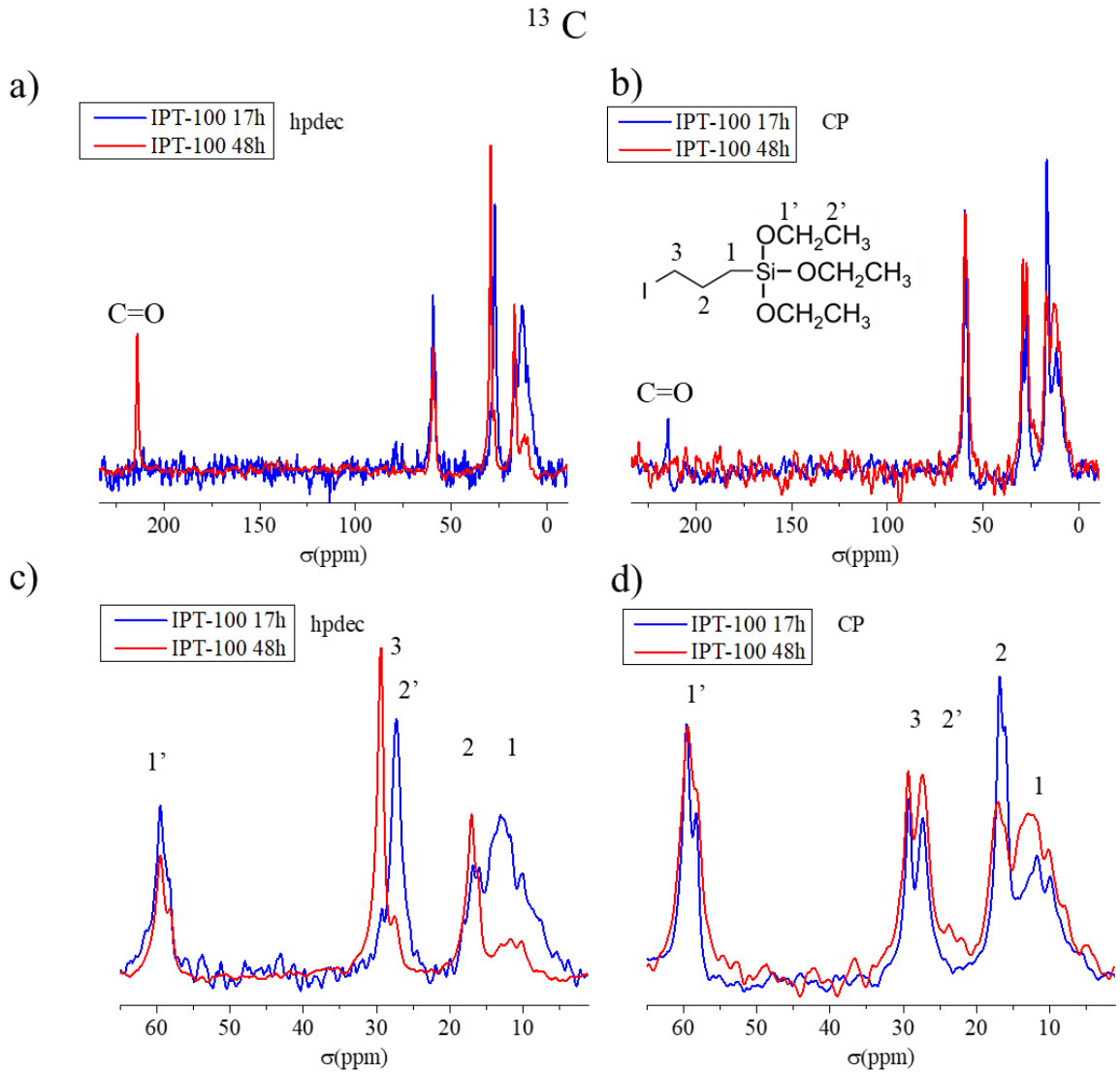


Figure IV. 24: Spectres RMN 13C des échantillons SBA-15, IPT-100 17h et IPT-100 48h en (a)(c) hpdec et (b) (d) CP.

Les spectres ^{13}C révèlent la présence de signaux à 59,5 et 59,3 ppm (-O-**C**H_2) ; 29,2 ppm (I-**C**$_3$), 27,3 ppm (-O-CH_2-**C**H_3); 16,8 ppm (-**C**$_2$-) et 13,1 ppm (**C**$_1$-Si). Les différences de déplacement chimique peuvent être attribuées au fait que tous les greffons n'ont pas la même structure. En effet, certaines molécules d'IPTES sont plus ou moins hydrolysées et peuvent être sorbées à la surface ou liées par une liaison covalente. Ceci entraine une modification de l'environnement du carbone. Le greffon semble présent dans la structure de la silice SBA-15 mais il ne semble pas complètement hydrolysé.

IV.2.3.4 Calcul de la densité de greffons

Afin de déterminer la densité d'IPTES, des analyses thermogravimétrique (ATG et DSC) ont été réalisées sur les échantillons SBA-15, IPT-100 4h, IPT-100-17h, IPT-100 24h et IPT-100 48h. L'appareil étant couplé avec un chromatographe, il a été possible de déterminer la composition de la matière perdue au cours de la chauffe. Les chromatogrammes des différents échantillons sont présentés en annexe IV.6 p.241. La Figure IV. 25 présente les courbes ATG/DSC des différents échantillons.

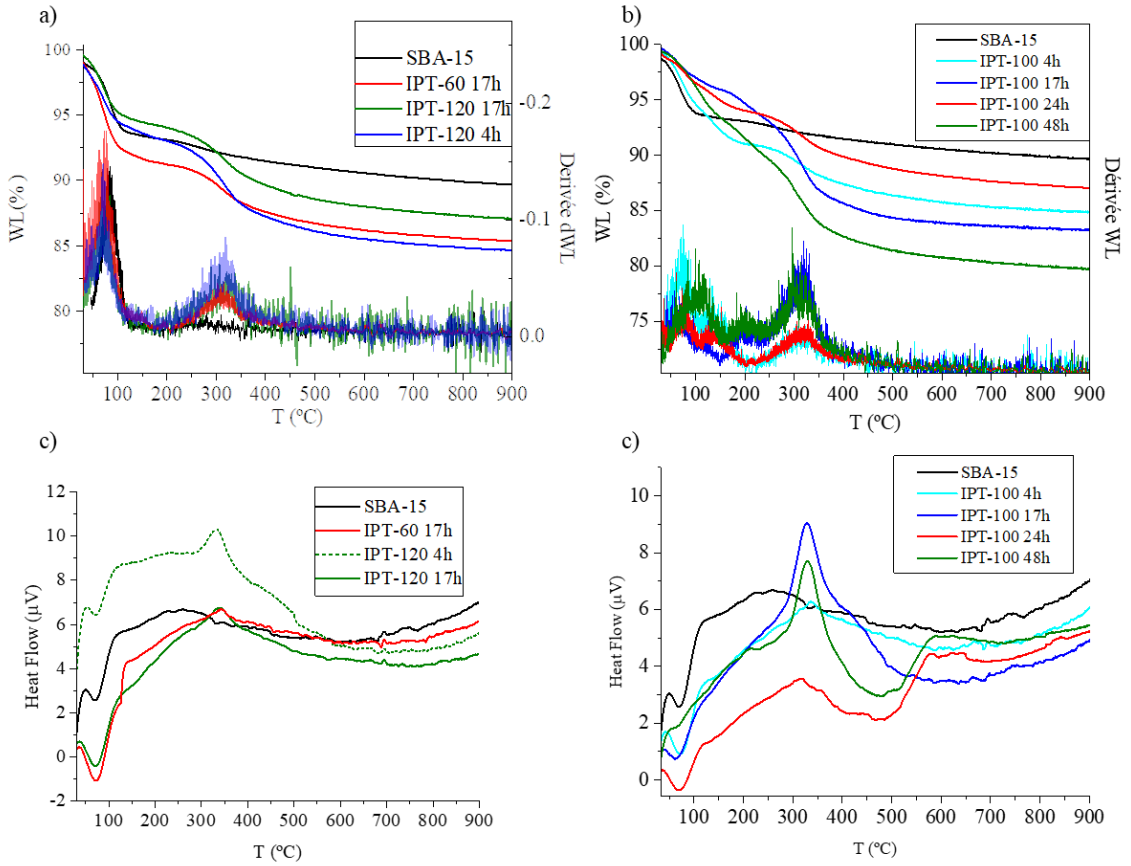


Figure IV. 25: Courbes de (a) (b) perte de masse avec sa dérivée et de (c) (d) variation de chaleur en fonction de (a et c) la température pour des SBA-15 greffées avec l'IPTES à différentes températures et (b et d) du temps.

. Comme le montre la Figure IV. 25, plusieurs domaines de perte de masse sont observables :

- de 50 °C à 110 °C, perte attribuée au départ de l'eau adsorbée ;
- de 110 °C à 170 °C, provenant de l'élimination de restes de tensioactifs et/ou du CO_2 et/ou de l'eau liée dans la mesoporosité;
- de 170 °C à 220 °C, correspondant au départ de l'IPTES faiblement lié à la silice et/ou de l'eau liée dans la microporosité;

- de 250 ºC à 350 ºC, attribuée aux greffons fortement liés à la surface de silice et/ou aux hydroxyles de surface et à ceux existant au sein du matériau.

Ces attributions sont en accord avec les mesures de chromatographie gazeuse effectuées parallèlement à la mesure ATG/DSC. Elles correspondent aux domaines attribués pour des greffages avec le MPTMS et l'APTES [5,17].

A partir de ces pertes de masse, il est possible de calculer une densité de greffons dans les poudres de SBA-15. Plusieurs travaux ont déterminé la densité de greffage en prenant en compte différents intervalles de température. Le Tableau IV. 16 présente quelques exemples.

Tableau IV. 16: Exemples de calculs de densité de greffage de surfaces fonctionnalisées.

Support / Molécule greffée	**Intervalles de température choisis (ºC)**	**Taux obtenu (mmol/g)**	**Référence**
SBA-15 / APTES	110-350 (physisorbée) 350-750 (liaison covalente)	1-2,5	[18]
SBA-15 / MPTMS	175-700 (molécule physisorbée et liaison covalente)	2-4	[5]
Alumine / Polyéthylène glycol	200-700 (molécule chimisorbée et liaison covalente)	1.10^{-3}-0,1	[19]

Certains travaux distinguent deux régions : la première où les molécules sont physisorbées et la deuxième où elles sont greffées de façon covalente. Les résultats de RMN ^{13}C montrent la présence de greffons non hydrolysés et donc de la présence probable de molécules sorbées. Dans le cas de notre étude, les intervalles choisis sont 150ºC-350ºC et 250ºC-350ºC correspondent respectivement à l'élimination des molécules physisorbées (*tot*) et des molécules greffées de façon covalente (*cov*).

Les formules utilisées pour calculer les efficacités et les densités de greffage sont détaillées ci-dessous.

L'efficacité de greffage G_{eff} correspond au rapport du nombre de moles de la molécule greffée sur la masse effective de silice dans l'échantillon[19]:

$$G_{eff} = \frac{n_m}{m_{effSiO2}} \qquad \text{(Eq. IV.11)}$$

n_m correspond au nombre de moles de la molécule greffée (mol), est égal au rapport entre la masse perdue dans l'intervalle choisi $W_{T-350ºC}$ (g) et la masse molaire $M_{Organique}$ (g/mol) de la partie organique (atomes C, H, O, N) de la molécule greffée. La valeur de T correspond à la

gamme de température choisie : T=150 ºC pour les mesures totale (*tot)* et T = 250 ºC pour les mesures covalentes (*cov*)

$$n_{mtot} = \frac{W_{T-350ºC}}{M_{Organique}} \quad \text{(Eq. IV.12)}$$

$m_{effSiO2}$ correspond à la masse effective de silice SBA-15 dans l'échantillon. Elle est égale à la masse d'échantillon moins la fraction molaire inorganique de greffons[18]. Ce dernier terme est égal au nombre de moles de la molécule greffée n_m multiplié par la masse molaire de la partie inorganique de la molécule greffée $M_{inorganique}$.

$$m_{effSiO2} = W_{350ºC} - n_m \times M_{inorganique} \quad \text{(Eq. IV.13)}$$

A partir de ces données et des surfaces spécifiques obtenues par adsorption-désorption d'azote il est aussi possible de calculer une densité de greffons d (molécules/nm^2)

$$d \quad = \frac{G_{eff.}N_A}{S_{BET}} \quad \text{(Eq. IV.14)}$$

Avec N_A le nombre d'avogadro et S_{BET} la surface spécifique obtenue par la méthode BET. En effet il a été avancé que certaines molécules d'IPTES étaient présentes dans la microporosité, ce qui justifie l'utilisation de l'aire spécifique totale pour ce calcul.

Les efficacités de greffages et densités calculées pour les différents échantillons sont présentées dans le Tableau IV. 17.

Tableau IV. 17: Masses effectives de silice $m_{effSiO2}$, efficacités de greffages G_{eff} et densité de greffons d pour les échantillons fonctionnalisés avec de l'IPTES. L'incertitude est de ±1 IPTES/nm pour les densités de greffage[2].

Ech	$m_{effSiO2}$ (g)	G_{efftot} (mmol /gSiO_2)	G_{effcov} (mmol /gSiO_2)	d_{tot} (IPT/nm^2)	d_{cov} (IPT/nm^2)	%cov
IPT-100 4h	7,17	3	2	3	2	37
IPT-100 17h	5,93	6	4	5	4	39
IPT-100 24h	7,70	3	2	3	2	35
IPT-100 48h	4,36	13	8	11	6	37

Les efficacités de greffage sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature à savoir entre 1-10 mmol/g [5,17,19] sauf pour l'échantillon IPT-100 48h. Cette valeur élevée est en accord avec les résultats RMN qui mettent en évidence la présence de molécules d'IPTES physisorbées. Il peut y avoir aussi une plus forte présence d'eau dans la microporosité, ce qui conduit à un greffage des molécules d'IPTES dans la microporosité. Les densités de

greffage plus élevées ont été obtenues avec les échantillons IPT-100 17h et IPT-100 48h. Si on se focalise sur les densités totales de greffage, il semblerait que, comme dans les cas des nanocanaux, une partie des molécules soit physisorbée au centre des pores en plus de celles greffées. Leur présence ne peut être mise en évidence par adsorption-désorption d'azote car cette analyse nécessite un dégazage qui pourrait donner lieu à leur élimination. Les densités de greffons liés de façon covalente d_{cov} atteignent respectivement des valeurs de 4 et 6 IPT/nm^2 pour les échantillons IPT-100 17h et IPT-100 48h. Or les densités d'hydroxyles dans les silices amorphes SBA-15 sont de l'ordre de 4,9 OH/nm^{2,} indépendamment de la surface spécifique[20]. Les valeurs de densité entrent dans la gamme d'incertitude de la mesure ATG. Une autre possibilité est que la surface BET utilisée pour calculer la densité de greffage ait été sous-estimée à cause de l'IPTES greffé dans la microporosité. Le bouchage d'une fraction de mésopores pourrait aussi expliquer ce phénomène. Les molécules d'IPTES peuvent co-condenser et former des couches polycondensées au sein de certains pores. Ce résultat est conforté par les données structurales obtenues par RMN qui montrent la présence de groupements « éthoxy » non hydrolysés, provenant de la molécule d'IPTES.

Les efficacités de greffage ont aussi été calculées à partir des données de texture poreuse : la différence entre le volume poreux mesuré de l'échantillon x (Vp_x en cm^3/g) et le volume poreux de la référence non greffée SBA-15 Vp_{SBA-15} est multiplié par la densité massique ($\rho_{m\,NC}$en g/cm^3) mesurée dans les nanocanaux de silice et divisée par la masse molaire de la molécule d'IPTES hydrolysée.

$$G_{effN2} = \frac{(Vp_{SBA-15} - Vp_x) \times \rho_{m\,NC}}{m_{effSBA-15}} \qquad \text{(Eq. IV.15)}$$

Le Tableau IV. 18 compare les différentes efficacités de greffage calculées pour les deux méthodes.

Tableau IV. 18: Comparaison des efficacités de greffage obtenues par ATG et par adsorption-désorption d'azote.

Echantillon	G_{efftot} (mmol /g)	G_{effcov} (mmol/g)	G_{effN2} (mmol/g)	G_{efftot}/ G_{effN2}	G_{effcov}/ G_{effN2}
IPT-100 4h	3	2	0,4	9	5
IPT-100 17h	6	4	1,0	6	4
IPT-100 24h	3	2	0,5	7	4
IPT-100 2j	13	8	1,2	11	6

Les résultats obtenus à partir du volume poreux sont du même ordre de grandeur mais inférieurs aux résultats obtenus par thermogravimétrie. Lorsque l'on calcule le rapport entre ces

deux efficacités, ce rapport G_{effcov}/G_{effN2} donne des valeurs constantes proches de 5. Pour finir, les efficacités de greffage ne sont pas vraiment comparables avec les résultats d'ATG puisque les méthodes de calcul du volume poreux sont moins fiables que celles du calcul de la perte de masse par ATG. De plus, les valeurs obtenues par ATG confortent les phénomènes de physisorption de l'IPTES déjà prouvés par RMN ^{13}C.

Des mesures de fluorescence X et d'analyse du carbone total ont permis de déterminer le pourcentage relatif de molécules dans les échantillons greffés en fonction de la température (Figure IV. 26). Les mêmes tendances ont été obtenues avec les deux techniques de mesure. Pour la fluorescence X, les résultats sont semblables hormis pour les échantillons IPT-100 17h et IPT-100 48h. Il est possible de voir que les rapports sont plus importants pour les échantillons greffés à 100 ºC.

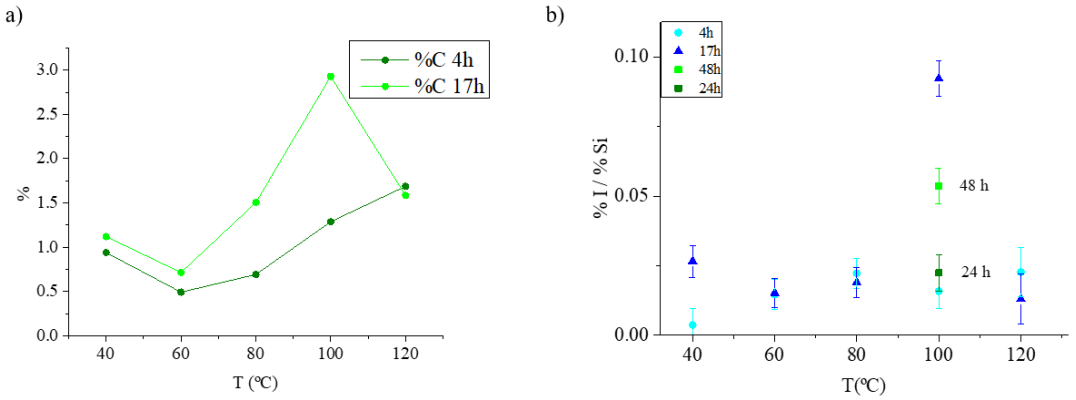


Figure IV. 26: Taux de (a) carbone et (b) d'iode dans les SBA-15 greffées à différentes températures.

Pour conclure sur la fonctionnalisation des SBA-15 par l'IPTES, il est possible de dire que les molécules sont condensées dans la microporosité et probablement co-condensées et physisorbées dans les mésopores. Il n'y a pas de preuves de la présence de bicouches. Une proposition de structure est donnée dans la Figure IV. 27 pour les échantillons greffés à 100 °C. Des études RMN complémentaires et des études de solubilisation de l'IPTES dans le CO_2 supercritique seraient des perspectives d'étude intéressantes pour la suite de ce travail afin de mieux comprendre la morphologie des couches greffées.

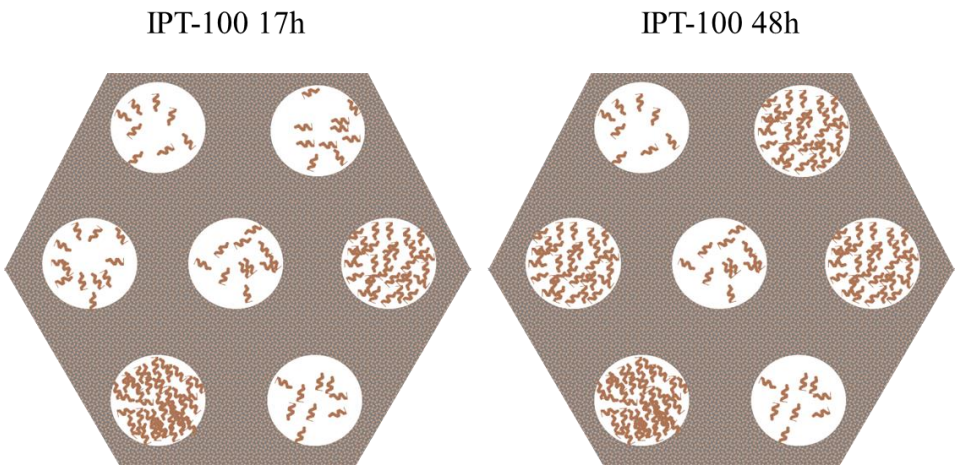


Figure IV. 27: Propositions de morphologies pour les échantillons IPT-100 17h et IPT-100 48h.

Finalement, l'échantillon qui permet l'obtention d'une densité de greffage relativement élevée et d'un plus grand nombre de liaisons covalentes est l'IPT-100 17h. Ce procédé de greffage sera donc utilisé pour la suite du travail, à savoir la post-fonctionnalisation des fonctions iodo en groupements phosphonate.

IV.2.3.5 Post-fonctionnalisation des silices SBA-15 greffées avec l'IPTES en phosphonate

L'échantillon IPT-100 17h a été choisi pour la post-fonctionnalisation en utilisant la réaction d'Arbuzov-Michaelis, expliquée dans la partie II.2.3 p.62. Après la réaction avec la phosphite, l'échantillon nommé POEt est hydrolysé. L'échantillon nommé POH est obtenu.

Les spectres FTIR-ATR des différentes étapes sont présentés sur la Figure IV. 28. Les bandes caractéristiques de la silice, des groupements silanols et de l'eau sont obtenues comme précédemment. Ces résultats montrent qu'après la fonctionnalisation avec la phosphite, des vibrations de 2981 cm^{-1} à 2900 cm^{-1} attribuées à des liaisons C-H sont observables. De même, les bandes de ν_{O-H} à 3250 cm^{-1} et du δ_{H2O} à 1634 cm^{-1} diminuent, et ce, probablement en raison de la présence de ces groupements $O-CH_2CH_3$ rendant la surface hydrophobe et limitant ainsi la reprise d'eau à l'atmosphère du laboratoire. Après hydrolyse du groupement phosphite, le spectre de l'échantillon POH présente des bandes entre 1750 et 1350 cm^{-1}, caractéristiques des ponts P-O-H et des liaisons C-H. Ceci pourrait être attribué à des groupements phosphonate hydrolysés. Au niveau des vibrations du réseau silicaté, les spectres sont très similaires sauf, pour l'échantillon POEt qui présente une bande d'absorption autour de 1150 cm^{-1}, caractéristique des liaisons P=O qui n'est plus visible sur le spectre de l'échantillon POH, probablement masqué par la silice.

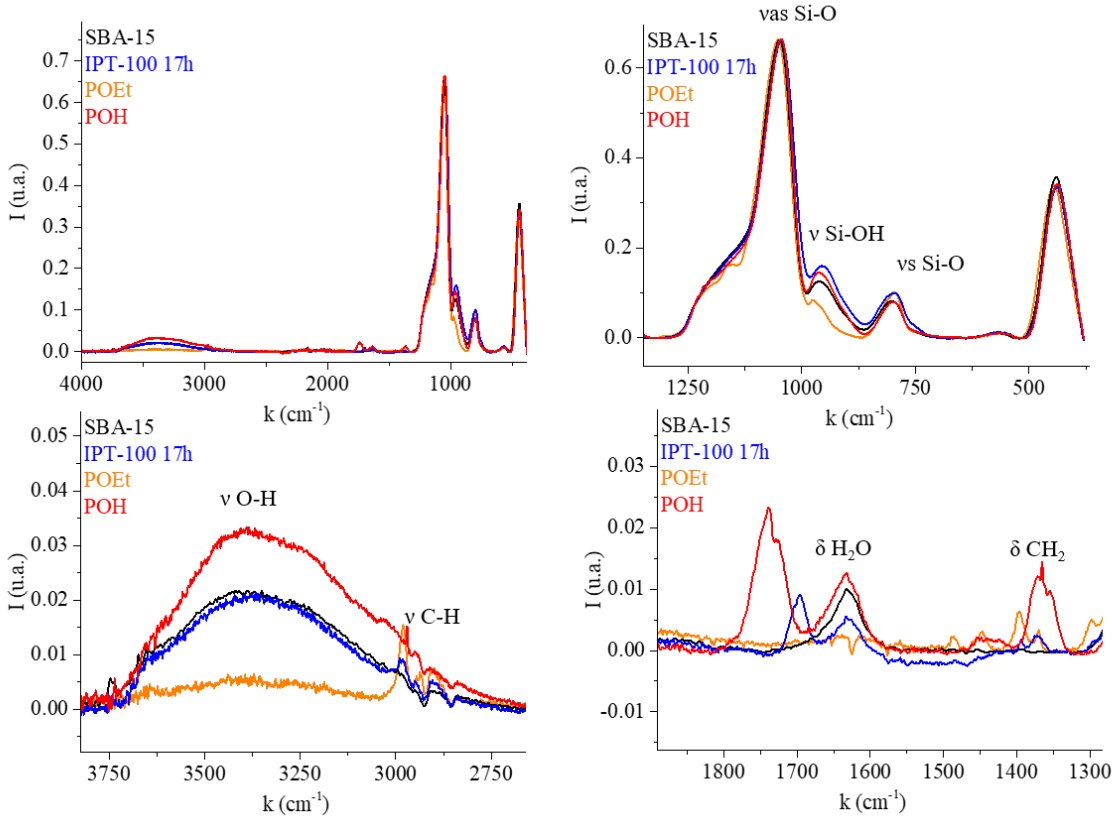


Figure IV. 28 : Spectres infrarouges des SBA-15 fonctionnalisés avec l'IPTES et après les différentes étapes de post-fonctionnalisation.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les distributions en taille des pores des échantillons sont présentés sur la Figure IV. 29.

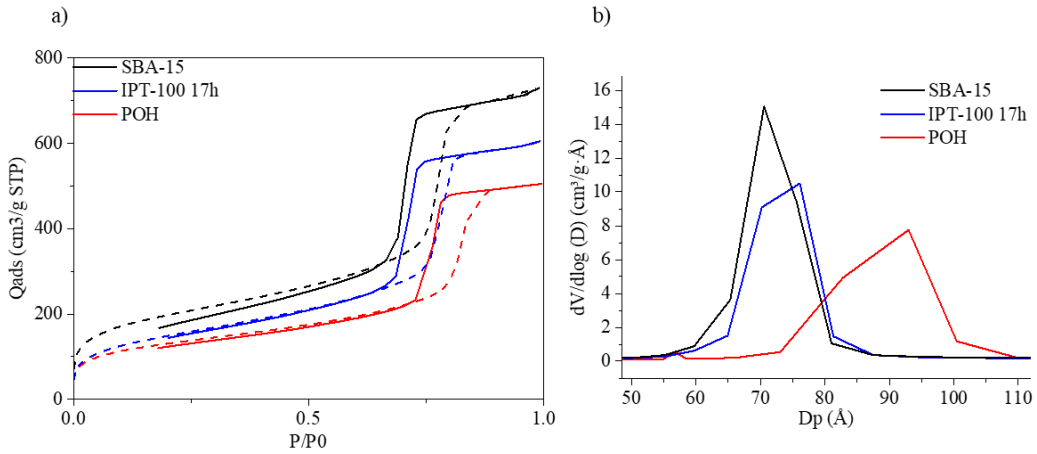


Figure IV. 29: (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et (b) distribution en taille des pores des échantillons SBA-15 IPT-100 17h et POH. Influence de la post-fonctionnalisation phosphonate.

Les données relatives à la texture poreuse des différents échantillons sont recensées dans le Tableau IV. 19.

Tableau IV. 19: Récapitulatif des données issues des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons SBA-15, IPT-100 17h et POH Influence de la post-fonctionnalisation.

SBA-15	**S_{BET} (m^2/g)**	**D_p (Å)**	**V_p (cm^3/g)**	**$S_{méso}$ (m^2/g)**	**S_μ (m^2/g_{SiO2})**	**S_{BET} (m^2/g_{SiO2})**	**V_p (cm^3/g_{SiO2})**	**$S_{méso}$ (m^2/g_{SiO2})**	**V_μ (cm^3/g)**	**C**
SBA A	800	75	1,18	711	89	800	1,18	711	0,014	150
IPT-100 17h	529	70	0,91	600	-71	488	0,84	553	-0,070	124
POH	450	80	0,78	447	3	439	0,76	436	-0,005	345

La post-fonctionnalisation semble ne pas avoir détruit la texture poreuse comme montrent les résultats normalisés par rapport à la masse de silice (en m^2/g_{SiO2}). Les valeurs sont du même ordre de grandeur que celles avant post-fonctionnalisation. La différence de surface spécifique non normalisée par la masse de silice (en m^2/g) peut provenir de l'encombrement plus important des groupements phosphonate vis-à-vis des groupements iodo. Par rapport à la distribution en taille des pores BJH, le diamètre moyen des pores semble augmenter après la post-fonctionnalisation. Or cela n'est pas cohérent avec les valeurs de surface spécifique. La différence peut provenir des hypothèses effectuées lors du calcul BJH comme par exemple la mouillabilité complète de la surface par le diazote[7]. Cette hypothèse est appuyée par les valeurs de la constante C qui traduisent l'affinité de la surface avec le gaz et qui passent de 124 à 345 après la post-fonctionnalisation. Cette valeur plus élevée dans le cas des phosphonates va dans le sens d'une plus grande affinité de la surface vis-à-vis du diazote. Néanmoins, il est aussi possible que les mésopores s'agrandissent après la post-fonctionnalisation lors de l'étape d'hydrolyse conduisant aux groupements phosphonate. En effet, dans le chapitre suivant, les rayons de pores modélisés par diffusion de rayons X aux petits angles sont légèrement plus grands que pour le matériau de référence.

Les courbes de diffusion de rayons X aux petits angles présentées en Figure IV. 30 montrent que la structure hexagonale 2D de la silice SBA-15 n'est pas modifiée après la post-fonctionnalisation. Il est à noter que les valeurs de référence des SBA sont mesurées à chaque série de mesures pour éviter des variations relatives à l'usage de l'appareil ou la température.

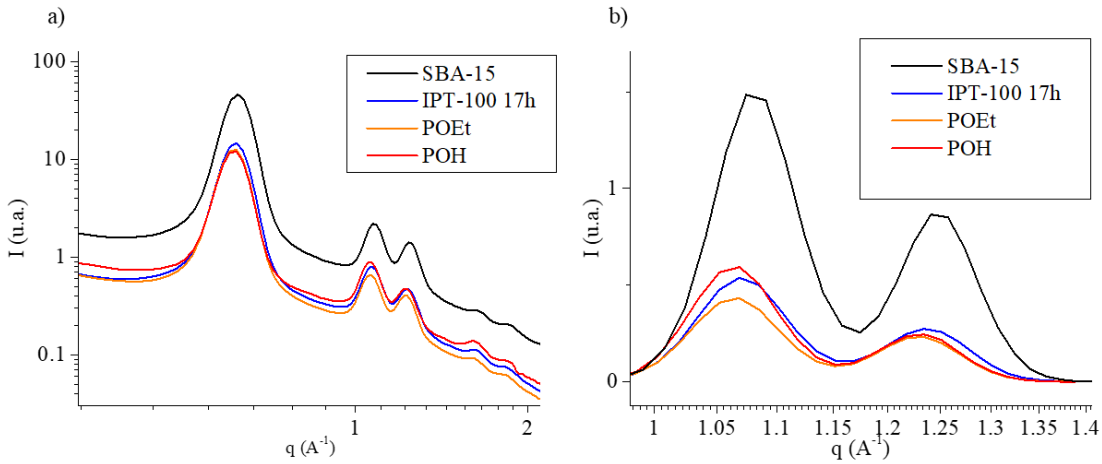


Figure IV. 30: Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles des échantillons SBA-15, IPT-100 17h, POEt et POH. Influence de la post-fonctionnalisation en phosphonate.

Le rapport I2/I3 est, quant à lui, constant après la fonctionnalisation des groupements phosphonate mais modifié après l'hydrolyse. Ceci appuie la théorie admettant que la taille des mésopores augmente après cette étape d'hydrolyse.

Tableau IV. 20: Tableau récapitulatif des paramètres I2, I3 et I2/I3 mesurés sur les courbes SAXS des SBA-15 greffées avec l'IPTES.

Echantillon	I2	I3	I2/I3
SBA A	1,49	0,87	1,72
IPT-100 17h	0,54	0,27	1,97
POEt	0,43	0,23	1,87
POH	0,59	0,24	2,44

Afin de déterminer si la densité de greffons est conservée après la post-fonctionnalisation, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées (Figure IV. 31).

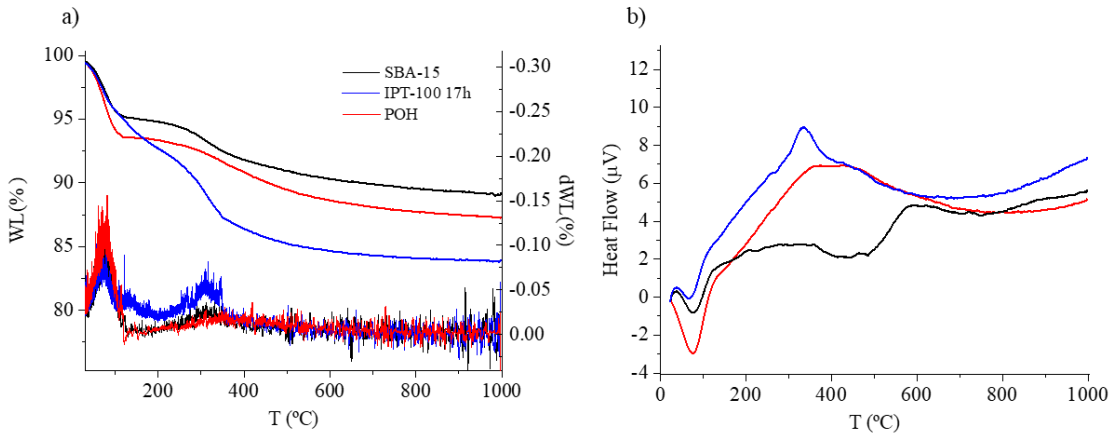


Figure IV. 31 : (a) Courbes ATG et (b) DSC des échantillons SBA-15, IPT-100 17h et POH.

Les pertes de masse sont moins importantes après la post-fonctionnalisation mais cela peut provenir de la masse molaire de l'IPTES qui est plus élevée ou bien de l'augmentation de la taille de pore lors de l'étape d'hydrolyse qui dissoudrait une partie des murs des pores.

La courbe DSC renseigne sur le domaine de température de perte de masse du greffon. Celui-ci se situe entre 250ºC et 600ºC pour l'échantillon avec le groupement phosphonate. Les efficacités et densités de greffages d_{tot} et d_{cov} ont alors été déterminées à partir des courbes ATG avec une température de 600 ºC comme température maximale. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV. 20. Les efficacités et densités de greffage sont deux fois plus petites après la post-fonctionnalisation. Cela pourrait s'expliquer par la destruction d'une fraction de greffons lors des étapes de post-fonctionnalisation. La fraction restante aurait bien été fonctionnalisée.

Tableau IV. 21: Efficacités et densités de greffage pour les échantillons IPT-100 17h et POH.

Echantillon	meff (g)	G_{efftot} (mmol /g)	G_{effcov} (mmol /g)	d_{tot} (IPT/nm^2)	d_{cov} (IPT/nm^2)	%cov
IPT-100 17h	5,93	6	4	5	4	39
POH	5,98	7,4	6,7	6,12	5,54	47,5

Pour conclure cette partie, il est possible de mentionner que la post-fonctionnalisation des SBA-15 greffées avec l'IPTES a permis d'obtenir un matériau présentant des tailles de pore plus importantes et contenant des groupements phosphonate dans les micropores. Les schémas de la figure Figure IV. 32 proposent une morphologie possible de la silice SBA-15 avant et après la post-fonctionnalisation avec la phosphite.

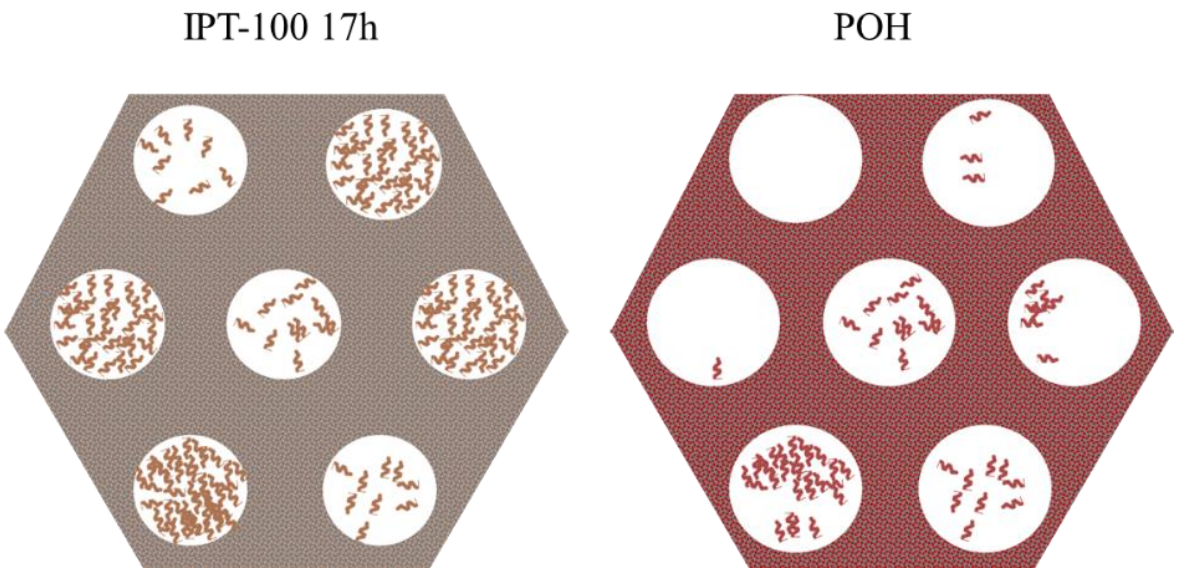


Figure IV. 32: Propositions de morphologies pour les échantillons IPT-100 17h et POH.

Conclusion

Les nanocanaux ont permis de déterminer que la taille de pore minimale pour effectuer un greffage était de 50 Å. Par la suite, plusieurs paramètres expérimentaux liés au procédé ont été étudiés, le mode, la température et la durée du greffage avec le MPTMS et l'IPTES, l'AEAPTMS ayant conduit une absence de fonctionnalisation probablement dû à sa taille.

Les résultats ont montré que le greffage avec le MPTMS conduisait à l'obtention de SBA-15 présentant des molécules de MPTMS dans la microporosité et greffées en monocouche à la surface des mésopores. En mode dynamique et lorsque la taille des pore est de 60 Å, une partie du MPTMS peut boucher une fraction des mésopores. Ces deux paramètres expérimentaux, le mode et la taille de pores de la silice, sont donc les deux paramètres qu'il est nécessaire de contrôler pour obtenir une silice fonctionnalisée optimale.

Avec l'IPTES, la fonctionnalisation du SBA-15 est différente. L'IPTES condense essentiellement dans la microporosité et sa co-condensation conduit à un bouchage d'une fraction de la mesoporosité indépendante de la température mais qui augmente avec la durée du procédé de greffage. Le paramètre expérimental clé est donc la durée du procédé de greffage qu'il est nécessaire de contrôler pour permettre le greffage dans les murs microporeux en limitant l'obturation des mésopores.

La post-fonctionnalisation via la réaction d'Arbuzov-Michaelis est aussi effective dans le cas des SBA-15 et permet d'obtenir des groupements phosphonate susceptibles d'améliorer l'extraction de l'uranium. Celle-ci s'accompagne d'une augmentation de la taille des pores due à l'étape d'hydrolyse. Des études complémentaires de RMN du phosphore, du silicium et du carbone pourraient appuyer ces résultats.

Le passage des surfaces planes de silice aux surfaces en milieux confinés a permis de montrer que l'organisation des greffons sur les surfaces dépendait de la forme cette même surface et du confinement. De même, le groupement fonctionnel est déterminant probablement de par son affinité avec les groupements silanol de surface et de par sa solubilité dans le CO_2 supercritique. Une fois l'influence de ces différents paramètres déterminée, il est nécessaire d'étudier le comportement de ces silices fonctionnalisées et leur stabilité en solution aqueuse. Cette étude est l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

(1) Dvoyashkin, M.; Valiullin, R.; Kä, J.; Einicke, W.-D.; Glä, R. Direct Assessment of Transport Properties of Supercritical Fluids Confined to Nanopores. *J. AM. CHEM. SOC* **2007**, *129*, 10344–10345.

(2) Melnichenko, Y. B.; Wignall, G. D.; Cole, D. R.; Frielinghaus, H. Density Fluctuations near the Liquid-Gas Critical Point of a Confined Fluid.

(3) Albouy, P.-A.; Ayral, A. Coupling X-Ray Scattering and Nitrogen Adsorption : An Interesting Approach for the Characterization of Ordered Mesoporous Materials . Application To. *Chem. Mater.* **2002**, No. 14, 3391–3397.

(4) Al-Oweini, R.; El-Rassy, H. Synthesis and Characterization by FTIR Spectroscopy of Silica Aerogels Prepared Using Several Si(OR)4 and R''Si(OR')3 Precursors. *J. Mol. Struct.* **2009**, *919* (1–3), 140–145.

(5) Tenorio, M. J.; Morère, J.; Carnerero, C.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Cabañas, A. Thiol Group Functionalization of Mesoporous SiO2 SBA-15 Using Supercritical CO2. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *256*, 147–154.

(6) Sing, W. S. K.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems — with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603–619.

(7) Rouquerol, F.; Luciani, L.; Llewellyn, P.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. Texture Des Matériaux Pulvérulents Ou Poreux. *Tech. l'ingénieur* **2012**, *P 1050 V6*, 1–26.

(8) Gouze, B.; Cambedouzou, J.; Parrès-Maynadié, S.; Rébiscoul, D. How Hexagonal Mesoporous Silica Evolves in Water on Short and Long Term: Role of Pore Size and Silica Wall Porosity. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *183*, 168–176.

(9) Cambedouzou, J.; Diat, O. Quantitative Small-Angle Scattering on Mesoporous Silica Powders: From Morphological Features to Specific Surface Estimation. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45* (4), 662–673.

(10) Gouze, B.; Cambedouzou, J.; Parrès-maynadié, S.; Rébiscoul, D. How Hexagonal Mesoporous Silica Evolves in Water on Short and Long Term: Role of Pore Size and Silica Wall Porosity. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *183*, 168–176.

(11) Guo, K.; Han, F.; Arslan, Z.; McComb, J.; Mao, X.; Zhang, R.; Sudarson, S.; Yu, H. Adsorption of Cs from Water on Surface-Modified MCM-41 Mesosilicate. *Water. Air. Soil Pollut.* **2015**, *226* (9).

(12) López-Aranguren, P.; Fraile, J.; Vega, L. F.; Domingo, C. Regenerable Solid CO2 Sorbents Prepared by Supercritical Grafting of Aminoalkoxysilane into Low-Cost Mesoporous Silica. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *85*, 68–80.

(13) Gascón, V.; Aguado, J.; Arsuaga, J. M.; Arencibia, A.; Lindo, M.; Gascón, V. Aqueous Heavy Metals Removal by Adsorption on Amine-Functionalized Mesoporous Silica. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163* (1), 213–221.

(14) McKittrick, M. W.; Jones, C. W. Toward Single-Site Functional Materials - Preparation of Amine-Functionalized Surfaces Exhibiting Site-Isolated Behavior. *Chem. Mater.* **2003**.

(15) Margolese, D.; Melero, J. A.; Christiansen, S. C.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups. *Chem. Mater.* **2000**, No. 12, 2448–2459.

(16) Ashu-Arrah, B. A.; Glennon, J. D.; Albert, K. Synthesis and Characterisation of Bonded Mercaptopropyl Silica Intermediate Stationary Phases Prepared Using Multifunctional Alkoxysilanes in Supercritical Carbon Dioxide as a Reaction Solvent. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1222*, 38–45.

(17) Sánchez-vicente, Y.; Stevens, L. A.; Pando, C.; José, M.; Snape, C. E.; Drage, T. C.; Cabañas, A.; Torralvo, M. J.; Snape, C. E.; Drage, T. C.; et al. A New Sustainable Route in Supercritical CO2 to Functionalize Silica SBA-15 with 3-Aminopropyltrimethoxysilane as Material for Carbon Capture. *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 886–898.

(18) Sánchez-Vicente, Y.; Pando, C.; Cortijo, M.; Cabañas, A. Chemical Surface Modification of Mesoporous Silica SBA-15 with a Tertiary Aminosilane Using Supercritical Carbon Dioxide. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *193*, 145–153.

(19) Tanardi, C. R.; Catana, R.; Barboiu, M.; Ayral, A. E.; Vankelecom, I. F. J.; Nijmeijer, A.; Winnubst, L. Polyethyleneglycol Grafting of Y-Alumina Membranes for Solvent Resistant Nanofiltration. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *229*, 106–116.

(20) Zhuravlev, L. T. Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas. *Langmuir* **1987**, *3*, 316–318.

Chapitre V :

Comportement des surfaces des silices fonctionnalisées en solution aqueuse

Table des matières

Introduction 172

V.1 Interactions entre les solutions et les surfaces planes de silices fonctionnalisées 172

V.1.1 Mesure des angles de mouillage en mode dynamique 172

V.1.1.1 Protocole expérimental 172

V.1.1.2 Résultats et discussion 173

V.1.2 Mesures de potentiel d'écoulement 176

V.1.2.1 Quelques rappels sur les propriétés acido-basiques et le potentiel des surfaces de silice 176

V.1.2.2 Principe et protocole expérimental 177

V.1.2.3 Effet de la fonctionnalisation de surface 180

V.1.2.4 Impact du protocole 182

V.1.2.5 Effet de l'électrolyte et de la base utilisée 182

V.2 Morphologie des couches minces au contact de solutions d'électrolytes 186

V.2.1 Principe et protocole expérimental 186

V.2.2 Surface de silice (Si-OH) 187

V.2.3 Couche de silice fonctionnalisée avec du MPTMS (MPT-60) 190

V.2.4 Couche de silice fonctionnalisée avec du AEAPTMS (AEA-60/5, AEA-60/10 et AEA-60) 191

V.2.5 Bilan sur les surfaces planes à l'issue des analyses morphologiques 194

V.3 Evolution de la silice fonctionnalisée par des phosphonates en solution – effet du pH 195

V.3.1 Evolution de la silice sous forme de surface plane fonctionnalisée 195

V.3.1.1 Matériel et méthodes 195

V.3.1.2 Résultats 195

V.3.2 Comportement des poudres de SBA-15 en fonction du pH 197

V.3.2.1 Principe et protocole expérimental 197

V.3.2.2 Descriptif du programme de modélisation des courbes SAXS[28] 198

V.3.2.3 Calcul des coefficients de diffusion 199

Conclusion 203

Bibliographie 205

Introduction

Les surfaces de silice fonctionnalisées ont largement été étudiées dans la littérature. Cependant, peu d'études relevant de la stabilité en solution de silices fonctionnalisées par les alcoxysilanes existent. Ce chapitre tente d'amener quelques éléments de compréhension quant à l'évolution des silices fonctionnalisées en solution. Pour cela, les interactions entre des solutions et des surfaces planes fonctionnalisées ont été étudiées à la fois en suivant leur comportement in-situ en solution mais aussi avec différentes techniques telles que les mesures dynamiques d'angle de mouillage et les mesures de potentiel d'écoulement. Ensuite, l'évolution dans des solutions à différents pH des surfaces planes et mésoporeuses fonctionnalisées avec le phosphonate ont été respectivement caractérisées par réflectivité des rayons X ex-situ et par diffusion des rayons X aux petits angles in-situ.

V.1 Interactions entre les solutions et les surfaces planes de silices fonctionnalisées

V.1.1 Mesure des angles de mouillage en mode dynamique

Les mesures d'angle de mouillage en mode dynamique permettent d'obtenir des informations sur les rugosités de surface des échantillons ainsi que sur leur évolution lorsque ses surfaces sont en contact avec la solution. Ici, l'influence du pH sur les différents angles d'avancée, de retrait et d'hystérésis sont étudiés sur la silice non greffée et la silice greffée avec le MPTMS. Le principe général de l'angle de mouillage et le descriptif de l'appareillage utilisé sont détaillés dans le chapitre II.

V.1.1.1 Protocole expérimental

Les mesures d'angle de mouillage en mode dynamique sont réalisées de la manière suivante : une goutte de 15 µL est déposée sur la surface de l'échantillon à une vitesse de 120 µL/min. L'angle d'avancée θ_a est alors mesuré. Cette même goutte est alors retirée à la même vitesse et l'angle de mouillage diminue alors jusqu'à atteindre une valeur minimale appelée angle de recul ou de retrait θ_r avant le décrochage de la goutte. L'hystérésis est définie comme la différence entre les angles d'avancée et de retrait.

$$\theta_H = \theta_a - \theta_r \qquad \text{(Eq. V .1)}$$

Le cycle dépôt - retrait est enregistré par vidéo à l'aide du logiciel DropShapeAnalysis et les angles de mouillage sont ensuite mesurés sur chaque cliché par le programme en utilisant la méthode Tangent Method 2 (qui modélise la forme de la goutte avec une équation polynomiale et qui est conseillée par le fournisseur pour les mesures dynamiques d'angle de mouillage). Les

grandeurs suivantes sont définies et indiquées sur le schéma de principe présenté sur la Figure V. 1 (adapté de la litterature[1]).

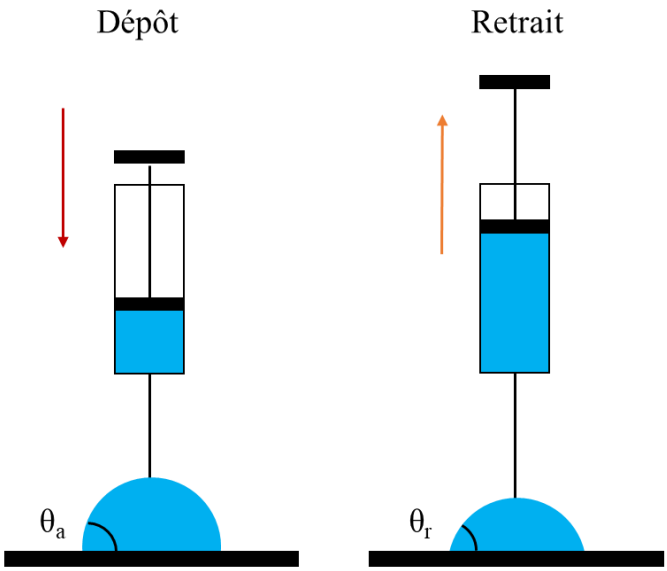


Figure V. 1: Schéma de principe des mesures dynamiques d'angle de mouillage.

Ce type de mesure a été effectuée dans la littérature sur des surfaces de silice greffées avec des alcoxysilanes de différentes longueurs de chaîne[2] . Les surfaces rugueuses et non-rigides présentent généralement une hystérésis θ_H plus importante. Ces angles de mouillage étant parfois très distincts, la loi de Young-Dupré ne peut pas être appliquée pour la mesure des tensions interfaciales.

Ces mesures ont été réalisées sur les couches minces Si-OH et MPT-60, soit l'échantillon greffé avec le MPTMS à T = 60 °C, P = 100 bars et t = 15 min. Les solutions à différents pH ont été préparées à partir d'eau ultrapure, d'une solution d'HCl à 1 M pour les pH acides et d'une solution de NaOH à 1 M pour les pH basiques. Les pH des solutions obtenus sont les suivants pH = 2,75; 3,35; 4,01; 5,00; 8,2; 9,02 et 9,05. L'eau ultrapure possède un pH de 7 lorsqu'elle est conservée en atmosphère inerte. Lorsqu'elle est conservée à l'air ambiant, un peu de gaz carbonique est dissous ce qui acidifie légèrement l'eau et conduit à des valeurs de pH autour de 5-6.

V.1.1.2 Résultats et discussion

La Figure V. 2 présente les données brutes de l'évolution de l'angle de mouillage des différentes solutions sur la surface des échantillons Si-OH et MPT-60. Précisons que la pente associée au retrait de la goutte correspond au débit d'aspiration de la solution qui est maintenu constant. Trois phases plus ou moins marquées selon les échantillons sont visibles : un palier correspondant au dépôt de la goutte utilisé pour calculer θ_a ; une diminution de l'angle

correspondant au début du retrait et un deuxième palier correspondant au moment précédant le décrochage de la goutte servant à calculer θ_r.

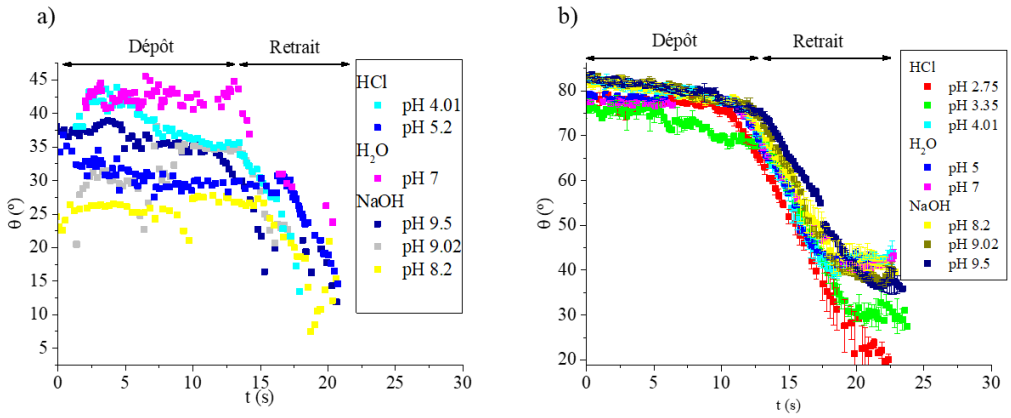


Figure V. 2 : Evolution de l'angle de mouillage mesuré en mode dynamique en fonction du temps pour les échantillons (a) Si-OH et (b) MPT-60. Influence du pH.

A partir de ces mesures, une valeur moyenne des angles d'avancée et de retrait, ainsi que de l'hystérésis θ_H ont été déterminés pour chaque solution étudiée. Les résultats sont présentés sur la Figure V. 3.

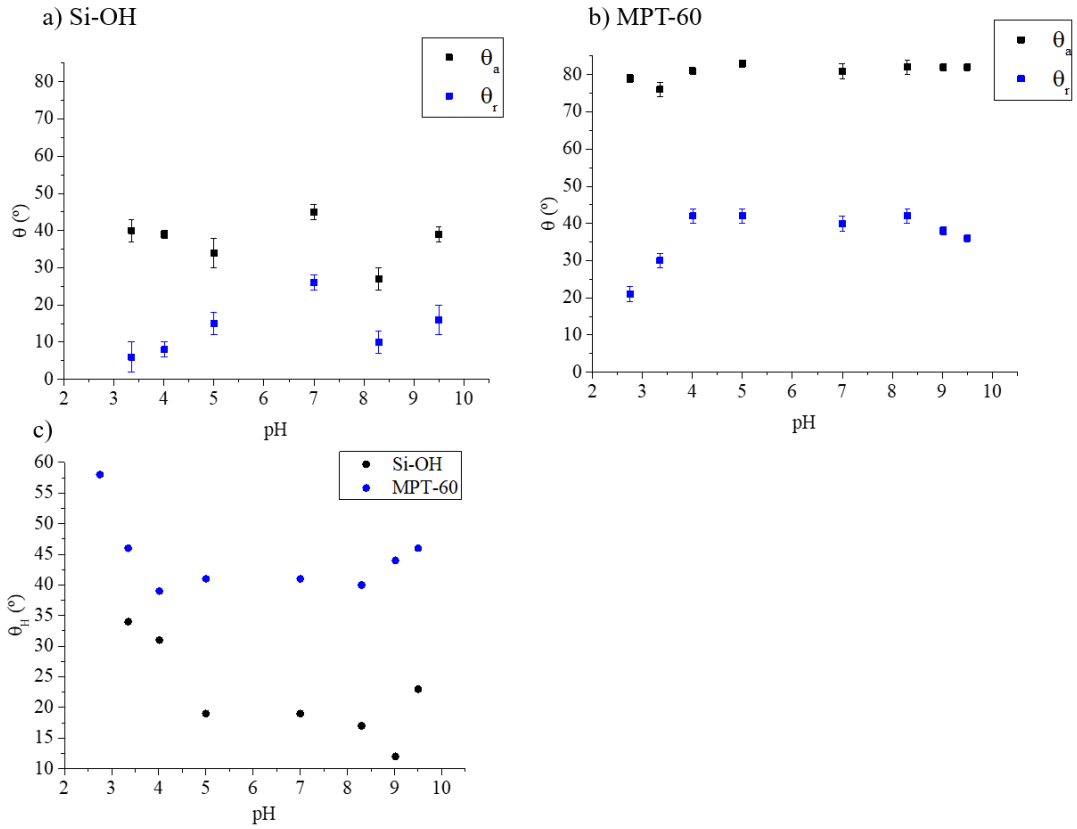


Figure V. 3: Evolution des angles d'avancée θa et des angles de retrait θr des échantillons (a) Si-OH, (b) MPT-60 et (c) et de (c) l'angle d'hystéresis θH des échantillons en fonction du pH.

Comme le montre la Figure V. 3, pour les deux échantillons, les évolutions en fonction du pH de θ_a, θ_r et θ_H présentent globalement les mêmes tendances mais pas les mêmes valeurs. Les résultats de l'échantillon Si-OH présentent une certaine dispersité probablement liée à la contamination de surface.

Premièrement, les angles d'avancée θ_a sont plus ou moins constants pour les deux échantillons quel que soit le pH. L'angle d'avancée de la référence $\theta_{a(Si\text{-}OH)}$ est proche de 35° et est inférieur à $\theta_{a(MPT\text{-}60)}$ proche de 80°. Il est aussi à noter que les angles d'avancée ne sont pas très éloignés des valeurs d'angle de mouillage de la littérature pour des mesures classiques d'angle de mouillage[3].

Deuxièmement, l'angle de retrait θ_r varie en fonction du pH. Pour Si-OH à des pH éloignés de 7 des angles de reculée sont plus petits (de l'ordre de 10º). Pour l'échantillon MPT-60, les angles de retrait diminuent aussi à des pH plus petits que 4 et plus grands que 8. Pour les pH extrêmes de la gamme étudiée, c'est-à-dire lorsque la concentration en ions est plus élevée, la mouillabilité de la solution avec la surface est plus importante.

Troisièmement, l'évolution de l'hystérésis θ_H est globalement proche pour les deux échantillons et avec $\theta_{H(MPT\text{-}60)} > \theta_{H\ (Si\text{-}OH)}$. θ_H étant souvent associée à la rugosité de la surface[4], ces

résultats sont en accord avec une surface MPT-60 plus rugueuse que la surface de Si-OH. De plus, θ_H augmente aux pH extrêmes de la gamme étudiée. Ce résultat peut être dû à plusieurs phénomènes : (i) la dissolution de la silice qui dans le cas du MPT-60 entraine l'enlèvement de la couche greffée (ii) le gonflement et/ou la déformation des échantillons étudiés, plus importants dans le cas de l'échantillon greffé ; (iii) la mise en contact des différentes solutions avec la surface de silice, modifie la densité de silanols de surface.

La diminution de l'angle de mouillage liée à une augmentation de la quantité d'ions dans une solution a déjà été mise en évidence sur des membranes de polyamide dont l'angle de mouillage a été mesuré avec des solutions à différents pH [5]. De plus, d'autres études ont montré que la charge de surface de la silice est modifiée selon les ions que la solution contient [6].

En bilan, ces mesures permettent de mettre en évidence que les interfaces solide-liquide sont modifiées avec le pH de la solution utilisée. Plusieurs hypothèses justifiant ces variations ont été proposées. Des études complémentaires sur les autres couches d'alcoxysilane devrait être effectuées pour avoir plus d'informations. De plus, certaines études pourraient être effectuées avec plusieurs cycles de mesure dynamique[7] afin de voir si les angles sont modifiés après plusieurs cycles. L'effet du cyclage serait donc à tester.

V.1.2 Mesures de potentiel d'écoulement

Les interactions solution - surface peuvent aussi être étudiées via des mesures de potentiel d'écoulement qui permettent de déterminer la valeur du potentiel de surface de la couche.

V.1.2.1 Quelques rappels sur les propriétés acido-basiques et le potentiel des surfaces de silice

Les silanols sont des groupements amphotères, ce qui veut dire qu'ils sont capables de se combiner aux acides comme aux bases.

$$SiOH_2^+ + H_2O \rightarrow SiOH + H_3O^+ \qquad \text{(Eq.V.2)}$$

$$SiOH + H_2O \leftrightarrows SiO^- + H_3O^+ \qquad \text{(Eq.V.3)}$$

Le couple acido-basique ($SiOH_2^+$/ SiOH) possède un pKa = -2, ce qui veut dire que les groupements $SiOH_2^+$ sont toujours dissociés dans l'eau. Pour rappel le pKa correspond à la valeur où les espèces du couple acide-base sont présents en quantités équimolaires.

Plusieurs recherches se sont focalisées sur la valeur du pKa du couple SiOH/SiO^-. En effet cette valeur dépend des différents types de silanols, ainsi que de leur position dans la structure de silice[8,9]. Certaines études le placent entre 6,5 et 9,2[2], selon les ions présents en solution. Pour les silanols libres, le pKa est trouvé autour de 7[10]. De plus, le pKa des silanols liés est supposé moins

acide. Finalement, la valeur retenue généralement est de 7,0 ±0,2 [11,12] pour tous les silanols de surface.

Il est aussi important de définir deux grandeurs :

- Le point de charge nulle (PCN) correspond à un point où la surface n'est pas chargée (uniquement des groupements Si-OH de surface). Dans ce cas-là le potentiel de la surface est nul. Pour la silice le PCN théorique est calculé via l'équation V.4.

$$PCN = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} = \frac{-2+7}{2} = 2.5 \qquad \text{(Eq.V.4)}$$

- Le point isoélectrique est la valeur de pH où la charge globale de surface est nulle. Les espèces chimiques en surfaces peuvent être chargées mais ces charges se compensent. Le point isoélectrique de la silice est autour de 2-3[13].

V.1.2.2 Principe et protocole expérimental

La mesure du potentiel d'écoulement permet de suivre l'évolution du potentiel de surface du matériau analysé en fonction du pH. Cette technique possède un double intérêt puisqu'elle va permettre d'étudier le potentiel de surface de la molécule mais aussi d'avoir des informations sur la stabilité des couches greffées en fonction du pH.

V.1.2.2.1 Principe de mesure

Lorsqu'une surface est au contact d'un électrolyte (solution aqueuse avec des ions), une charge de surface peut se créer. Le potentiel de surface Ψ associé à cette charge de surface diminue lorsque l'éloignement de la surface augmente. Le modèle de la double couche électrochimique peut expliquer ces effets de charge à l'interface solide-liquide [14]. Un schéma simplifié illustre l'évolution du potentiel de surface selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern[15] (Figure V. 4.a) : une couche stationnaire d'ions est adsorbée par la surface chargée (couche de Stern). En augmentant la distance par rapport à la surface, une couche diffuse (couche de Gouy-Chapman) est présente avec un potentiel plus bas. Finalement à une distance infinie le potentiel de surface est nul. Le potentiel ζ mesuré expérimentalement peut généralement être assimilé au potentiel de la surface avec la couche d'ions adsorbée. Si le potentiel ζ est égal à zéro, le pH correspond au point isoélectrique, défini préalablement dans le chapitre I. Lorsque le liquide est en mouvement par rapport à la surface solide, le plan formé par les ions de la double couche est cisaillé [16]. Des séparations de charges génèrent des effets électrocinétiques, comme la création d'un potentiel d'écoulement mesurable (Figure V. 4.b). Ce potentiel d'écoulement peut être relié au potentiel ζ

via les équations de Hermann von Helmholtz et Marjan von Smoluchowski [17], en tenant compte de la pression différentielle appliquée, comme de la conductivité de l'électrolyte.

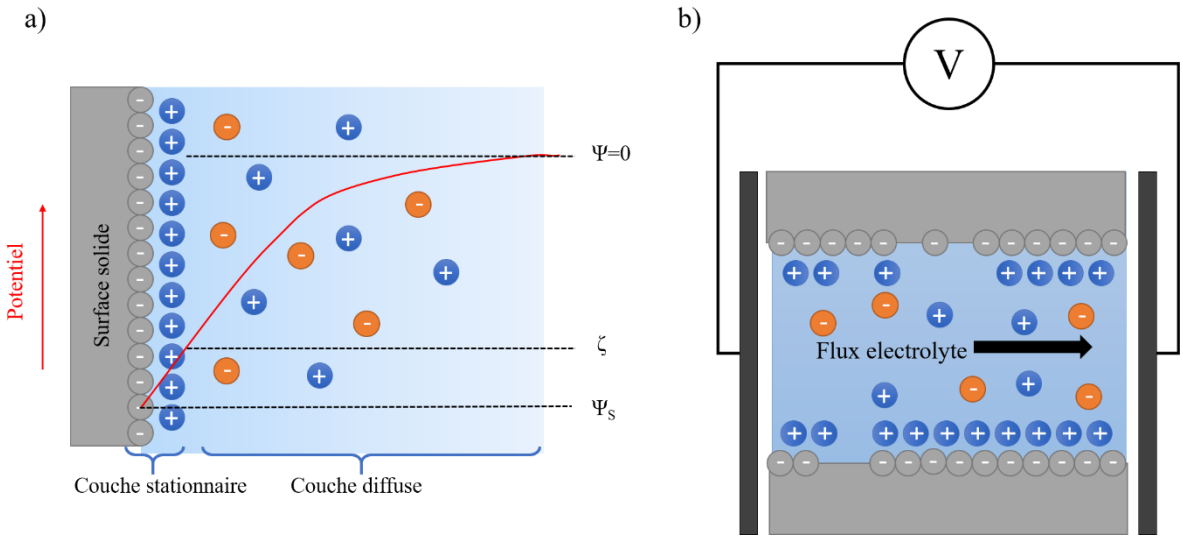


Figure V. 4 : (a) Schéma simplifié du modèle de la double couche électrochimique et (b) mesure du potentiel d'écoulement sur deux surfaces planes.

V.1.2.2.2 Appareillage

L'appareillage utilisé est un analyseur électrocinétique SurPASS™ 3 d'Anton Paar[18] muni d'une cellule « Adjustable Gap Cell » permettant la mesure du potentiel d'écoulement de surfaces solides[19]. Les analyses ont été effectuées à l'Institut Européen de Membranes de Montpellier (IEM) en collaboration avec Sana Gassara. Le protocole de mesure est le suivant.

Deux échantillons correspondant à des surfaces planes de silice greffées de 1,9 cm x 0,9 cm sont placés parallèlement dans la cellule en respectant un espacement de 100 µm. Après 4 cycles de rinçage de l'analyseur avec de l'eau ultrapure, la pression appliquée et le débit d'écoulement sont fixés à 200 mbar et à 120 mL/min. La solution d'électrolyte est alors introduite dans le circuit et le potentiel d'écoulement est mesuré selon un programme défini avec un pas de pH de 0,25 au minimum.

Le logiciel fournit la courbe du potentiel ζ en fonction du pH avec au minimum deux valeurs de potentiel par pas de mesure. Pour une meilleure clarté, les résultats sont présentés avec un point moyen et une barre représentant les incertitudes entre les deux points.

Pour avoir des courbes comparables, il faut veiller à ce que la force ionique entre les différents échantillons soit la même. Pour une solution contenant des ions i de concentration C (mol/L) et de charge z, la force ionique FI (mol/L) s'exprime selon la relation suivante :

$$FI = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \qquad \text{(Eq.V.5)}$$

La force ionique est fixée en début d'expérience pour les solutions utilisées (KCl et $BaCl_2$). Une fois l'électrolyte introduit, les mesures de potentiels d'écoulement se font après chaque ajout successif d'acide ou de base pour modifier le pH. Plusieurs protocoles ont été utilisés durant ce travail :

- Protocole 1 : insertion de la solution dans le système et début de la mesure. Le pH varie avec l'ajout progressif d'acide ou de base. Ce protocole permet de diminuer la quantité d'ions ajoutée à la solution. Cependant il ne permet pas d'avoir une courbe faisant toute la gamme de pH.

- Protocole 2 : ajout simultané de la solution électrolytique et de 120 µL d'une solution acide chlorhydrique avant le début de la mesure. La mesure se fait avec des ajouts progressifs de base. Cette méthode permet d'avoir une courbe comprenant toute la gamme de pH avec un même échantillon.

- Protocole 3 : des points unitaires de potentiel ont été mesurés dans les échantillons AEA-60 et IPT-120. Le premier point mesuré est sans ajout de base. Le deuxième est mesuré après l'ajout de 50 µL de NaOH.

Les échantillons et les solutions utilisés sont détaillés dans le Tableau V. 1. L'électrolyte généralement utilisé pour mesurer des potentiels d'écoulement est le KCl[20,21]. Dans cette étude, plusieurs effets ont été étudiés comme l'influence de l'alcoxysilane greffé, l'influence du protocole utilisé et l'influence de l'électrolyte.

Tableau V. 1 : Echantillons, solutions et protocoles utilisés pour les mesures de potentiel d'écoulement.

Echantillon	Electrolyte	FI (mol/L)	Acide/Base	C (mol/L)	Protocole
Si-OH	KCl	3.10^{-3}	NaOH	0.1	1
			HCl		
MPT-60	KCl		NaOH		
			HCl		
AEA-60	KCl		NaOH		
			HCl		
Si-OH	KCl	3.10^{-3}	NaOH		2
MPT-60	KCl				
Si-OH	$BaCl_2$				
MPT-60	$BaCl_2$				
Si-OH	$CaCl_2$				
MPT-60	$CaCl_2$				
Si-OH	$MgCl_2$				
MPT-60	$MgCl_2$				
AEA-60	KCl				3
	$BaCl_2$				
IPT-60	KCl				
	$BaCl_2$				

V.1.2.3 Effet de la fonctionnalisation de surface

Selon le groupement se trouvant à la surface, l'alcoxysilane utilisé change le potentiel ζ. Le point de charge nulle (PCN), c'est-à-dire la valeur de pH correspondant à un potentiel zêta ζ = 0 mV, change selon l'état de surface. Certains travaux ont mesuré le PCN de différentes couches greffées. Les résultats sont exposés à titre indicatif dans le Tableau V. 2.

Tableau V. 2 : Exemples de points de charge nulle trouvés dans la littérature pour différents matériaux.

Alcoxysilane/Support	**PCN**	**Référence**
$MPTMS/SiO_2$	négatif	[13]
$APTES/SiO_2$	8,0	[13]
MPTMS et AEAPMS/ Membranes de nanofiltration	4,5	[22]

La Figure V. 5 montre les courbes de potentiel d'écoulement obtenues avec les échantillons Si-OH, MPT-60 et AEA-60 en utilisant le protocole 1.

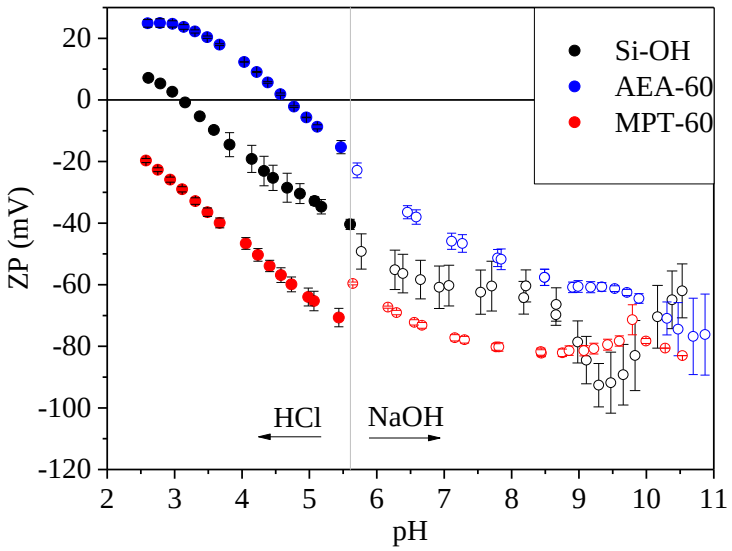


Figure V. 5 : Courbes de potentiel zêta des échantillons Si-OH, MPT-60 et AEA-60 avec des solutions de HCl et NaOH. Effet de la fonctionnalisation de surface.

Comme le montre la Figure V. 5, les valeurs de PCN obtenues sont de 3 et de 5 pour Si-OH et AEA-60 respectivement. Pour l'échantillon MPT-60, le potentiel ζ est toujours négatif. Ces valeurs correspondent aux résultats préalablement trouvés dans la littérature pour les surfaces de SiO_2. Elles mettent aussi en évidence la modification de surface après greffage. La nature de l'alcoxysilane utilisé impacte donc les valeurs de pH où les surfaces sont chargées négativement.

De plus, la ligne grise sur la Figure V. 5 représente le point de départ de la mesure de potentiel d'écoulement. Les deux mesures ont été réalisées sur deux paires d'échantillons. Cela signifie que le greffage par voie CO_2 supercritique est assez reproductible puisque les deux courbes se rejoignent sur la ligne délimitant ces deux mesures.

Il est aussi intéressant de noter que les mesures de potentiel de surface de Si-OH à des pH supérieurs à 8,5 présentent des erreurs relatives plus importantes que pour les échantillons greffés. Ceci pourrait provenir d'une dégradation de la surface. En effet, comme le montre la Figure V. 6[11], la silice est plus soluble à des pH basiques. Sa dissolution pourrait entrainer une augmentation de la rugosité de la surface et/ou la formation d'hydroxyles supplémentaires. Ces hypothèses pourraient permettre aussi d'expliquer les mesures de θ_H déterminées précédemment. Dans ces cas-là, la fonctionnalisation permettrait de protéger au moins partiellement la dégradation de la surface de la silice.

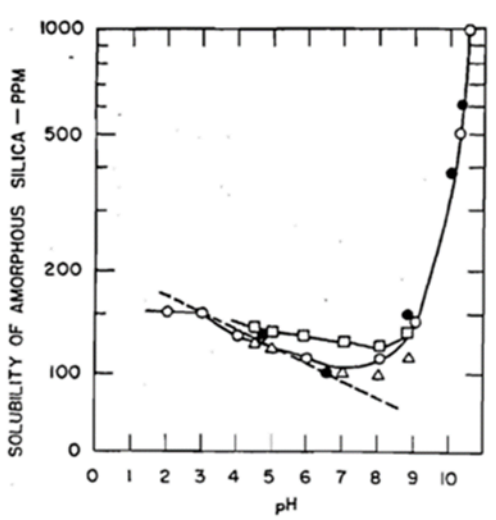


Figure V. 6 : Solubilité de la silice en fonction du pH[11].

V.1.2.4 Impact du protocole

Les mesures précédentes ont été effectuées avec la solution basique de NaOH. Sur la Figure V. 7, les échantillons Si-OH et MPT-60 sont mesurés avec le protocole 1 (mesure directe avec ajout de NaOH) et le protocole 2 (ajout d'acide avant de commencer la mesure pour avoir une mesure complète de la gamme de pH). Les courbes présentent les mêmes évolutions. Cependant, les analyses réalisées avec le protocole 2 semblent conduire à des potentiels de surface plus négatifs. Ceci peut être dû au fait que le volume de NaOH ajouté dans le protocole 2 est plus important et donc la quantité d'ions adsorbées est plus importante.

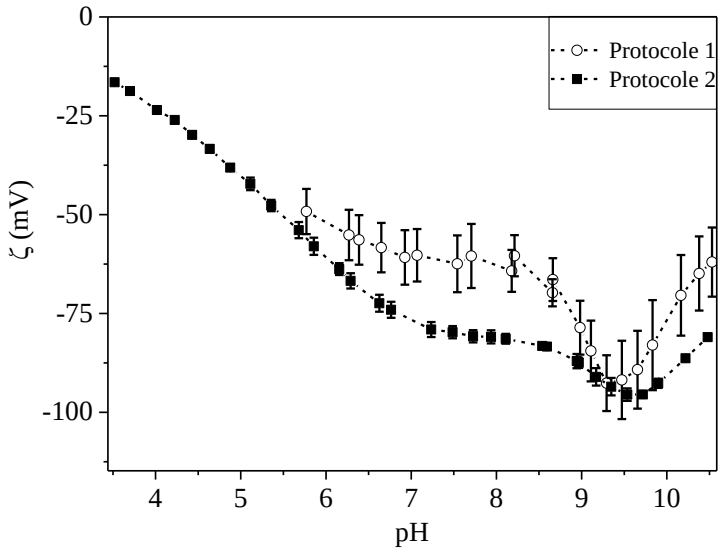


Figure V. 7 : Courbes de potentiel zêta des échantillons Si-OH avec différents protocoles. Effet du protocole utilisé.

V.1.2.5 Effet de l'électrolyte et de la base utilisée

Afin d'étudier l'effet de la nature de l'électrolyte, les mesures ont été réalisées en présence de KCl et de XCl_2 (avec X= Ba, Ca et Mg) sur les échantillons Si-OH et MPT-60, suivant le protocole 2. Des mesures ponctuelles ont été réalisées avec les échantillons AEA-60 et IPT-120 à pH 5,5 et 8,5 (protocole 3). La Figure V. 8 expose les résultats obtenus.

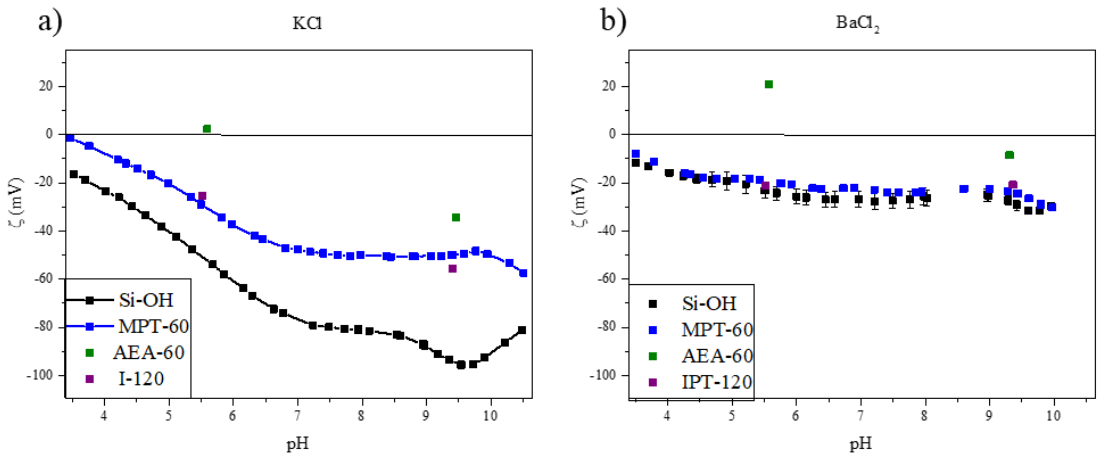


Figure V. 8 : Evolutions des potentiels zêta des échantillons Si-OH, MPT-60 et AEA-60 et IPT-120 en utilisant les protocoles 2 et 3. Effet de l'électrolyte.

Premièrement, ces résultats montrent que les potentiels zêta mesurés avec la solution de $BaCl_2$ sont beaucoup plus élevés que ceux mesurés avec le KCl. Cela indique que la surface de la silice plongée dans une solution contenant des ions Ba^{2+} présente une charge positive plus élevée que celle contenant des ions K^+. Cette augmentation du potentiel pourrait être due à l'adsorption des ions Ba^{2+} à la surface des échantillons. Il semblerait que la nature de la fonctionnalisation impacte aussi ce potentiel. En effet, alors que l'échantillon IPT-120 se comporte comme MPT-60 avec les deux électrolytes, l'échantillon AEA-60 présente des potentiels de surface supérieurs aux autres échantillons. Ce résultat pourrait signifier que les ions K^+ et Ba^{2+} se sorbent plus à la surface de l'AEA-60 et/ou alors à l'effet du groupement. La Figure V. 9 présente les différentes valeurs de pKa pour les différents groupements de surface.[23] Lorsque la valeur de pH < pKa, l'espèce prédominante est sous sa forme acide alors que dans le cas ou pH > pKa, l'espèce prédominante est sous forme basique. Pour les échantillons AEAPTMS, la charge de la surface est majoritairement positive jusqu'à pH=10. Or une augmentation de ζ dans la solution de $BaCl_2$ est visible. Il peut être supposé que, comme il s'agit d'une structure polycondensée, les groupements silanols n'ayant pas condensé adsorbent les ions Ba^{2+}en addition à la charge positive des groupements amine. Lorsque le pH augmente, l'ajout de NaOH va progressivement transformer les groupements $R\text{-}NH_3^+$ en $R\text{-}NH_2$ et faire diminuer les valeurs de ζ.

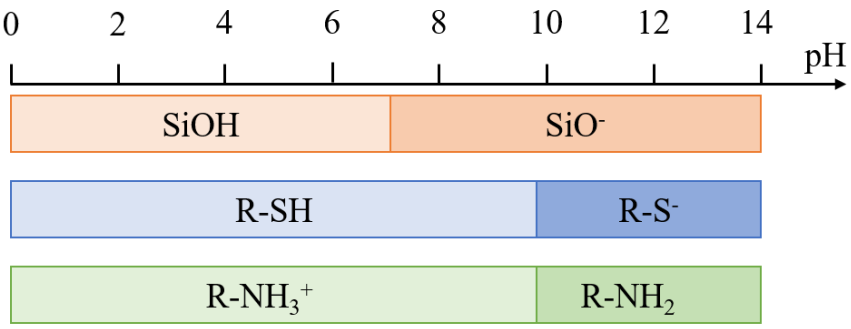


Figure V. 9 : Groupements prédominants en fonction du pH des échantillons analysés par potentiel d'écoulement[23].

Par ailleurs d'autres ions divalents ont aussi été étudiés. Ces ions possèdent une affinité plus ou moins importante vis-à-vis de l'eau. On distingue les ions kosmotropes ou chaotropes qui structurent ou déstructurent le réseau de l'eau. La série de Hofmeister[24] permet de classer anions et cations selon leur pouvoir structurant de l'eau. Ici les solutions de $BaCl_2$, $CaCl_2$ et $MgCl_2$ de concentration $C=1.10^{-3}$ mol/L sont étudiées. Ces cations sont classés de la manière suivante du plus kosmotrope au plus chaotrope $Mg^{2+}>Ca^{2+}>Ba^{2+}$. Les courbes obtenues en ajoutant différentes bases sont présentées sur la Figure V. 10. Les mesures réalisées pour l'échantillon MPT-60 avec NaOH et $CaCl_2$ et pour l'échantillon Si-OH avec KOH et $MgCl_2$ n'ont pas pu être exploitées.

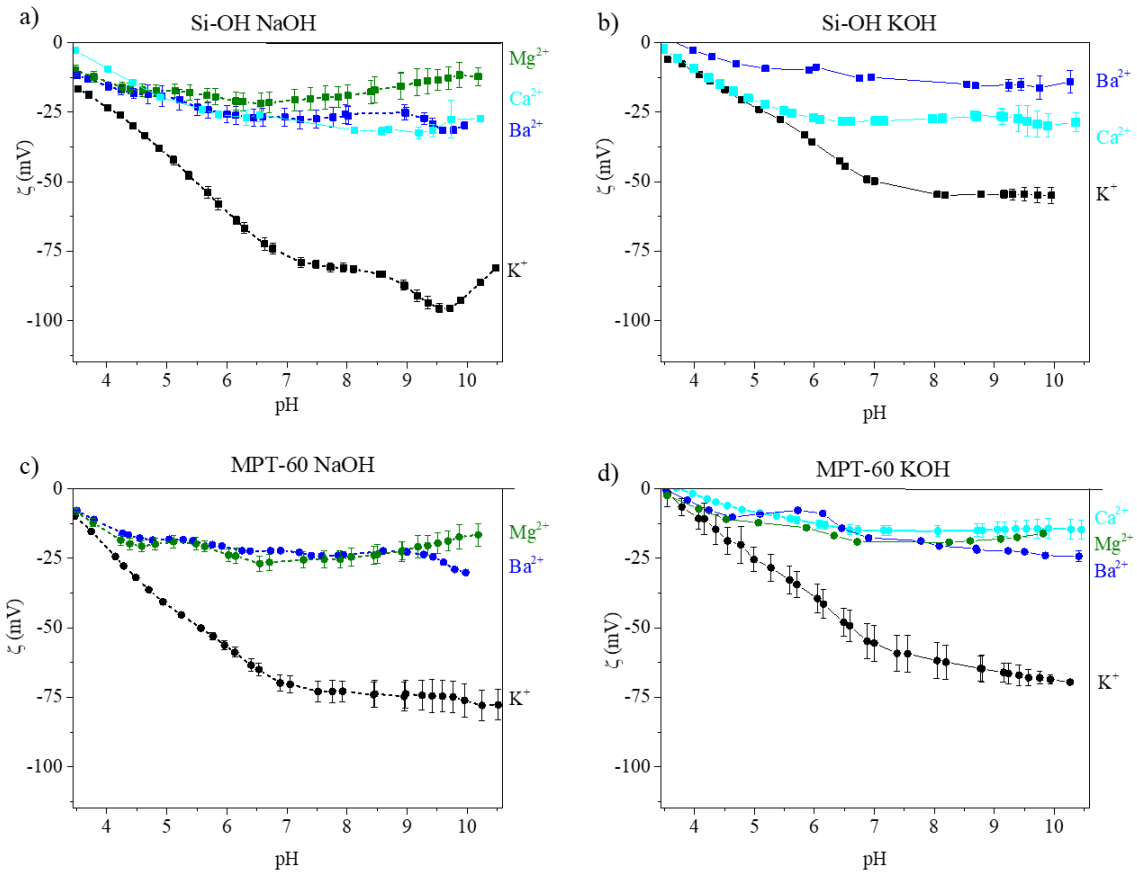


Figure V. 10: Courbes de potentiel zêta des échantillons Si-OH, et MPT-60 avec des solutions de NaOH et de KOH dans différents électrolytes XCl_2 avec X= Ba, Ca, Mg. Effet combiné de l'électrolyte et de la base utilisée.

Tout d'abord, les différentes courbes ont la même allure, et présentent toutes un potentiel négatif. Ensuite, il y a une grande différence de potentiel entre les mesures réalisées avec XCl_2 et KCl et ceci quel que soit l'échantillon. Les variations de potentiel entre les différents électrolytes XCl_2 utilisées sont peu ou pas visibles suivant l'échantillon. : pour les surfaces de silice non greffées (Si-OH), c'est la présence de l'ion Mg^{2+} qui conduit au potentiel le plus élevé pour des pH supérieurs à 6,5 et l'ion Ca^{2+} pour des pH inférieurs à 5. Pour l'échantillon MPT-60, les différences d'effet entre les deux électrolytes sont faibles quelle que soit la base utilisée. Même si l'écrantage dû aux ions bivalents est visible, il n'est pas possible de distinguer clairement l'effet de l'électrolyte. Finalement, les valeurs de potentiel zêta obtenues pour les expériences effectuées avec le KOH sont plus élevées que celles faites avec le NaOH. Il a été démontré que la charge des surfaces globale de silice était liée au rayon hydraté de l'ion[6]. En effet, lorsque le cation présente beaucoup de molécules d'eau dans la sphère d'hydratation, le recouvrement des charges de surface de la silice est moins important. Or, les rayons hydratés calculés des cations Na^+ et K^+ sont respectivement 1,84 Å et 1,25 Å[6]. Il est alors possible de supposer que les ions potassium couvrent mieux la surface et donc que le potentiel d'écoulement mesuré soit plus élevé.

En bilan, les mesures du potentiel d'écoulement permettent d'une part de caractériser le PCN de la couche d'alcoxysilane et d'autre part, de déterminer les potentiels de surface dans différents électrolytes. L'ajout de NaOH déstabilise, comme attendu la silice à des pH basiques. Les résultats suggèrent que les ions bivalents forment une couche à la surface de la silice qu'elle soit fonctionnalisée ou pas, qui entraine l'augmentation du potentiel de surface supérieur à celui obtenu en présence de KCl. L'effet chaotrope ou kosmotrope des ions n'a pas pu clairement être mis en évidence. Par rapport à l'effet de la base, les échantillons mesurés avec KOH présentent des potentiels plus élevés que ceux mesurés avec NaOH, ce qui est probablement dû au meilleur recouvrement par les ions potassium. Il serait intéressant de continuer les mesures sur les couches greffées avec l'IPTES et après leur post-fonctionnalisation en phosphonate.

V.2 Morphologie des couches minces au contact de solutions d'électrolytes

Pour avoir des informations au niveau de la morphologie de la silice et des couches de greffons en solution, des mesures de réflectivité des rayons X *in-situ* ont été effectuées dans différents solutions d'électrolyte. Pour rappel, des couches minces de silice d'épaisseur autour de 7-10 Å sont greffées par les molécules de MPTMS et AEAPTMS. Les couches obtenues avec le MPTMS ont une épaisseur de 10 Å et une densité proche de celle de la molécule de MPTMS. Les couches obtenues avec l'AEAPTMS ont une structure polycondensées et une épaisseur entre 10 et 20 Å. Le temps de greffage influence l'épaisseur de la couche d'AEAPTMS: plus celle-ci augmente et plus l'épaisseur de la couche est importante.

V.2.1 Principe et protocole expérimental

Le principe consiste ici à analyser par réflectivité des rayons X in-situ les échantillons en contact avec des solutions afin d'en obtenir le profil de densité électronique. Dans cette étude, les échantillons Si-OH, MPT-60, AEA-60, AEA-60/10 et AEA-60/5 (/t rappelant le temps de greffage en minutes) ont été étudiés.

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de dimension 0,5 x 1,0 cm² fixés dans une cellule de mesure présentée sur la Figure V. 11. La cellule est ensuite remplie d'une solution d'eau pure ou de $BaCl_2$ à 0,1 M. Les mesures ont été effectuées toutes les 10 minutes jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de modifications des courbes mesurées.

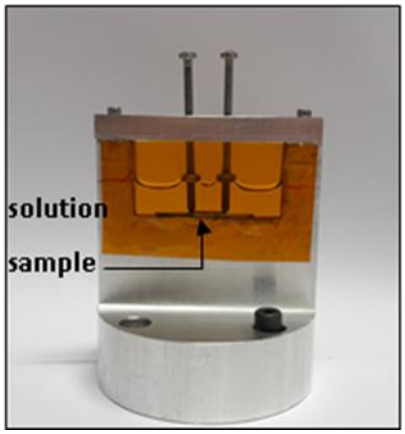


Figure V. 11 : Photographie de la cellule utilisée pour les mesures in-situ par XRR haute énergie (BM32, ESRF).

Les courbes de réflectivité ont été simulées en Iq^4 avec le logiciel Firefx_4[25] en utilisant un modèle de 1 couche ou de 10 couches. Ce logiciel est le même utilisé pour modéliser les courbes de réflectivité des rayons X sur les surfaces planes de silice.

V.2.2 Surface de silice (Si-OH)

La Figure V. 12 présente les courbes expérimentales et simulées obtenues par réflectivité de rayons X ainsi que les profils de densité électronique obtenus à partir des simulations. Contrairement aux résultats obtenus dans le chapitre III, les courbes de réflectivité sont ici présentés en Iq^4 pour mieux observer les faibles variations entre les courbes.

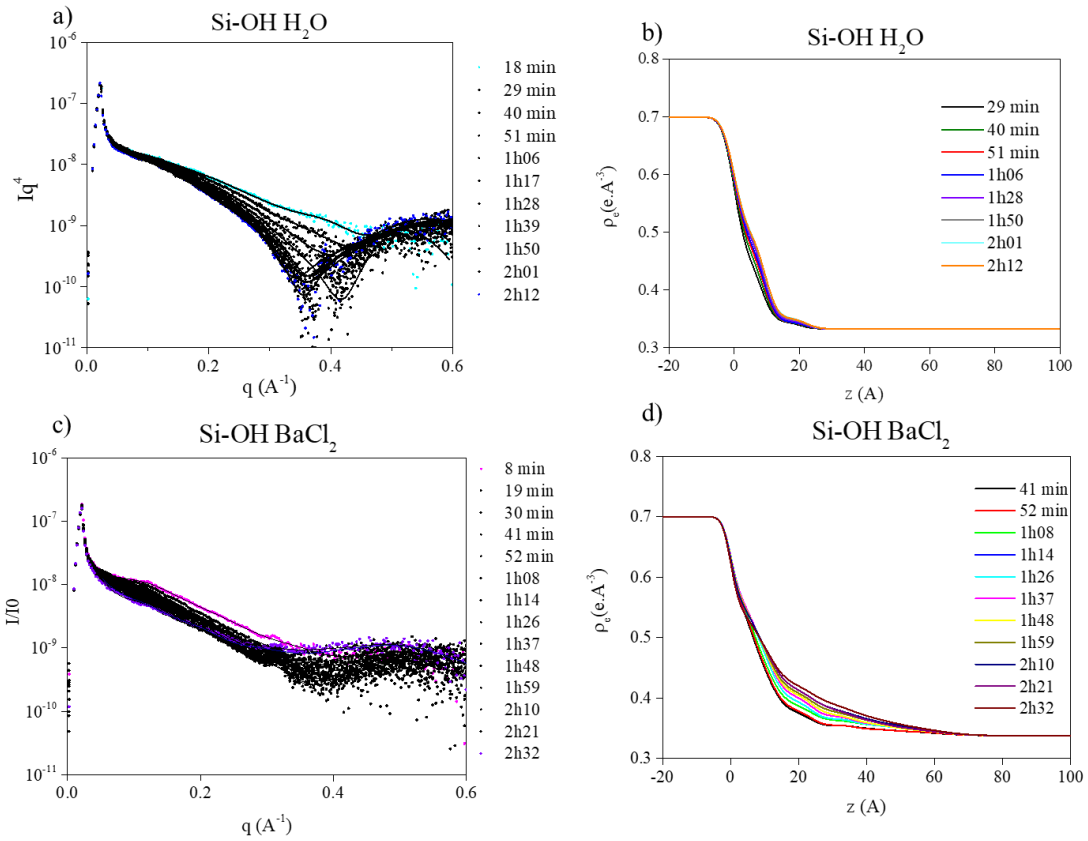


Figure V. 12: Evolutions des courbes de réflectivité expérimentales et simulées et profils de densité électronique associés des échantillons Si-OH dans (a) et (b) de l'eau et (c) et (d) du $BaCl_2$.

Ces résultats montrent que la surface des échantillons Si-OH présente de faibles augmentations de densité et d'épaisseur dans l'eau. Par contre pour Si-OH dans la solution de $BaCl_2$, l'augmentation de densité est plus importante et surtout au niveau de la surface de l'échantillon ($z \approx 20$ Å). Il pourrait d'agir de la couche interfaciale, conceptualisé par le modèle de la double couche selon le modèle Gouy-Chapman-Stern et dont l'épaisseur peut varier de 3 à 58 Å[15]. Pour avoir plus d'informations, les aires sous les courbes de densité ont été déterminées entre l'interface Si/Silice et l'abscisse à partir de laquelle la densité est égale à celle de la solution. Cette grandeur correspond à la densité surfacique d'électrons. Les résultats sont présentés sur Figure V. 13.

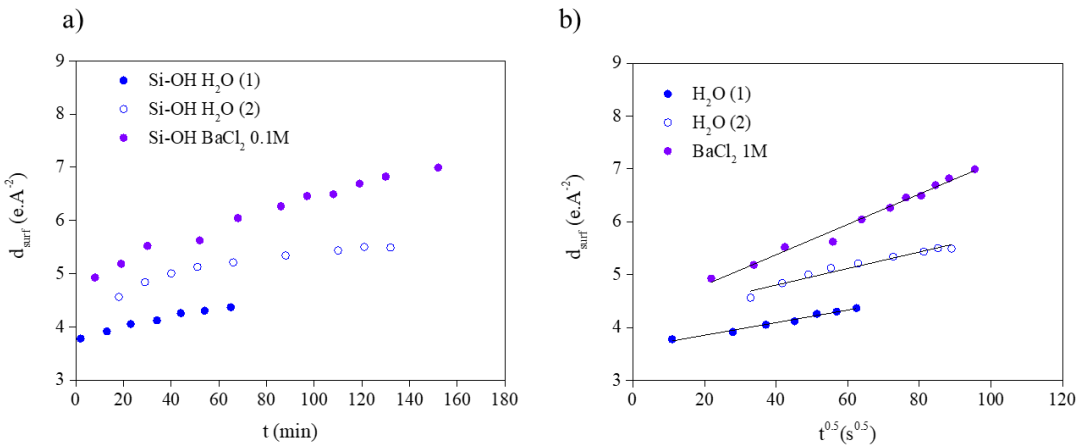


Figure V. 13 : Evolution des densités surfaciques d'électrons en fonction du temps et en fonction de la racine carré du temps pour l'échantillon Si-OH dans l'eau et dans une solution de $BaCl_2$ 0,1 M.

Ces résultats montrent une augmentation de la densité surfacique d'électrons au cours du temps qui pourrait traduire une diffusion de la solution au sein de l'oxyde selon un processus diffusif comme le montre l'évolution linéaire de l'aire en fonction de la racine carrée du temps. La pente calculée pour la solution de $BaCl_2$ (0,029 $e.A^{-2}.s^{0.5}$) est supérieure à celle de l'eau (0.012 et 0.016 $e.A^{-2}.s^{0.5}$) montrant que la solution de $BaCl_2$ aurait une plus forte affinité avec la silice que l'eau. Ceci est en accord avec les mesures de potentiel ζ qui montreraient l'adsorption d'ions baryum. Pour l'eau, l'évolution est aussi linéaire jusqu'à 80 min, puis il est possible d'apercevoir un palier.

Il est aussi possible de déterminer la densité d'ions et de molécule H_2O dans la couche de silice. En tenant compte des densités surfaciques d'électrons obtenues au plateau et celle à l'instant initial (Figure V. 13) il y aurait diffusion de 8 à 18 H_2O/nm^2. De plus, en faisant la différence entre la densité surfacique obtenue à 160 min pour Si-OH $BaCl_2$ 0,1M et celle obtenue au plateau pour Si-OH dans l'eau, et en supposant que cette différence de densité électronique ne correspond qu'aux ions Ba^{2+}, la densité surfacique de Ba^{2+} serait de l'ordre de 3 Ba^{2+}/nm^2. Ces valeurs sont plus élevées que celles mesurées dans la littérature[26].

Trois hypothèses peuvent expliquer ces résultats : (i) le gonflement de la couche se fait avec tout l'électrolyte, ce qui expliquerait la densité électronique surfacique élevée et/ou (ii) les ions Ba^{2+} sont adsorbés à la surface formant une couche diffuse (couche interfaciale) visible sur les profils de densité électronique et/ou (iii) la couche de silice se dissout en contact avec l'électrolyte $BaCl_2$. En effet des études ont montré qu'une solution de $BaCl_2$ 0,1M catalysait la dissolution de la silice comparé à l'eau[27].

V.2.3 Couche de silice fonctionnalisée avec du MPTMS (MPT-60)

La Figure V. 14 montre les courbes de réflectivité expérimentales et simulées obtenues par réflectivité de rayons X ainsi que les profils de densité électronique issus de la simulation des courbes.

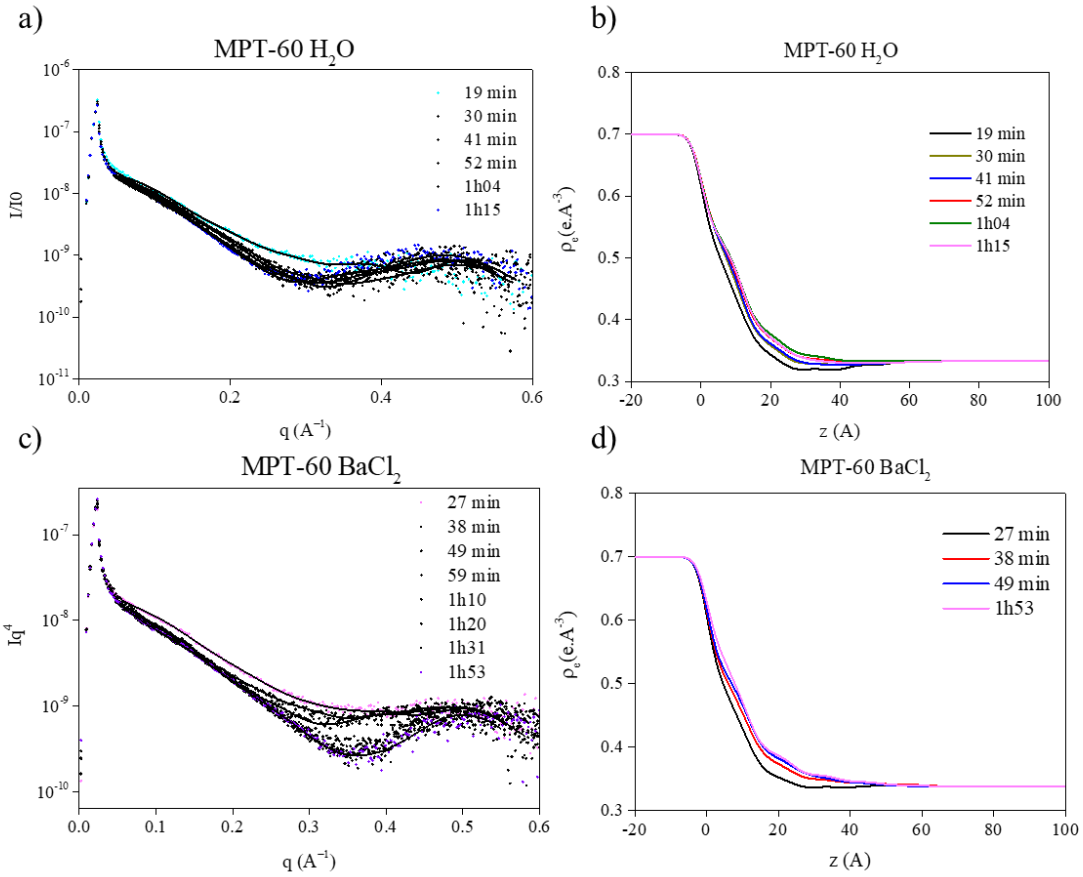


Figure V. 14: Courbes de réflectivité des rayons X expérimentales et simulées et profils de densité électronique associés des échantillons MPT-60 avec (a) et (b) de l'eau et (c) et (d) du $BaCl_2$.

Les profils de densité électronique de l'échantillon dans l'eau et dans la solution de $BaCl_2$ 0,1 M sont proches. Des augmentations de densité de la couche et à sa surface sont observable au cours du temps. De la même manière que précédemment, la densité surfacique d'électrons est évaluée.

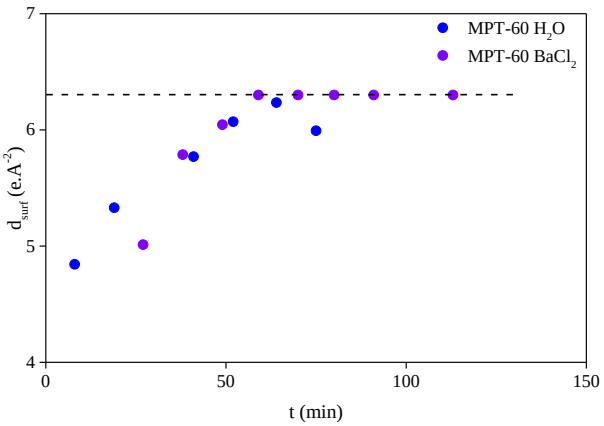


Figure V. 15 Evolutions des densités surfaciques d'électrons pour l'échantillon MPT-60 dans l'eau et dans la solution de $BaCl_2$ 0,1 M en fonction du temps.

Les courbes Figure V. 15 montrent une augmentation de la densité surfacique d'électrons avec l'atteinte d'un plateau vers 60 min et ceci quelle que soit la solution mettant en évidence une saturation. De la même manière que précédemment la densité de molécules d'eau est évaluée et correspond environ à 10 H_2O/nm^2. Ce résultat est du même ordre de grandeur que pour la couche de silice. Pour la solution de $BaCl_2$ en supposant que ce soit uniquement les ions Ba^{2+} qui pénètrent dans la couche, la densité surfacique est de 0,3 Ba^{2+}/nm^2. La présence d'une monocouche dense et autoalignée, empêcherait les gros ions de pénétrer en son sein et limiterait leur adsorption à la surface. Ceci est confirmé par les profils de densité électronique montrant une augmentation de densité à l'interface ce qui pourrait correspondre à la couche interfaciale liée à l'adsorption d'ions baryum. Ces résultats sont en accord avec les mesures de potentiel d'écoulement montrant l'augmentation de potentiel de surface avec les ions baryum, caractéristique de leur adsorption.

V.2.4 Couche de silice fonctionnalisée avec du AEAPTMS (AEA-60/5, AEA-60/10 et AEA-60)

Les courbes de réflectivité et les profils de densité électronique des différents échantillons sont présentés sur la Figure V. 16.

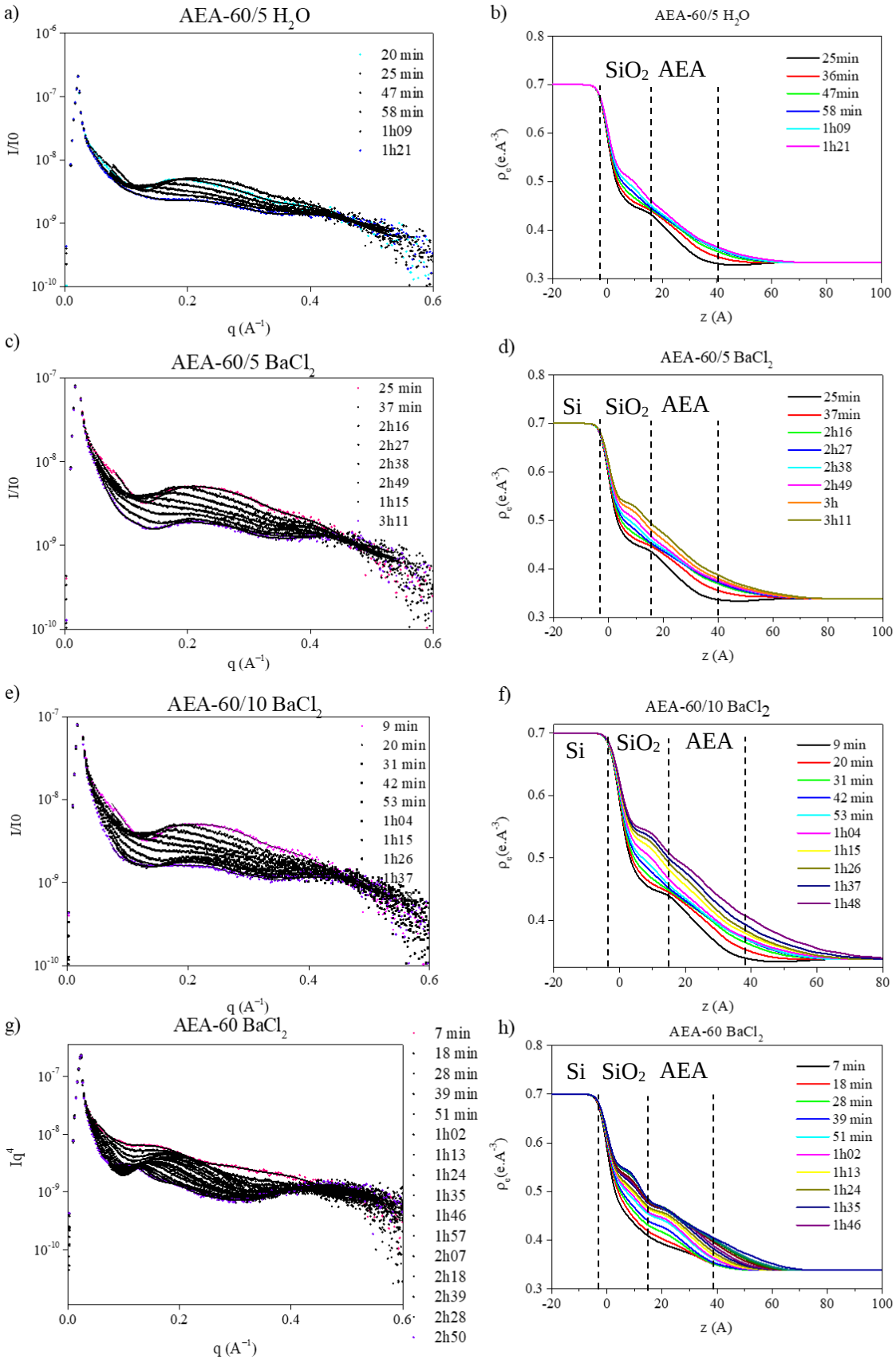


Figure V. 16 : Courbes de réflectivité et profils de densité électroniques des échantillons AEA-60/5 dans l'eau et AEA-60/5, AEA-60/10 et AEA-60 dans $BaCl_2$. Les tirets indiquent

l'emplacement approximatif de l'interface entre les différentes couches de silicium, silice et de la couche greffée.

A première vue, tous les échantillons présentent une augmentation de la densité de la couche greffée ainsi que de la densité à l'interface solide-liquide. L'échantillon dans l'eau présente une augmentation uniforme de la densité de la couche greffée et de l'interface. Cette augmentation est plus importante avec la solution de $BaCl_2$. Les échantillons AEA-60/5 et AEA-60/10 en contact avec la solution de $BaCl_2$ présentent deux régimes : une phase d'augmentation de la densité majoritairement à l'interface de la couche, puis une augmentation de la densité totale de toute la couche. Pour l'échantillon AEA-60, un gonflement de toute la couche est observé dans un premier temps puis une augmentation de la densité de l'interface.

Les évolutions des densités surfaciques d'électrons présentées sur la Figure V. 17 illustrent ces comportements.

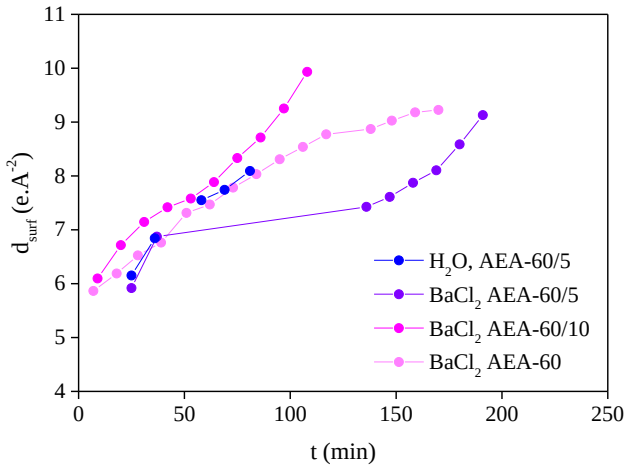


Figure V. 17 : Evolution des densités surfaciques d'électrons pour les échantillons AEA-60, AEA-60/10 et AEA-60/5 dans l'eau et dans la solution de $BaCl_2$ 0,1 M en fonction du temps.

Plusieurs types de phénomènes sont observables. Tout d'abord les deux phases d'évolution de la densité surfacique d'électrons décrites précédemment pour les échantillons AEA-60/5 et AEA-60/10 sont observables :

(i) Une augmentation de la densité jusqu'à l'atteinte d'un plateau dont la durée diminue avec la durée de greffage. Ce phénomène pourrait être dû à la saturation des sites de sorption et serait limité par la densité de greffons dans la couche.

(ii) Une deuxième augmentation de la densité surfacique correspondant soit à la diffusion de la solution dans la totalité de la couche et à la surface de la couche et/ou à une avancée de l'interface Si/silice dû à la dissolution de la silice.

Pour l'échantillon AEA-60 dans l'eau ou dans une solution de $BaCl_2$, une seule phase est observable. Des durées plus longues de l'expérience pourraient permettre de mettre en évidence un éventuel plateau qui pourrait correspondre à la diffusion de l'électrolyte dans la couche puis à la sorption à la surface attribué à la formation d'une couche diffuse. Il est aussi intéressant de noter que les molécules d'AEAPTMS dans la couche sont polycondensés et que c'est cette propriété qui semble rendre la couche moins rigide et moins dense augmentant sa capacité à permettre la diffusion de la solution en son sein, contrairement au cas des couches greffées par le MPTMS.

V.2.5 Bilan sur les surfaces planes à l'issue des analyses morphologiques

En bilan, le suivi *in-situ* du comportement des couches en solution a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes. Lorsque la couche SiO_2 n'est pas greffée, l'eau diffuse en son sein et lorsqu'elle est mise en contact avec une solution de $BaCl_2$, les ions diffusent et sont aussi adsorbés à la surface. La formation d'une couche adsorbée en surface a été montrée et plusieurs hypothèses ont été émises. Pour les couches greffées avec le MPTMS, la taille et la densité de la couche semble limiter la diffusion de l'eau et limiter la pénétration des ions baryum. Lorsque les couches sont greffées avec l'AEAPTMS, suivant la durée du procédé de greffage deux régimes sont observables : un gonflement de la couche plus rapide lorsque la densité et à l'accessibilité des greffons est plus importante et puis une augmentation de la densité de toute la couche. La présence d'une couche diffuse est aussi visible lorsque le $BaCl_2$ est inséré. Ces résultats sont en accord avec les mesures de potentiel d'écoulement avec le $BaCl_2$ où une barrière d'ions Ba^{2+} semble se former. Dans tous les cas, le greffage ne semble pas accélérer la vitesse de dissolution de la couche d'oxyde de silicium. Des études complémentaires avec d'autres électrolytes et à des pH différents sont à effectuer pour mieux comprendre l'effet du greffage dans l'évolution en solution des différentes couches.

Les interactions des différentes surfaces greffées vis-à-vis de différentes solutions acides et basiques, mais aussi avec des ions différents, ont été étudiées. Les angles de mouillage en mode dynamique permettent de montrer une affinité plus importante de la surface de la silice avec des solutions contenant des ions. C'est donc tout naturellement que l'intérêt a été porté aux mesures de potentiel d'écoulement avec différentes solutions électrolytiques. Les résultats permettent d'une part de déterminer les points de charge nulle des différentes couches greffées mais aussi de suggérer que les solutions contenant des ions bivalents s'adsorbaient à la surface de tous les échantillons et que la base utilisée influence le potentiel de surface selon la taille de la sphère d'hydratation du contre-ion utilisé.

Des mesures de l'évolution des couches en solution par réflectivité de rayons X *in-situ* ont mis en évidence une diffusion de la solution au sein des couche. Il a aussi été montré que le greffage

d'une monocouche polycondensée entraine une diffusion plus rapide des différentes solutions en son sein. Maintenant, l'effet du pH sur l'évolution des couches obtenues sur surface planes et sur silice mésoporeuse sont évalués.

V.3 Evolution de la silice fonctionnalisée par des phosphonates en solution – effet du pH

Dans cette partie, les évolutions en solution de la silice sous forme de surface plane et de poudre mésoporeuse (SBA-15) fonctionnalisées avec des phosphonates ont été caractérisées respectivement par réflectivité des rayons X *ex-situ* et par diffusion des rayons X aux petits angles *in-situ.* L'effet du pH a été évaluée en utilisant différentes solutions.

V.3.1 Evolution de la silice sous forme de surface plane fonctionnalisée

Cette étude permet de suivre l'évolution des couches minces fonctionnalisées par des phosphonates en fonction du pH.

V.3.1.1 Matériel et méthodes

Les substrats de silicium ont été activés et fonctionnalisés selon les protocoles définis dans le chapitre III. Pour rappel, les surfaces de silice sont d'abord fonctionnalisées en CO_2 supercritique par un alcoxysilane avec un groupement iodo en surface. Puis la réaction d'Arbuzov-Michaelis avec un phosphite est réalisée pour obtenir un groupement phosphonate.

Les substrats fonctionnalisés ont ensuite été immergés durant 30 min dans 4 ml de solutions à différents pH préparées avec différents acides et bases (Tableau V. 3). En tenant compte de la surface des substrats S et du volume V de solution, un rapport S/V a été force à 1,5 cm^{-1}.

Tableau V. 3 : Références et pH des solutions aqueuses utilisées lors de la dissolution par réflectivité des rayons X.

Acide ou base utilisé	Reference	pH
	H_2O	
HCl	HCl 2.4	2.4
HNO_3	HNO_3 2.4	2.4
KOH	H_2O	7.5
NaOH	H_2O	7.5
KOH	KOH 9.6	9.6
NaOH	NaOH 9.6	9.6

V.3.1.2 Résultats

Les courbes de réflectivité expérimentales et simulées ainsi que les profils de densité électronique associés sont présentés sur la Figure V. 18.

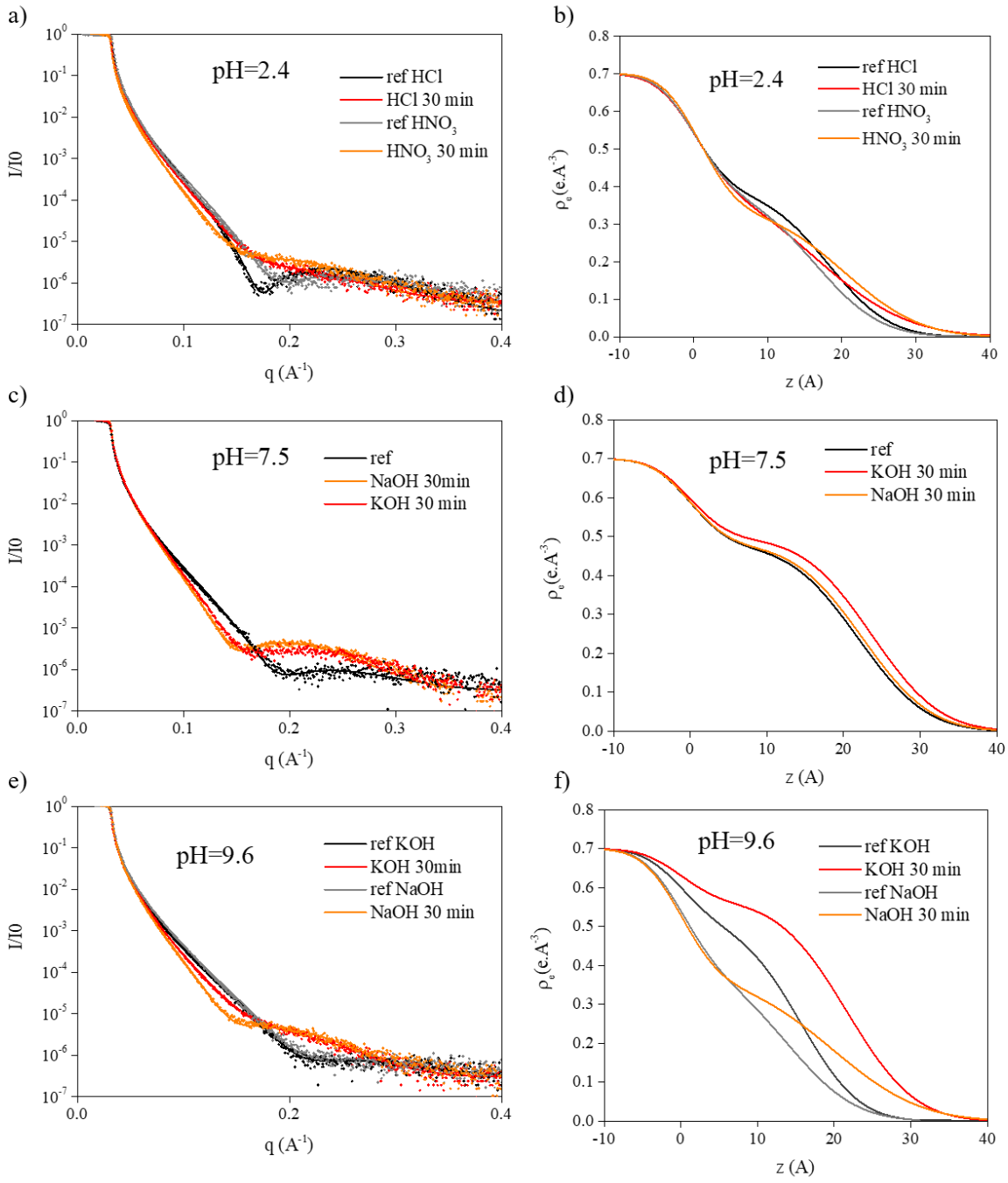


Figure V. 18 : Courbes de réflectivité et profils de densité électronique des couches minces fonctionnalisées avec des phosphonates à (a) (b) pH=2,4,(c) (d) pH =7,5 et (e) (f) pH=9,6.

Les courbes de réflectivité mesurées après 30 minutes de mise en solution, présentent toujours une frange caractéristique d'une couche greffée. Les profils de densité électronique montrent aussi la présence d'une couche greffée dans les échantillons de référence après 30 minutes d'immersion dans les solutions. La couche de phosphonate est encore présente après l'immersion dans la

solution. Cependant son gonflement semble dépendre du pH et/ou de la base utilisée. Pour des pH acides et proches de la neutralité, la couche présente un léger gonflement. Pour un pH plus basique (pH=9.6) la couche gonfle probablement par sorption des cations. En effet, pour les groupements phosphonates le pKa_1 est autour de 3 et le pKa_2 autour de 8[23]. La Figure V. 19 recense les espèces prédominantes en fonction du pH.

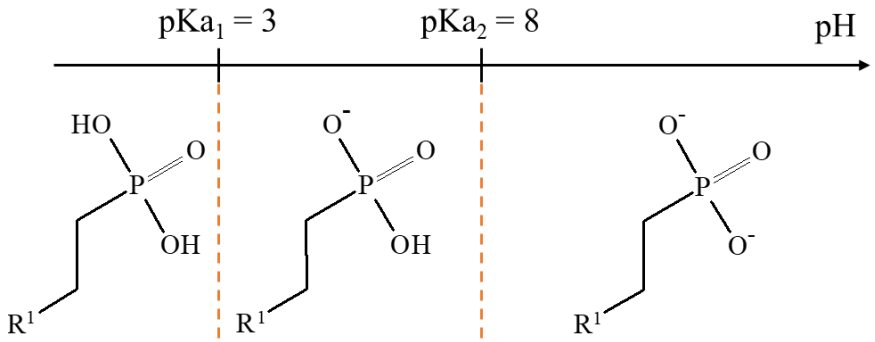


Figure V. 19 : Espèces prédominantes en fonction du pH des groupements phosphonate[23].

Le gonflement paraît alors plus important à pH 9.6 puisque la plupart des groupements phosphonates sont totalement déprotonés. Cela conduirait à une charge de surface plus importante qui permettrait d'adsorber une plus grande quantité d'ions. Précisons que même si cette étude reste qualitative, elle permet de confirmer les gonflements déjà observés dans les expériences précédentes sur les surfaces planes de silice (paragraphe 2) ainsi que la stabilité de la couche à différents pH.

V.3.2 Comportement des poudres de SBA-15 en fonction du pH

V.3.2.1 Principe et protocole expérimental

Les échantillons SBA-15-POH ont été préparés selon le protocole préalablement décrit dans le chapitre IV. Pour rappel, les groupements phosphonates se trouvent principalement dans les micropores de la silice SBA-15 et la taille de pore est peut-être plus élevée que la référence à cause de l'étape d'hydrolyse conduisant aux groupements phosphonates. La référence SBA-15 est aussi mesurée afin de déterminer l'influence de la fonctionnalisation de surface sur la cinétique de dissolution. Les solutions utilisées pour les mesures des cinétiques de dissolution sont indiquées dans le Tableau V. 4.

Tableau V. 4 : Solutions aqueuses et valeurs de pH utilisés lors des mesures des cinétiques de dissolution par diffusion de rayons X aux petits angles.

acide ou base utilisé	réference	pH
-	H_2O	5
HCl	HCl pH 2	2
	HCl pH 4	2
HNO_3	HNO_3 pH 2	2
	HNO_3 pH 4	4
KOH	KOH pH 8	8
	KOH pH 10	4
NaOH	NaOH pH 8	8

Le protocole des mesures de cinétique de dissolution est le suivant : une masse constante de poudre de silice SBA-15 a été introduite dans des capillaires. Puis la solution est versée dans le capillaire avec un rapport S/V constant. Le rapport S/V correspond à la surface spécifique de l'échantillon S (obtenue par des mesures d'adsorption-désorption d'azote) divisée par le volume de solution. Le rapport S/V choisi est de 848000 cm^{-1}. Ce rapport S/V élevé permet d'atteindre rapidement la saturation de la solution en silicium et de limiter la dissolution des grains de silice. Une fois la solution introduite dans le capillaire, celui-ci est scellé et placé dans un four à 50ºC conçu pour permettre des mesures à température constante, par diffusion de rayons X aux petits angles. Les mesures sont effectuées 4 h après l'introduction de la solution. Pendant 60 h environ et à des intervalles de temps de 3 h, des diagrammes de diffusion ont été mesurés pour chaque échantillon. L'évolution des courbes SAXS en fonction du temps a été ainsi obtenue pour les échantillons SBA-15 et SBA POH. Les courbes expérimentales pour les deux échantillons sont présentées en annexe V. p.243. En suivant, l'évolution de l'intensité des pics de Bragg B2 et B3, respectivement I2 et I3 il est possible via le modèle développé par Julien Cambedouzou[28] de suivre l'évolution des mésopores aux cours du temps comme cela a déjà été réalisé dans une étude précédente[29].

V.3.2.2 Descriptif du programme de modélisation des courbes SAXS[28]

Afin de caractériser les processus de dissolution mis en jeu dans ces expériences, des diagrammes de diffusion SAXS ont été modélisés en utilisant le modèle de Cambedouzou et al [28]. Grace à ce modèle, il est possible de connaitre l'allure théorique des courbes de diffusion en fonction des paramètres structuraux (taille de pore, distance entre les plans de pores, densité des murs du matériau, présence d'une couronne autour des pores, etc.). Le principe de ce programme est de calculer de manière numérique la transformée de Fourier d'un matériau présentant des objets en son sein. Dans le cas des SBA-15, la silice mésoporeuse est représentée comme une silice dont la densité est égale à celle de la silice amorphe microporeuse et percée d'un réseau

hexagonal 2D composé de cylindres représentant les mésopores. La microporosité des murs est faible et il a été montré en annexe IV.3 que les faibles variations de densité de silice n'ont pas d'influence sur l'interprétation des résultats. Pour simplifier les calculs, les pores sont considérés comme des cylindres de longueur infinie et les rayons de pores sont considérés comme une distribution gaussienne autour d'un rayon de pores moyen rp. De plus dans ce modèle, il possible de prendre en compte une couche de densité différente autour du pore d'épaisseur hlw. Un schéma descriptif de la structure considérée par le programme est montré sur la Figure V. 20.

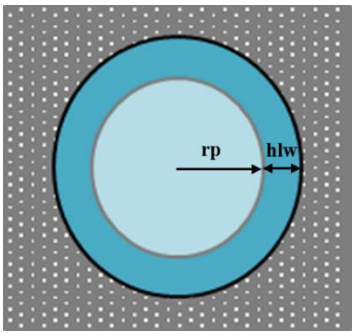


Figure V. 20 : Schéma descriptif des paramètres utilisés dans le modèle SAXS de Cambedouzou et al[28].

Une fois les paramètres rp et hlw fixés, des courbes simulées sont obtenues. Les intensités des pics de Bragg B2 et B3, I2 et I3, ainsi que le rapport I2/I3 sont alors extraits de ces courbes, simulée et comparés aux valeurs expérimentales. Comme le modèle utilisé prend en compte certaines hypothèses telles que des pores cylindriques infinis, I2 et I3 expérimentaux et modélisés peuvent être différents. Le modèle est considéré comme valide lorsque I2 et I3 expérimentaux et simulés suivent la même tendance et que les rapports I2/I3 expérimental et simulé ont la même valeur.

V.3.2.3 Calcul des coefficients de diffusion

Après la modélisation, l'extraction de I2, I3 et I2/I3 et leur comparaison avec les résultats expérimentaux les évolutions I2/I3 sont présentées sur la Figure V. 21.

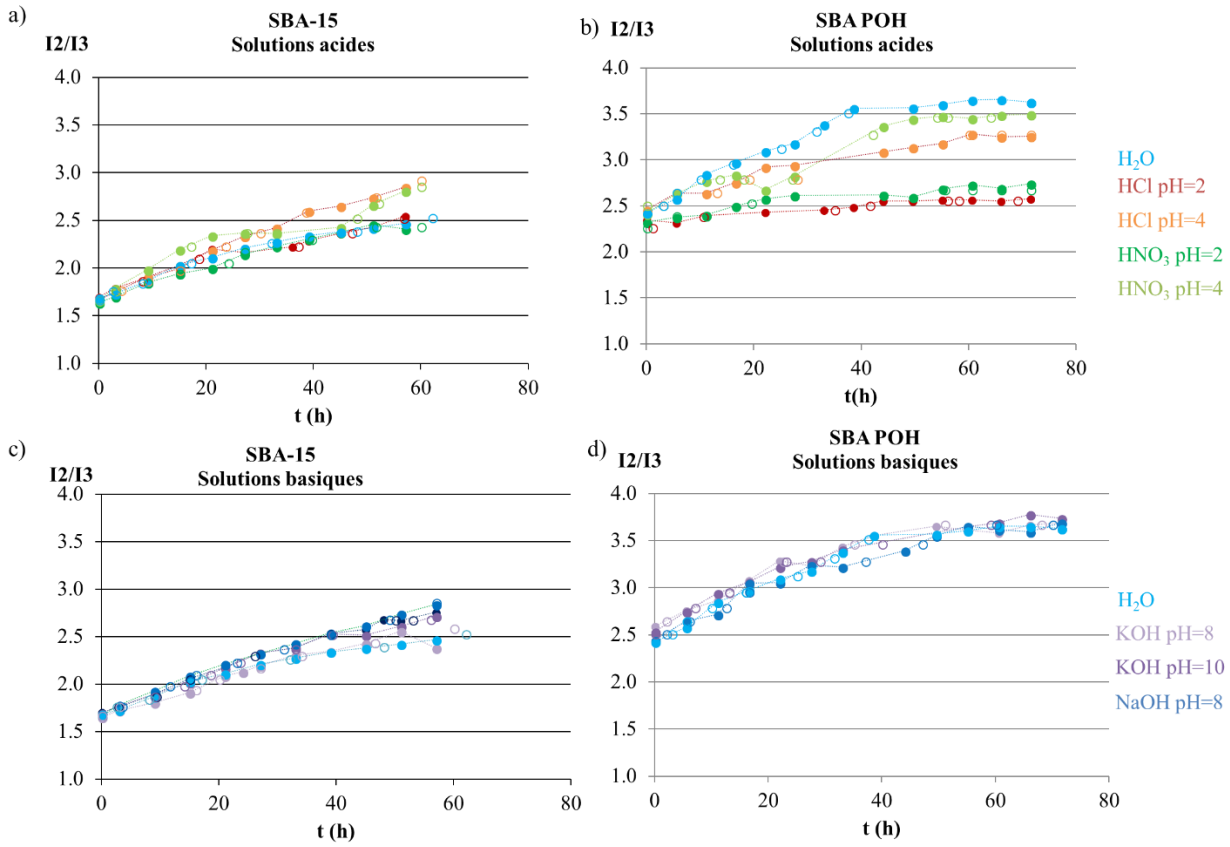


Figure V. 21 : Evolutions des rapport I2/I3 expérimentaux ● et modélisés ○ pour les mesures de cinétique de dissolution des (a) et (b) SBA-15 et (c) et (d) SBA POH en fonction du temps.

A partir de ces résultats, les évolutions du rayon poreux rp et de l'épaisseur de la couche hydratée hlw ont pu être obtenus en fonction du temps et sont présentés sur la Figure V. 22.

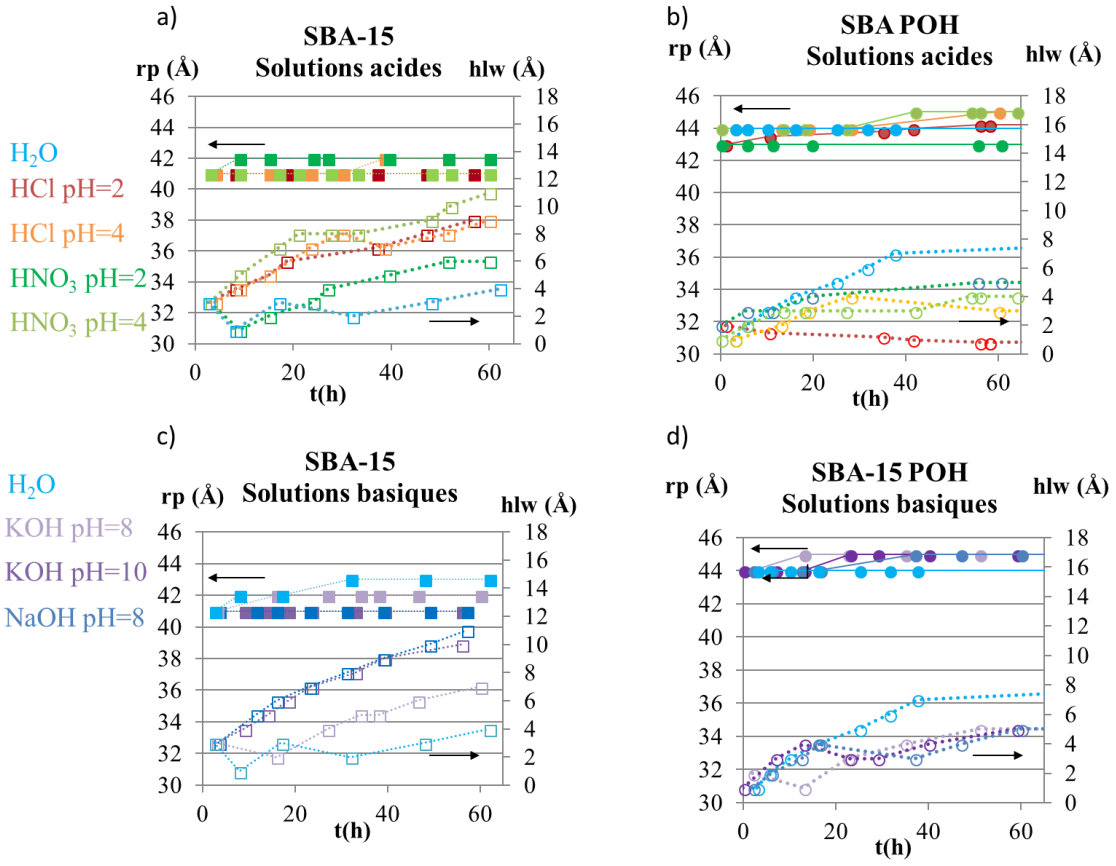


Figure V. 22 : Evolutions du rayon de pores rp et de l'épaisseur de la couche hydratée (hlw) en fonction du temps pour les échantillons (a) (c) SBA-15 et (b) (d) SBA POH en solutions acides et basiques.

Les résultats montrent que la variation du rayon de pore après l'expérience est d'environ 2 à 3 Å ce qui dans le cas du SBA-15 POH est inférieure à l'épaisseur de la couche de phosphonate greffée. De plus, pour la plupart des échantillons, l'épaisseur de la couche hydratée augmente avec le temps d'analyse. Comme observé dans le cas des poudres de SBA-15 en solution aqueuse[29], la présence de solution dans les pores génère une zone hydratée par diffusion de la solution au sein des murs microporeux. La densité de cette zone est différente de celle de la solution et des murs de silice. Cette augmentation est plutôt linéaire en racine carré du temps (Figure V. 23) ce qui montrerait que ces évolutions correspondent à un processus de diffusion de la solution dans les murs de la silice SBA-15.

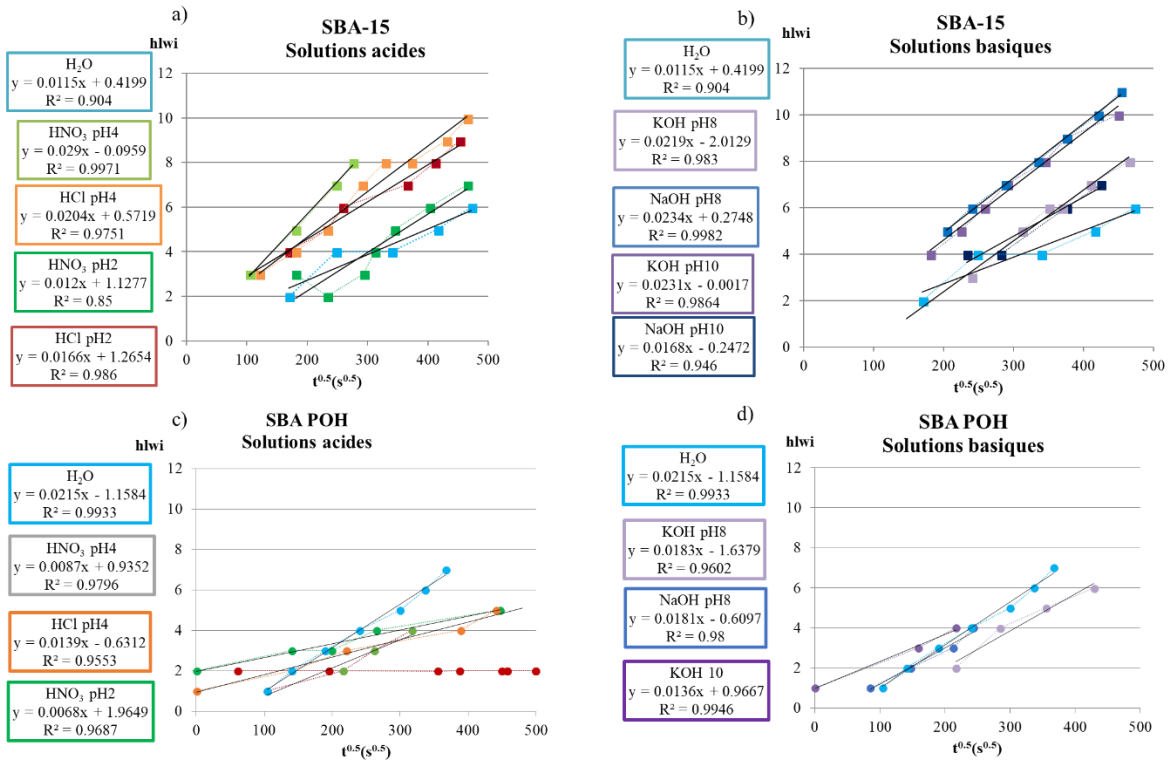


Figure V. 23: Evolution de la couche hydratée en fonction de la racine carrée du temps pour les (a) (b) SBA-15 et (c) (d) SBA POH. Hlwi représente la différence entre les tailles de pores initiales et finales ajoutée à l'épaisseur de la couche de diffusion.

A partir de ces résultats, il est possible de calculer les coefficients de diffusion de la solution dans la silice selon l'équation Eq. V. 6 [30] basée sur la deuxième loi de Fick[31]:

$$hlwi = 2\sqrt{\frac{D_{sol}}{\pi}}\sqrt{t} \qquad \text{(Eq. V. 6)}$$

avec $hlwi = r_0 + hlw - rp$ (Eq. V. 7)

Avec t le temps (s) et r_0 la taille de pore initiale (Å).

Les coefficients de diffusion extraits pour les différents échantillons sont présentés dans le Tableau V. 5. Pour une comparaison plus facile, pour chaque solution, le rapport entre le coefficient de diffusion dans le SBA-15 et le SBA POH est indiqué.

Tableau V. 5 : Coefficients de diffusion des différentes solutions au sein des murs des SBA-15 (D_{SBA}) et SBA POH (D_{POH}).

Solution	**D_{SBA}($m^2.s^{-1}$)**	**D_{POH}($m^2.s^{-1}$)**	**D_{POH}/D_{SBA}**
H_2O	$1{,}8.10^{-24}$	$3{,}6\ .10^{-24}$	**2,05**
KOH pH 8	$3{,}8.10^{-24}$	$2{,}6.10^{-24}$	**0,70**
NaOH pH 8	$4{,}3.10^{-24}$	$2{,}6.10^{-24}$	**0,70**
KOH pH 10	$4{,}2.10^{-24}$	$1{,}5.10^{-24}$	**0,35**
HCl pH 4	$4{,}7.10^{-24}$	$1{,}5.10^{-24}$	**0,32**
HNO_3 pH 2	$1{,}1.10^{-24}$	$0{,}4.10^{-24}$	**0,32**
HNO_3 pH 4	$3{,}1.10^{-24}$	$0{,}6.10^{-24}$	**0,19**

Plusieurs informations peuvent être extraites de ces données. Premièrement, la valeur du coefficient de diffusion trouvée pour la référence SBA-15 non greffée dans l'eau est sensiblement la même que celle trouvée dans les travaux précédents ($1{,}8.10^{-24}$ m/s contre $1{,}4.10^{-24}$ m/s [29]). Deuxièmement, le coefficient de diffusion est toujours plus faible dans les SBA-15 non greffées que dans les SBA-15 greffées sauf dans le cas de l'eau. Le greffage, qui a été effectué dans la microporosité, semble diminuer la vitesse de diffusion des solutions dans les murs de la silice. Troisièmement, les coefficients de diffusion à pH basique sont plus élevés qu'à pH acide. Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans la partie précédente sur les surfaces planes montrant qu'a des pH basiques, la présence de charge négative sur les groupements $PO(O^-)_2$ favoriserait la sorption des ions K^+ et Na^+ et donc la diffusion de la solution. La diffusion de la solution au sein des murs de la silice greffée serait donc liée à la fois à un effet d'affinité des ions avec le greffon dont la charge est conditionnée par le pH et à un effet de topologie dû au bouchage de la microporosité par le greffon.

Pour conclure sur cette partie, les solutions aqueuses à différents pH ne semblent pas détruire les silices poreuses fonctionnalisées et pénètrent dans les murs microporeux par un processus diffusif. La présence de greffons dans la microporosité semble ralentir la diffusion de la solution dans les murs de silice. Il serait intéressant d'effectuer ce type d'expérience dans des solutions contenant d'autres ions mais aussi d'utiliser les poudres de SBA-15 fonctionnalisées avec d'autres greffons.

Conclusion

Pour conclure, il a été mis en évidence que la fonctionnalisation de la silice conduisait à des points charge de nulle différents en fonction du greffon présent dans la couche de silice. Au contact de solutions aqueuses et particulièrement à des pH basiques les couches ne sont pas détruites mais gonflent par la diffusion des solutions et l'adsorption des ions en son sein. Ces

résultats permettent d'expliquer les coefficients de diffusion des solutions à différents pH dans les silices mésoporeuse SBA-15 fonctionnalisé avec des phosphonates essentiellement présents dans la microporosité, qui dépendent du pH.

Bibliographie

(1) Yuan, Y.; Lee, T. R. *Contact Angle and Wetting Properties*; 2013.

(2) Fadeev, A. Y.; Mccarthy, T. J. Trialkylsilane Monolayers Covalently Attached to Silicon Surfaces : Wettability Studies Indicating That Molecular Topography Contributes to Contact Angle Hysteresis. *Langmuir* **1999**, *15* (24), 3759–3766.

(3) Aswal, D. K.; Lenfant, S.; Guerin, D.; Yakhmi, J. V; Vuillaume, D. Self Assembled Monolayers on Silicon for Molecular Electronics. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *568*, 84–108.

(4) Lam, C. . C. *Study of Advancing & Receding Contact Angles and Contact Angle Hysteresis*; 2001.

(5) Hurwitz, G.; Guillen, G. R.; Hoek, E. M. V. Probing Polyamide Membrane Surface Charge, Zeta Potential, Wettability, and Hydrophilicity with Contact Angle Measurements. *J. Memb. Sci.* **2010**, *349*, 349–357.

(6) Karlsson, M.; Craven, C.; Dove, P. M.; Casey, W. H. Surface Charge Concentrations on Silica in Different 1.0 M Metal-Chloride Background Electrolytes and Implication for Dissolution Rates. *Aquat. Geochemistry* **2001**, *7* (1), 13–32.

(7) Liakos, I. L.; Newman, R. C.; McAlpine, E.; Alexander, M. R. Study of the Resistance of SAMs on Aluminium to Acidic and Basic Solutions Using Dynamic Contact Angle Measurement. *Langmuir* **2007**, *23* (3), 995–999.

(8) Ong, S.; Zhao, X.; Eisenthal, K. B. Polarization of Water Molecules at a Charged Interface: Second Harmonic Studies of the Silica/Water Interface. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191* (3–4), 327–335.

(9) Leung, K.; Nielsen, I. M. B.; Criscenti, L. J. Elucidating the Bimodal Acid-Base Behavior of the Water-Silica Interface from First Principles. **2010**.

(10) Zhdanov, S. P.; Kosheleva, L. S.; Titova, T. I. IR Study of Hydroxylated Silica. *Langmuir* **1987**, *3*, 960–967.

(11) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*; John Wiley & Sons, Inc., 1978.

(12) Etienne, M.; Walcarius, A. Analytical Investigation of the Chemical Reactivity and Stability of Aminopropyl-Grafted Silica in Aqueous Medium. *Talanta* **2003**, *59* (6), 1173–1188.

(13) Kuo, C.-H.; Chang, H.-Y.; Liu, C.-P.; Lee, S.-H.; You, Y.-W.; Shyue, J.-J. Effect of Surface Chemical Composition on the Surface Potential and Iso-Electric Point of Silicon Substrates Modified with Self-Assembled Monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (9), 3649–3653.

(14) Schweiss, R.; Welzel, P. B.; Werner, C.; Knoll, W. Dissociation of Surface Functional Groups and Preferential Adsorption of Ions on Self-Assembled Monolayers Assessed by Streaming Potential and Streaming Current Measurements. *Langmuir* **2001**, *17* (14), 4304–4311.

(15) Bedzyk, M. J.; Bommarito, G. M.; Caffrey, M.; Penner, T. L. Diffure-Double Layer at a Membrane-Aqueous Interface Measured with X-Ray Standing Waves. *Science (80-.).* **1990**, *248*, 52–56.

(16) Mines Albi. Distribution de taille des mésopores par la méthode BJH [Sciences et Technologies des Poudres] http://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc_MethodeBJH.html (accessed May 11, 2018).

(17) Anton Paar. Zeta potential https://wiki.anton-paar.com/en/zeta-potential/#the-electrochemical-double-layer (accessed May 14, 2018).

(18) Paar, A. Streaming Answers : SurPASS ™ 3.

(19) Measurement, Z. P.; Samples, S. SurPASS Electrokinetic Analyzer Zeta Potential Measurement for Solid Samples Theory.

(20) Lützenkirchen, J.; Richter, C.; Brandenstein, F. Some Data and Simple Models for the Silanated Glass-Electrolyte Interface. *Adsorption* **2010**, *16* (4–5), 249–258.

(21) Antonio, J.; Júnior, A.; Baldo, J. B.; Materiais, D. De; Federal, U.; Carlos, D. S.; Carlos, S. The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions. **2014**, No. April, 29–37.

(22) Bauman, M.; Košak, A.; Lobnik, A.; Petriní, I.; Luxbacher, T. Nanofiltration Membranes Modified with Alkoxysilanes: Surface Characterization Using Zeta-Potential. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *422* (422), 110–117.

(23) Jenks, P. W.; Westheimer, F. . *PKa Data Compiled by R. Williams*.

(24) Marcus, Y. Effect of Ions on the Structure of Water : Structure Making and Breaking Effect of Ions on the Structure of Water : Structure Making and Breaking. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (February), 1346–1370.

(25) Ober, R. Firefx4c_6.

(26) Baum, M.; Rébiscoul, D.; Tardif, S.; Tas, N.; Mercury, L.; Rieutord, F. X-Ray Reflectivity Analysis of SiO2 Nanochannels Filled with Water and Ions: A New Method for the Determination of the Spatial Distribution of Ions inside Confined Media. *Procedia Earth Planet. Sci.* **2017**, *17*, 682–685.

(27) Dove, P. M.; Nix, C. J. The Influence of the Alkaline Earth Cations, Magnesium, Calcium, and Barium on the Dissolution Kinetics of Quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61* (16), 3329–3340.

(28) Cambedouzou, J.; Diat, O. Quantitative Small-Angle Scattering on Mesoporous Silica Powders: From Morphological Features to Specific Surface Estimation. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45* (4), 662–673.

(29) Gouze, B.; Cambedouzou, J.; Parrès-Maynadié, S.; Rébiscoul, D. How Hexagonal Mesoporous Silica Evolves in Water on Short and Long Term: Role of Pore Size and Silica Wall Porosity. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *183*, 168–176.

(30) Crank, J. *The Mathematics of Diffusion. Second Edition*, Oxford Uni.; Oxford, 1975.

(31) Fick, A. On Liquid Diffusion. *J. Memb. Sci.* **1995**, *100*, 33–38.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse avaient pour objectifs de caractériser la fonctionnalisation par voie CO_2 supercritique de surface de silice, de déterminer le devenir de cette fonctionnalisation dans les milieux mésoporeux et de préciser leur comportement en solution aqueuse.

En utilisant un large panel de techniques de caractérisation multi-échelle, allant de la liaison atomique avec les spectroscopies infrarouge et des photoelectrons jusqu'à des échelles plus importantes avec la réflectivité de rayons X et l'AFM et les mesures d'angle de mouillage, il a été possible de proposer des morphologies et des structures de couches d'alcoxysilanes greffées sur des surfaces planes. Le MPTMS, possédant des groupements thiols, est le seul alkoxysilane étudié pouvant former une monocouches auto-assemblées à la surface des silices. L'AEAPTMS, avec deux groupements amine, se lie à la surface de la silice à travers la réaction de silanisation mais le groupement amine en bout de chaîne intéragit aussi avec les silanols, le tout menant à une structure polycondensée. L'IPTES, avec un groupement iodo, se greffe aussi à la surface et formerait probablement des bicouches. En solution, les couches minces fonctionnalisées sont stables mais gonflent par diffusion de la solution en leur sein. Ce gonflement est plus ou moins prononcé selon la morphologie et la structure de la couche.

L'impact du confinement sur le greffage de ces molécules dans des nanocanaux de silice a permis de mettre en évidence qu'une taille de pores minimale de 5 nm était nécessaire pour avoir une couche homogène greffée à la surface des pores et/ou de remplir ces nanocanaux d'alkoxysilanes. La transposition des procédés de greffage sur des silices mésoporeuses SBA-15 n'a pas modifié la structure hexagonale 2D de celle-ci mais a permis de montrer que les morphologies des couches obtenues sur des surfaces planes de silice n'étaient pas strictement transposable à des surfaces de silice de mésopores. Alors que les molécules d'AEAPTMS ont probablement une taille trop élevée pour pouvoir pénétrer et se greffer dans les mésopores de silice SBA-15, pour des molécules plus petites comme le MPTMS et l'IPTES la phénoménologie est différente. En effet, il a été montré que ces deux alcoxysilanes se greffaient dans la microporosité. Alors que les molécules de MPTMS se greffent en monocouche à la surface des mésopores, il n'a pas pu être mis en évidence de greffage d'IPTES à la surface des mésopores. De plus, de la polycondensation a aussi été caractérisée dans une fraction des mésopores. Cette polycondensation n'est pas pilotée par les mêmes paramètres expérimentaux suivant la molécule. Pour le MPTMS, le mode et la taille de pores de la silice, sont les deux paramètres qu'il est nécessaire de contrôler pour obtenir une silice fonctionnalisée optimale et limiter le bouchage des mésopores. Pour l'IPTES, le paramètre expérimental clé est la durée du procédé de greffage.

Par ailleurs la post-fonctionnalisation des groupements iodo en phosphonate par la réaction d'Arbuzov-Michaelis est avérée dans les surfaces planes comme dans les silices mésoporeuses. Dans le cas des silices SBA-15 post-fonctionnalisées, le matériau final correspond à une silice SBA-15 ayant des pores plus grands qu'avant la post-fonctionnalisation et présentant de groupements phosphonates dans ses murs. Les mesures de leur évolution en solution ont permis de mettre en évidence la stabilité du matériau en solution à différents pH et de mettre en évidence que les solutions diffusaient plus ou moins vite dans les murs de la silice. Les coefficients de diffusion des solutions calculés ont permis de montrer que la fonctionnalisation, en bouchant la microporosité, ralentissait la diffusion des solutions dans les murs de silice. Dans le cas de solutions basiques, cette diffusion est plus élevée probablement à cause de l'affinité des cations avec les groupements phosphonates.

Plusieurs points restent à éclaircir pour compléter ce travail. Le premier concerne la solubilité des différents alcoxysilanes dans le CO_2 supercritique et le devenir de cette solubilité dans la méso et la microporosité. Ces données pourraient permettre d'expliquer, du moins partiellement, les fonctionnalisations obtenues dans les SBA-15 avec les différents alcoxysilanes. Le deuxième point traite de la possible présence d'une bicouche d'IPTES. Des simulations théoriques pour évaluer la conformation de l'IPTES sur les surfaces planes permettraient de conforter une ou plusieurs des hypothèses proposées. Le troisième point concerne l'évolution en solution des poudres de silice SBA-15 fonctionnalisée avec le MPTMS. Ces mesures sont actuellement en cours.

Ces travaux nous amènent à de nouvelles pistes de recherche. Tout d'abord, dans le cadre de la décontamination d'effluents issus du nucléaire, des irradiations provenant des solutions à décontaminer peuvent altérer la structure des couches greffées. Des expériences préliminaires d'irradiations aux ions carbone (effectuées au GANIL à Caen) sur les surfaces planes fonctionnalisées ont montré d'une par le dépôt d'une couche de carbone et d'autre part, qu'une partie des greffons était éliminée après les irradiations sur les couches polycondensées d'AEAPTMS et que dans le cas du MPTMS la couche était conservée. Pour les poudres de SBA-15 fonctionnalisées, des expériences en solution et sous irradiation gamma sur l'irradiateur MARCEL du CEA Marcoule pourraient apporter des éléments quant à la stabilité de ces matériaux. Ensuite, des mesures de sorption d'ions d'intérêt permettraient d'obtenir des valeurs de capacité de sorption de ces matériaux et de déterminer si la présence des greffons dans la microporosité est un atout. Enfin, le comportement en solution des surfaces fonctionnalisées sur de nouveaux supports de silice utiles tels que des nanoparticules présentant des surfaces concaves, de la balle de riz issue de la biomasse et des monolithes de silice déjà mis en forme pour des colonnes d'extraction pourraient être étudiées.

Annexes

Table des matières

Annexe I : Tableau récapitulatif sur la bibliographie relative aux greffages par voie CO_2 supercritique. 213

Annexe II.1 Dispositif expérimental utilisé pour le greffage dans le CO_2 supercritique 221

Annexe II.2 Modes de vibration infrarouges pertinents pour l'étude. 223

Annexe III. Résultats obtenus à partir des courbes de réflectivité de rayons X calculées. .. 225

Annexe IV.1 Modèle « deux boîtes » utilisé pour l'interprétation des courbes de réflectivité des nanocanaux de silice fonctionnalisées. 227

Annexe IV.2 Profils de densité électronique des nanocanaux greffés par voie CO_2 supercritique avec du (a) MPTMS, (b) AEAPTMS, (c) IPTES et (d) post-fonctionnalisés avec le phosphonate PhPTMS. 231

Annexe IV.3 Influence de la densité des murs de silice dans la modélisation des courbes de diffusion des rayons X aux petits angles des SBA-15 par un modèle cœur-couronne..... 233

Annexe IV.4 Greffage d'AEAPTMS dans des poudres de SBA-15 (dp = 61 Å.) 235

Annexe IV.5 Comparatif des équations Halsey et Harkins Jura dans le calcul des aires mésoporeuses et volumes microporeux des SBA-15 fonctionnalisées avec l'IPTES 239

Annexe IV.6 Chromatogrammes obtenus à partir des mesures thermogravimétriques des SBA-15 pour les différentes étapes du greffage avec l'IPTES. 24141

Annexe V Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles des cinétiques de diffusion des poudres SBA-15 en solution aqueuse, rapports I2 et I3 expérimentaux et modèles et courbes de tendance en fonction de la racine carrée de la température Effet du pH. 243

Annexe I : Tableau récapitulatif sur la bibliographie relative aux greffages par voie CO_2 supercritique.

P (bar)	T (ºC)	T (h)	Support	Type de support	Alcoxysilane	Ref
517	150	4	MCM-41	poreux	MPTMS	[1]
250	60	4	SBA-15	poreux	MPTMS	[2]
250	40	4	SBA-15	poreux	MPTMS	[2]
250	80	4	SBA-15	poreux	MPTMS	[2]
250	80	8	SBA-15	poreux	MPTMS	[2]
150	100	4	SBA-15	poreux	MPTMS	[2]
123	40	2	SBA-15	poreux	APTMS	[3]
127	40	2	SBA-15	poreux	APTMS	[3]
125	40	2	SBA-15	poreux	APTMS	[3]
125	40	2	SBA-15	poreux	APTMS	[3]
125	40	2	SBA-15	poreux	APTMS	[3]
200	40	2	SBA-15	poreux	APTMS	[3]
131	60	2	SBA-15	poreux	APTMS	[3]
200	60	2	SBA-15	poreux	APTMS	[3]
75	100	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
90	100	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
75	135	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
75	135	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	MCM-41	poreux	APTMS	[4]
75	100	5	CC	poreux	APTMS	[4]
90	100	5	CC	poreux	APTMS	[4]
75	135	5	CC	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	CC	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	CC	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	CC	poreux	APTMS	[4]
75	100	5	SG40	poreux	APTMS	[4]
90	100	5	SG40	poreux	APTMS	[4]
75	135	5	SG40	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	SG40	poreux	APTMS	[4]
90	100	5	ZY	poreux	APTMS	[4]
90	135	5	ZY	poreux	APTMS	[4]

90	135	5	CC	poreux	AEAPTMS	[4]
90	135	5	MCM-41	poreux	AEAPTMS	[4]
100	75	2	CC	poreux	OCTES	[5]
100	75	1,5	CC	poreux	OCTES	[5]
100	75	4	CC	poreux	OCTES	[5]
100	75	8	CC	poreux	OCTES	[5]
200	75	1,5	CC	poreux	OCTES	[5]
200	45	2	CC	poreux	OCTES	[5]
100	75	2	SG40	poreux	OCTES	[5]
100	75	1,5	SG40	poreux	OCTES	[5]
100	75	4	SG40	poreux	OCTES	[5]
200	75	1,5	SG40	poreux	OCTES	[5]
200	45	2	SG40	poreux	OCTES	[5]
120	35	4	SBA-15	poreux	TIP	[6]
120	35	4	SBA-15	poreux	TIP	[6]
100	74	1,5	SG40	poreux	OCES	[7]
100	74	0.75	SG40	poreux	OCES	[7]
200	74	1.5	SG40	poreux	OCTES	[7]
414	70	1	Exsil	poreux	MPS	[8]
414	70	3	Exsil	poreux	MPS	[8]
414	70	6	Exsil	poreux	MPS	[8]
414	70	9	Exsil	poreux	MPS	[8]
160	40	1	SiO_2NP	NP	MEMO	[9]
200	40	1	SiO_2NP	NP	MEMO	[9]
250	80	1	TiO_2NP 20nm	NP	MEMO	[10]
250	80	0,25	TiO_2NP 20nm	NP	MEMO	[10]
250	80	24	TiO_2NP 20nm	NP	MEMO	[10]
250	80	1	HA	NP	MEMO	[10]
250	80	24	HA	NP	MEMO	[10]
250	80	1	HE	µP	MEMO	[10]
150	75	3	TiO_2NP 20nm	NP	MethacrylatePTMS	[11]
150	75	3	TiO_2NP 20nm	NP	CTMS	[11]
150	75	3	TiO_2NP 20nm	NP	NPTMS	[11]
150	75	3	TiO_2NP 20nm	NP	FPTMS	[11]
75	40	1	SiO_2NP 100nm	NP	OCTES	[12]
75	60	1	SiO_2NP 100nm	NP	OCTES	[12]
90	45	0,75	Silica Aerogels	aerogel	OCTES	[13]
90	45	0,75	Silica Aerogels	aerogel	CTMS	[13]
90	45	0,75	Silica Aerogels	aerogel	TMES	[13]
110	45	0,75	Silica Aerogels	aerogel	OCTES	[13]
110	45	0,75	Silica Aerogels	aerogel	CTMS	[13]
110	45	0,75	Silica Aerogels	aerogel	TMES	[13]
130	45	0,75	Silica Aerogels	aerogel	OCTES	[13]
130	45	0,75	Silica Aerogels	aerogel	CTMS	[13]

130	45	0,75	Silica Aerogels	aerogel	TMES	[13]
100	75	0,85	TiO2NP 20nm	NP	MTMES	[14]
225	45	0,25	TiO2NP 20nm	NP	MTMES	[14]
100	75	0,85	TiO2NP 20nm	NP	IBTES	[14]
225	45	0,25	TiO2NP 20nm	NP	IBTES	[14]
100	75	0,85	TiO2NP 20nm	NP	OCTES	[14]
225	45	0,25	TiO2NP 20nm	NP	OCTES	[14]
225	45	0,85	TiO2NP 20nm	NP	OCTMS	[14]
100	75	0,85	TiO2NP 20nm	NP	ODTMS	[14]
225	45	0,25	TiO2NP 20nm	NP	ODTMS	[14]
100	60	0,25	Si/SiO2	CM	MPTMS	[15]
100	60	0,25	Si/SiO2	CM	APTMS	[15]
100	60	0,25	Si/SiO2	CM	AEAPTMS	[15]
100	40	0,25	Si/SiO2	CM	APTMS	[16]
100	47	0,25	Si/SiO2	CM	APTMS	[16]
100	60	0,25	Si/SiO2	CM	APTMS	[16]
100	40	0,25	Si/SiO2	CM	MPTMS	[16]
100	47	0,25	Si/SiO2	CM	MPTMS	[16]
100	60	0,25	Si/SiO2	CM	MPTMS	[16]

Avec

Silices

CC : silica gel (Dp = 9nm)
SG-40 : silica gel (Dp = 4 nm)
HA : hydroxyapatite
HE : hectorite

Type de support

NP : nanoparticule
CM : couche mince

Alcoxysilanes

MPTMS : 3-mercaptopropyltrimethoxysilane
APTMS : 3-aminopropyltriméthoxysilane
AEAPTMS : aminoéthylaminopropyltriméthoxysilane
OCTES : octyltriethoxysilane
TIP : titanium isopropoxyde
MEMO : γ-methacryloxypropyltriméthoxysilane
CPTMS : chloropropyltriméthoxysilane
NPTMS : 4-nitrophenyl- (3-(trimethoxysilyl)-propyl)methanimine
FPTMS : 4-(((3-(trimethoxysilyl)propyl)imino)methyl)- benzaldehyde
TMES : trimethylethoxysilane
MTMES : méthyltrimethoxysilane
IBTES isobutyltriéhoxysilane
ODTMS : octadécyltriéthoxysilane

Références

(1) Zemanian, T. S.; Fryxell, G. E.; Liu, J.; Mattigod, S.; Franz, J. A.; Nie, Z. Deposition of Self-Assembled Monolayers in Mesoporous Silica from Supercritical Fluids. *Langmuir* **2001**, *17* (26), 8172–8177.

(2) Tenorio, M. J.; Morère, J.; Carnerero, C.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Cabañas, A. Thiol Group Functionalization of Mesoporous SiO2 SBA-15 Using Supercritical CO2. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *256*, 147–154.

(3) Sánchez-Vicente, Y.; Stevens, L. A.; Pando, C.; Torralvo, M. J.; Snape, C. E.; Drage, T. C.; Cabañas, A. A New Sustainable Route in Supercritical CO2 to Functionalize Silica SBA-15 with 3-Aminopropyltrimethoxysilane as Material for Carbon Capture. *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 886–898.

(4) López-Aranguren, P.; Fraile, J.; Vega, L. F.; Domingo, C. Regenerable Solid CO2 Sorbents Prepared by Supercritical Grafting of Aminoalkoxysilane into Low-Cost Mesoporous Silica. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *85*, 68–80.

(5) López-Aranguren, P.; Saurina, J.; Vega, L. F.; Domingo, C.; Lopez-Aranguren, P.; Saurina, J.; Vega, L. F.; Domingo, C.; López-Aranguren, P.; Saurina, J.; et al. Sorption of Tryalkoxysilane in Low-Cost Porous Silicates Using a Supercritical CO2 Method. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *148* (1), 15–24.

(6) Sun, D.; Liu, Z.; He, J.; Han, B.; Zhang, J.; Huang, Y. Surface Sol-Gel Modification of Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15 with TiO2 in Supercritical CO2. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *80* (1–3), 165–171.

(7) Builes, S.; López-Aranguren, P.; Fraile, J.; Vega, L. F.; Domingo, C. Alkylsilane-Functionalized Microporous and Mesoporous Materials: Molecular Simulation and Experimental Analysis of Gas Adsorption. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (18), 10150–10161.

(8) Ashu-Arrah, B. A.; Glennon, J. D.; Albert, K. Synthesis and Characterisation of Bonded Mercaptopropyl Silica Intermediate Stationary Phases Prepared Using Multifunctional Alkoxysilanes in Supercritical Carbon Dioxide as a Reaction Solvent. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1222*, 38–45.

(9) Stojanovic, D.; Orlovic, A.; Glisic, S. B.; Markovic, S.; Radmilovic, V.; Uskokovic, P. S.; Aleksic, R. Preparation of MEMO Silane-Coated SiO2 Nanoparticles under High Pressure of Carbon Dioxide and Ethanol. *J. Supercrit. Fluids* **2010**, *52* (3), 276–284.

(10) Domingo, C.; Loste, E.; Fraile, J. Grafting of Trialkoxysilane on the Surface of Nanoparticles by Conventional Wet Alcoholic and Supercritical Carbon Dioxide Deposition Methods. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *37* (1), 72–86.

(11) Lopez-Periago, A. M.; Sandoval, W.; Domingo, C. Chemical Modification of Nanometric TiO2 Particles by Anchoring Functional Silane Molecules in Supercritical CO2. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *296*, 114–123.

(12) Purcar, V.; Cinteza, O.; Donescu, D.; Bala, D.; Ghiurea, M.; Petcu, C.; Caprarescu, S. Surface Modification of Silica Particles Assisted by CO2. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *87*, 34–39.

(13) Sanz-Moral, L. M.; Rueda, M.; Nieto, A.; Novak, Z.; Knez, Ž.; Martín, Á. Gradual Hydrophobic Surface Functionalization of Dry Silica Aerogels by Reaction with Silane Precursors Dissolved in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2013**, *84*, 74–79.

(14) García-Gonzaĺez, C. A.; Fraile, J.; Lopẽz-Periago, A.; Saurina, J.; Domingo, C. Measurements and Correlation of Octyltriethoxysilane Solubility in Supercritical CO2 and Assembly of Functional Silane Monolayers on the Surface of Nanometric Particles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (22), 9952–9960.

(15) Rébiscoul, D.; Perrut, V.; Renault, O.; Rieutord, F.; Olivier, S.; Haumesser, P. Alkoxysilane Layers Deposited by SC CO 2 Process on Silicon Oxide for Microelectronics Applications. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *51*, 287–294.

(16) Perrut, V.; Morel, T.; Cubitt, R.; Horowitz, J.; Rébiscoul, D.; Jayet, C.; Haumesser, P. H. Alkoxysilane Layers Compatible with Copper Deposition for Advanced Semiconductor Device Applications. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 8981–8987.

Annexe II.1 Dispositif expérimental utilisé pour le greffage dans le CO_2 supercritique

L'appareillage utilisé est un SFE Separex 50 mL. La Figure 1 montre les éléments de cet appareil.

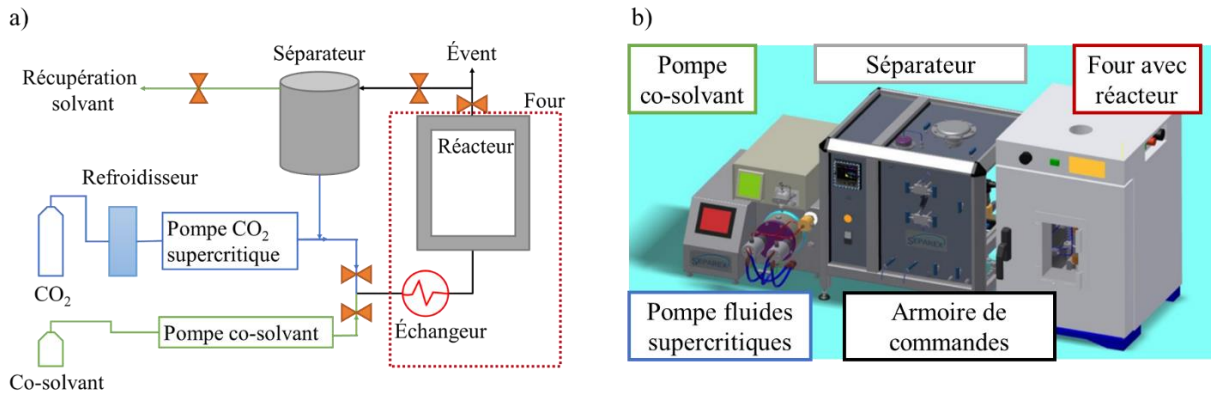


Figure 1: a) Synopsis et b) image de l'équipement utilisé lors du greffage par voie CO_2 supercritique.

Le CO_2 (gazeux) est refroidi jusqu'à l'état supercritique par le refroidisseur (ou condenseur) jusqu'à l'état liquide. Il est alors mis sous pression par la pompe à CO_2 jusqu'à atteindre la pression de consigne. Le CO_2 supercritique est préchauffé dans l'échangeur jusqu'aux conditions supercritiques et passe alors dans le réacteur (un autoclave en acier inox) où le procédé mis-en-jeu (greffage, extraction) se déroule. Les propriétés du CO_2 supercritique peuvent être modifiées avec l'ajout d'un **co-solvant** à travers la pompe co-solvant. Les co-solvants généralement utilisés dans la littérature sont le méthanol, l'éthanol ou l'acétone[1,2]. Les effluents liquides/gazeux sont ensuite séparés par le séparateur. Il est possible de récupérer les effluents liquides contenus dans le séparateur. Quant au gaz séparé, il peut être réinjecté dans le circuit par le biais d'un condenseur (**recyclage**), ou évacué vers la ligne d'évent. Outre le flux continu de CO_2 supercritique (**mode dynamique**), il est aussi possible de fermer le système (**mode statique**).

La température du réacteur est réglée par un contrôleur dans le four. Un capteur de température est placé dans l'autoclave pour suivre l'évolution de la température à l'intérieur du milieu. La pression du réacteur, et la température du séparateur sont réglées à travers l'armoire de commandes. Enfin, le débit de CO_2 et du co-solvant peuvent aussi être définis à l'aide de différentes pompes.

Un large éventail de réglages est possible avec ce type d'appareil. Les conditions expérimentales pour les différentes fonctionnalisations vont dépendre du type de silice et du type d'alcoxysilane utilisé.

Indépendamment de la pression, de la température et du temps de greffage, cinq procédés se distinguent :

- Procédé statique : Le système est fermé pendant la durée du procédé. Il n'y a pas de débit de CO_2 dans le réacteur. L'alcoxysilane est introduit dans un pilulier en verre au début du procédé.

- Procédé dynamique : Le débit de CO_2 supercritique est de 30 g/min pendant la durée du procédé. L'alcoxysilane est introduit dans un pilulier en verre au début du procédé. Le CO_2 supercritique est renouvelé et part à la ligne d'évent après le passage dans le séparateur.

- Procédé dynamique avec recyclage : Le débit de CO_2 supercritique est de 30 g/min pendant la durée du procédé. L'alcoxysilane est introduit dans un pilulier en verre au début du procédé. Après le passage dans le séparateur, le CO_2 supercritique est recyclé et réintroduit dans le circuit.

- Procédé dynamique avec co-solvant : le débit de CO_2 supercritique est de 30 g/min pendant la durée du procédé. Une solution qui contient l'alcoxysilane à 1 % en masse dans de l'acétone est mélangée au CO_2 supercritique avec un débit de 2,5 mL/min. Le CO_2 supercritique est renouvelé et part à la ligne d'évent après le passage dans le séparateur. La solution contenant l'alcoxysilane est récupérée dans le séparateur.

- Procédé dynamique avec co-solvant et recyclage : le débit de CO_2 supercritique est de 30 g/min pendant la durée du procédé. Une solution qui contient l'alcoxysilane à 1 %wt dans de l'acétone est mélangée au CO_2 supercritique avec un débit de 2,5 mL/min. Après le passage dans le séparateur, le CO_2 supercritique est recyclé et réintroduit dans le circuit. La solution d'alcoxysilane est récupérée dans le séparateur.

Références

(1) Rébiscoul, D.; Perrut, V.; Renault, O.; Rieutord, F.; Olivier, S.; Haumesser, P. H. Alkoxysilane Layers Deposited by SC CO 2 Process on Silicon Oxide for Microelectronics Applications. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *51* (2), 287–294.

(2) López-Aranguren Oliver, P. Functionnalized Adsorbent Materials Using Supercritical CO2, Universitat autònoma de Barcelona, 2015.

Annexe II.2 Modes de vibration infrarouges pertinents pour l'étude.

Avec δ: vibration de déformation ; ν : élongation ; s : symétrique, as :antisymétrique

ϋ (cm^{-1})	Vibration	Structure	Matériau	Référence
457	δ Si-O	≡Si-O-Si≡	SBA-15	[1]
467	δ O-Si-O	-O-Si-O	aerogels	[2]
558	νs Si-O	≡Si-O-Si≡	aerogels	[2]
800	νs Si-O	≡Si-O-Si≡	aerogels	[2]
808	νs Si-O	≡Si-O-Si≡	SBA-15	[1]
910	δ Si-O	≡Si-OH	SBA-15	[2]
965	ν Si-O	≡Si-OH	aerogels	[2]
1080	νas Si-O	≡Si-O-Si≡	SBA-15	[1]
1089	νas Si-O-Si	≡Si-O-Si≡	aerogels	[2]
≈1200	νas Si-O-Si	≡Si-O-Si≡	aerogels	[2]
1220	νas Si-O	≡Si-O-Si≡	SBA-15	[1]
1385	ν COO-	COO-	MCM-41	[3]
1460	δ C-H	$-CH_2-$	SBA-15	[1]
1480	ν N-H	N-H	MCM-41	[3]
1490	δ C-H	Organique	SBA-15	[4]
1550	ν N-C	N-C	MCM-41	[3]
1620	δ O-H	Water	MCM-41	[5]
1630	δ O-H	Eau	SBA-15	[1]
1653	δ H-O-H	Eau	aerogels	[2]
2350-2340	ν C=O	CO_2 sorbé	fumed silica	[6]
2580	ν S-H	S-H	SBA-15	[1]
2852	ν C-H	$-CH_3-$	SBA-15/ MCM-41	[1], [3], [4]
2892	ν C-H	$-CH_3-$	SBA-15/ MCM-41	[1], [3], [4]
2937	ν C-H	$-CH_2-$	SBA-15/ MCM-41	[1], [3], [4]
2962	ν C-H	$-CH_2-$	SBA-15/MCM-41	[1]
3472	ν O-H	Eau liée ou silanol	aerogels	[2]
3530	νs Si-O-H	Vicinal silanol	high specific surface silica	[7]
3640	νs Si-O-H	Free silanols	sol-gel films	[7]
3715	νs Si-O-H	Terminal silanol	high specific surface silica	[7]
3742	νs Si-O-H	Germinal silanol	high specific surface silica	[7]

3747	νs Si-O-H	Isolated silanol	high specific surface silica	[7]

Références

(1) Tenorio, M. J.; Morère, J.; Carnerero, C.; Torralvo, M. J.; Pando, C.; Cabañas, A. Thiol Group Functionalization of Mesoporous SiO 2 SBA-15 Using Supercritical CO 2. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *256*, 147–154.

(2) Al-Oweini, R.; El-Rassy, H. Synthesis and Characterization by FTIR Spectroscopy of Silica Aerogels Prepared Using Several Si(OR)4 and R''Si(OR')3 Precursors. *J. Mol. Struct.* **2009**, *919* (1–3), 140–145.

(3) López-Aranguren, P.; Fraile, J.; Vega, L. F.; Domingo, C. Regenerable Solid CO2 Sorbents Prepared by Supercritical Grafting of Aminoalkoxysilane into Low-Cost Mesoporous Silica. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *85*, 68–80.

(4) Xiao, L.; Li, J.; Jin, H.; Xu, R. Removal of Organic Templates from Mesoporous SBA-15 at Room Temperature Using UV/Dilute H2O2. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96* (1–3), 413–418.

(5) López-Aranguren Oliver, P. Functionnalized Adsorbent Materials Using Supercritical CO2, Universitat autònoma de Barcelona, 2015.

(6) Tripp, C. P.; Combes, J. R. Chemical Modification of Metal Oxide Surfaces in Supercritical CO 2 : The Interaction of Supercritical CO 2 with the Adsorbed Water Layer and the Surface Hydroxyl Groups of a Silica Surface. *Langmuir* **1998**, *14* (7348–7352).

(7) Sophie de Monredon. Interaction Organosilanes / Silice de Précipitation Du Milieu Hydro-Alcoolique Au Milieu Aqueux. **2004**, 209.

Annexe III. Résultats obtenus à partir des courbes de réflectivité de rayons X calculées.

Echantillon	Molécule	Température (ºC)	e couche greffée (Å)	ρ_e couche greffée (e.Å^{-3})	Angle de contact H_2O (º)
Si-OH	-				20 ± 2
MPT-40	MPTMS	40	9,7	0,240	68 ± 2
MPT-60		60	13,5	0,326	71 ± 2
MPT-80		80	16,5	0,292	82 ± 2
MPT-100		100	19,8	0,295	84 ± 7
MPT-120		120	27,2	0,271	85 ± 4
AEA-40	AEAPTMS	40	24,4	0,055	79 ± 2
AEA-60		60	11,1	0,272	78 ± 1
AEA-80		80	28,5	0,291	73 ± 1
AEA-100		100	87,3	0,209	83 ± 3
AEA-120		120	418,9	0,308	75 ± 2
IPT-40	IPTES	40	14,6	0,334	64 ± 3
IPT-60		60	23,0	0,055	62 ± 1
IPT-80		80	13,8	0,332	80 ± 1
IPT-100		100	17,8	0,407	81 ± 2
IPT-120		120	12,9	0,151	75 ± 2

Annexe IV.1 Modèle « deux boîtes » utilisé pour l'interprétation des courbes de réflectivité des nanocanaux de silice fonctionnalisées.

Le modèle « deux boîtes » développé par François Rieutord (CEA/DRF) est utilisable pour modéliser des courbes de réflectivité des nanocanaux de silice qui sont parfaitement symétriques.

Dans une première approche, le profil de densité électronique des nanocanaux de silice par rapport à l'épaisseur de l'échantillon est modélisé par une boîte divisée en deux demi-boîtes.

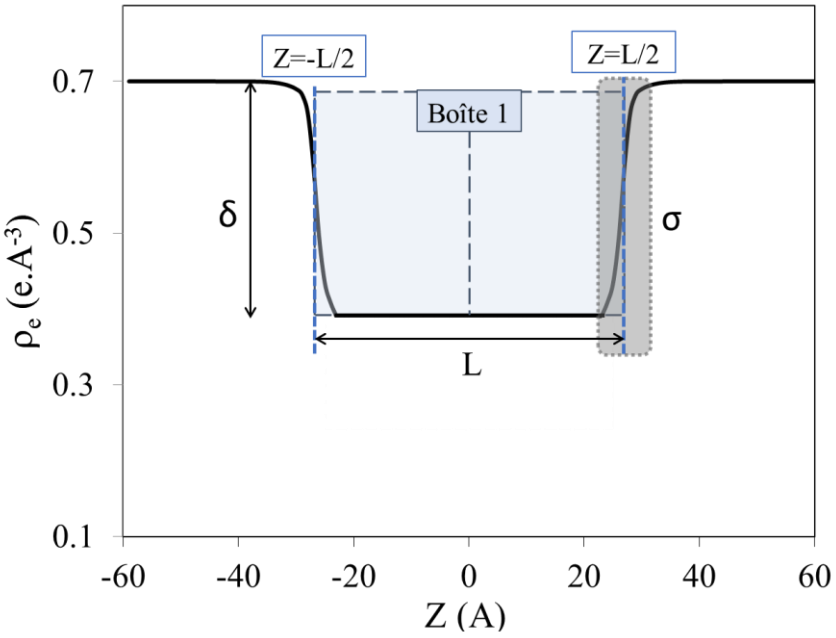


Figure 2: Schéma du profil de densité électronique avec un modèle d'une boîte avec des paramètres L, δ et σ.

- La première demi-boîte « positive » centrée en L/2, de hauteur δ et de largeur σ avec une équation associée :

$$f(z) = \delta\left(\frac{1+\mathrm{erf}((z-\frac{L}{2})/\sqrt{2}/\sigma}{2}\right) \qquad \text{(Eq. A.IV. 1)}$$

L'amplitude réfléchie associée est

$$a(q) \propto \delta \exp\left(\frac{iqL}{2}\right)\exp(-q^2\sigma^2/2) \qquad \text{(Eq. A.IV. 2)}$$

- La deuxième demi-boîte « négative » centrée en -L/2 de hauteur δ et de largeur σ avec une équation associée.

$$f(z) = -\delta \left(\frac{1+\mathrm{erf}((z+\frac{L}{2})/\sqrt{2}/\sigma}{2} \right) \quad \text{(Eq. A.IV. 3)}$$

Pour simuler une boîte, les deux fonctions d'erreur sont ajoutées dans la même équation :

$$f(z) = -\delta \left(\frac{1+\mathrm{erf}((z+L/2)/\sqrt{2}/\sigma}{2} \right) + \delta \left(\frac{1+\mathrm{erf}((z-L/2)/\sqrt{2}/\sigma}{2} \right) \quad \text{(Eq. A.IV. 4)}$$

L'amplitude réfléchie devient :

$$a(q) \propto \delta \left[-\exp(-\frac{iqL}{2}) + \exp(\frac{iqL}{2}) \right] . \exp(-q^2\sigma^2/2) \quad \text{(Eq. A.IV. 5)}$$

Ou

$$a(q) \propto \delta \, [2i \, sin(qL/2)] . \exp(-q^2\sigma^2/2) \quad \text{(Eq. A.IV. 6)}$$

La courbe de réflectivité en Iq4 modélisée est alors exprimée selon :

$$R(q)q^4 = |a(q)^2| = \frac{64\pi^4}{\lambda^4} \left| \delta \left[-\exp(-\frac{iqL}{2}) + \exp(\frac{iqL}{2}) \right] . \exp(-q^2\sigma^2/2) \right|^2 \text{(Eq. A.IV. 7)}$$

avec δ la partie réelle de l'indice n=1-δ. Il est proportionnel à la densité électronique.

Dans certains cas, ce modèle nécessite l'ajout d'une deuxième boîte avec des demi-boîtes centrées sur ± t/2 de hauteur d et de largeur r.

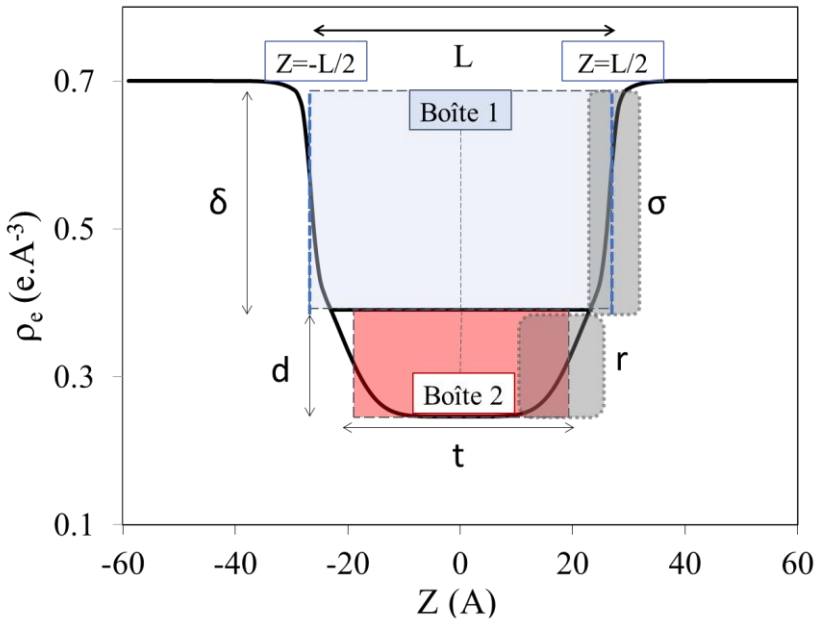


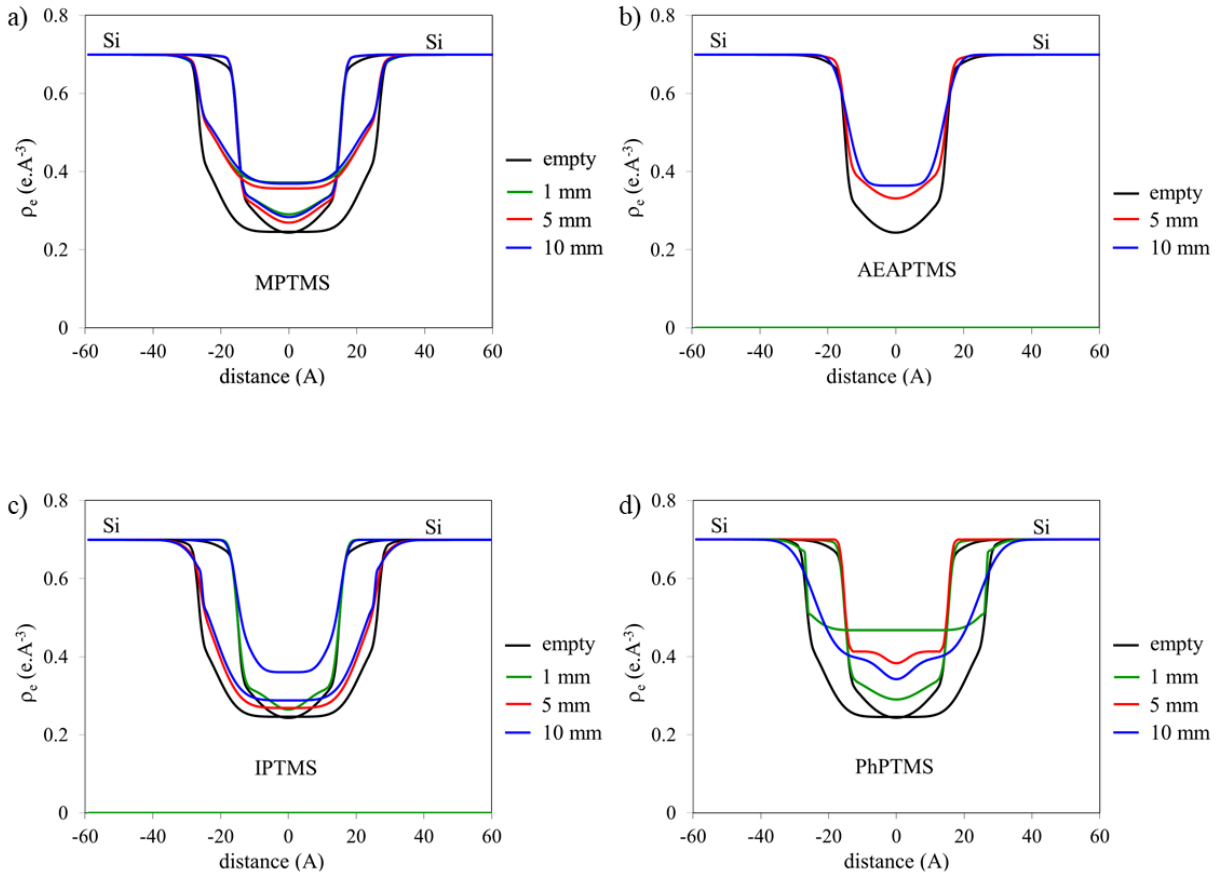
Figure 3: Schéma du profil de densité électronique avec un modèle "deux boîtes" avec des paramètres L, δ et σ pour la boîte 1 et t, d et r pour la boîte 2

La deuxième boîte est modélisée comme la première avec les paramètres et la fonction finale résultante est :

$$f(z) = -\delta\left(\frac{1+\mathrm{erf}((z+L/2)/\sqrt{2}/\sigma}{2}\right) + \delta\left(\frac{1+\mathrm{erf}((z-L/2)/\sqrt{2}/\sigma}{2}\right) - r\left(\frac{1+\mathrm{erf}((z+t/2)/\sqrt{2}/d}{2}\right) + r\left(\frac{1+\mathrm{erf}((z-t/2)/\sqrt{2}/d}{2}\right) \quad \text{(Eq. A.IV. 8)}$$

Dans la pratique, la courbe en Iq^4 est modélisée en suivant le modèle 2 boîtes sur le logiciel Origin 9.1. Les paramètres L, δ, σ, t, r et d sont obtenus par le modèle. Ces paramètres sont alors intégrés dans l'équation d'erreur (Eq. A.IV. 8) qui permet d'obtenir les profils de densité électronique associés.

Annexe IV.2 Profils de densité électronique des nanocanaux greffés par voie CO_2 supercritique avec du (a) MPTMS, (b) AEAPTMS, (c) IPTES et (d) post-fonctionnalisés avec le phosphonate PhPTMS.



Annexe IV.3 Influence de la densité des murs de silice dans la modélisation des courbes de diffusion des rayons X aux petits angles des SBA-15 par un modèle cœur-couronne.

Lorsque le greffage obture la microporosité, la densité des murs de la silice peut augmenter. Pour la couche de MPTMS, cela correspondrait à une augmentation de 0.08 g/cm^3.

Pour savoir si la variation de densité de la silice a une influence dans le calcul des rapports I2/I3 modélisés par le modèle cœur couronne de J. Cambedouzou[1] (ICSM), une couche modèle de cœur-couronne sur une silice SBA-15 de rayon de pores rp = 36 Å et de couronne hlw = 6 Å est modélisée avec différentes densités.

Les résultats sont présentés dans la figure suivante.

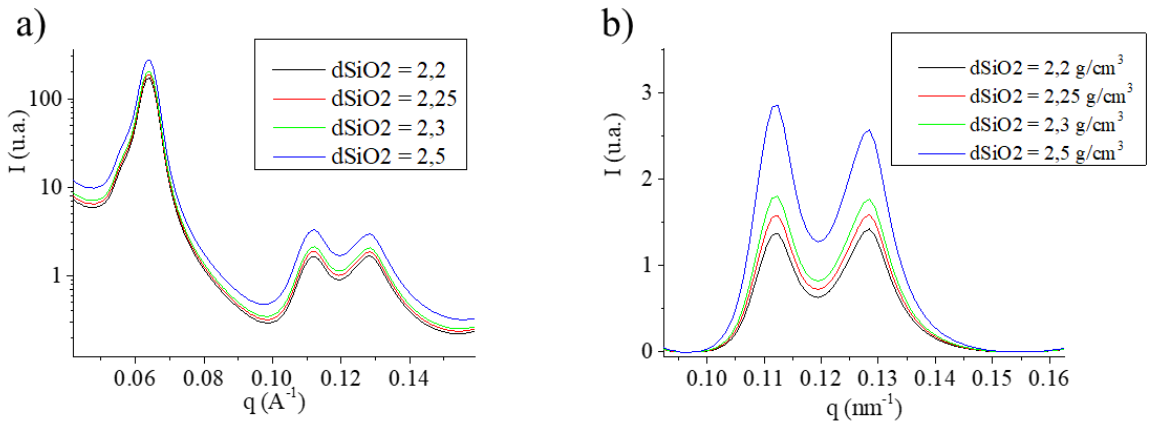


Figure 4: Courbes de diffusion de rayons X aux petits angles modélisées et rapport I2/I3 après avoir soustrait la ligne de base.

Les courbes n'ont pas la même intensité ni le même rapport I2/I3. Les mesures effectuées sont reportées rapportées sur le tableau suivant.

Tableau 1: valeurs de I2, I3 et I2/I3 pour les différentes silices modélisées.

Couche rp =36 dva=6			
dSiO2	I2	I3	I2/I3
2,2	1,38	1,43	0,96
2,25	1,58	1,60	0,99
2,3	1,81	1,77	1,02
2,5	2,86	2,58	1,11

Une augmentation de densité de 0,1 g/cm^3 entraîne une augmentation du rapport I2/I3 de 0,06. Cette valeur est plutôt faible ce qui indique que si le greffage effectué dans les micropores augmente la densité de la silice, le rapport I2/I3 variera peu. Le greffage dans la microporosité peut être négligé lors de la modélisation des données de diffusion des rayons X aux petits angles.

Références

(1) Gouze, B.; Cambedouzou, J.; Parrès-maynadié, S.; Rébiscoul, D. Microporous and Mesoporous Materials How Hexagonal Mesoporous Silica Evolves in Water on Short and Long Term : Role of Pore Size and Silica Wall Porosity. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *183*, 168–176.

Annexe IV.4 Greffage d'AEAPTMS dans des poudres de SBA-15 (dp = 61 Å.)

Le greffage d'AEAPTMS a été effectué sur des SBA-15 de 62 Å en utilisant plusieurs durées de greffage : 1h30 et 3h30.

Au niveau des spectres infrarouges des échantillons présentés sur la Figure 5 des diminutions d'intensité des bandes attribuées à ν_{O-H} et δ_{H2O} probablement à l'effet du séchage engendré par le procédé CO_2 supercritique. De plus, des signaux de faible intensité à 1400 cm^{-1} et 2970 cm^{-1} attribués à δ_{CH2} et ν_{C-H} attestent de la présence de l'alcoxysilane dans l'échantillon AEA-1h30.

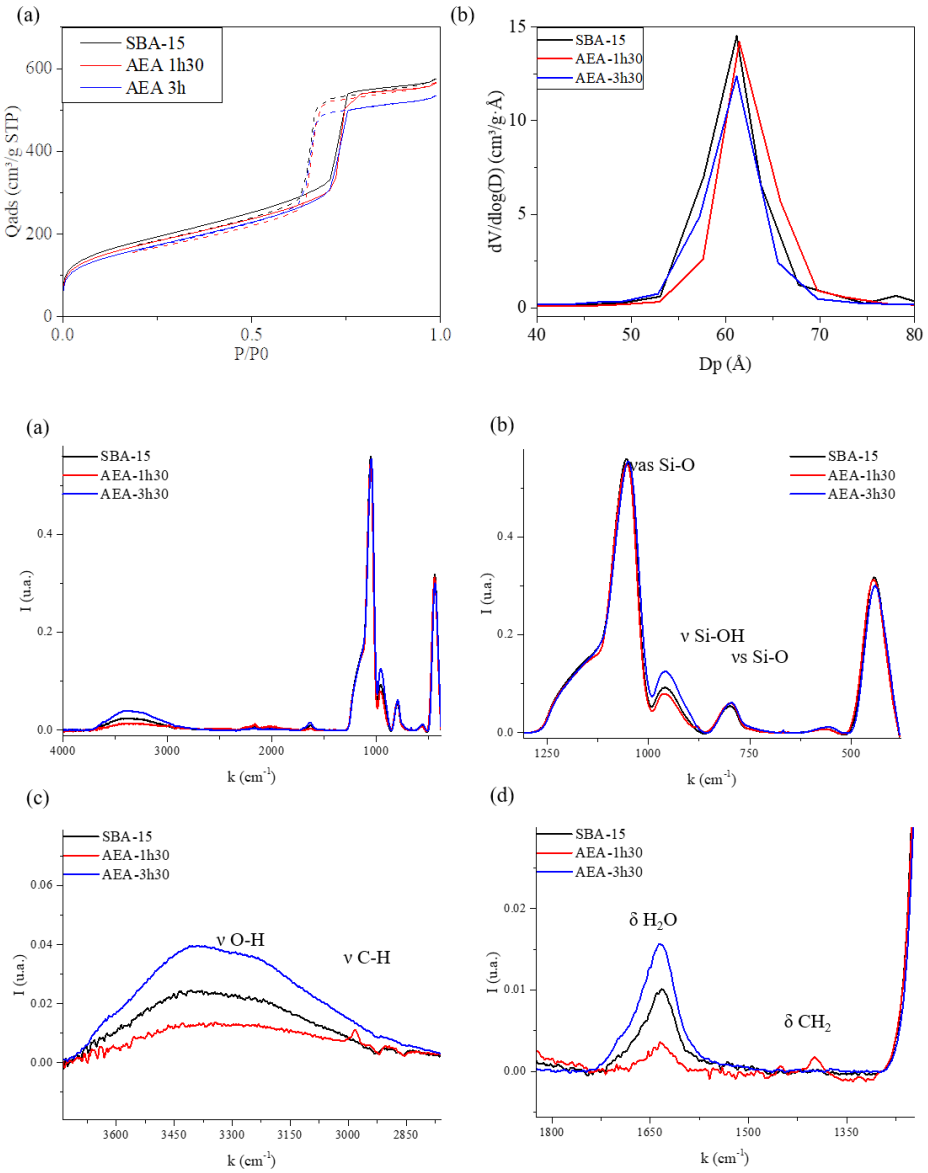


Figure 5 : Spectres FTIR-ATR des échantillons SBA-15, AEA-1h30, AEA-3h30. Influence du greffage d'AEAPTMS

Les mesures d'adsorption-désorption d'azote présentées sur la Figure 6a ne présentent qu'une très faible modification pour l'échantillon AEA 3h30. Les résultats extraits ne montrent aucun changement au niveau de la distribution en taille des pores, ni de la surface spécifique et du volume poreux (Figure 6 et Tableau 2). Ces résultats semblent montrer que l'AEAPTMS n'a pas été greffé au sein de la porosité des SBA-15. Cela peut être dû au fait que la molécule d'AEAPTMS est deux fois plus grande que celle de MPTMS et qu'elle ne peut donc pas diffuser au sein des pores.

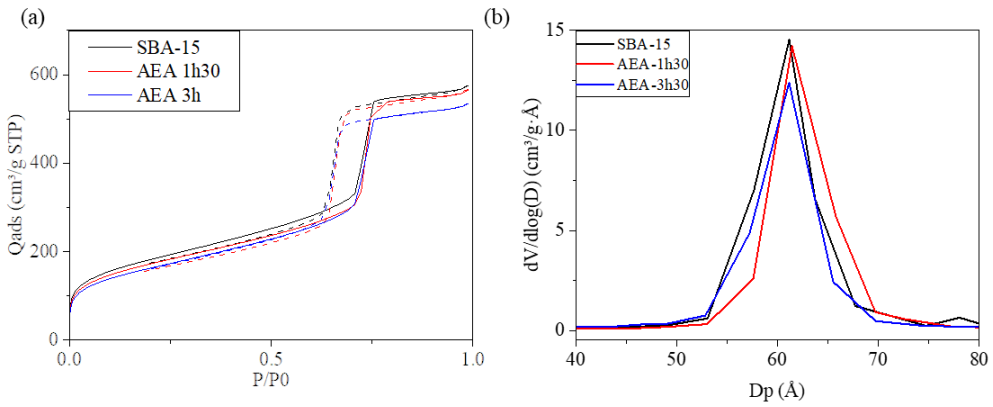


Figure 6: (a) Isothermes de sorption et (b) distribution en taille des pores des échantillons SBA-15, AEA-1h30, AEA-3h30. Influence du greffage d'AEAPTMS

Tableau 2: Récapitulatif des données issues des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons SBA B, AEA-1h30 et AEA-3h30. Influence du greffage d'AEAPTMS.

	SBET (m^2/g)	Dp (Å)	Vp (cm^3/g)
SBA-15	649	61	0.866
AEA-1h30	603	62	0.853
AEA-3h30	573	60	0.828

Pour conclure, l'AEAPTMS est une molécule dont la taille est probablement trop importante pour diffuser au sein de la porosité des SBA-15. Le greffage de cette molécule dans des silices poreuses a déjà été effectué dans des silices mésoporeuses de type MCM-41 à 135 ºC et 80 bars et montre une faible densité de greffage[1].

Références

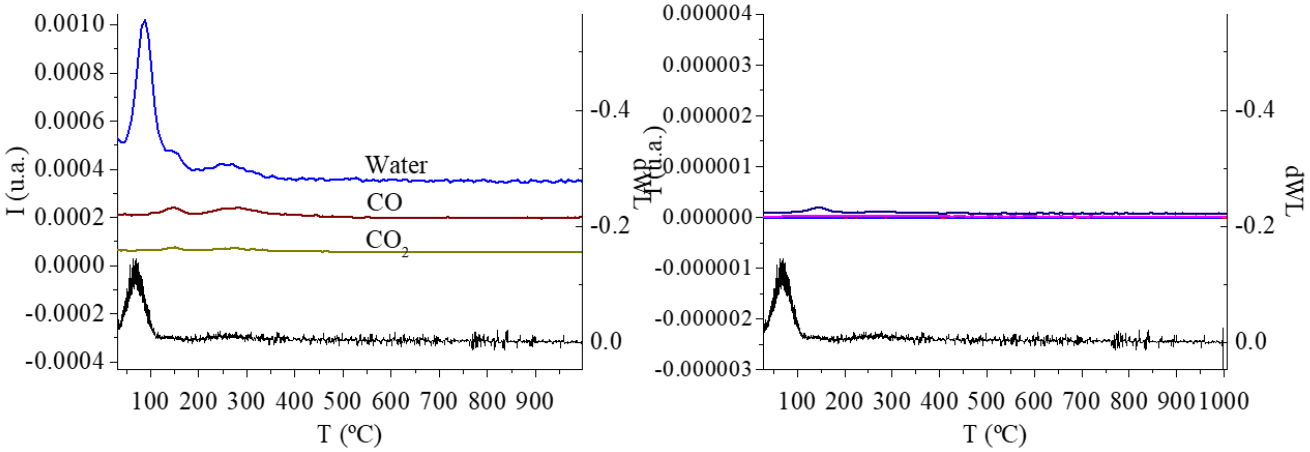
(1) López-Aranguren, P.; Fraile, J.; Vega, L. F.; Domingo, C. Regenerable Solid CO2 Sorbents Prepared by Supercritical Grafting of Aminoalkoxysilane into Low-Cost Mesoporous Silica. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *85*, 68–80.

Annexe IV.5 Comparatif des équations Halsey et Harkins Jura dans le calcul des aires mésoporeuses et volumes microporeux des SBA-15 fonctionnalisées avec l'IPTES

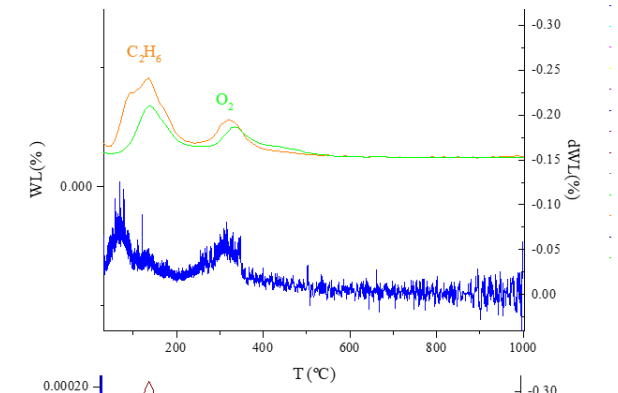
				Equation Halsey			Equation Harkins-Jura			
SBA-15	S_{BET} (m^2/g)	D_p (Å)	V_p (cm^3/g)	$S_{méso}$ (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_μ (cm^3/g)	$S_{méso}$ (m^2/g)	S_μ (m^2/g)	V_μ (cm^3/g)	C
SBA A	800	75	1,178	711	89	0,0136	539	261	0,1367	150
IPT-40 4h	649	71	1,088	652	-3	-0,0374	493	156	0,0763	426
IPT-60 4h	700	69	1,035	703	-3	-0,0393	537	163	0,0870	282
IPT-80 4h	728	72	1,156	723	5	-0,0357	551	177	0,0870	288
IPT-100 4h	664	70	1,084	661	3	-0,0708	504	160	0,0415	188
IPT-120 4h	621	66	0,981	656	-35	-0,0544	500	121	0,0569	173
IPT-40 17h	602	73	0,993	628	-26	-0,0482	479	123	0,0584	205
IPT-60 17h	688	70	1,012	707	-19	-0,0415	539	149	0,0785	290
IPT-80 17h	597	71	1,024	662	-65	-0,0713	505	92	0,0411	158
IPT-100 17h	529	70	0,912	600	-71	-0,07	458	71	0,0312	124
IPT-120 17h	664	69	1	686	-22	-0,0487	523	141	0,0677	177
IPT-100 24h	682	70	1,062	689	-7	-0,041	526	156	0,0761	265
IPT-100 48h	467	71	0,861	532	-65	-0,0654	407	60	0,0237	191

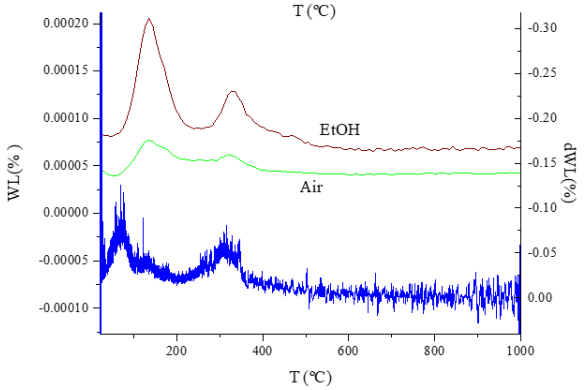
Annexe IV.6 Chromatogrammes obtenus à partir des mesures thermogravimétriques des SBA-15 pour les différentes étapes du greffage avec l'IPTES.

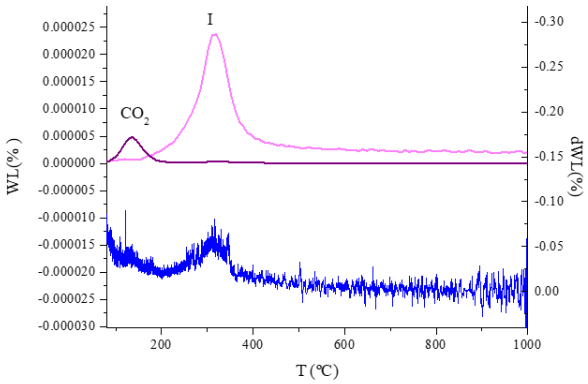
SBA-15



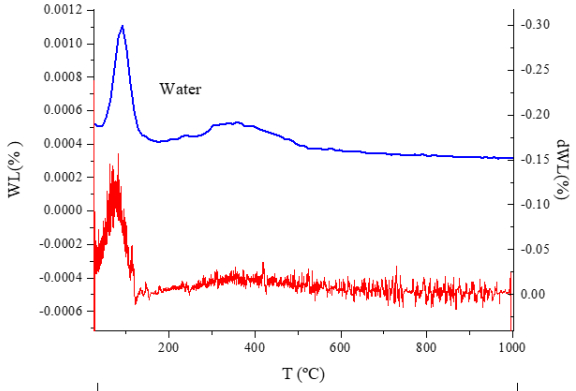
IPT-100 17h

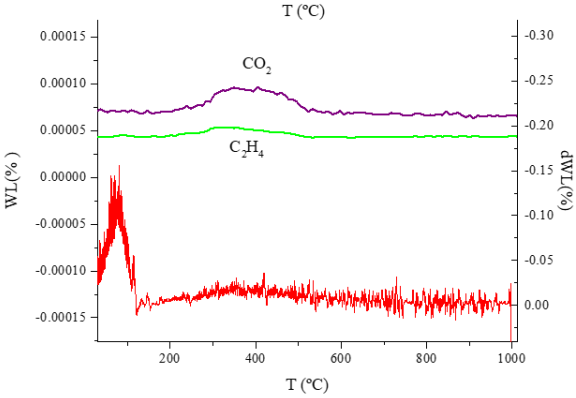


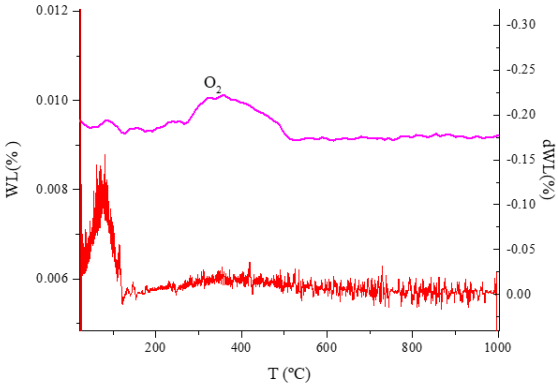




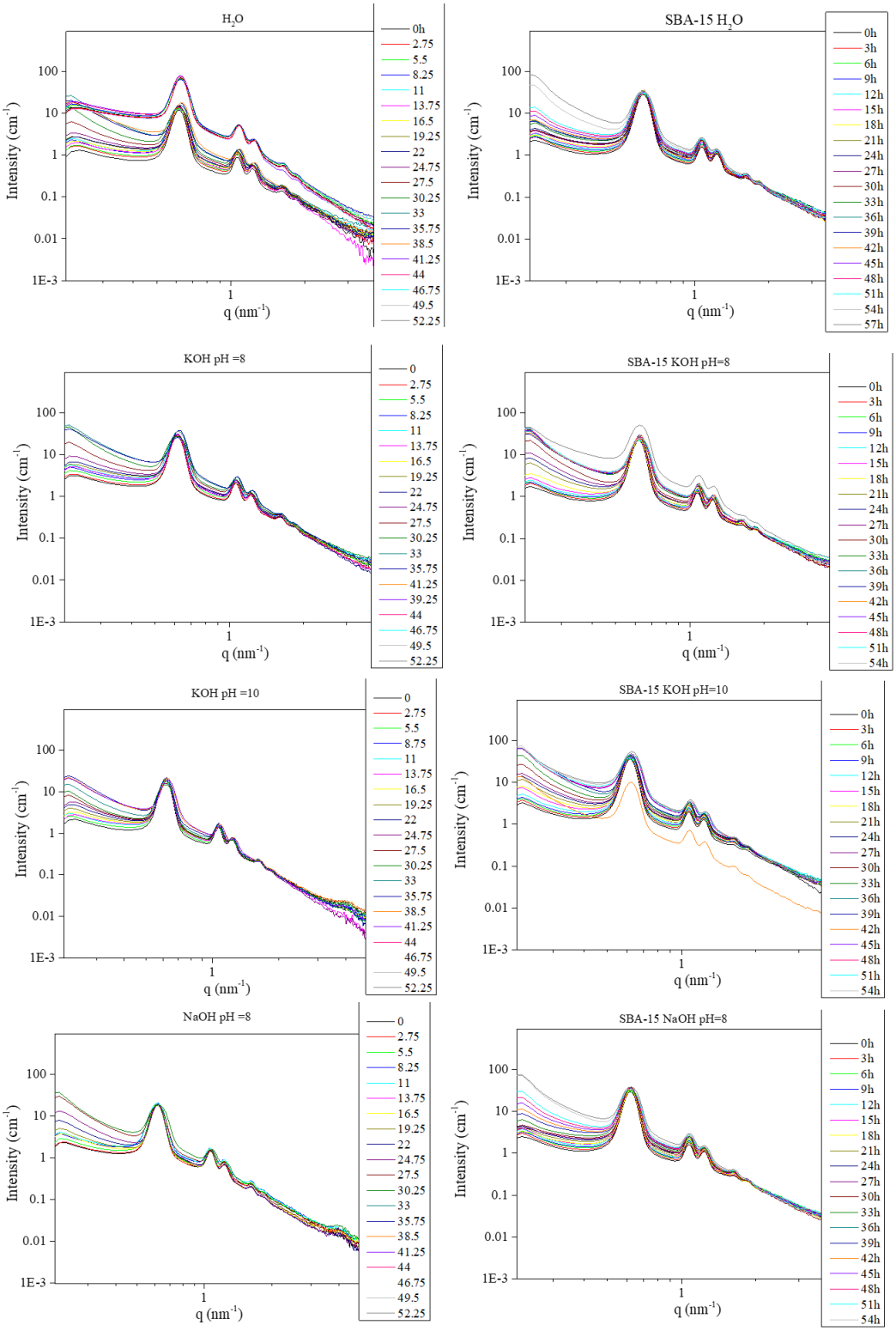
POH



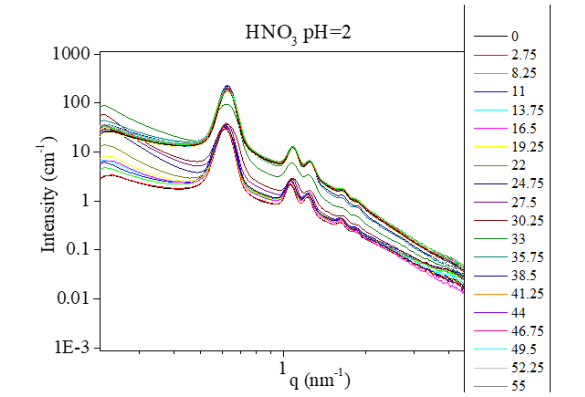


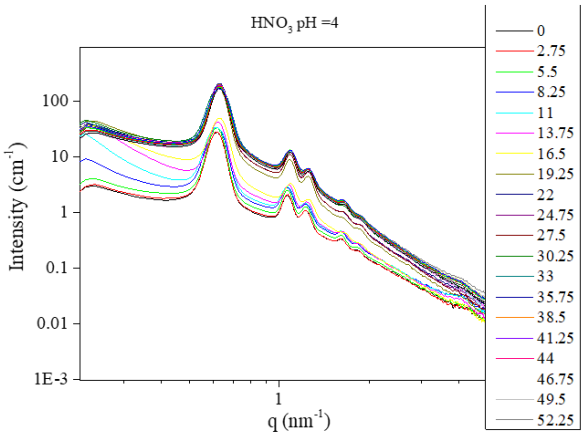


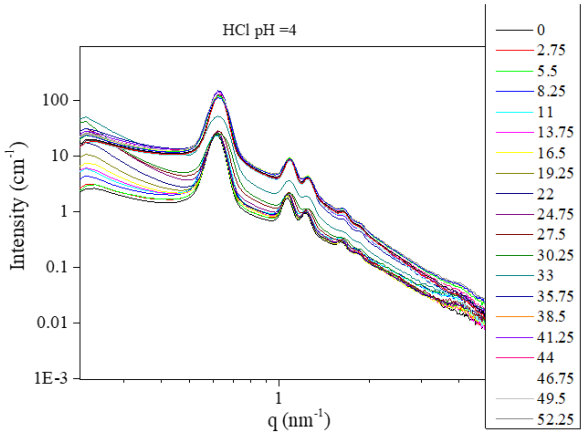
Annexe V Courbes de diffusion des rayons X aux petits angles des cinétiques de diffusion des poudres SBA-15 en solution aqueuse, rapports I2 et I3 expérimentaux et modèles et courbes de tendance en fonction de la racine carrée de la température Effet du pH.

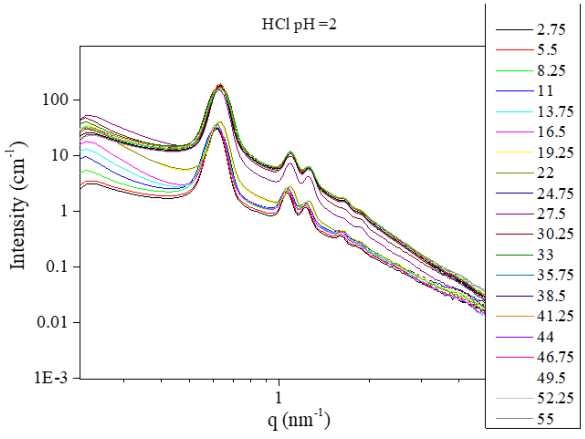


POH

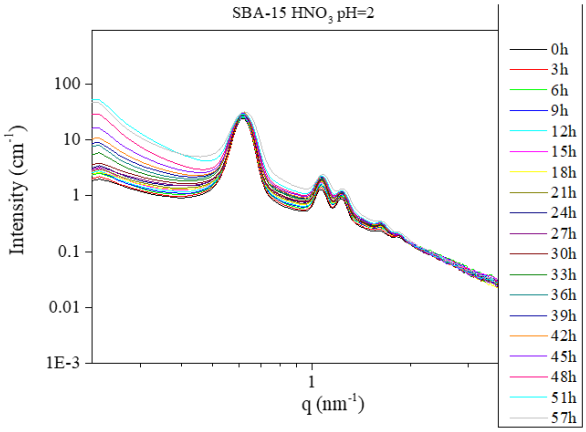

HNO3 pH=2
Intensity (cm-1)
q (nm-1)
0
2.75
8.25
11
13.75
16.5
19.25
22
24.75
27.5
30.25
33
35.75
38.5
41.25
44
46.75
49.5
52.25
55

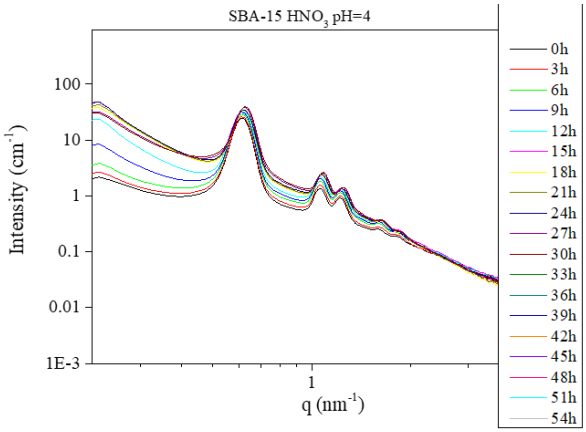

HNO3 pH =4
Intensity (cm-1)
q (nm-1)
0
2.75
5.5
8.25
11
13.75
16.5
19.25
22
24.75
27.5
30.25
33
35.75
38.5
41.25
44
46.75
49.5
52.25

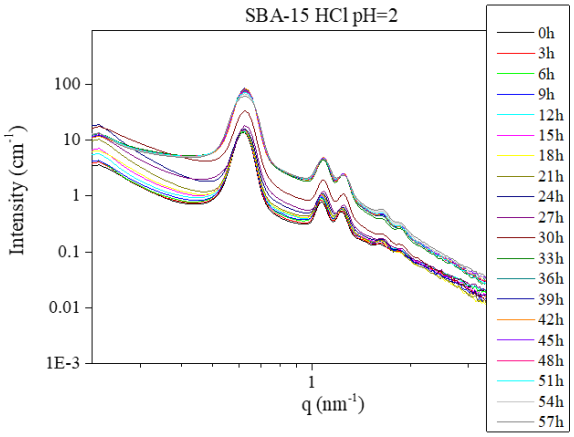

HCl pH =4
Intensity (cm-1)
q (nm-1)
0
2.75
5.5
8.25
11
13.75
16.5
19.25
22
24.75
27.5
30.25
33
35.75
38.5
41.25
44
46.75
49.5
52.25

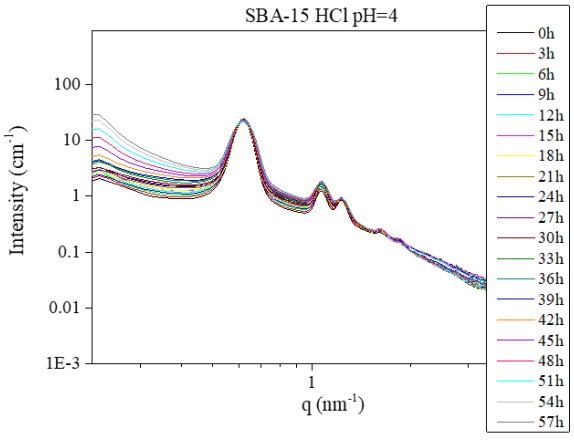

HCl pH =2
Intensity (cm-1)
q (nm-1)
2.75
5.5
8.25
11
13.75
16.5
19.25
22
24.75
27.5
30.25
33
35.75
38.5
41.25
44
46.75
49.5
52.25
55

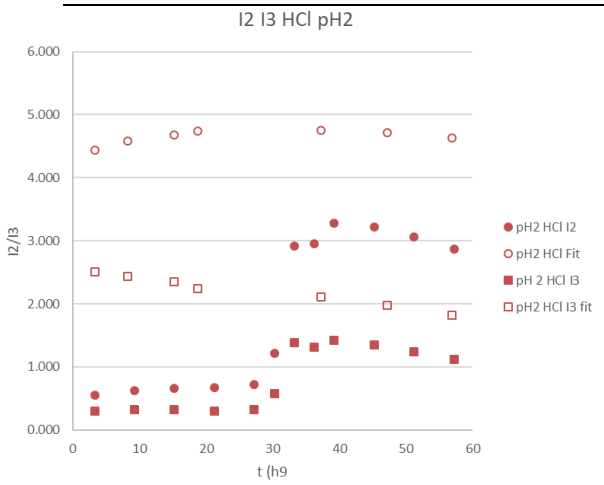
SBA-15

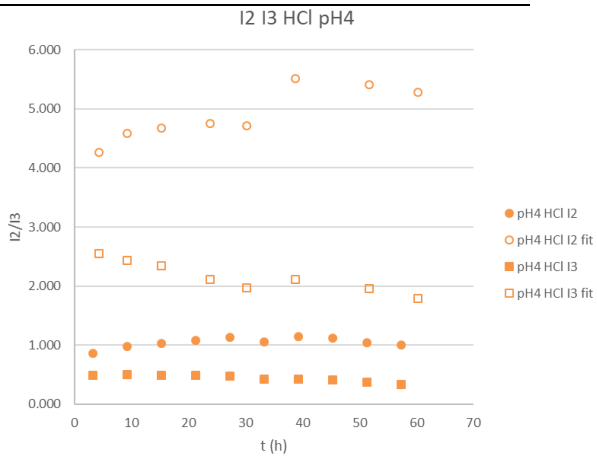

SBA-15 HNO3 pH=2
Intensity (cm-1)
q (nm-1)
0h
3h
6h
9h
12h
15h
18h
21h
24h
27h
30h
33h
36h
39h
42h
45h
48h
51h
57h

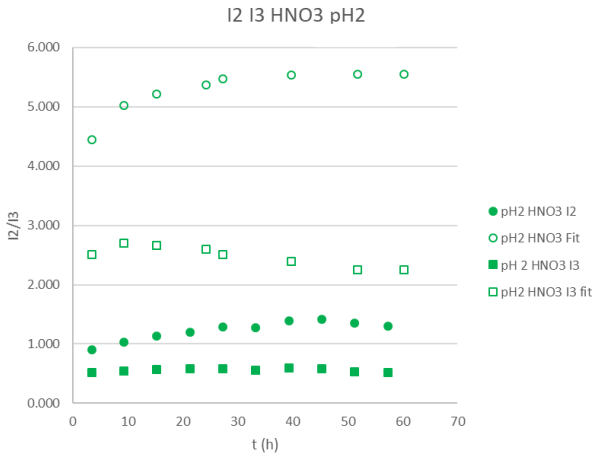

SBA-15 HNO3 pH=4
Intensity (cm-1)
q (nm-1)
0h
3h
6h
9h
12h
15h
18h
21h
24h
27h
30h
33h
36h
39h
42h
45h
48h
51h
54h

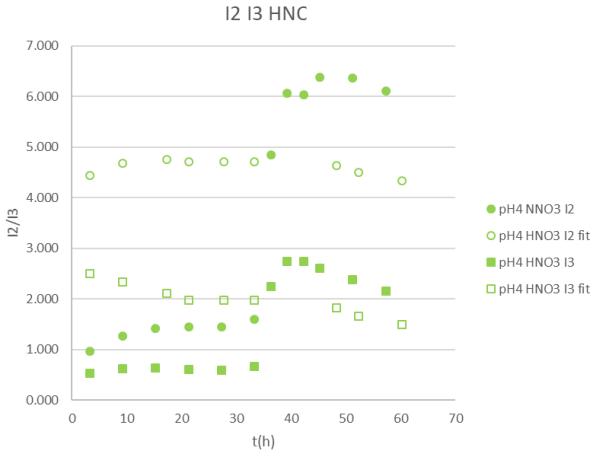

SBA-15 HCl pH=2
Intensity (cm-1)
q (nm-1)
0h
3h
6h
9h
12h
15h
18h
21h
24h
27h
30h
33h
36h
39h
42h
45h
48h
51h
54h
57h

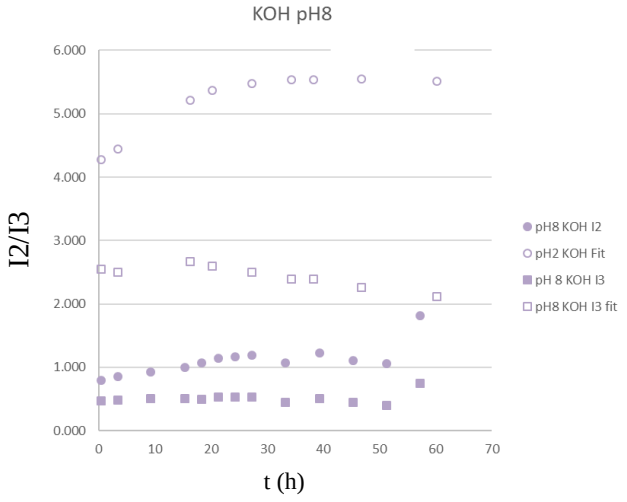

SBA-15 HCl pH=4
Intensity (cm-1)
q (nm-1)
0h
3h
6h
9h
12h
15h
18h
21h
24h
27h
30h
33h
36h
39h
42h
45h
48h
51h
54h
57h

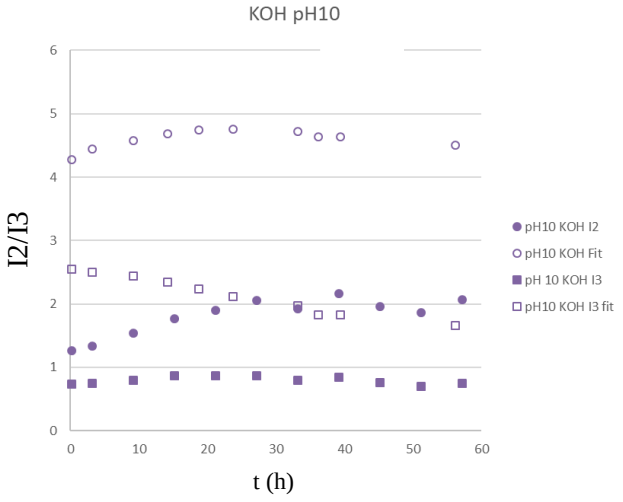

I2 I3 HCl pH2
I2/I3
t (h9
pH2 HCl I2
pH2 HCl Fit
pH 2 HCl I3
pH2 HCl I3 fit

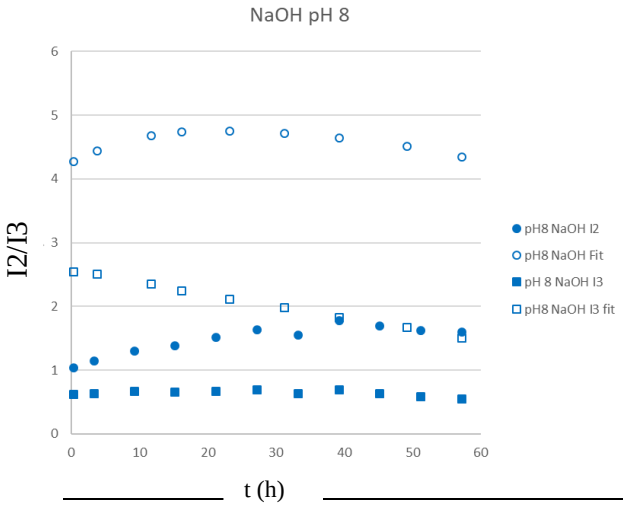

I2 I3 HCl pH4
I2/I3
t (h)
pH4 HCl I2
pH4 HCl I2 fit
pH4 HCl I3
pH4 HCl I3 fit

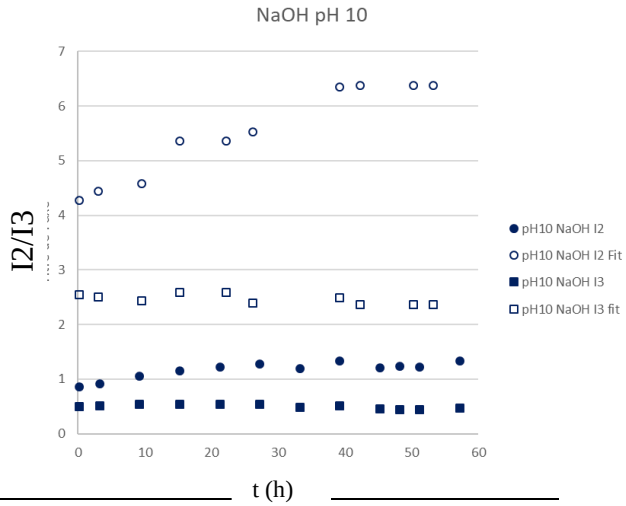

I2 I3 HNO3 pH2
I2/I3
t (h)
pH2 HNO3 I2
pH2 HNO3 Fit
pH 2 HNO3 I3
pH2 HNO3 I3 fit


I2 I3 HNC
I2/I3
t(h)
pH4 NNO3 I2
pH4 HNO3 I2 fit
pH4 HNO3 I3
pH4 HNO3 I3 fit


KOH pH8
I2/I3
t (h)
pH8 KOH I2
pH2 KOH Fit
pH 8 KOH I3
pH8 KOH I3 fit


KOH pH10
I2/I3
t (h)
pH10 KOH I2
pH10 KOH Fit
pH 10 KOH I3
pH10 KOH I3 fit


NaOH pH 8
I2/I3
t (h)
pH8 NaOH I2
pH8 NaOH Fit
pH 8 NaOH I3
pH8 NaOH I3 fit


NaOH pH 10
I2/I3
t (h)
pH10 NaOH I2
pH10 NaOH I2 Fit
pH10 NaOH I3
pH10 NaOH I3 fit

Résumé

La fonctionnalisation des surfaces de silice permet d'obtenir des matériaux compétitifs dans le cadre de l'extraction spécifique d'ions. Cependant, les solvants généralement utilisés pour fonctionnaliser la silice présentent des contraintes économiques comme environnementales. Le CO_2 supercritique (SC) présente une alternative verte à l'utilisation de solvants organiques. Les objectifs de la thèse sont de caractériser la fonctionnalisation par voie CO_2 SC des surfaces de silices par des alcoxysilanes, de déterminer le devenir de cette fonctionnalisation dans des milieux de quelques nanomètres et de préciser leur comportement en solution. Plusieurs systèmes modèles à base de silice ont été utilisés comme support au greffage : des surfaces planes de silice, des surfaces planes espacés de quelques nanomètres simulant des milieux confinés plans (nanocanaux) et de la silice à mésoporosité organisée (SBA-15). Afin de déterminer l'impact des groupements fonctionnels sur la fonctionnalisation, plusieurs ont été utilisés ou préparés : le 3-(mercaptopropyl)triméthoxysilane (MPTMS), 3-[amino(éthylamino)propyl]triméthoxysilane (AEAPTMS) et le 3-(iodopropyl)triéthoxysilane (IPTES). Les résultats obtenus sur les surfaces planes de silice ont permis de déterminer différentes morphologies et structures de couche selon le groupement fonctionnel de l'alcoxysilane. Pour le MPTMS, l'obtention d'une monocouche auto-assemblée est possible à 60ºC. Pour l'AEAPTMS, des couches polycondensées sont obtenues quelle que soit la température du procédé de greffage. Pour l'IPTES, une bicouche a été obtenue à 120°C. Ces mêmes morphologies ont permis d'expliquer le remplissage des nanocanaux de silice, avec la présence additionnelle de molécules physisorbées. Le transfert des procédés de greffage sur des silices mésoporeuses SBA-15 a montré que les morphologies des couches obtenues sur les surfaces planes de silice n'étaient pas strictement transposables. En effet, le MPTMS et l'IPTES se greffent dans la microporosité. Les molécules de MPTMS se greffent en monocouche à la surface des mésopores, alors que le greffage d'IPTES sur leur surface n'a pas pu être mis en évidence. De plus, de la polycondensation a aussi été caractérisée dans une fraction des mésopores. Cette polycondensation n'est pas pilotée par les mêmes paramètres expérimentaux suivant la molécule. Le greffage d'AEAPTMS sur les silices SBA-15 n'est pas avéré.

Par ailleurs la post-fonctionnalisation des groupements iodo en phosphonate par la réaction d'Arbuzov-Michaelis est avérée dans les surfaces planes comme dans les silices mésoporeuses. Dans le cas des silices SBA-15 post-fonctionnalisée, le matériau final correspond à une silice SBA-15 ayant des pores plus grands qu'avant la post-fonctionnalisation et présentant de groupements phosphonates dans ses murs. Les mesures de leur évolution en solution ont montré la stabilité du matériau à différents pH et que les solutions diffusaient plus ou moins vite dans les murs de la silice. Les coefficients de diffusion des solutions calculés ont montré que la fonctionnalisation en bouchant la microporosité ralentissait la diffusion des solutions dans les murs de silice. Dans le cas de solutions basiques, cette diffusion est plus élevée probablement à cause de l'affinité des cations avec les groupements phosphonates.

Abstract

Surface functionalization of silica lead to the synthesis of materials with possible applications in the selective ion extraction. However, organic solvents classically used to functionalize the silica surface have economic and environmental issues. Supercritical carbon dioxide (SC CO_2) seems a greener alternative to the use of these organic solvents. The aim of this PhD work is to characterize the SC CO_2 functionalization of silica surfaces by alkoxysilanes, to determine the evolution of the grafting in nanometric media and to precise the behavior of the materials in aqueous solution. Different model systems based on silica have been used as grafting supports: plane silica surfaces, parallel and plane surfaces spaced of few nanometers (silica nanochannels) and organised mesoporous silica (SBA-15). In order to determine the impact of the alkoxysilane head groups on the SC CO2 functionalization, different alkoxysilanes have been used or prepared: 3-(mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS), 3-[amino(ethylamino)propyl]trimethoxysilane (AEAPTMS) and 3-(iodopropyl)triethoxysilane (IPTES). The results obtained in plane silica surfaces allowed the determination of different morphologies and structure of the grafted layers, depending on the alkoxysilane used. The same morphologies have been found on the grafting of silica nanochannels, with the addition of physisorbed molecules. The transfert of the SC CO_2 grafting process in SBA-15 silica showed that the process was not strictly transposable. AEAPTMS could not be grafted in mesoporous silicas SBA-15 with pore size lower than 7,5 nm. MPTMS and IPTES molecules are both grafted on the microporosity and a fraction of mesopores is obtured. Moreover, MPTMS monolayers are grafted at the mesoporous surface. The driving parameters of the polycondensation change depending on molecule.

Besides, the post-functionalization of the iodo groups in phosphonate by the Arbuzov-Michaelis reaction have been effectively performed in plane and in mesoporous silicas. In SBA-15 silica, the post-functionalization leads to materials with higher porosity and with phosphonate groups in the pore wall. The measure of the evolution in aqueous solution show that the material is stable at different pH values and that the solution diffuses in the pore walls. The calculated diffusion coefficients highlight that the functionalization, which obstructed the microporosity, slowed down the diffusion of the aqueous solutions in the silica walls. In the case of basics solutions, the diffusion is probably enhanced by the affinity of the cations with the phosphonate groups. Sorption studies and the effects of γ-irradiations in the grafted materials could be interesting outlooks of this work.