



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de silices poreuses pour une fonctionnalisation par polymérisation plasma

Huu Nghia Le

► **To cite this version:**

Huu Nghia Le. Synthèse et caractérisation de silices poreuses pour une fonctionnalisation par polymérisation plasma. Polymères. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2020. Français. NNT : 2020MULH3697 . tel-03557959

HAL Id: tel-03557959

<https://theses.hal.science/tel-03557959v1>

Submitted on 4 Feb 2022

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.

Année 2020

N° d'ordre : (attribué par le SCD)

UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
ÉCOLE DOCTORALE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE (ED 182)

THÈSE

Discipline : Chimie des Matériaux

Présenté par :

Huu Nghia LE

Soutenance publique le 21 Décembre 2020

Synthèse et caractérisation de silices poreuses pour une fonctionnalisation par polymérisation plasma

| | | |
|--------|------------------------|---|
| Jury : | Dr. Cédric BOISSIERE | Sorbonne Université (Rapporteur) |
| | Dr. Hubert MUTIN | Université de Montpellier (Rapporteur) |
| | Pr. Jean-Luc BLIN | Université de Lorraine (Examinateur) |
| | Dr. Diane REBISCOUL | Université de Montpellier (Examinatrice) |
| | Dr. Stéphanie ROUALDES | Université de Montpellier (Examinatrice) |
| | Pr. Vincent ROUCOULES | Université de Haute Alsace (Examinateur) |
| | Dr. Bénédicte LEBEAU | Université de Haute Alsace (Directrice de thèse) |
| | Dr. Magali BONNE | Université de Haute Alsace (Co-encadrante de thèse) |
| | Dr. Aissam AIROUDJ | Université de Haute Alsace (Membre invité) |

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) dans le cadre d'un projet pluridisciplinaire en collaboration entre deux équipes de recherche complémentaires possédant des compétences reconnues au niveau national et international dans les domaines de la physicochimie des matériaux à porosité contrôlée (MPC) et de la polymérisation plasma et revêtements (PPR).

La conception du projet et mes travaux expérimentaux se sont déroulés sous la direction du Dr. Bénédicte Lebeau. Je voudrais remercier Bénédicte du fond du cœur pour ses compétences scientifiques qui m'ont permis d'orienter et de réaliser ce travail avec efficacité et enthousiasme, pour le temps et la patience qu'elle m'a consacrés, pour les discussions précieuses et les remarques pertinentes qui m'ont permis de mener ce travail dans de bonnes conditions. Je suis conscient de ses aides pour les présentations thématiques au cours des trois années et demie de mon stage Master 2 et de ma thèse, de son soutien pour la rédaction dans le cadre de ce travail malgré ses nombreuses responsabilités en tant que responsable de l'équipe MPC. Je la remercie de m'avoir donné la chance de découvrir et partagé sa passion pour le monde de la recherche, d'avoir partagé ses connaissances et expériences qui m'ont permis d'orienter ma carrière professionnelle. Qu'elle trouve ici l'expression de mon admiration et de ma plus grande reconnaissance.

Mes remerciements les plus sincères sont aussi adressés à mon encadrante de thèse le Dr. Magali Bonne. Magali m'a apporté énormément par ses soutiens appréciés dans mon travail, particulièrement dans les discussions scientifiques, les manipulations expérimentales mais aussi la gestion de projet. Je souhaite lui exprimer ma gratitude pour sa grande gentillesse, sa disponibilité, son encouragement à tout moment au cours de mon stage Master 2 et de ma thèse, pour son aide à avancer mes travaux expérimentaux, à améliorer la qualité de mes publications, de mes rédactions et de mes présentations, et malgré ses lourdes charges d'enseignement et de management à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse. Sa façon de travailler/penser dynamique m'inspire beaucoup pour mes pensées et mes motivations dans le monde du travail. Avec Bénédicte, elles sont intervenues rapidement avec compréhension quand j'avais des problèmes dans ma vie personnelle.

Ma grande gratitude est adressée aux membres du jury : Dr. Jean-Luc Blin – Professeur des Universités (Université de Lorraine) ; Dr. Hubert Mutin – Directeur de Recherche (Université de Montpellier 2) ; Dr. Cédric Boissière – Directeur de Recherche (Université Paris Sorbonne) ; Dr. Stéphanie Roualdes – Maître de Conférences HDR (Université de Montpellier 2) ; Dr. Diane Rebiscoul – Expert Senior HDR (CEA Marcoule, Université de Montpellier). Je suis également reconnaissant au Dr. Anne Galarnau – Directrice de Recherche (Université de Montpellier) et au Dr. Jean-Philippe Dacquin – Maître de Conférences HDR (Université de Lille) d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse à mi-parcours. Je tiens à les remercier vivement pour leurs discussions précieuses et très riches en rectifications et en perspectives. Tous leurs échanges et remarques ont contribué à l'enrichissement de mes connaissances et à l'avancement du projet.

Je tiens à remercier chaleureusement mes collaborateurs de l'équipe PPR de l'IS2M et de l'équipe Nanomatériaux pour l'Energie et le Recyclage de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) pour leurs compétences, expériences et appareillages dont j'ai pu bénéficier. Mes remerciements vont particulièrement au Pr. Vincent Roucoules et au Dr. Florence Bally-Le Gall

qui ont participé à mes travaux sur la fonctionnalisation de silices poreuses et m'ont aidé à interpréter correctement pour exploiter et valoriser les résultats, au Dr. Aissam Airoudj qui m'a encadré et formé pour les manipulations sur le réacteur plasma, donné des conseils et partagé des discussions fructueuses sur des problèmes techniques. J'adresse un grand merci au Dr. Diane Rebiscoul (ICSM) pour son implication précieuse dans l'étude de la croissance de polymère plasma sur substrats. Sans ces collaborateurs, les résultats importants de ma thèse n'auraient pu être obtenus. Je remercie également l'équipe Nanoparticules générées par la photochimie du Dr. Lavinia Balan avec qui j'ai collaboré au cours de mon stage recherche M2 et qui a contribué à mon travail de thèse.

Je tiens à remercier vivement la direction, le pôle d'administration et d'accueil de l'IS2M, en particulier, le Pr. Vincent Roucoules, Mme Nathalie Castelein, Mme Sylvie Forget et Mme Christelle Portier pour m'avoir accueilli et donné l'opportunité de découvrir les métiers de la recherche dans de bonnes conditions de travail.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de l'ensemble des membres permanents de l'équipe MPC (IS2M) et des responsables des plateformes techniques de l'IS2M. J'aimerais exprimer mes remerciements pour leur gentillesse, leur présence au quotidien, leurs encouragements, leurs discussions et leur surveillance pour mes travaux en horaires décalés. Mes gratitude vont particulièrement à Laure Michelin pour sa disponibilité, son aide dans la réalisation de nombreuses analyses et ses interprétations judicieuses pour cette étude. Elles vont également à Habiba Nouali, Ludovic Josien, Séverinne Rigolet, Simon Gree, Cyril Vaultot, Samar Garreau, Philippe Fioux et Philippe Kunemann pour leurs formations aux différentes techniques d'analyses, leurs discussions fructueuses et leurs suggestions précieuses. D'avoir pu travailler avec eux et pu bénéficier de leurs connaissances a été vraiment une grande chance d'approfondir mes connaissances de base et d'enrichir mes expériences de manipulation/analyse.

J'adresse aussi un très grand merci à tous les thésards, post-doctorant(e)s, stagiaires et ingénieurs des équipes MPC, PPR, TRM2P, Nanoparticules générées par photochimie : Mathieu D., Zakaria, Kassem, Carole, Layla, Boushra, Yuanyuan, Samuel, Grégory, Michaël, Joffrey, Bonity, Alexandre, Mathieu C., Zeinab, Amine, Séverine, Syrine, Lucas, Chloé, Justine G., Justine D., Marine, Chaima, Tarik, Florian, Jamerson, Lilia, Liva, Ariane, Laura, Marion, Melania, Adrian, Dylan, Hella, Jocelin, Hoang, Elliot, Cuong, Natalia, Kawthar, Refka, ainsi qu'à toutes les personnes que j'ai côtoyées au quotidien au laboratoire pour leur amitié, leur aide, leur partage de nos cultures, et ainsi que pour les conversations enrichissantes que j'ai pu avoir avec eux, qu'elles soient scientifiques ou non.

Cette liste n'est probablement pas exhaustive et d'une façon générale je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réussite de cette thèse.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I. Etat de l'art..... | 5 |
| 1. Introduction..... | 5 |
| 2. Généralités sur les silices poreuses | 5 |
| 3. Monolithes de silice poreux | 11 |
| 4. Généralités sur la fonctionnalisation organique de silices poreuses | 13 |
| 5. Polymérisation plasma | 15 |
| 6. Application de la polymérisation plasma sur la fonctionnalisation de matériaux poreux . | 21 |
| 7. Conclusion | 24 |
| 8. Références bibliographiques | 25 |
| Chapitre II. Procédés expérimentaux et techniques de caractérisation | 37 |
| 1. Introduction..... | 37 |
| 2. Préparation des wafers de silicium | 37 |
| 3. Réacteur plasma | 38 |
| 4. Caractérisation des dépôts PPAM sur wafers de silicium | 40 |
| 4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (FTIR – ATR)..... | 40 |
| 4.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)..... | 41 |
| 4.3. Mouillabilité - Angle de contact d'eau | 41 |
| 4.4. Ellipsométrie..... | 41 |
| 4.5. Microscopie à force atomique (AFM) | 42 |
| 4.6. Réflectivité de rayons X | 42 |
| 5. Caractérisation des dépôts PPAM sur monolithes de silice macroporeux..... | 45 |
| 5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 46 |
| 5.2. Spectroscopies IRTF et Raman | 47 |
| 5.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)..... | 48 |
| 5.4. Mouillabilité – Volume d'eau..... | 48 |
| 5.5. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote..... | 48 |
| 5.6. Porosimétrie par intrusion de mercure..... | 49 |
| 5.7. Analyse thermogravimétrique (ATG) | 49 |
| 5.8. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)..... | 50 |

| | |
|---|------------|
| 6. Références bibliographiques | 51 |
| Chapitre III. Optimisation des conditions opérationnelles – Etude de la croissance des films polymère sur différents substrats à base de silicium..... | 53 |
| 1. Introduction..... | 53 |
| 2. Optimisation des conditions opérationnelles du réacteur plasma | 53 |
| 3. Synthèse des résultats de l'étude de la croissance de polymère plasma anhydride maléique sur différents substrats modèles | 58 |
| 4. Conclusion | 79 |
| Chapitre IV. Etude de la fonctionnalisation des monolithes de silice poreux par polymérisation plasma..... | 81 |
| 1. Introduction et objectif du chapitre..... | 81 |
| 2. Synthèse des monolithes de silice macroporeux..... | 81 |
| 2.1. Mode opératoire de synthèse des monolithes de silice macroporeux..... | 81 |
| 2.2. Optimisation des paramètres de synthèse | 84 |
| 2.3. Caractérisation des monolithes de silice macroporeux..... | 92 |
| 2.4. Conclusion | 97 |
| 3. Fonctionnalisation des monolithes de silice macroporeux par polymérisation plasma de l'anhydride maléique (AM)..... | 98 |
| 3.1. Dépôt de PPAM et adsorption d'AM sur monolithe de silice micro-/macroporeux | 101 |
| 3.2. Cinétique de dépôt de polymérisation plasma PPAM sur monolithe de silice micro/macroporeux..... | 117 |
| 3.3. Cinétique de vieillissement des dépôts PPAM et adsorption AM sur monolithe de silice macroporeux..... | 121 |
| 3.4. Stabilité thermique sous vide des dépôts de PPAM et adsorption d'AM sur monolithes de silice poreux | 124 |
| 3.5. Dépôt de PPAM et adsorption d'AM sur monolithe de silice méso/macroporeux .. | 133 |
| 4. Conclusion | 139 |
| 5. Références bibliographiques | 140 |
| Conclusion générale et perspectives | 143 |
| Annexes | 147 |

Introduction générale

Les silices poreuses présentent un intérêt dans différents domaines d'application tels que la catalyse (support de catalyseurs hétérogènes), la vectorisation de principes actifs pour le médical ou la cosmétique, le renfort de polymères, l'immobilisation d'enzymes (biocatalyse). Elles possèdent des groupements silanol à leur surface, ce qui les rend hydrophiles. Ces groupements silanol sont très réactifs et permettent de greffer des fonctions organiques pour modifier leurs propriétés de surface (polarité) ou dans la masse (optique, catalytique) mais aussi pour le piégeage de cations métalliques par complexation et de molécules organiques par adsorption physique/chimique. Généralement la fonctionnalisation est réalisée par couplage des silanols de surface avec des organosilanes. Les propriétés résultantes dépendent fortement du taux de greffage et de la localisation des greffons. Elle est généralement réalisée en milieu solvant anhydre (toluène) et nécessite des procédés multi-étapes chronophages. D'autres voies permettant l'introduction de fonctions organiques au sein des silices poreuses ont été explorées telles que la co-condensation d'espèces réactives durant la synthèse ou la polymérisation dans les pores. La formation d'une fine couche de polymère à la surface des pores permet de former des composites mésoporeux polymère-silice qui présentent l'avantage de combiner la porosité de la silice avec la grande diversité fonctionnelle des polymères organiques dans une seule structure robuste. Cependant toutes ces méthodes de fonctionnalisation sont basées sur des procédés en phase liquide qui généralement sont chronophages, complexes et peu respectueux de l'environnement (utilisation de solvants organiques et production importante de déchets). Les voies de fonctionnalisation en phase sèche sont beaucoup plus rares bien que prometteuses en termes de coût, rapidité et plus respectueuses de l'environnement (sans solvant).

Ce travail de thèse a pour but de développer une nouvelle stratégie de fonctionnalisation de silices poreuses assistée par plasma, notamment par la polymérisation plasma qui est un procédé prometteur pour la rapidité et l'économie en énergie. Le plasma est un gaz partiellement ionisé mais macroscopiquement neutre. Il est constitué d'espèces chimiques chargées (des ions et des électrons), d'espèces neutres (des atomes, des molécules), de radicaux ou d'espèces excitées. L'utilisation de la polymérisation assistée par plasma a attiré l'intérêt scientifique car c'est une approche sans solvant et polyvalente pour la production de films ultra-minces présentant une grande variété de structures et propriétés chimiques. Un des principaux objectifs de la polymérisation plasma est de convertir un monomère possédant des groupes fonctionnels en films polymère avec une fonctionnalité «unique», capables de servir de points d'ancrage pour des greffons chimiques. La polymérisation plasma permet de former une couche mince de polymère sur un substrat à partir d'un précurseur organique polymérisable. La polymérisation est principalement amorcée par des radicaux présents dans la phase gazeuse.

L'anhydride maléique (AM) est un bon candidat comme monomère pour la polymérisation plasma de par sa double fonctionnalité avec une double liaison C=C et un groupe anhydride réactif. La fonctionnalisation par polymérisation plasma est généralement réalisée sur des substrats plans. La fonctionnalisation de poudres par polymérisation plasma s'avère plus complexe du fait que la

surface exposée au plasma est beaucoup plus importante. De plus, si des réacteurs conventionnels statiques sont utilisés pour traiter des poudres, il y a une forte probabilité d'obtenir un revêtement non-homogène sur l'ensemble de la surface des particules (seule la partie supérieure de l'échantillon, en contact avec les espèces plasmagènes, peut être traitée). Ainsi, un réacteur plasma tournant a été conçu au sein de l'institut pour permettre le traitement des poudres.

Une partie de ce travail a été dédiée à la synthèse de silices poreuses à morphologie et porosité contrôlées. En particulier deux familles de silices poreuses qui se distinguent par leur taille et les dimensions des pores ont été choisies : sphères et monolithes. En effet, une étude préliminaire a montré que la taille des particules et la taille de pores des silices constituent deux paramètres primordiaux pour définir les conditions optimales d'une fonctionnalisation homogène à la surface des particules et des pores. Les sphères de silice poreuses devraient permettre d'optimiser les paramètres du dépôt plasma à la surface de ces particules au sein du réacteur rotatif (sphères de dimensions variables) et de définir la gamme de tailles adaptée à cette technologie. Les monolithes de silice à porosité contrôlée en termes de taille des pores devraient permettre d'étudier la diffusion des espèces plasmagènes en fonction des tailles caractéristiques du réseau poreux. En effet, au-delà de l'optimisation du procédé, des questions fondamentales se posent : les dimensions physiques du plasma obtenu (longueur de Debye...) autoriseront-elles la diffusion des espèces plasmagènes à l'intérieur des pores ?

Dans un premier temps, le travail a été orienté sur l'élaboration de sphères de silice poreuses ou non et non agrégées présentant des tailles de particules bien distinctes dans une gamme de 0,1 à 200 μm . La synthèse de sphères de silice de taille micrométrique ou inférieure a été maîtrisée mais reste un défi pour des tailles supérieures et pour un statut non agrégé. Afin d'optimiser les paramètres du plasma pour un dépôt homogène de polymère à la surface de ces particules et pour définir la gamme de tailles adaptée à cette technologie, les sphères de 1 μm synthétisées ainsi que des sphères de silice poreuses commerciales de 15 à 200 μm ont été utilisées. Ce travail n'étant pas abouti, il ne sera pas présenté dans le manuscrit de thèse. Dans un deuxième temps, des monolithes de silice macroporeux de tailles millimétriques présentant une porosité ouverte et accessible afin de permettre une fonctionnalisation à la surface des pores ont été élaborés avec une taille de pores moyenne variable sur une échelle de quelques micromètres. Ces monolithes de silice macroporeux devraient permettre de répondre aux questions concernant les limitations diffusionnelles des espèces plasmagènes au sein de la porosité, mais aussi la stabilité de l'ancrage des fonctions organiques dans les conditions d'usage.

Les premiers essais de fonctionnalisation par polymérisation plasma de l'AM ont été réalisés sur les sphères de silice mésoporeuses commerciales et ont montré qu'une optimisation des paramètres de dépôt dans le réacteur plasma rotatif était nécessaire avant de poursuivre. Ainsi une deuxième partie du travail a été consacrée à l'étude fondamentale d'optimisation, en régime statique, des paramètres propres au fonctionnement du réacteur rotatif. En effet, des modifications des conditions de fonctionnement du réacteur pour le traitement des poudres en mode tournant sans perte lors de la rotation sont encore à apporter.

Le mécanisme de la polymérisation plasma repose sur une combinaison complexe de réactions, lesquelles sont en compétition au sein de la phase plasma. Ces réactions sont contrôlées par de nombreux paramètres : nature du précurseur ; dans notre étude l'anhydride maléique (AM), pression et puissance du plasma, géométrie du réacteur... Afin d'optimiser ces conditions de traitement au sein de notre réacteur rotatif, ces paramètres ont été optimisés à partir de différents régimes identifiés en étudiant les vitesses de croissance des films polymères plasma d'AM sur des wafers de silicium en fonction de la puissance fournie. Une énergie d'activation a été déterminée pour chaque régime. Ces énergies permettent d'appréhender les mécanismes mis en jeu au cours de la polymérisation plasma. Suite à la détermination d'un régime de conditions appropriées au dépôt plasma d'AM, la croissance du film polymère plasma a été étudiée sur des substrats modèles, à savoir des wafers de silicium présentant des propriétés de surface différentes. L'utilisation de substrats modèles de surfaces planes présentant des fonctions silanol ou alkyle correspondant, respectivement, à des surfaces hydrophiles ou hydrophobes a permis de suivre la formation du film polymère plasma continu ou l'évolution de la nucléation de particules lors de la polymérisation plasma en fonction du temps aux conditions opérationnelles déterminées. Dans un souci de compréhension du principe et de la phénoménologie de la fonctionnalisation des silices poreuses par la polymérisation plasma, la mise au point de ces études sur les substrats modèles de silicium s'est révélée essentielle.

Dans une troisième partie, l'étude a porté sur la fonctionnalisation par polymérisation plasma de l'AM des monolithes de silice macroporeux synthétisés en utilisant les paramètres de dépôt optimaux définis dans la deuxième partie de l'étude. Ces dépôts ont donc été réalisés dans le réacteur rotatif mais en mode statique.

Pour résumer ce travail, le manuscrit est ainsi structuré en 4 sections correspondant aux 4 chapitres.

- Un état de l'art sur les silices poreuses et les méthodes de fonctionnalisation est présenté dans un premier chapitre. Cet état de l'art porte également sur la polymérisation assistée par plasma et l'application de cette méthode pour la fonctionnalisation de silices poreuses.
- Le deuxième chapitre du mémoire présente les caractéristiques et les conditions de fonctionnement du réacteur plasma rotatif ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail de thèse.
- Le troisième chapitre de ce manuscrit décrit le travail d'optimisation des paramètres de dépôt d'un film polymère à partir de l'AM dans le réacteur plasma rotatif et l'étude de la croissance du polymère plasma d'AM sur trois substrats modèles.
- Le quatrième chapitre concerne la synthèse des monolithes de silice macroporeux et leur fonctionnalisation par polymérisation plasma de l'AM.

Les monolithes siliciques décrits dans ce chapitre ont fait l'objet d'une étude parallèle qui a été valorisée par une publication présentée en annexe de ce mémoire.

- Une conclusion générale des différentes études ainsi que les perspectives attendues clôturent ce manuscrit.

Chapitre I. Etat de l'art

1. Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à un rappel général sur les notions de classification et les propriétés physico-chimiques importantes des silices, et en particulier des silices poreuses. Il est noté que les points de discussion sur les propriétés des silices poreuses sont liés directement à la fonctionnalisation organique (groupes silanol, interaction des groupements organiques greffés avec la surface de la silice amorphe, surface spécifique). Les monolithes macroporeux synthétisés selon le protocole de Nakanishi [1,2] seront ensuite discutés : synthèse et mécanisme de formation. Ensuite, les différentes méthodes de fonctionnalisation organique des silices poreuses en voie liquide seront décrites. Enfin la méthode envisagée dans le cadre de ce travail de thèse, la polymérisation plasma qui est une méthode de fonctionnalisation par voie sèche sera présentée en montrant les perspectives d'application.

2. Généralités sur les silices poreuses

Les silices désignent des substances de formule SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (silices hydratées avec une quantité non-stœchiométrique d'eau qui est chimiquement liée). Les silices peuvent être classées selon leur composition (fonctionnalisées ou non), leur structure (cristallines ou amorphes) et leur texture (poreuses ou non). Le Tableau I-1 présente les types de silice bien connus.

Tableau I-1. Classifications des silices

| | | |
|-------------------------|--------------------------------|---|
| Cristallines | Naturelles | Tridymite, cristobalite, stishovite, coésite, quartz |
| | Synthétiques | Zéolithes purement siliciques |
| Amorphes | Synthèse à haute température | Verre de silice, fibre de verre, silice pyrogénée |
| | Synthèse par voie chimie douce | Voie sol-gel : xérogels, aérogels de silice Silices précipitées : nanoparticules de silice agrégées de taille jusqu'à 40 μm |
| | Naturelles | Opale, squelette de diatomée (N.B. formes semi-cristallines existent aussi) |
| Fonctionnalisées | Organofonctionnalisées | <ul style="list-style-type: none"> - Chimisorption : greffage en surface avec liaisons covalentes ou ionocovalentes ($\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ ou $\equiv\text{Si-C}\equiv$ ou $\equiv\text{Si-N=}$) - Physisorption : molécules, polymères, enzymes... - Synthèse directe : co-condensation à partir d'organosilanes |
| Silices poreuses | Porosité texturale | silices formées d'agrégats denses de nanoparticules |
| | Porosité interne | Silices dont les parois délimitent un système de pores de tailles variables (1 – 10 ⁴ nm) générant une surface interne élevée (amorphes majoritairement) |
| Solutions | Suspension colloïdale | Oligomères ou nanoparticules de silice en suspension dans une solution |
| | « Solution vraie » | Acide silicique, silicate de sodium ou potassium, alcoolate de silicium |

Les silices cristallines naturelles sont la tridymite, la cristobalite, la coésite et le quartz [3–5]. Il existe également des silices cristallines synthétiques telles que les zéolithes purement siliciques [6]. Les différentes silices amorphes sont obtenues en changeant les conditions de synthèse (en particulier la température de synthèse). Les verres de silice et fibres de verre sont des silices amorphes obtenues par synthèse à haute température. Les synthèses par voie de chimie douce à basses températures conduisent aux xérogels et aérogels de silice, mais aussi à des particules siliciques et leurs agrégats de grande taille. Des silices amorphes naturelles existent également (opale, squelette diatomée) [3–5,7,8]. Les silices fonctionnalisées, en particulier par des groupements organiques, sont appelées silices hybrides ou silices organofonctionnalisées et se distinguent par la nature de l'interaction entre les groupements fonctionnels et la surface silicique (Fig. I-1) : classe I dans le cas d'interactions faibles (van der Waals, liaison hydrogène) ou classe II dans le cas d'interactions fortes (liaisons covalentes ou ionocovalentes) [9–11]. Les silices hybrides classées comme silices fonctionnalisées contribuent fortement à développer la variété des matériaux siliciques [12–15].

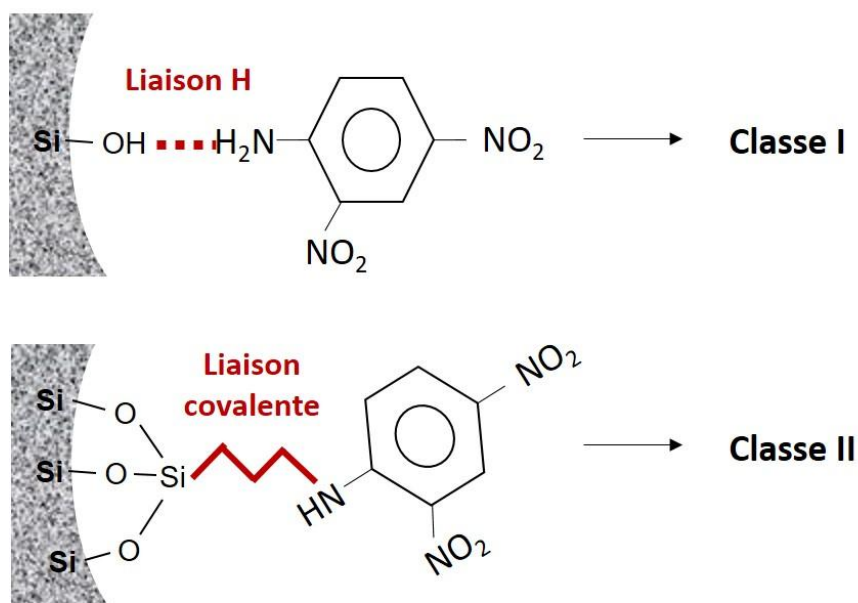


Figure I-1. Interactions faible de type liaison hydrogène et forte de type liaison covalente entre la surface et le groupement fonctionnel au sein d'une silice hybride (ou silice organofonctionnalisée)

Les silices se distinguent aussi par leur état dispersé en solution : on parle de suspension colloïdale pour des dispersions homogènes de particules en solution et de solution vraie pour des espèces siliciques monomères (dans ce cas la solution constitue un ensemble homogène c'est-à-dire que le corps qui y est dissous, est divisé autant que cela est possible) [5,16]. La texture des silices est un facteur à prendre en considération car il conduit à des propriétés particulières :

comparées aux silices denses, les silices poreuses possèdent des surfaces spécifiques et des volumes poreux très importants, lesquels présentent un grand intérêt quand le phénomène d'adsorption est au cœur de l'application visée [17–20].

Les silices poreuses sont les plus attractives de par leurs performances dans divers domaines. Le réseau poreux leur confère des propriétés texturales en termes de volume poreux et surface spécifique très intéressantes pour des applications basées sur l'adsorption [17–27]. Généralement amorphes, les silices poreuses présentent donc une innocuité et biodégradabilité requises pour de nombreuses applications [28,29]. De plus la présence de Si-OH en surface ouvre de nombreuses possibilités de fonctionnalisation afin de contrôler les propriétés de surface [30]. Parmi les nombreuses applications avérées et potentielles des silices poreuses, on peut citer la catalyse [31–36], l'adsorption [36–38], la séparation et la filtration sélective [39–42]. Les silices poreuses, par leur grande capacité d'adsorption, sont beaucoup étudiées pour l'élimination de polluants tels que les métaux lourds, les polluants organiques et les phosphates de l'eau [43,44]. Elles sont également très utilisées comme supports de catalyseurs pour la transformation du monoxyde de carbone et des composés organiques volatils [45–48]. Les silices poreuses sous forme de nanoparticules présentent un grand intérêt dans le domaine biomédical, à la fois dans les applications de diagnostic et d'administration de médicaments [49,50]. La liste des applications potentielles est vaste et ne cesse de s'allonger avec une forte croissance des recherches relatives à ces matériaux.

La présence de pores confère des propriétés structurales et texturales très particulières. De nombreuses voies de synthèse conduisent à des systèmes de pores formés de manière contrôlable en termes de tailles et d'arrangement spatial, et reproductibles [51–57]. Dans la perspective d'une fonctionnalisation de surface (externe/interne), les silices poreuses permettent de disperser les groupements fonctionnels désirés dans leur réseau poreux. En effet, leur porosité ouverte, interconnectée et de taille contrôlée conduit à une surface spécifique accessible très élevée, une distribution en taille de pores qui gouvernera la diffusion des groupes fonctionnels ainsi qu'un volume poreux modifiable qui contrôlera la quantité d'adsorbats [58,59]. La surface des silices poreuses présente des groupes hydroxyle avec une densité de 4 – 8 groupes/nm² [60–62]. Les groupes silanol de surface représentés schématiquement sur la Figure I-2 existent sous plusieurs formes : adjacents, interagissant par liaison hydrogène, isolés [60,61,63].

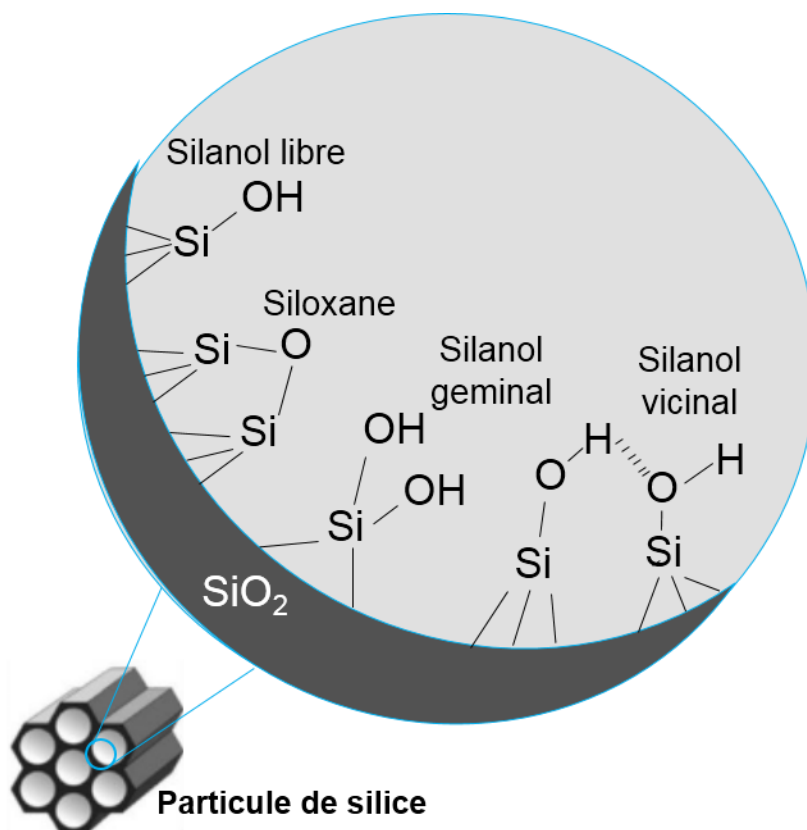


Figure I-2. Différents groupes silanol et arrangements de groupes hydroxyl à la surface des silices poreuses

Ces groupes silanol permettent de sélectionner et distribuer les fonctions implantées à la surface des silices poreuses via des interactions physico-chimiques qui définiront la stabilité d'ancrage. La nature chimique de la surface des silices poreuses va donc être déterminante sur le nombre des fonctions organiques ancrées. Les groupes silanol confèrent aux silices une propriété d'adsorption remarquable surtout avec la vapeur d'eau et une capacité d'échange d'ions efficace [64]. Cela les conduit à plusieurs applications intéressantes mais leur apporte aussi certains inconvénients en cas d'utilisation des silices en milieux aqueux et/ou ionisants, tels qu'une physisorption favorisée d'eau présente dans l'environnement ou une restructuration de la charpente silicique [64,65].

Les paramètres morphologiques des silices poreuses tels que la taille et la forme macroscopique sont à prendre en compte pour une dispersion homogène des groupes fonctionnels. Les silices poreuses peuvent être synthétisées sous différentes formes telles que (nano)particules (sphériques ou non), grains, films minces et blocs (monolithes) dont les dimensions caractéristiques peuvent varier sur une grande gamme de taille de quelques nm à plusieurs cm. La détermination de la taille représentative des particules des silices poreuses dépend de leur forme et leur régularité en forme et taille. La Figure I-3 illustre quelques exemples de détermination de la taille des particules de silices poreuses typiques [66,67]. Les silices sphériques ressemblent à de

petites billes poreuses, les particules irrégulières sont assimilables à de petits cailloux poreux, les monolithes de silices se trouvent sous forme de cylindres et de disques.

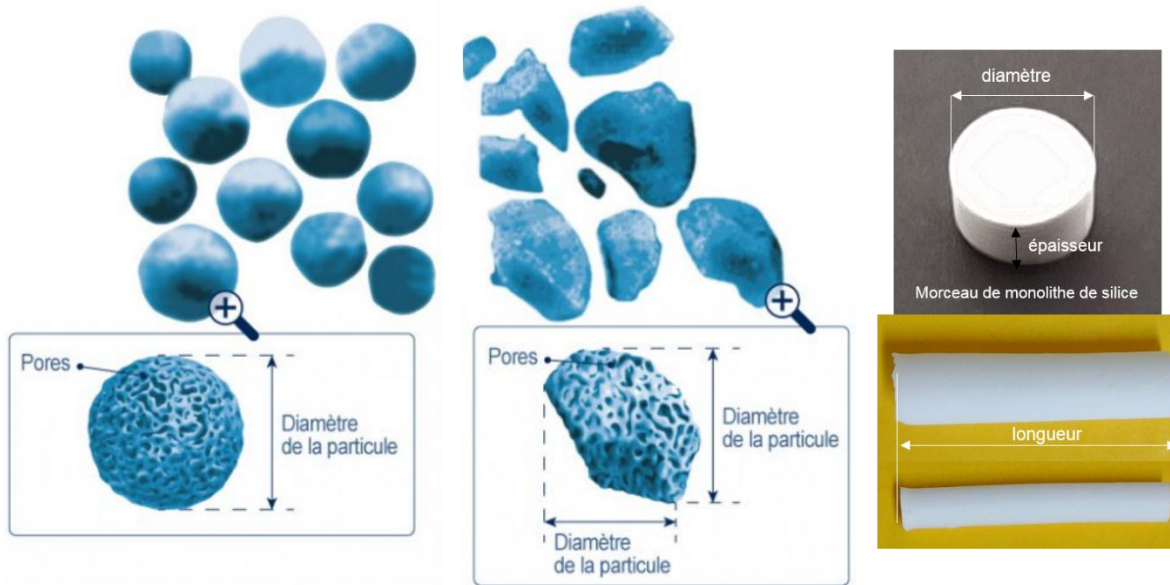


Figure I-3. Exemples de détermination/d'estimation de taille représentative des particules de silice poreuses (inspiré de figures parues sur le site web Interchim®)

Une caractéristique intéressante de ces matériaux est leur stabilité thermique. En effet, un traitement thermique jusqu'à 400 – 500 °C n'affecte pas leurs paramètres texturaux, même si une condensation des groupes silanol à la surface se passe à partir de 200 °C [68–71]. Une dégradation des paramètres texturaux commence à 650 °C et leur porosité disparaît aux températures supérieures à 1200 °C. A ces températures élevées, la condensation intraparticulaire des silanols libres a lieu en entraînant une stabilisation du réseau de siloxanes [71]. En revanche, la structure poreuse de ces matériaux est instable en solution aqueuse : condensation des groupes silanol et dissolution puis re-précipitation d'une partie de la silice peuvent être observés. Le pH des solutions est le facteur qui détermine la restructuration du réseau poreux. La structure des silices commence à être affectée à pH = 2 et une dissolution complète aura lieu à pH > 9 [35,71].

La stabilité thermique et chimique des silices poreuses permet d'envisager plusieurs voies de fonctionnalisation. Le caractère amorphe de la structure des silices poreuses offre un grand nombre de silanols qui peuvent réagir avec les groupements organiques et ainsi permettre de fonctionnaliser ces matériaux.

Les silices poreuses sont classées comme les solides poreux selon leur taille de pores [72]. La Figure I-4 présente les 3 catégories de silices :

- microporeuses (dont taille moyenne de pores $d_p < 2$ nm),
- mésoporeuses (dont d_p compris entre 2 – 50 nm),
- macroporeuses (dont $d_p > 50$ nm).

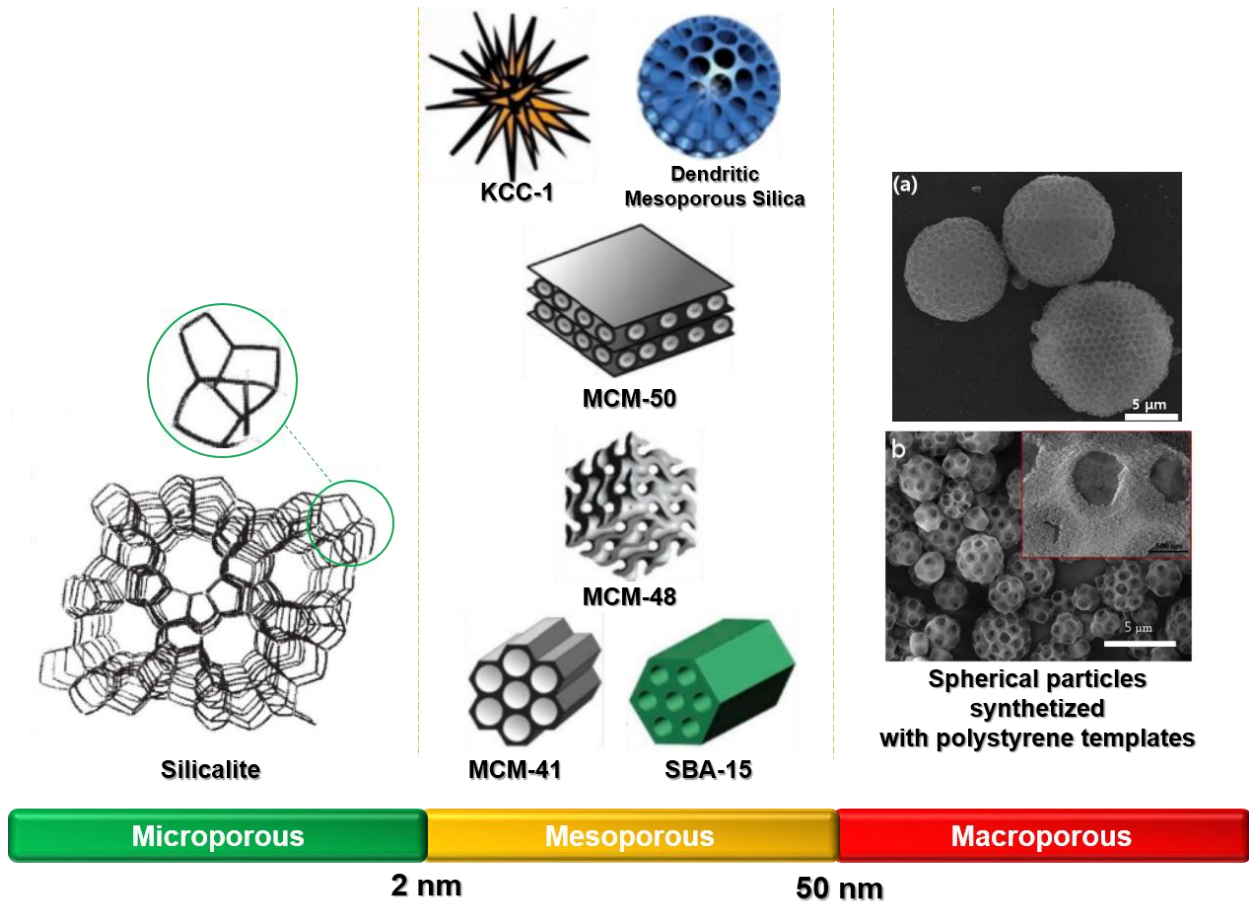


Figure I-4. Classification des silices poreuses en fonction de la taille des pores (reprise des figures parues sur [6,73])

Les exemples de silice illustrant cette classification sont caractérisés par une distribution en taille de pores étroite : la zéolithe silicalite (purement silicique) avec un d_p de 0,6 nm, des silices mésoporeuses organisées (SMO) de type SBA-15 et MCM-41 avec d_p de 2 – 15 nm, et des particules sphériques macroporeuses avec d_p de 50 – 300 nm. Les zéolithes purement siliciques telles que la silicalite sont des matériaux cristallins mais des silices amorphes microporeuses existent également [6]. Les silices mésoporeuses organisées de type SBA-15 et MCM-41 [74–76] ainsi que les silices macroporeuses [73] citées sur la Figure I-4 présentent une porosité régulière en termes de tailles de pores et d'arrangement du réseau poreux. Elles ont été synthétisées en présence d'agents porogènes organiques (respectivement micelles de tensioactifs et billes de polymère) qui jouent le rôle de gabarit pour générer une porosité contrôlée. Ces silices, avec leur arrangement régulier des pores, attirent une grande attention dans un vaste domaine d'applications comme la catalyse, l'adsorption, la chromatographie, la séparation, la biochimie comme support pour l'immobilisation d'enzymes ou la libération de médicaments [74,77–83]. Récemment un intérêt pour les silices poreuses possédant deux (voire trois) types de pores s'est développé.

Comme exemple on peut citer les monolithes de silice élaborés selon la méthode Nakanishi qui sont à la fois micro-macroporeux [1,2,84]. Un traitement en milieu basique permet de transformer leurs micropores en mésopores et de créer par conséquent un système méso-macroporeux dans la structure des monolithes de silice obtenus avec ou sans la présence de micropores restants [85] (Fig. I-5).

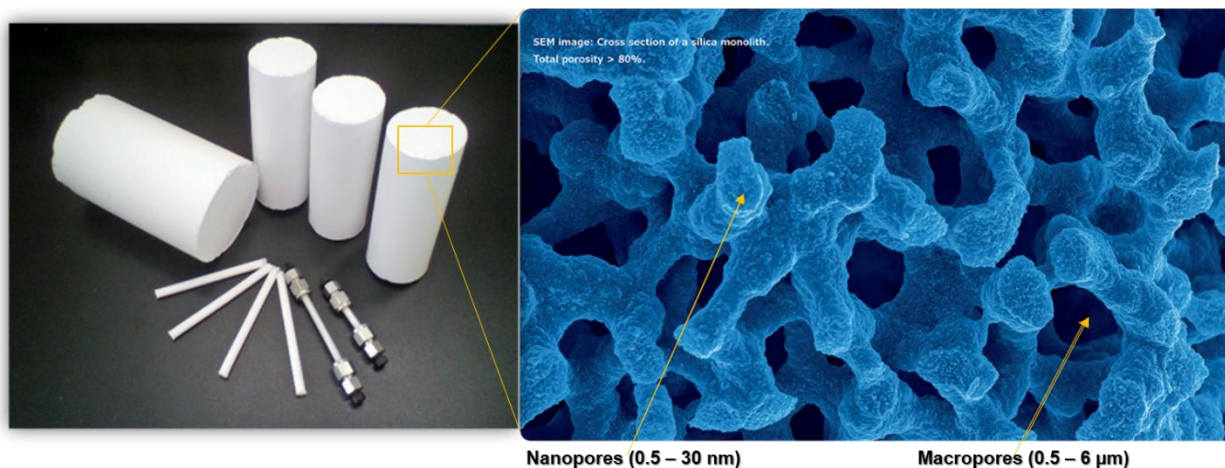


Figure I-5. Photographie des monolithes de silice poreux commerciaux et leur structure de type éponge caractéristique (crédit par SnG Inc. et Sigma-Aldrich)

3. Monolithes de silice poreux

Les monolithes de silice tels que ceux synthétisés par l'équipe du Prof. Nakanishi entre 1992 et 1997 ont été utilisés dans le domaine des procédés de séparation, notamment en chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) pour séparer les constituants d'une solution [1,2]. Le remplacement de particules poreuses remplissant généralement une colonne de chromatographie classique par un monolithe de silice a montré que les performances de la colonne étaient augmentées et les analyses accélérées [84]. Cependant, l'utilisation des monolithes reste délicate pour les colonnes de grandes longueurs car il n'est pas évident d'obtenir de longs monolithes.

La synthèse d'un monolithe selon la méthode Nakanishi est une combinaison de deux mécanismes : le procédé sol-gel et la décomposition spinodale [2].

Le procédé sol-gel provient de deux étapes : l'obtention d'une solution colloïdale suivie d'une gélification. Le nom « sol » correspond à une suspension colloïdale de particules dans un liquide. Le nom « gel » quant à lui provient de la gélification du système. Dans le procédé sol-gel, les alcoolates de métaux ou de métalloïdes sont souvent utilisés comme précurseurs, en particulier dans le cadre de ce projet le tétraéthoxysilane (TEOS) $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}]$ est le précurseur silicique.

La première étape du procédé consiste en une hydrolyse des groupements alcoolate pour former des groupements hydroxyle (réaction 1) :



Dès que l'hydrolyse est initiée, deux réactions simultanées de condensation se font : la première est une oxolation (réaction 2 : entre deux groupements silanol) et la seconde une alcoxylation (réaction 3 : entre un groupement silanol et un groupement alcoolate) [86] :



-R correspond au groupement $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ dans le cas du précurseur TEOS.

Le TEOS a été choisi entre autres, pour sa grande réactivité avec l'eau, ce qui est une propriété nécessaire pour que l'hydrolyse se fasse. Néanmoins, cette étape du procédé étant très longue, il est possible d'ajouter un catalyseur tel qu'un acide afin d'accélérer la réaction. Il est à noter que le temps de gélification dépend du pH du milieu réactionnel [87], et donc du choix du catalyseur ainsi que de sa concentration. De plus, la quantité de TEOS introduite par rapport à la quantité d'eau a une influence sur la structure du produit final.

La décomposition spinodale, provoquée par la présence d'un polymère dans la solution, est une séparation de phase qui va induire une phase riche en silice et une phase riche en eau. Le polymère assure la stabilité de l'interface entre ces deux phases.

Dans un premier temps, la source de silice, le polymère et l'eau forment un mélange homogène. Le procédé sol-gel entraîne cependant la polymérisation de la source de silice et donc l'augmentation de la masse molaire des oligomères siliciques dont la solubilité dans le mélange diminue. Il y a parallèlement des interactions répulsives entre les deux phases : le polymère en solution et la source de silice polymérisée [88].

Le séchage des monolithes permet ensuite d'éliminer la phase liquide contenant l'eau et l'éthanol généré par l'hydrolyse du TEOS.

La morphologie finale du matériau dépend de la compétition entre la décomposition spinodale et le procédé sol-gel (Figure I-6). En effet, pour obtenir un monolithe à porosité hiérarchisée avec une structure de type « éponge », il faut que ces deux phénomènes se produisent en même temps. Une décomposition spinodale trop rapide entraînera la formation de deux phases distinctes : un gel dense de silice surmonté d'eau. En revanche, une décomposition spinodale trop lente entraînera quant à elle un gel de silice mésoporeux/microporeux. Les cinétiques des réactions et la température du milieu réactionnel jouent donc un rôle essentiel dans l'obtention du matériau souhaité.

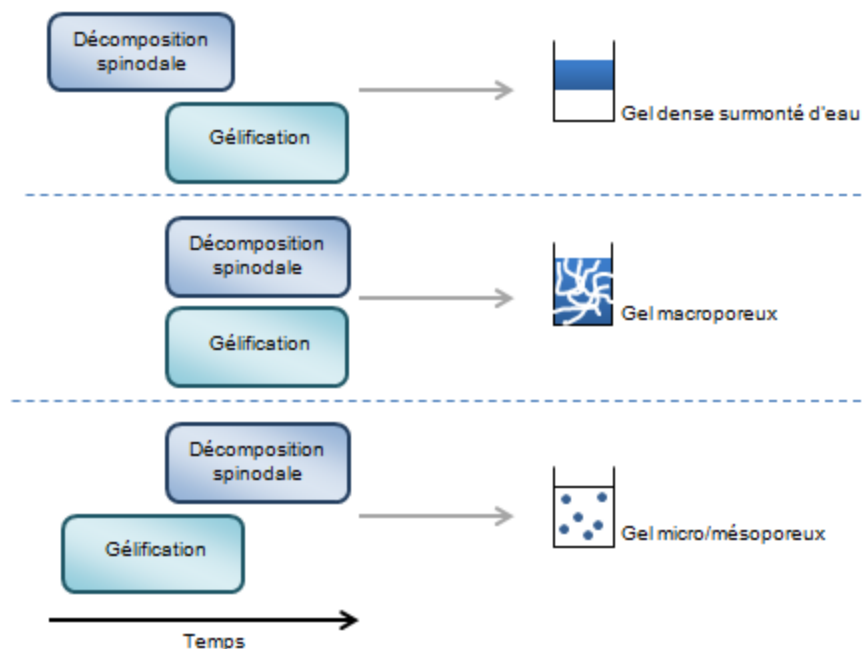


Figure I-6. Morphologies obtenues en fonction des cinétiques des réactions de décomposition spinodale et de gélification d'après [89]

La macroporosité du matériau final est ajustable en modifiant les paramètres de synthèse. Les études de l'équipe du Prof. Nakanishi mettent en évidence le fait que la masse molaire du polymère utilisé ainsi que la température de synthèse sont deux principaux paramètres influents [90].

De plus, la température doit varier et notamment être adaptée à chaque polymère choisi pour la synthèse de monolithes. En effet, en utilisant le poly(acide acrylique), les températures appropriées données par l'équipe du Prof. Nakanishi se situaient entre 40 et 80 °C. L'équipe de J. Babin a, quant à elle, utilisé des polyéthylènes glycol (PEG) de masses molaires différentes, et a réussi à synthétiser les monolithes de qualité à une température de 40 °C [85].

Un traitement thermique est appliqué afin de décomposer le polymère et ainsi libérer la porosité. Ce traitement thermique réalisé à 450-550 °C entraîne la fissuration du monolithe [89]. Afin d'obtenir un monolithe macroporeux mécaniquement stable, un traitement basique est réalisé sur les monolithes humides afin de créer une mésoporosité dans ses parois de silice. La mésoporosité obtenue dépend de la concentration de la solution basique utilisée, de la température ainsi que de la durée du traitement [91].

4. Généralités sur la fonctionnalisation organique de silices poreuses

La fonctionnalisation organique consiste généralement à modifier la surface selon différentes méthodes telles que le greffage covalent ou ionocovalent de groupements organiques ou

organométalliques, l'adsorption à la surface de molécules ou de polymères (Fig. I-7). Les espèces organiques incorporées permettent de contrôler les propriétés de surface et/ou dans la masse des silices poreuses [92–94]. Le caractère amorphe des parois des silices poreuses offre un grand nombre de silanols qui peuvent réagir avec les groupements organiques.

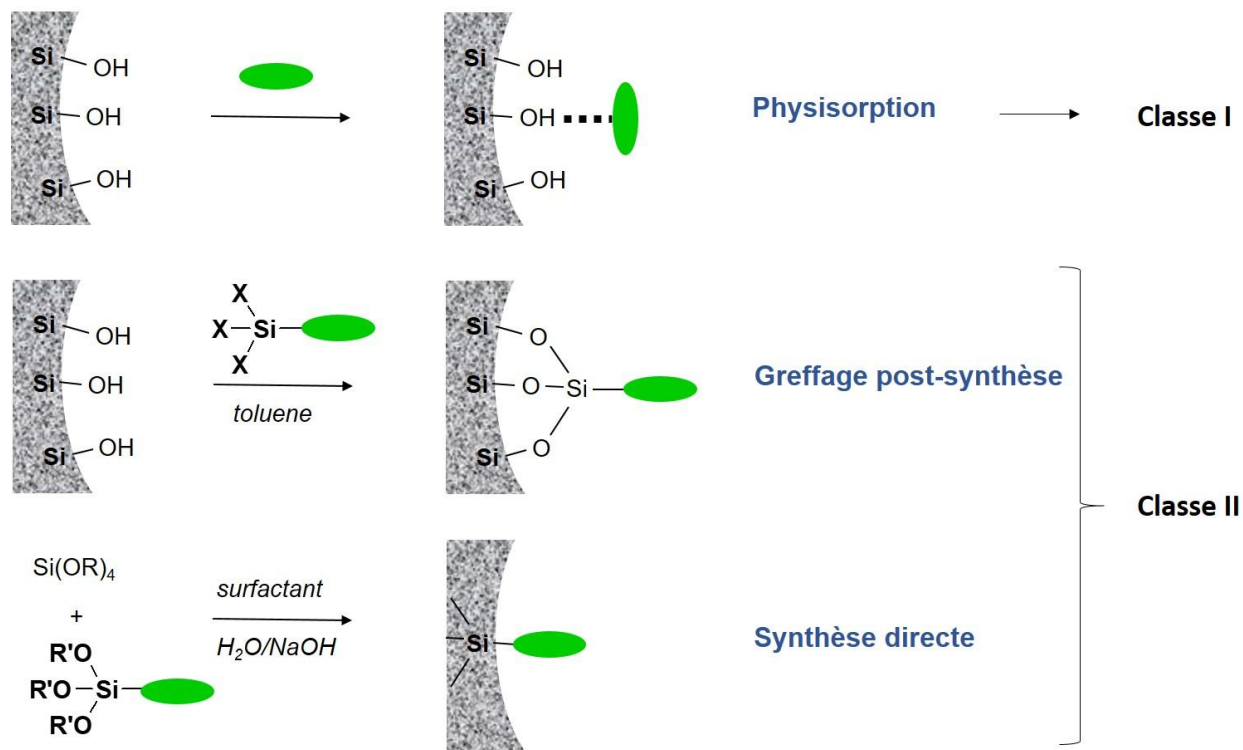


Figure I-7. Représentation schématique des différentes voies de préparation de silices organofonctionnalisées.

Pour fonctionnaliser une surface, plusieurs procédés sont possibles : la physiorption et le greffage [92,93].

- Dans le cas de la physiorption, les molécules ou polymères organiques sont reliés à la matrice par des interactions faibles de types liaisons hydrogène ou van der Waals. L'inconvénient de cette méthode est que les liaisons hydrogène sont fragiles et les interactions sont faibles. Les molécules ne restent donc pas toujours accrochées à la matrice.
- Le greffage est une réaction entre les hydroxyles et les molécules organiques : il y a formation d'une liaison covalente ou ionocovalente. C'est un des avantages de cette technique : le groupement organique est lié à la matrice inorganique par des interactions fortes.

Dans ce dernier cas la fonctionnalisation se fait post-synthèse par une réaction entre les silanols de surface et des agents de couplage de type organosilane (organoalcoxysilane, organosilazane, organohalogenosilane). Le greffage sera d'autant plus fort que le nombre de liaisons sera grand. Le nombre, la répartition, l'accessibilité des silanols de surface permettent de contrôler partiellement la concentration et la distribution des entités greffées au sein des silices poreuses. Le taux de greffage, lui, dépend de la réactivité du greffon et se trouve limité par la diffusion des espèces sensibles aux facteurs stériques. Par contre, si les organosilanes réagissent préférentiellement au niveau des ouvertures de pores lors du processus de greffage, la diffusion de nouvelles molécules dans le centre des pores peut être altérée. Il peut en résulter une répartition non homogène de groupes organiques dans les pores.

Il est à noter qu'en utilisant des organoalcoxysilane $F_x\text{-Si(OR)}_{4-x}$ ($x = 1$ ou 2), on peut introduire les groupements fonctionnels F par co-condensation de l'organosilane avec le précurseur Si(OR)_4 (Fig. I-7 : synthèse directe). Dans ce cas l'organosilane participe à la formation du réseau siloxane tout en apportant une fonction organique. La porosité est générée par la présence d'agents porogènes dans le milieu réactionnel. La fonctionnalisation par co-condensation en incorporant directement des groupements organiques condensables pendant la synthèse de silices poreuses permet une répartition plus homogène des groupements organiques au sein de la porosité des silices par rapport au greffage post-synthèse. Par contre, les agents porogènes ne seront pas éliminés par calcination car les fonctions greffées sont généralement sensibles à la température. De plus, cette méthode présente généralement une diminution du degré d'ordre mésoscopique des matériaux avec une augmentation de la concentration des organosilanes. Ceci est dû aux interactions antagonistes entre le groupement fonctionnel et l'agent porogène.

La fonctionnalisation par voie liquide est la plus courante et s'effectue généralement en solvant organique. La fonctionnalisation par voie gazeuse est moins utilisée mais offre une alternative intéressante d'un point de vue environnemental (absence de solvant toxique, procédés avec moins d'étapes, peu voire pas de déchet...) [95–98].

5. Polymérisation plasma

Le terme « plasma » a été utilisé afin de décrire le comportement de gaz soumis à une décharge électrique par analogie au plasma sanguin [99]. Le plasma est un gaz partiellement ionisé mais macroscopiquement neutre. Il est constitué d'espèces chimiques chargées (des ions et des électrons), d'espèces neutres (des atomes, des molécules), de radicaux ou d'espèces excitées dont la désexcitation peut donner lieu à l'émission de photons.

Les plasmas peuvent être classés en deux grandes familles : les plasmas chauds et les plasmas froids. Afin de classer les plasmas, le degré d'ionisation α a été défini par la formule :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + N}$$

où N représente la densité des espèces neutres, n_i celle des ions et n_e celle des électrons avec $n_e = n_i$ puisque l'ensemble est macroscopiquement neutre [100].

Les plasmas chauds sont eux caractérisées par des températures supérieures à 10^6 K et un degré d'ionisation proche de 1. De nombreuses interactions ont lieu entre les particules, ce qui explique cette température très élevée.

Dans les plasmas thermiques, on observe un équilibre thermique. Toutes les espèces présentes dans le plasma ont des températures similaires de l'ordre de 10^4 K.

Les plasmas froids sont des plasmas hors équilibre thermodynamique. Ils contiennent peu d'ions, leur degré d'ionisation est typiquement inférieur à 10^{-4} . La température des électrons y est beaucoup plus élevée que celle des ions et la température globale du plasma est généralement voisine de 300 K. Le plasma froid peut être considéré comme une « mer » de molécules neutres dans laquelle se trouvent quelques électrons et ions, d'où un faible degré d'ionisation.

Afin de générer l'état plasma des atomes et des molécules, il est indispensable de leur fournir une énergie extérieure, par une décharge électrique ou par transfert d'énergie d'une onde magnétique. Grâce à cet apport d'énergie, des électrons sont accélérés et entrent en collision avec des particules présentes dans le milieu et en surface du matériau substrat à traiter, ce qui donne lieu à des collisions en cascade et de nombreuses réactions décrites sur la Figure I-8. Par ailleurs, la décharge est luminescente du fait de la désexcitation d'espèces par émission de photon.

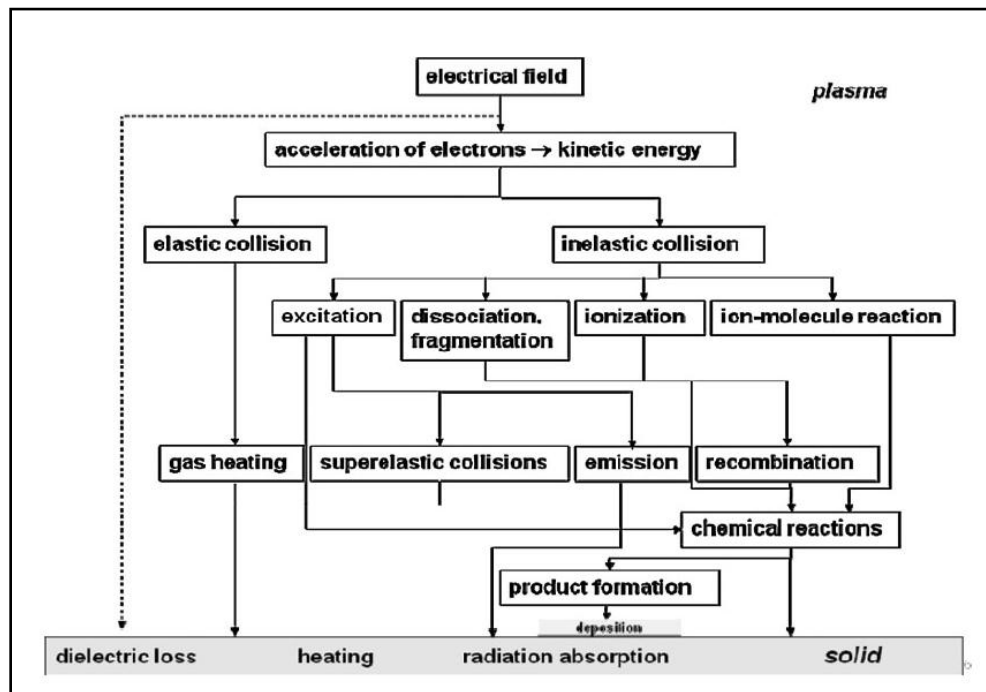


Figure I-8. Processus de polymérisation plasma [101]

Selon le type de précurseur utilisé, différents types de traitement de surface peuvent être envisagés grâce à la technologie plasma : le traitement plasma, la gravure ou « etching » et la polymérisation plasma.

Le traitement plasma permet de modifier la surface d'un substrat par le biais d'espèces activées contenues dans le plasma et capables de générer des réactions chimiques à la surface du substrat (Fig. I-9, cas 1). Le traitement plasma a généralement lieu à partir d'un gaz chimiquement réactif (oxygène, azote, molécule fluorée) permettant de greffer des groupements fonctionnels à la surface du substrat ou de créer des radicaux libres.

Le procédé de gravure ou « etching » correspond à une dégradation de l'extrême surface du substrat (Fig I-9, cas 2). En effet, lorsque le substrat est soumis au plasma, les interactions entre les espèces activées du plasma et la surface du substrat peuvent entraîner des réactions d'ablation en surface du substrat. En général, l'argon est utilisé pour ce type de traitement. Une texturation / topographie spécifique est alors créée et permet d'augmenter la rugosité de la surface.

La polymérisation plasma, aussi connue sous les sigles PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), permet de former une couche mince de polymère sur un substrat à partir d'un précurseur organique polymérisable (Fig. I-9 cas 3). La polymérisation est principalement amorcée par des radicaux présents dans la phase gazeuse [101].

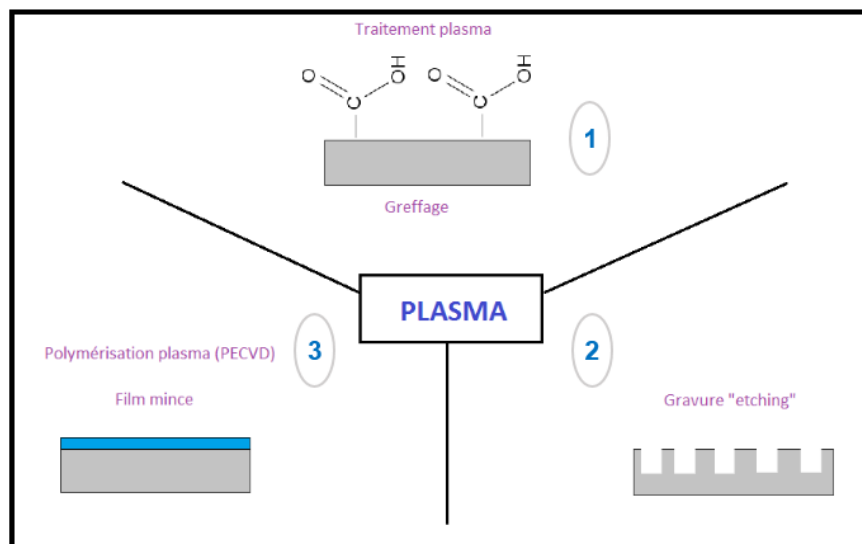


Figure I-9. Schéma des types de traitement de surface possibles par plasma

Les particules du précurseur organique sont activées par collision (élastique ou inélastique) avec des électrons qui sont accélérés par énergie. Les collisions génèrent d'espèces radicalaires. La polymérisation peut ensuite se propager puisque ces espèces radicalaires vont pouvoir réagir par des réactions d'addition avec des molécules du précurseur présentes dans le plasma ou s'adsorber sur la surface du substrat. Cette étape se répétera jusqu'à ce que deux particules radicalaires réagissent ensemble par une réaction de recombinaison pour former une espèce stable (terminaison) et ainsi arrêter la polymérisation. Ainsi, un film mince de polymère se forme à la surface du substrat. La Figure I-10 illustre les différentes étapes de la polymérisation décrites ci-dessus [102,103], M représentant une espèce neutre (par exemple, un monomère), M· un radical libre et ·M· un radical.

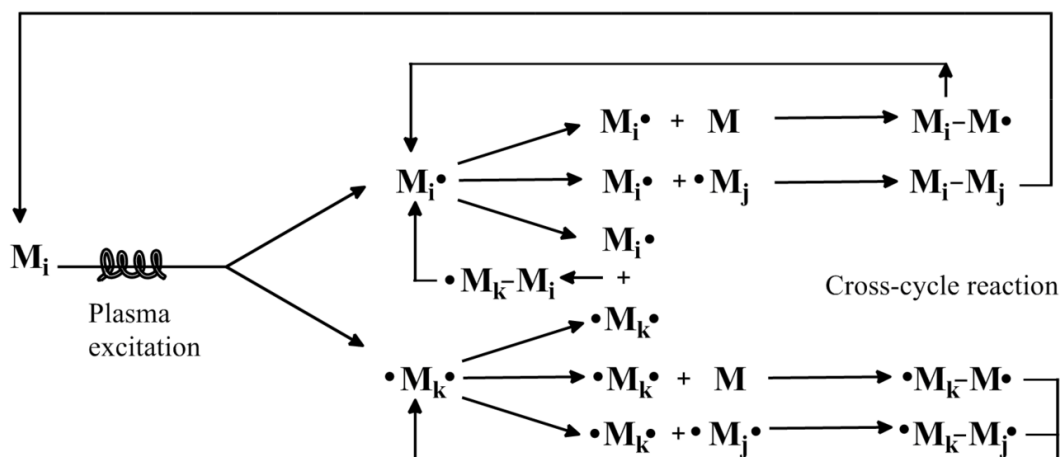


Figure I-10. Mécanisme de la polymérisation plasma proposé par H. Yasuda [102]

Ce mécanisme réactionnel a été proposé par l'équipe de H. Yasuda qui a décrit la polymérisation plasma comme atomique contrairement aux polymérisations par voie classique qui sont dites moléculaires [102,103]. Dans la polymérisation classique, le polymère formé est constitué d'un ou plusieurs monomères qui se répètent un certain nombre de fois avec un certain ordre. La polymérisation peut alors se résumer à la formation parallèle de plusieurs chaînes qui peuvent se lier entre elles ce qui, dans le cas de la croissance d'un film polymère, donne lieu à un réseau bidimensionnel plutôt organisé. En revanche, dans le cas d'une polymérisation plasma, la croissance du film sur la surface du substrat est désordonnée puisque les molécules activées du précurseur organique réagissent entre elles de manière totalement aléatoire. De plus, le film polymère obtenu par polymérisation plasma aura tendance à être plus réticulé que ne l'aurait été un film obtenu par voie classique.

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi de fonctionnaliser nos silices poreuses par polymérisation plasma. Cette technique qui a pour but de fonctionnaliser la surface de matériaux apporte de nombreux avantages. En effet, les films polymères peuvent être déposés sur presque tous les matériaux solides (métaux, céramiques, polymères, matériaux naturels à faible coût). La polymérisation plasma est aussi un procédé d'éco-conception et respectueux de l'environnement (sans solvant). Les films polymère plasma sont stables, homogènes, hautement réticulés et à haute adhérence au substrat [104].

Les paramètres externes du procédé influant sur le mécanisme de formation et la nature du film polymère plasma obtenu sont nombreux. Ils comprennent la nature de monomère, la pression du procédé, la puissance plasma, le cycle de marche, la géométrie du réacteur et voire la température des substrats [105]. Parmi ces paramètres, la puissance plasma et le cycle de marche ont un rôle majeur :

- Une puissance élevée va favoriser l'énergie des espèces plasmagènes, le taux de dissociation au sein de la phase plasma et augmenter la densité des espèces excitées possédant un ou plusieurs sites réactifs. Les caractéristiques physico-chimiques du film polymère (taux de réticulation, densité, topographie de surface) sont certainement influencées. Plus l'énergie des particules est grande, plus le nombre de sites actifs créés à la surface du substrat est élevé en raison du bombardement ionique généré. Ce bombardement va parallèlement influencer sur la croissance du film polymère en compétition avec la vitesse de dépôt. Plus l'énergie des particules sera grande, plus la vitesse de croissance du film polymère sera ralentie à cause du bombardement (phénomène d'ablation). Ce phénomène d'ablation va également modifier les caractéristiques physico-chimiques du film polymère.
- La polymérisation plasma peut être réalisée en mode continu et en mode pulsé [106]. Le plasma en mode pulsé permet d'alterner entre des périodes où le plasma est allumé (t_{on}) et éteint (t_{off}). La décharge pulsée est caractérisée par le cycle de marche (D.C) qui correspond au pourcentage du temps pendant lequel le plasma est allumé.

$$D.C (\%) = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$$

Pendant les périodes où le plasma est allumé, le taux de dissociation au sein de la phase plasma, l'excitation des espèces plasmagènes et la fragmentation du monomère sont favorisées alors que pendant les périodes où le plasma est éteint, la polymérisation et le dépôt du film polymère sont favorisés. Ainsi, en mode pulsé, la fragmentation du monomère est minimisée et la rétention ainsi que la densité des fonctions chimiques dans le film polymère sont contrôlées. De ce fait, la polymérisation plasma en mode pulsé permet d'obtenir des films moins réticulés, de structure chimique plus régulière et dans lesquels la structure du monomère est mieux conservée [107].

La polymérisation assistée par plasma est utilisée depuis longtemps pour la modification de surface de polymères, métaux et poudres. Les objectifs sont divers tels que la protection contre la corrosion des métaux, l'amélioration de l'adhérence de l'aluminium, la transformation hydrophile à hydrophobe ou hydrophobe à hydrophile des surfaces de poudre et les films antireflets pour les applications optiques.

La fonctionnalisation de poudres par polymérisation plasma s'avère plus compliquée que la fonctionnalisation de surfaces planes, du fait que la surface exposée au plasma est beaucoup plus importante. De plus, si des réacteurs conventionnels, statiques, sont utilisés pour traiter des poudres, il y a une forte probabilité d'obtenir un revêtement non-homogène sur l'ensemble de la surface des particules (seule la partie supérieure de l'échantillon, en contact avec les espèces plasmagènes, peut être traitée). D'autre part, il existe un risque d'agglomération des particules pendant la polymérisation plasma et ainsi seule la couche externe de ces agglomérats serait modifiée. Pour éviter ces problèmes, des réacteurs spécifiques sont nécessaires ; les formes les

plus communément utilisées sont le réacteur à lit fluidisé, le réacteur à lit fluidisé circulant, le réacteur tournant ou encore le réacteur à agitation magnétique (Fig. I-11) [108].

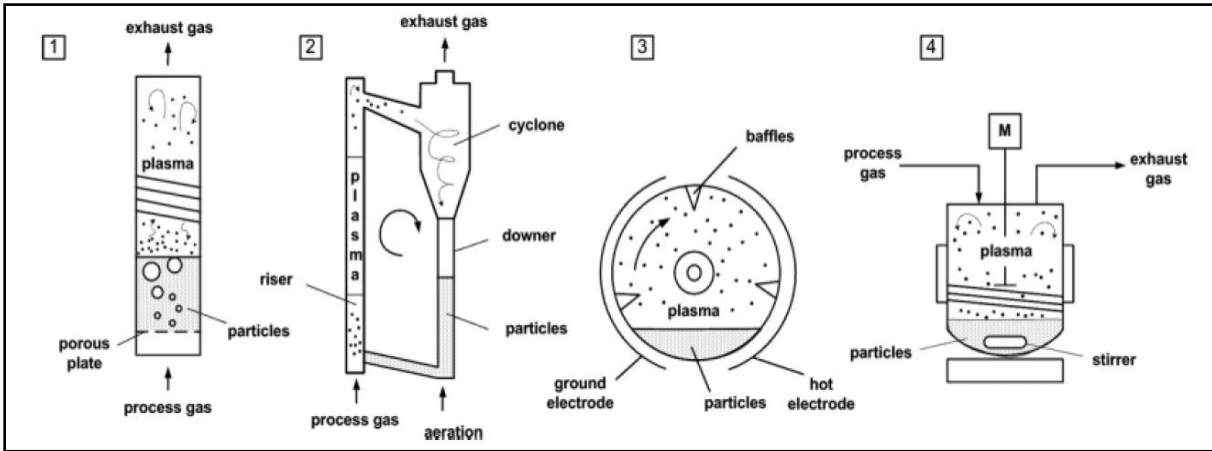


Figure I-11. Types de réacteurs utilisés pour la fonctionnalisation de poudres : 1) réacteur à lit fluidisé, 2) réacteur à lit fluidisé circulant, 3) réacteur tournant et 4) réacteur à agitation magnétique [108]

Dans un réacteur plasma à lit fluidisé [109], la poudre est placée sur une plaque poreuse à l'intérieur du réacteur et le précurseur gazeux est injecté par le bas à travers la plaque poreuse. Le gaz traverse alors le lit de poudre. A partir d'un certain débit de gaz, la poudre se retrouve en suspension dans le fluide. Cet état est appelé fluidisation et correspond à la condition pour laquelle toutes les particules sont en suspension dans le gaz. Le plasma est alors généré au niveau de cette suspension.

Une variante du réacteur à lit fluidisé est le réacteur à lit fluidisé circulant [110]. Dans ce type de réacteur, les particules en suspension passent à travers le plasma et circulent dans un montage formant une boucle fermée. Les particules peuvent ne traverser qu'une fois le plasma, impliquant donc dans certains cas, des temps d'exposition au plasma très courts.

Le réacteur tournant [111] constitue le troisième type de réacteur souvent utilisé pour la fonctionnalisation de poudres. La chambre du réacteur est en général cylindrique et reliée à un moteur permettant de faire tourner l'ensemble. Les électrodes permettant de générer le plasma entourent la chambre.

Le dernier type de réacteur utilisé pour la fonctionnalisation de poudres comporte un système d'agitation magnétique [112]. Pour ce faire, un barreau aimanté est introduit dans la chambre du réacteur afin de brasser les particules à fonctionnaliser et le réacteur est placé sur un agitateur magnétique.

Un réacteur plasma à couloir/tapis vibrant est par ailleurs un modèle conçu pour la fonctionnalisation de poudres.

Le Tableau I-2 résume les différentes études menées sur ces réacteurs.

Tableau I-2. Récapitulatif des différentes études menées pour le traitement des poudres

| Réacteur | Particules traitées | Type de traitement | Références |
|-------------------------------------|---|--------------------------|---------------|
| Lit fluidisé (dont circulant) | Polyéthylène 0,07 – 0,14 mm Polymère 0,2 mm Polyéthylène Basse Densité 350 µm Polyéthylène | Traitement plasma | [109,113–115] |
| | Cristaux de NaCl 0,21 mm Polyéthylène Basse Densité 350 µm Polystyrène non poreux 200 µm | Polymérisation plasma | [110,116] |
| Réacteur tournant | Fibres de carbone 150 µm x 8 µm Oxyde de zirconium 8 µm Noir de carbone 0,1 – 2 mm Silice 200 – 300 µm, 100 – 600 µm Quartz 400 µm Cristaux d'aspirine 1 – 100 µm Billes de polystyrène poreuses 100 µm | Polymérisation plasma | [111,117–122] |
| Agitation magnétique | Polyéthylène Haute Densité µm | Traitement plasma | [112] |
| | Alumine 10 – 150 µm Nanofibres de carbone 20 – 70 nm de diamètre, 50 – 100 µm de longueur Silice 200 ou 1000 nm | Polymérisation plasma | [123–125] |

Nous avons choisi pour cette étude de travailler, pour la fonctionnalisation des poudres, avec un réacteur de type tournant. Ce dernier sera décrit plus précisément dans le chapitre III de ce manuscrit.

6. Application de la polymérisation plasma sur la fonctionnalisation de matériaux poreux

La polymérisation plasma présente une approche prometteuse pour fonctionnaliser la surface des matériaux qu'ils soient plans ou de morphologie tridimensionnelle telle que des particules ou des membranes poreuses. Les travaux relatifs à la fonctionnalisation de surface d'objet 3D par polymérisation plasma demeurent cependant moins abondants de par la nécessité d'avoir un réacteur adapté pour assurer l'exposition de toute la surface de l'objet au plasma. La fonctionnalisation de surface de particules par polymérisation plasma a été effectuée principalement sur des particules de silice ou oxyde non silicique (TiO_2 , Al_2O_3), des perles de gel silicique et des membranes nanoporeuses d'alumine.

Une des premières études utilisant la polymérisation plasma pour fonctionnaliser des silices poreuses a été réalisée par l'équipe de Novotný en 1985 [126]. L'équipe a choisi d'utiliser l'hexaméthylsilylazane (HMDS) comme monomère en raison de sa grande réactivité avec les

groupements silanol de surface. Ils ont utilisé un mélange de vapeurs de monomère et d'argon, et non le monomère pur, pour améliorer la stabilité thermique et ainsi rigidifier la couche de polymère qui a été déposée à la surface des particules.

Un plasma à basse pression a été utilisé par l'équipe de J. Cao [127] pour produire des particules par polymérisation plasma avec des précurseurs organiques.

En 1997, l'équipe de Y. Sawada [128] a mis au point une polymérisation plasma du tétrafluoroéthylène pour le revêtement des particules de silice. Des particules de quartz fonctionnalisées qui présentent une distribution homogène de fonctions amines ont été préparées par une polymérisation plasma de l'allylamine dans les études de l'équipe de K. Jarvis en 2012 [129]. Après polymérisation plasma les techniques de caractérisations utilisées (MEB, XPS...) ont montré que les surfaces des particules obtenues sont très lisses et uniformes ; les particules ainsi fonctionnalisées étaient extrêmement hydrophobes.

Mathew *et al.* [130] ont comparé la fonctionnalisation de la surface de noirs de carbone et de nanoparticules de silice ($S_{\text{BET}} \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$) par polymérisation plasma de l'acétylène. Ils ont observé à la surface de la silice une concentration beaucoup plus élevée de groupes fonctionnels ainsi la formation d'un film de polymère plasma. Les liaisons siloxane et silanol densément présentes peuvent toutes être rompues, et une fixation réussie d'espèces actives monomères peut se produire sur les sites générés. Une fois que les espèces monomères sont attachées, elles peuvent se développer davantage à partir de ces sites. Aussi, en raison de la densité élevée des groupes fonctionnels sur la surface de la silice, les chaînes en croissance des sites voisins sont liées chimiquement, donnant ainsi une bonne couverture en peu de temps, avec une faible énergie.

Sun-Jung Song *et al.* [131] ont préparé des catalyseurs basiques solides par dépôt d'un film dense contenant des fonctions amine à la surface de particules de silice-alumine d'environ $150 \mu\text{m}$ de diamètre par polymérisation plasma de 1,2-diaminocyclohexane. La présence des fonctions amine a été confirmée par RMN ^{13}C , IRTF et XPS. Le procédé de dépôt assisté par plasma a permis d'obtenir une très bonne adhésion entre le film polymère plasma et la surface des particules de silice-alumine.

La polymérisation par plasma à basse pression semble être une méthode intéressante pour la fonctionnalisation des particules de silice. B. Akhavan *et al.* [118] ont fonctionnalisé la surface de billes de silice de $200\text{-}300 \mu\text{m}$ de diamètre avec des groupements type sulfonates $-\text{SO}_x(\text{H})$ par un traitement plasma en 2 étapes au sein d'un réacteur rotatif : (i) polymérisation plasma à partir de thiophène sur la surface des particules de silice et (ii) traitement plasma oxydant sur les particules de silice préalablement fonctionnalisées par des groupements soufrés. Le dépôt de groupements fonctionnels soufrés oxydés tels que sulfonate, acide sulfonique et sulfate a été confirmé par XPS et ToF-SIMS.

La fonctionnalisation d'oxydes acides poreux tels que des particules de titane et d'alumine permettent la modification de leurs surfaces par l'introduction d'un groupement organique. Tout comme la silice, afin de modifier de manière contrôlée leurs propriétés de surface, ces supports présentent des caractéristiques physico-chimiques (surface spécifique, groupements OH) avantageuses qui permettent de greffer des fonctions organiques.

L'équipe de Zhihong Zhang en 2015 [132] ainsi que l'équipe de Solís-Gómez [133] ont utilisé la polymérisation par plasma pour modifier la surface de particules de TiO_2 par polymérisation d'acide acrylique (AA) afin de déposer un poly (acide acrylique) réticulé (PAA) sur leur surface (Fig. I-12). La stabilité de suspensions colloïdales en solution aqueuse a ainsi pu être améliorée [133].

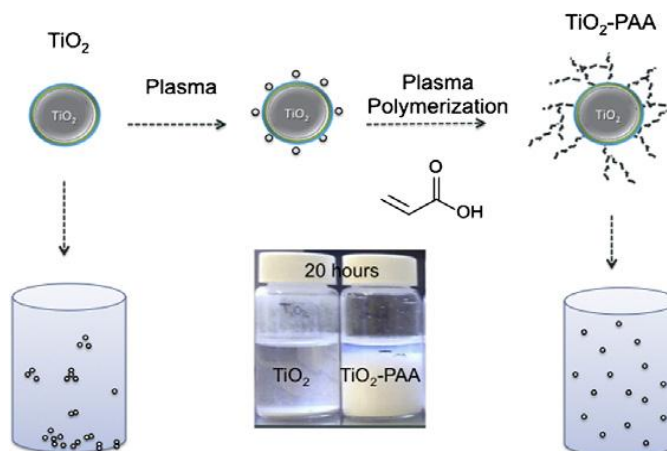


Figure I-12. Modification de TiO_2 par polymérisation plasma [133]

La fonctionnalisation par polymérisation plasma a aussi été étudiée pour des particules d'alumines afin de modifier les propriétés de surface. Un traitement en deux étapes : un premier dépôt plasma avec des mélanges $\text{CO}_2 / \text{C}_2\text{H}_4$ suivi d'une étape de greffage post-plasma avec des mélanges CO_2 / H_2 a été décrit par Sardella *et al.* [134] pour obtenir des films fonctionnels et hydrophiles contenant des fonctions COOH à la surface des particules alumines. Une très faible pénétration des espèces actives plasmagènes au sein des pores de 140 nm des billes d'alumine de 675 μm de diamètre a été observée. Donglu Shi *et al.* [135], ont déposé une fine couche de polymère plasma à partir de pyrrole à la surface de nanoparticules d'alumine de 10 à 150 nm de diamètre afin de lier les particules entre elles à plus basse température que celle du frittage. La microscopie électronique en transmission a permis de montrer que la couche déposée était, non seulement uniforme sur toutes les particules de taille variable, mais aussi extrêmement mince.

La modification de surface d'une membrane d'alumine nanoporeuse par polymérisation plasma a été décrite par l'équipe de D. Losic [136]. Pour cette étude, ils ont choisi le monomère n-heptylamine pour créer des couches de polymère plasma n-heptylamine avec des groupes amine sur la surface (Fig. I-13), qui confèrent une biocompatibilité au matériau et ainsi permettre de greffer ultérieurement des macromolécules pour diverses applications en biotechnologie. Les dépôts de polymère plasma se font à la surface et à l'entrée des pores des membranes de 20, 100 et 200 nm de diamètre qui s'obstruent avec l'épaisseur croissante des films de polymère.

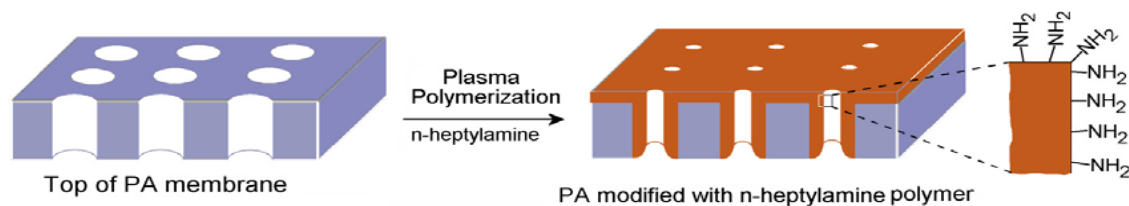


Figure I-13. Représentation schématique de la polymérisation plasma de *n*-heptylamine sur une membrane d'alumine nanoporeuse [136]

Si la polymérisation plasma connaît de nombreuses applications pour la fonctionnalisation de la surface de particules de silice, actuellement, il n'existe pas d'études décrivant la fonctionnalisation par polymérisation plasma de silice dont la porosité est interne sous forme de poudre ou non. En effet, dans ce dernier cas, la surface exposée au plasma est très importante, la pénétration des espèces plasmagènes à l'intérieur des pores, indispensable à leur fonctionnalisation, demeure un challenge. De plus, il existe un risque d'obstruction de l'entrée des pores lors de la formation du film polymère. Dans les rares exemples de la littérature sur la fonctionnalisation par polymérisation plasma de matériaux présentant une porosité interne (particules d'alumine [134], membranes nanoporeuses d'alumine [136]), la diffusion des espèces plasmagènes au sein de la porosité est mentionnée mais pas étudiée en détail.

7. Conclusion

La polymérisation plasma offre une alternative intéressante pour la fonctionnalisation par voie sèche des silices poreuses. En effet cette méthode est rapide, sans solvant et sans déchet. Elle s'est révélée efficace pour la fonctionnalisation de surfaces planes mais également d'objets tridimensionnels tels que les particules sous forme de poudre et les membranes nanoporeuses.

En vue de développer un procédé de fonctionnalisation par polymérisation plasma à basse pression ou à pression atmosphérique, les silices poreuses de l'étude ont été choisies selon les critères suivants : une morphologie (taille et forme) homogène des particules ou objets et une porosité interne ouverte régulière et contrôlable qui permet la diffusion des molécules fonctionnelles. Notre choix s'est ainsi porté sur des sphères et monolithes de silice à porosité variable.

Initialement des sphères de silice poreuses ou non et non agrégées présentant des tailles de particules bien distinctes dans une gamme de 0,1 à 100 μm ont été envisagées pour être utilisées dans un réacteur rotatif de polymérisation plasma. Ces matériaux devaient permettre de définir la gamme de tailles adaptée à cette technologie de fonctionnalisation. Leur porosité générée et contrôlée selon différentes voies (traitement post-synthèse en milieu basique, synthèse en présence d'agents porogènes) semblait être un facteur intéressant à étudier pour comprendre la diffusion des espèces plasmagènes. Cependant, une étude préliminaire a montré que la polymérisation plasma ayant lieu dans un réacteur rotatif posait certains problèmes de répétabilité liés à des perturbations hydrodynamiques du flux du précurseur engendrées par la rotation de la chambre du réacteur. C'est

pourquoi des monolithes de silice élaborés selon la méthode de Nakanishi ont été choisis dans un deuxième temps pour s'affranchir de ces contraintes. Ces monolithes, sous forme de blocs à dimension millimétrique présentent également une porosité ouverte, accessible et contrôlable. Donc la polymérisation plasma sera effectuée en mode statique pour traiter ce type de silice poreuse et les limitations diffusionnelles des espèces plasmagènes au sein de la porosité devraient être minimisées.

8. Références bibliographiques

- [1] K. Nakanishi, N. Soga, Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid I. Gel formation behavior and effect of solvent composition, *J. Non-Cryst. Solids*. 139 (1992) 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80800-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80800-2).
- [2] K. Nakanishi, Pore structure control of silica gels based on phase separation, *J. Porous Mater.* 4 (1997) 67–112.
- [3] E.G. Rochow, *The chemistry of silicon*, Reprinted, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [4] A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 4th ed, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [5] K.K. Unger, Chapter 1 General chemistry of silica, in: *J. Chromatogr. Libr.*, Elsevier, 1979: pp. 1–14. [https://doi.org/10.1016/S0301-4770\(08\)60805-2](https://doi.org/10.1016/S0301-4770(08)60805-2).
- [6] E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve, *Nature*. 271 (1978) 512–516. <https://doi.org/10.1038/271512a0>.
- [7] K. Kajihara, Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses, *J. Asian Ceram. Soc.* 1 (2013) 121–133. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2013.04.002>.
- [8] C. Graf, Silica, Amorphous, in: *John Wiley & Sons Inc (Ed.), Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2018: pp. 1–43. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0113151823010404.a01.pub3>.
- [9] C. Sanchez, F. Ribot, L. Rozes, B. Alonso, Design of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites Synthesized Via Sol-Gel Chemistry, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 354 (2000) 143–158. <https://doi.org/10.1080/10587250008023609>.
- [10] C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau, Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 35–44. <https://doi.org/10.1039/a805538f>.
- [11] C. Sanchez, F. Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J. Chem.* 18 (1994) 1007–1047.
- [12] J. Sarkar, P. Ghosh, A. Adil, A review on hybrid nanofluids: Recent research, development and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 164–177. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.023>.
- [13] E.M. Borges, Silica, Hybrid Silica, Hydride Silica and Non-Silica Stationary Phases for Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.* 53 (2015) 580–597. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmu090>.

- [14] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216–3251. <https://doi.org/10.1002/anie.200503075>.
- [15] P.G. Jeelani, P. Mulay, R. Venkat, C. Ramalingam, Multifaceted Application of Silica Nanoparticles. A Review, *Silicon*. 12 (2020) 1337–1354. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00229-y>.
- [16] J. Ren, S. Song, A. Lopez-Valdivieso, J. Shen, S. Lu, Dispersion of Silica Fines in Water–Ethanol Suspensions, *J. Colloid Interface Sci.* 238 (2001) 279–284. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7471>.
- [17] J. Estella, J.C. Echeverría, M. Laguna, J.J. Garrido, Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels, *Microporous Mesoporous Mater.* 102 (2007) 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.007>.
- [18] E.S. Sanz-Pérez, A. Arencibia, G. Calleja, R. Sanz, Tuning the textural properties of HMS mesoporous silica. Functionalization towards CO₂ adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 260 (2018) 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.038>.
- [19] E. Ghedini, F. Menegazzo, M. Signoretto, M. Manzoli, F. Pinna, G. Strukul, Mesoporous silica as supports for Pd-catalyzed H₂O₂ direct synthesis: Effect of the textural properties of the support on the activity and selectivity, *J. Catal.* 273 (2010) 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.06.003>.
- [20] W.-J. Son, J.-S. Choi, W.-S. Ahn, Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 113 (2008) 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.049>.
- [21] M. Motokawa, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, H. Jinnai, K. Hosoya, T. Ikegami, N. Tanaka, Monolithic silica columns with various skeleton sizes and through-pore sizes for capillary liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 961 (2002) 53–63. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00133-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00133-4).
- [22] N. Tanaka, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hosoya, T. Ikegami, Monolithic silica columns for high-efficiency chromatographic separations, *J. Chromatogr. A.* 965 (2002) 35–49. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01582-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01582-5).
- [23] T. Linnell, J. Riikonen, J. Salonen, A. Kaukonen, L. Laitinen, J. Hirvonen, V. Lehto, Surface chemistry and pore size affect carrier properties of mesoporous silicon microparticles, *Int. J. Pharm.* 343 (2007) 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.05.010>.
- [24] D. Zhao, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 Å to 300 Å Pores, *Science*. 279 (1998) 548–552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- [25] H. Takahashi, B. Li, T. Sasaki, C. Miyazaki, T. Kajino, S. Inagaki, Catalytic Activity in Organic Solvents and Stability of Immobilized Enzymes Depend on the Pore Size and Surface Characteristics of Mesoporous Silica, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3301–3305. <https://doi.org/10.1021/cm000487a>.
- [26] K. Miyazawa, S. Inagaki, Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15, *Chem. Commun.* (2000) 2121–2122. <https://doi.org/10.1039/b005128o>.
- [27] L.F. Giraldo, B.L. López, L. Pérez, S. Urrego, L. Sierra, M. Mesa, Mesoporous Silica Applications, *Macromol. Symp.* 258 (2007) 129–141. <https://doi.org/10.1002/masy.200751215>.

- [28] S.B. Park, Y.-H. Joo, H. Kim, W. Ryu, Y. Park, Biodegradation-tunable mesoporous silica nanorods for controlled drug delivery, *Mater. Sci. Eng. C.* 50 (2015) 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.073>.
- [29] K.S. Finnie, D.J. Waller, F.L. Perret, A.M. Krause-Heuer, H.Q. Lin, J.V. Hanna, C.J. Barbé, Biodegradability of sol–gel silica microparticles for drug delivery, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 49 (2009) 12–18. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1847-4>.
- [30] L.T. Zhuravlev, Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas, *Langmuir.* 3 (1987) 316–318. <https://doi.org/10.1021/la00075a004>.
- [31] Y. Tao, E. Ju, J. Ren, X. Qu, Bifunctionalized Mesoporous Silica-Supported Gold Nanoparticles: Intrinsic Oxidase and Peroxidase Catalytic Activities for Antibacterial Applications, *Adv. Mater.* 27 (2015) 1097–1104. <https://doi.org/10.1002/adma.201405105>.
- [32] S.H. Joo, J.Y. Park, C.-K. Tsung, Y. Yamada, P. Yang, G.A. Somorjai, Thermally stable Pt/mesoporous silica core–shell nanocatalysts for high-temperature reactions, *Nat. Mater.* 8 (2009) 126–131. <https://doi.org/10.1038/nmat2329>.
- [33] Y. Ren, B. Yue, M. Gu, H. He, Progress of the Application of Mesoporous Silica-Supported Heteropolyacids in Heterogeneous Catalysis and Preparation of Nanostructured Metal Oxides, *Materials.* 3 (2010) 764–785. <https://doi.org/10.3390/ma3020764>.
- [34] S.M. Soria-Castro, B. Lebeau, M. Cormier, S. Neunlist, T.J. Daou, J.-P. Goddard, Organic/Inorganic Heterogeneous Silica-Based Photoredox Catalyst for Aza-Henry Reactions, *Eur. J. Org. Chem.* 2020 (2020) 1572–1578. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901382>.
- [35] N.H. Le, S. Hajjar-Garreau, M. Bonne, C. Megías-Sayago, B. Louis, B. Lebeau, L. Balan, Photo-induced generation of size controlled Au nanoparticles on pure siliceous ordered mesoporous silica for catalytic applications, *Microporous Mesoporous Mater.* 295 (2020) 109952. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109952>.
- [36] A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, C.-H. Pelisson, P. Boscaro, N. Brun, L. Courtheoux, N. Olivi-Tran, B. Coasne, F. Fajula, Hierarchical porous silica monoliths: A novel class of microreactors for process intensification in catalysis and adsorption, *Comptes Rendus Chim.* 19 (2016) 231–247. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.05.017>.
- [37] R.S. Franchi, P.J.E. Harlick, A. Sayari, Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 2. Development of a High-Capacity, Water-Tolerant Adsorbent for CO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8007–8013. <https://doi.org/10.1021/ie0504194>.
- [38] X. Guo, L. Ding, K. Kanamori, K. Nakanishi, H. Yang, Functionalization of hierarchically porous silica monoliths with polyethyleneimine (PEI) for CO₂ adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 245 (2017) 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.076>.
- [39] O. Núñez, K. Nakanishi, N. Tanaka, Preparation of monolithic silica columns for high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1191 (2008) 231–252. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.029>.
- [40] K. Nakagawa, H. Matsuyama, T. Maki, M. Teramoto, N. Kubota, Preparation of mesoporous silica membrane by solvent evaporation method for filtration application, *Sep. Purif. Technol.* 44 (2005) 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.01.003>.

- [41] T.-L. Chew, A.L. Ahmad, S. Bhatia, Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂), *Adv. Colloid Interface Sci.* 153 (2010) 43–57. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.12.001>.
- [42] M. Zhang, Y. Wu, X. Feng, X. He, L. Chen, Y. Zhang, Fabrication of mesoporous silica-coated CNTs and application in size-selective protein separation, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5835. <https://doi.org/10.1039/b925137e>.
- [43] H. Yang, R. Xu, X. Xue, F. Li, G. Li, Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 690–698. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.060>.
- [44] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 1. Removal of Heavy Metal Cations and Organic Pollutants from Wastewater, *Chem. Mater.* 17 (2005) 212–216. <https://doi.org/10.1021/cm048393e>.
- [45] H. Wu, G. Pantaleo, A. Venezia, L. Liotta, Mesoporous Silica Based Gold Catalysts: Novel Synthesis and Application in Catalytic Oxidation of CO and Volatile Organic Compounds (VOCs), *Catalysts.* 3 (2013) 774–793. <https://doi.org/10.3390/catal3040774>.
- [46] T. Tsoncheva, G. Issa, T. Blasco, M. Dimitrov, M. Popova, S. Hernández, D. Kovacheva, G. Atanasova, J.M.L. Nieto, Catalytic VOCs elimination over copper and cerium oxide modified mesoporous SBA-15 silica, *Appl. Catal. Gen.* 453 (2013) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.007>.
- [47] H. Liu, D. Ma, R.A. Blackley, W. Zhou, X. Bao, Highly active mesostructured silica hosted silver catalysts for CO oxidation using the one-pot synthesis approach, *Chem. Commun.* (2008) 2677. <https://doi.org/10.1039/b804641g>.
- [48] Y.-S. Chi, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, CO oxidation over gold nanocatalyst confined in mesoporous silica, *Appl. Catal. Gen.* 284 (2005) 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.034>.
- [49] L. Wang, W. Zhao, W. Tan, Bioconjugated silica nanoparticles: Development and applications, *Nano Res.* 1 (2008) 99–115. <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8018-3>.
- [50] V. Mamaeva, C. Sahlgren, M. Lindén, Mesoporous silica nanoparticles in medicine—Recent advances, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 65 (2013) 689–702. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.07.018>.
- [51] A. Feinle, M.S. Elsaesser, N. Hüsing, Sol–gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 3377–3399. <https://doi.org/10.1039/C5CS00710K>.
- [52] K. Kanamori, K. Nakanishi, Controlled pore formation in organotrialkoxysilane-derived hybrids: from aerogels to hierarchically porous monoliths, *Chem Soc Rev.* 40 (2011) 754–770. <https://doi.org/10.1039/C0CS00068J>.
- [53] J.-F. Chen, H.-M. Ding, J.-X. Wang, L. Shao, Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application, *Biomaterials.* 25 (2004) 723–727. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00566-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00566-0).
- [54] A.B.D. Nandiyanto, S.-G. Kim, F. Iskandar, K. Okuyama, Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters, *Microporous Mesoporous Mater.* 120 (2009) 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.12.019>.

- [55] M. Antonietti, B. Berton, C. Göltner, H.-P. Hentze, Synthesis of Mesoporous Silica with Large Pores and Bimodal Pore Size Distribution by Templating of Polymer Latices, *Adv. Mater.* 10 (1998) 154–159. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199801\)10:2<154::AID-ADMA154>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:2<154::AID-ADMA154>3.0.CO;2-I).
- [56] J.-S. Lee, S.H. Joo, R. Ryoo, Synthesis of Mesoporous Silicas of Controlled Pore Wall Thickness and Their Replication to Ordered Nanoporous Carbons with Various Pore Diameters, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1156–1157. <https://doi.org/10.1021/ja012333h>.
- [57] P. Han, T. Liu, X. Ji, S. Tang, Morphology-controlled synthesis of mesoporous silica with co-template of surfactant P123 and ionic liquid [Dmim]Cl, *Chin. Chem. Lett.* 29 (2018) 1305–1309. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.10.042>.
- [58] H. Yoshitake, Highly-controlled synthesis of organic layers on mesoporous silica: their structure and application to toxic ion adsorptions, *New J. Chem.* 29 (2005) 1107. <https://doi.org/10.1039/b504957a>.
- [59] J. Kecht, A. Schlossbauer, T. Bein, Selective Functionalization of the Outer and Inner Surfaces in Mesoporous Silica Nanoparticles, *Chem. Mater.* 20 (2008) 7207–7214. <https://doi.org/10.1021/cm801484r>.
- [60] V. Dugas, Y. Chevalier, Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 354–361. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00552-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00552-6).
- [61] R.F. de Farias, Thermogravimetry as a Reliable tool to Estimate the Density of Silanols on a Silica Gel Surface, *J. Therm. Anal. Calorim.* 53 (1998) 751–756.
- [62] S. Halbert, S. Ispas, C. Raynaud, O. Eisenstein, Modelling the surface of amorphous dehydroxylated silica: the influence of the potential on the nature and density of defects, *New J. Chem.* 42 (2018) 1356–1367. <https://doi.org/10.1039/C7NJ03922K>.
- [63] L.T. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 173 (2000) 1–38. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2).
- [64] M.L. Hair, Hydroxyl groups on silica surface, *J. Non-Cryst. Solids.* 19 (1975) 299–309. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(75\)90095-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(75)90095-2).
- [65] Y. Berro, M. Badawi, F. El Haj Hassan, M. Kassir, F. Tielens, Water-silanol interactions on the amorphous silica surface: A dispersion-corrected DFT investigation, *J. Mol. Liq.* 320 (2020) 114496. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114496>.
- [66] T. Allen, *Particle Size Measurement*, Springer US, Boston, MA, 1981. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3063-7>.
- [67] G.W. Gee, D. Or, 2.4 Particle-Size Analysis, in: J.H. Dane, G. Clarke Topp (Eds.), *SSSA Book Ser.*, Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, 2018: pp. 255–293. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.4.c12>.
- [68] J.M. Kim, J.H. Kwak, S. Jun, R. Ryoo, Ion Exchange and Thermal Stability of MCM-41, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16742–16747. <https://doi.org/10.1021/j100045a039>.
- [69] J.M. Kim, S. Jun, R. Ryoo, Improvement of Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica Using Salts: Reinvestigation for Time-Dependent Effects, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 6200–6205. <https://doi.org/10.1021/jp990394k>.

- [70] G.M. Veith, A.R. Lupini, S. Rashkeev, S.J. Pennycook, D.R. Mullins, V. Schwartz, C.A. Bridges, N.J. Dudney, Thermal stability and catalytic activity of gold nanoparticles supported on silica, *J. Catal.* 262 (2009) 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.12.005>.
- [71] Chapter 2 Pore structure of silica, in: *J. Chromatogr. Libr.*, Elsevier, 1979: pp. 15–55. [https://doi.org/10.1016/S0301-4770\(08\)60806-4](https://doi.org/10.1016/S0301-4770(08)60806-4).
- [72] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1739–1758. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>.
- [73] Y.-S. Cho, S.-Y. Choi, Y.-K. Kim, G.-R. Yi, Bulk synthesis of ordered macroporous silica particles for superhydrophobic coatings, *J. Colloid Interface Sci.* 386 (2012) 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.052>.
- [74] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, Y. Zhao, Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal-Organic Frameworks, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1701139. <https://doi.org/10.1002/adma.201701139>.
- [75] R. Narayan, U. Nayak, A. Raichur, S. Garg, Mesoporous Silica Nanoparticles: A Comprehensive Review on Synthesis and Recent Advances, *Pharmaceutics*. 10 (2018) 118. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics10030118>.
- [76] C. Gérardin, J. Reboul, M. Bonne, B. Lebeau, Ecodesign of ordered mesoporous silica materials, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4217. <https://doi.org/10.1039/c3cs35451b>.
- [77] H.H.P. Yiu, P.A. Wright, Enzymes supported on ordered mesoporous solids: a special case of an inorganic–organic hybrid, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3690. <https://doi.org/10.1039/b506090g>.
- [78] P. Botella, A. Corma, M. Quesada, Synthesis of ordered mesoporous silica templated with biocompatible surfactants and applications in controlled release of drugs, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 6394. <https://doi.org/10.1039/c2jm16291a>.
- [79] I. Sierra, D. Pérez-Quintanilla, S. Morante, J. Gañán, Novel supports in chiral stationary phase development for liquid chromatography. Preparation, characterization and application of ordered mesoporous silica particles, *J. Chromatogr. A.* 1363 (2014) 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.06.063>.
- [80] T.-L. Chew, A.L. Ahmad, S. Bhatia, Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂), *Adv. Colloid Interface Sci.* 153 (2010) 43–57. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.12.001>.
- [81] B. González, M. Colilla, C.L. de Laorden, M. Vallet-Regí, A novel synthetic strategy for covalently bonding dendrimers to ordered mesoporous silica: potential drug delivery applications, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 9012. <https://doi.org/10.1039/b915331d>.
- [82] Y. Hu, Z. Zhi, T. Wang, T. Jiang, S. Wang, Incorporation of indomethacin nanoparticles into 3-D ordered macroporous silica for enhanced dissolution and reduced gastric irritancy, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 79 (2011) 544–551. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2011.07.001>.

- [83] Y. Jiang, L. Shi, Y. Huang, J. Gao, X. Zhang, L. Zhou, Preparation of Robust Biocatalyst Based on Cross-Linked Enzyme Aggregates Entrapped in Three-Dimensionally Ordered Macroporous Silica, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 2622–2628. <https://doi.org/10.1021/am405104b>.
- [84] K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga, N. Tanaka, Structure Design of Double-Pore Silica and Its Application to HPLC, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13 (1998) 163–169. <https://doi.org/10.1023/A:1008644514849>.
- [85] J. Babin, J. Iapichella, B. Lefèvre, C. Biolley, J.-P. Bellat, F. Fajula, A. Galarneau, MCM-41 silica monoliths with independent control of meso- and macroporosity, *New J. Chem.* 31 (2007) 1907. <https://doi.org/10.1039/b711544j>.
- [86] A. Grunenwald, Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et plasma, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2011. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00628469/document>.
- [87] D. Chateau, Etude de l'influence de la structure et de la composition de matériaux hybrides monolithiques sur les propriétés optiques (luminescence et absorption non-linéaire), Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2013. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00863807/document>.
- [88] A. Sachse, Synthèses de microréacteurs à base de monolithes siliciques et zéolithiques à porosité hiérarchique pour le développement de la catalyse en flux, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2011. <https://www.theses.fr/2011ENCM0006>.
- [89] B. Said, Elaboration de monolithes zéolithiques à porosité hiérarchique pour le piégeage des ions strontium et césium en flux continu, Université Montpellier, n.d. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01628220/document>.
- [90] K. Nakanishi, N. Soga, Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid II. Effects of molecular weight and temperature, *J. Non-Cryst. Solids*. 139 (1992) 14–24. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80801-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80801-4).
- [91] A. Galarneau, J. Iapichella, D. Brunel, F. Fajula, Z. Bayram-Hahn, K. Unger, G. Puy, C. Demesmay, J.-L. Rocca, Spherical ordered mesoporous silicas and silica monoliths as stationary phases for liquid chromatography, *J. Sep. Sci.* 29 (2006) 844–855. <https://doi.org/10.1002/jssc.200500511>.
- [92] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schrodin, Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Silicates—Nanoscale Reactors Coming of Age, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1403–1419. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200010\)12:19<1403::AID-ADMA1403>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200010)12:19<1403::AID-ADMA1403>3.0.CO;2-X).
- [93] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216–3251. <https://doi.org/10.1002/anie.200503075>.
- [94] D. Brühwiler, Postsynthetic functionalization of mesoporous silica, *Nanoscale*. 2 (2010) 887. <https://doi.org/10.1039/c0nr00039f>.
- [95] H. Ritter, M. Nieminen, M. Karppinen, D. Brühwiler, A comparative study of the functionalization of mesoporous silica MCM-41 by deposition of 3-aminopropyltrimethoxysilane from toluene and from the vapor phase, *Microporous Mesoporous Mater.* 121 (2009) 79–83. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.01.006>.

- [96] L.D. White, C.P. Tripp, Reaction of (3-Aminopropyl)dimethylethoxysilane with Amine Catalysts on Silica Surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 232 (2000) 400–407. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7224>.
- [97] A. Daehler, S. Boskovic, M.L. Gee, F. Separovic, G.W. Stevens, A.J. O'Connor, Postsynthesis Vapor-Phase Functionalization of MCM-48 with Hexamethyldisilazane and 3-Aminopropyldimethylethoxysilane for Bioseparation Applications, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 16263–16271. <https://doi.org/10.1021/jp0511799>.
- [98] V. Zelenák, A. Zelenáková, J. Kováč, Insight into surface heterogeneity of SBA-15 silica: Oxygen related defects and magnetic properties, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 357 (2010) 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.001>.
- [99] I. Langmuir, The Interaction of Electron and Positive Ion Space Charges in Cathode Sheaths, *Phys. Rev.* 33 (1929) 954–989. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.33.954>.
- [100] N. Célini, Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère, Université du Maine - Le Mans Université, 2004. <http://cyberdoc.univ-lemans.fr/theses/2004/2004LEMA1014.pdf>.
- [101] J. Friedrich, Mechanisms of Plasma Polymerization - Reviewed from a Chemical Point of View: Mechanisms of Plasma Polymerization - Reviewed ..., *Plasma Process. Polym.* 8 (2011) 783–802. <https://doi.org/10.1002/ppap.201100038>.
- [102] H. Yasuda, T. Yasuda, The competitive ablation and polymerization (CAP) principle and the plasma sensitivity of elements in plasma polymerization and treatment, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 38 (2000) 943–953. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000315\)38:6<943::AID-POLA3>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000315)38:6<943::AID-POLA3>3.0.CO;2-3).
- [103] H. Yasuda, Kinetic and Mechanistic Aspects of Plasma Polymerization, in: *Plasma Polym.*, Elsevier, 1985: pp. 72–177. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-768760-5.50009-8>.
- [104] P. Majewski, K. Jarvis, B. Akhavan, Surface-engineered silica via plasma polymer deposition, in: S. Heuss-Aßbichler, G. Amthauer, M. John (Eds.), *Highlights Appl. Mineral.*, De Gruyter, Berlin, Boston, 2017. <https://doi.org/10.1515/9783110497342-005>.
- [105] M. Veuillet, Contrôle des propriétés mécaniques par polymérisation plasma pour des surfaces innovantes antibactériennes, Université de Haute Alsace, 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01743878>.
- [106] D. Hegemann, M.M. Hossain, E. Körner, D.J. Balazs, Macroscopic Description of Plasma Polymerization, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) 229–238. <https://doi.org/10.1002/ppap.200600169>.
- [107] M.M. Brioude, M.-P. Laborie, H. Haidara, V. Roucoules, Understanding the Morphogenesis of Nanostructures in Maleic Anhydride Plasma Polymer Films via Growth Kinetics and Chemical Force Titration: Understanding the Morphogenesis of Nanostructures..., *Plasma Process. Polym.* 12 (2015) 1220–1230. <https://doi.org/10.1002/ppap.201400224>.
- [108] C. Arpagaus, A. Sonnenfeld, Ph.R. von Rohr, A Downer Reactor for Short-time Plasma Surface Modification of Polymer Powders, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 87–94. <https://doi.org/10.1002/ceat.200407045>.

- [109] N. Inagaki, S. Tasaka, H. Abe, Surface modification of polyethylene powder using plasma reactor with fluidized bed, *J. Appl. Polym. Sci.* 46 (1992) 595–601. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070460405>.
- [110] M. Karches, Ch. Bayer, Ph. Rudolf von Rohr, A circulating fluidised bed for plasma-enhanced chemical vapor deposition on powders at low temperatures, *Surf. Coat. Technol.* 116–119 (1999) 879–885. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00194-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00194-2).
- [111] H.Y. Kim, H.K. Yasuda, Improvement of fatigue properties of poly(methyl methacrylate) bone cement by means of plasma surface treatment of fillers, *J. Biomed. Mater. Res.* 48 (1999) 135–142. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(1999\)48:2<135::AID-JBM7>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(1999)48:2<135::AID-JBM7>3.0.CO;2-6).
- [112] J.W. Kim, H.S. Choi, Surface crosslinking of high-density polyethylene beads in a modified plasma reactor, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 2921–2929. <https://doi.org/10.1002/app.10295>.
- [113] S.H. Park, S.D. Kim, Plasma surface treatment of HDPE powder in a fluidized bed reactor, *Polym. Bull.* 33 (1994) 249–256. <https://doi.org/10.1007/BF00297363>.
- [114] F. Bretagnol, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, G. Lorang, J. Amouroux, Surface modification of polyethylene powder by nitrogen and ammonia low pressure plasma in a fluidized bed reactor, *React. Funct. Polym.* 61 (2004) 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.06.003>.
- [115] J.B. Leroy, N. Fatah, B. Mutel, J. Grimblot, Treatment of a Polyethylene Powder Using a Remote Nitrogen Plasma Reactor Coupled with a Fluidized Bed: Influence on Wettability and Flowability, *Plasmas Polym.* 8 (2003) 13–29.
- [116] M. Tatoulian, F. Brétagnol, F. Arefi-Khonsari, J. Amouroux, O. Bouloussa, F. Rondelez, A.J. Paul, R. Mitchell, Plasma Deposition of Allylamine on Polymer Powders in a Fluidized Bed Reactor: Plasma Deposition of Allylamine on Polymer Powders in a Fluidized Bed Reactor, *Plasma Process. Polym.* 2 (2005) 38–44. <https://doi.org/10.1002/ppap.200400029>.
- [117] N. De Vietro, R. d'Agostino, F. Fracassi, Introduction of Basic Functionalities on the Surface of Granular Adsorbents by Low Pressure Plasma Processes, *Plasma Process. Polym.* 9 (2012) 911–918. <https://doi.org/10.1002/ppap.201100176>.
- [118] B. Akhavan, K. Jarvis, P. Majewski, Plasma polymerization of sulfur-rich and water-stable coatings on silica particles, *Surf. Coat. Technol.* 264 (2015) 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.017>.
- [119] B. Akhavan, K. Jarvis, P. Majewski, Tuning the hydrophobicity of plasma polymer coated silica particles, *Powder Technol.* 249 (2013) 403–411. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.09.018>.
- [120] K.L. Jarvis, P. Majewski, Influence of Particle Mass and Flow Rate on Plasma Polymerized Allylamine Coated Quartz Particles for Humic Acid Removal: Influence of Particle Mass and Flow Rate on Plasma Polymerized, *Plasma Process. Polym.* 12 (2015) 42–50. <https://doi.org/10.1002/ppap.201400099>.
- [121] C. Susut, R.B. Timmons, Plasma enhanced chemical vapor depositions to encapsulate crystals in thin polymeric films: a new approach to controlling drug release rates, *Int. J. Pharm.* 288 (2005) 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2004.10.004>.

- [122] G. Øye, V. Roucoules, A.M. Cameron, L.J. Oates, N.R. Cameron, P.G. Steel, J.P.S. Badyal, B.G. Davis, D. Coe, R. Cox, Plasmachemical Amine Functionalization of Porous Polystyrene Beads: The Importance of Pore Architecture, *Langmuir*. 18 (2002) 8996–8999. <https://doi.org/10.1021/la0202935>.
- [123] D. Shi, S.X. Wang, W.J. van Ooij, L.M. Wang, J. Zhao, Z. Yu, Uniform deposition of ultrathin polymer films on the surfaces of Al₂O₃ nanoparticles by a plasma treatment, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1243–1245. <https://doi.org/10.1063/1.1352700>.
- [124] D. Shi, J. Lian, P. He, L.M. Wang, F. Xiao, L. Yang, M.J. Schulz, D.B. Mast, Plasma coating of carbon nanofibers for enhanced dispersion and interfacial bonding in polymer composites, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 5301–5303. <https://doi.org/10.1063/1.1636521>.
- [125] A. Shahravan, T. Matsoukas, Encapsulation and controlled release from core–shell nanoparticles fabricated by plasma polymerization, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0668-5>.
- [126] Z. Novotný, Plasma deposition of silicon-containing polymer and some of its physical properties, *Czechoslov. J. Phys.* 36 (1986) 806–813. <https://doi.org/10.1007/BF01598330>.
- [127] J. Cao, T. Matsoukas, Deposition kinetics on particles in a duty plasmareactor, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 2916–2922. <https://doi.org/10.1063/1.1499529>.
- [128] Y. Sawada, M. Kogama, Plasma-polymerized tetrafluoroethylene coatings on silica particles by atmospheric-pressure glow discharge, *Powder Technol.* 90 (1997) 245–250. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(96\)03223-8](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(96)03223-8).
- [129] K.L. Jarvis, P. Majewski, Plasma polymerized allylamine coated quartz particles for humic acid removal, *J. Colloid Interface Sci.* 380 (2012) 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.05.002>.
- [130] T. Mathew, R.N. Datta, W.K. Dierkes, J.W.M. Noordermeer, W.J. van Ooij, Mechanistic Investigations of Surface Modification of Carbon Black and Silica by Plasma Polymerisation, *Plasma Chem. Plasma Process.* 28 (2008) 273–287. <https://doi.org/10.1007/s11090-008-9122-6>.
- [131] S.-J. Song, K.W. Jung, M.D. Cho, E.J. Yang, H.J. Sim, M.-Y. Kim, H.-G. Jang, G. Seo, D.L. Cho, Preparation of amine-immobilized solid base catalysts by plasma polymerization of 1,2-diaminocyclohexane, *Appl. Catal. Gen.* 429–430 (2012) 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.012>.
- [132] Z. Zhang, S. Zhang, L. He, D. Peng, F. Yan, M. Wang, J. Zhao, H. Zhang, S. Fang, Feasible electrochemical biosensor based on plasma polymerization-assisted composite of polyacrylic acid and hollow TiO₂ spheres for sensitively detecting lysozyme, *Biosens. Bioelectron.* 74 (2015) 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.06.062>.
- [133] A. Solís-Gómez, M.G. Neira-Velázquez, J. Morales, M.A. Sánchez-Castillo, E. Pérez, Improving stability of TiO₂ particles in water by RF-plasma polymerization of poly(acrylic acid) on the particle surface, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 451 (2014) 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.021>.
- [134] E. Sardella, M. Garzia Trulli, F. Palumbo, S. Cosmai, R. Gristina, V. Armenise, P. Favia, Plasma deposition of long-lasting hydrophilic coatings on alumina micro-particles, *Thin Solid Films.* 686 (2019) 137410. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137410>.

- [135] D. Shi, P. He, S.X. Wang, W.J. van Ooij, L.M. Wang, J. Zhao, Z. Yu, Interfacial Particle Bonding Via an Ultrathin Polymer Film on Al₂O₃ Nanoparticles by Plasma Polymerization, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 981–990. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0146>.
- [136] D. Losic, M.A. Cole, B. Dollmann, K. Vasilev, H.J. Griesser, Surface modification of nanoporous alumina membranes by plasma polymerization, *Nanotechnology.* 19 (2008) 245704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/24/245704>.

Chapitre II. Procédés expérimentaux et techniques de caractérisation

1. Introduction

La synthèse des monolithes de silice a fait l'objet d'une étude paramétrique afin d'optimiser les conditions opératoires pour répondre à un cahier des charges dont les principaux critères sont les suivants :

- Macroporosité régulière avec une morphologie du réseau de silice de type éponge.
- Tenue mécanique après calcination à 550 °C ; étape nécessaire pour éliminer l'agent porogène et donc libérer la porosité.

Cette étude d'optimisation des conditions de synthèse des monolithes de silice macroporeux est présentée dans la première partie du chapitre IV.

Ce chapitre se décline en 4 parties présentées ci-dessous :

- 1) §2 - la préparation des wafers de silicium, supports utilisés pour le dépôt de film polymère à partir d'anhydride maléique assisté par plasma,
- 2) §3 - la description du réacteur plasma utilisé pour le dépôt de polymère plasma d'anhydride maléique (PPAM),
- 3) §4 - les techniques de caractérisation des dépôts de PPAM sur supports plans (wafer de silicium),
- 4) §5 - les techniques de caractérisation des dépôts de PPAM sur les monolithes de silice macroporeux.

Le dépôt de PPAM sur substrats plans conduit à des films minces qui nécessitent la mise en œuvre de techniques de caractérisation adaptées telles que les spectroscopies IRTF (infrarouge à transformée de Fourier), Raman et XPS (photoélectrons induits par rayons X), l'ellipsométrie, l'AFM (microscopie à force atomique). Les monolithes qui sont des objets massifs ont été caractérisés par des techniques adaptées également à la caractérisation des films telles que les spectroscopies IRTF, Raman, XPS mais qui demandent une préparation différente des échantillons à analyser. Ces objets massifs ont également permis l'utilisation d'autres techniques telles que la MEB (microscopie électronique à balayage), MEB couplée EDX (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie), la RMN (spectroscopie basée sur la résonance magnétique nucléaire) du solide des noyaux ^{29}Si et ^{13}C .

2. Préparation des wafers de silicium

Une étude d'optimisation des conditions de polymérisation plasma ainsi qu'une compréhension du mécanisme de formation du polymère plasma ont été effectuées en faisant des

dépôts du polymère d'anhydride maléique sur des substrats wafers silicium 1 x 1 cm². Les protocoles de préparation des substrats modèles silicium sont décrits ci-après.

- Substrats silicium dont la surface est recouverte d'une fine couche d'oxyde natif (SiO₂) : ce sont des wafers de silicium polis (100) d'une épaisseur de 380 μm (Fournisseur : Silicon Material Inc.). Avant utilisation, ces wafers ont été préalablement nettoyés à l'éthanol (Carlo Erba, 99%), à l'acétone (Carlo Erba, 99,8%) puis au chloroforme (Carlo Erba, 99%) sous ultrasons à 45 kHz pendant 15 minutes pour enlever tous résidus organiques présents à la surface. Leur surface est enfin séchée à l'azote gazeux.
- Substrats silicium de surface activée par des fonctions silanol (Si-OH) : ce sont des wafers silicium de surface d'oxyde natif lavés selon le protocole décrit ci-dessus. Leur surface est ensuite activée photochimiquement par exposition sous une lampe d'UV Ozone ($\lambda = 172$ nm) pendant 20 minutes (UV/Ozone cleaner, Bioforce Nanosciences®). Elle devient par conséquent complètement hydrophile car elle présente une densité de 5 – 6 groupes OH/nm².
- Substrats silicium de surface recouverte de groupements méthyle par une monocouche auto-assemblée (SAM) à partir d'alkoxysilane (Si-CH₃) : ce sont des wafers silicium de surface activée par des fonctions silanol préparées selon le protocole décrit ci-dessus. Ces wafers sont ensuite immergés dans 50 mL d'une solution de trichloro(undecyl)silane (ABCR, 97%) à 1 mM dans 70 % vol de n-heptane (Carlo Erba, 99%) et 30 % vol de chloroforme (Carlo Erba, 99%) à 6 °C pendant 4 heures. Ils sont alors rincés avec du chloroforme et de l'eau chaude. Ils sont ensuite séchés à l'azote gazeux. Afin d'améliorer la stabilité des groupes méthyle greffés, ces wafers sont chauffés dans une étuve à 105 °C pendant 1 heure. Ils sont enfin lavés au chloroforme sous ultrasons à 45 kHz pendant 15 minutes et séchés à l'azote gazeux.

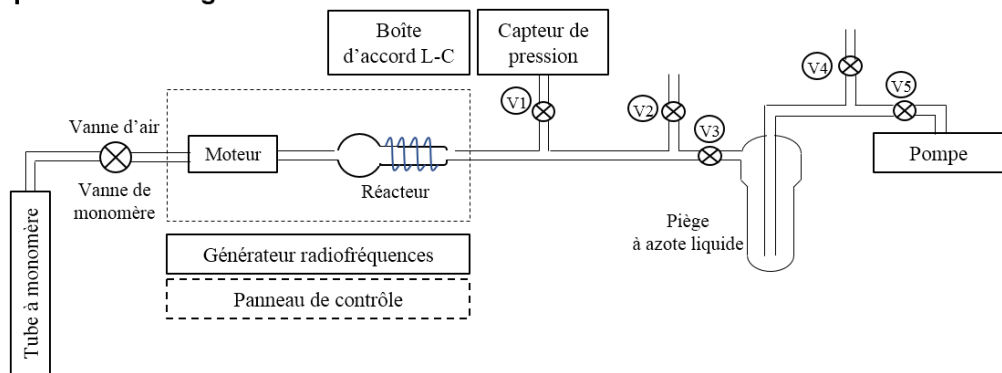
3. Réacteur plasma

La Figure II-1 illustre le schéma simplifié du montage utilisé pour la polymérisation plasma à basse pression. Les photos du réacteur plasma en mode OFF (éteint), ON (allumé) avec la présence du monomère anhydride maléique et de l'air sont également présentées sur la Figure II-2.

Les expériences de polymérisation plasma au cours de ce projet ont été réalisées dans un réacteur tournant en verre (3 cm de diamètre ; volume total de 240 cm³) à couplage inductif. La chambre en verre est entourée par 5 spires de cuivre (un fil de cuivre de 4 mm de diamètre) servant d'électrode externe. Les spires de cuivre sont reliées au générateur de radiofréquences par l'intermédiaire d'une boîte d'accord afin d'équilibrer les impédances du générateur et du réacteur. Les impulsions électriques sont mesurées à l'aide d'un oscilloscope. La rotation du réacteur sur un axe horizontal est assurée par un moteur électrique à l'aide de deux bras de chaque côté du réacteur. Le réacteur et l'ensemble du système de rotation sont placés dans une cage de Faraday.

Le vide est effectué grâce à une pompe primaire et une turbopompe. L'ensemble du système de pompage est relié au réacteur par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide afin de protéger le système de pompage d'une pollution par le monomère ou par la poudre. La pression est contrôlée par un capteur de pression situé à la sortie du réacteur. Le monomère est dégazé trois fois lors du cycle « Freeze-Pump-Thaw » avant d'être utilisé.

a) Schéma simplifié de montage de réacteur



b) Schéma de flux procédé

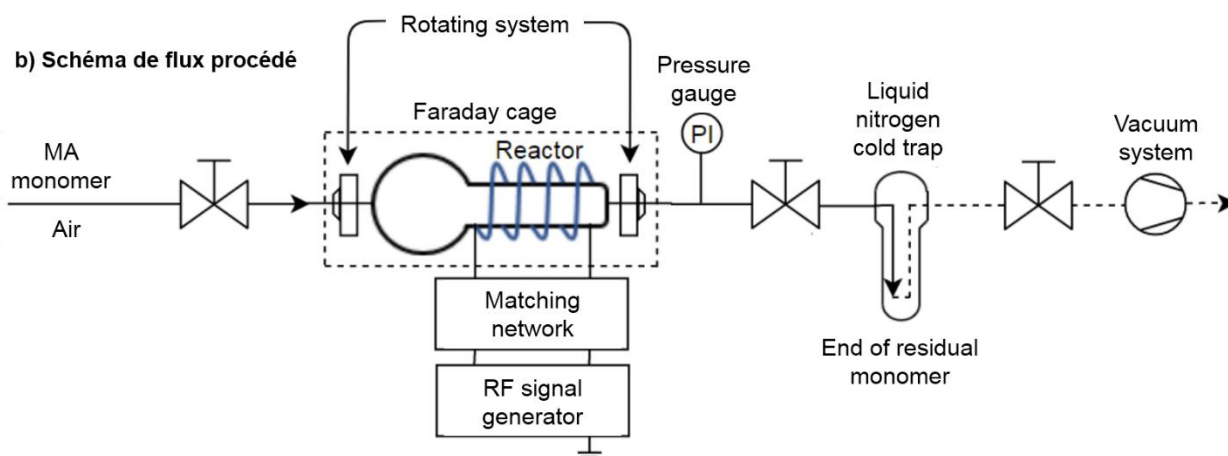


Figure II-1. (a) Schéma simplifié du montage et (b) Schéma de flux procédé pour la polymérisation plasma à basse pression

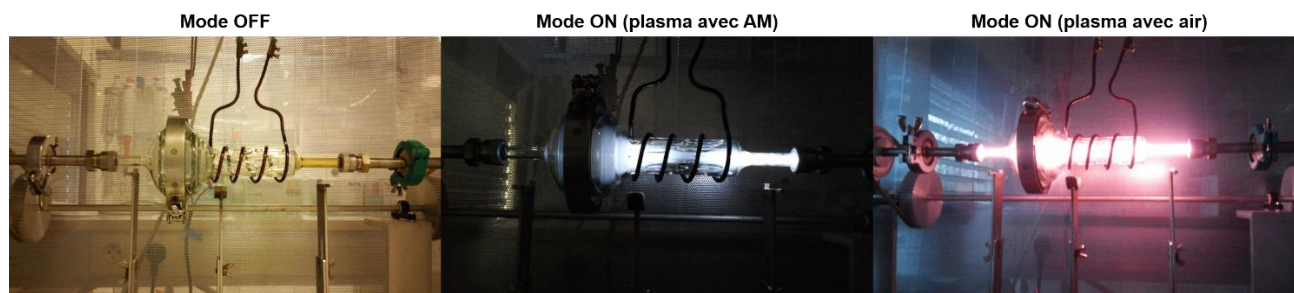


Figure II-2. Photos du réacteur plasma tournant en mode éteint (OFF) et mode allumé (ON) avec la présence du monomère anhydride maléique et de l'air

Comme mentionné dans l'introduction, afin d'appréhender le mécanisme de la fonctionnalisation des silices poreuses par la polymérisation plasma et d'optimiser le

fonctionnement du réacteur qui dépend de nombreux facteurs externes, une étude a été réalisée en utilisant des substrats modèles en silicium. Des substrats de silicium plans sont utilisés pour s'affranchir de difficultés expérimentales et de caractérisation rencontrées lors des manipulations avec les silices poreuses, mais aussi pour comprendre comment les espèces plasmagènes interagissent avec les surfaces siliciques poreuses ou lisses.

Avant chaque dépôt plasma, le réacteur est nettoyé à l'eau avec un détergent, puis rincé à l'éthanol et l'acétone. Un plasma air à basse pression (0,2 mbar) est réalisé à 70W pendant 30 minutes de façon à éliminer tout dépôt résiduel. Le réacteur est ensuite remis à pression atmosphérique et les substrats de silicium (wafers) sont introduits dans la chambre à substrat. Les wafers sont mis en place à une position bien définie dans le réacteur. Il faut s'assurer que leur surface soit toujours plane même s'il y a des déflecteurs (dédiés au traitement des poudres) à l'intérieur de la chambre à substrat. Le vide est ensuite généré jusqu'à atteindre une pression de 5.10^{-3} mbar. Le tube contenant le monomère est alors ouvert pour saturer le réacteur en vapeur de monomère. En effet, 2 g de monomère anhydride maléique (AM) (Sigma-Aldrich, 99%) sont placés dans un tube de Schlenk et dégazé sur rampe à vide (3 cycles). Il est à noter que l'AM doit être changé une fois que les cristaux d'AM commencent à s'amorphiser (généralement au bout d'une semaine à température ambiante). La pression dans le réacteur est ajustée à 0,2 mbar et le débit du monomère est de $0,34 \mu\text{mol/s}$. Le plasma est ensuite initié à une puissance donnée du générateur et un cycle de marche avec une durée définie. A la fin de la polymérisation, l'émission de radiofréquence est arrêtée mais le flux du monomère est maintenu durant 2 minutes. Cela permet aux derniers radicaux, pouvant subsister à la surface du polymère plasma, de se recombinaison. Le réacteur est alors ramené sous vide à 5.10^{-3} mbar. Le réacteur est enfin remis à l'air avant le retrait des substrats traités. Un dépôt polymère plasma est ainsi obtenu à la surface des substrats.

4. Caractérisation des dépôts PPAM sur wafers de silicium

4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (FTIR – ATR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de caractériser les groupes fonctionnels générés à l'issue du traitement plasma. La technique ATR est bien adaptée pour l'analyse de couches minces.

Les spectres FTIR-ATR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de FTIR Nicolet™ iS50 (ThermoFisher Scientific) équipé d'un accessoire d'ATR (Harrick - VarigATR) et d'un détecteur de MCT refroidi par l'azote liquide. Les spectres obtenus, enregistrés dans la gamme de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$, résultent de la superposition de 128 scans à une résolution de 4 cm^{-1} . Un cristal en Germanium à réflexion unique (indice de réfraction $\sim 4,0$) et une incidence de faisceau de 65° ont été utilisés.

4.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est un outil performant pour caractériser l'extrême surface de tout matériau solide (profondeur analysée comprise entre 3 et 9 nm).

Cette technique a été utilisée pour déterminer la nature des liaisons dans les couches de PPAM déposés.

Les analyses ont été réalisées sur les wafers de silicium après dépôt du polymère plasma d'AM avec un spectromètre de photoélectrons SES-2002 (VG SCIENTA) utilisant un rayonnement X monochromatique (Al $K\alpha = 1486.6$ eV) : VG Scienta SAX100 (source RX) + VG Scienta XM780 (monochromateur) et équipé d'un canon à électrons pour l'analyse des échantillons isolants (Flood Gun) VG Scienta FG300. Le spectromètre fonctionne sous Ultra Haut Vide (UHV) de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} mbar. Il est équipé d'un détecteur MCP avec un écran phosphore et une caméra CCD (imagerie). La résolution est de 0,4 eV (niveau de Fermi).

Les analyses XPS sur les wafers silicium ont été faites sur une surface de 24 mm^2 et de 9 nm de profondeur. Pour recevoir les spectres de survol (wide scan) et les spectres de haute définition, l'énergie de passage de 500 eV et 100 eV, respectivement, a été envoyée. Les énergies de liaison ont été calibrées en prenant le pic C1s (à 285 eV) comme référence. Les spectres XPS ont été soustraits par une ligne de base de type Shirley et ensuite décomposés par les fonctions mathématiques Gaussian-Lorentzian en utilisant le logiciel XPS-CASA-2.3.18 [1,2]. Les pourcentages des atomes et les distributions des liaisons chimiques ont été calculés en basant sur les aires des pics correspondants. Les aires des pics ont été déterminées par un calcul intégral en prenant en compte les 3 facteurs impactant (libre parcours moyen, section efficace, fonction de transmission du spectromètre).

4.3. Mouillabilité - Angle de contact d'eau

La mouillabilité permet de déterminer l'interaction entre l'eau et la couche de matière déposée sur les substrats wafer silicium. Les mesures d'angle de contact à l'eau sont réalisées à l'aide d'un goniomètre DSA 100 (Krüss). Le volume de la goutte d'eau distillée utilisée est de $2 \mu\text{L}$. L'eau distillée (tension de surface $\gamma_{\text{eau}} = 72,2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$) est utilisée comme sonde liquide pour étudier les propriétés mouillantes. Cinq gouttelettes sont déposées sur chaque échantillon et chaque mesure est reproduite à trois reprises sur trois échantillons différents. Chaque valeur de l'angle de contact à l'eau correspond à la valeur moyenne de 15 valeurs de mesure.

4.4. Ellipsométrie

L'épaisseur des films PPAM a été estimée à l'aide un ellipsomètre. L'ellipsométrie a été effectuée sur une modulation de phase Multiskop (Physik Instrumente, modèle M-033k001) à 532,8 nm (Laser Nd:YAG). La valeur moyenne de l'épaisseur est calculée avec au moins 5 valeurs mesurées à différentes positions sur l'échantillon sous air.

4.5. Microscopie à force atomique (AFM)

La morphologie de surface des films PPAM a été analysée par des mesures d'AFM en mode « tapping » aux conditions ambiantes en utilisant un microscope-sonde à balayage Flex AFM équipé d'un contrôleur Nanosurf C300 (Nanosurf). Les mesures d'AFM utilisent des cantilevers silicium de constante de ressort de 20 – 100 N.m⁻¹ et d'un rayon de pointe de 20 nm. Les images AFM d'une surface de 2 x 2 µm ont été traitées par le logiciel Gwyddion [3].

L'AFM a été aussi utilisée pour la mesure de l'épaisseur des films lorsque l'ellipsométrie ne le permettait pas. Dans ce cas un « scratch » sur la couche de PPAM déposée a été effectué par la pointe fine d'une pince de laboratoire. 5 images AFM d'une surface 20 x 20 µm ont été prises à la frontière entre le film et la rayure faite par scratch. Le profil d'épaisseur du film a ensuite été enregistré et déterminé par le logiciel Gwyddion.

4.6. Réflectivité de rayons X

La réflectivité des rayons X (XRR, abréviation de l'anglais « *Specular X-ray Reflectivity* »), technique relative à la diffraction des rayons X, est un outil de caractérisation des couches minces. L'utilisation d'angles incidents rasants permet de caractériser des profils de densité électronique des couches minces de quelques dixièmes d'angströms à quelques centaines de nanomètres.

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 0° et 3°, 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-3).

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 $\theta = \beta$ et donc que les changements de potentiel ne soient perçus que dans l'axe perpendiculaire à la surface sondée.

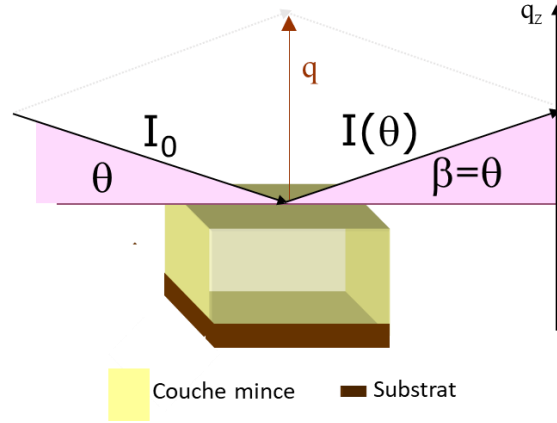


Figure II-1. Principe de la réflectivité des rayons X

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

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

La réflectivité est souvent exprimée selon le vecteur d'onde de transfert \vec{q}_z , différence entre le vecteur d'onde réfléchi et le vecteur d'onde incident $\vec{q}_z = \vec{k}_r - \vec{k}_{inc}$. 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 :

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

Exploitation des résultats de réflectométrie de rayons X

Dans le cas d'un matériau monocouche, la réflectivité mesurée correspond non seulement à la réflectivité de surface mais aussi à la réflectivité du substrat. En effet à partir d'un certain angle appelé angle critique θ_c les rayons X pénètrent dans la couche de surface (Figure II-4). θ_c est défini tel que :

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

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

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

avec N_A : nombre d'Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23}$; μ : masse volumique ($q \cdot \text{\AA}^{-3}$) ; Z_k et M_k : numéro atomique et masse atomique de l'atome k

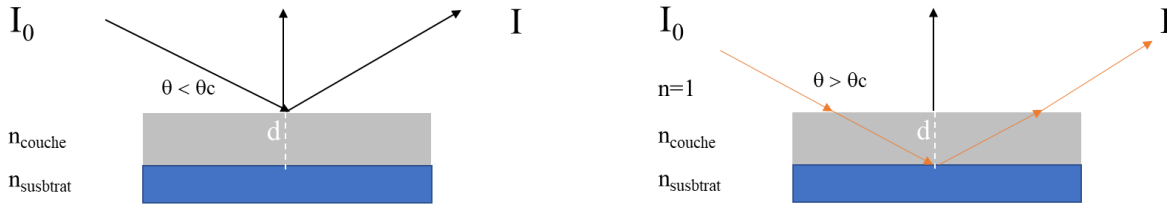


Figure II-4. Trajectoire des photons X par rapport à l'angle critique

La Figure II-5 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 réfléchi sont les mêmes puisque les rayons X n'ont pas traversé le matériau. A partir de l'angle critique, la courbe décroît en fonction de $1/q^4$. Plus la densité de la couche est élevée et plus l'angle critique est grand, ce qui décale le plateau de réflexion totale vers la droite. Les franges observables sur cette figure sont appelées franges de Kiessig.

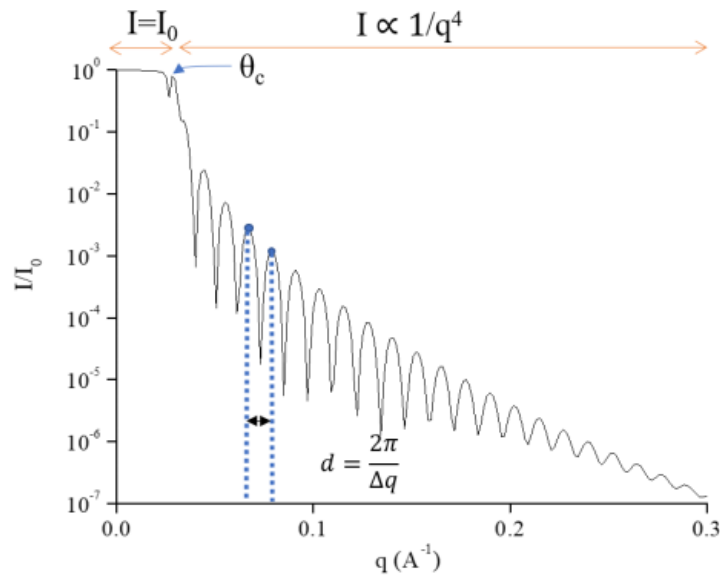


Figure II-5. Exemple de courbe de réflectivité et calcul de l'épaisseur de l'échantillon

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 :

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

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

Appareillage

Les analyses des dépôts de PPAM sur wafer de silicium par la technique de réflectivité RX, ainsi que le traitement des données ont été réalisés par le Dr. Diane REBISCOUL et Rémi BOUBON à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule.

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

Le diffractomètre Bruker D8 de l'ICSM avec une source de photons en cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). C'est un diffractomètre de routine. Les mesures θ - 2θ sont prises de $\theta = 1^\circ$ à 6° avec une résolution angulaire de $0,01^\circ$.

Afin d'avoir des résultats comparables entre tous les échantillons, les courbes de réflectivité sont normalisées par rapport au faisceau incident et à la taille de l'échantillon étudié. La simulation de ces courbes se fait avec le logiciel Firefx4c_6 qui permet d'obtenir des profils de densité électronique en fonction de la profondeur dans l'échantillon [4,5]. Connaissant le profil de densité électronique de la couche, il est possible d'en déduire son épaisseur, sa densité massique si sa composition est connue et d'estimer les rugosités ou les gradients de densité aux interfaces.

5. Caractérisation des dépôts PPAM sur monolithes de silice macroporeux

Pour les dépôts assistés par plasma ou non les monolithes ont été découpés sous forme de disque. Une attention particulière a été apportée à la préparation des monolithes selon la technique utilisée et la zone analysée : les analyses de surfaces telles que les spectroscopies XPS, FTIR, Raman et l'étude de mouillabilité ont été réalisées principalement sur la surface exposée ou cachée, les analyses par EDX couplée microscopie électronique à balayage ont été réalisés dans la tranche, les monolithes ont été broyés pour les analyses RMN (Fig. II-6).

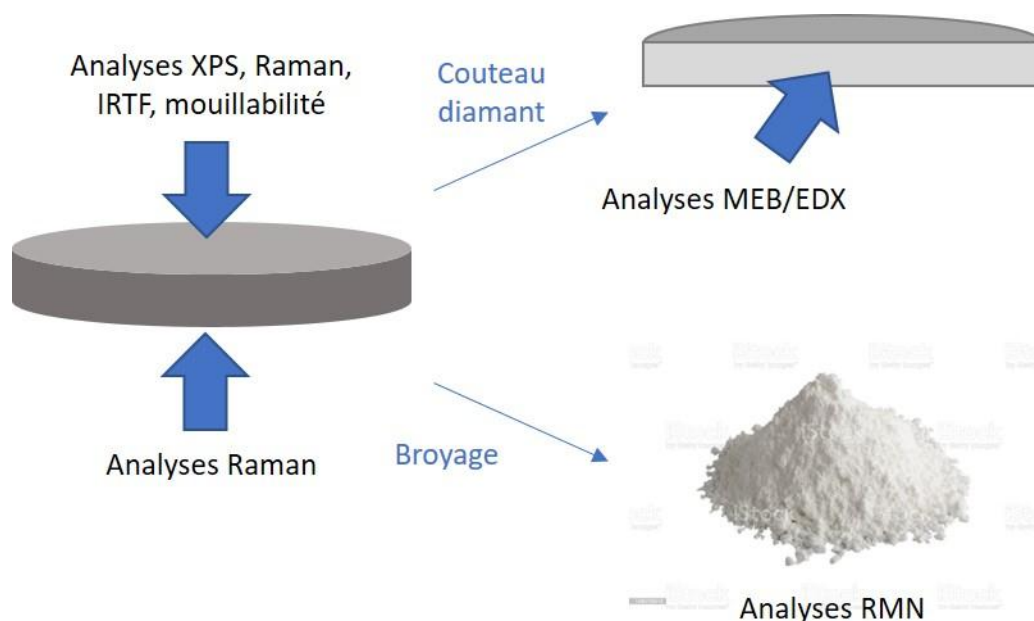


Figure II-6. Préparation des monolithes de silice pour les caractérisations physico-chimiques

5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage Philips XL 30 FEG a été utilisé pour visualiser la morphologie des échantillons analysés, leur rugosité de surface ainsi que la présence, la taille et l'étendue des macropores. Afin de rendre les échantillons à observer conducteurs et permettre la génération d'électrons secondaires, les échantillons à analyser sont déposés sur un adhésif conducteur double face, puis recouverts d'une fine couche d'or (10 – 20 nm) par pulvérisation cathodique. Les échantillons sont ensuite placés dans la chambre de l'appareil qui est mise sous un vide inférieur à 2.10^{-5} bar, la tension du faisceau d'électrons vraie de 5 à 15 kV et l'intensité est d'environ 130 μ A.

Un microscope électronique à balayage JEOL JSM-7900F équipé d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie BRUKER QUANTAX a été utilisé pour la réalisation de cartographie élémentaire au sein des monolithes après dépôt de polymère plasma d'AM. Les monolithes bruts (référence) et traités ont été coupés dans l'épaisseur afin d'analyser la composition élémentaire du monolithe (Figure II-7).

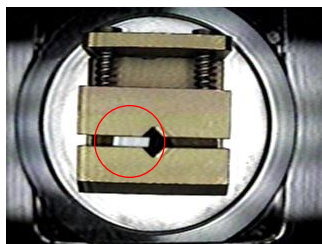


Figure II-7. Mise en place d'un disque monolithe coupé dans l'épaisseur à analyser MEB-EDX

5.2. Spectroscopies IRTF et Raman

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée

Comme mentionné ci-dessus (Partie 4.1 de ce chapitre) la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est systématiquement utilisée pour l'analyse des matériaux après dépôt plasma afin d'identifier les groupements fonctionnels présents dans le film polymère déposé.

La surface exposée au plasma des monolithes (qui sont sous forme de disques, présentés dans les figure IV-22, 23 du chapitre IV) a été analysée après traitement plasma par IRTF sur un spectromètre Thermo Fisher Scientific modèle iS50 équipé d'un accessoire ATR, d'un cristal en diamant (*Specac* – Golden Gate) et un détecteur de MCT refroidi par l'azote liquide.

Les spectres IRTF ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'ondes de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ et résultent de la superposition de 128 scans à une résolution de 4 cm^{-1} . Les monolithes ont été également coupés en deux par direction verticale dans le cas d'une observation requise à l'intérieur de la matrice silicique (vérification de l'adsorption du monomère dans la structure des monolithes). D'ailleurs, la surface non-exposée au plasma des monolithes a été analysée.

Spectroscopie Raman à transformée de Fourier

La spectroscopie Raman a également été utilisée pour l'identification de certaines bandes plus intenses et surtout pour s'affranchir de la présence des vibrations de la liaison -O-H de la molécule d'eau visibles en IRTF. Les analyses Raman ont été réalisées sur le spectromètre Bruker FT-Raman FRA 106/S opérant à une longueur d'onde de 1064 nm fournie par le laser Nd-YAG, puissance jusqu'à 540 mW, équipé avec des détecteurs Ge refroidis à l'azote liquide ayant la résolution jusqu'à $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Les analyses Raman se font par réflexion sur la surface exposée au plasma des monolithes. Dans le cas d'une observation requise à l'intérieur de la matrice silicique (vérification de l'adsorption du monomère dans la structure des monolithes), les monolithes ont été cassés et grattés pour obtenir leur poudre qui est ensuite placée dans un creuset pour analyser. Mais à part ça, la surface non-exposée au plasma des monolithes a été analysée pour vérifier l'adsorption du monomère.

Les spectres Raman-TF ont été enregistrés dans la gamme de « shift Raman » de 3500–200 cm^{-1} et résultent de la superposition de nombre de scans variable (20, 200, 1000 scans) à une résolution de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ et de la puissance variable (50, 540 mW).

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en transmission

Afin de compléter ou vérifier les résultats des spectroscopies de Raman et IRTF-ATR pour identifier les groupements fonctionnels présents dans le film polymère, la spectroscopie IRTF en transmission a été employée pour certains monolithes. Les spectres IRTF en transmission ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker Equinox55 équipé d'un détecteur DTGS.

Les monolithes ont été coupés pour obtenir les parties désirées correspondant à certaines positions à analyser. Ces parties de monolithe ont été ensuite broyées. La poudre est mélangée

avec du KBr déshydraté (mélange 1% en masse) et des pastilles de 13 mm de diamètre ont été préparées à l'aide d'une presse hydraulique à 1T. Les spectres IRTF obtenus ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'ondes de 4000 – 650 cm^{-1} et résultent de la superposition de 128 scans à une résolution de 4 cm^{-1} .

5.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Cette technique a été utilisée pour déterminer la nature des liaisons dans les couches de PPAM ou AM déposés sur la surface exposée au plasma ou au flux de monomère.

Les analyses et traitement des données ont été effectués de façon identique à ceux réalisées sur les wafers silicium qui sont décrits au § 4.2 de ce chapitre.

5.4. Mouillabilité – Volume d'eau

La mouillabilité des monolithes a été caractérisée par observation à l'aide d'une caméra de grande vitesse (200 images/minute) équipée d'un goniomètre DSA 100 (Krüss). Une goutte d'eau distillée de volume 2,5 μL a été déposée sur la surface exposée au plasma des monolithes (tension de surface de l'eau $\gamma_{\text{eau}} = 72,2 \text{ mN.m}^{-1}$ à 20 °C). La variation du volume de la goutte d'eau est suivie en fonction de temps.

5.5. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Les propriétés texturales, telles que la surface spécifique, le volume poreux, la distribution en taille de pores des monolithes avant et après traitement plasma ont été caractérisées par manométrie d'adsorption/désorption d'azote en exploitant les isothermes enregistrées.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été obtenues par un appareil Micromeritics ASAP 2420 opérant à -196 °C. Les échantillons ont été chauffés à 30 °C sous vide durant 48 heures pour dégazer. Pour assurer pour la certitude des faibles surfaces mesurées, une quantité de 100 mg (correspondant à 6 – 7 disques) de monolithe micro/macroporeux traité au plasma est requise.

Après le dégazage, les échantillons sont soumis à une pression définie (P_i) de diazote en phase gazeuse à - 196 °C. Cette pression diminue en raison de l'adsorption d'une quantité de diazote à l'intérieur de la porosité du matériau jusqu'à une valeur d'équilibre (P). La différence $P_i - P$ permet de déterminer la quantité de gaz adsorbé. Ainsi, une isotherme d'adsorption-désorption de diazote est enregistrée en fonction de la pression relative du diazote (P/P° , où P° est la pression de la vapeur saturée de N_2 à - 196 °C) et représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon dans des conditions de température et de pression standard (cm^3/g S.T.P.).

Le dégazage sur l'appareil Micromeritics ASAP 2420 a été par ailleurs exploité afin de préparer des échantillons dans l'étude de la stabilité thermique sous vide des dépôts de PPAM et d'AM sur monolithes de silice poreux. Les monolithes traités au plasma ont été dégazés, sous vide à 10^{-3} mbar, avec un chauffage à températures de 30 °C ou 100 °C. La durée de dégazage était variable de 48h à 96h.

5.6. Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure est complémentaire à la manométrie d'adsorption/désorption d'azote. Elle permet de déterminer les tailles de pore supérieures à 6 nm.

Dans le cadre de ce travail, la porosimétrie au mercure a été utilisée pour déterminer la porosité des monolithes (détermination de la taille et du volume poreux correspondant aux macropores et aux grands mésopores).

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Autopore IV 9500 (Micromeritics) équipé de 2 portes de basse pression et d'une porte haute pression. Les échantillons à analyser ont été préalablement dégazés à 30 °C pendant 48h. L'échantillon est placé dans un pénétromètre et mis en contact avec le mercure. Une pression est ensuite appliquée au mercure pour forcer son intrusion dans les pores, celle-ci est augmentée pour remplir les pores de plus petites tailles. La différence de volume de mercure est proportionnelle au volume d'intrusion. C'est donc le volume d'intrusion qui est enregistré en fonction de la pression. Cette méthode pollue l'échantillon car le mercure ne ressort pas totalement des pores.

Les analyses ont été réalisées dans une gamme de pression variant de 0 à 400 MPa - valeurs de pression donnant accès aux diamètres de pores d'environ 360 à 0,005 μm .

5.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique est basée sur la mesure de la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle permet d'obtenir des informations sur la teneur en eau ou en matières organiques et sur les défauts silanol présents dans l'échantillon. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sur un appareil Mettler Toledo STARe, sous flux d'air, avec une rampe en température de 5 °C/min de 30 à 800 °C. Au cours de ce travail, un minimum de 10 mg de produit a été placé dans un creuset en alumine. La courbe de perte de masse résultante a été obtenue en retranchant la courbe d'un creuset vide de celle de l'échantillon afin d'éliminer les variations de masse dues aux modifications liées au creuset.

5.8. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) fournit des informations structurales et chimiques sur les molécules à l'état liquide et solide, en particulier sur l'environnement chimique des atomes. Cette technique est basée sur la précession du spin du noyau (avec un moment magnétique) lorsqu'il est soumis à un champ magnétique. Dans cette technique, puisque l'échantillon est à l'état solide, les mouvements Browniens ne peuvent pas être exploités pour obtenir un échantillon homogène qui permet d'obtenir une haute résolution des résonances observées comme dans la RMN liquide. Ainsi, il est nécessaire de faire tourner à grande vitesse l'échantillon à un "angle magique" de $54,7^\circ$ par rapport à la direction du champ magnétique externe. À cet angle, le couplage dipolaire et l'anisotropie des cristaux sont minimisés, voire annulés, ce qui donne des pics bien définis sur le spectre.

Dans le cadre de cette thèse, la RMN du noyau ^{29}Si a été utilisée pour étudier l'environnement des atomes de silicium dans les monolithes de silice et en particulier pour déterminer le degré de condensation du réseau de silice. Les analyses par RMN du ^{29}Si ont été réalisées sur un spectromètre Avance II Bruker 300 MHz (aimant AscendTM) piloté par le logiciel TOPSPIN 3.2 avec rotation à l'angle magique (MAS). Les monolithes ont été broyés et introduits dans des rotors en zircone de 7 mm de diamètre.

La RMN du noyau ^{13}C a été également réalisée pour estimer et identifier la structure chimique des films polymère PPAM. Les analyses par RMN du ^{13}C ont été effectuées sur un spectromètre Avance II Bruker 400 MHz (aimant AscendTM) avec la polarisation croisée et la rotation à l'angle magique (CP-MAS) et découplage ^1H .

Les spectres RMN des noyau ^{13}C et ^{29}Si ont été enregistrés en superposant les spectres de 145000 et 80000 scans, respectivement. Les conditions d'acquisition des spectres sont résumées dans le tableau II-1.

Tableau II-1. Conditions d'acquisition des spectres RMN

| Isotope | ^1H | ^{29}Si | ^{13}C |
|--|--------------|------------------|-----------------|
| Séquence | MAS | MAS – DEC | CPMAS |
| Durée de l'impulsion (μs) | 3 | 2,5 | 3 |
| Angle de l'impulsion (μs) | $\pi/2$ | $\pi/6$ | $\pi/2$ |
| Temps de recyclage (s) | 1 | 80 | 1 |
| Temps de contact (μs) | - | 10000 | 600 |
| Vitesse de rotation (kHz) | 50 | 4 | 12 |
| Sonde utilisé | 4 mm | 7 mm | 4 mm |

Les décompositions des spectres RMN réalisés dans le but de déterminer la proportion des espèces correspondantes ont été effectuées avec le logiciel DMfit [6].

6. Références bibliographiques

- [1] E42 Committee, Guide for Background Subtraction Techniques in Auger Electron Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ASTM International. <https://doi.org/10.1520/E0995-16>.
- [2] ISO 19830:2015 — Surface chemical analysis — Electron spectroscopies — Minimum reporting requirements for peak fitting in X-ray photoelectron spectroscopy, (2015). <https://www.iso.org/standard/66294.html>.
- [3] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, Open Phys. 10 (2012). <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>.
- [4] R. Ober, Ober, Firefox4c_6: raymond.ober@college-de-france.fr
- [5] L.G. Parratt, Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays, Phys. Rev. 95 (1954) 359–369. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>.
- [6] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra: Modelling 1D and 2D solid-state NMR spectra, Magn. Reson. Chem. 40 (2002) 70–76. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>.

Chapitre III. Optimisation des conditions opérationnelles

Etude de la croissance des films polymère sur différents substrats à base de silicium

1. Introduction

Ce chapitre décrit l'optimisation des conditions de polymérisation plasma ainsi que la compréhension du mécanisme de formation du polymère plasma pour un réacteur rotatif à basse pression, conçu pour le traitement de poudres. Le mécanisme de la polymérisation plasma repose sur une combinaison complexe de réactions qui sont en compétition au sein de la phase plasma. Ces réactions sont contrôlées par de nombreux paramètres tels que la nature du précurseur, la pression, la puissance plasma et la géométrie de réacteur. Une étude fondamentale d'optimisation des paramètres propres au fonctionnement du réacteur s'est avérée nécessaire. Les paramètres ont été regroupés en différents régimes identifiés par l'étude des vitesses de croissance de films polymère plasma à partir d'anhydride maléique sur des substrats silicium en fonction de la puissance fournie. Ainsi une énergie d'activation a été déterminée pour chaque régime. Ces énergies permettent d'appréhender les mécanismes mis en jeu au cours de la polymérisation plasma.

Suite à la détermination d'un régime de conditions appropriées de dépôt plasma, la croissance du film polymère plasma a été étudiée sur des substrats modèles de silicium possédant différentes propriétés de surface. Les substrats modèles de surfaces planes choisis sont le substrat en silicium non traité, le substrat en silicium possédant des fonctions silanol en surface après traitement oxydant et le substrat recouvert de fonctions méthyle. Les deux derniers types de substrat qui présentent des fonctions silanol et méthyle, correspondant respectivement à des surfaces hydrophiles et hydrophobes, ont été choisis pour suivre la formation du film polymère plasma à partir d'anhydride maléique en fonction du temps à une condition opérationnelle déterminée. Dans un souci de compréhension de la phénoménologie de la fonctionnalisation de silices poreuses par la polymérisation plasma, la mise au point de ces études sur substrats modèles silicium s'est avérée essentielle. En effet, le substrat possédant des fonctions silanol en surface servira de modèle pour une surface de silice amorphe.

2. Optimisation des conditions opérationnelles du réacteur plasma

Lors d'essais préliminaires du dépôt de polymère d'anhydride maléique assisté par plasma sur les sphères de silice commerciales (sous forme de poudres) dans le but de déterminer les paramètres optimaux de fonctionnement du réacteur (Fig. III-1a), des problèmes de reproductibilité ont été rencontrés :

- La rotation du réacteur ne permet pas de disperser la poudre qui se colle au bord du réacteur à cause de la décharge électrostatique : des billes et ressorts en verre ont été ajoutés à la poudre pour y remédier.
- Les billes et ressorts en verre n'aident pas à mélanger la poudre car ils se retrouvent systématiquement en dehors de la chambre à substrat lors de la rotation.

- La poudre ne reste pas à une position fixe et une partie est perdue lors de la mise sous vide.
- Un phénomène de physisorption du monomère sur la poudre a été mis en évidence par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Par conséquent, l'optimisation du fonctionnement du réacteur a été effectuée sur le substrat « wafer silicium » de surface plane d'oxyde natif de silicium, sans rotation, pour s'affranchir des difficultés expérimentales lors du dépôt sur les silices poreuses.

De nombreux facteurs influencent la cinétique de dépôt du polymère et la nature du film obtenu par la polymérisation plasma de l'anhydride maléique. Etant donné qu'il n'est pas envisageable de faire varier tous les paramètres expérimentaux pour étudier l'influence de chacun, les paramètres suivants ont été fixés : la pression de travail à 0,2 mbar, la température des substrats fixée à la température ambiante et les positions des substrats dans la chambre à substrat (Fig. III-1c). Les puissances du plasma appliquées (puissances fournies par le générateur radiofréquence) seront regroupées en différents régimes identifiés en étudiant les vitesses de croissance des films polymère plasma en fonction de la puissance fournie. Puis, une énergie d'activation sera déterminée pour chaque régime, ces énergies permettent d'appréhender les mécanismes mis en jeu au cours de la polymérisation plasma.

L'étude décrite ci-dessus qui s'est intitulée « Etude de la cinétique macroscopique de la polymérisation plasma » se base sur les travaux d'Hegemann [référence 47 de la publication ci-après]. Cette étude repose sur l'équation ci-dessous qui présente l'évolution de la cinétique de croissance des films polymère en fonction des paramètres macroscopiques.

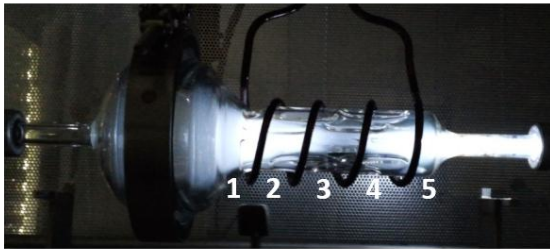
$$\left(\frac{R}{F}\right) = G \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{W/F}\right)$$

Où : R/F est la vitesse de croissance des films (R=e/t avec e : épaisseur et t : durée) par unité de débit du monomère (F), W/F est la puissance plasma par unité de débit du monomère, (également appelée le paramètre de Yasuda), E_a représente une barrière énergétique d'activation à fournir et G est le coefficient dépendant du réacteur et du procédé (G constant pour un réacteur donné). En traçant la courbe R/F en fonction de ln(-1/(W/F)) on pourra déduire E_a.

Cette étude a été effectuée en faisant des dépôts du polymère d'anhydride maléique sur les substrats wafers silicium d'oxyde natif (SiO₂) de 1x1cm de côtés et positionnés dans 5 zones définies au sein de la chambre à substrat (Fig. III-1a, b). Les puissances et les cycles de marche ont été variés comme indiqué dans le Tableau de la Figure III-2a. Pour chaque condition de puissance, les durées d'exposition plasma ont été variées (3, 4 ou 5 durées) pour construire les droites cinétiques de la croissance du film polymère (l'épaisseur du film) en fonction du temps pour les 5 zones : 95 droites ont été obtenues. L'épaisseur du film déposé a été mesurée par ellipsométrie et/ou AFM (AFM a surtout été utilisée pour les films polymère dont l'épaisseur est soit inférieure à 20 nm soit supérieure à 100 nm afin de vérifier la certitude des mesures obtenues par ellipsométrie) en 5 points du substrat wafer de Si (Fig. III-1d). La composition chimique de tous les films a également été analysée par FTIR ATR Ge rasant. La Figure III-2b présente un

exemple de ces droites cinétiques obtenues pour les 5 zones du réacteur dans le cas de la puissance plasma de 30 W en mode continu. Les vitesses de la croissance du film polymère sont déterminées par les coefficients de pente de ces courbes cinétiques. Puis, les graphiques représentant l'évolution de la croissance du film polymère en fonction de paramètre Yasuda ont été tracés pour les 5 zones (Fig. III-3 et autres graphes en annexe I). Il est à noter que pour chaque point 3 dépôts ont été réalisés pour vérifier la répétabilité (soit au total 193 manipulations avec les 5 zones d'étude à chaque fois, soit 965 dépôts à être mesurés).

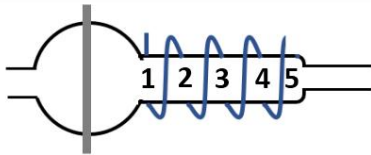
a. Photo du réacteur plasma



c. Conditions des dépôts plasma

| | |
|-----------------------------------|---------------------------|
| P. sous-vide avant et après dépôt | ~ 5.10 ⁻³ mbar |
| P. Polymérisation plasma | ~ 0,2 mbar |
| Précurseur | Monomère AM |
| Débit AM (F) | 33,1 µg/s |
| | 0,34 µmol/s |

b. Localisation des 5 zones d'étude



d. Mesure de l'épaisseur du film sur 5 points des wafers traités

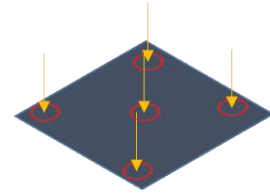
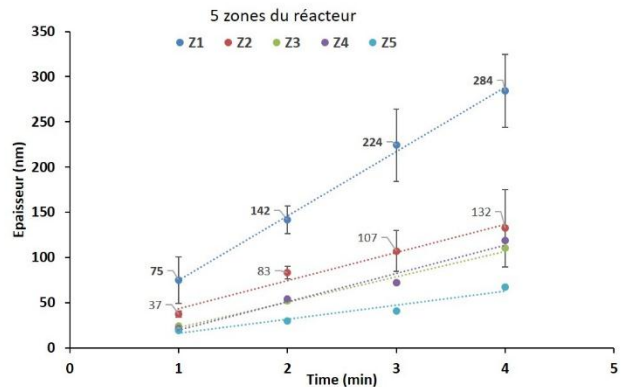


Figure III-1. a) Photo du réacteur en fonctionnement, b) 5 zones définies pour l'étude, c) conditions de dépôt polymère plasma, et d) 5 points de mesures de l'épaisseur des films

a. Paramètres du réacteur plasma en 2 modes : continu et pulsé

| | Puissance (W) | Cycle de marche (%) | Puissance équivalente (W) |
|----|---------------|---------------------|---------------------------|
| 1 | 50 | 2 | 1 |
| 2 | 50 | 3 | 1,5 |
| 3 | 67 | 3 | 2,01 |
| 4 | 60 | 5 | 3 |
| 5 | 45 | 9 | 4,05 |
| 6 | 55 | 10 | 5,5 |
| 7 | 70 | 10 | 7 |
| 8 | 45 | 20 | 9 |
| 9 | 10 | 100 | 10 |
| 10 | 50 | 25 | 12,5 |
| 11 | 45 | 30 | 13,5 |
| 12 | 50 | 30 | 15 |
| 13 | 45 | 38 | 17,1 |
| 14 | 20 | 100 | 20 |
| 15 | 45 | 50 | 22,5 |
| 16 | 50 | 50 | 25 |
| 17 | 30 | 100 | 30 |
| 18 | 60 | 54 | 32,4 |
| 19 | 50 | 70 | 35 |

b. Droites de cinétique de croissance des films PPAM



La croissance du film polymère plasma AM sur wafers avec une puissance de 30 W/cycle de marche 100% en fonction de temps (1, 2, 3 et 4 minutes)

Figure III-2. a) Paramètres du réacteur plasma en mode continu et pulsé définis pour l'étude cinétique menée dans 5 zones du réacteur et b) droites cinétiques obtenues à la puissance 30W/cycle de marche 100% dans les 5 zones du réacteur

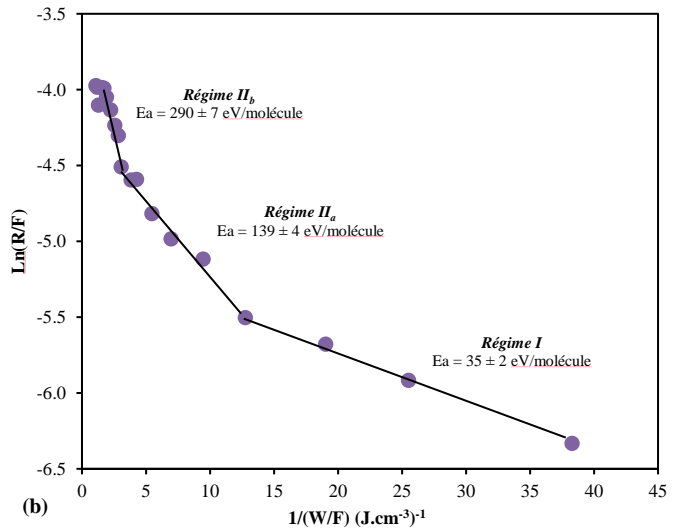
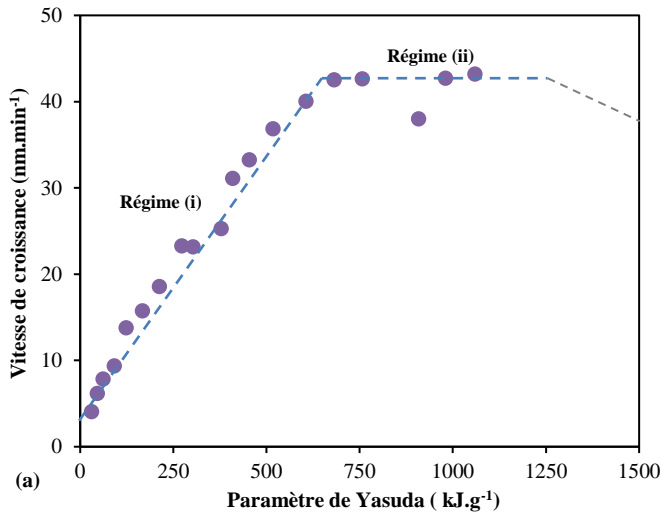


Figure III-3. (a) Représentation macroscopique de la cinétique de la polymérisation plasma de l'anhydride maléique dans la zone 4 du réacteur et (b) le tracé type Arrhénius correspondant

La Figure III-3 présente la croissance du film polymère en fonction du paramètre de Yasuda pour la zone 4. Ce graphique présente différents régimes qui sont représentatifs des régimes d'une polymérisation plasma classique¹ :

¹ Yasuda, H. Kinetic and Mechanistic Aspects of Plasma Polymerization. In *Plasma Polymerization*; Elsevier, 1985; pp 72–177

- Régime (i) : lorsque les valeurs du paramètre de Yasuda sont faibles, l'énergie fournie au plasma est insuffisante par rapport au nombre de molécules de monomère présentes. Les molécules de monomère sont peu fragmentées et leur structure est conservée pour la majorité d'entre elles. La vitesse croît linéairement avec le paramètre de Yasuda (régime de croissance homogène).
- Régime (ii) : lorsque les valeurs du paramètre de Yasuda sont intermédiaires, l'énergie fournie au plasma est équilibrée par rapport au nombre de molécules de monomère présentes. La structure des molécules de monomère est plus ou moins conservée en fonction de la puissance fournie. La vitesse reste constante en fonction du paramètre de Yasuda (régime intermédiaire).
- Dans le cas des puissances étudiées supérieures à 40 W, lorsque les valeurs du paramètre de Yasuda sont élevées, l'énergie fournie au plasma est en excès. Les molécules de monomère sont fortement fragmentées et leur structure est rarement conservée. La vitesse a tendance à décroître avec le paramètre de Yasuda (régime de croissance hétérogène due à une compétition entre dépôt et ablation).

La Figure III-3 b) nous montre un tracé type Arrhénius du dépôt de polymère plasma de l'anhydride maléique. Ce diagramme présente l'évolution linéaire de $\ln(R/F)$ en fonction de $(W/F)^{-1}$ qui est une autre manière d'exprimer l'évolution de la cinétique de croissance des films polymère en fonction des paramètres macroscopiques.

$$\ln\left(\frac{R}{F}\right) = -\frac{E_a}{W/F} + \ln G$$

Le diagramme montre qu'il y a 3 régimes différents qui se distinguent par différents coefficients des droites dans le régime (i) décrit précédemment (gamme du paramètre de Yasuda de 30 à 700 kJ.g^{-1} correspond aux puissances de 1 W à 22,5 W). Les énergies d'activation fournies sont déterminées par les pentes des droites (Tableau III-1).

Tableau III-1. Energies calculées fournies au plasma par le générateur

| Régime | E_a (J.cm^{-3}) | E_a (eV/molécule) |
|-----------------|------------------------------|---------------------|
| I | $0,31.10^{-1}$ | 35 ± 2 |
| II _a | $1,24.10^{-1}$ | 139 ± 4 |
| II _b | $2,50.10^{-1}$ | 290 ± 7 |

Tableau III-2. Energie des liaisons chimiques d'une molécule du monomère de l'anhydride maléique²

| Liaisons | E_a (eV/molécule) |
|----------|---------------------|
| C=O | 7,7 |
| C-O | 3,7 |
| C=C | 6,4 |
| C-C | 3,6 |
| C-H | 4,3 |

² Bond Energies. <https://chem.libretexts.org>

Les énergies fournies au plasma sont beaucoup plus élevées que les énergies d'activation nécessaires pour casser les liaisons chimiques d'une molécule du monomère (Tableau III-2). A partir du régime I, où l'énergie fournie est faible, la fragmentation des molécules du monomère a lieu. Le dépôt du polymère plasma de l'anhydride maléique par polymérisation plasma devrait donc avoir lieu aux conditions de très faibles énergies $(W/F)^{-1}$ supérieures à $37 \text{ (J.cm}^{-3}\text{)}^{-1}$ (correspond aux puissances inférieures à 1 W) afin de donner la priorité à l'ouverture de la double liaison C=C et de conserver la structure des molécules déposées. Cependant, l'initiation du plasma au sein du réacteur n'est pas possible aux puissances inférieures à 50 W en mode pulsé avec un cycle de marche de 2% (puissance équivalente de 1 W). Par conséquent, la polymérisation plasma pourra être effectuée avec une énergie la plus faible de 50 W et 2%. Une discussion plus approfondie sur ces régimes et leurs effets à la déposition de polymère plasma à partir d'anhydride maléique sera également mentionnée dans la partie 3.1 – « Macroscopic kinetics of MA plasma polymerization » de la publication ci-après.

Des études similaires ont été faites pour les autres zones dans la chambre du réacteur. Les résultats des calculs et les observations obtenues sont pratiquement identiques (Graphes en annexes). La zone 4 est choisie pour les prochains dépôts sans rotation car on constate que cette zone permet d'obtenir un plasma clair et stable.

En utilisant l'approche de l'étude de la cinétique macroscopique pour la polymérisation plasma de l'anhydride maléique, différents régimes ont été identifiés dépendant de l'énergie fournie au plasma. **La condition d'énergie optimisée a été déterminée avec la puissance fournie au plasma de 50 W en mode pulsé de 2%.**

3. Synthèse des résultats de l'étude de la croissance de polymère plasma anhydride maléique sur différents substrats modèles

Dans le but de comprendre le principe et la phénoménologie de la fonctionnalisation des silices poreuses par polymérisation plasma de l'anhydride maléique, une étude de la croissance du film polymère plasma a été mise en œuvre sur des substrats modèles en silicium à différentes propriétés de surface. Les substrats en silicium qui ont été préparés selon les protocoles décrits dans la partie expérimentale (chapitre II) ont été mis dans la zone 4 de la chambre à substrat. La rotation de la chambre du réacteur est désactivée. Les dépôts du film polymère (PPAM – polymère plasma de l'anhydride maléique) ont été effectués selon les conditions optimisées (puissance plasma de 50 W en mode pulsé de 2%) pendant des durées d'exposition variables de 2 secondes à 20 minutes. Chaque manipulation a été répétée 3 fois afin de garantir la répétabilité des résultats d'analyse. La chimie et la topographie de surface des substrats de silicium avec un film polymère plasma d'anhydride maléique sont caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (FTIR-ATR), spectroscopie photonique par rayons X (XPS) et par microscopie à force atomique (AFM). L'épaisseur et la propriété mouillante (angle de contact) du film ont également été déterminées. La densité électronique des films a été sondée par réflectivité RX.

Les résultats et discussions de cette partie sont présentés sous forme d'une publication parue dans le journal Plasma Processes and Polymers.

When chemistry of the substrate drastically controls morphogenesis of plasma polymer thin films

Nghia H. Le^{1,2}, Magali Bonne^{1,2}, Aissam Airoudj^{1,2}, Philippe Fioux^{1,2}, Rémi Boubon³, Diane Rebiscoul³,
Florence Bally-Le Gall^{1,2}, Bénédicte Leabeau^{1,2*}, Vincent Roucoules^{1,2*}

¹IS2M UMR 7361, CNRS, Université de Haute Alsace (UHA), Mulhouse, France

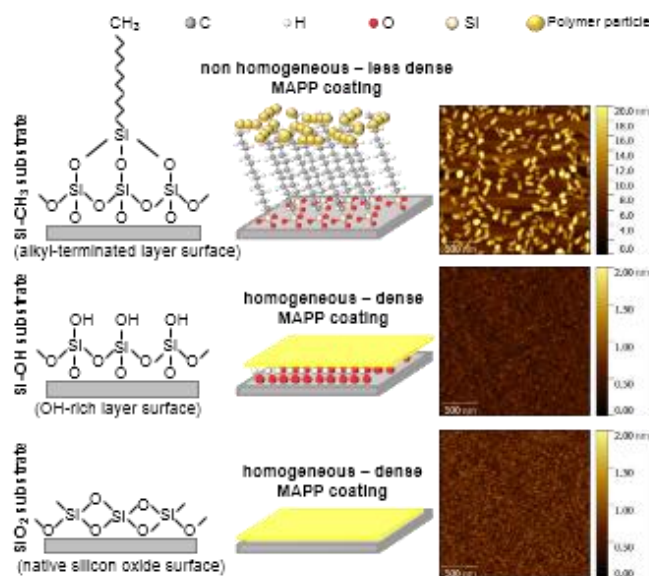
²Université de Strasbourg, Strasbourg, France

³ICSM-UMR 5257 CEA-CNRS-UM-ENSCM, CEA, Bagnols-sur-Cèze, France

*Corresponding authors: benedicte.lebeau@uha.fr; vincent.roucoules@uha.fr

Graphical Abstract:

The morphogenesis of maleic anhydride plasma polymer is investigated onto hydrophilic and hydrophobic surfaces. While homogeneous, smooth and dense polymer films are formed on hydrophilic substrates, elongated nanostructures resulting in a less dense polymer film grows on the hydrophobic surface. These results are supported by a thorough characterization of the polymer thin films from the early stages of plasma exposure, including AFM and X-Ray Reflectivity.



Abstract

The impact of surface chemistry on the morphogenesis of maleic anhydride plasma polymer is investigated onto silicon wafers with very well-controlled surface chemistries (i.e. native oxide, hydroxyl-rich and alkyl-rich). A particular attention is paid to characterize the early stages of growth. Two different morphologies of polymer films are obtained depending on the hydrophilic or hydrophobic nature of the substrate surface even though the chemical composition is very similar. Homogeneous and dense polymer films are formed on hydrophilic substrates due to the strong affinity of plasma species for the surface. Elongated nanostructures resulting in a less dense polymer film grows on the hydrophobic surface, which are assumed to be the result of the low affinity of plasma species.

1. Introduction

A plasma typically contains a plethora of different chemical species which can assemble into diverse solid objects having different properties [1]. This phenomenon may be interestingly exploited to control the synthesis, surface structuring, and processing of soft organic nanomaterials such as polymer thin films. During the past few decades, plasma-assisted polymer synthesis (also named plasma polymerization) drew a considerable attention not only because of its versatility and flexibility but also because of its economic and ecological advantages [2–4]. An important feature of plasma polymerization is that it enables the deposition of nanometer thin coatings on any type of substrate material and that these plasma polymers are generally smooth, compact, pinhole free and substrate-independent. Materials with a great variety of surface properties (in a chemical, physical and mechanical point of view) have been obtained [5–8]. Since a few years, scientists have demonstrated the possibility of spontaneously getting patterns within the polymer coating

according to the plasma parameters used and according to the nature of the substrate [9–16]. The formation of these patterns within the film, directly linked to its morphogenesis, can have a dramatic impact on the final properties of the plasma polymer coating in terms of ageing, stability and durability. Therefore, it becomes important to have a complete understanding of the mechanisms involved in morphogenesis of plasma polymer patterns in order to control their final properties.

Micro- or nano-structured films have been obtained by using precursors such as hydrocarbons, fluorocarbons and maleic anhydride. The interest of maleic anhydride plasma polymer (MAPP) thin films lays on the high degree of retention of anhydride groups associated to their interesting reactivity (numerous potential post-modification possibilities), the numerous structures potentially formed (beads, needle-like, branched or rod-shaped structures) and the growth kinetics which can be finely controlled by playing with various experimental plasma parameters (monomer flow rate, input energy, modulated pulse time) [17–20]. As a consequence, the deposition of MAPP makes possible the surface functionalization of materials for controlled nanopatterning [21,22], adhesion improvement [23–27], biocompatibility and biomedical applications [28–32].

The mechanisms involved during plasma polymer formation are complex. A lot of works have been dedicated to plasma chemistry in order to understand the mechanisms involved during plasma-assisted polymerization processes, most of them in the plasma phase and fewer at the plasma growing-film interface [33–37]. Morphogenesis has been less studied. However, it seems well established in the literature that morphological features are governed by the competition between surface migration of radicals towards nucleation centers, and their reaction with radicals impinging from the gas phase [9,14,15,38–40]. In other words, the key point to identify the prevailing driving forces involved in morphogenesis is to identify differences in the early stages

of the plasma polymerization: *i*) differences in the sticking probability (i.e. differences in the probability that molecules are trapped on surface, adsorb chemically and create new chemical bonds) through the *sticking coefficient* and *ii*) differences in surface diffusion of active species (mainly radicals) through the *diffusion coefficient*.

The goal of this study is to demonstrate that the aforementioned driving forces involved in morphogenesis of plasma polymers are directly related with the surface chemistry of the substrate. The growth kinetics of MAPP in the early stages of deposition has been evaluated onto silicon wafers with various well-controlled surface chemistries (i.e. native oxide, hydroxyl-rich and alkyl-rich). Differences in plasma polymer properties have been followed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Atomic Force Microscopy, Ellipsometry, contact angle measurements and X-Ray Reflectivity.

2. Experimental Section

2.1. Preparation of substrates providing different surface chemistries

Substrates were prepared from single-side polished silicon wafers (thickness of 380 μm , $1 \times 1 \text{ cm}^2$, Silicon Material Inc.). Before use, each silicon wafer was successively rinsed with ethanol, (Carlo Erba, 99%), acetone (Carlo Erba, 99.8%), and chloroform (Carlo Erba, 99.9%) in an ultrasonic bath (frequency 45 kHz) during 15 min in order to remove all possible organic contaminations.

The first type of surface chemistry considered in this study was the surface obtained directly after the aforementioned cleaning procedure. This surface chemistry was referred as native oxide, SiO_2 .

The second type of surface chemistry was obtained by exposing the cleaned silicon wafers to UV/Ozone irradiations (UV/Ozone cleaner, Bioforce Nanosciences®) during 30 min. This process

readily led to the formation of silanol groups at the surface. This surface chemistry was referred as hydroxyl-rich silicon oxide layer, Si-OH. The third and last type of surface chemistry was obtained from the Si-OH wafer after carrying out the procedure described above and a silanization step. Silanization consisting in the formation a Self-Assembled Monolayer (SAM) was performed by immersing Si-OH silicon wafers in a 70% n-heptane (Carlo Erba, 99%) / 30% chloroform (Carlo Erba, 99%) solution containing 1 mmol.l⁻¹ of undecyl trichlorosilane (ABCR,97%) at 6 °C during 4 h. Then, silanized silicon wafers were thoroughly rinsed with chloroform and deionized water, and finally dried under nitrogen flow. For stability improvement of the alkyl groups grafted on the surface, the silicon wafers were baked at 105 °C during 1 h, and subsequently cleaned in ultrasonic bath for 15 min in CHCl₃ and finally dried under nitrogen flow [41]. This surface chemistry was referred as alkyl-rich silicon oxide layer, Si-CH₃.

2.2. Description of the plasma reactor

Plasma polymerization experiments were carried out in an electrodeless cylindrical glass reactor (3 cm diameter, 240 cm³ volume, base pressure of 5 x 10⁻³ mbar) enclosed in a Faraday cage (see Figure S1 in Supporting Information). The plasma chamber was fitted with a gas inlet, a Pirani pressure gauge, and a combination of a two-stage rotary vane vacuum pump (Edwards) and a turbo-molecular pump connected to a liquid nitrogen cold trap. All joints were grease-free. An externally wound copper coil (4 mm diameter, 5 turns) was connected to an impedance matching network (Dressler, VM 1500 W-ICP), which was used to match the output impedance of a 13.56 MHz RF power supply (Dressler, Cesar 133) to the partially ionized gas load by minimizing the stand wave ratio of the transmitted power. Shape of the electrical pulses was monitored with an oscilloscope, and average power (P) delivered to the system was calculated according to Equation

1, where P_p is the average continuous wave power output (i.e. peak power), DC the duty cycle, t_{on} the pulse-on time, and t_{off} the pulse-off time:

$$P = P_p \cdot DC = P_p \cdot t_{on} / (t_{on} + t_{off}) \quad \text{Equation 1}$$

2.3. Deposition of poly(maleic anhydride) coatings by plasma polymerization

Maleic Anhydride (Sigma-Aldrich, 99%) was introduced into a stoppered glass gas delivery tube and degassed by performing three freeze-pump-thaw cycles. Prior to each experiment, the reactor was cleaned by scrubbing with detergent, rinsing with acetone, drying with air flow, and followed by 30 min of high power (60 W) air plasma treatment. The system was then vented to air and the silicon wafers were placed at the center of the chamber (7 cm from the chamber inlet), followed by evacuation back down to a low pressure of $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Subsequently, maleic anhydride (MA) vapor was introduced into the reaction chamber at a flow rate of approximately $0.34 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ and a work pressure of 2×10^{-1} mbar for 3 min. Then, the plasma was initiated through a high-frequency generator at different conditions of P_p (1 – 30 W) and DC (2 - 100%), frequency ($1/(t_{on} + t_{off})$) being maintained at 816 Hz. Upon completion of deposition, the radio frequency generator was switched off while monomer continued to flow for about 2 min prior to venting to atmospheric pressure and removing the samples. This step prevents reaction of residual free radicals in the plasma polymer thin film with undesirable atmospheric atoms. Then, the reaction system was pumped down to base pressure prior to venting up to atmosphere.

2.4. Characterizations

The thickness of the plasma coatings was estimated by ellipsometry measurements using a phase modulation Multiskop (Physik Instrumente, M-033k001) at 532.8 nm (Nd:YAG laser). The values correspond to the average of fifteen measurements performed on five samples, each of them produced during an independent plasma deposition.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were performed with a VG SCIENTA SES-2002 spectrometer equipped with a concentric hemispherical analyser and working with a monochromatic Al K α x-ray source (1486.6eV) operating at 420 W. Photo-emitted electrons were collected at a take-off angle 30° (grazing angle) to be more sensitive to the surface. Survey spectrum signal was recorded with a pass energy of 500 eV while pass energy was set to 100 eV for high resolution spectra (C1s, O1s, and Si2p). Spectra were subjected to a Shirley baseline and peak fitting was performed with mixed Gaussian-Lorentzian (30%) components with equal full-width-at-half-maximum (FWHM) using CASAXPS version 2.3.18 software. The binding energy of the CH_x component in the C1s region was set to 285.0 eV. The surface composition, given in at%, was determined by using integrated peak areas of each component and takes into account transmission factor of the spectrometer, mean free path and Scofield sensitivity factors of each atom. All the binding energies (BE) are referenced to the C1s peak at 285.0eV and given with a precision of 0.1eV.

Static contact angles were measured at room temperature (20 °C) using a Drop Shape Analyzer (Krüss, DSA100). Deionized water (surface tension $\gamma_w = 72.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ at 20 °C) was used as liquid probe to investigate wetting properties. Average value of contact angle was calculated with contact angle values measured on at least three different samples (each of them produced during an independent plasma deposition). The measurements were performed with five droplets of 2 μl

deposited cautiously on each sample. Therefore, each contact angle value corresponds to the average of fifteen experimental contact angle values.

Surface morphology of the plasma polymers was analyzed by AFM measurements in tapping mode under ambient conditions using a Flex-AFM scanning probe microscope running with a Nanosurf C3000 controller (Nanosurf). Silicon cantilevers were used for all measurements. The spring constant of the cantilevers was $13 - 77 \text{ N.m}^{-1}$. Data processing and calculation of surface roughness on $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}$ images were performed by using Gwyddion 2.54 software.

Attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectra were recorded with a Thermo Scientific Nicolet™ iS50 FTIR spectrometer equipped with an ATR accessory (Harrick) and a nitrogen-cooled MCT detector. Spectra were the result of the sum of 64 scans, recorded in the range of $4000 - 690 \text{ cm}^{-1}$, with a spectral resolution of 4 cm^{-1} . A single reflection Germanium (Ge) crystal (refractive index ~ 4.0) and a 65° beam incidence were used. Samples were placed against a piston and the pressure was adjusted until obtaining a stabilized spectrum. The spectrum of a freshly cleaned Ge crystal was used as background.

Electron density profiles were determined using X-Ray Reflectometry (XRR) performed with a Bruker D8 diffractometer using $\text{Cu } \alpha_1$ ($\lambda_{\alpha_1} = 0.154056 \text{ nm}$) radiation and standard θ - 2θ scan for the data collections. Step size of 0.01° and count time of 2 s were used. Reflectivity data were presented as the evolution of the logarithmic of intensity received by the detector I as a function of the wave vector transfer $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ with θ the incident angle and λ the X-ray wavelength. Fire4c_6 software based on the Parratt algorithm was used to fit the experimental curves adjusting the electron densities ρ_e ($\text{e.}\text{\AA}^{-3}$) of n layers on a substrate [42,43].

3. Results and Discussion

The formation of a multitude of plasma species during plasma polymerization makes tricky the precise description of all mechanisms involved in the formation of plasma polymer thin films. Most of works dedicated to understand the mechanisms involved during plasma-assisted polymerization processes, were carried out in the plasma phase but few at the plasma growing-film interface. However, a general mechanism accepted by the scientific community is described as follows: initially, the formation of an organic layer arises by condensation of the reactive species produced in the plasma onto the surface and then, further “polymerization” reactions (initiation, addition, reactivation, rearrangements, fragmentations, re-initiations, termination) occur at the plasma growing-film interface.

To understand the impact of the surface chemistry on the aforementioned mechanism, a multiscale approach has been proposed. First, the growth kinetics of the poly(maleic anhydride) thin films has been studied on SiO_2 , Si-OH and Si-CH_3 substrates using the well-known macroscopic approach to describe plasma polymerization [44–47]. Then, the properties of the plasma polymer thin films have been characterized at the near surface region of the coating but also in the bulk of the coatings. Finally, a focus has been made on the characterization of the plasma polymer growth during the early stages of polymerization.

3.1. Macroscopic kinetics of maleic anhydride (MA) plasma polymerization

The macroscopic approach, which is inspired from Yasuda’s investigation considering the energy delivered by the generator to the monomer precursor per mass unit, considers also the geometrical parameters of the reactor [47]. According to the concept of chemical quasi-equilibrium, the

apparent activation energy related to a specific state of the precursor in active plasma determines directly the deposition rate of the polymer film as described in the Equation 2:

$$\frac{R_m}{F} = G \times \exp\left(-\frac{E_a}{W/F}\right) \quad \text{Equation (2)}$$

where R_m is the deposition rate of the plasma polymer, F is the precursor flow rate, G is a factor depending on the geometry of the reactor, E_a is the apparent activation energy corresponding to a given state of the precursor and W is the average energy delivered by the generator.

The linearization of Equation 2 yields to an Arrhenius-type plot, where $\ln(R_m/F)$ versus the inverse specific energy $(W/F)^{-1}$ gives straight line segments, whose slopes represent the activation energies E_a related to the presence of specific plasma species. Different regimes can be distinguished [45,46]. A steady deposition rate can be found at very low energies, which is accompanied by a low value of the activation energy (i.e. homogeneous growth regime). At this low level of input energy, opening of the double bond of vinyl monomers (occurring close to 3 eV) is assumed to be at the origin of the main polymerization mechanism which allows to conserve the precursor structure, the contribution of the ions being considered as negligible. A third regime is found at very high energy inputs where a constant deposition rate or even a drop is observed when the specific energy increases. In this regime, the precursor structure is highly altered in the plasma phase (i.e. heterogeneous growth regime). At such levels of energies, the value of the activation energy is very high. Finally, an increase in deposition rate is also observed between the two previous regimes at moderate energy inputs. In this intermediary regime, the precursor structure is more or less conserved and a different value of the activation energy can be found depending on the input power.

Figure 1 shows the graph $\ln(R_m/F)$ as a function of $(W/F)^{-1}$ for plasma polymerization of maleic anhydride onto SiO_2 , Si-OH and Si-CH_3 substrates by varying the peak power (P_p) and the duty

cycle (DC) at a low pressure of 0.2 mbar. All operating conditions are given in Table S1 in Supporting Information. Taking into account the value of the experimental standard deviation on the deposition rate ($\pm 6 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$), we recall here that the deposition rate was estimated by measuring the variations in thickness as a function of the deposition time. The experimental values of $\ln(R_m/F)$ as a function of the inverse specific energy provide straight line segments with identical slopes whatever the surface chemistry of the substrate. Five domains of polymer growth corresponding to five different linear segments can be clearly identified: domains I, IIa, IIb, IIIa and IIIb, respectively.

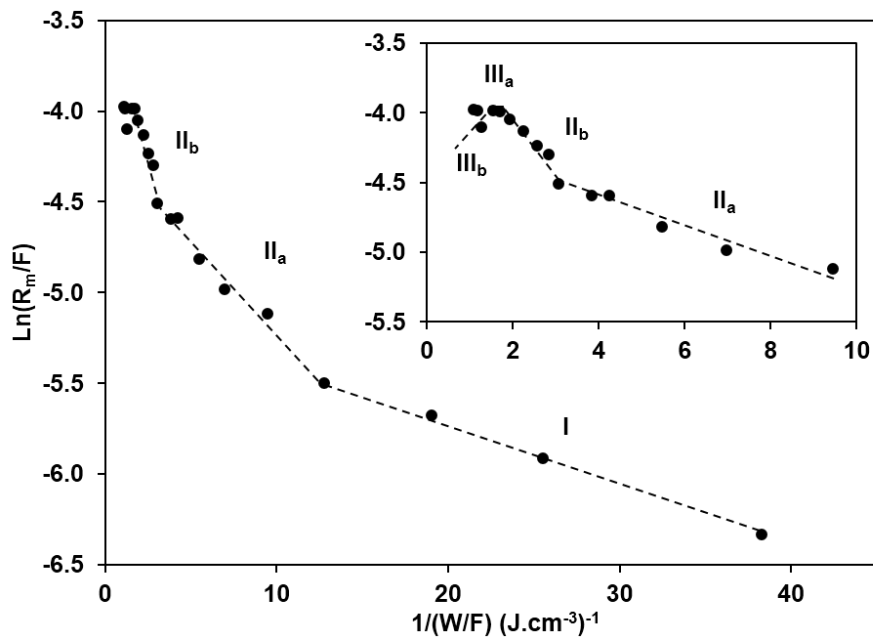


Figure 1. Arrhenius-type plot representation of macroscopic kinetics of maleic anhydride plasma polymerization. A zoom of the higher input energy area is inserted.

In the regime I, an increase of the specific energy rises the deposition rate. From the slope of the linear fit, the apparent activation energy of maleic anhydride plasma polymerization was

determined to be $E_a = 35 \pm 2$ eV per molecule. Surprisingly, this value is much higher than the value expected for oligomerization where the main polymerization mechanism is based on the opening of the carbon-carbon double bond (occurring at ~ 3 eV). Such level of energy in the plasma is enough to break all chemical bonds involved in the structure of the maleic anhydride molecule (C-C: ~ 3.6 eV; C-O: ~ 3.7 eV; C-H: ~ 4.2 eV and C=O: ~ 7.7 eV) but the absolute value of activation energy is probably overestimated since the calculations are based on the fact that 100% of the energy provided by the generator is effectively transmitted to the precursor gas. It is worth to notice here that the experimental configuration of the plasma reactor used in this work did not allow to work with energies lower than 0.03 J.cm^{-3} (corresponding to an inverse specific energy of 38.3 J.cm^{-3}), which could favor oligomerization. Experimentally, it was not possible to initiate the plasma below this level of energy. It is also noteworthy that the input energy provided to the plasma chamber from the radiofrequency generator remains an average absolute energy supplied to the precursor but the spatial energy distribution inside the reactor can be heterogeneous.

When the input energy exceeds 35 ± 2 eV per molecule, a first transition in the plasma polymerization regime occurred with an increase in the growth kinetics (domain IIa in Figure 1). From the slope of the linear fit, a higher specific energy E_a of 139 ± 4 eV per molecule was determined. Further increase in the energy input showed a second transition domain at 290 ± 7 eV per molecule (domain IIb). It can be noticed that the role of ions was much important in these two domains.

Significant slope changes have been observed in the two next domains. The deposition rate reaches a plateau (domain IIIa) and then drops (domain IIIb) at higher input energies (beyond 0.65 J.cm^{-3}). This is due to the sputtering and etching processes, occurring simultaneously to plasma polymerization.

The macroscopic kinetics approach for plasma polymerization of maleic anhydride allowed determining different regimes of polymer growth. These regimes are strongly related to the experimental configuration of the plasma reactor used in this study. In order to obtain a maximum content of anhydride groups in the plasma polymer thin film, the set of operating conditions $P_p = 50$ W, DC = 2 %, $f = 816$ Hz (corresponding to the input specific energy $W/F = 0.03$ J.cm⁻³) was selected in order to minimize the role of the ions during the deposition process.

3.2. Characterization of thin coatings made of MA deposited on different substrates

In order to determine the impact of the surface properties of the substrate on the morphogenesis of maleic anhydride plasma polymer (MAPP), deposition of MAPP was carried out on different model silicon substrates SiO₂, Si-OH and Si-CH₃. This approach aimed at investigating interactions of plasma species during MAPP growth with hydrophilic and hydrophobic surfaces. The deposition of MAPP was performed for exposure times varying from 2 seconds to 10 minutes in order to study the early stages of polymerization.

3.2.1. Chemical composition and hydrophilic/hydrophobic properties of MAPP thin films

Figure 2 shows the water contact angle values measured on the three model substrates as a function of the exposure time (t) during plasma polymerization. The given value of the contact angle measured at t=0 corresponds to the value of the contact angle measured on the substrate without plasma exposure.

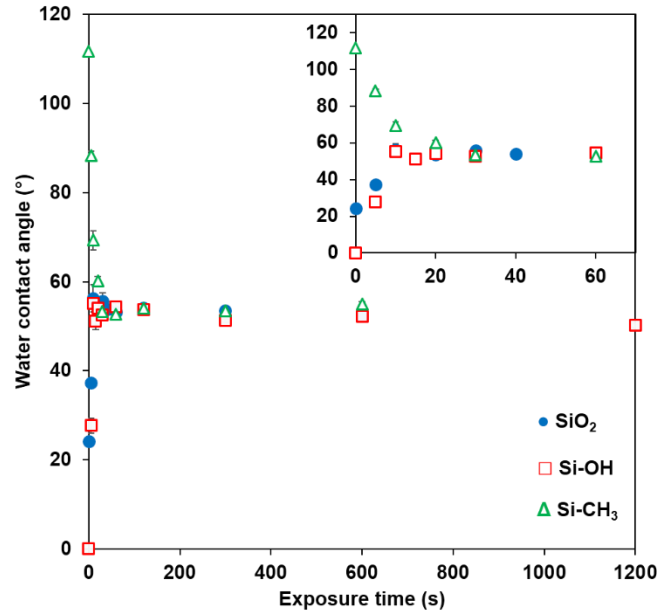


Figure 2. Equilibrium water contact angle values of the surface obtained after different exposure times on SiO₂, Si-OH and Si-CH₃ substrates. *Inset: zoom of the first 70s.*

Similar trends have been observed for SiO₂ and Si-OH substrates. The water contact angle varied from 22° (t=0) to 56° in the case of SiO₂ substrates and from 0° (t=0) to 55° in the case of Si-OH substrates. The water contact angle of 0° (t=0) for Si-OH substrate compared to the water contact angle of 22° (t=0) for SiO₂ is consistent with a more hydrophilic surface due to a higher density of OH groups. In both cases, the water contact angle values reached a plateau after only 10 seconds of plasma exposure. The value of the plateau is the same (~ 55°-56°) which corresponds to a uniform coverage of the substrates with MAPP (this point will be confirmed later by surface analysis). Figure 2 shows also the variation of the water contact angle values of Si-CH₃ substrates exposed to the plasma. The initial water contact angle of 111° is characteristic of a hydrophobic surface as expected with the presence of methyl groups at the extreme surface of the Self-Assembled Monolayer (SAM). The water contact angle value decreased to reach a plateau at ~ 55° after 30 seconds of plasma exposure. Here again, the plateau value is consistent with a uniform

coverage of the substrate with MAPP. The characteristic time to reach the plateau value is longer (30 s) on hydrophobic surface than on hydrophilic surfaces (10 s) but the plateau value is similar. XPS analyses have been performed on hydrophilic substrate (Si-OH) and on hydrophobic substrate (Si-CH₃) after 2 minutes and 10 minutes of plasma exposure (Figures 3, S2 and S3). Atomic percentages of C1s, O1s, Si2p have been determined from the survey and high-resolution XPS scans (Table 1).

Table 1. Atomic percentages of C1s, O1s, Si2p before and after different plasma exposure times on hydroxyl-rich silicon oxide layer (Si-OH) and alkyl-terminated SAM (Si-CH₃)

| Plasma exposure time | Substrate | At. % | | |
|----------------------|--------------------|-------|------|------|
| | | C1s | O1s | Si2p |
| t=0 | Si-OH | 13.3 | 40.4 | 46.3 |
| | Si-CH ₃ | 38.6 | 26.1 | 35.3 |
| t=2 min | Si-OH | 68.5 | 31.0 | 0.5 |
| | Si-CH ₃ | 68.8 | 30.4 | 0.8 |
| t = 10 min | Si-OH | 69.5 | 30.5 | 0.0 |
| | Si-CH ₃ | 68.9 | 30.7 | 0.4 |

The chemical compositions of the substrates before plasma exposure are consistent with their expected chemistry. The presence of carbon on Si-OH substrate is due to contamination during substrate preparation and handling in air. The high proportion of carbon on SiCH₃ confirms the chemisorption of an undecyl trichlorosilane SAM at the surface of the substrate. Very interestingly, the atomic composition of the surfaces after plasma exposure are quasi-identical after 2 min and 10 min of plasma exposure and complete coverage of the underlying silicon substrate is confirmed by the absence of any Si2p signal. In addition, whatever the underlying substrate, the composition is similar, around 70 at. % of C and 30 at. % of O. This result indicates a similar chemical

composition of MAPP films independently from the hydrophilic/hydrophobic properties of the substrate.

Besides, high resolution XPS scans performed on Si-OH and Si-CH₃ substrates after 2 min and 10 min of plasma exposure indicate five types of carbon functionality in the C1s envelope (Figure 3a): aliphatic Csp³ carbon (C-C, CH_x 285.0 eV), carbon singly bonded to an anhydride group or carbonyl group (C-C=O ~ 285.6 eV), carbon singly bonded to oxygen (C-O ~ 286.5 eV), carbon doubly bonded to oxygen (O=C-O/C=O ~ 287.9 eV), and anhydride group (O=C-O-C=O ~289.4 eV). The presence of anhydride groups is confirmed by the presence of two peaks in the high resolution spectra of the O1s (Figure 3b) corresponding to oxygen doubly bonded to carbon (O-C=O) at 532.6 eV and oxygen singly bonded to carbon (O=C-O-C=O) at 533.9 eV. These results are in agreement with previously published data [9,18–20].

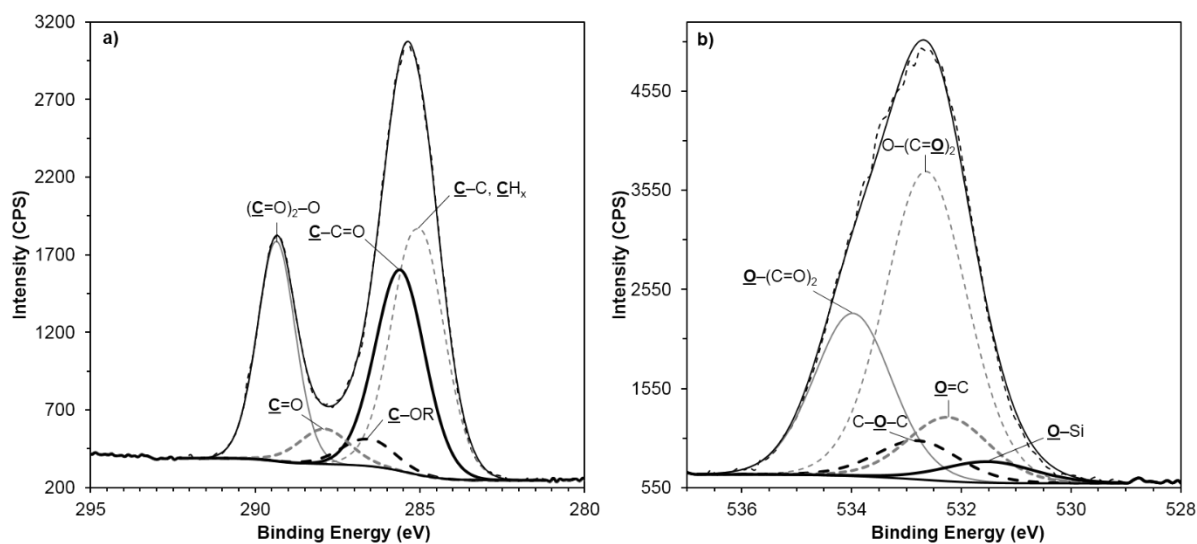


Figure 3. High resolution XPS spectra of a) C1s and b) O1s of the MAPP coating (here obtained after 2 min of exposure on the Si-CH₃ substrate).

The chemical composition of the MAPP thin films was confirmed by infrared spectroscopy. The following absorption features of cyclic anhydride groups were identified after plasma exposure (Figure S4): asymmetric and symmetric C=O stretching (1860 cm^{-1} and 1796 cm^{-1}), cyclic conjugated anhydride group stretching (1241 cm^{-1} - 1196 cm^{-1}), C-O-C stretching vibrations (1097 cm^{-1} - 1062 cm^{-1}) and cyclic unconjugated anhydride group stretching (964 cm^{-1} - 906 cm^{-1}). Others infrared bands are identified as carboxylic acid stretching (1730 cm^{-1}) coming from partial hydrolysis of anhydride groups. Low absorbance at 1630 cm^{-1} is characteristic of some residual C=C bonds. The infrared band at 1227 cm^{-1} corresponds to the Si-O vibration of the substrate. All FTIR spectra of maleic anhydride plasma polymer thin films were found to be in agreement with those previously published [9,18–20].

It is interesting to note that MAPP deposition occurs from the early stages of plasma exposure. Indeed, in all cases the characteristic band of C=O (symmetric) stretching at 1796 cm^{-1} was already observed after 2s of plasma exposure (Figure S4). Besides, the absorbance of the characteristic groups of MAPP regularly increases with exposure time and similarly whatever the substrate. For instance, the evolution of the intensity ratio of the C=O symmetric stretching band and the Si-O vibration band is depicted in Figure 4 for the three model substrates.

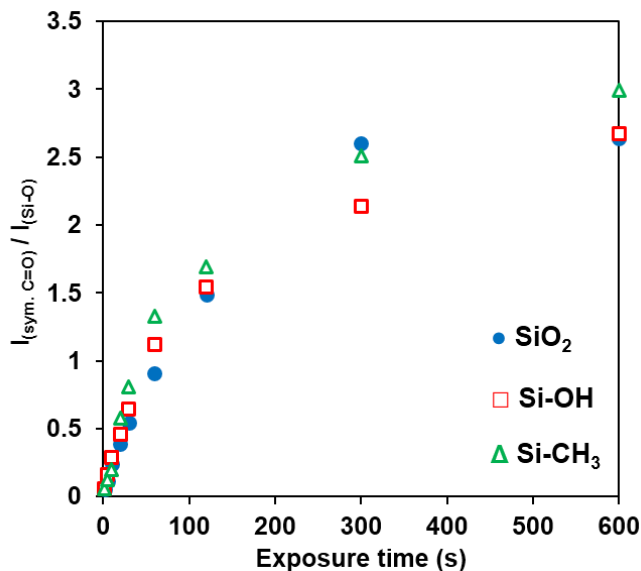


Figure 4. Evolution of the ratio of the intensities of the FTIR absorption bands of C=O symmetric stretching (1796 cm^{-1}) $I_{(\text{sym. C=O})}$ and Si–O vibration band (1227 cm^{-1}) $I_{(\text{Si-O})}$ with plasma exposure time for the three model substrates.

3.2.2. Morphology of MAPP thin films

In order to investigate the morphology of MAPP deposited on the different model substrates, samples were characterized by XRR and AFM in the early stages of plasma exposure.

Electron density profiles obtained from the simulation of the experimental X-ray reflectivity curves (Figure S5) of the samples are presented in Figure 5. The parameters, including electron densities of the different raw materials used to fabricate the samples, are reported in Table S2.

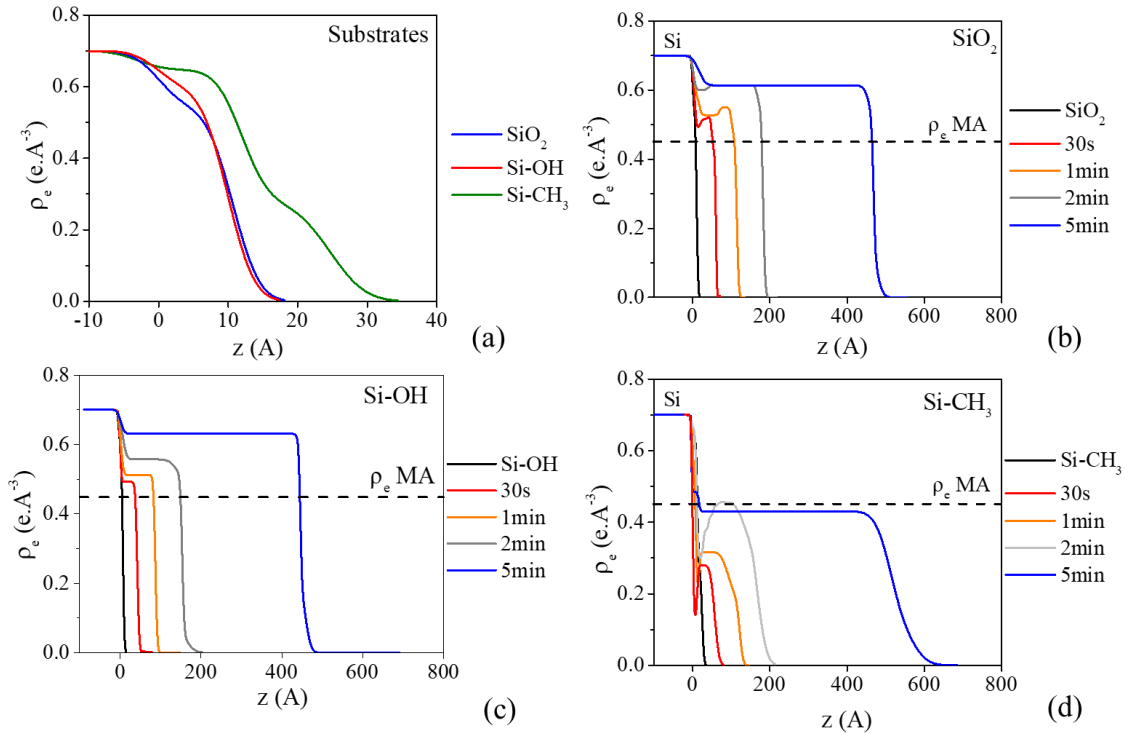


Figure 5. Electron densities profiles of (a) the model substrates (references) and MAPP thin films deposited after various exposure times on different substrates: (b) SiO₂, (c) Si-OH, and (d) Si-CH₃.

First, the electron density profiles of the various substrates (Figure 5a) indicate the presence of a layer of around 10 Å having a density close but lower to the one of SiO₂ ($\rho_e=0.66 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$). This can be due to the hydrolysis of Si-O-Si bond during their preservation at the laboratory atmosphere. For the Si-CH₃ substrate, two zones can be observed: a zone located at the silicon surface having a density close to the one of SiO₂ and another located at the top with a density ($\rho_e=0.25 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$) lower than the theoretical density of grafted undecyl trichlorosilane ($\rho_e=0.31 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$) which may attest of a surface coverage around 80%.

When looking at electron density profiles of MAPP thin films deposited on the different substrates (Figures 5.b, 5c and 5d), several conclusions can be made. First, whatever the samples, the

thicknesses increase linearly until 5 min as illustrated by Figure 6a. Second, the electron densities of MAPP coatings are different from the density of MA: lower when the coatings are deposited on Si-CH₃ substrate and higher when they are deposited on SiO₂ and Si-OH samples (Figure 6b). Moreover, whatever the initial substrate, the electron density of MAPP thin films increases linearly with the exposure time until 2 min and reaches a plateau after.

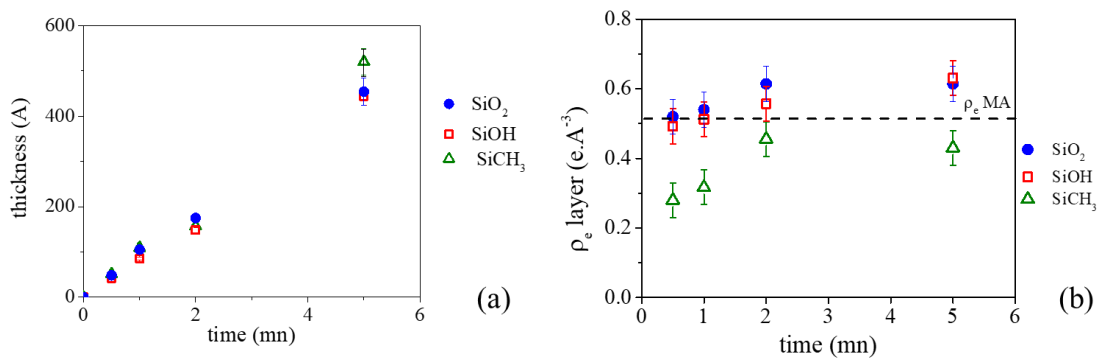


Figure 6. Evolutions of the thickness (a) and electron density ρ_e (b) of the MAPP coatings as the function of the exposure time on the different model substrates.

Third, as highlighted by the electron density profiles in Figure 6b, MAPP deposited on Si-CH₃ substrate presents a zone having a low density between the SAM and the MAPP coating until 2 min of exposure time. This is not observed for MAPP deposited on hydrophilic substrates. Such phenomenon may attest a different association of plasma species growing from isolated nucleation points. That results in a less dense coating for Si-CH₃ substrate as a consequence of a low affinity of the species existing in the plasma with hydrophobic surface.

Figure 7 shows the AFM images of the three model substrates on which MAPP was deposited for 5, 10, 20 seconds and 1, 2, 5, 10 min. The MAPP thicknesses estimated by ellipsometry are

reported on AFM images. In all cases, thickness values were in good agreement with those determined by XRR after only 1 min of plasma exposure. The AFM images acquired on SiO₂ and Si-OH substrates reflect the formation of very homogeneous MAPP coatings. This confirms the rapid formation of a continuous MAPP film at $P_p = 50$ W, DC = 2 %, $f = 816$ Hz (pulsed mode) on these two substrates. The formation of a homogeneous film is due to the strong affinity of plasma species for polar surfaces such as SiO₂ and Si-OH as suggested by XRR reflectivity.

On the other hand, AFM images acquired on Si-CH₃ substrate reveal another MAPP film formation mechanism. When the exposure time is short (as little as 5 seconds), small MAPP particles are formed and grow with exposure time. As the exposure time increases, the particles aggregate with each other. Indeed, they appear spherical until 1 min and take a rod-shape after 2 minutes. The growing of rod-shape particle leads to the formation of a rough textured surface.

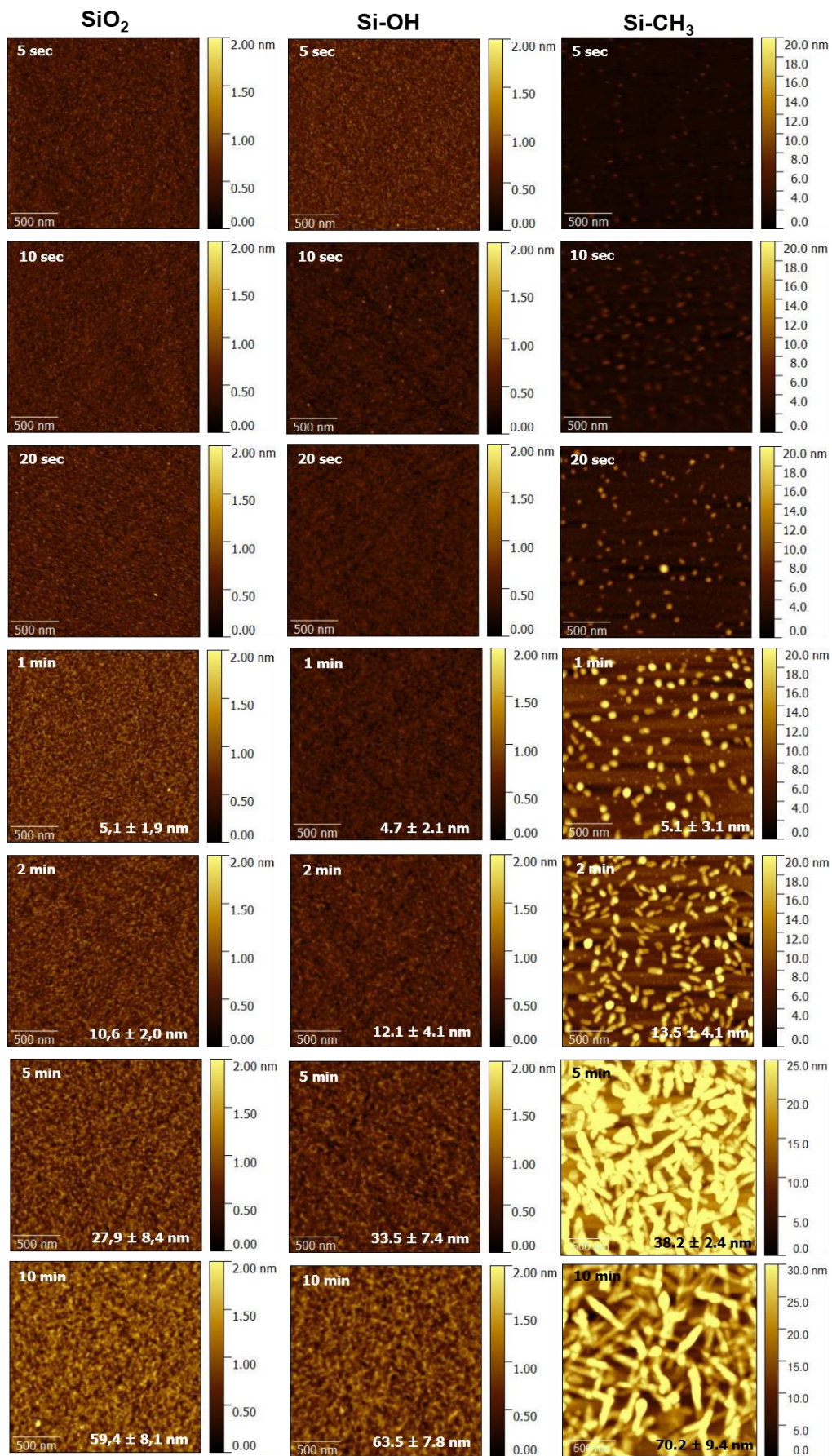


Figure 7. Height AFM images ($2 \times 2 \mu\text{m}$) of MAPP coatings obtained after different exposure times on various substrates: (1st column) native silicon oxide surface (SiO_2); (2nd column) hydroxyl-rich silicon oxide layer (Si-OH); (3rd column) alkyl-terminated monolayer (Si-CH_3).

3.3. Mechanism for MAPP structures formation

As presented previously, two original nanostructured morphologies of MAPP thin films having the same composition have been obtained depending on hydrophobic properties of the substrate. While uniform films have been formed on hydrophilic substrates, for hydrophobic surface, a deposit made of aggregates is formed. This film growth is schemed on the Figure 8.

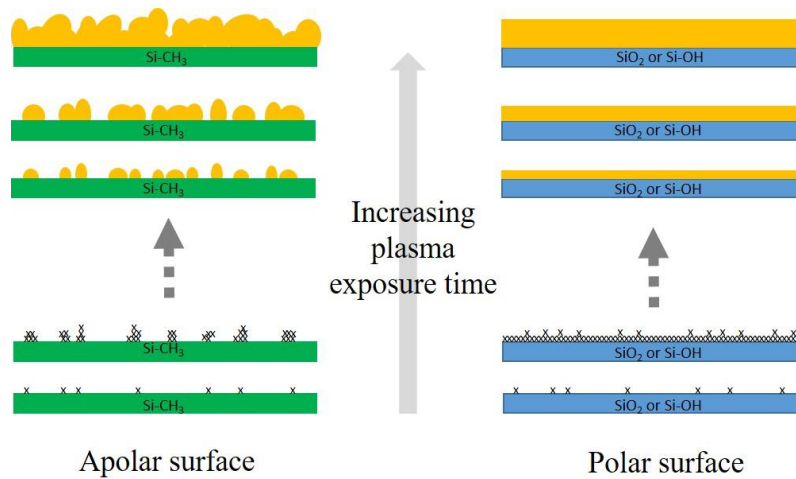


Figure 8. Schematic representation of MAAP film growth on hydrophobic and hydrophilic surfaces.

At the beginning of the deposition process, plasma species collide with the substrate and may remain adsorbed on it. The probability that the species stays on the surface corresponds to their *sticking coefficient*. This value is related to the nature of the interactions between the plasma species and the substrate, which is governed by the chemistry of the plasma species but also of the chemical groups present at the extreme surface of the substrate. When a plasma of maleic anhydride is used, many polar species are formed and strongly interact with other polar groups, including those present on the substrate. Therefore, it is expected that many plasma species made

of maleic anhydride are adsorbed on polar substrates, such as SiO₂ or Si-OH at the early stages of plasma exposure. This has been confirmed by water contact angle values that reach a plateau value (~ 55°-56°), corresponding to the typical value of MAPP thin films after only 10 seconds of plasma exposure. In addition, XRR results reveal the presence of a dense thin film from the very beginning of the deposition. On the contrary, the morphology of MAPP deposited on an apolar substrate is drastically different. AFM images show the presence of particles that progressively grow and aggregate. The film formation seems to be limited here by the presence of few nucleation points at the extreme surface of the hydrophobic SAM, due to the unfavorable interaction between the polar plasma species and the apolar groups present on the substrate. These nucleation points then grow thanks to the diffusion of new impinging plasma species on the surface, leading to the formation of particles. After 2 min of plasma exposure, the aggregation of several spherical particles results in the formation of rod-like particles (see also Figure S6). The rod-like structures continuously grow up as a function of time thanks to the diffusion of new plasma species adsorbed on the substrate and on the growing nanostructures, giving birth to elongated nanostructures as observed after more than 5 minutes of plasma exposition. Therefore, beyond the prevailing process conditions, such as gas pressure, surface temperature, plasma power conditions, this study highlights the remarkable effect of the physico-chemical nature of the substrate on the morphology of the MAPP thin films and the role of the *sticking coefficient* vs *diffusion coefficient* of the plasma species in the possible formation of nanostructured plasma polymers.

4. Conclusion

Morphogenesis of plasma polymer made of maleic anhydride has been investigated in this study. A macroscopic approach led to the determination of apparent activation energies related to the

formation of specific plasma species according to the specific energy provided to the precursor gas and showed that mild operating conditions should be selected to retain a maximum of anhydride groups. Besides, a thorough study of MAPP film growth has been performed on silicon substrates with different surface properties: two being hydrophilic and one being hydrophobic. The combination of different characterization techniques such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Atomic Force Microscopy, ellipsometry, contact angle measurements and X-Ray Reflectivity has allowed getting better insight in the morphogenesis of MAPP film. Although very similar in their chemical composition MAPP coatings with drastically different morphologies were obtained according to the hydrophilic or hydrophobic nature of the surface of the substrate on which they were deposited. While uniform and dense MAPP coatings were observed from the very early stages of plasma polymerization on hydrophilic substrates as a consequence of the strong affinity of plasma species for the surface, an original nanostructured thin film was observed on the model substrate functionalized with an apolar SAM. Particles and subsequent rod-like nanostructures were formed, starting from isolated nucleation points on the hydrophobic substrate, leading to the unusual growth of much less dense MAPP films. This study has highlighted that not only operating conditions of plasma polymerization can generate spontaneously nanostructured plasma polymer coatings but that the nature of the interactions of plasma species with the substrate, related to their sticking and diffusion coefficients, highly directs the morphogenesis of plasma polymers.

Acknowledgements: The authors would like to thank Simon Gree, Ludovic Josien, Philippe Kunemann, Laure Michelin from the characterization platforms of IS2M for their technical support and discussions.

Keywords: growth kinetics; maleic anhydride; nanostructures; plasma polymerization; substrate chemistries

- [1] K. Ostrikov, E.C. Neyts, M. Meyyappan, Plasma nanoscience: from nano-solids in plasmas to nano-plasmas in solids, *Adv. Phys.* 62 (2013) 113–224. <https://doi.org/10.1080/00018732.2013.808047>.
- [2] H. Yasuda, Y. Matsuzawa, Economical Advantages of Low-Pressure Plasma Polymerization Coating, *Plasma Process. Polym.* 2 (2005) 507–512. <https://doi.org/10.1002/ppap.200500002>.
- [3] S. Kulkarni, Plasma Assisted Polymer Synthesis and Processing, in: *Non-Therm. Plasma Technol. Polym. Mater.*, Elsevier, 2019: pp. 67–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813152-7.00003-2>.
- [4] D. Losic, M.A. Cole, B. Dollmann, K. Vasilev, H.J. Griesser, Surface modification of nanoporous alumina membranes by plasma polymerization, *Nanotechnology.* 19 (2008) 245704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/24/245704>.
- [5] S. Roualdes, I. Topala, H. Mahdjoub, V. Rouessac, P. Sifat, J. Durand, Sulfonated polystyrene-type plasma-polymerized membranes for miniature direct methanol fuel cells, *J. Power Sources.* 158 (2006) 1270–1281. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.047>.
- [6] D. Bhattacharyya, K. Pillai, O.M.R. Chyan, L. Tang, R.B. Timmons, A New Class of Thin Film Hydrogels Produced by Plasma Polymerization, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2222–2228. <https://doi.org/10.1021/cm0630688>.
- [7] D. Debarnot, T. Mérian, F. Poncin-Epaillard, Film Chemistry Control and Growth Kinetics of Pulsed Plasma-Polymerized Aniline, *Plasma Chem. Plasma Process.* 31 (2011) 217–231. <https://doi.org/10.1007/s11090-010-9271-2>.
- [8] A. Contreras-García, M.R. Wertheimer, Low-Pressure Plasma Polymerization of Acetylene–Ammonia Mixtures for Biomedical Applications, *Plasma Chem. Plasma Process.* 33 (2013) 147–163. <https://doi.org/10.1007/s11090-012-9409-5>.
- [9] M.M. Brioude, M.-P. Laborie, A. Airoudj, H. Haidara, V. Roucoules, Controlling the Morphogenesis of Needle-Like and Multibranched Structures in Maleic Anhydride Plasma Polymer Thin Films: Maleic Anhydride Plasma Polymer Thin Films ..., *Plasma Process. Polym.* 11 (2014) 943–951. <https://doi.org/10.1002/ppap.201400057>.
- [10] M.M. Brioude, M.-P. Laborie, H. Haidara, V. Roucoules, Understanding the Morphogenesis of Nanostructures in Maleic Anhydride Plasma Polymer Films via Growth Kinetics and Chemical Force Titration: Understanding the Morphogenesis of Nanostructures..., *Plasma Process. Polym.* 12 (2015) 1220–1230. <https://doi.org/10.1002/ppap.201400224>.
- [11] M.M. Brioude, V. Roucoules, H. Haidara, L. Vonna, M.-P. Laborie, Role of Cellulose Nanocrystals on the Microstructure of Maleic Anhydride Plasma Polymer Thin Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 14079–14088. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03302>.
- [12] G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini, P. Favia, R. d’Agostino, Nanostructure and Composition Control of Fluorocarbon Films from Modulated Tetrafluoroethylene Plasmas, *Macromolecules.* 35 (2002) 8920–8922. <https://doi.org/10.1021/ma025536e>.

- [13] R. Di Mundo, R. Gristina, E. Sardella, F. Intranuovo, M. Nardulli, A. Milella, F. Palumbo, R. d'Agostino, P. Favia, Micro-/Nanoscale Structuring of Cell-Culture Substrates with Fluorocarbon Plasmas, *Plasma Process. Polym.* 7 (2010) 212–223. <https://doi.org/10.1002/ppap.200900112>.
- [14] P. Favia, G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini, R. d'Agostino, Deposition of super-hydrophobic fluorocarbon coatings in modulated RF glow discharges, *Surf. Coat. Technol.* 169–170 (2003) 609–612. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00123-3).
- [15] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, R. d'Agostino, Deposition mechanism of nanostructured thin films from tetrafluoroethylene glow discharges, *Pure Appl. Chem.* 77 (2005) 399–414. <https://doi.org/10.1351/pac200577020399>.
- [16] R. Förch, Z. Zhang, W. Knoll, Soft Plasma Treated Surfaces: Tailoring of Structure and Properties for Biomaterial Applications, *Plasma Process. Polym.* 2 (2005) 351–372. <https://doi.org/10.1002/ppap.200400083>.
- [17] F. Siffer, A. Ponche, P. Fioux, J. Schultz, V. Roucoules, A chemometric investigation of the effect of the process parameters during maleic anhydride pulsed plasma polymerization, *Anal. Chim. Acta.* 539 (2005) 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.02.072>.
- [18] S. Schiller, J. Hu, A.T.A. Jenkins, R.B. Timmons, F.S. Sanchez-Estrada, W. Knoll, R. Förch, Chemical Structure and Properties of Plasma-Polymerized Maleic Anhydride Films, *Chem. Mater.* 14 (2002) 235–242. <https://doi.org/10.1021/cm011139r>.
- [19] G. Mishra, S.L. McArthur, Plasma Polymerization of Maleic Anhydride: Just What Are the Right Deposition Conditions?, *Langmuir.* 26 (2010) 9645–9658. <https://doi.org/10.1021/la100236c>.
- [20] M.E. Ryan, A.M. Hynes, J.P.S. Badyal, Pulsed Plasma Polymerization of Maleic Anhydride, *Chem. Mater.* 8 (1996) 37–42. <https://doi.org/10.1021/cm9503691>.
- [21] V. Roucoules, W.C.E. Schofield, J.P.S. Badyal, Photo-rewritable molecular printing, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 16153. <https://doi.org/10.1039/c1jm12758f>.
- [22] O. Soppera, A. Dirani, A. Ponche, V. Roucoules, Nanopatterning of plasma polymer reactive surfaces by DUV interferometry, *Nanotechnology.* 19 (2008) 395304. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/39/395304>.
- [23] J. Hu, C. Yin, H.-Q. Mao, K. Tamada, W. Knoll, Functionalization of Poly(ethylene terephthalate) Film by Pulsed Plasma Deposition of Maleic Anhydride, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 692–697. <https://doi.org/10.1002/adfm.200304384>.
- [24] S.A. Evenson, C.A. Fail, J.P.S. Badyal, Controlled Monomolecular Functionalization and Adhesion of Solid Surfaces, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3038–3043. <https://doi.org/10.1021/cm000223o>.
- [25] V. Roucoules, F. Siffer, A. Ponche, U. Egurrola, M.-F. Vallat, Strengthening the Junction Between EPDM and Aluminium Substrate via Plasma Polymerisation, *J. Adhes.* 83 (2007) 875–895. <https://doi.org/10.1080/00218460701699732>.
- [26] A. Airoudj, G. Schrodj, M.-F. Vallat, P. Fioux, V. Roucoules, Influence of plasma duty cycle during plasma polymerization in adhesive bonding, *Int. J. Adhes. Adhes.* 31 (2011) 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.05.003>.
- [27] M. Vauthier, L. Jierry, M.L. Martinez Mendez, Y.-M. Durst, J. Kelber, V. Roucoules, F. Bally-Le Gall, Interfacial Diels–Alder Reaction between Furan-Functionalized Polymer Coatings and Maleimide-Terminated Poly(ethylene glycol), *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 4125–4132. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10533>.

- [28] J. Bacharouche, F. Badique, A. Fahs, M.V. Spanedda, A. Geissler, J.-P. Malval, M.-F. Vallat, K. Anselme, G. Francius, B. Frisch, J. Hemmerlé, P. Schaaf, V. Roucoules, Biomimetic Cryptic Site Surfaces for Reversible Chemo- and Cyto-Mechanoresponsive Substrates, *ACS Nano*. 7 (2013) 3457–3465. <https://doi.org/10.1021/nn400356p>.
- [29] R. Förch, A.N. Chifen, A. Bousquet, H.L. Khor, M. Jungblut, L.-Q. Chu, Z. Zhang, I. Osey-Mensah, E.-K. Sinner, W. Knoll, Recent and Expected Roles of Plasma-Polymerized Films for Biomedical Applications, *Chem. Vap. Depos.* 13 (2007) 280–294. <https://doi.org/10.1002/cvde.200604035>.
- [30] A.T.A. Jenkins, J. Hu, Y.Z. Wang, S. Schiller, R. Foerch, W. Knoll, Pulsed Plasma Deposited Maleic Anhydride Thin Films as Supports for Lipid Bilayers, *Langmuir*. 16 (2000) 6381–6384. <https://doi.org/10.1021/la991649o>.
- [31] S. Liu, M.M.L.M. Vareiro, S. Fraser, A.T.A. Jenkins, Control of Attachment of Bovine Serum Albumin to Pulse Plasma-Polymerized Maleic Anhydride by Variation of Pulse Conditions, *Langmuir*. 21 (2005) 8572–8575. <https://doi.org/10.1021/la051449e>.
- [32] M. Macgregor, K. Vasilev, Perspective on Plasma Polymers for Applied Biomaterials Nanoengineering and the Recent Rise of Oxazolines, *Materials*. 12 (2019) 191. <https://doi.org/10.3390/ma12010191>.
- [33] J. Friedrich, Mechanisms of Plasma Polymerization - Reviewed from a Chemical Point of View, *Plasma Process. Polym.* 8 (2011) 783–802. <https://doi.org/10.1002/ppap.201100038>.
- [34] M. Asandulesa, I. Topala, V. Pohoata, Y.M. Legrand, M. Dobromir, M. Totolin, N. Dumitrascu, Chemically Polymerization Mechanism of Aromatic Compounds under Atmospheric Pressure Plasma Conditions, *Plasma Process. Polym.* 10 (2013) 469–480. <https://doi.org/10.1002/ppap.201200068>.
- [35] L. Di, J. Zhang, X. Zhang, A review on the recent progress, challenges, and perspectives of atmospheric-pressure cold plasma for preparation of supported metal catalysts, *Plasma Process. Polym.* 15 (2018) 1700234. <https://doi.org/10.1002/ppap.201700234>.
- [36] S. Ligot, D. Thiry, P.-A. Cormier, P. Raynaud, P. Dubois, R. Snyders, In situ IR Spectroscopy as a Tool to Better Understand the Growth Mechanisms of Plasma Polymers Thin Films: In situ IR Spectroscopy as a Tool to Better Understand the Growth Mechanisms..., *Plasma Process. Polym.* 12 (2015) 1200–1207. <https://doi.org/10.1002/ppap.201400193>.
- [37] D. Hegemann, E. Körner, K. Albrecht, U. Schütz, S. Guimond, Growth Mechanism of Oxygen-Containing Functional Plasma Polymers, *Plasma Process. Polym.* 7 (2010) 889–898. <https://doi.org/10.1002/ppap.200900144>.
- [38] R. D'Agostino, ed., *Advanced plasma technology*, Wiley-VCH, Weinheim ; Chichester, 2008.
- [39] A. Milella, R. Di Mundo, F. Palumbo, P. Favia, F. Fracassi, R. d'Agostino, Plasma Nanostructuring of Polymers: Different Routes to Superhydrophobicity, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) 460–466. <https://doi.org/10.1002/ppap.200930011>.
- [40] G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, R. d'Agostino, Morphological and structural study of plasma deposited fluorocarbon films at different thicknesses, *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 2020–2025. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00293-0](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00293-0).
- [41] J. Böhmeler, A. Ponche, K. Anselme, L. Ploux, Self-Assembled Molecular Platforms for Bacteria/Material Biointerface Studies: Importance to Control Functional Group Accessibility, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 10478–10488. <https://doi.org/10.1021/am401976g>.
- [42] R. Ober, Ober, Firefx4c_6: raymond.ober@college-de-france.fr, n.d.

- [43] L.G. Parratt, Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays, *Phys. Rev.* 95 (1954) 359–369. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>.
- [44] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, Plasma Treatment of Polymers to Generate Stable, Hydrophobic Surfaces, *Plasma Polym.* 6 (2001) 221–235. <https://doi.org/10.1023/A:1014461932094>.
- [45] F. Bally-Le Gall, A. Mokhter, S. Lakard, S. Wolak, P. Kunemann, P. Fioux, A. Airoudj, S. El Yakhli, C. Magnenet, B. Lakard, V. Roucoules, Poly(allylamine) plasma polymer coatings for an efficient retention of Ni(II) ions by ultrafiltration membranes, *Plasma Process. Polym.* 16 (2019) 1800134. <https://doi.org/10.1002/ppap.201800134>.
- [46] M. Veillet, L. Ploux, A. Airoudj, Y. Goubeyre, E. Gaudichet-Maurin, V. Roucoules, Macroscopic control of DMAHEMA and HEMA plasma polymerization to tune the surface mechanical properties of hydrogel-like coatings, *Plasma Process. Polym.* 14 (2017) 1600215. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600215>.
- [47] D. Hegemann, M.M. Hossain, E. Körner, D.J. Balazs, Macroscopic Description of Plasma Polymerization, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) 229–238. <https://doi.org/10.1002/ppap.200600169>.

Supporting Information

Table S1. Operating conditions used to synthesize different poly(maleic anhydride) thin films by continuous and pulsed plasma polymerization. P_p corresponds to the power output of the generator, DC to the duty cycle, W to the calculated average power, and W/F to the specific energy delivered to the precursor (F being the precursor flow rate)

| Sample | P_p [Watt] | DC [%] | W [Watt] | W/F [$J.cm^{-3}$] | $1/(W/F)$ [$J.cm^{-3}$]$^{-1}$ |
|---------------|--------------------------------|---------------|-----------------|-------------------------------------|--|
| 1 | 50 | 2 | 1.0 | 0.03 | 38.3 |
| 2 | 50 | 3 | 1.5 | 0.04 | 25.5 |
| 3 | 67 | 3 | 2.0 | 0.05 | 19.0 |
| 4 | 60 | 5 | 3.0 | 0.08 | 12.8 |
| 5 | 45 | 9 | 4.1 | 0.11 | 9.5 |
| 6 | 55 | 10 | 5.5 | 0.14 | 7.0 |
| 7 | 70 | 10 | 7 | 0.18 | 5.5 |
| 8 | 45 | 20 | 9 | 0.24 | 4.3 |
| 9 | 10 | 100 | 10 | 0.26 | 3.8 |
| 10 | 50 | 25 | 12.5 | 0.33 | 3.1 |
| 11 | 45 | 30 | 13.5 | 0.35 | 2.8 |
| 12 | 50 | 30 | 15 | 0.39 | 2.6 |
| 13 | 45 | 38 | 17.1 | 0.45 | 2.2 |
| 14 | 20 | 100 | 20 | 0.52 | 1.9 |
| 15 | 45 | 50 | 22.5 | 0.59 | 1.7 |
| 16 | 50 | 50 | 25 | 0.65 | 1.5 |
| 17 | 30 | 100 | 30 | 0.78 | 1.3 |
| 18 | 60 | 54 | 32.4 | 0.85 | 1.2 |
| 19 | 50 | 70 | 35 | 0.91 | 1.1 |

Table S2. Parameters used to start the simulation of the experimental X-ray Reflectivity curves, electron density ρ_e and absorption of the raw materials used to fabricate the samples

| | Si | SiO ₂ | CH ₃ (CH ₂) ₁₇ SiCl ₃ | Maleic Anhydride |
|---|-------------|------------------|--|------------------|
| Molar mass (g.mol ⁻¹) | 28 | 60 | 281 | 98 |
| Mass density (g.cm ⁻³) | 2.4 | 2 | 0.9 | 1.48 |
| ρ_e (e.A ⁻³) ^{\$} | 0.70 | 0.66 | 0.31 | 0.45 |
| abs (cm ⁻¹) | 140 | 70 | 12.05 | 11.20 |

^{\$} ρ_e determined from mass density ρ_m : $\rho_e = \frac{\rho_m \sum_i C_i A_i}{N_a \sum_i C_i Z_i}$ with N_a the Avogadro number, C_i the fraction of element i, A_i the atomic mass of i and Z_i the atomic number of i

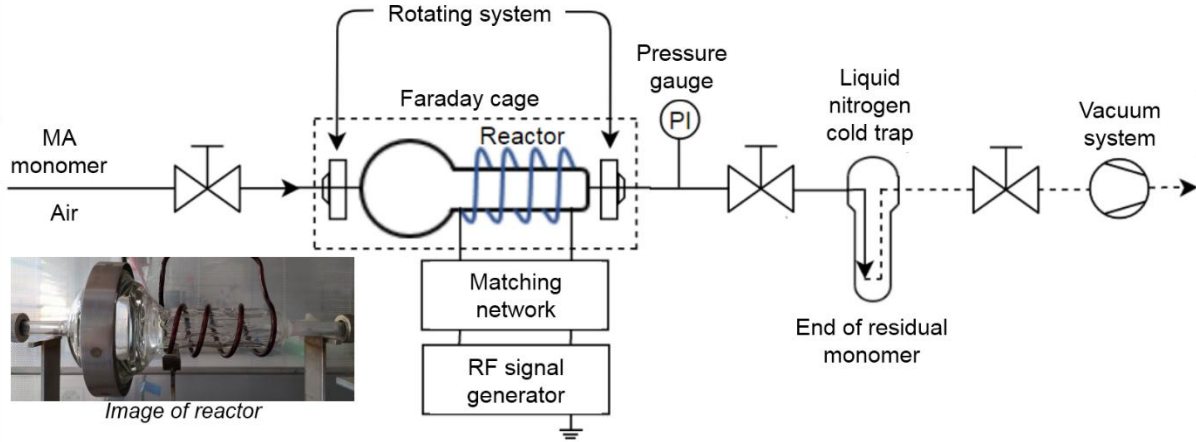


Figure S1. Home-built system of rotating plasma reactor used in this study for all plasma depositions and image of the reactor

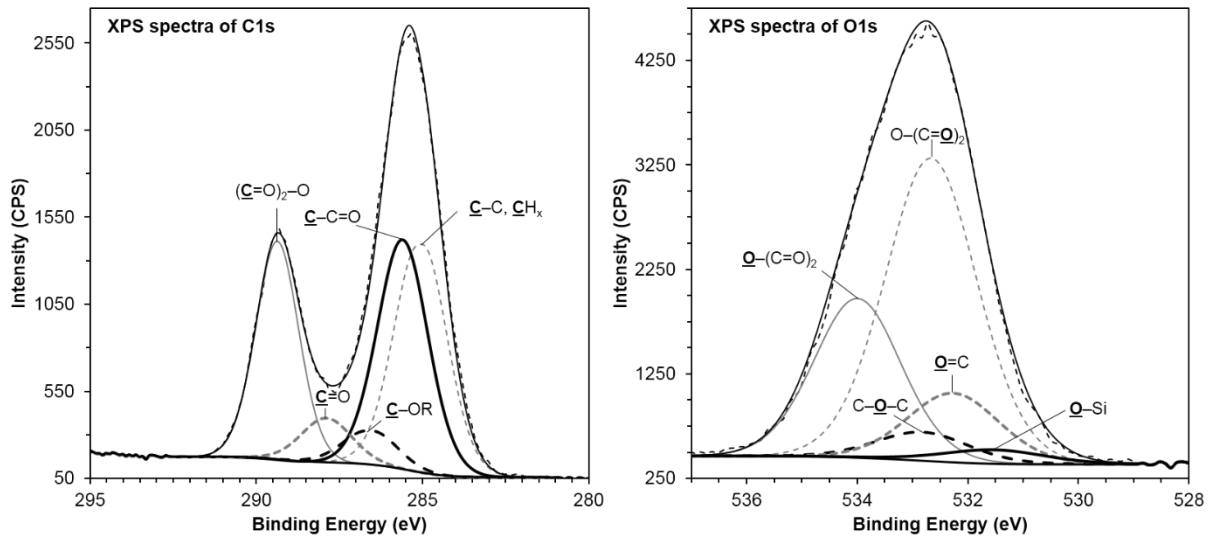


Figure S2. High resolution XPS spectra of C1s and O1s of the MAPP coating obtained after 10 minutes of exposure on the Si-CH₃ substrate

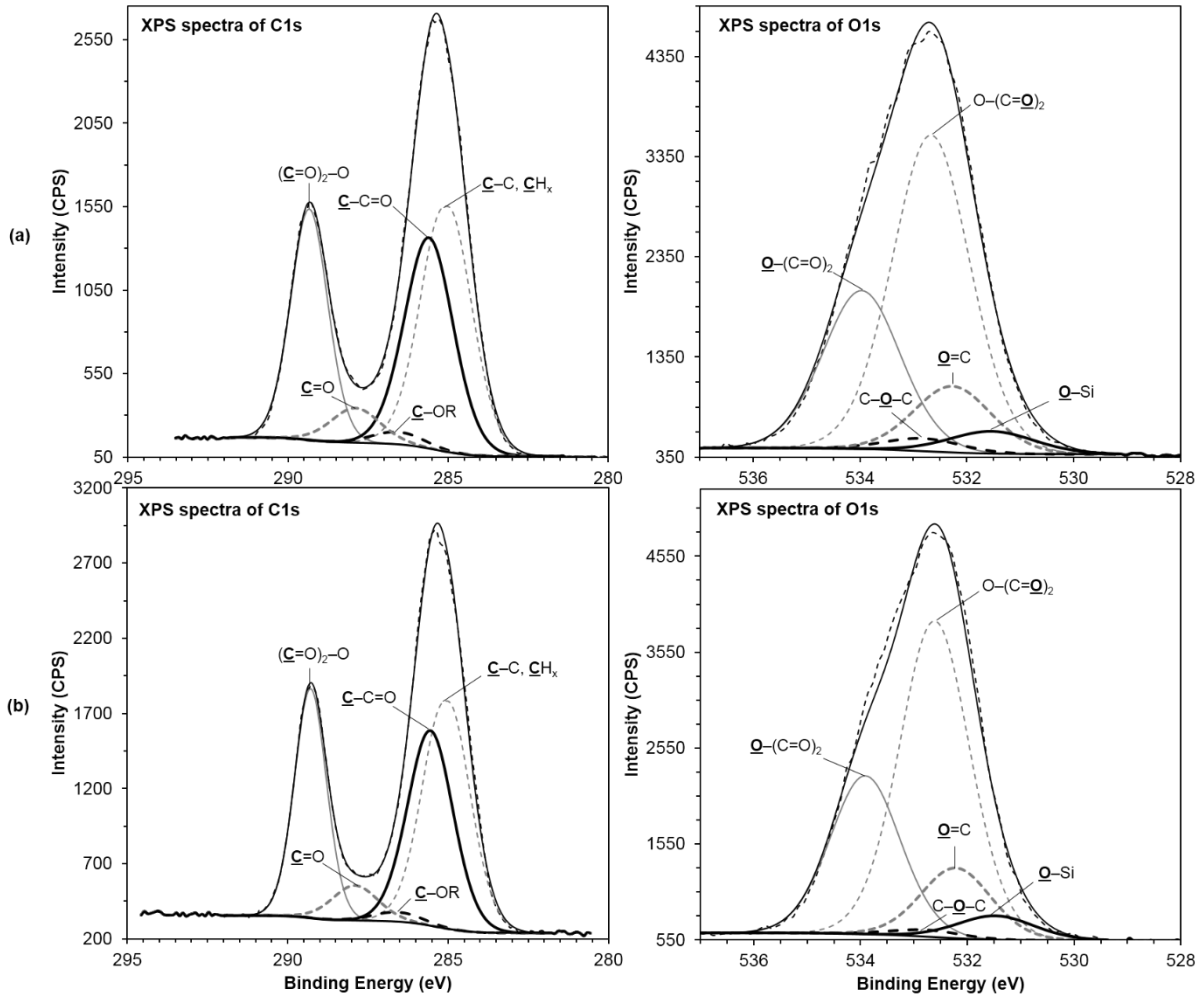
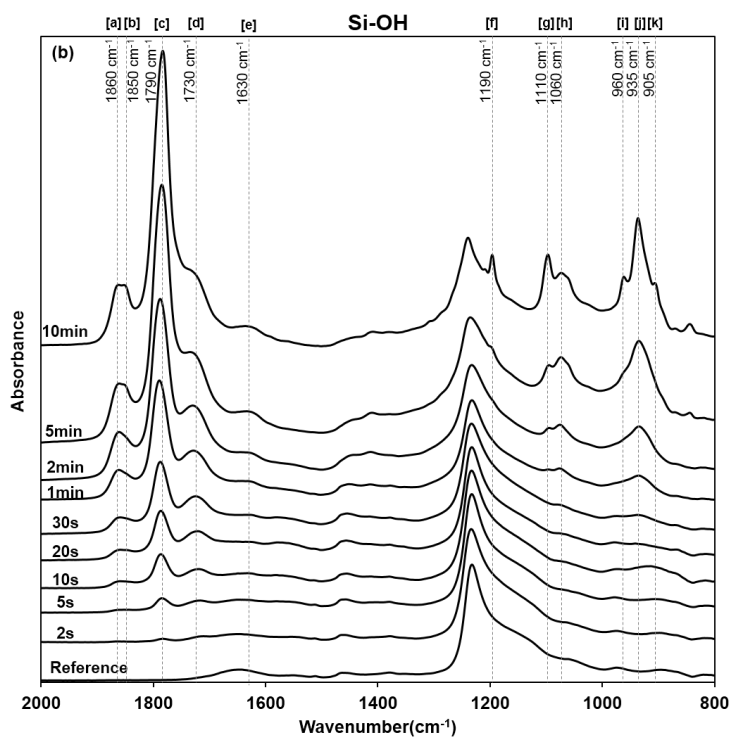
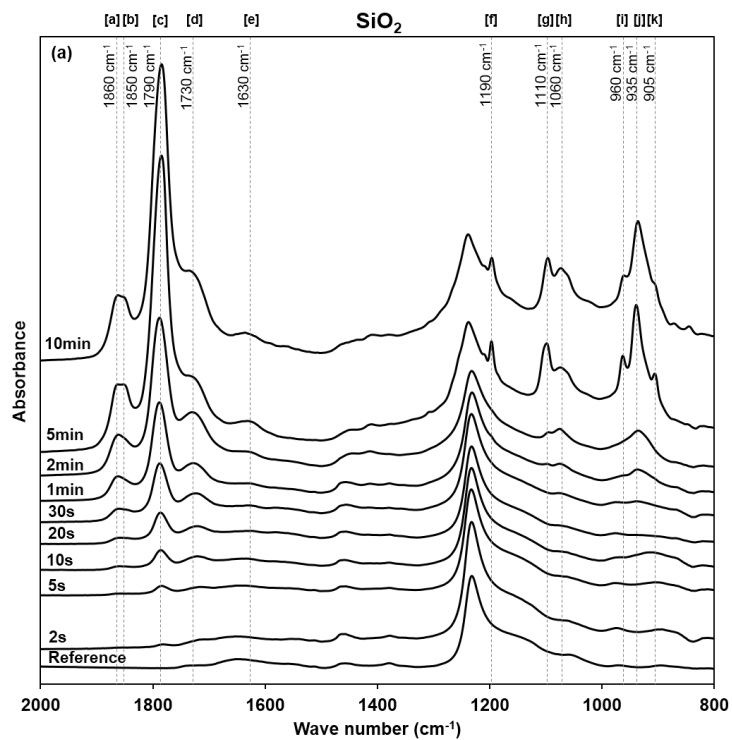


Figure S3. High resolution XPS spectra of C1s and O1s of the MAPP coating obtained after a)

10 minutes or b) 2 minutes of exposure on the Si-OH substrate



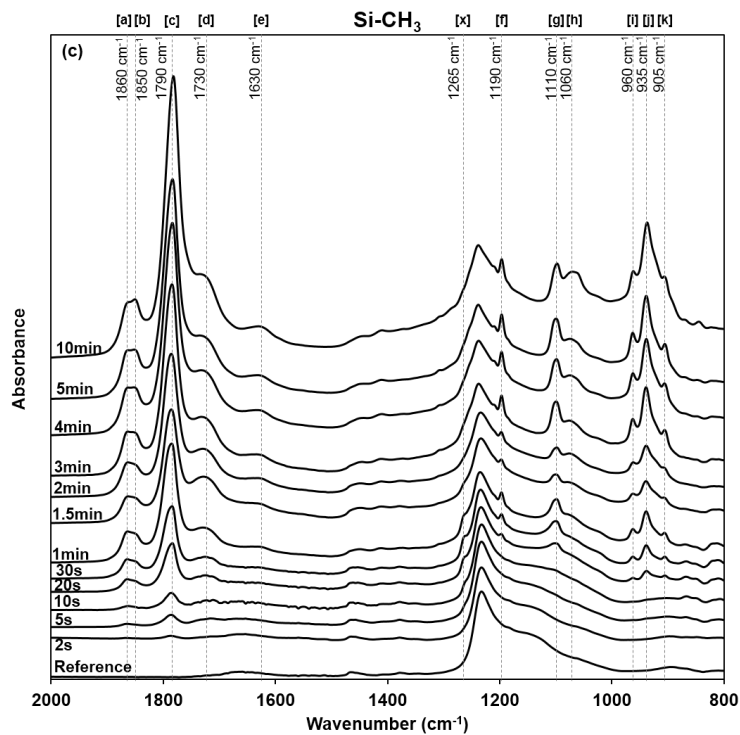


Figure S4. Infrared spectra of MAPP obtained after different exposure times on the model substrates used in this study: (a) SiO₂, (b) Si-OH and (c) Si-CH₃

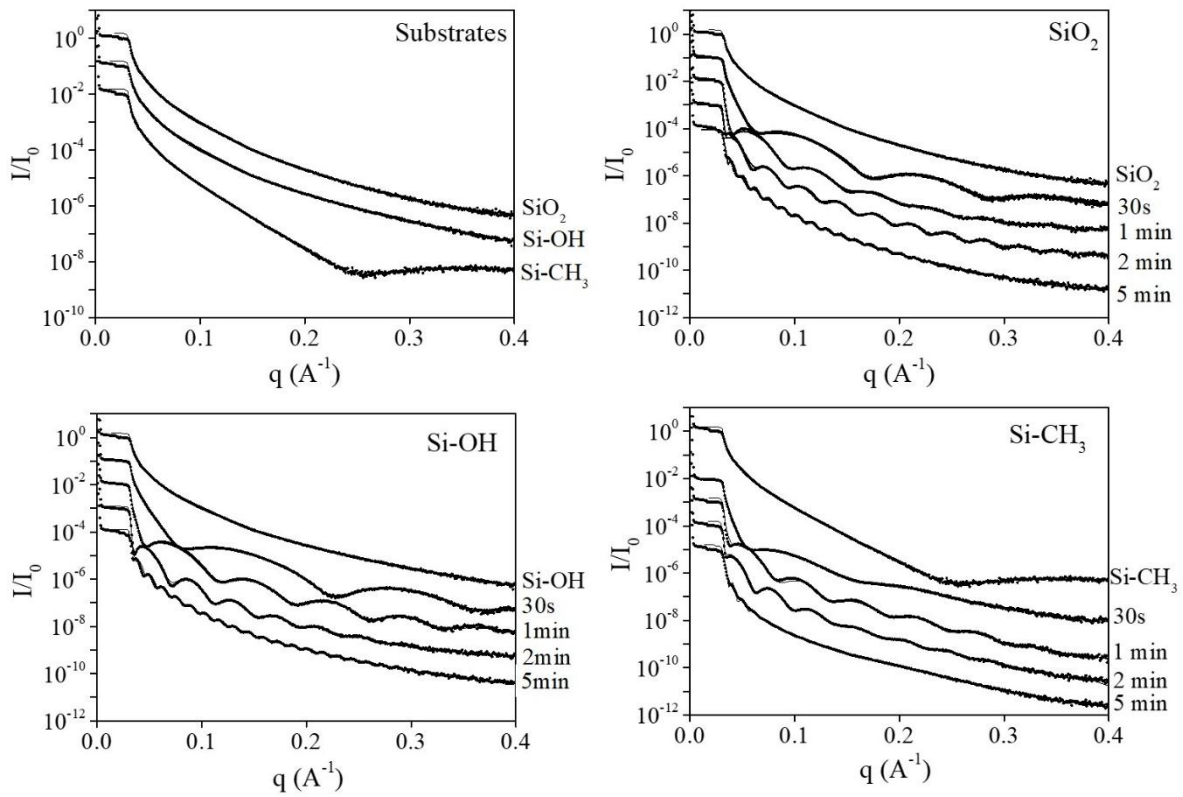


Figure S5. Experimental X-ray reflectivity curves of substrates SiO₂, Si-OH and Si-CH₃ before and after MAPP deposition at different plasma exposure times.

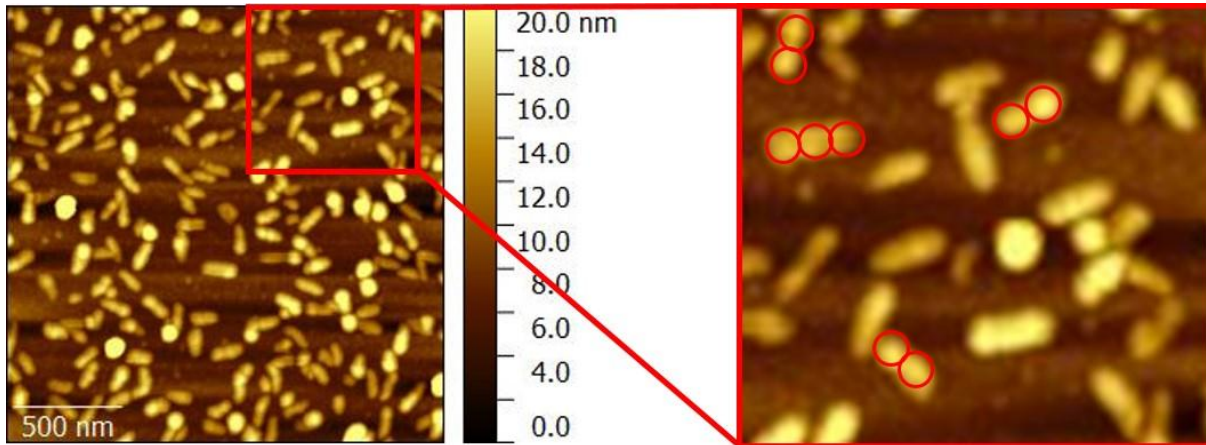


Figure S6. Height AFM images (left) with zoom (right) of MAPP growing film obtained after 5 min exposure time on alkyl-terminated monolayer (Si-CH₃)

4. Conclusion

L'optimisation des conditions opérationnelles d'un réacteur plasma tournant fait-maison a été effectuée en appliquant l'approche de l'étude de cinétique macroscopique de la polymérisation plasma de l'anhydride maléique. Cette étude a montré que les différents régimes de la formation des films polymère plasma anhydride maléique (PPAM) sur substrat silicium dépendent des énergies fournies au plasma du générateur. L'énergie fournie adaptée, ou plutôt les conditions optimisées de puissance plasma 50 W en mode pulsé de 2% ont été alors déterminées dans le but d'obtenir la formation des films PPAM homogènes avec le nombre maximum de fonction d'anhydride.

L'étude de la croissance du film PPAM sur les substrats silicium de différentes propriétés de surface a ensuite été réalisée. Les substrats choisis, à savoir du silicium de surface d'oxyde natif (SiO_2), du silicium dont la surface a été activée pour générer des silanols (Si-OH) et du silicium recouvert d'une monocouche auto-assemblée (SAM) portant des fonctions méthyle (Si-CH_3), présentent des surfaces lisses hydrophiles (SiO_2 et SiOH) ou hydrophobe (Si-CH_3). La combinaison de différentes techniques de caractérisation telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie photoélectronique à rayons X, la microscopie à force atomique, l'ellipsométrie, les mesures d'angle de contact et la réflectivité des rayons X a permis de mieux comprendre la morphogenèse du film PPAM. Bien que très similaires dans leur composition chimique, des revêtements PPAM avec des morphologies radicalement différentes ont été obtenus selon le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface du substrat sur lequel ils ont été déposés. Alors que des revêtements PPAM uniformes et denses ont été observés dès les premiers stades de la polymérisation plasma sur des substrats hydrophiles en raison de la forte affinité des espèces plasmagènes pour la surface, un film mince nanostructuré original a été observé sur le substrat modèle fonctionnalisé avec un SAM apolaire. Des particules et des nanostructures subséquentes en forme de bâtonnets se sont formées, à partir de sites de nucléation isolés sur le substrat hydrophobe, conduisant à la croissance inhabituelle de films PPAM beaucoup moins denses. Cette étude a mis en évidence que non seulement les conditions opératoires de polymérisation plasma peuvent générer spontanément des revêtements polymères plasma nanostructurés mais que la nature des interactions des espèces plasmagènes avec le substrat oriente fortement la morphogenèse des polymères plasma.

Chapitre IV. Etude de la fonctionnalisation des monolithes siliciques par polymérisation plasma

1. Introduction et objectif du chapitre

Ce chapitre décrit la synthèse des monolithes de silice macroporeux selon la méthode Nakanishi [1–3] dont le protocole de synthèse a été optimisé afin de produire des monolithes de silice stable mécaniquement. En effet, l'obtention de monolithes de silice possédant seulement des micro/macropores et stable mécaniquement reste toujours un défi. La formation de ces monolithes est basée sur les deux phénomènes que sont la transition sol-gel et la décomposition spinodale qui doivent se produire simultanément. Cette synthèse est très délicate et de nombreux facteurs doivent être finement contrôlés. Parmi eux, le régime hydrodynamique lors de l'étape de formation du réseau de silice et la séparation de phase avec un polymère en milieu liquide, le volume spatial où la structure du monolithe se forme et la variation de température (paramètre très sensible) présente à chaque étape de la synthèse jouent un rôle important. Ces facteurs ont été étudiés en jouant sur différents paramètres : la taille des tubes contenant (moules), le mode d'ajout du précurseur de silice TEOS, le mode d'agitation, la nature du solvant de lavage, le programme de calcination...).

Après avoir mis au point un protocole permettant de synthétiser des monolithes de silice micro-/macroporeux méso-/macroporeux mécaniquement stables, l'étude de la fonctionnalisation de ces monolithes siliciques par polymérisation plasma a été réalisée en appliquant les conditions optimisées du procédé (voir Chapitre III). Dans un premier temps un dépôt de polymère plasma à partir d'anhydride maléique (AM) a été réalisé pour une durée fixée et, parallèlement, le monolithe a été exposé à un flux de monomère d'AM au sein du même réacteur plasma. Les monolithes traités ont été caractérisés par différentes techniques pour identifier la nature des dépôts. Ensuite le travail s'est poursuivi en étudiant la durée des dépôts, la stabilité des dépôts dans le temps à l'air libre, la stabilité en température et sous vide et l'impact de la porosité présente au sein des parois de silice des monolithes.

2. Synthèse des monolithes de silice macroporeux

2.1. Mode opératoire de synthèse des monolithes de silice macroporeux

Le protocole de synthèse des monolithes de silice macroporeux décrit sur la Figure IV-1 est inspiré du protocole de l'équipe de J. Babin [4] et celui de B. Said [5] qui se basent sur le procédé du Prof. Nakanishi [3], lequel est expliqué en détail dans le chapitre I.

La première étape consiste à dissoudre 1,690 g de poly(oxyde d'éthylène) (POE, Sigma-Aldrich, de masse molaire 35, 20, 3,4 ou 2 kDa) dans 1 mL d'acide nitrique (HNO_3) et 16 mL d'eau dans un bécher de 50 mL placé dans un bain de glace sous agitation magnétique à 250 tours/min (tpm). Les 12,62 g de précurseur silicique, le tétraéthoxysilane (TEOS, Sigma-Aldrich), sont pesés précisément à l'aide d'une seringue plastique (suivant le mode opératoire pour peser le

TEOS décrit dans la thèse de B. Said [5]). La seringue est conservée au réfrigérateur à 0 °C pendant 1 heure.

La deuxième étape est l'ajout du TEOS à 0 °C dans le bécher contenant le mélange POE + HNO₃ + H₂O qui est toujours dans le bain de glace (la température du bain de glace est bien contrôlée à 0 °C) sous agitation magnétique à 250 tpm. L'agitation à 250 tpm est maintenue pendant 30 min suivie ou non d'une agitation à 400 tpm pendant 30 min. La composition molaire du gel est de 1 TEOS : 7,98.10⁻⁴ POE : 0,25 HNO₃ : 14,8 H₂O.

La troisième étape est le transfert du mélange obtenu dans les tubes en polychlorure de vinyle (PVC) ou en polypropylène (PP) de longueur de 45 mm et de diamètre, respectivement, de 8 et 12 mm qui sont préalablement lavés et refroidis à 0 °C. Les tubes plastiques sont ensuite fermés à l'aide des bouchons, scellés avec du Parafilm® et mis dans une étuve à 40 °C pendant 72 heures (température suivie par clé USB thermomètre).

La quatrième étape consiste à retirer délicatement les monolithes formés des tubes et à les laver dans un cristallisateur contenant 1 L d'eau à température ambiante. L'eau est changée toutes les 2 heures (sauf les nuits) jusqu'à obtention d'un pH neutre (environ 2,5 jours). On obtient à l'issue de cette étape des monolithes de 6 mm et 10 mm de diamètre en utilisant, respectivement, les tubes de 8 mm (PVC) et de 12 mm (PP).

La dernière étape est le séchage des monolithes à température ambiante jusqu'à obtention des monolithes secs. Les monolithes sont pesés toutes les 12 heures pendant le séchage jusqu'à atteindre une masse constante. Cette étape prend environ 6 jours. On obtient à l'issue de cette étape des monolithes de 4 mm et 8 mm de diamètre en utilisant, respectivement, des tubes de PVC de 8 mm et de PP de 12 mm. Les monolithes sont immédiatement placés dans un dessiccateur sous vide.

Afin de créer la mésoporosité et d'obtenir des monolithes à porosité hiérarchisée, après l'étape de lavage, les monolithes sont immergés dans 70 mL de solution d'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) à 1 M dans un flacon en verre fermé et mis dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures. Les monolithes sont ensuite lavés et séchés selon la dernière étape décrite ci-dessus. Le schéma ci-dessous (Fig. IV-1) présente dans le détail le protocole de synthèse utilisé.

Les différents paramètres expérimentaux sont présentés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Paramètres expérimentaux variés pour l'optimisation de la synthèse des monolithes de silice macroporeux

| Paramètres étudiés | Variables |
|---|---|
| Poids moléculaire du POE | 35 – 20 – 3,4 – 2 kDa |
| Mode addition TEOS | Rapide (bécher, seringue) – Lent à 8 mL/min (pompe péristaltique) |
| Agitation | Régime A : 250 tpm / 30 min Régime B : 250 tpm / 30 min + 400 tpm / 30 min |
| Volume des moules (tubes) en plastiques | L x d (mm) : 35x12 - 35x8 |
| Solvant de lavage | Eau – EtOH |
| Calcination à 550°C | 4 programmes : voir Fig. IV-2 |

2.2. Optimisation des paramètres de synthèse

2.2.1. Vitesse d'ajout de la source de silice (TEOS)

Après ajout rapide (d'un coup à partir d'un bécher) ou lent (à 8 mL/min à l'aide d'une pompe péristaltique) du TEOS, le mélange réactionnel est agité soit 30 min à 250 tpm (Régime A), soit 30 min à 250 tpm suivi de 30 min à 400 tpm (Régime B). Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau IV-2. Cette étude a été réalisée avec un barreau aimanté de taille 34 x 7 mm. Le régime B s'est révélé plus approprié pour obtenir des monolithes bruts mécaniquement stables. Dans le cas du régime A les monolithes sont fissurés après séchage.

Tableau IV-2. Conditions expérimentales de synthèse de monolithes de silice macroporeux en variant la vitesse d'ajout du TEOS et le mode d'agitation après ajout du TEOS

| | M-009 | M-011 | M-013 |
|--|---|---|-------------------------------------|
| Mode d'ajout du TEOS | Bécher | 8 mL/minute par pompe péristaltique | 8 mL/minute par pompe péristaltique |
| Agitation | 250 tpm (30 minutes) + 400 tpm (30 minutes) | 250 tpm (30 minutes) + 400 tpm (30 minutes) | 250 tpm (30 minutes) |
| Solvant de lavage | Eau | Eau | Eau |
| Température de séchage | T _a | T _a | T _a |
| Aspect de monolithes obtenus sans traitement basique | Cylindre | Cylindre | Cylindre, fissuré |
| Aspect de monolithes obtenus après un traitement basique | Cylindre, rugueux et fissuré | Cylindre, rugueux et fissuré | Cylindre, rugueux et fissuré |

Dans tous les cas un traitement basique a été réalisé afin de générer de la mésoporosité. Les monolithes après traitement basique ne sont pas stables mécaniquement. Les deux monolithes les plus stables mécaniquement après séchage M-009 et M-011 ont été calcinés à 550 °C selon le programme 1.

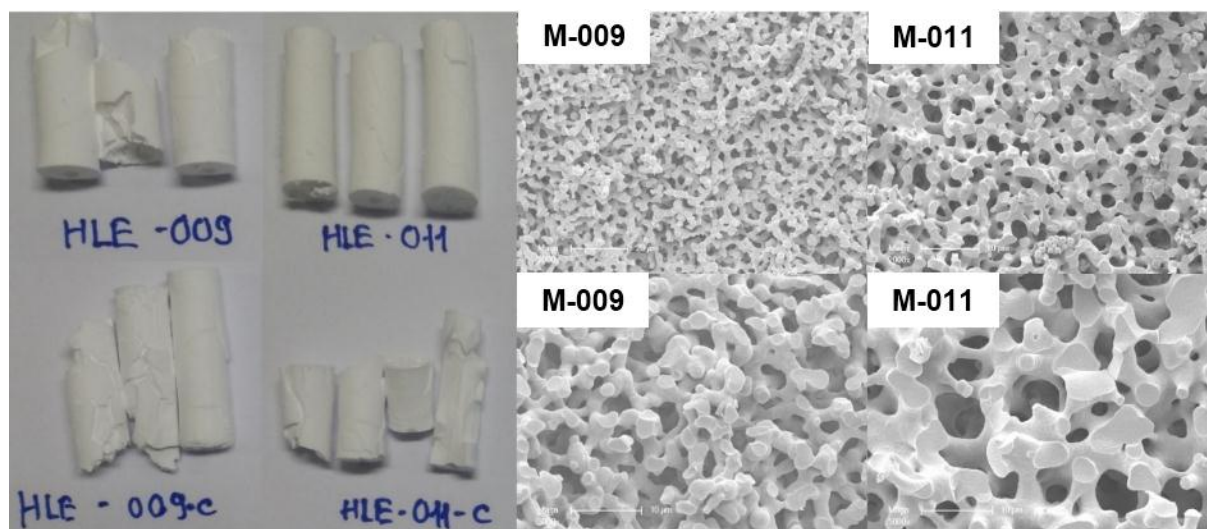


Figure IV-3. Photos des monolithes M-009 et M-011 avant et après calcination (à gauche) et clichés MEB des monolithes calcinés (à droite)

Les monolithes se sont fissurés au cours de la calcination (Fig. IV-3). Cependant les observations au MEB ont montré qu'ils avaient une texture macroporeuse type éponge avec une porosité régulière en taille (Fig. IV-3). Le profil de calcination présente une montée en température de l'ambiante à 550 °C de 1,5 °C/min qui est probablement trop rapide au moment de la décomposition du POE (point éclair 260 °C), entraînant des contraintes mécaniques importantes qui conduisent à des ruptures du squelette silicique.

2.2.2. Programme de calcination

Les 2 monolithes M-009 et M-011 ont été reproduits (respectivement M-034 et M-032) et traités thermiquement selon les 4 profils de températures indiqués sur la Figure IV-2.

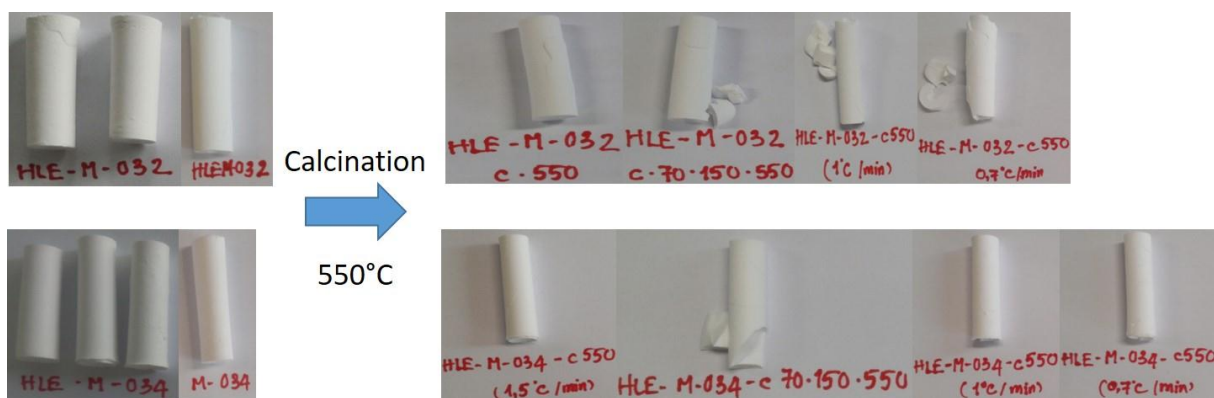


Figure IV-4. Photos des monolithes M-032 et M-034 (reproduction, respectivement, de M-011 et M-009) avant et après calcination à 550°C selon les 4 programmes de calcination définis

Le monolithe M-034 apparaît plus stable mécaniquement que le monolithe M-032 après traitement thermique selon les profils 1, 3 et 4 (Fig. IV-4). L'observation au MEB montre que la texture poreuse des monolithes M-034 et M-009 est semblable, ce qui n'est pas le cas pour les monolithes M-032 et M-011 (Fig. IV-5). L'addition rapide du TEOS semble plus appropriée pour assurer la reproductibilité de la synthèse que l'addition lente bien que celle-ci soit contrôlée (8 mL/min). Dans ce dernier cas la porosité apparaît régulière mais avec des diamètres de pore plus petits et la surface est très rugueuse. L'addition trop lente du TEOS expose probablement beaucoup plus le système à des variations de certains paramètres expérimentaux, non ou pas assez finement contrôlés, auxquels il est très sensible.

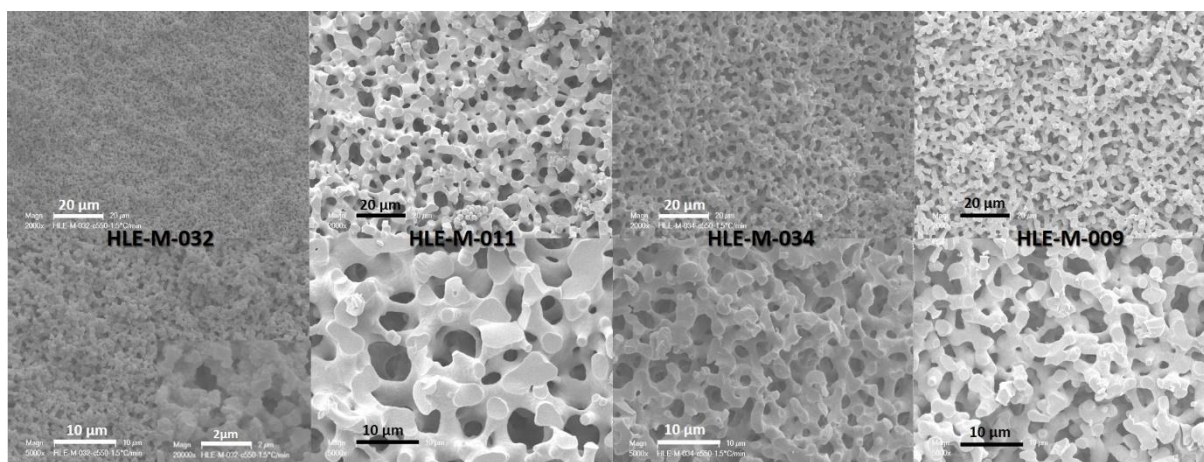


Figure IV-5. Clichés MEB des monolithes M-032 (reproduction -011), M-011, M-034 (reproduction M-009) et M-009 après calcination selon le programme 4

Les différents programmes de calcination ont été appliqués sur d'autres monolithes ; le programme 4 semble le plus adapté pour assurer une stabilité mécanique des monolithes. L'étude s'est donc poursuivie en suivant le protocole de synthèse du monolithe M-009 (ou M-034) suivi de ce programme de calcination.

2.2.3. Solvant de lavage

Le lavage des monolithes avant séchage a été réalisé dans l'éthanol et comparé au lavage à l'eau (Fig. IV-6). L'éthanol a été choisi pour sa tension de surface ($\sigma = 22,27$ mN/m) plus faible que celle de l'eau ($\sigma = 71,97$ mN/m).

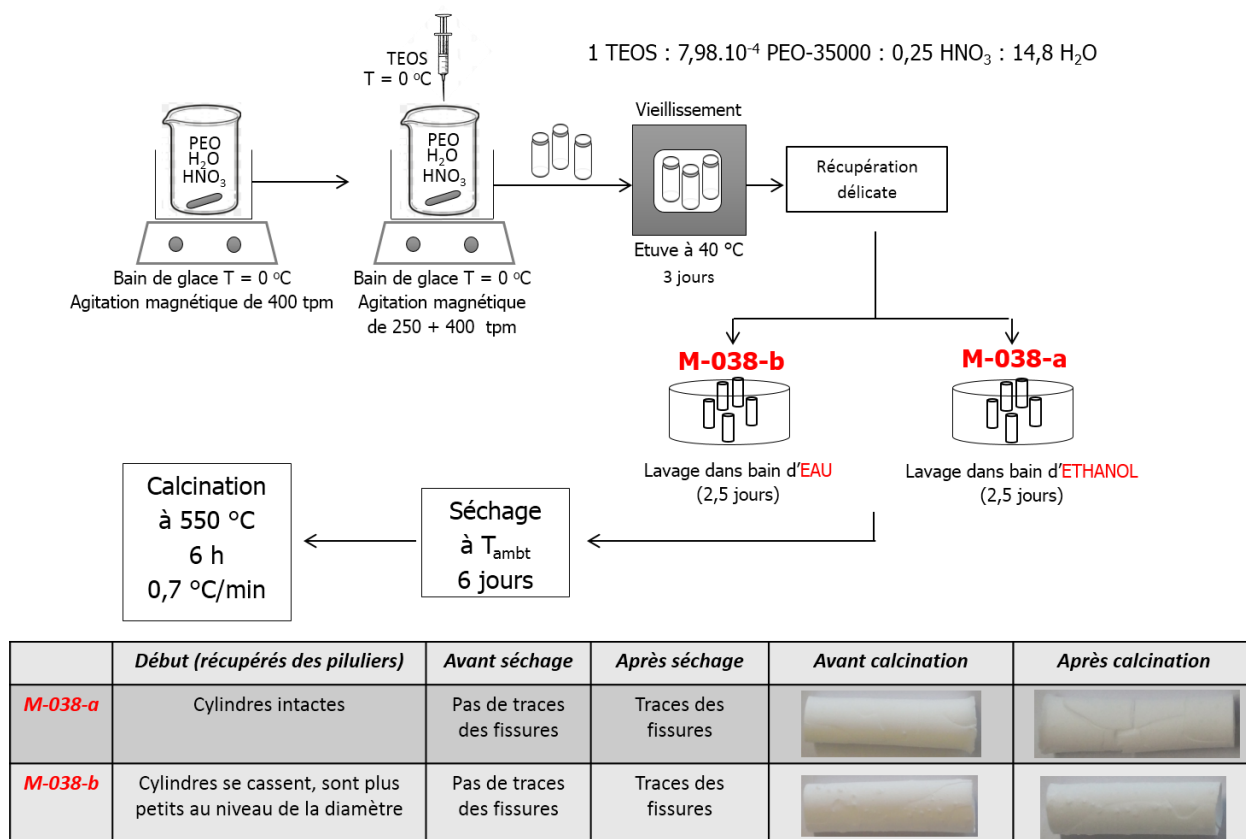


Figure IV-6. Protocole de synthèse et aspect visuel des monolithes lavés à l'éthanol (M-038a) et à l'eau (M-038b)

Dans les 2 cas des traces de fissures sont observés après calcination mais celles-ci apparaissent plus importantes quand le lavage est réalisé à l'éthanol. Les 2 monolithes ont été caractérisés par RMN ²⁹Si MAS+DEC du solide afin de déterminer le degré de condensation du réseau de silice (Fig. IV-7).

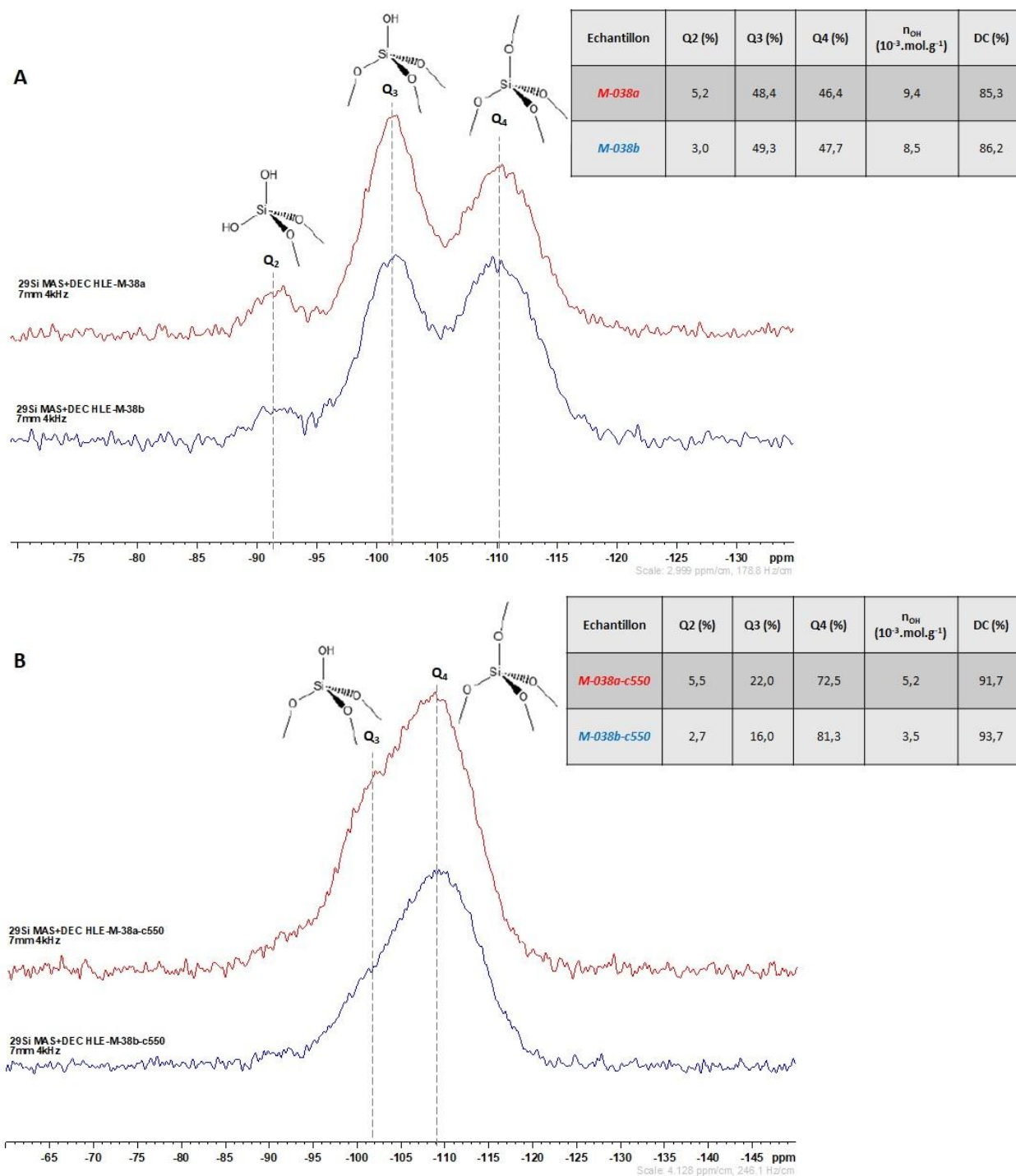


Figure IV-7. Spectres RMN ^{29}Si MAS+DEC des monolithes préparés selon le protocole du monolithe M-009 avec lavage à l'éthanol (M-038a) et l'eau (M-038b) avant (A) et après calcination à 550 °C (programme 4) (B)

Avant calcination, les spectres RMN ^{29}Si MAS+DEC des 2 monolithes présentent des résonances larges à -91, -101 et -110 ppm caractéristiques d'espèces Q₂ ((HO)₂Si(OSi...)₂), Q₃ ((HO)Si(OSi...)₃) et Q₄ (Si(OSi...)₄) (Fig. IV-7A). Les proportions relatives q_n (%) de chaque

espèce Q_n ont été déterminées après décomposition des spectres à l'aide du logiciel DMFit [6]. Le degré de condensation est calculé à partir des proportions relatives des Q_n :

$$DC(\%) = \frac{\sum n\%Q_n}{4}$$

Le réseau de silice du monolithe lavé à l'eau apparaît plus condensé (proportion de Q_3 et Q_4 plus élevée) que celui du monolithe lavé à l'éthanol. Il en résulte un nombre de OH plus faible ($8,5 \cdot 10^{-3}$ mol/g contre $9,4 \cdot 10^{-3}$ mol/g). Après calcination, dans les 2 cas les espèces Q_4 sont majoritaires indiquant un degré de condensation plus élevé du réseau de silice (Fig. IV-7B). Le réseau de silice du monolithe lavé à l'eau apparaît plus condensé ($DC = 93,7\%$) avec une proportion de Q_4 plus élevée que celui du monolithe lavé à l'éthanol. L'eau étant un réactif pour la silice amorphe qui va contribuer à favoriser la condensation des silanols de surface, un degré de condensation du réseau de silice plus élevé pour le monolithe lavé à l'eau pourrait expliquer une meilleure tenue mécanique.

2.2.4. Taille des tubes (moules) plastiques

Dans l'objectif de s'assurer de la stabilité mécanique des monolithes le diamètre des tubes plastiques servant de moule a été diminué de 12 à 8 mm tout en gardant une longueur de 45 mm. Les monolithes ont été synthétisés selon le protocole du monolithe M-009 avec le programme de calcination 4. Les dimensions, l'aspect visuel et la texture poreuse des monolithes obtenus sont présentés sur la Figure IV-8.

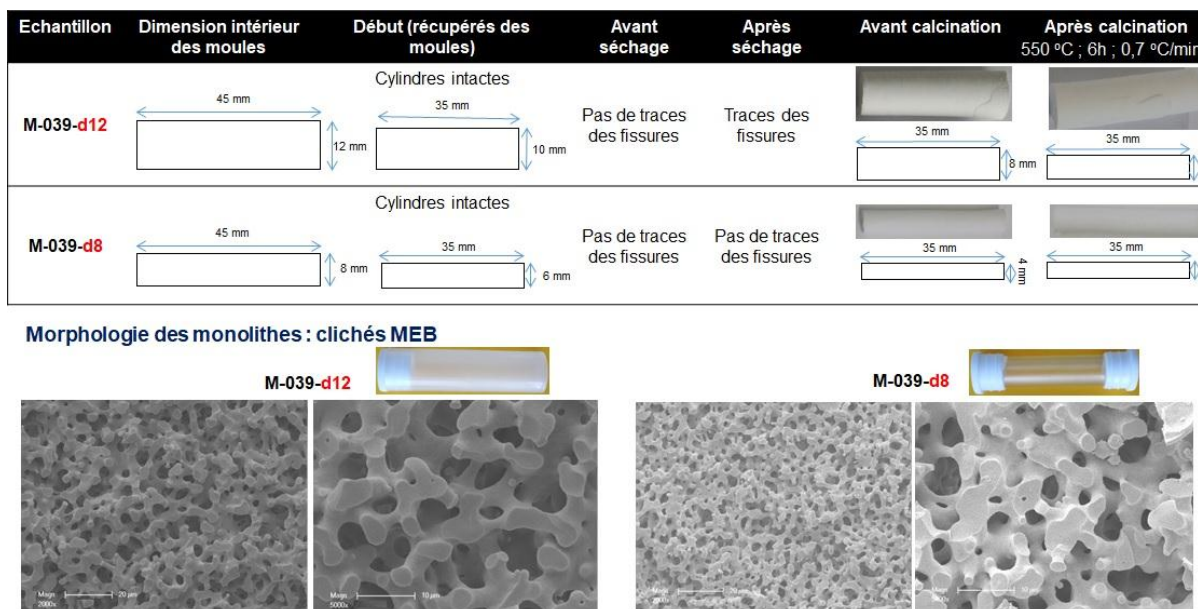


Figure IV-8. Dimensions, photographies et clichés MEB des monolithes obtenus à partir des 2 tubes plastiques de diamètre de 8 (d8) et 12 (d12) mm

Dans les 2 cas les monolithes obtenus présentent des dimensions inférieures à celles occupées par la solution de départ avec une diminution plus importante selon le diamètre (50 %) que celle selon la longueur (22%). Il est à noter que, quel que soit le tube plastique, la longueur des monolithes ne varie pas après calcination. Des traces de fissures sont observables après calcination sur le monolithe préparé avec le tube de diamètre de 12 mm alors que le monolithe préparé avec le tube de diamètre de 8 mm ne présente aucune fissure. La diminution du diamètre des tubes permet d'obtenir des monolithes plus stables mécaniquement.

2.2.5. Régime hydrodynamique après ajout de la source de silice (TEOS)

Afin d'étudier l'impact du régime hydrodynamique, la synthèse de monolithes a été réalisée avec le programme de calcination 4 en appliquant les deux régimes hydrodynamiques : A (30 min@250 tpm) et B (30 min@250 tpm et 30 min@400 tpm). Le monolithe obtenu avec le régime A présente des fissures alors qu'avec le régime B le monolithe est intacte (Fig. IV-9).

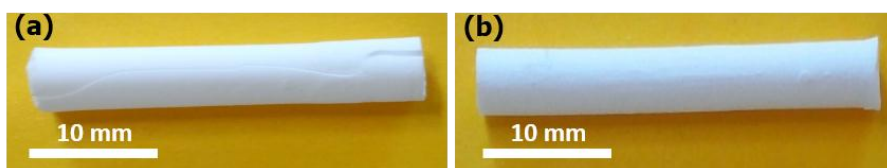


Figure IV-9. Photographie des monolithes préparés selon le mode opératoire optimisé en appliquant les 2 régimes hydrodynamiques A (30 min@250 tpm) et B (30 min@250 tpm et 30 min@400 tpm) après l'ajout de TEOS

Par MEB la texture poreuse semble similaire par endroits mais fait apparaître des petites sphères de silice en coexistence avec le réseau de silice type éponge dans le cas du monolithe obtenu avec le régime A (Fig. IV-10a). De plus pour ce dernier la texture poreuse n'est pas homogène (Fig IV-10b). Dans le cas du monolithe obtenu avec le régime B la texture poreuse est bien régulière (Fig. IV-10c). Avec un traitement basique supplémentaire, la porosité est toujours régulière et les parois de silice sont plus épaisses. Les hétérogénéités observées pour le monolithe préparé avec le régime A expliquent sa plus faible tenue mécanique.

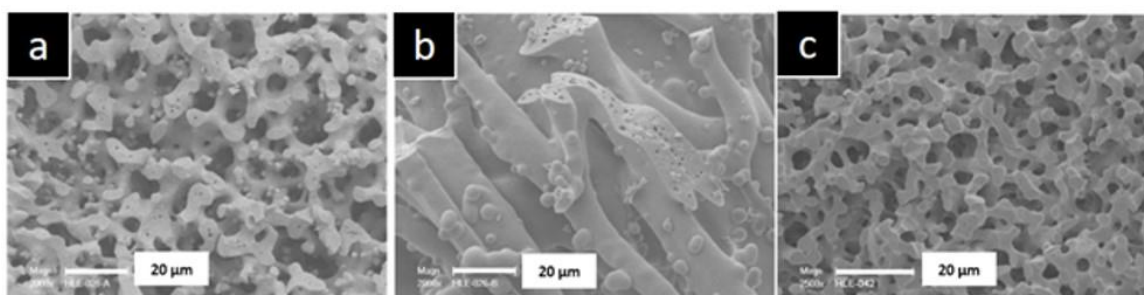


Figure IV-10. Clichés MEB des monolithes préparés selon le mode opératoire optimisé en appliquant les 2 régimes hydrodynamiques A (30 min@250 tpm) (a,b) et B (30 min@250 tpm et 30 min@400 tpm) (c,) après l'ajout de TEOS

Les monolithes préparés selon le mode opératoire optimisé en appliquant les 2 régimes hydrodynamiques A (30 min@250 tpm) et B (30 min@250 tpm et 30 min@400 tpm) après l'ajout de TEOS ont été analysés par physisorption de diazote (Fig. IV-11). L'isotherme du monolithe préparé avec le régime B est de type Ib caractéristique de matériaux microporeux (Fig. IV-11a) [7]. Par contre l'isotherme du monolithe préparé selon le régime A est un mélange de type Ib et type IV indiquant la présence d'une porosité bimodale : présence de micropores dont la taille est inférieure à 1 nm et de mésopores dont la taille est comprise entre 2 et 7 nm (Fig. IV-11b).

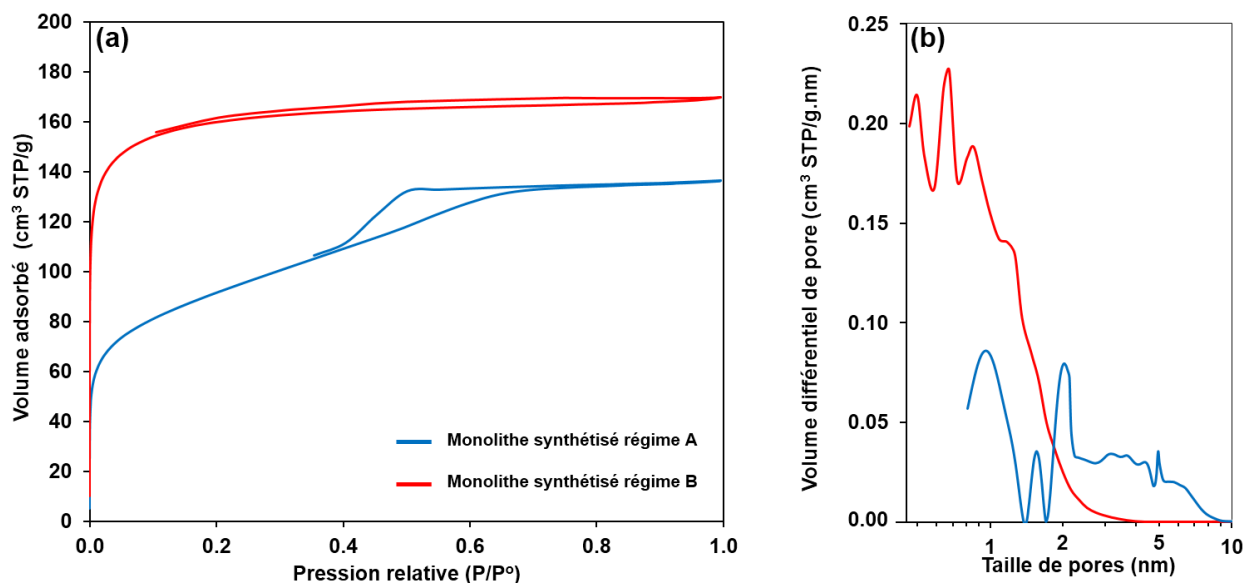


Figure IV-11. (a) Isothermes de physisorption de N_2 et (b) distributions en taille de pores (méthode DFT [7,8]) des monolithes préparés selon le mode opératoire optimisé en appliquant les 2 régimes hydrodynamiques A (30 min@250 tpm) et B (30 min@250 tpm et 30 min@400 tpm) après l'ajout de TEOS

La présence de mésoporosité est due à la formation de nanoparticules de silice avec une large distribution en granulométrie et / ou une agglomération hétérogène de nanoparticules de silice pendant le processus de gélification. Une agglomération plus homogène de nanoparticules de silice s'est produite dans le cas des monolithes synthétisés par le régime d'agitation B. Les distributions en taille des pores confirment l'existence d'une mésoporosité dans les monolithes synthétisés avec le régime d'agitation A.

Ces résultats confirment que le régime hydrodynamique de la phase de maturation induite par l'agitation lors de la synthèse des monolithes de silice est un facteur important à maîtriser pour obtenir des monolithes micro-macroporeux mécaniquement stables. Après la transition sol-gel / décomposition spinodale simultanée, le monolithe obtenu est macro- et microporeux. Les parois délimitant le réseau macroporeux continu sont constituées de nanoparticules de silice agrégées, qui créent une microporosité interparticulaire. L'agitation magnétique appliquée pendant la phase de maturation peut créer des hétérogénéités dans le milieu de synthèse liquide. On suppose que

ces hétérogénéités génèrent des nanoparticules plus polydisperses en taille et entraînent ainsi une large distribution de la taille des pores allant des micro- aux mésopores.

2.3. Caractérisation des monolithes de silice macroporeux

2.3.1. Monolithes préparés sans ou avec traitement basique

Le protocole optimisé en termes de régime hydrodynamique (régime B), programme de calcination (4), solvant de lavage (eau) a été reproduit et complété en intégrant l'étape de traitement en milieu basique. Les monolithes ont été préparés dans les 2 types de tube plastiques. Quel que soit le diamètre du tube plastique les monolithes avec ou sans traitement basique sont intacts après calcination et présentent une morphologie de type éponge (Fig. IV-12).

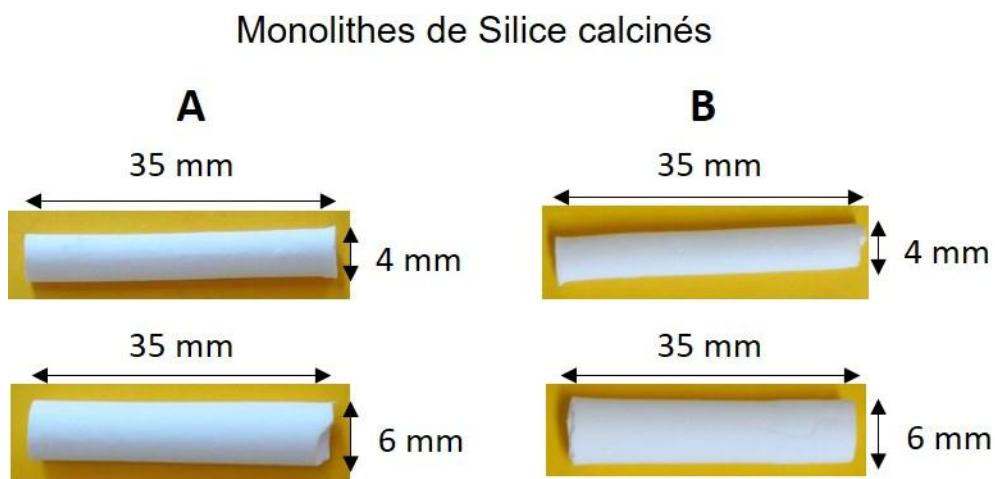


Figure IV-12. Photographies des monolithes de silice macroporeux synthétisés selon le protocole optimisé sans (A) et avec (B) traitement en milieu basique

Les 2 types de monolithe, sans ou avec traitement en milieu basique, présentent une morphologie du réseau de silice de type éponge avec une macroporosité régulière en taille (Fig. IV-13). Les macropores apparaissent légèrement plus larges après traitement en milieu basique et des trous sont visibles dans les parois du réseau de silice.

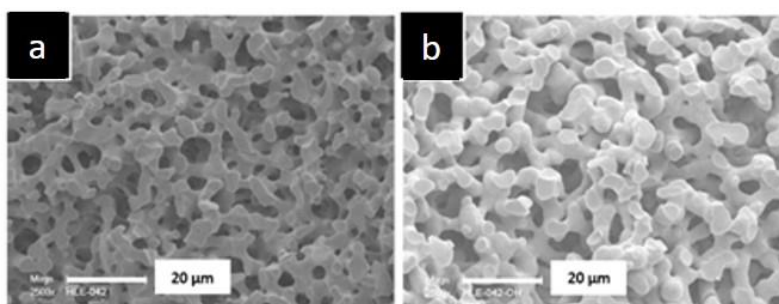


Figure IV-13. Clichés MEB des monolithes de silice macroporeux synthétisés selon le protocole optimisé sans (a) et avec (b) traitement en milieu basique

L'analyse par porosimétrie au Hg a mis en évidence la présence de macropores dont la taille moyenne est de 4 μm pour les monolithes sans traitement en milieu basique et la coexistence de macropores et de mésopores pour les monolithes avec traitement en milieu basique dont la taille moyenne est respectivement de 8 μm de 14 nm (Fig. IV-14). La différence de taille des pores et la présence de trous dans les parois est due au traitement basique qui génère des mésopores selon un mécanisme de type mûrissement Ostwald basé sur un phénomène de dissolution/re-précipitation de la silice [9]. Il est à noter que sur plusieurs lots de monolithes synthétisés selon le protocole optimisé une variation de la taille moyenne des pores dans une gamme de 1 à 4 μm a été observée. Ceci montre que la synthèse de ces monolithes est très délicate et une très faible variation des paramètres expérimentaux peut engendrer une modification de la texture poreuse. En effet, certaines étapes ne sont pas parfaitement contrôlées (variation de températures et durées entre les étapes, vitesse d'ajout du TEOS...). Une automatisation complète de cette synthèse serait probablement souhaitable. Néanmoins, les monolithes synthétisés selon notre protocole optimisé dans nos conditions permettent d'obtenir des monolithes présentant une macroporosité régulière et stables mécaniquement après calcination à 550 °C. Il est à noter que généralement la synthèse de monolithes de silice selon la méthode Nakanishi conduit à des monolithes macroporeux mécaniquement stables seulement avec un traitement en milieu basique.

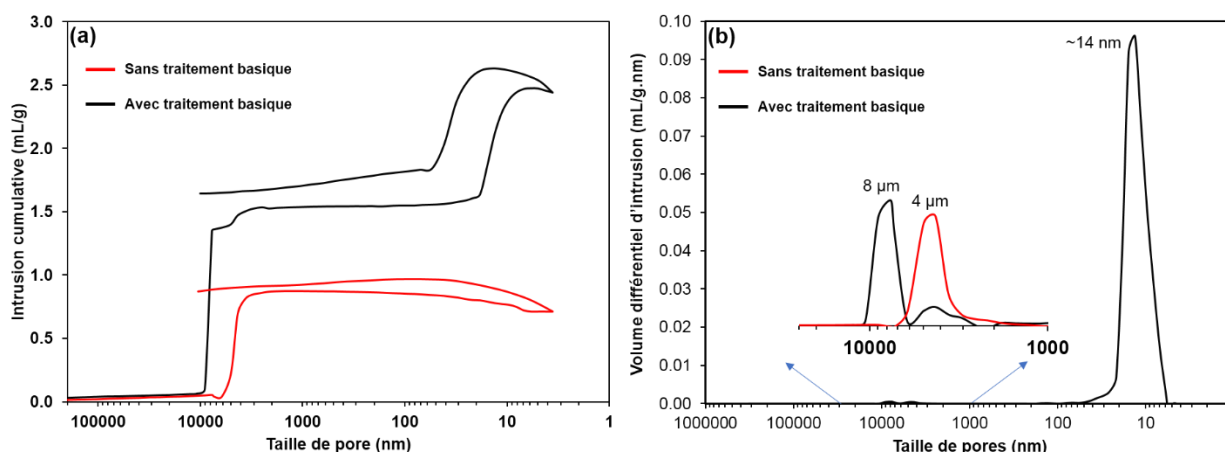


Figure IV-14. a) Courbes d'intrusion de mercure et b) distributions en taille de pores des monolithes de silice macroporeux synthétisés selon le protocole optimisé sans et avec traitement en milieu basique

La présence de mésopores pour les monolithes synthétisés avec traitement en milieu basique a été confirmée par la manométrie de physisorption de N_2 (Fig. IV-15). L'isotherme est de type IVa caractéristique des matériaux mésoporeux avec une marche due à la condensation capillaire dans les mésopores à $P/P^0=0,8-0,95$ accompagnée d'une hystérèse de type H1 (Fig. IV-15) [7]. La distribution en tailles de pore est large avec une taille de pores moyenne de 15 nm, ce qui est en bon accord avec les résultats de porosimétrie au Hg. L'isotherme de physisorption de N_2 des monolithes préparés sans traitement en milieu basique est de type Ib caractéristique des solides microporeux.

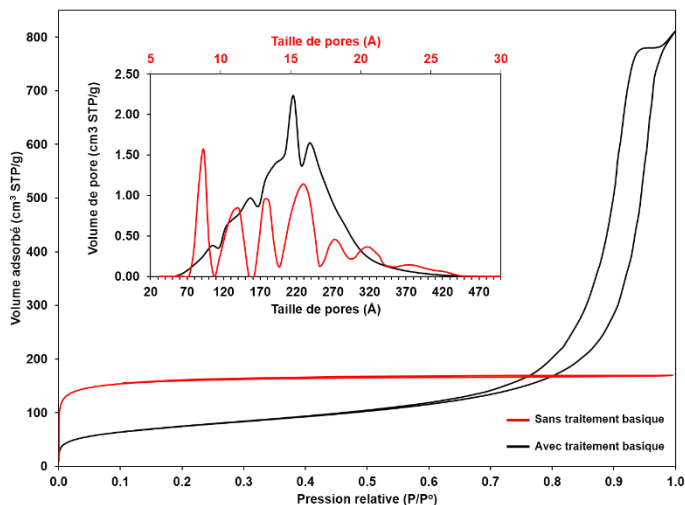


Figure IV-15. Isothermes de physiorption de N₂ et distributions en taille des pores* (insert) des monolithes de silice macroporeux synthétisés selon le protocole optimisé sans et avec traitement en milieu basique. * méthode DFT [7,8]

Les caractéristiques texturales déterminées à partir des analyses par intrusion de Hg et physiorption de N₂ sont reportées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3. Caractéristiques texturales déterminées à partir des analyses par intrusion de Hg et physiorption de N₂

| | SBET (m ² /g) | V _{tot} ^a (cm ³ /g) | V _{micro} (cm ³ /g) | V _{meso} ^a (cm ³ /g) | V _{macro} ^b (mL/g) | D _{micro} ^c (nm) | D _{meso} ^d (nm) | D _{macro} ^e (μm) |
|--|-----------------------------|---|--|--|---|---|--|---|
| Monolithe sans traitement basique | 609 | 0.25 | 0.25 | 0.00 | 0.87 | 0.5 – 0.9 | - | 3 – 6 |
| Monolithe avec traitement basique | 249 | 1.21 | 0.03 | 1.18 | 1.40 | 1.2 – 1.5 | 12 – 15 | 6 – 10 |

^a Volume mésoporeux : $V_{meso} = V_{tot} - V_{micro\ total}$

^b Volume macroporeux déterminé à partir de la branche d'intrusion de Hg

^{c,d} Diamètres microporeux et mésoporeux déterminés à partir des distribution en tailles de pore (méthode DFT)

^e Diamètre des macropores déterminé à partir de la distribution en tailles obtenue à partir de branche d'intrusion de Hg

La présence de ces micropores est texturale et correspond à une microporosité entre les nanoparticules de silice qui constituent les parois de silice. Ces particules peuvent être visualisées par MEB à fort grossissement (Fig. IV-16).

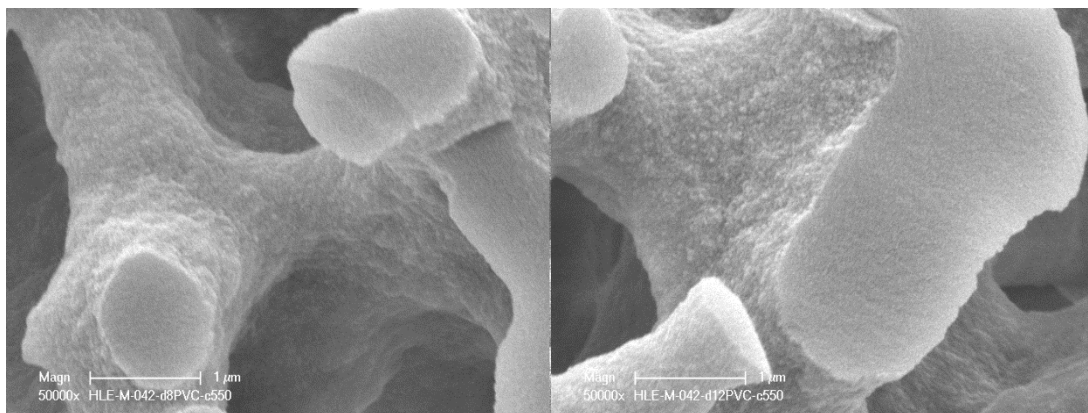


Figure IV-16. Clichés MEB des monolithes de silice micro-macroporeux synthétisés selon le protocole optimisé sans traitement en milieu basique

2.3.2. Monolithes préparés à partir de POE de masses molaires différentes

Afin de varier la taille des pores, des monolithes de silice macroporeux ont été synthétisés selon le protocole optimisé en utilisant des POE de différentes masses molaires : 35 – 20 - 3,4 - 2 kDa (Fig. IV-17). Dans tous les cas les monolithes présentent une bonne tenue mécanique après calcination à 550 °C selon le programme 4 (N.B. le monolithe synthétisé avec le POE 2 kDa a été coupé avant de prendre la photo).

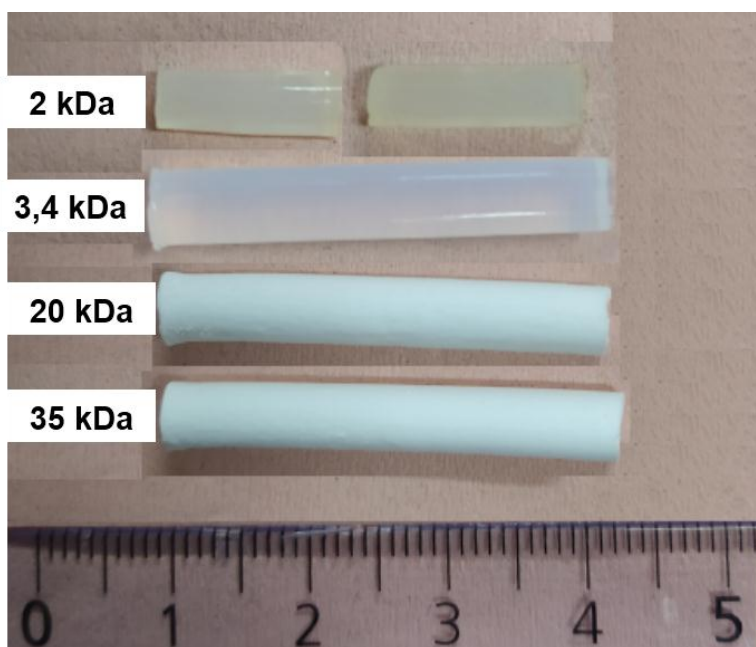


Figure IV-17. Photographie des monolithes de silice synthétisés selon le protocole optimisé avec des POE de différentes masses molaires (35 – 20 - 3,4 - 2 kDa)

Ces monolithes ont été analysés par MEB et porosimétrie au mercure. L'analyse MEB a mis en évidence la présence de macropores et une morphologie de type éponge du réseau de silice pour les monolithes synthétisés à partir des POE de masse molaire de 35 et 20 kDa (Fig. IV-18). Par contre pour les monolithes synthétisés à partir des POE de masse molaire de 3,4 et 2 kDa le réseau de silice apparait dense et aucune macroporosité n'a été observée. A très fort grossissement les parois des monolithes apparaissent formées de nanoparticules de silice.

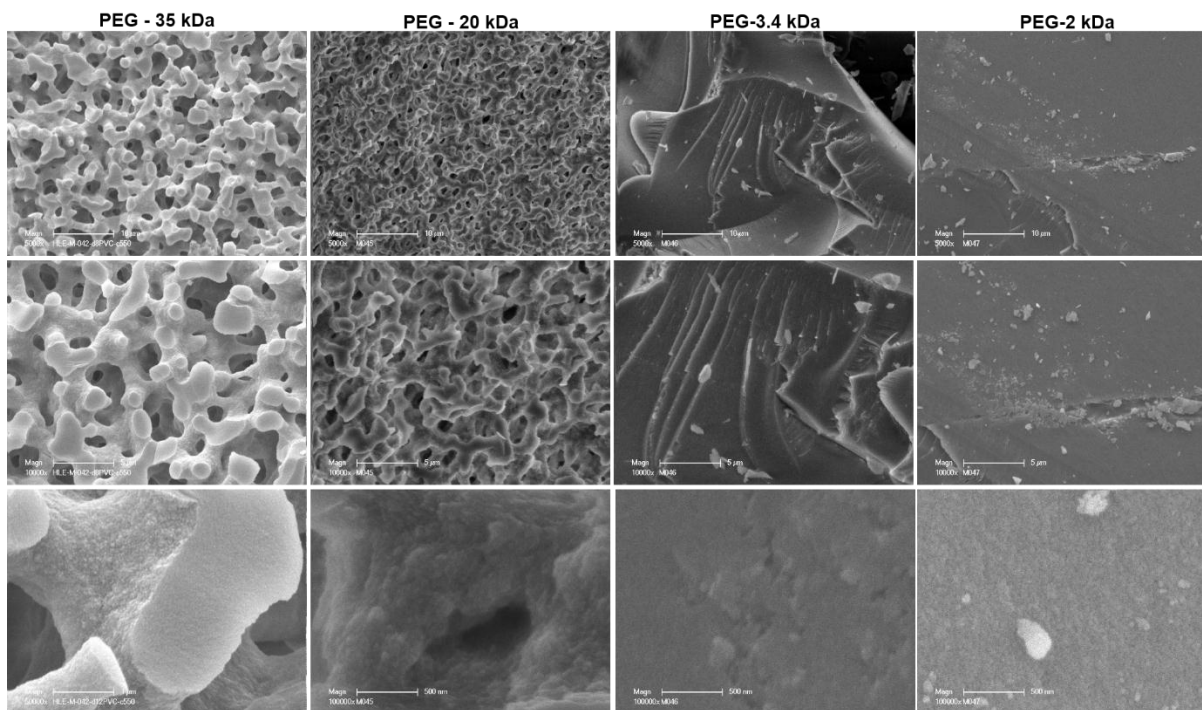


Figure IV-18. Clichés MEB des monolithes de silice synthétisés selon le protocole optimisé à partir de POE de masse molaire de 35, 20, 3,4 et 2 kDa.

Les monolithes ont ensuite été caractérisés par manométrie de physisorption de N₂ et porosimétrie au Hg (Fig. IV-19).

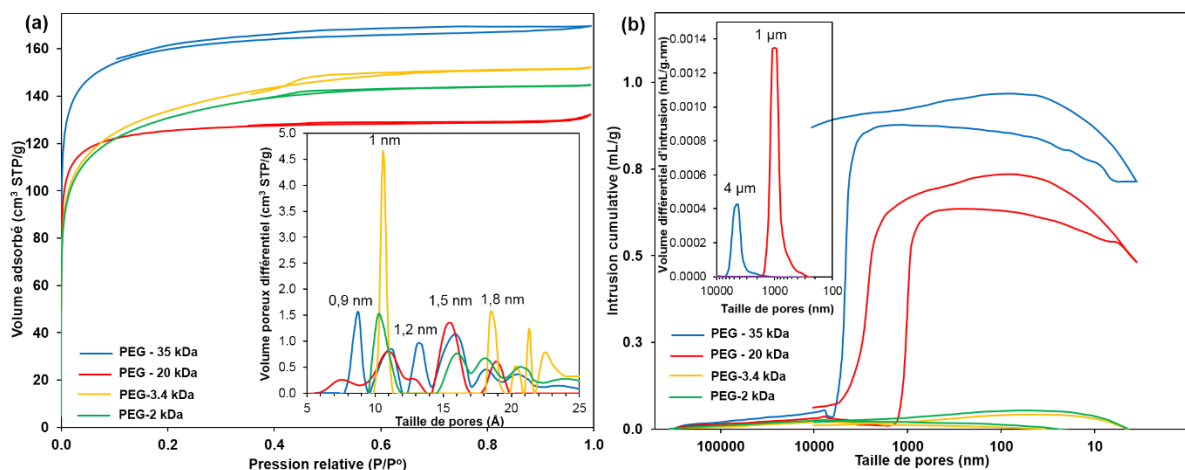


Figure IV-19. a) Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 et distributions en taille de pores (par méthode DFT) (insert), et b) courbes d'intrusion/extrusion de Hg des monolithes de silice synthétisés selon le protocole optimisé à partir de POE de masse molaire de 35, 20, 3,4 et 2 kDa

Tous les monolithes présentent un isotherme de type I indiquant la présence de micropores (Fig. IV-19a). La distribution en tailles de pore obtenue à partir de la méthode DFT montre dans tous les cas une distribution multimodale. En accord avec les clichés MEB, la microporosité est générée entre les nanoparticules de silice qui forment les parois des monolithes. Les courbes d'intrusion/extrusion de Hg confirment la présence d'une macroporosité régulière pour les monolithes synthétisés à partir des POE de masse molaire de 35 et 20 kDa avec un diamètre moyen de pore de, respectivement, 4 et 1 μm (Fig. IV-19b). Comme observé par MEB, les monolithes synthétisés à partir des POE de masse molaire de 3,4 et 2 kDa ne présentent pas de macroporosité. La taille des POE et les conditions de synthèse n'ont pas permis une combinaison simultanée transition sol-gel/décomposition spinodale. Les monolithes obtenus étant microporeux il est donc supposé que dans ces cas la décomposition spinodale a été plus rapide que la transition sol-gel.

2.4. Conclusion

Différents paramètres de synthèse ont été variés afin d'établir un protocole optimisé et reproductible pour synthétiser des monolithes de silice macroporeux présentant une porosité de morphologie éponge régulière en taille de pores et stables mécaniquement à l'issue de l'étape de calcination à 550 $^{\circ}\text{C}$. Un ajout de la source de silice, le TEOS, rapide est préférable pour assurer un protocole reproductible. L'ajout du TEOS est suivi d'une étape d'agitation qui doit se faire en 2 temps : 30 min à 250 tpm et 30 min à 400 tpm. Le lavage à l'eau des monolithes bruts de synthèse permet une condensation du réseau de silice supplémentaire qui contribue à la stabilité mécanique des monolithes. L'utilisation de tubes plastiques de diamètre de 8 mm pour une longueur de 45 mm comme moule ainsi qu'un programme de calcination avec une montée en température lente de 0,7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ contribuent à une bonne tenue mécanique des monolithes.

Cette étude paramétrique a permis de définir des conditions optimales pour synthétiser des monolithes micro/macroporeux et méso/macroporeux stables mécaniquement et de porosité régulière qui sont résumées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4. Paramètres expérimentaux optimisés pour la synthèse de monolithes de silice macroporeux

| Paramètres | Description |
|--------------------------------------|--|
| Poids moléculaire du POE | 35 kDa |
| Mode addition TEOS | Rapide (bécher, seringue) |
| Agitation | Régime B : 250 tpm / 30 min + 400 tpm / 30 min |
| Volume des tubes (moules) plastiques | L x d (mm) : 35x8 |
| Solvant de lavage | Eau |
| Calcination à 550°C | Montée en température de l'ambiante à 550 °C à 0,7°C/min Plateau de 6h à 550 °C |

Cependant, même si les conditions expérimentales définies à l'issue de notre étude permettent d'obtenir des monolithes stables mécaniquement, avec une macroporosité régulière en taille et un réseau de silice avec une morphologie de type éponge, elles demeurent insuffisamment contrôlées pour assurer une répétabilité en termes de taille de pores. Des monolithes de silice ont été synthétisés selon ces conditions expérimentales optimisées à partir de POE de tailles différentes. Tous les monolithes obtenus étaient stables mécaniquement. Par contre en dessous d'une masse molaire de 20 kDa pour le POE, aucune macroporosité n'a été générée : les monolithes de silice obtenus sont microporeux.

Plusieurs monolithes traités ou non en milieu basique ont été préparés pour l'étude de la fonctionnalisation par polymérisation plasma de l'anhydride maléique qui fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Certains de ces monolithes ont également été utilisés pour une étude menée en parallèle dans le cadre d'une collaboration avec le Pr Jean Daou et Kassem Moukkahal, doctorant à l'IS2M, qui avait pour objectif de synthétiser des monolithes à porosité hiérarchisée de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. Cette étude a fait l'objet d'une publication présentée en annexe de ce manuscrit (Annexe II).

3. Fonctionnalisation des monolithes de silice macroporeux par polymérisation plasma de l'anhydride maléique (AM)

Cette étude a été effectuée en utilisant un des lots de monolithes de silice macroporeux synthétisés sans (M) et avec traitement basique (MT) selon le protocole de synthèse optimisé présenté dans la partie 1 de ce chapitre. Après calcination à 550 °C, les monolithes sont stockés en

dessiccateur. Les monolithes parents ont été caractérisés par MEB (Fig. IV-20), manométrie de physisorption de N₂ (Fig. IV-21a) et porosimétrie au Hg (Fig. IV-21b). Les caractéristiques texturales sont indiquées sur la Figure IV-21.

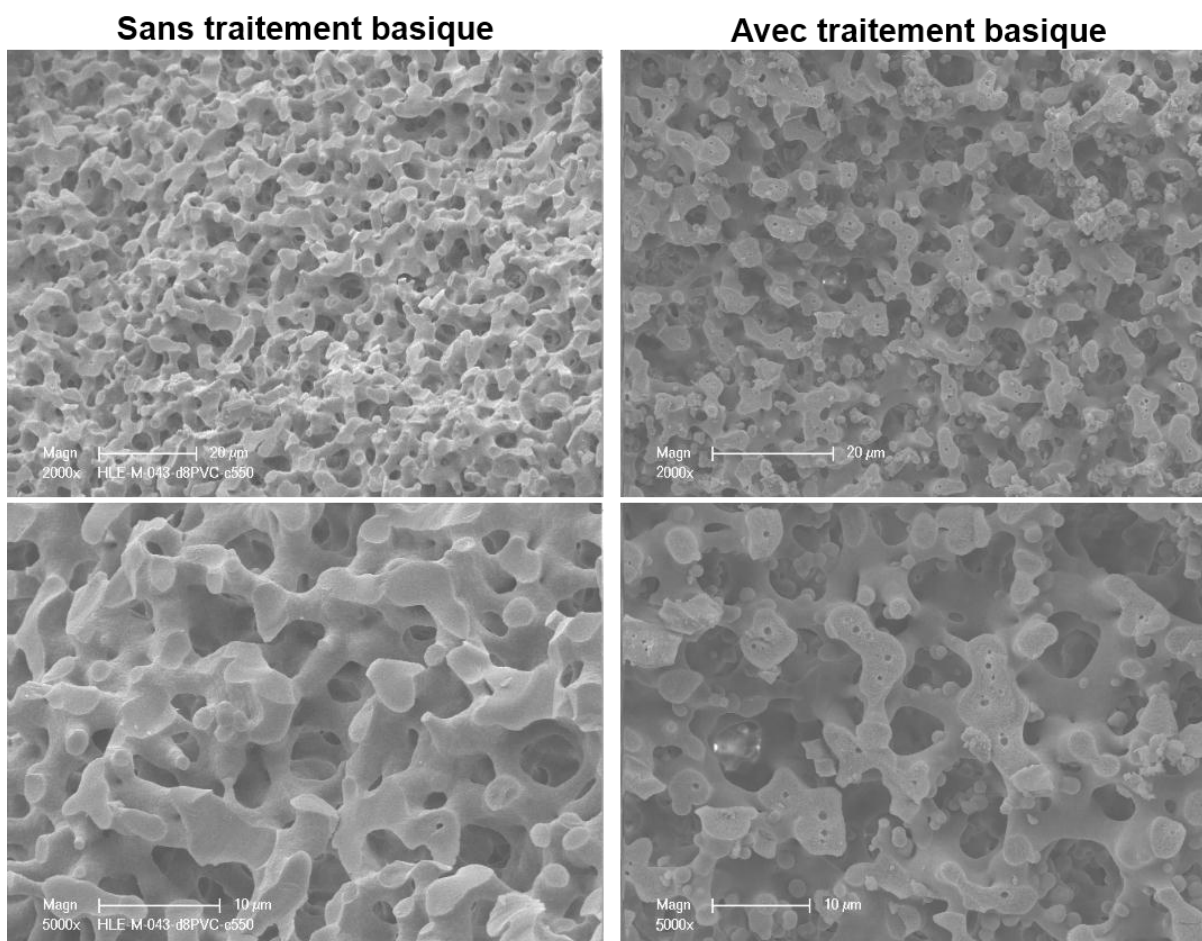


Figure IV-20. Clichés MEB des monolithes synthétisés en lots pour les dépôts PPAM avec et sans traitement basique

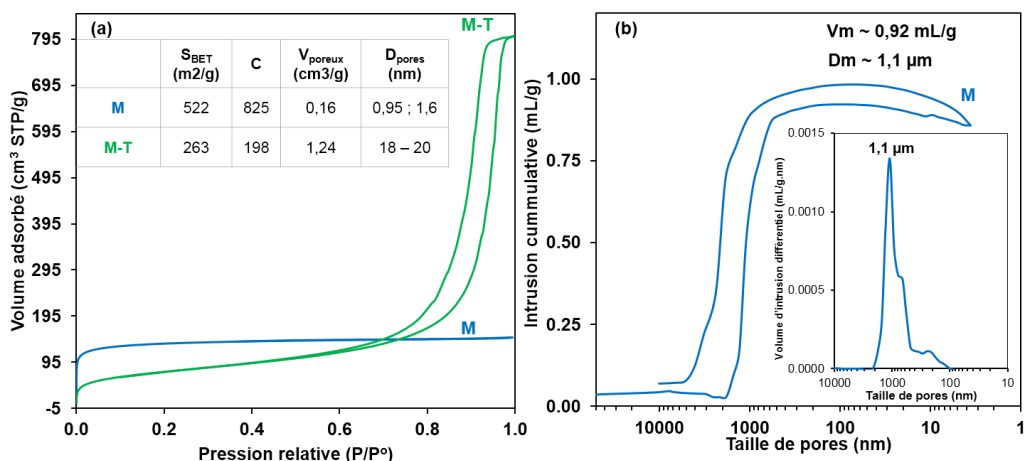


Figure IV-21. (a) Isothermes de physiorption de N_2 des monolithes M et M-T et (b) courbes d'intrusion-extrusion de Hg du monolithe M

Les clichés obtenus par MEB ont permis de confirmer la présence d'une macroporosité régulière au sein des monolithes traités ou non en milieu basique avec une morphologie du réseau de silice de type éponge (Fig. IV-20). On note la présence de trous dans les parois de silice du monolithe traité en milieu basique qui ont été générés lors de la dissolution/re-précipitation. Les caractéristiques texturales concernant la microporosité et mésoporosité sont du même ordre de grandeur que celles des monolithes présentés au § 2.3.1. Par contre, comme mentionné précédemment, bien que l'analyse par MEB a révélé une macroporosité régulière et un réseau de silice de morphologie type éponge, la porosimétrie au Hg indique une taille moyenne des macropores inférieure de 1,1 μm .

Pour les dépôts PPAM les monolithes sont coupés en disques de 2 - 3 mm d'épaisseur à l'aide d'un disque diamant (Fig. IV-22) et placés à plat dans la zone 4 du réacteur rotatif (Fig. III-1). Selon les dépôts, 1 à 3 disques ont été traités en mode statique en même temps. Les monolithes avec les dépôts PPAM ou AM sont conservés contre l'humidité à l'issue de sortie du réacteur dans un dessiccateur sous vide avec dessiccant de gel de silice.



Figure IV-22. Photographie des disques de monolithe de silice découpés au disque diamant

3.1. Dépôt de PPAM et adsorption d'AM sur monolithe de silice micro-/macroporeux

Le traitement plasma a été réalisé selon les conditions mentionnées au § 2 du chapitre II pour une durée de 10 min. Une adsorption d'AM a également été réalisée au sein du réacteur sans initier le plasma (voir conditions §2, chap. II). Le monolithe parent, le monolithe ayant été mis sous un passage de flux de monomère AM dans le réacteur statique et le monolithe ayant subi un traitement plasma à partir d'AM pour obtenir son dépôt PPAM sont nommés, respectivement, M, M-AM et M-PPAM.

A la sortie du réacteur les disques de monolithe présentent une légère coloration jaune, un peu plus intense pour celui traité PPAM (Fig. IV-23).

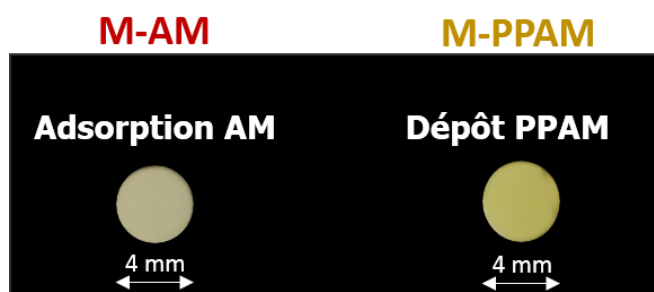


Figure IV-23. Photographie des disques de monolithe de silice ayant subi un traitement plasma d'AM (M-PPAM) et d'adsorption d'AM (M-AM)

3.1.1. Analyses thermogravimétriques

Afin de vérifier si un dépôt a bien eu lieu lors des traitements assistés ou non par plasma, les monolithes traités ont été analysés par thermogravimétrie et comparés avec le monolithe de départ. Leurs courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG), flux de chaleur et d'analyse thermodifférentielle sont présentées sur les Figures IV-24 et IV-25. Les pertes de masse observées sont reportées dans le Tableau IV-5. Dans tous les cas une première perte de masse d'environ 6% associée au départ d'eau physisorbée est observée entre 30 et 115 °C. Dans le cas du monolithe parent une perte de masse d'environ 2% due à la déhydroxylation est également observée entre 200 et 800 °C. Les courbes d'ATG et ATD des monolithes traités présentent une perte de masse importante dans la gamme de températures de 115 – 240 °C et une perte de masse entre 240 et 800°C, plus faible mais supérieure à celle observée pour la déhydroxylation dans le monolithe parent. La perte de masse observée entre 100 et 800 °C de 13,5 et 19,4% pour, respectivement, le monolithe après adsorption d'AM et le monolithe après dépôt PPAM, est majoritairement due à la décomposition de la matière organique bien qu'il n'y ait pas de pic exothermique net sur les courbes de flux de chaleur.

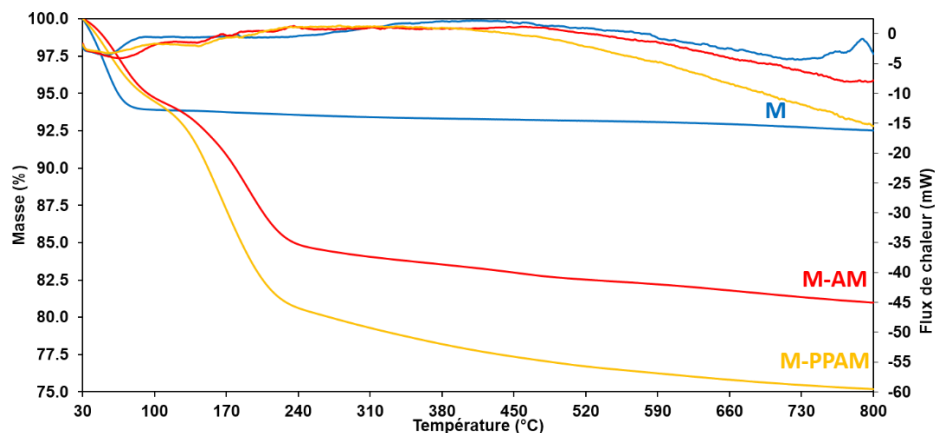


Figure IV-24. Courbes d'analyse thermogravimétrique et de flux chaleur obtenues des monolithes traités (M-AM et M-PPAM) et du monolithe de départ

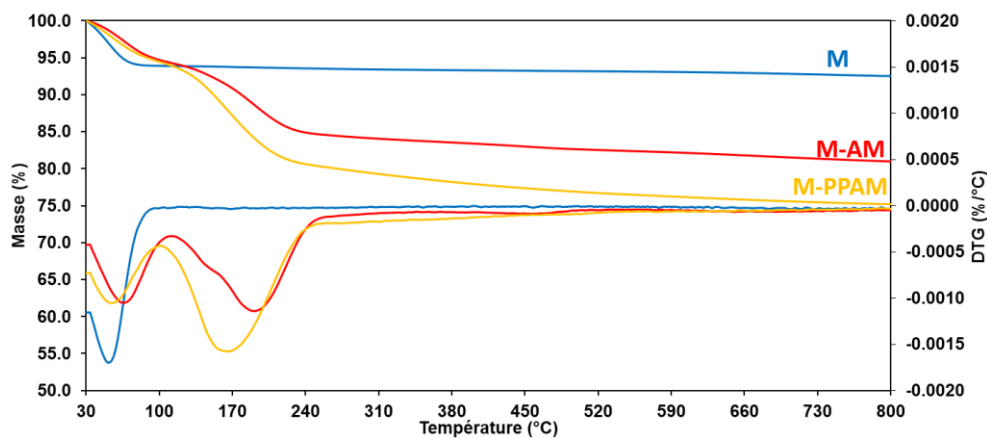


Figure IV-25. Courbes d'analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle obtenues des monolithes traités (M-AM et M-PPAM) et du monolithe de départ

Tableau IV-5. Pertes de masse correspondante aux gammes de température différentes sur les courbes d'ATG des monolithes traités (M-AM et M-PPAM) et du monolithe de départ

| | T _i (°C) | Perte de masse (%) | T _f (°C) | Perte de masse corrigée* (%) |
|----------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|------------------------------|
| Monolithe | 30 | 5.5 | 100 | |
| | 100 | 2.0 | 800 | 2.1 |
| Monolithe avec AM adsorbé | 30 | 6.4 | 115 | |
| | 115 | 9.2 | 270 | 9.8 |
| | 270 | 3.4 | 800 | 3.7 |
| Monolithe avec dépôt PPAM | 30 | 6.2 | 110 | |
| | 110 | 13.6 | 270 | 14.5 |
| | 270 | 4.6 | 800 | 4.9 |

*Perte de masse corrigée en ne considérant que la masse de la matière sèche (i.e. en soustrayant la quantité d'eau physisorbée)

3.1.2. Analyses par spectroscopies IRTF et Raman

Les échantillons ont été analysés immédiatement après traitement par spectroscopie infrarouge en transmission à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF – ATR) sur un cristal diamant. Les spectres obtenus sont similaires que ce soit pour le dépôt PPAM ou l'adsorption d'AM (Fig. IV-26). L'attribution des bandes IR est indiquée dans le Tableau IV-6. Les positions notées en rouge correspondent aux bandes caractéristiques de l'anhydride maléique (cycle fermé), en bleu celles des bandes caractéristiques de l'anhydride maléique (cycle ouvert), en violet celles qui correspondent aux 2, en gris la position de la bande attribuable à la vibration de déformation de la molécule d'eau et/ou à une liaison C=C ($\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$) et en noir celles des autres. Ce code de couleur sera utilisé dans tout le chapitre.

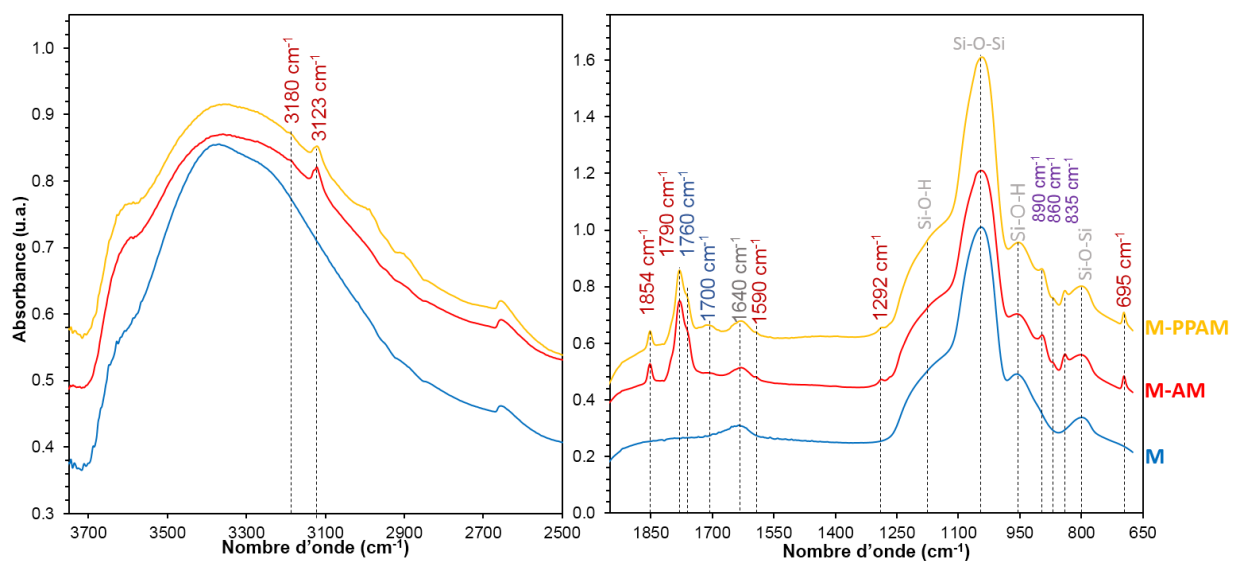


Figure IV-26. Spectres IRTF obtenus à la surface exposée au plasma des objets monolithes traités (M-AM et M-PPAM) et du monolithe de départ dans les 2 gammes de nombre d'onde $3750 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ et $1950 - 650 \text{ cm}^{-1}$

Tableau IV-6. Attributions des bandes d'absorbance importantes apparues sur les spectres IRTF des monolithes analysés

| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Attributions | Références |
|-----------------------------------|---|------------|
| Monolithe M | | |
| 960 | Si-OH (étirement) | [10] |
| 1000-1250 | Si-O-Si (étirement asymétrique) | [10] |
| 3400 (large) | O-H de H ₂ O et SiOH lié par liaison H | [10] |
| 3610 | O-H de SiOH isolé | [10] |
| 1650 | H-O-H (déformation de H ₂ O) | [10] |
| Monolithes M-AM et M-PPAM | | |
| 3123 ; 3180 | =C-H (cycle AM fermé) | [11] |
| 3060 | =C-H (étirement) | [12] |
| 2910-2990 | C-H (CH ₂) | [11] |
| 1854 | ν_{as} C=O (anhydride) | [13,14] |
| 1784 | ν_s C=O (anhydride) | [13,14] |
| 1760 | ν_{as} C=O (acide carboxylique ou ester) | [15] |
| 1700 | ν_s C=O (acide carboxylique) | [14] |
| 1640* | C=C et/ou H-O-H | [10] |
| 1590 | ν C=C (cis-configuration) | [13] |
| 1292 | ν C-O cyclic anhydride étirement | [11,16] |
| 890 | ν C-C | [11] |
| 860 | ν C-C-O-C-C/ γ C-H (alcène) | [13] |
| 838 | δ C-H | [11] |
| 695 | δ (AM cycle) | [11] |

* cette bande peut être attribuée aux vibrations de déformation (cisaillement) de la molécule d'eau et/ou de la liaison C=C dans le cas de l'acide maléique [13]

Dans la région 2500-3750 cm⁻¹ on observe les bandes dues au Si-OH du monolithe de silice parent (M). Après dépôt PPAM ou adsorption d'AM apparaissent 2 bandes à 3123 et 3180 cm⁻¹ caractéristiques de $\nu=C-H$ (carbone insaturé) indiquant la présence de C=C de l'anhydride maléique [13]. On peut également déceler la présence de bandes à 2910 et 2990 cm⁻¹ sur le spectre du monolithe traité PPAM caractéristique de ν_{as} C-H dans CH₂ [13]. Dans la région 650-1950 cm⁻¹, on distingue les bandes propres aux fonctions Si-OH et Si-O-Si du monolithe entre 750 et 1250 cm⁻¹. Par comparaison, plusieurs bandes à 695, 1292, 1784 et 1854 cm⁻¹ qui caractérisent le cycle de l'anhydride maléique apparaissent après dépôt PPAM ou adsorption d'AM. On observe également des bandes à 835, 860 et 890 cm⁻¹ qui peuvent être attribuées, respectivement, aux vibrations ν C-H, ν C-C-O-C-C/ γ C-H (alcène) et δ C-H [13]. Deux bandes de faible intensité

à 1700 et 1760 cm^{-1} indiquent la présence de fonctions carboxylique ou ester formées par l'ouverture du cycle d'anhydride maléique.

L'analyse IRTF permet ainsi de confirmer la présence de fonctions anhydride dans la structure des monolithes traités, par dépôt PPAM ou adsorption AM. L'analyse IRTF montre également que des cycles AM se sont ouverts et la présence résiduelle de liaisons C=C. Ces résultats sont en accord avec les travaux de la littérature sur la polymérisation plasma de l'AM [17]. Ces travaux portent essentiellement sur des dépôts PPAM sur surface plane type wafer de silicium, et le test d'adsorption d'AM en absence de plasma ne conduit à aucun dépôt. Il semblerait donc que l'AM interagisse avec la surface du monolithe pour former un film de composition chimique similaire à celle du dépôt assisté par plasma.

L'identification de la liaison -C=C- qui est importante pour savoir si la polymérisation plasma a conduit à l'ouverture de cette liaison comme cela est rapporté dans la littérature. Par IRTF, la présence de la liaison -C=C- n'est pas facile à mettre en évidence. La bande à 1590 cm^{-1} est théoriquement attribuée à la liaison -C=C- de l'anhydride maléique. Pour l'acide maléique la bande caractéristique de la liaison -C=C- est attendue vers 1640 cm^{-1} . En fait, la bande de vibration de cette liaison peut apparaître dans la gamme de nombres d'onde 1660 - 1590 cm^{-1} qui correspond également à celle de la déformation (cisaillement) H-O-H de la molécule d'eau. Cette dernière ne devrait pas être visible par Raman.

La spectroscopie Raman à transformée de Fourier a été mise œuvre comme technique complémentaire à l'IRTF (Fig. IV-27). Les attributions des bandes de vibration Raman sont indiquées sur la Figure IV-27 et reportées dans le Tableau IV-7. Les spectres des M-AM et M-PPAM sont similaires à celui du monomère AM. Les bandes des vibrations du réseau de silice sont peu intenses en Raman, ce qui permet de visualiser les bandes de vibrations dans cette gamme de nombre d'ondes telles que ν C-O-C à 1060 cm^{-1} caractéristique du cycle de l'anhydride maléique. Par rapport à l'IRTF, la spectroscopie Raman permet de mettre clairement en évidence la présence des liaisons C=C à 1590 cm^{-1} et C-O-C à 1060 cm^{-1} . Il est à noter que la présence de la bande caractéristique de la fonction COOH à 1750 cm^{-1} sur le spectre du monomère indique que celui-ci est légèrement hydrolysé.

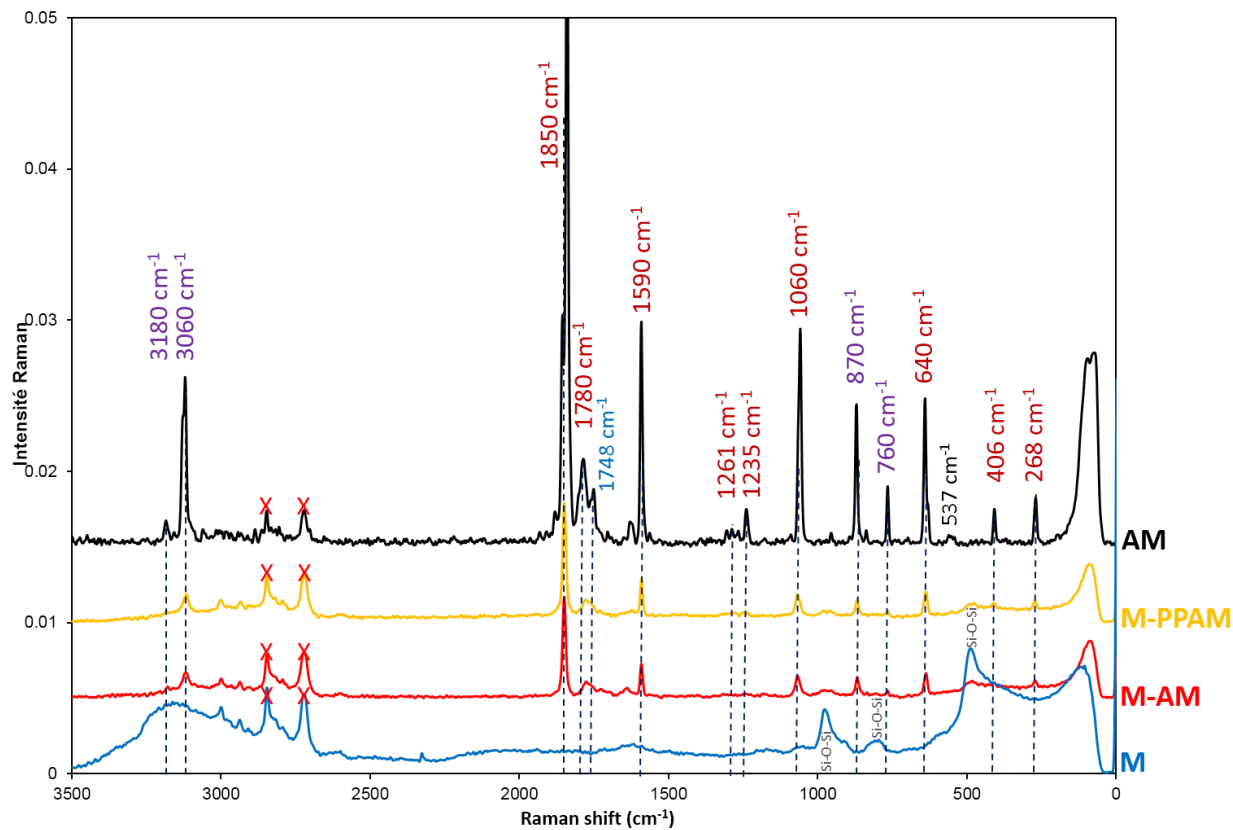


Figure IV-27. Spectres Raman-FT obtenus à la surface exposée des objets monolithes traités (M-AM et M-PPAM), du monolithe de départ et du monomère AM sous forme liquide

Tableau IV-7. Attribution des bandes de vibration Raman observées sur les spectres de AM (monomère liquide), M, M-AM et M-PPAM

| Position bandes (cm ⁻¹) | AM* | M-PPAM M-AM* | Attribution | Références |
|-------------------------------------|---------|-----------------|---|--------------|
| 3180 | x | x | ν =C-H | [13] |
| 3060 | x | x | ν_s =C-H | [12,13] |
| 1858, 1840 | x | x | ν_s C=O | [13,14] |
| 1780 | x | x | ν_{as} C=O | [13,14] |
| 1748 | x | x | ν C=O (carboxylique libre sans liaison H) | [14] |
| 1703 | x | x | ν C=O (carboxylique avec liaison H intermoléculaire) | [14,18] |
| 1629 | x | x | ν C=C (cycle ouvert) | [13] |
| 1590 | x | x | ν C=C (cis configuration) | [13] |
| 1568 | x | x | ν C=C (cis configuration) | [13] |
| 1261 | x | x | ν C-O (AM cycle) | [18] |
| 1235 | x | x | δ C-H (AM) | [13,18] |
| 1060 | x | x | ν_{as} C-O-C | [13,14] |
| 965 | x (950) | x | ν_{as} CH-COOH | [18] |
| 870 | x | x | ν_s C-C-O-C-C + γ C-H (alcène) ν (C-COOH) | [13] [18] |
| 760 | x | x | δ =C-H | [13] |
| 640 | x | | γ C=C AM ring bending | [13] |
| 537 | x | | δ C=O | [19] |
| 406 | x | x | γ_{ac} (C-COOH) | [18] |
| 311 | | x | $\gamma_{as} / \delta_{ac}$ (C-COOH) | [18] |
| 259 | | x | δ_{as} (C-COOH) | [18] |
| 268 | | | AM ring bending | [19] |

* la présence des bandes de vibration pour AM, M-AM et PPAM est indiquée par la croix indiquée

Il est à noter que des analyses Raman ont été réalisées sur la face cachée (en contact avec la paroi du réacteur) des monolithes et les spectres obtenus se sont révélés similaires.

3.1.3. Analyses par XPS

Les monolithes après traitement ont également été caractérisés par XPS bien que cette technique ne permette d'analyser que l'extrême surface (3-9 nm) (Fig. IV-28). Les analyses ont été réalisées sur la surface supérieure donc celle exposée au plasma pour M-PPAM ou à la vapeur de AM pour M-AM.

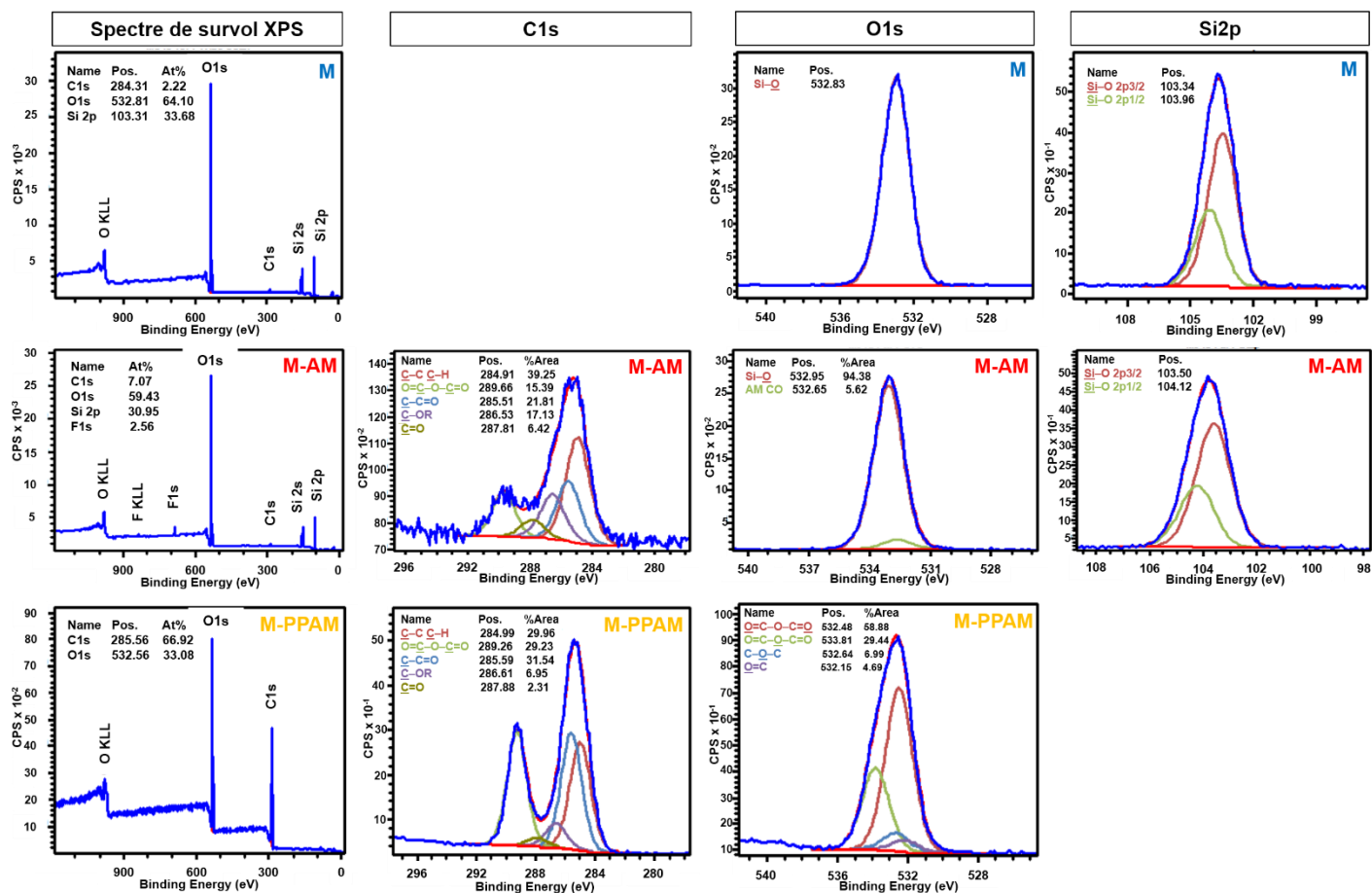


Figure IV-28. Spectres de survol XPS (première colonne) à la surface exposée au plasma des monolithes traités (M-AM et M-PPAM), du monolithe de départ M et spectres à haute résolution pour les enveloppes des C1s, O1s, Si2p (2, 3 et 4^{ème} colonnes) de ces matériaux

L'analyse XPS a détecté la présence de Si, O, C et des traces de F (pollution) à la surface du monolithe M-AM. Le rapport atomique C/Si est de 0,228 bien supérieur à celui du monolithe parent ($C/Si = 0,006$), indiquant que le dépôt de carbone fait suite au test d'adsorption de AM. Par contre seul C et O sont détectés à la surface du monolithe M-PPAM. Ceci indique qu'une couche contenant ces deux éléments a été déposée à la surface et l'épaisseur de cette couche est suffisante pour que les éléments de la charpente, en particulier Si, du monolithe ne soient pas détectés. Vu que les résultats d'analyse ATG indiquent une quantité de matière organique déposée du même ordre de grandeur pour M-AM et M-PPAM, il semble que le dépôt par adsorption d'AM ait été en grande partie désorbé lors de la mise sous ultravide (10^{-9} - 10^{-10} mbar) pour l'analyse XPS. Les compositions atomiques en C, O et Si déterminées à partir des spectres de survol sont reportées dans le graphe de la Figure IV-29a.

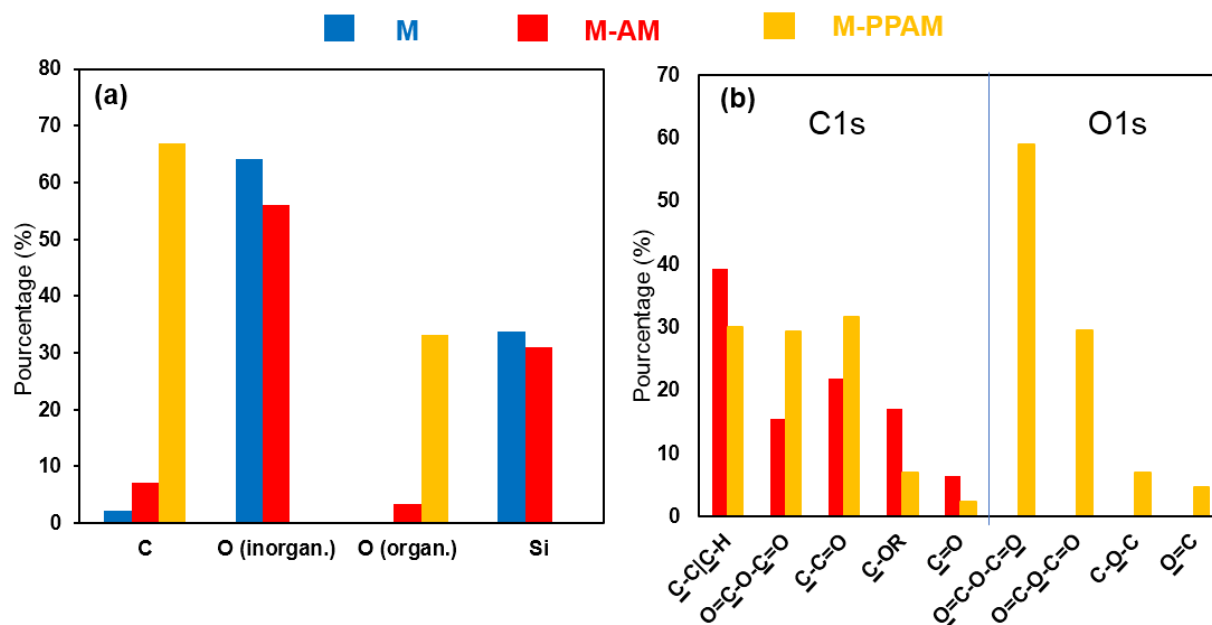


Figure IV-29. Composition calculée à partir des données de XPS (a) des éléments principaux et (b) des liaisons des structures de AM et PPAM formées à la surface exposée des monolithes traités (M-AM et M-PPAM), du monolithe de départ M

Les spectres haute résolution pour les enveloppes des C1s, O1s et Si2p ont été décomposés ce qui a permis l'attribution des pics d'énergie. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-8.

Tableau IV-8. Attribution et énergie associée des pics XPS pour M, M-AM et M-PPAM

| C1s | | O1s | |
|---------------|-------------|--------------|-------------|
| Energie (eV) | Attribution | Energie (eV) | Attribution |
| M | | | |
| | | 532,83 | Si-O |
| M-AM | | | |
| 284,91 | C-C C-H | 532,65 | Si-O |
| 285,51 | C-C=O | 532,95 | CO AM |
| 286,53 | C-OR | | |
| 287,81 | C=O | | |
| 289,66 | O=C-O-C=O | | |
| M-PPAM | | | |
| 284,99 | C-C C-H | 532,15 | O=C |
| 285,59 | C-C=O | 532,48 | O=C-O-C=O |
| 286,61 | C-OR | 532,64 | C-O-C |
| 287,88 | C=O | 533,81 | O=C-O-C=O |
| 289,26 | O=C-O-C=O | | |

Pour l'enveloppe des O1s, la forte contribution de Si-O ne permet de détecter que la liaison C=O pour M-AM, alors que pour M-PPAM on identifie la présence majoritaire de $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ et $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ dans une proportion proche de 2/1 en accord avec la présence de la fonction anhydride. Concernant l'enveloppe C1s on observe pour M-AM et M-PPAM les mêmes types de carbone : $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{OR}$ et $\text{C}=\text{O}$ mais dans des proportions différentes. En particulier, $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ caractéristique de la fonction anhydride est en plus grande proportion dans le P-PPAM. Alors que pour M-AM les liaisons C-C, C-H, C-OR et C=O sont en proportions plus importantes par rapport à P-PPAM. Ces résultats semblent indiquer que pour M-AM le dépôt contenait une grande quantité de monomère d'AM en faible interaction qui a été désorbé dans les conditions de vide poussé (10^{-9} - 10^{-10} mbar). Le dépôt assisté par plasma permettrait la formation d'une couche plus polymérisée et plus stable. Afin de vérifier ces hypothèses, une analyse par ATG a été réalisée sur les monolithes analysés par XPS (Fig. IV-30).

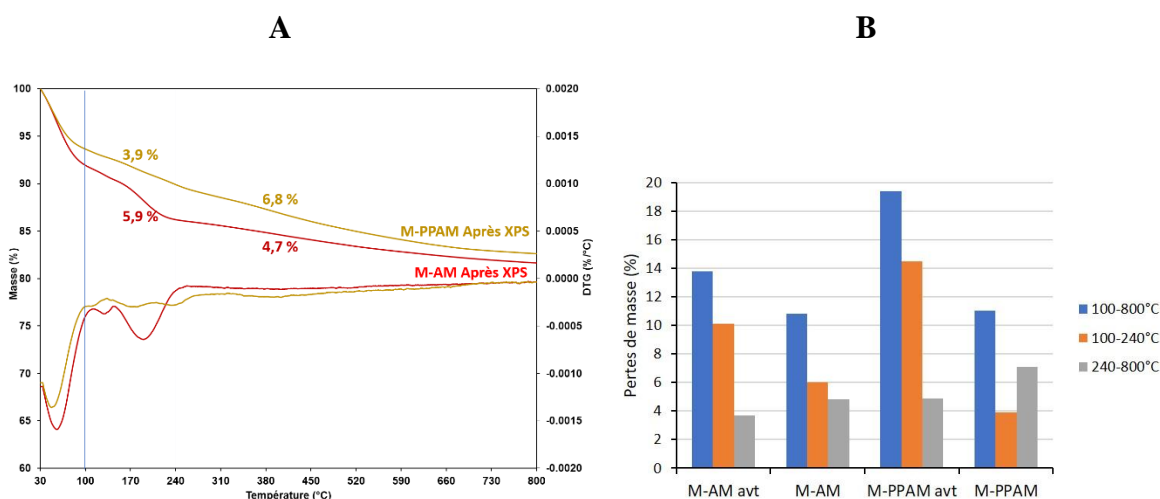


Figure IV-30. Courbes ATG des monolithes M-AM et M-PPAM après analyse XPS (A) et pertes de masses associées dans les gammes de température 100-800 °C, 100-240 °C et 240-800 °C (B)

Les résultats d'analyse ATG montrent que pour les monolithes M-AM et M-PPAM il y a eu perte de matière organique au cours des analyse XPS, qui *in fine* est plus importante pour M-PPAM (38,7 %) que pour M-AM (21,5 %). C'est la matière organique qui se décompose entre 100 et 240°C qui est la plus réduite dans les conditions d'ultravide de l'analyse XPS (Fig. IV-30B). La présence de Si sur le spectre de survol et la faible résolution du spectre de l'enveloppe C1s dans le cas de M-AM semblent dus au fait que la quantité de matière organique est faible à la surface du monolithe. Par contre dans le cas du monolithe M-PPAM une couche de matière organique plus importante a été déposée à sa surface.

3.1.4. Analyse par RMN ^{13}C CP-MAS

Les monolithes M-AM et M-PPAM ont été analysés par RMN ^{13}C CP-MAS afin d'identifier les espèces carbonées présentes (Fig. IV-31). La faible quantité de matière organique a conduit à des temps d'acquisition relativement longs (~40 h).

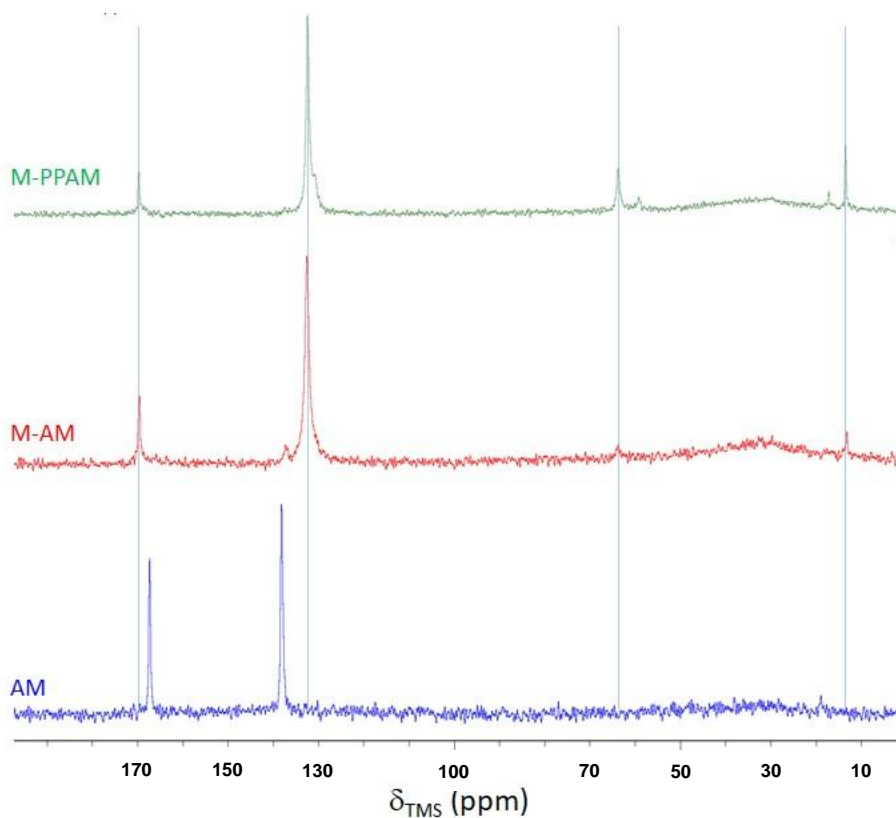


Figure IV-31. Spectres RMN ^{13}C CP-MAS de l'anhydride maléique (monomère) et des monolithes M-AM et M-PPAM

Le monomère anhydride maléique (AM) a été analysé dans les mêmes conditions. Le spectre obtenu présente deux résonances à 167,2 et 138,1 ppm correspondant, respectivement, aux carbones C=O et C=C de l'AM. Sur le spectre du monolithe M-AM, deux résonances fines observées à 169,5 et 132,4 ppm sont aussi caractéristiques de C=O et C=C mais les décalages des positions suggèrent qu'ils correspondent aux carbones de l'acide maléique. Les échantillons ayant été analysés longtemps après les dépôts il n'est pas surprenant que les fonctions anhydride présentes dans le dépôt se soient hydrolysées. Une résonance de plus faible intensité est observée à 137,1 ppm suggérant la présence résiduelle d'anhydride maléique. Des résonances de faibles intensités sont également présentes à 63,7 et 13,2 ppm et indiquent la présence, respectivement, de C-O ($\text{C}_{\text{sp}2}$) et CH_3 . Un signal très large et peu intense dans la gamme de déplacements chimiques 30-20 ppm suggère la présence de CH_x ($\text{C}_{\text{sp}2}$). Le spectre du monolithe M-PPAM est assez similaire mais les résonances des C-O et CH_3 sont plus intenses et 2 résonances supplémentaires sont visibles à 59,2 et 17,1 ppm qui correspondent probablement à des C-O et CH_x sont observées. Ces résultats sont en bon accord avec les analyses XPS.

Il est à noter que dans l'interprétation des spectres IRTF et Raman on parle d'anhydride maléique et d'acide maléique mais la présence de $-\text{C}-\text{H}$ aliphatiques observées par XPS et RMN

^{13}C CP-MAS semble indiquer la présence très probable d'anhydride succinique et d'acide succinique.

Dans la littérature l'identification des fonctions présentes dans les dépôts PPAM reste assez floue, et le polymère plasma d'AM est souvent représenté selon l'illustration présentée sur la Figure IV-32.

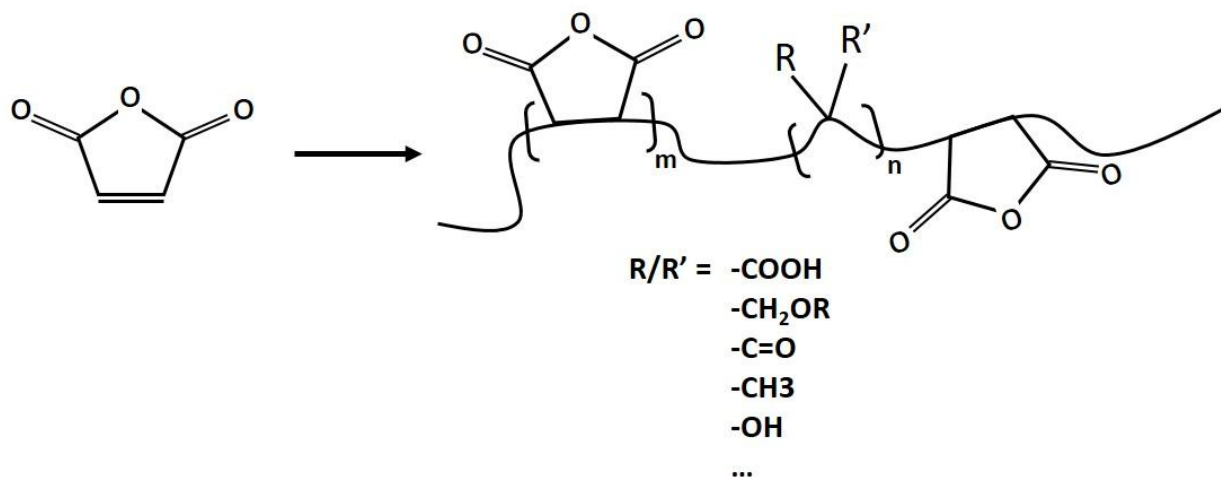


Figure IV-32. Représentation schématique du polymère plasma d'AM inspirée de [17]

3.1.5. Propriétés texturales par physisorption de N_2

Les propriétés texturales ont été caractérisées par manométrie d'adsorption/désorption d'azote. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des objets monolithes traités (M-AM et M-PPAM) et du monolithe de départ M sont présentées sur la Figure IV-33.

L'allure des isothermes du monolithe M sont de type Ib caractéristique des matériaux microporeux. Une grande surface spécifique de $522 \text{ m}^2/\text{g}$ a été déterminée par la méthode BET et une taille moyenne des micropores de 1 – 1,5 nm a été obtenue par la méthode DFT. Après avoir été mis en présence du monomère AM ou subi une initiation plasma pour un dépôt PPAM, les valeurs des paramètres texturaux des monolithes traités sont fortement diminuées. Dans le cas de M-AM une microporosité résiduelle est observée et il en résulte une surface spécifique de $15 \text{ m}^2/\text{g}$. Les monolithes traités PPAM ne sont plus poreux dans le domaine sondé par la technique de physisorption de N_2 . Il est à noter que pour M-AM et M-PPAM la constante C_{BET} qui mesure la force d'interaction dans la première couche adsorbée [20] est très inférieure à celle du monolithe parent M, ce qui traduit une surface de nature différente.

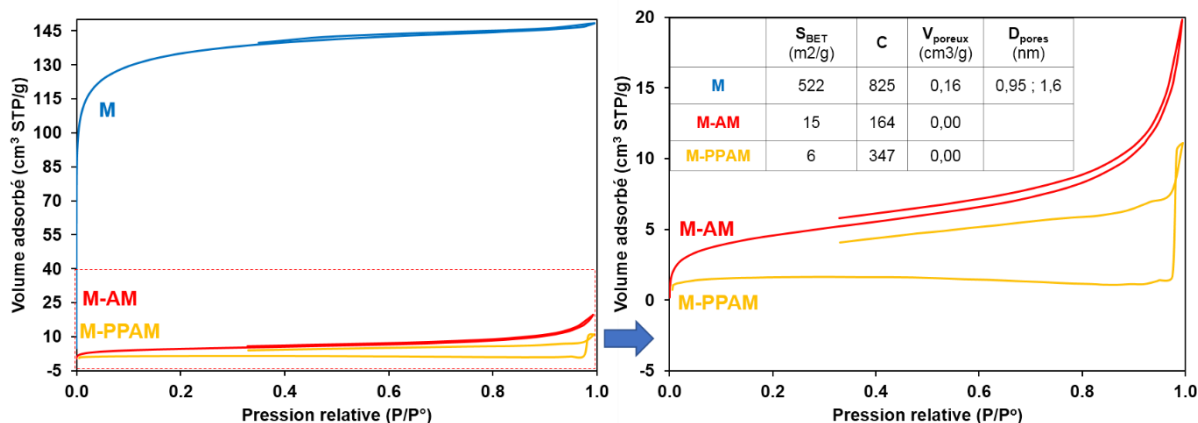


Figure IV-33. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des objets monolithes traités (M-AM et M-PPAM) et du monolithe de départ M

3.1.6. Accessibilité de la fonction anhydride de dépôts PPAM

Une expérience d'aminolyse a été réalisée afin de caractériser l'accessibilité de fonctions d'AM. A l'issue de dépôts frais PPAM (pour une durée 10 min), le réacteur a été remis sous vide à $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Ensuite, un traitement au sein du réacteur à la pression de vapeur saturante de l'allylamine (2 mbar à température ambiante) a été réalisé en 5 min et conduit à la formation d'allylamide. Puis, un traitement à 120 °C pendant 1 h dans une étuve à vide a été immédiatement effectué pour former les fonctions imide sur les monolithes traités. Les traitements sont illustrés sur la figure IV-34.

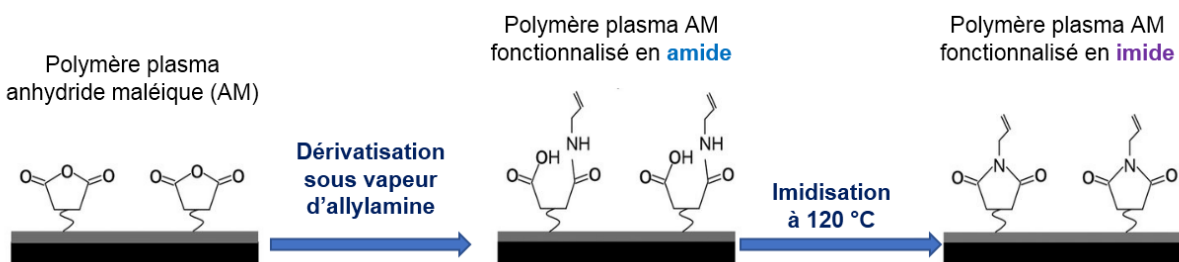


Figure IV-34. Fonctionnalisation de dépôts PPAM par l'aminolyse avec la présence de l'allylamine

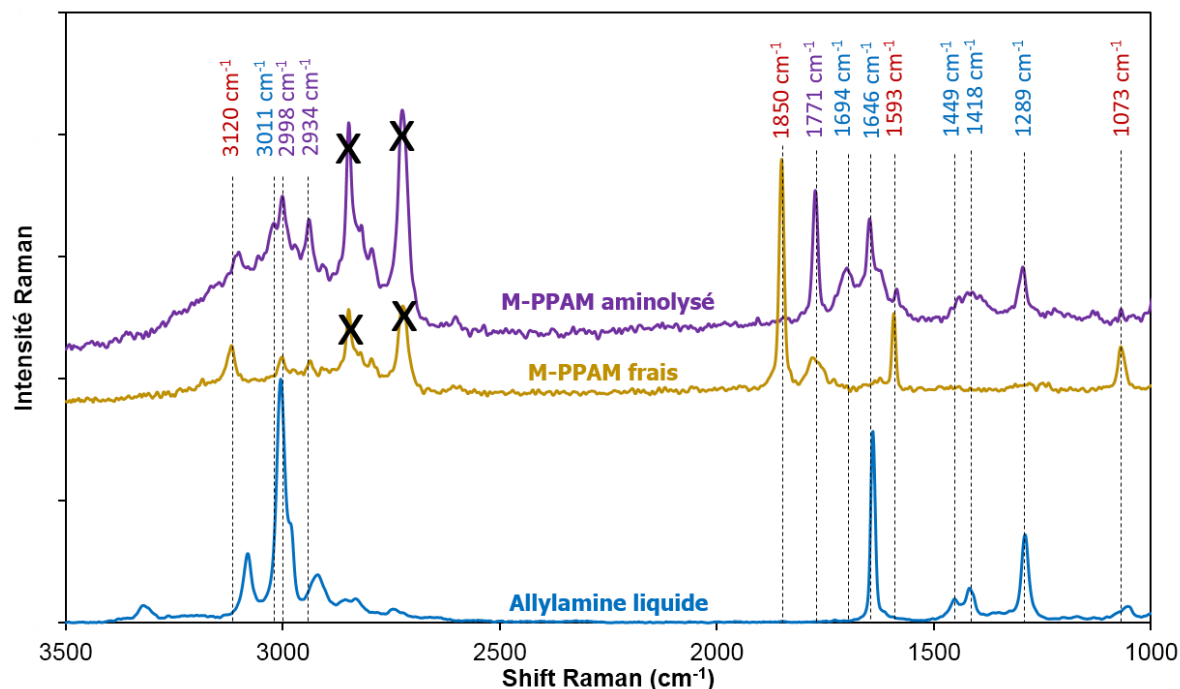


Figure IV-35. Spectres Raman-FT obtenus de l'allylamine sous forme liquide, du monolithe fraîchement traité (M-PPAM frais), du monolithe avec son dépôt PPAM frais fonctionnalisé par l'aminolyse (M-PPAM aminolysé)

L'aminolyse a été suivie par Raman. Les attributions des bandes de vibration Raman sont indiquées sur la Figure IV-35. La disparition des bandes de cycles AM (marquées en rouge : 3120, 1850, 1593, 1073 cm^{-1} attribuées, respectivement, aux vibrations $\nu =\text{C-H}$, $\nu \text{C=O}$, $\nu \text{C=C}$, $\nu \text{C-O-C}$) et simultanément l'apparition de bandes caractéristiques des fonctions d'imide (marquées en violet : 2998, 2934, 1771, 1694 cm^{-1} attribuées, respectivement, aux vibrations $\nu =\text{C-H}$ allyl, $\nu \text{C-H}$, $\nu \text{C=O}$ imide, $\nu \text{C=C}$ allyl) et d'allylamine (marquées en bleu : 3011, 1646, 1449–1418, 1289 cm^{-1} attribuées, respectivement, aux vibrations $\nu =\text{C-H}$ allyl, $\nu \text{C=C}$ allyl, $\nu -\text{C-H}$ allyl, $\nu \text{C-N}$)³ sont constatées. Cela montre que la transformation de cycle AM en imide a été quasiment totale. Une bonne accessibilité de la fonction d'anhydride maléique est donc vérifiée.

3.1.7. Mouillabilité

Des mesures de mouillabilité ont été réalisées par visualisation à l'aide d'une caméra CCD d'une goutte d'eau déposée sur la tranche des monolithes parent et après dépôt PPAM. A partir des films enregistrés le volume de la goutte en surface a été déterminé et suivi dans le temps (Fig. IV-36). Cette analyse s'est révélée très délicate pour une analyse précise de l'imbibition des

³ Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, Vol. 41, Issu. 1-2, 129-154, 1985

gouttes d'eau car une surface plane doit être assurée. Les résultats doivent être considérés d'un point de vue qualitatif.

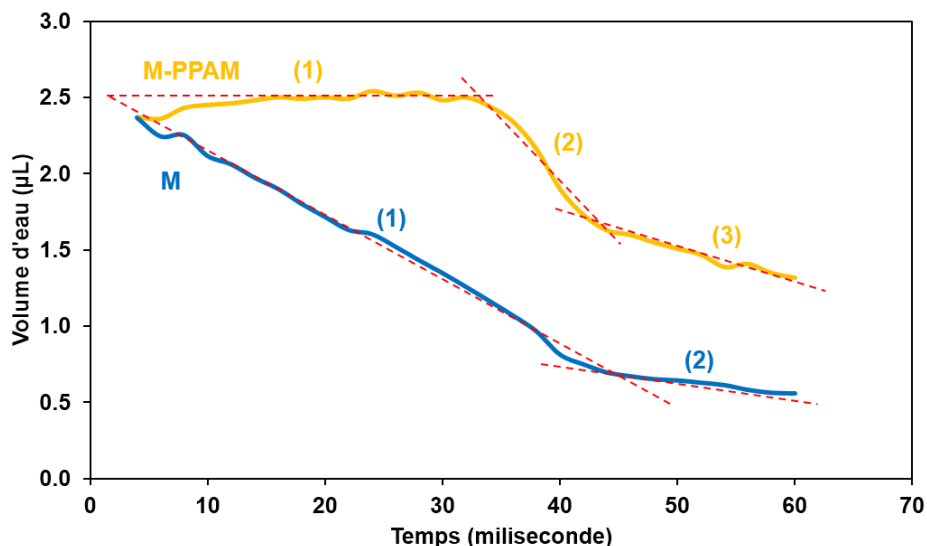


Figure IV-36. Evolution du volume de la goutte d'eau déposée sur M et M-PPAM en fonction du temps

Pour M, on peut définir 2 régimes linéaires (1 et 2). Le régime 1 traduit une pénétration de l'eau rapide et qui est immédiate. La pente du régime 2 est plus faible traduisant une pénétration de l'eau ralentie. Dans le cas de M-PPAM on peut définir 3 régimes linéaires. Le régime 1 dont la droite horizontale montre que la pénétration de l'eau est retardée, le régime 2 correspond à une pénétration rapide de l'eau qui ensuite se ralentit (régime 3). Cette étude de mouillabilité montre que la pénétration de l'eau est immédiate dans le cas de M due au caractère hydrophile des parois de silice du monolithe. Pour M-PPAM la pénétration se déclenche plus tardivement et en moindre proportion. Ceci peut se traduire par la présence d'un dépôt moins hydrophile à la surface du monolithe.

3.1.8. Analyse par spectroscopie EDX couplée à la MEB

Des analyses par EDX couplé au MEB ont également été réalisées dans l'épaisseur des disques de monolithe afin de localiser le dépôt réalisé pour M-AM et M-PPAM (voir § 5 du chapitre II). Les clichés MEB des zones analysées et les cartographies en élément C sont présentées sur la Figure IV-37.

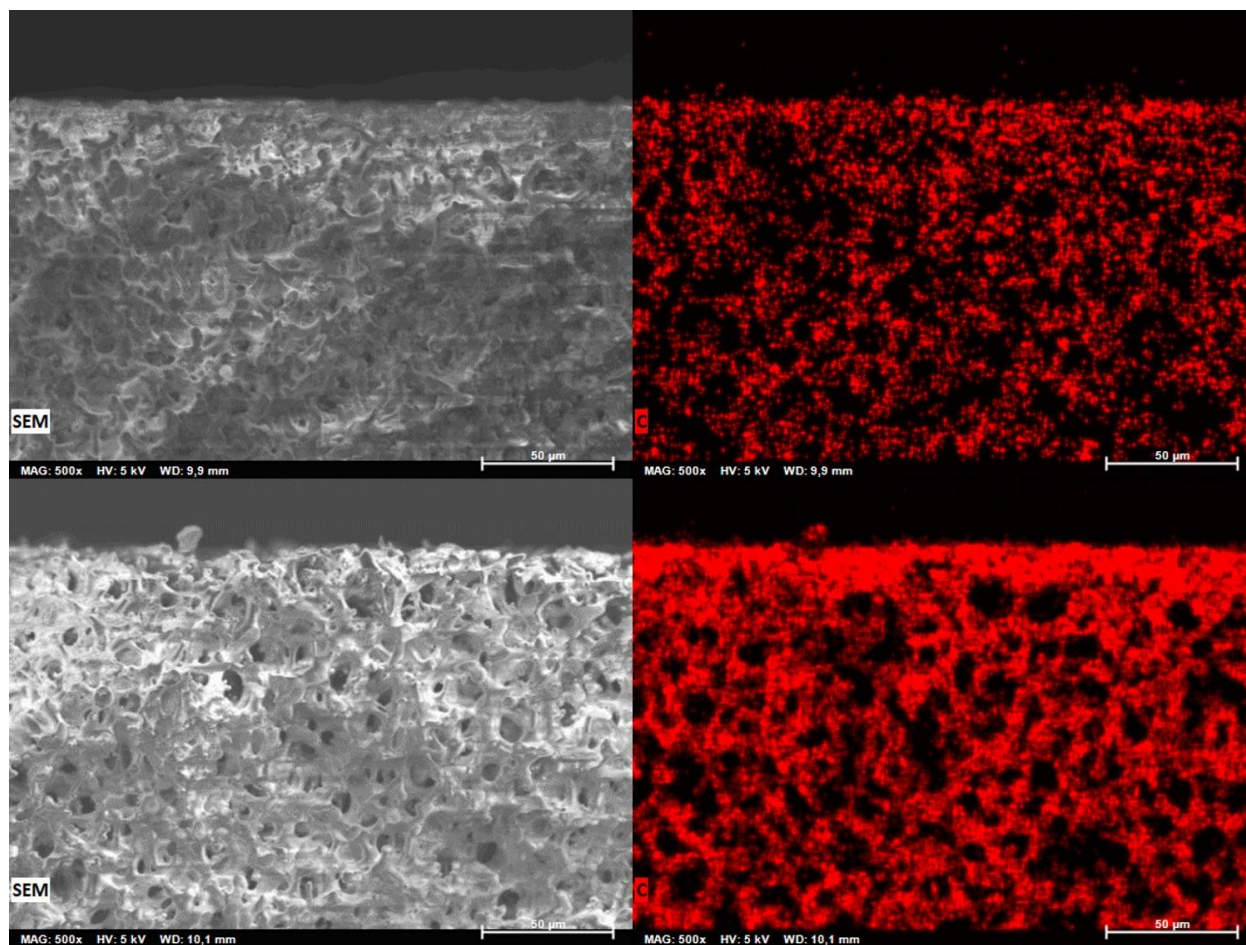


Figure IV-37. Clichés MEB (gauche) et cartographie de l'élément C (droite) dans la zone observée pour M et M-PPAM.

D'après la cartographie EDX de l'élément C la teneur en carbone semble plus importante pour M-PPAM et ce dans toute l'épaisseur du disque avec toutefois une concentration plus importante à la surface exposée au plasma. Pour les 2 monolithes une analyse en ligne de profil a été réalisée selon la hauteur du monolithe (Fig. IV-38).

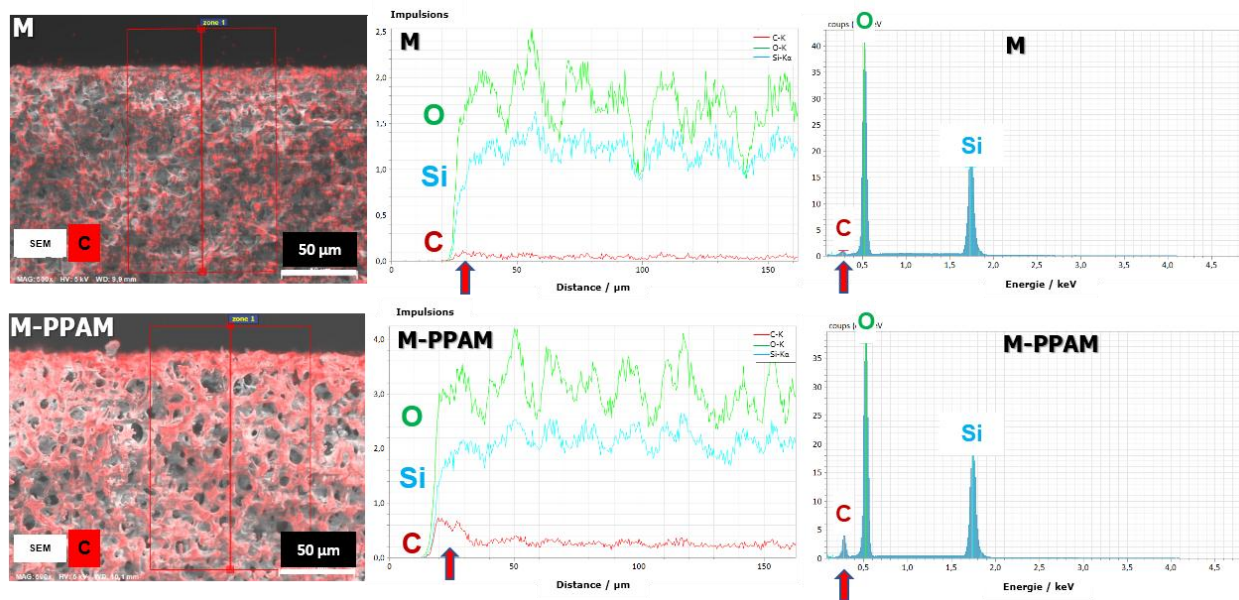


Figure IV-38. Analyses EDX en ligne de profil selon la hauteur des monolithes M et M-PPAM

Dans les 2 cas les spectres d'énergie (à droite) montrent la présence des éléments Si, O et C. Le pic du C est néanmoins beaucoup plus faible pour M que pour M-PPAM. L'analyse élémentaire en ligne de profil (centre) montre une composition similaire en Si et O pour M et M-PPAM. La teneur en C est très faible pour M et apparaît plus élevée pour M-PPAM. De plus, pour M-PPAM la quantité de C est plus élevée en surface sur une vingtaine de μm . Il est cependant surprenant de trouver du carbone dans le monolithe parent, ce qui peut s'expliquer par une calcination incomplète de l'agent porogène POE lors du traitement thermique à $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Les analyses EDX sont en accord avec l'XPS sur le dépôt d'une couche épaisse en surface du monolithe.

3.2. Cinétique de dépôt de polymérisation plasma PPAM sur monolithe de silice micro/macroporeux

3.2.1. Analyses thermogravimétriques

Les dépôts de PPAM ont été réalisés pour des durées de traitement plasma variables de 30 s à 10 min. Les courbes de pertes de masse obtenues par ATG sont présentées sur la Figure IV-39 avec les courbes de flux de chaleur (Fig. IV-39A) et leurs dérivées (Fig. IV-39B).

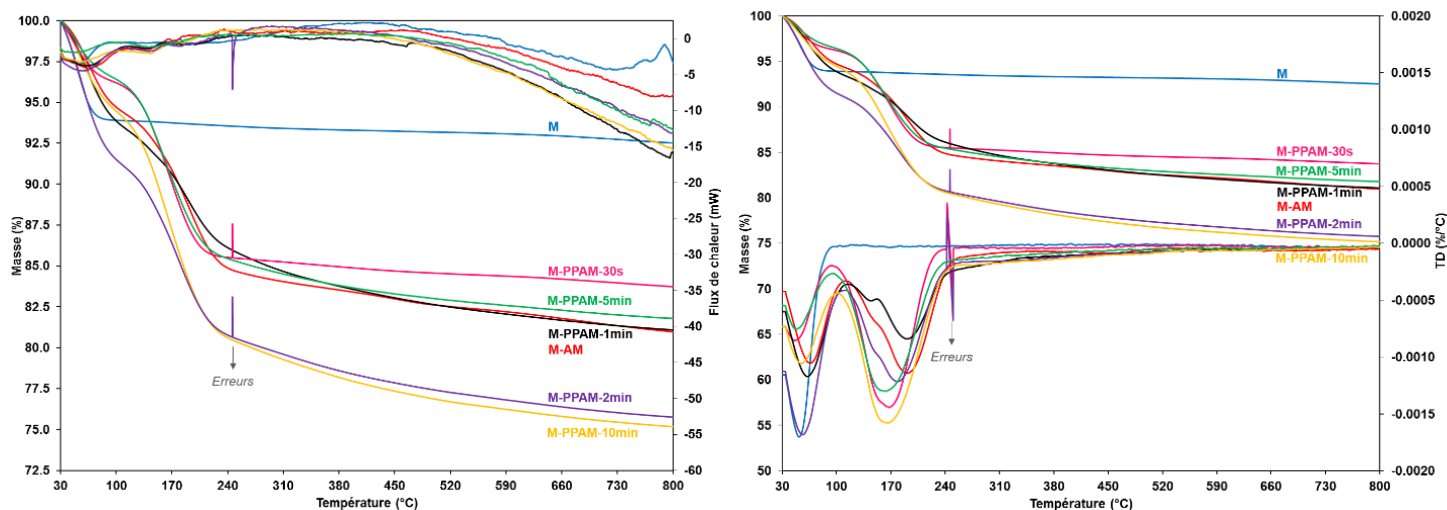


Figure IV-39. Courbes d'ATG des monolithes M-PPAM traités pour différentes durées, du monolithe M-AM et du monolithe de départ M avec les courbes de flux de chaleur (a) et leurs dérivées (b)

Les pertes de masse associées à la décomposition de la matière organique intégrant en moindre proportion la déhydroxylation ont été corrigées en prenant en compte que la matière sèche (soustraction de l'eau physisorbée) et sont reportées en fonction de la durée du traitement plasma sur le graphe de la Figure IV-40.

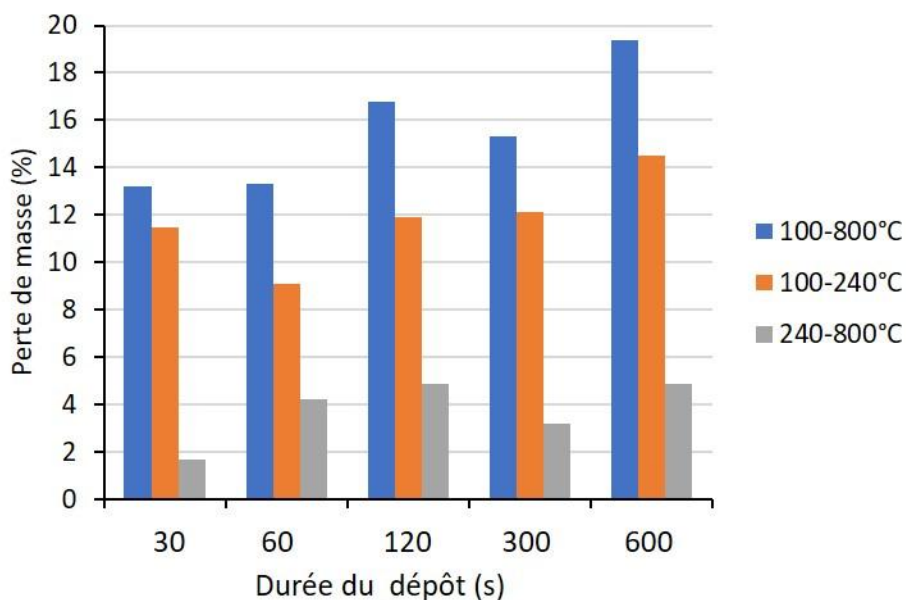


Figure IV-40. Variation des pertes de masse dans les gammes de température 100-800 °C, 100-240 °C et 240-800 °C en fonction de la durée de dépôt PPAM

En associant la perte de masse totale entre 100 et 800 °C à la quantité de matière organique on observe une augmentation quasi linéaire avec la durée de dépôt PPAM, cependant une grande proportion (68%) de matière organique est déjà déposée dès les premières 30 s. En regardant séparément les pertes de masse dans les gammes de températures 100-240 °C et 240-800 °C, les variations semblent plus aléatoires. Si on ne considère que la première perte de masse entre 100 et 240 °C qui n'intègre pas de déhydroxylation il apparaît qu'un dépôt de 30 s permet de déposer 80% de matière organique comparé au dépôt de 600 s.

3.2.2. Analyses par spectroscopies IRTF et Raman

Les spectres IRTF par ATR sur un cristal diamant enregistrés sur les dépôts frais sont présentés sur la Figure IV-41.

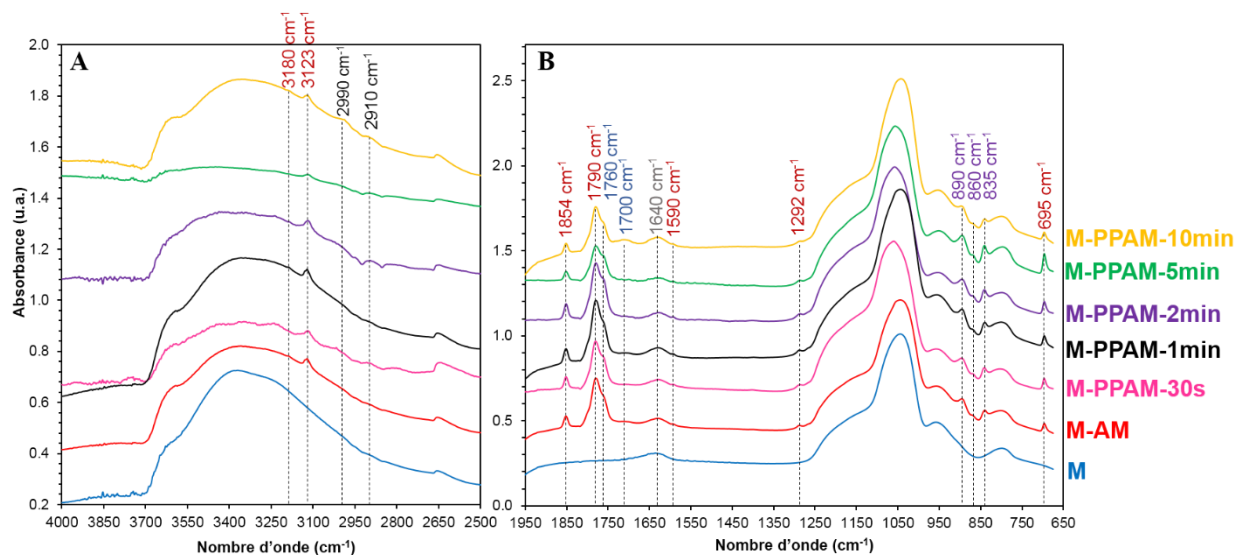


Figure IV-41. Spectres IRTF des monolithes M-PPAM après dépôt PPAM à durées variables dans la région 2400-4000 cm^{-1} (A) et la région 650-1950 cm^{-1} (B)

Quelle que soit la durée du traitement plasma, les spectres IRTF sont semblables et ont été commentés précédemment (§ 3.2.b).

3.2.3. Analyse de la texture par physisorption de N_2 et porosimétrie Hg

Les isothermes de physisorption de N_2 enregistrés sur les M-PPAM préparés à différentes durées de traitement plasma sont quasi, voire totalement, plats indiquant la perte de microporosité comme mentionné précédemment (Fig. IV-42). On peut noter une très faible microporosité résiduelle pour le dépôt de 30 s qui conduit à une surface spécifique de 7 m^2/g . Dans tous les cas,

la constante C_{BET} est inférieure à celle du monolithe parent, indiquant une surface de nature différente.

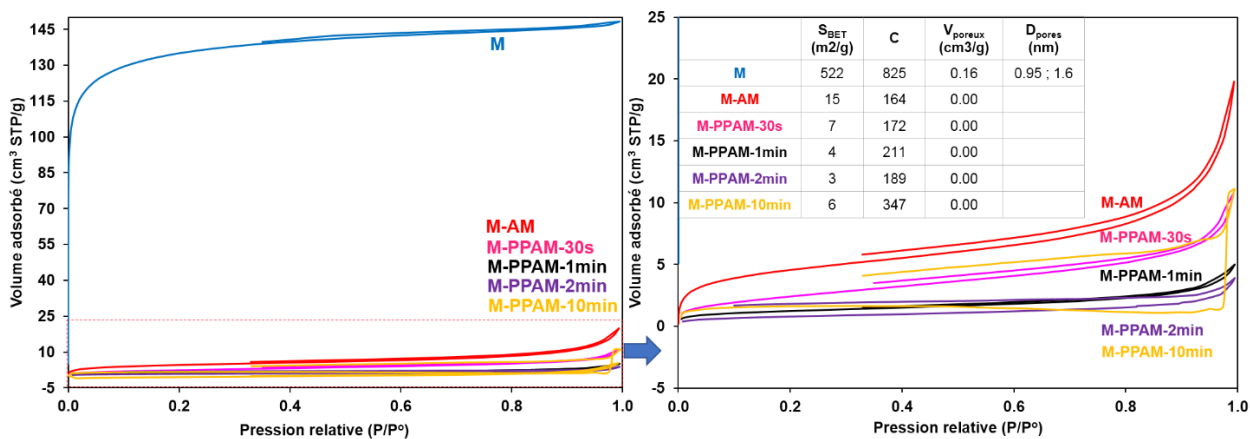


Figure IV-42. Isothermes de physisorption de N_2 des monolithes : parent (M), M-AM, M-PPAM pour des traitements plasma de différentes durées

Les courbes d'intrusion au Hg, ainsi que les distributions de taille de pores associées sont présentées sur la Figure IV-43.

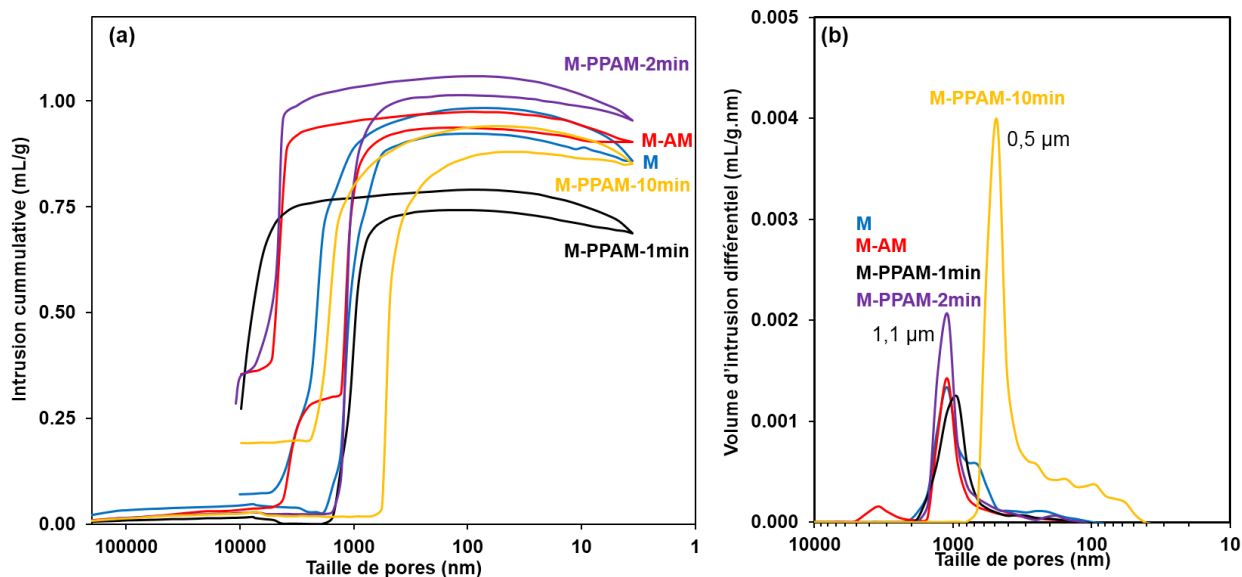


Figure IV-43. Courbes d'intrusion/extrusion de Hg (a) et distributions de taille de pores (b) des monolithes M-PPAM pour des traitements plasma de différentes durées, du monolithe M-AM et du monolithe parent (M)

Tous les monolithes M-PPAM sont macroporeux avec une taille moyenne de macropores de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$. Seul le monolithe M-PPAM ayant subi un traitement plasma de 10 min présente une taille moyenne de macropores ($0,5\ \mu\text{m}$) inférieure à celle du monolithe parent. Cependant, en

se basant sur les résultats obtenus par ATG, le peu de matière organique supplémentaire par rapport aux autres durées de traitement plasma ne permet pas d'attribuer cette diminution de taille de pores à la présence seule d'un dépôt PPAM à la surface des macropores.

3.3. Cinétique de vieillissement de la fonction d'anhydride maléique déposé sur monolithe de silice macroporeux

3.3.1. Analyses par spectroscopies IRTF et Raman

La fonction anhydride est très sensible à la présence d'eau, notamment celle présente dans l'atmosphère. Le vieillissement des monolithes M-AM et M-PPAM stockés à l'air libre dans le temps a été suivi par spectroscopies IRTF (Fig. IV-44) et Raman (Fig. IV-45). Cette étude a été réalisée pour des dépôts de PPAM de 10 min et l'adsorption d'AM.

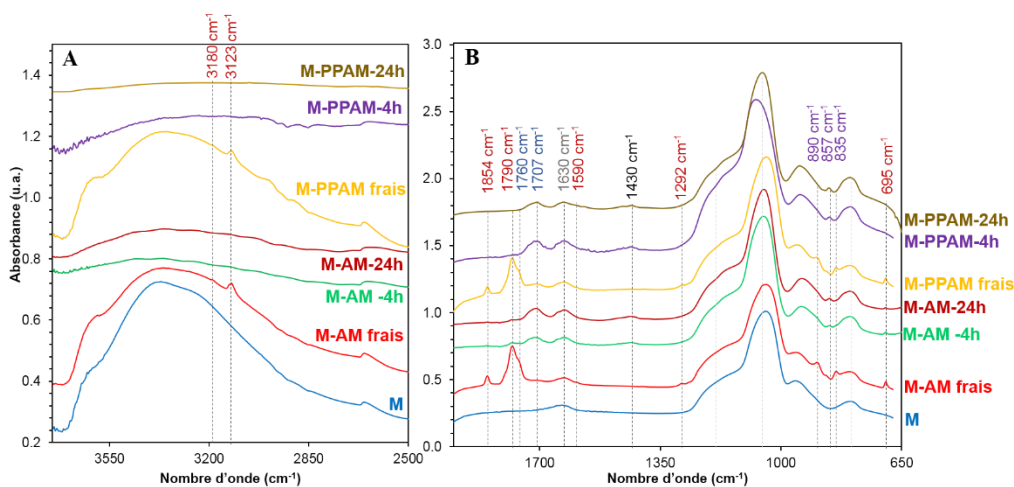


Figure IV-44. Spectres IRTF du monolithe parent M et des monolithes M-AM et M-PPAM (10 min) fraîchement traités et vieillis 4 et 24h

Comme mentionné précédemment les spectres IRTF des monolithes M-AM et M-PPAM (10 min) fraîchement traités présentent des bandes de vibration caractéristiques de l'anhydride maléique et de l'acide maléique. La présence d'acide maléique indique une hydrolyse de l'anhydride maléique. Après vieillissement de 4 ou 24 h, les bandes caractéristiques de l'anhydride maléique (en rouge) ne sont plus observées et seules les bandes de l'acide maléique (en bleu) sont présentes. L'anhydride maléique est donc totalement hydrolysé après 4h de vieillissement.

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisés pour des durées de vieillissement de 1 à 48 h (Fig. IV-44).

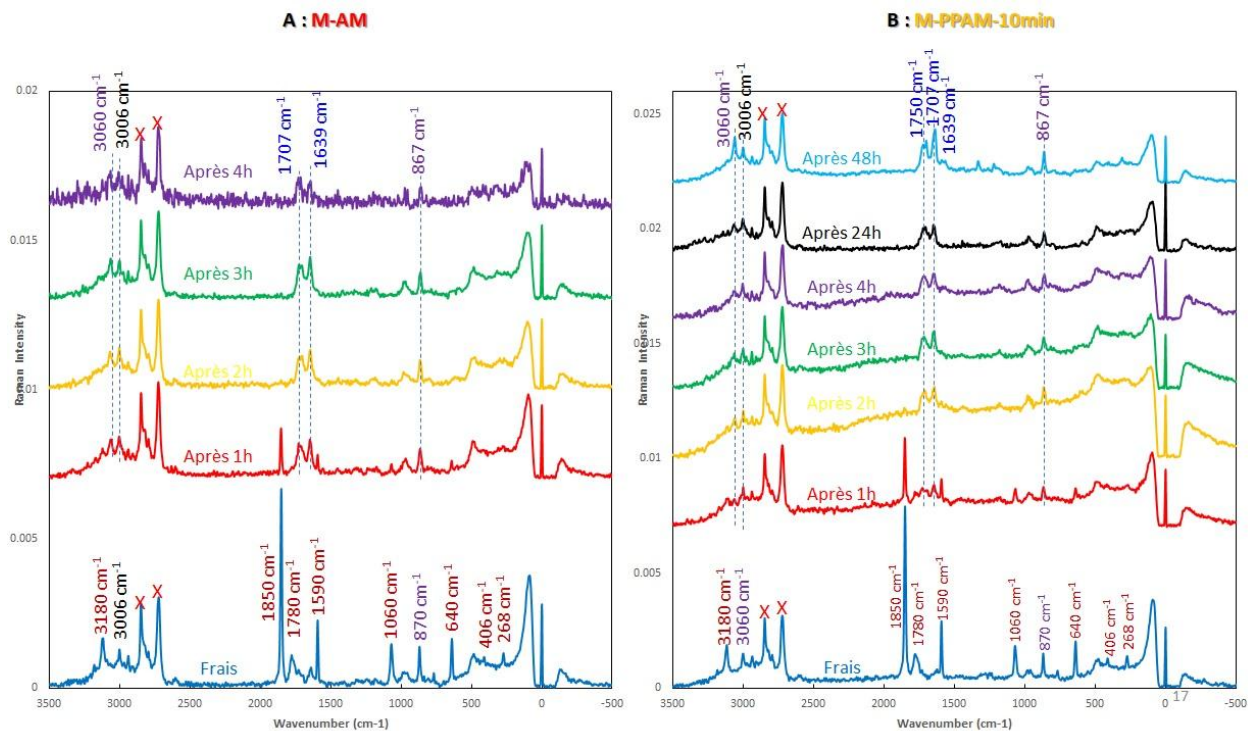


Figure IV-45. Spectres Raman des monolithes M-AM et M-PPAM (10 min) fraîchement traités et vieilliss de 1 à 48h

Après 1h de vieillissement, bien que moins intenses, des bandes de vibration caractéristiques de l'anhydride maléique sont toujours visibles à 3180, 1850, 1590, 1060 et 640, 406 et 268 cm^{-1} . Par contre, dès 2 h de vieillissement elles ne sont plus visibles et les bandes de vibration caractéristiques de l'acide maléique sont clairement observées : les fonctions anhydride sont totalement hydrolysées.

3.3.2. Analyse par XPS

L'analyse XPS a été réalisée sur le monolithe M-PPAM (10 min) fraîchement traité et vieilli 2 et 4 jours (Fig. IV-46).

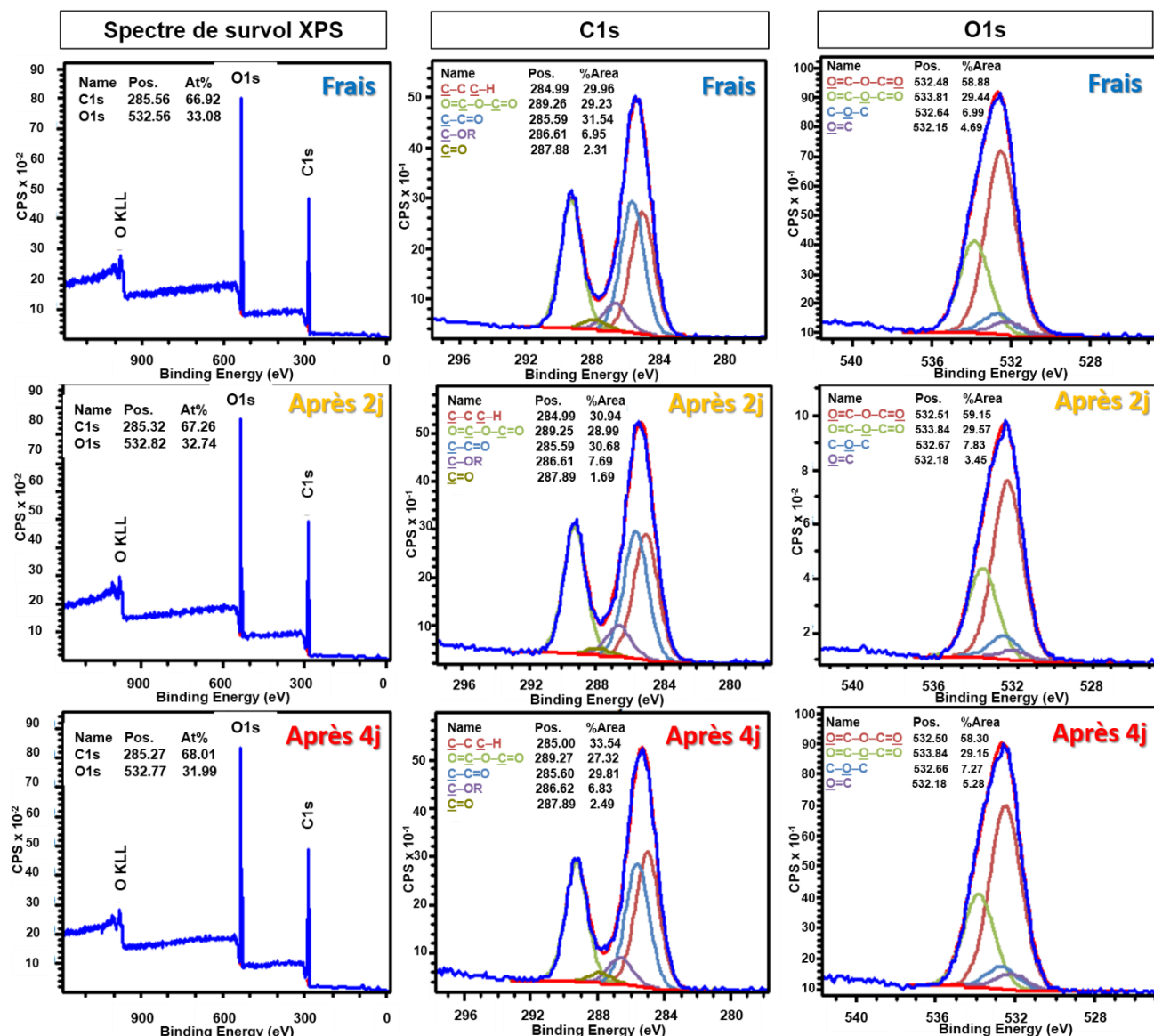


Figure IV-46. Spectres de survol XPS (colonne de gauche) et spectres à haute résolution pour les enveloppes des C1s (colonne du centre) et O1s (colonne de droite) des monolithes M-PPAM fraîchement traités et après vieillissement de 2 et 4 jours

Les spectres de survol XPS à la surface exposée au plasma et les spectres à haute résolution pour les enveloppes des C1s et O1s sont semblables quelle que soit la durée du vieillissement après le dépôt. Seuls du C et du O sont observés. Les proportions relatives des types de C et O détectés sont reportées dans la Figure IV-47.

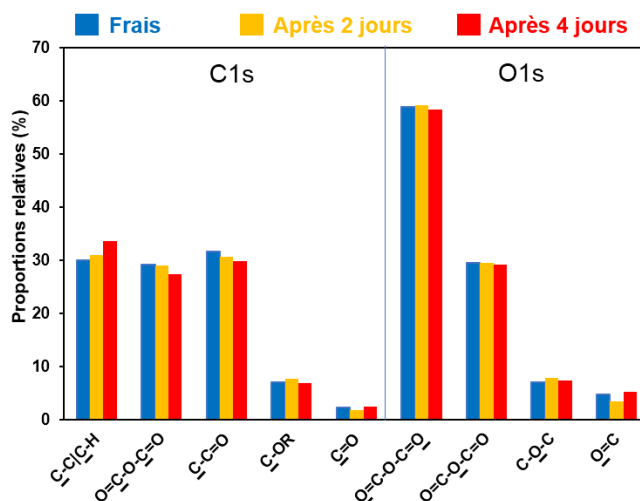


Figure IV-47. Proportions relatives des différents types de C et O déterminées à partir des spectres à haute résolution pour les enveloppes des C1s et O1s des monolithes M-PPAM fraîchement traités et après vieillissement de 2 et 4 jours

Les proportions relatives de C et O sont assez semblables. On note cependant une légère augmentation des C-C et C-H et parallèlement une légère diminution des O=C-O-C=O et C-C=O avec la durée du vieillissement. La présence des C et des O de type O=C-O-C=O après 2 et 4 jours de vieillissement est assez troublante car les analyses par spectroscopie IRTF et Raman ont clairement mis en évidence la disparition des fonctions anhydride. Comme la spectroscopie XPS ne sonde que l'extrême surface on peut supposer qu'elle ne voit que la surface exposée au plasma pour laquelle le dépôt est plus important et contiendrait des fonctions anhydride en plus grande proportion et non visible par spectroscopies IRTF et Raman qui sondent plus en profondeur.

3.4. Stabilité thermique sous vide des dépôts de PPAM et adsorption d'AM sur monolithes de silice poreux

Cette étude a été réalisée pour des dépôts PPAM de 10 min et d'adsorption d'AM. Elle répond à un questionnement sur les conditions optimales de dégazage sous vide, étape inhérente aux analyses de physisorption de N₂. Le point de fusion de l'anhydride maléique est à 53 °C et son point éclair se situe entre 102 et 110 °C (Fiche Toxicologique INRS n° 205). Des monolithes M-PPAM (10 min) et M-AM ont été placés sous vide (10⁻³ mbar) à 30 et 100 °C pour des durées variables de 24 à 96h.

3.4.1. Analyse par ATG

Après traitement à 30 ou 100 °C sous vide les matériaux ont été analysés par ATG. Les pertes de masse mesurées entre 100 et 800 °C correspondant majoritairement à la matière organique déposée (les pertes par déhydroxylation sont négligées) sont reportées sur le graphe de la Figure IV-48.

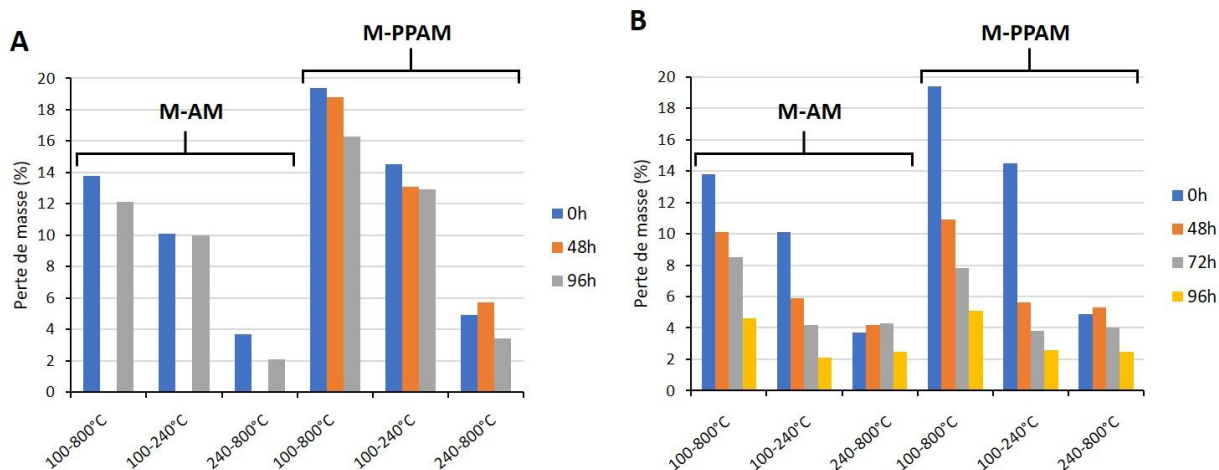


Figure IV-48. Variation des pertes de masse déterminées par ATG sur M-AM et M-PPAM en fonction du temps pour des traitements à 30 °C (A) et 100 °C (B) sous vide

Les pertes de masses qui correspondent aux masses de matière organique varient peu lorsque les monolithes sont placés à 30 °C sous vide pendant 96 h. Par contre le traitement à 100 °C sous vide entraîne une perte de masse totale (100-800 °C) très importante de 74% pour M-PPAM et de 67% pour M-AM. Le traitement à 100 °C entraîne une perte de matière organique du M-PPAM plus importante que celle observée pour M-AM. Cependant la différence est faible et une étude de répétabilité serait nécessaire pour confirmer une différence de stabilité entre les 2 dépôts. C'est principalement la perte de masse entre 100 et 240 °C qui est impactée. Celle entre 240 et 800 °C intègre la déhydroxylation, alors que celle entre 100 et 240 °C est majoritairement, voire totalement, due à la matière organique.

3.4.2. Analyse par spectroscopie Raman

Les monolithes M-PPAM après dégazage à 30 ou à 100 °C ont été analysés par spectroscopie Raman (Fig. IV-49).

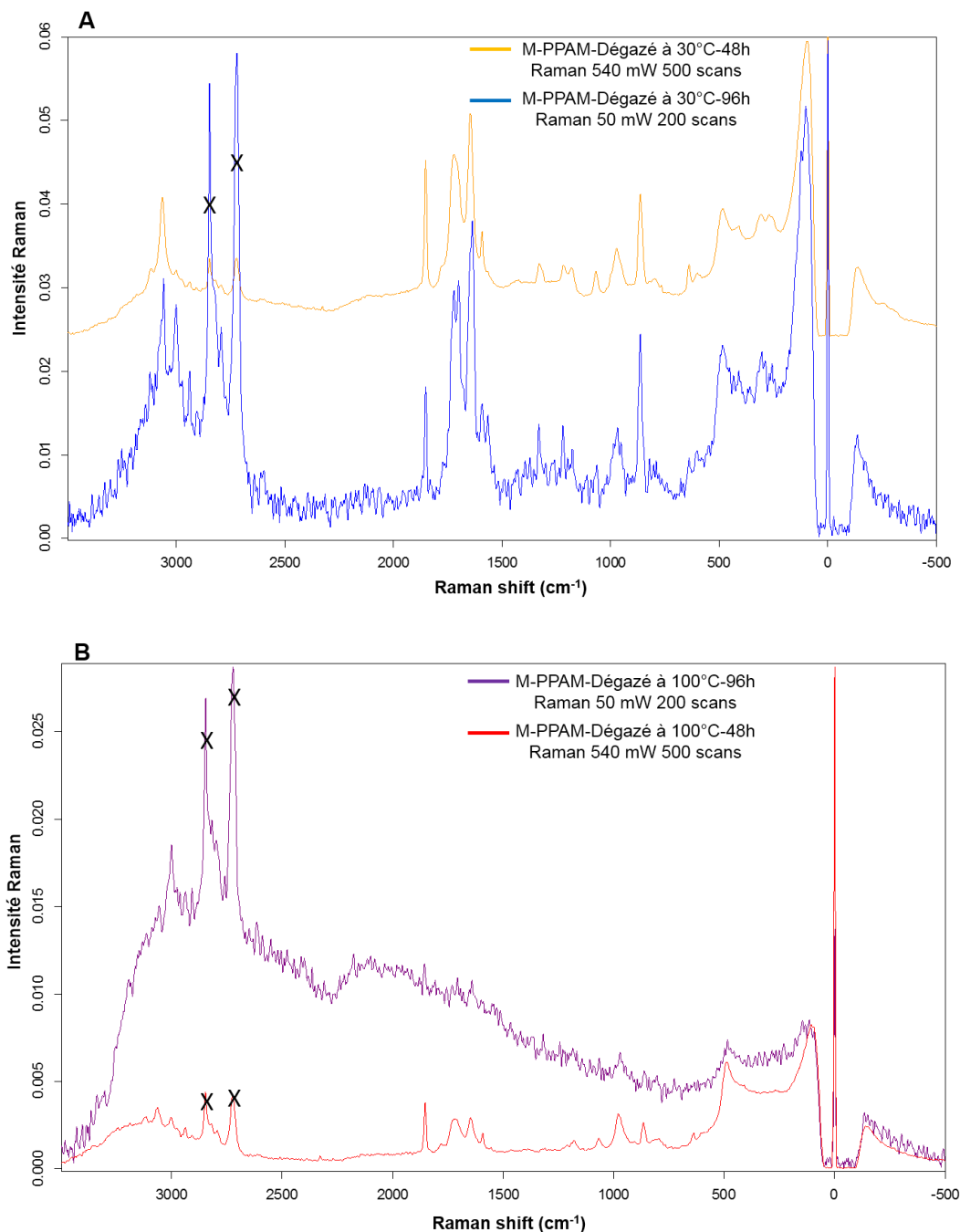


Figure IV-49. Spectres Raman des monolithes M-PPAM après dégazage à 30 °C (A) et à 100 °C (B) pendant 48 et 96 h

Après dégazage à 30 °C et à 100 °C, les bandes caractéristiques des fonctions anhydride maléique (3180, 1850, 1780, 1590, 1060 cm⁻¹) et de l'acide maléique (3060, 1755, 1700 cm⁻¹) sont présentes sur les spectres Raman. Quelle que soit la durée du dégazage, 48 ou 96h, les spectres

sont assez similaires (la différence de résolution entre les 2 spectres Raman pour une température de dégazage donnée est due au temps d'acquisition et à la puissance du laser qui sont respectivement de 200 s et 540 mW pour les monolithes M-PPAM dégazés à 96 h, et de 500 s et 50 mW pour les monolithes M-PPAM dégazés à 48h).

Après dégazage à 30 ou 100 °C, les monolithes ont été vieillis à l'air pendant 48 h. Les spectres Raman des monolithes M-PPAM vieillis à l'air 48 h sans ou avec dégazage à 100 °C pendant 96 h sont présentés sur la Figure IV-50. La bande à 1850 cm⁻¹ caractéristique de la fonction anhydride maléique présente après dégazage à 30 °C disparaît après vieillissement à l'air libre 48 h, alors que celles à 1780 et 1590 cm⁻¹ sont toujours visibles indiquant une hydrolyse partielle de la fonction anhydride maléique (Fig. IV-50A). L'hydrolyse semble totale lorsque le monolithe n'est pas dégazé et laissé 48 h à l'air libre. Après dégazage à 100 °C la bande à 1850 cm⁻¹ est toujours présente malgré le vieillissement 48 h à l'air (Fig. IV-50B). Il semblerait que l'anhydride maléique se reforme dans les conditions de dégazage : en effet, une température minimum de 100 °C est nécessaire pour observer la formation d'anhydride à partir de poly(acide maléique) [14]. Pour les monolithes dégazés pendant 48h (Fig. IV-49), en comparant les intensités de la bande à 1850 cm⁻¹ caractéristique de l'anhydride maléique avec celles à 1750 et 1700 cm⁻¹ caractéristiques de l'acide maléique, il semblerait que la proportion de fonctions anhydride maléique par rapport à l'acide maléique est plus importante après dégazage à 100 °C. Ceci est en accord avec l'hypothèse de formation d'anhydride maléique lors du dégazage à 100 °C.

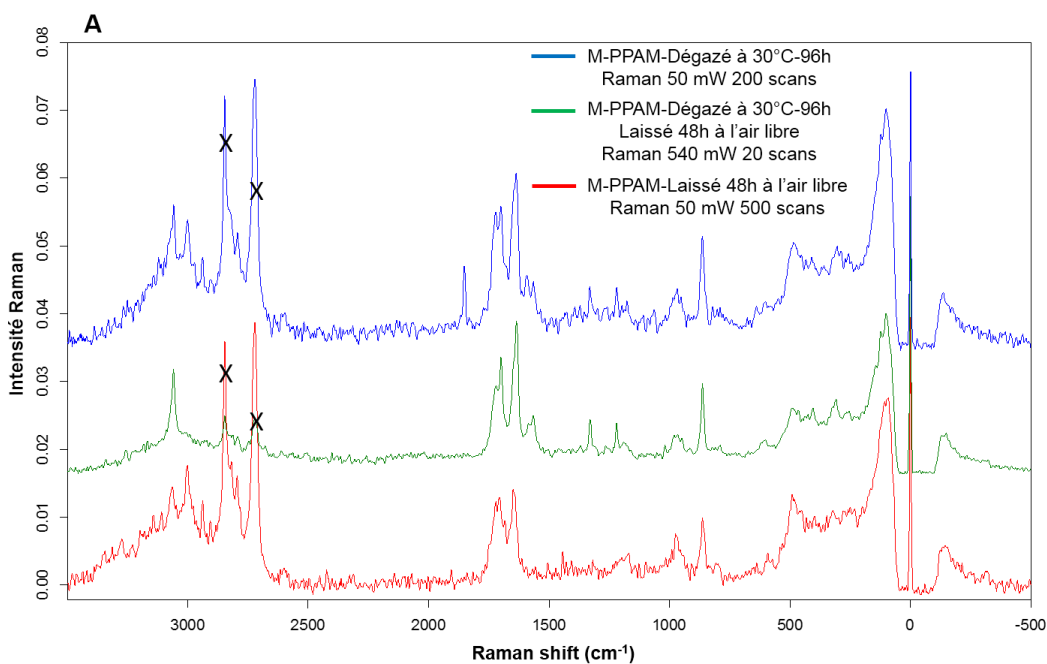


Figure IV-50. Spectres Raman des monolithes M-PPAM ayant été dégazés ou non à 30 °C (A) et à 100 °C (B) pendant 96h, suivi ou non d'un vieillissement de 48h à l'air libre

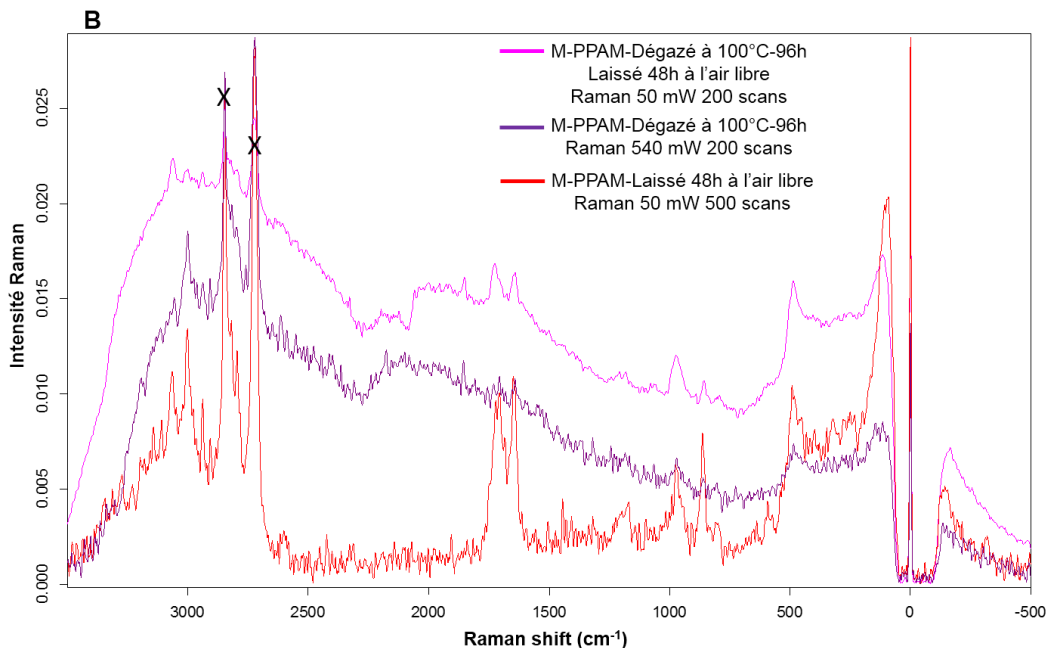


Figure IV-50. Spectres Raman des monolithes M-PPAM ayant été dégazés ou non à 30 °C (A) et à 100 °C (B) pendant 96 h, suivi ou non d'un vieillissement de 48 h à l'air libre

3.4.3. Analyse par XPS

L'analyse XPS a été réalisée sur les monolithes M-PPAM dégazés à 30 et 100 °C pendant 48h (Fig. IV-51).

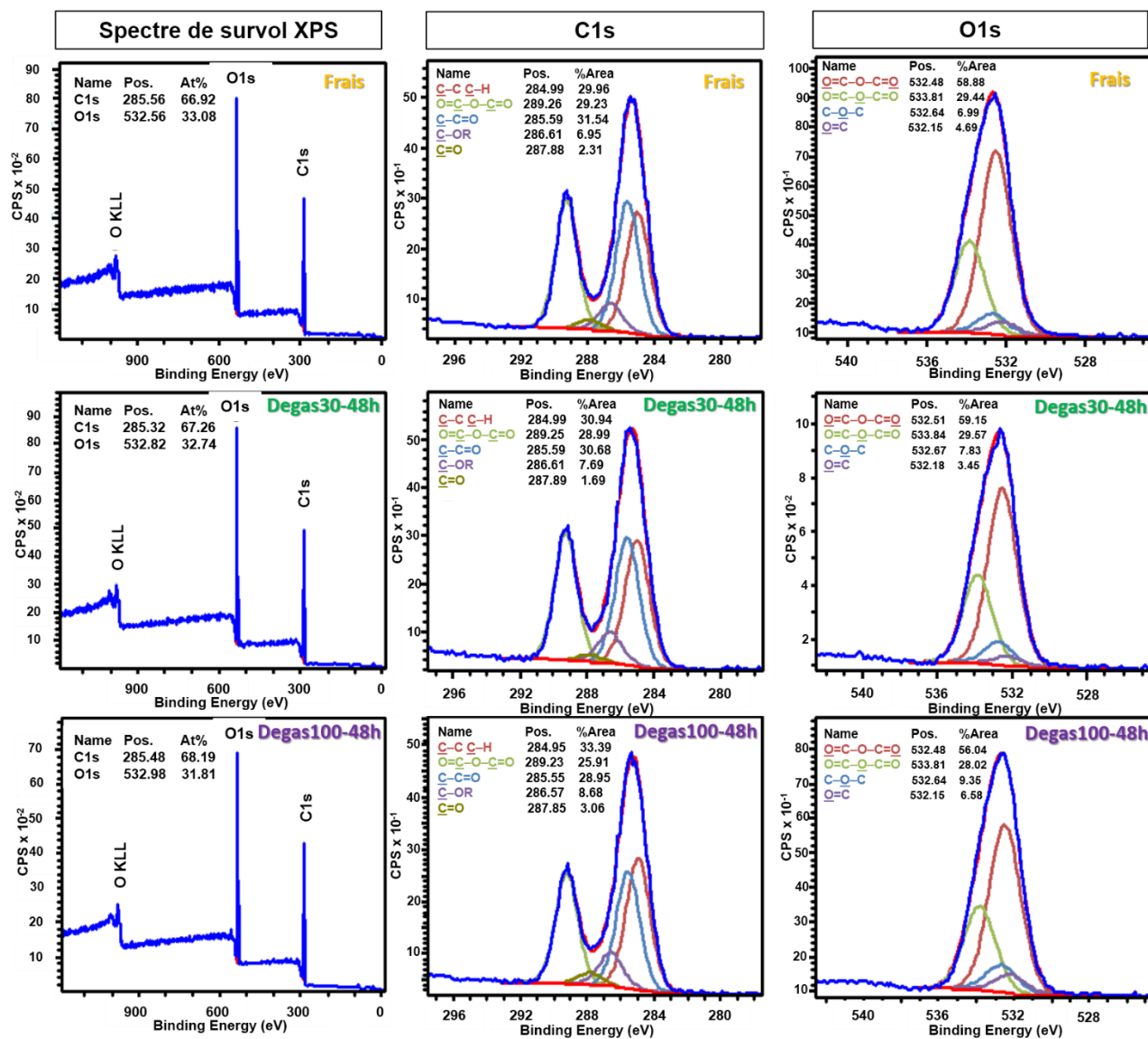


Figure IV-51. Spectres de survol XPS (colonne de gauche) et spectres à haute résolution pour les enveloppes des C1s (colonne du centre) et O1s (colonne de droite) des monolithes M-PPAM dégazés ou non à 30 et 100 °C pendant 48 h

Les spectres de survol XPS et les spectres à haute résolution pour les enveloppes des C1s et O1s sont semblables pour les monolithes M-PPAM frais et dégazés ou non à 30 et 100 °C pendant 48 h. Seuls du C et du O sont observés. Les proportions relatives des types de C et O détectés sont reportées dans les histogrammes de la Figure IV-52.

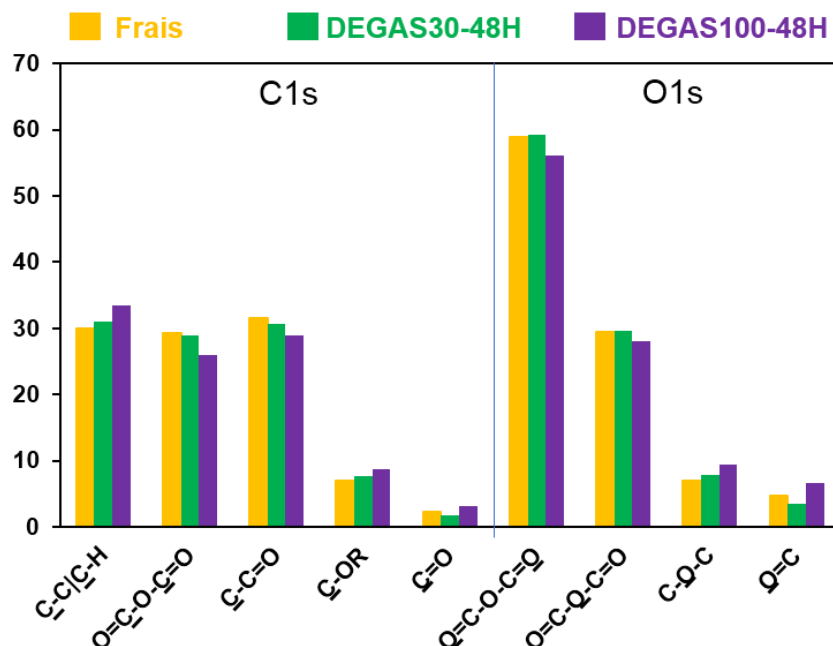


Figure IV-52. Proportions relatives des différents types de C et O déterminées à partir des spectres à haute résolution pour les enveloppes des C1s et O1s des monolithes M-PPAM dégazés ou non à 30 °C et 100 °C pendant 48 h

Les proportions relatives de C et O sont du même ordre de grandeur. On note cependant une légère augmentation des C-C, C-H, C=O et C-OR et parallèlement une légère diminution des O=C-O-C=O et C-C=O après dégazage à 100 °C pendant 48 h. Cependant cette tendance ne semble pas être en accord avec les résultats de Raman qui indiquent une formation d'anhydride maléique pendant le dégazage à 100 °C.

Une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée sur les monolithes analysés par XPS. Les dépôts PPAM avant et après analyse XPS en condition extrême se sont comparés (Fig. IV-53).

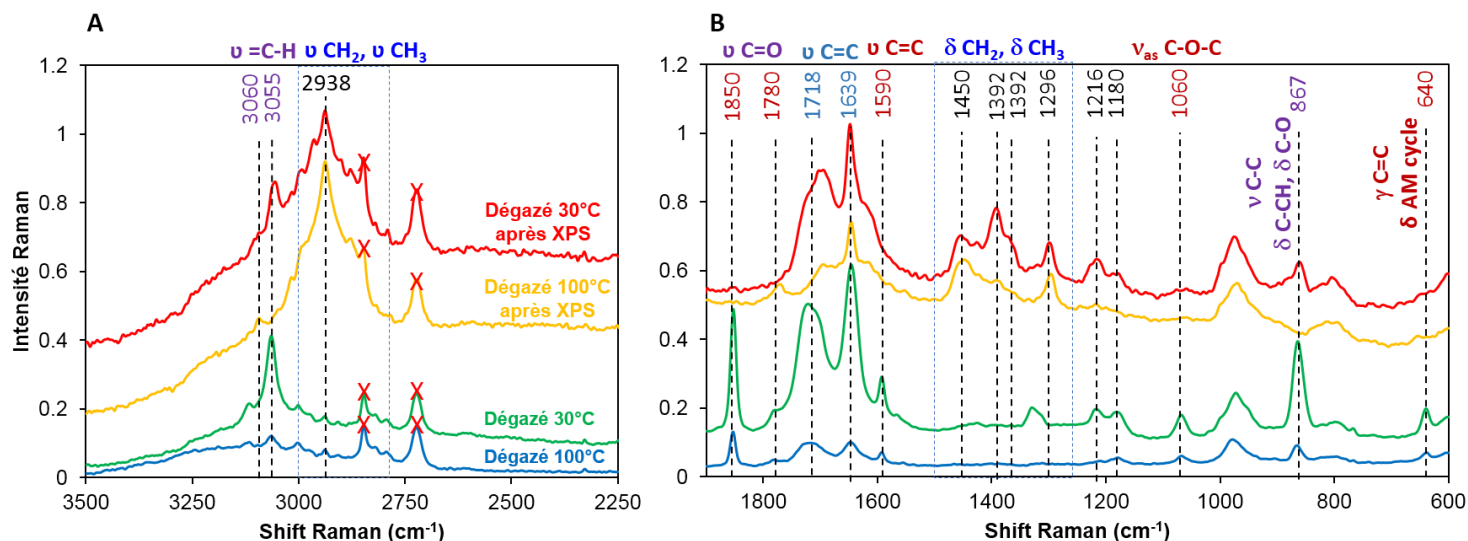


Figure IV-53. Spectres Raman des monolithes M-PPAM dégazés à 30 °C et 100 °C sous vide avant et après analyse par XPS : régions 2000-3500 cm^{-1} (A) et 600-1900 cm^{-1} (B) (les croix rouges indiquent des bandes parasites)

Par comparaison avec les spectres des monolithes M-PPAM dégazés à 30 °C et 100 °C sous vide **avant** analysés par XPS, ceux des monolithes M-PPAM dégazés sous vide (30 °C et 100 °C) **après** analysés par XPS présentent de nouvelles bandes apparues clairement dans les régions 2800-3000 et 1300-1500 cm^{-1} qui pourraient correspondre à des $\nu(\text{CH}_2)$ (étirement) et $\delta(\text{CH}_2)$ (déformation) [18,21]. La bande caractéristique des $=\text{C-H}$ à 3055 cm^{-1} (3060 cm^{-1} pour M-PPAM dégazé à 100°C) est également présente. Les bandes attribuées aux C=C et C=O dans la région 1550-1700 cm^{-1} sont également différentes après analyse XPS selon la température de dégazage à 30 ou 100 °C. Néanmoins les bandes attribuées aux fonctions carboxyliques à 1718 et 1639 cm^{-1} sont toujours présentes. La bande à 1780 cm^{-1} caractéristique de la fonction anhydride est également observée mais légèrement décalée pour le monolithe ayant subi un dégazage à 100 °C. Les spectres sont assez ressemblants à ceux obtenus sur des résines de pin [18,21,22]. Il semble donc que le dépôt initial PPAM soit constitué de molécules et/ou petits oligomères et de polymères contenant des fonctions anhydride et acide carboxylique qui sont en plus ou moins forte interaction avec le support. Lors des analyses XPS réalisées sous vide extrême les espèces déposées en plus faible interaction avec la matrice silice sont désorbées.

3.4.4. Analyse texturale par physisorption de N₂

A l'issus des traitements à 30 et 100 °C, les monolithes M-AM et M-PPAM ont été analysés par physisorption de N₂ (Fig. IV-54). Après traitement à 30 °C sous vide, les 2 monolithes M-AM et M-PPAM présentent des isothermes plats quelle que soit la durée du traitement. Par contre les isothermes de physisorption de N₂ des 2 monolithes M-AM et M-PPAM après traitement à 100 °C sous vide pendant 96 h sont de type Ib et superposables et présentent une surface spécifique S_{BET} de 395 cm²/g ce qui correspond à 75% de la S_{BET} du monolithe parent : les différences de S_{BET} sont donc bien dues à la présence de matière organique dans les micropores. Un problème est intervenu lors de l'acquisition de l'isotherme des deux monolithes M-AM et M-PPAM après traitement à 100 °C sous vide pendant 48 h. Malgré le peu de données enregistrées, il semblerait que les isothermes soient de type b aux basses pressions relatives et une S_{BET} de l'ordre de 350 m²/g correspondant à 70% de la S_{BET} du monolithe parent a pu être calculée. Leur surface spécifique. Comme l'ont montré les analyses ATG, le traitement à 100 °C sous vide a entraîné une dégradation ou désorption de la matière organique déposée qui occupait une partie de la microporosité. On peut noter, que la constante C_{BET} augmente avec la libération de la microporosité.

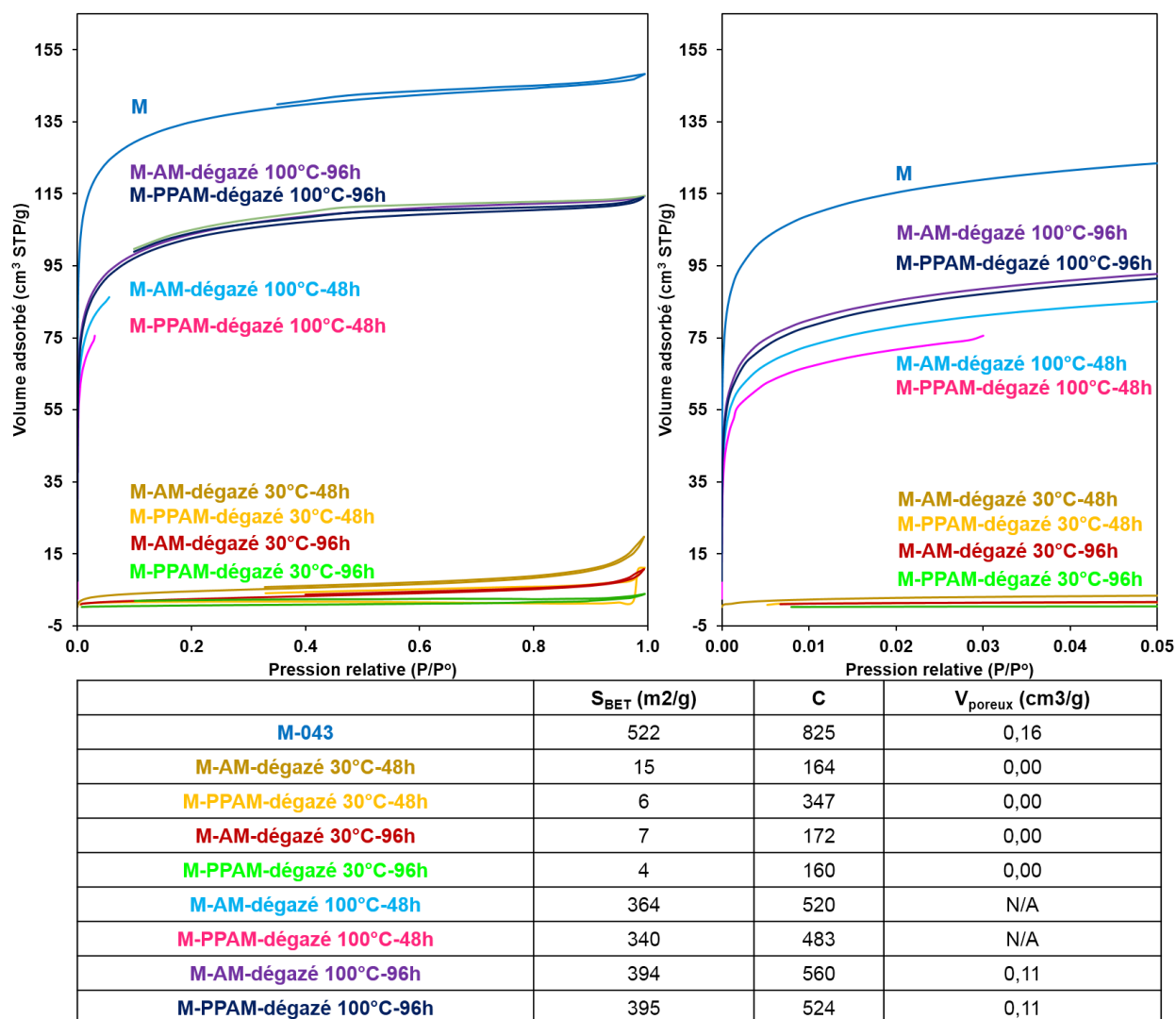


Figure IV-54. Isothermes de physisorption de N_2 du monolithe parent M et des monolithes M-AM et M-PPAM après dégazage à 30 °C pendant 48 et 96 h et dégazage à 100 °C pendant 96 h

3.5. Dépôt de PPAM et Adsorption AM sur monolithe de silice méso/macroporeux

Les différentes études présentées dans les paragraphes précédents portaient sur les monolithes micro-macroporeux (M). Un traitement basique avant le séchage a permis de générer de la mésoporosité au détriment de la microporosité (voir § 2.3.1). Afin, d'étudier l'influence de la porosité présente dans les parois des monolithes de silice macroporeux nous avons réalisé un dépôt de PPAM de 10 min et une adsorption d'AM sur les monolithes traités en milieu basique (MT). Les monolithes traités sont notés, respectivement, MT-PPAM et MT-AM.

3.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

A partir des courbes ATG nous avons déterminé les pertes de masse totales entre 100 et 800 °C qui correspondent majoritairement à la matière organique déposée lors des dépôts plasma ou d'adsorption d'AM (Fig. IV-55).

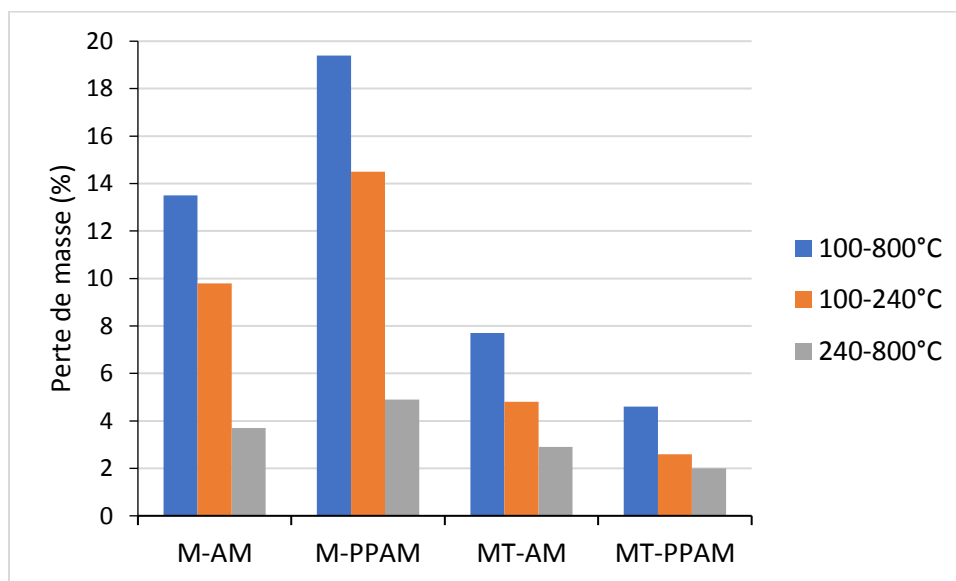


Figure IV-55. Pertes de masse déterminées par ATG sur M-AM, M-PPAM, MT-AM et MT-PPAM : totales de 100 à 800 °C (bleu), de 100 à 240 °C (orange) et de 240 à 800 °C (gris)

Que ce soit pour le dépôt PPAM ou l'adsorption d'AM la quantité de matière organique est beaucoup plus importante dans les monolithes micro/macroporeux que dans les monolithes méso/macroporeux. A l'inverse des monolithes micro/macroporeux, la quantité de matière organique déposée lors de l'adsorption d'AM est plus importante que celle déposée par plasma pour les monolithes méso/macroporeux. La deuxième perte de masse entre 240 et 800 °C est relativement faible (2,9 % pour MT-AM et 2% pour MT-PPAM) et pourrait être associée dans sa quasi-totalité à la déhydroxylation (1,8% pour MT).

3.5.2. Analyses par spectroscopie Raman

Les monolithes MT après dépôt PPAM et AM ont été analysés par Raman et comparés aux monolithes micro-/macroporeux M après dépôt PPAM et d'adsorption AM (Fig. IV-56).

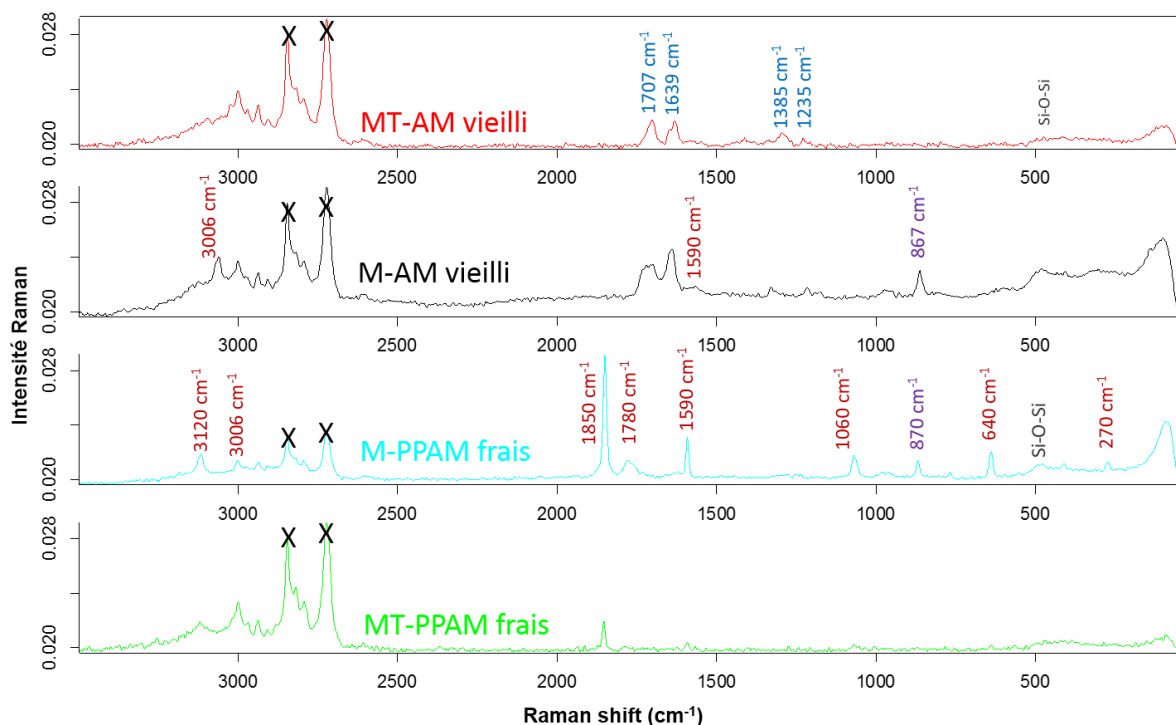


Figure IV-56. Spectres Raman des monolithes méso/macroporeux MT et micro/mésoporeux traités AM et PPAM

Il est à noter que pour les monolithes MT-AM et M-AM les analyses ont été réalisées sur des dépôts vieillis alors que pour les monolithes MT-PPAM et M-PPAM les dépôts étaient frais. Les principales bandes de vibration observées sur les spectres Raman des monolithes MT-AM et MT-PPAM sont à 1707, 1639, 1385 et 1235 cm^{-1} (en bleu), lesquelles sont caractéristiques de l'acide maléique. En effet, les monolithes ayant été vieillis à l'air libre, les fonctions anhydride se sont hydrolysées pour former des fonctions acide carboxylique. Cependant pour M-AM on observe également une bande à 3120 cm^{-1} , une bande très peu intense vers 1590 cm^{-1} qui indiqueraient la présence résiduelle d'anhydride maléique. Concernant les monolithes MT-PPAM et M-PPAM, les spectres Raman sont similaires et présentent les bandes caractéristiques de l'anhydride maléique à 3120, 1850, 1780, 1590, 1060, 640 et 270 cm^{-1} (en rouge). Les propriétés texturales du monolithe de silice ne semblent donc pas influencer la nature du dépôt PPAM et AM.

3.5.3. Analyses par XPS

Les monolithes MT-AM et MT-PPAM ont été analysés par XPS juste après les dépôts (Fig. IV-57a,b). Tout comme le spectre de survol du monolithe M-AM, celui du monolithe MT-AM indique la présence de Si et de C. Comme attendu la quantité de C est inférieure : 3% contre 7%. Ceci est en accord avec les résultats d'analyse ATG et explique la plus faible résolution du spectre de l'enveloppe C1s de MT-AM comparée à celle de M-AM. Il est à noter que la présence de F

dans les 2 cas est due à une pollution des échantillons. La décomposition des spectres de l'enveloppe C1s montre la présence des mêmes types de C mais avec des proportions différentes (Fig. IV-58). On note en particulier pour MT-AM une proportion plus faible de C-C, C-H mais plus élevée de C-OR que pour M-AM. Les spectres haute résolution de l'enveloppe O1s montre une composante majoritaire en O inorganique (Si-O). Concernant le monolithe MT-PPAM, on détecte du Si sur le spectre de survol. La quantité déposée en surface du monolithe MT-PPAM, inférieure à celle de M-PPAM, est de faible épaisseur permettant la détection du Si de la charpente du monolithe. Le monolithe MT-PPAM présente des spectres haute résolution des enveloppes C1s et O1s similaires à ceux du monolithe M-PPAM. Les espèces C et O détectées sont identiques et en proportion relative équivalente. En comparant les proportions relatives des espèces carbonées détectées on remarque que les dépôts AM sont plus riches en espèces C-C, C-H et C-OR.

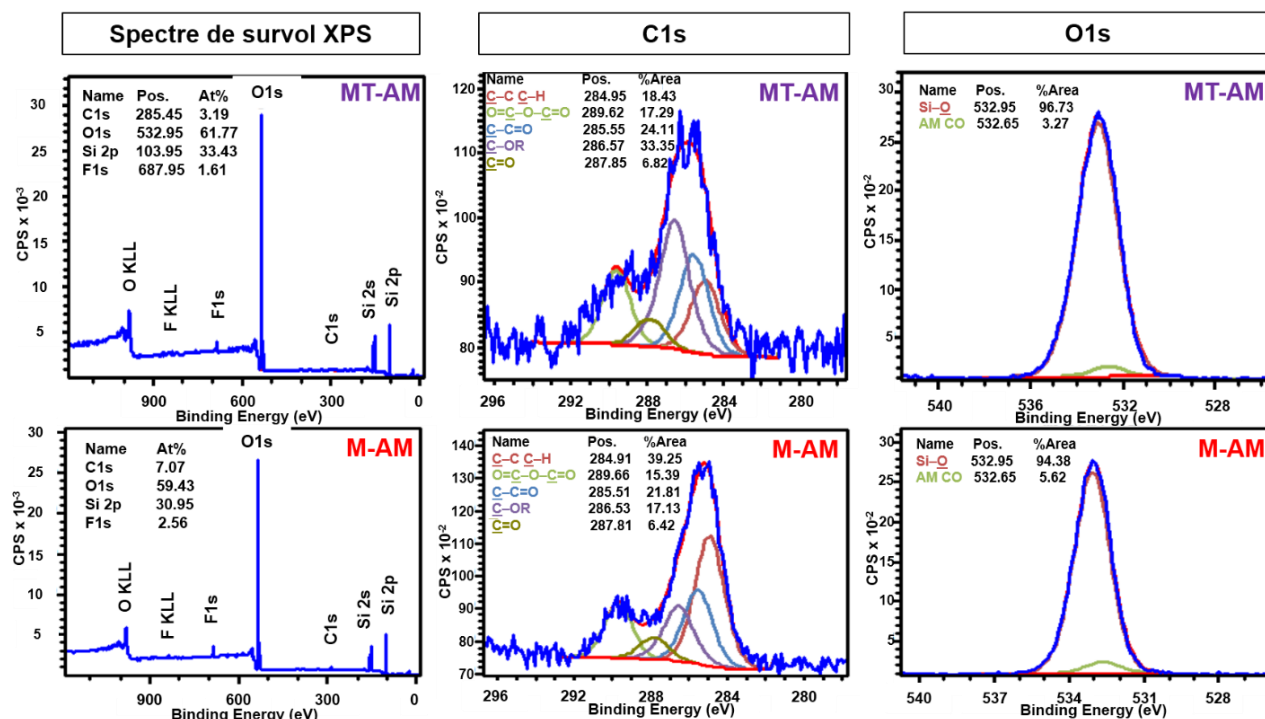


Figure IV-57a. Spectres de survol XPS (colonne de gauche) et spectres à haute résolution pour les enveloppes des C1s (colonne du centre) et O1s (colonne de droite) des monolithes MT-AM, M-AM (du haut en bas respectivement)

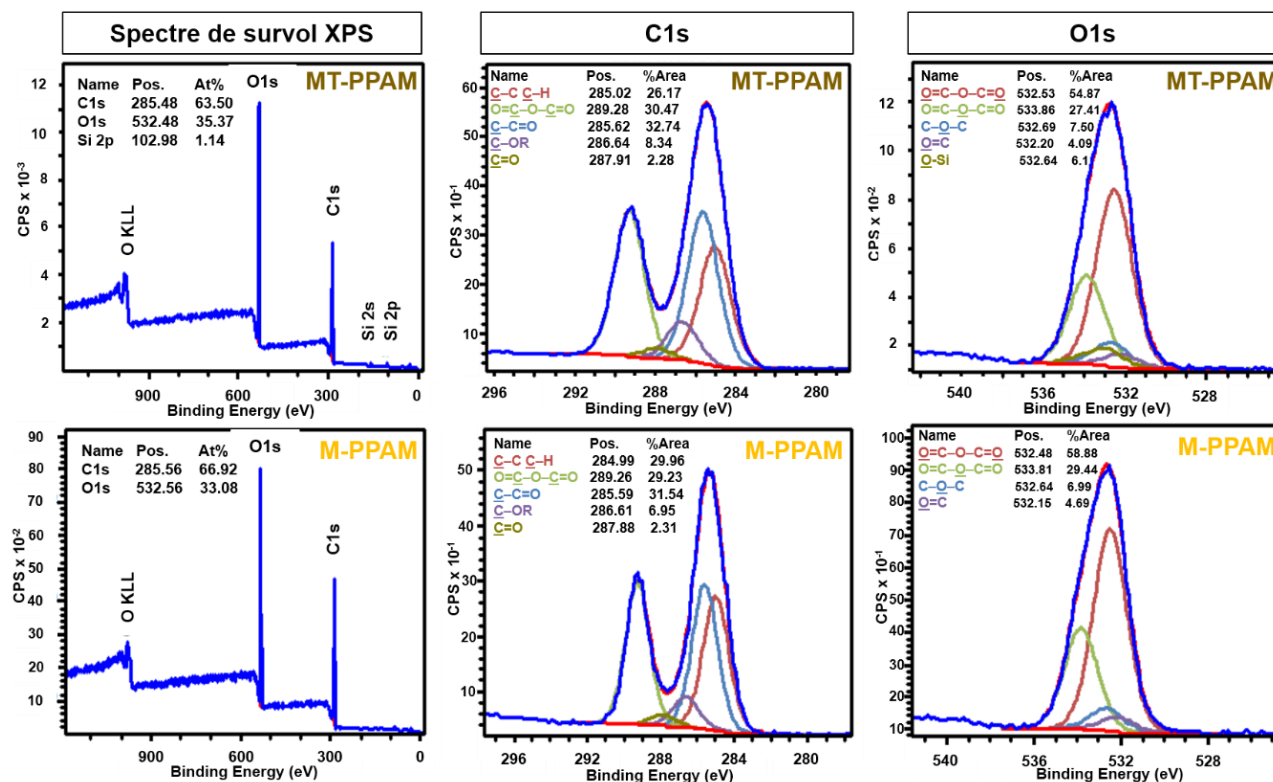


Figure IV-57b. Spectres de survol XPS (colonne de gauche) et spectres à haute résolution pour les enveloppes des C1s (colonne du centre) et O1s (colonne de droite) des monolithes MT-PPAM et M-PPAM fraîchement traités (du haut en bas respectivement)

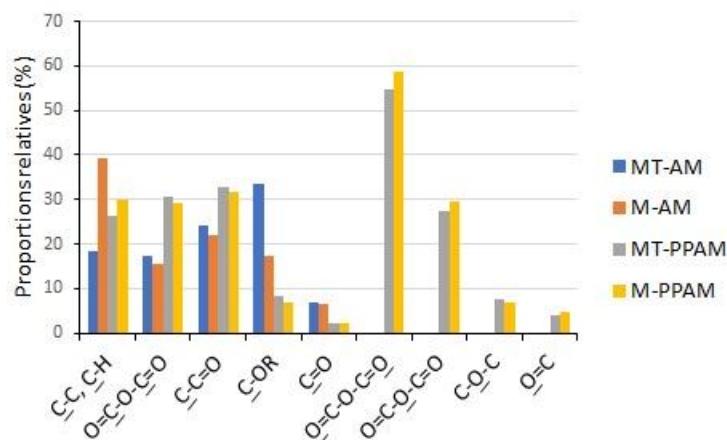


Figure IV-58. Proportions relatives des différents types de C et O déterminées à partir des spectres à haute résolution pour les enveloppes des C1s et O1s des monolithes MT-AM, M-AM, MT-PPAM et M-PPAM fraîchement traités

Les monolithes analysés par XPS ont été caractérisés par ATG (Fig. IV-59). Pour comparaison les pertes de masse observées par ATG des monolithes M-AM et M-PPAM avant et après analyses XPS sont également présentés sur la Figure IV-59.

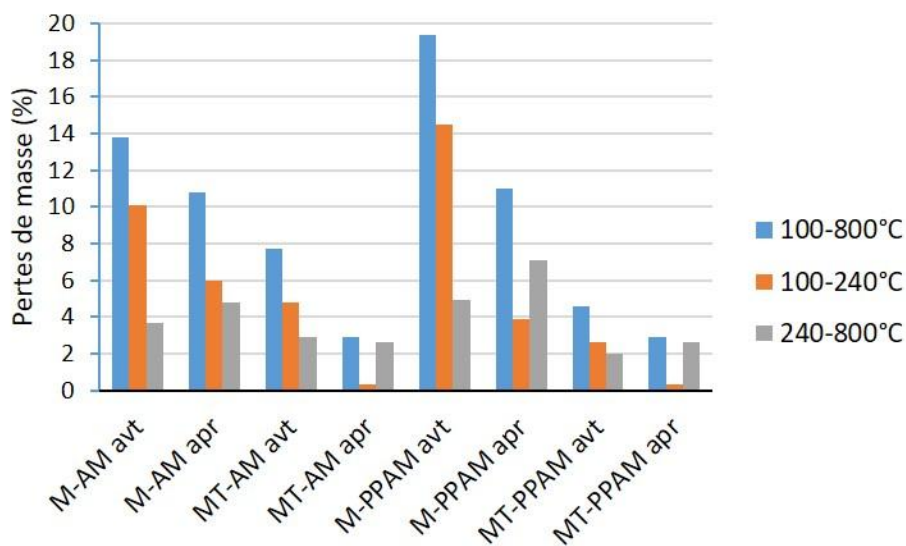


Figure IV-59. Pertes de masse déterminées par ATG des monolithes M-AM, MT-AM, M-PPAM et MT-PPAM avant (avt) et après (apr) analyse XPS

Pour les deux monolithes MT-PPAM apr et MT-AM apr, la matière organique déposée, principalement associée à la perte entre 100 et 240 °C, a été en quasi-totalité désorbée dans les conditions de vide extrême. Cependant le peu de matière organique restante est décelable par XPS, alors qu'elle n'a pas été détectée par Raman. Il est même surprenant que le spectre du MT-PPAM soit semblable à celui de M-PPAM apr qui contient beaucoup plus de matière organique. On observe cependant un peu de Si (1%). La matière résiduelle est donc très probablement essentiellement sur la surface du monolithe exposée au plasma. Proportionnellement, la perte de matière organique issue des dépôts PPAM ou AM, lors de l'analyse XPS est plus importante pour MT que pour M.

3.5.4. Analyses texturales par physisorption de N₂

Les isothermes de physisorption des monolithes MT-AM et MT-PPAM ont été enregistrés après dégazage à 30 °C pendant 48 h, (Fig. IV-60)

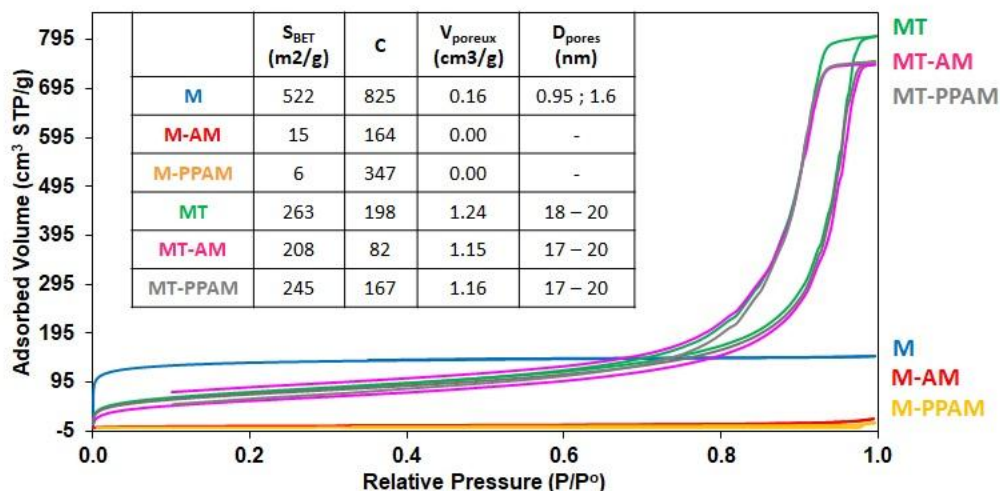


Figure IV-60. Isothermes de physisorption de N_2 des monolithes MT-AM, M-AM, MT-PPAM et M-PPAM et des monolithes parents M et MT

Après dépôt AM et PPAM les monolithes traités en milieu basique présentent un isotherme de type IV caractéristique de solides mésoporeux similaire à celui du monolithe parent MT. Une légère diminution de la surface spécifique et du volume poreux est observée due au dépôt de matière organique. La taille moyenne des mésopores ne varie pas. La variation de la constante C_{BET} est trop faible, en particulier pour MT-PPAM, pour être significative. Cependant elle est notable pour MT-AM et tend vers une valeur qui caractérise les surfaces hydrophobes [23]. Cette différence peut être due aux espèces carbonées C-H, C-OR détectées par XPS et plus abondantes pour MT-AM. Il est à noter que la constante C_{BET} mesurée au sein du monolithe MT est très inférieure à celle du monolithe M, ce qui traduit une chimie de surface différente. La présence de microporosité permet de générer une surface spécifique plus importante (522 m²/g) par rapport au monolithe méso/macroporeux (263 m²/g), soit le double. Cette différence pourrait expliquer en partie la différence de quantité de matière organique déposée. Nous avons mentionné que l'adsorption d'AM sans plasma était inattendue et semble indiquer la présence d'interactions spécifique à la surface des parois du monolithe de silice amorphe. Comme indiqué par la valeur de la constante C_{BET} , le traitement basique a modifié l'état de surface des parois de silice, la rendant probablement plus favorable pour l'adsorption d'AM, ce expliquerait que pour le monolithe méso/macroporeux l'adsorption d'AM est plus importante que la quantité de dépôt PPAM par rapport au monolithe micro/macroporeux.

4. Conclusion

Après traitement plasma à partir d'AM ou simple adsorption sous flux d'AM, un dépôt de matière organique a été observé sur les monolithes de silice microporeux/macroporeux et mésoporeux/macroporeux. Ce dépôt est plus important en termes de quantité de matière,

notamment pour PPAM, sur le monolithe micro/macroporeux qui présente une surface spécifique plus importante et une chimie de surface différente. Le dépôt de matière organique à l'issue d'une simple adsorption sous flux de monomère AM est inattendu et semble indiquer la présence d'interactions spécifiques à la surface de la silice amorphe constituant les parois du monolithe. Les spectroscopies IRTF et Raman ont montré que ces dépôts sont similaires et présentent principalement des fonctions anhydride ainsi qu'en moindre proportion des fonctions acide carboxylique lorsqu'ils sont fraîchement déposés. Ces techniques ont permis de confirmer la présence du cycle à 5 carbones de l'anhydride (maléique et/ou succinique), la présence de liaisons C=C, C-O mais aussi des carbones aliphatiques hydrogénés. Ces résultats sont confirmés par l'analyse XPS et RMN du ^{13}C CPMAS. Un ensemble de techniques a montré que les dépôts de matière organique étaient effectifs en surface et au sein de la porosité des monolithes. Cependant, dans le cas du dépôt PPAM, une quantité importante de matière organique se dépose sur la surface du monolithe exposée au plasma. L'étude cinétique menée pour un dépôt PPAM a montré que pour des temps très courts (30 s) un dépôt important en termes de quantité de matière était obtenu. Le vieillissement à l'air libre entraîne une hydrolyse rapide des fonctions anhydride en fonctions acide carboxylique. Les dépôts se sont révélés relativement stables lors d'un dégazage à 30 °C sous un vide de 10^{-3} mbar. Par contre une dégradation ou désorption de matière organique importante a été observée pour un dégazage à 100 °C sous un vide de 10^{-3} mbar ou à température ambiante sous un vide de 10^{-9} - 10^{-10} mbar (conditions d'analyse XPS). Lors du dégazage à 100 °C sous vide une condensation d'une partie des fonctions acide carboxylique semble se réaliser pour former des fonctions anhydride maléique.

5. Références bibliographiques

- [1] K. Nakanishi, N. Soga, Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid I. Gel formation behavior and effect of solvent composition, *J. Non-Cryst. Solids*. 139 (1992) 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80800-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80800-2).
- [2] K. Nakanishi, N. Soga, Phase Separation in Silica Sol–Gel System Containing Poly(ethylene oxide) II. Effects of Molecular Weight and Temperature, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70 (1997) 587–592. <https://doi.org/10.1246/bcsj.70.587>.
- [3] K. Nakanishi, Pore structure control of silica gels based on phase separation, *J. Porous Mater.* 4 (1997) 67–112.
- [4] J. Babin, J. Iapichella, B. Lefèvre, C. Biolley, J.-P. Bellat, F. Fajula, A. Galarneau, MCM-41 silica monoliths with independent control of meso- and macroporosity, *New J. Chem.* 31 (2007) 1907. <https://doi.org/10.1039/b711544j>.
- [5] B. Said, Elaboration de monolithes zéolithiques à porosité hiérarchique pour le piégeage des ions strontium et césium en flux continu, Université Montpellier, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01628220/document>.

- [6] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra: Modelling 1D and 2D solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70–76. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>.
- [7] M. Thommes, K.A. Cychosz, Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges, *Adsorption*. 20 (2014) 233–250. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9606-z>.
- [8] J. Landers, G.Yu. Gor, A.V. Neimark, Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 437 (2013) 3–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>.
- [9] A. Galarneau, Z. Abid, B. Said, Y. Didi, K. Szymanska, A. Jarzębski, F. Tancret, H. Hamaizi, A. Bengueddach, F. Di Renzo, F. Fajula, Synthesis and Textural Characterization of Mesoporous and Meso-/Macroporous Silica Monoliths Obtained by Spinodal Decomposition, *Inorganics*. 4 (2016) 9. <https://doi.org/10.3390/inorganics4020009>.
- [10] M. Hino, T. Sato, Infrared Absorption Spectra of Silica Gel-H₂¹⁶O, D₂¹⁶O, and H₂¹⁸O Systems, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 33–37. <https://doi.org/10.1246/bcsj.44.33>.
- [11] M.E. Ryan, A.M. Hynes, J.P.S. Badyal, Pulsed Plasma Polymerization of Maleic Anhydride, *Chem. Mater.* 8 (1996) 37–42. <https://doi.org/10.1021/cm9503691>.
- [12] C.Q. Yang, X. Gu, Polymerization of maleic acid and itaconic acid studied by FT-Raman spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 223–228. <https://doi.org/10.1002/app.1432>.
- [13] J. Rocks, L. Rintoul, F. Vohwinkel, G. George, The kinetics and mechanism of cure of an aminoglycidyl epoxy resin by a co-anhydride as studied by FT-Raman spectroscopy, *Polymer*. 45 (2004) 6799–6811. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.07.066>.
- [14] X. Gu, C.Q. Yang, FT-IR and FT-Raman spectroscopy study of the cyclic anhydride intermediates for esterification of cellulose: I. Formation of anhydrides without a catalyst, *Res. Chem. Intermed.* 24 (1998) 979–996. <https://doi.org/10.1163/156856798X00672>.
- [15] A.T.A. Jenkins, J. Hu, Y.Z. Wang, S. Schiller, R. Foerch, W. Knoll, Pulsed Plasma Deposited Maleic Anhydride Thin Films as Supports for Lipid Bilayers, *Langmuir*. 16 (2000) 6381–6384. <https://doi.org/10.1021/la991649o>.
- [16] G. Mishra, S.L. McArthur, Plasma Polymerization of Maleic Anhydride: Just What Are the Right Deposition Conditions?, *Langmuir*. 26 (2010) 9645–9658. <https://doi.org/10.1021/la100236c>.
- [17] S. Schiller, J. Hu, A.T.A. Jenkins, R.B. Timmons, F.S. Sanchez-Estrada, W. Knoll, R. Förch, Chemical Structure and Properties of Plasma-Polymerized Maleic Anhydride Films, *Chem. Mater.* 14 (2002) 235–242. <https://doi.org/10.1021/cm011139r>.
- [18] J. Maillols, L. Bardet, L. Maury, Analyse vibrationnelle et structurale en série aliphatique insaturée, *J. Mol. Struct.* 30 (1976) 57–68. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(76\)85046-6](https://doi.org/10.1016/0022-2860(76)85046-6).
- [19] P. Mirone, P. Chiorboli, Infrared and Raman spectra and vibrational assignment of maleic anhydride, *Spectrochim. Acta.* 18 (1962) 1425–1432. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(62\)80003-4](https://doi.org/10.1016/0371-1951(62)80003-4).
- [20] L. Jelinek, E. sz. Kovats, True Surface Areas from Nitrogen Adsorption Experiments, *Langmuir*. 10 (1994) 4225–4231. <https://doi.org/10.1021/la00023a051>.

- [21] H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, Fourier transform-Raman spectroscopy of amber, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 52 (1996) 1119–1125. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(95\)01643-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(95)01643-0).
- [22] J. Jehlička, S.E. Jorge Villar, H.G.M. Edwards, Fourier transform Raman spectra of Czech and Moravian fossil resins from freshwater sediments, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 761–767. <https://doi.org/10.1002/jrs.1191>.
- [23] D. Brunel, A. Cauvel, F. Di Renzo, F. Fajula, B. Fubini, B. Onida, E. Garrone, Preferential grafting of alkoxy silane coupling agents on the hydrophobic portion of the surface of micelle-templated silica, *New J. Chem.* 24 (2000) 807–813. <https://doi.org/10.1039/b002945i>.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était de développer une approche innovante de fonctionnalisation organique des silices poreuses par polymérisation plasma, et de mettre en place une méthodologie efficace pour caractériser les silices ainsi traitées. Dans ce but, l'impact du procédé de polymérisation assistée par plasma à basse pression à partir d'anhydride maléique sur les caractéristiques physico-chimiques des silices poreuses fonctionnalisées et la nature des groupements fonctionnels déposés a été étudié de façon détaillée. Ce travail a porté sur l'étude de la croissance du film polymère plasma à partir de l'anhydride maléique sur différents substrats fonctionnalisés à base de silicium, l'optimisation de la synthèse des monolithes de silice poreux ayant une bonne tenue mécanique et l'étude des propriétés du film polymère d'anhydride maléique déposé en utilisant des techniques de caractérisation adaptées.

Ce travail s'inscrit dans le contexte actuel des approches prometteuses de fonctionnalisation des silices poreuses. Parmi les nombreuses avancées décrites récemment par différentes équipes de recherche pour améliorer la performance et la stabilité des groupements fonctionnels, respecter l'homme et l'environnement, et optimiser le temps de fonctionnalisation, une méthode de fonctionnalisation par voie sèche à l'aide de polymérisation assistée par plasma devrait contribuer à l'évolution de cette thématique.

L'optimisation des conditions opérationnelles du réacteur plasma en se basant sur une étude connue de cinétique macroscopique de la polymérisation plasma a été réalisée dans un premier temps. Les différents régimes de formation des films polymère plasma d'anhydride maléique (PPAM) sur substrat silicium qui dépendent des énergies fournies au plasma par le générateur ont été étudiés. L'énergie fournie adaptée, ou plutôt les conditions optimisées de puissance plasma 50 W en mode pulsé de 2% ont été déterminées dans le but d'obtenir la formation de films PPAM homogènes avec le nombre maximum de fonctions anhydride.

Suite à cette optimisation, une étude de la croissance du film PPAM sur des substrats de silicium possédant différentes propriétés de surface a été réalisée. Les substrats présentant des surfaces lisses hydrophiles (SiO_2 et SiOH) ou hydrophobe (Si-CH_3) ont été préparés à partir de wafers de silicium de surface d'oxyde natif (SiO_2) ; sans aucun traitement spécifique, après une activation sur la surface pour générer des silanols (Si-OH) et avec le dépôt d'une monocouche auto-assemblée (SAM) portant des fonctions méthyle (Si-CH_3). Quel que soit le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface du substrat, les films polymères PPAM déposés possèdent une composition chimique très similaire. En revanche, des morphologies des revêtements PPAM radicalement différentes ont été obtenues. Alors que des revêtements PPAM uniformes et denses ont été observés dès les premiers stades de la polymérisation plasma sur les substrats hydrophiles en raison de la forte affinité des espèces plasmagènes pour la surface, un film mince nanostructuré original a été observé sur le substrat modèle fonctionnalisé avec une SAM apolaire. En effet, des particules et des nanostructures subséquentes en forme de bâtonnets se sont formées, à partir de sites de nucléation isolés sur le substrat hydrophobe, conduisant à la croissance inhabituelle de

films PPAM beaucoup moins denses. La morphogenèse complexe du film PPAM a été étudiée en combinant différentes techniques de caractérisation adaptées telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie photoélectronique à rayons X, la microscopie à force atomique, l'ellipsométrie, les mesures d'angle de contact à l'eau et la réflectivité des rayons X. A travers cette étude, il a été montré que la morphogenèse des revêtements polymères plasma nanostructurés dépend non seulement des conditions opératoires du procédé de polymérisation mais aussi qu'elle est orientée fortement par la nature des interactions des espèces plasmagènes avec le substrat. Cette étude a permis de compléter les études de polymérisation plasma de l'AM reportées dans la littérature, et a conduit à une publication parue dans le journal *Plasma Polymers and Processes*.

L'élaboration des silices poreuses envisagées pour la fonctionnalisation par polymérisation plasma a représenté une partie importante de ce travail. Cette étude a été initiée en amont de l'optimisation des conditions opérationnelles du réacteur. Des monolithes de silice macroporeux de tailles centimétriques présentant une porosité ouverte et accessible afin de permettre une fonctionnalisation à la surface des pores ont été élaborés. Un protocole optimisé pour synthétiser des monolithes de silice macroporeux présentant une paroi de silice de morphologie éponge délimitant une macroporosité régulière en taille de pores et stables mécaniquement à l'issue de l'étape de calcination à 550 °C a été mis au point. Différents paramètres de synthèse ont été variés afin d'assurer la reproductibilité du protocole de préparation des monolithes attendus. Un ajout de la source de silice (TEOS) rapide s'est avéré préférable. L'ajout du TEOS est suivi d'une étape d'agitation qui doit se faire en 2 temps : 30 min à 250 tpm et 30 min à 400 tpm. Le lavage à l'eau, comparé au lavage à l'éthanol, des monolithes bruts de synthèse permet une condensation supplémentaire du réseau de silice qui contribue à la stabilité mécanique des monolithes. L'utilisation de tubes plastiques de diamètre de 8 mm pour une longueur de 45 mm comme moule ainsi qu'un programme de calcination avec une montée en température lente de 0,7 °C/min contribuent à une bonne tenue mécanique des monolithes.

Certains de ces monolithes optimisés ont également été exploités pour une étude menée en parallèle dans le cadre d'une collaboration avec le Pr Jean Daou et Kassem Moukkahal, doctorant à l'IS2M, qui avait pour objectif d'élaborer des monolithes à porosité hiérarchisée de nanofeuillets de zéolithe de type ZSM-5. Cette étude a été valorisée dans une publication parue dans le journal *Crystal Growth and Design*.

Suite à la détermination des paramètres de dépôt optimaux avec le substrat modèle wafer de silicium et l'étude de la croissance du film PPAM sur différents substrats à base de silicium, l'étude de la fonctionnalisation par polymérisation plasma de l'AM des monolithes de silice macroporeux synthétisés, a été réalisée. Les dépôts de films PPAM ont été réalisés dans le réacteur rotatif mais en mode statique. La combinaison de différentes techniques de caractérisation telles que les spectroscopies infrarouge et Raman à transformée de Fourier, la spectroscopie photoélectronique à rayons X et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire a permis de déterminer en grande partie la structure chimique des fonctions organiques déposées sur la surface silicique des

monolithes. La manométrie d'adsorption/désorption d'azote et la porosimétrie par intrusion de mercure ont permis de déterminer les caractéristiques texturales des monolithes traités au plasma ou non afin de mieux comprendre la diffusion des groupes fonctionnels dans la structure des monolithes poreux. En effet, un dépôt de matière organique a été observé sur les monolithes de silice microporeux/macroporeux et mésoporeux/macroporeux après traitement plasma à partir d'AM ou simple adsorption sous flux d'AM. Ces dépôts PPAM et adsorption d'AM conduisent au remplissage, respectivement, total et partiel (quasi-total) des micropores pour les monolithes micro-/macroporeux. La quantité de matière organique déposée est moindre pour les monolithes méso-/macroporeux traités dans les mêmes conditions. Bien qu'inattendu, en absence de plasma des interactions spécifiques du monomère AM avec la surface de la silice amorphe semble exister. L'ensemble des techniques spectroscopiques utilisées a montré que ces dépôts avec ou sans plasma sont similaires et présentent principalement des fonctions anhydride ainsi qu'en moindre proportion des fonctions acide carboxylique lorsqu'ils sont fraîchement déposés. La structure chimique des films PPAM déposés possèdent le cycle à 5 carbones de l'anhydride (maléique et/ou succinique), la liaisons C=C, C-O mais aussi des carbones aliphatiques hydrogénés. La surface externe et celle des parois internes des monolithes ont été recouvertes par des dépôts de matière organique. Cependant, une quantité importante de matière organique se dépose sur la surface du monolithe exposée au plasma dans le cas du dépôt PPAM. Par contre, ce n'est pas le cas pour la simple adsorption sous flux d'AM. L'étude cinétique menée pour un dépôt PPAM sur les monolithes micro-/macroporeux a montré que pour des temps très courts (30 s) un dépôt important en termes de quantité de matière était obtenu. Dans les deux cas, dépôt PPAM et adsorption d'AM, une hydrolyse rapide des fonctions anhydride en fonctions acide carboxylique a lieu au cours du vieillissement à l'air libre. Une stabilité relativement bonne des dépôts lors d'un dégazage à 30°C sous un vide de 10^{-3} mbar a été observée alors qu'une dégradation et/ou désorption de matière organique importante a été observée pour un dégazage à 100 °C sous un vide de 10^{-3} mbar ou à température ambiante sous un vide de 10^{-9} - 10^{-10} mbar (conditions d'analyse XPS). D'ailleurs, une condensation d'une partie des fonctions acide carboxylique pour reformer des fonctions anhydride maléique a probablement lieu lors du dégazage à 100 °C sous vide. La spectroscopie Raman a montré qu'après dégazage à 30 ou 100 °C (10^{-3} mbar) et analyse XPS (vide 10^{-9} - 10^{-10} mbar) un film polymère sur les monolithes micro-/macroporeux traités PPAM de composition proche de résine fossile telle que l'ambre était présent, alors qu'aucune fonction organique n'a été détectée sur les monolithes méso-/macroporeux traités PPAM.

Les spectroscopies infrarouge et Raman à transformée de Fourier et RMN ^{13}C se sont révélées pertinentes pour identifier la nature des espèces organiques déposées par polymérisation plasma ou simple adsorption du monomère AM.

De nombreuses perspectives se présentent à ce sujet :

A court et moyen termes :

- Poursuivre l'optimisation du protocole de synthèse pour assurer une répétabilité en termes de taille des macropores. Ceci devrait permettre de préparer des monolithes à taille de pores variable pour un même polymère.
- Approfondir la caractérisation des monolithes parents micro-/macroporeux et méso-/macroporeux, notamment par spectroscopies IRTF, RMN du solide (noyaux ^1H , ^{29}Si) et résonance paramagnétique de l'électron (RPE), afin de bien identifier leur chimie de surface (type de Si-OH, présence de radicaux) pour comprendre les interactions avec les dépôts PPAM et adsorption d'AM.
- Poursuivre l'étude des dépôts par RMN du solide (noyaux ^1H et ^{13}C). En effet, la RMN n'a été que faiblement exploitée et mériterait d'être plus développée, notamment par l'utilisation de techniques plus adaptées pour améliorer la résolution spectrale, sonder les interactions homo- et hétéronucléaires...
- Etudier la stabilité en solution des dépôts PPAM et adsorption d'AM.
- Adsorber des molécules ou complexes organométalliques sondes qui permettrait de valider la fonctionnalisation au sein de la porosité des monolithes.

A long terme :

- Réaliser des dépôts PPAM sur sphères de silice poreuse de différentes tailles et de taille de pores variable en opérant avec le réacteur en mode statique.
- Orienter l'étude sur la polymérisation plasma à partir d'autres monomères (allylamine, thiophène...).
- Etudier les traitements plasma multi-étapes pour, par exemple, optimiser la chimie de surface des silices poreuses en vue d'une fonctionnalisation facilitée.

Annexe I

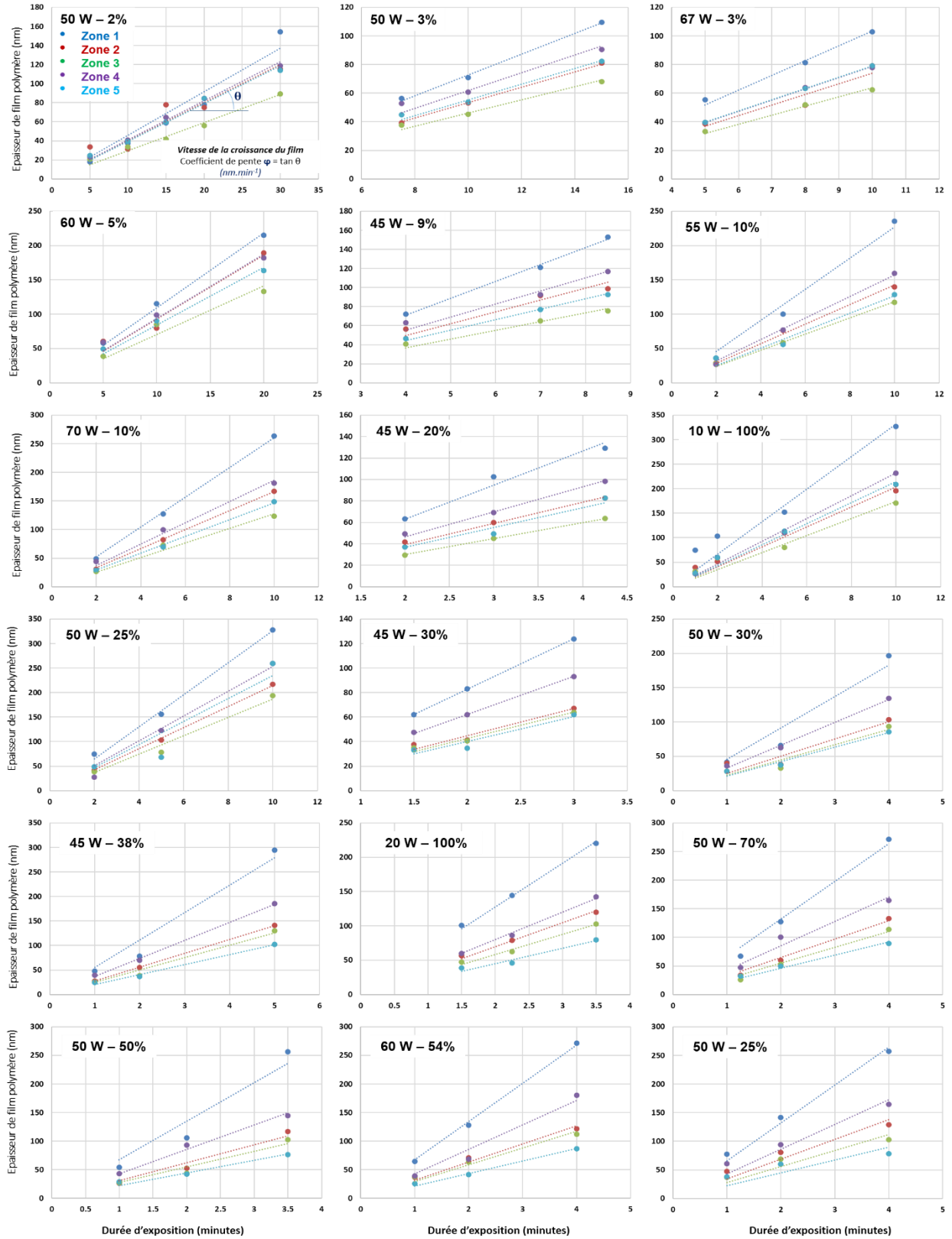


Figure III-A-1. Droites cinétiques obtenues aux puissances mentionnées au tableau dans la figure III-2-a dans les 5 zones du réacteur

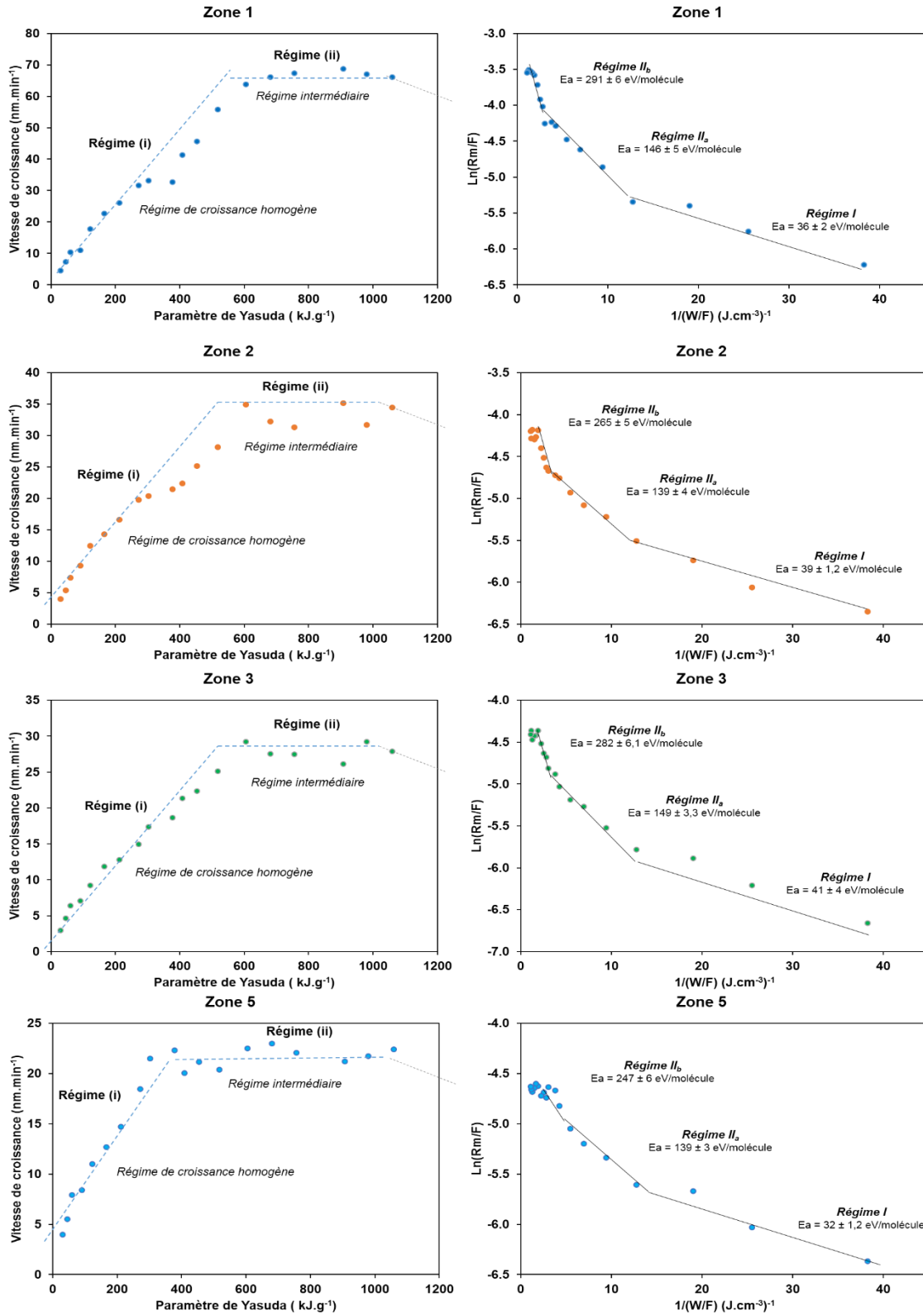


Figure III-A-2. Représentations macroscopique de la cinétique de la polymérisation plasma de l'anhydride maléique dans les zones 1, 2, 3, 5 du réacteur (colonne à gauche) et les tracés type Arrhénius correspondant (colonne à droite)

Annexe II

Controlled Crystallization of Hierarchical Monoliths Composed of Nanozeolites

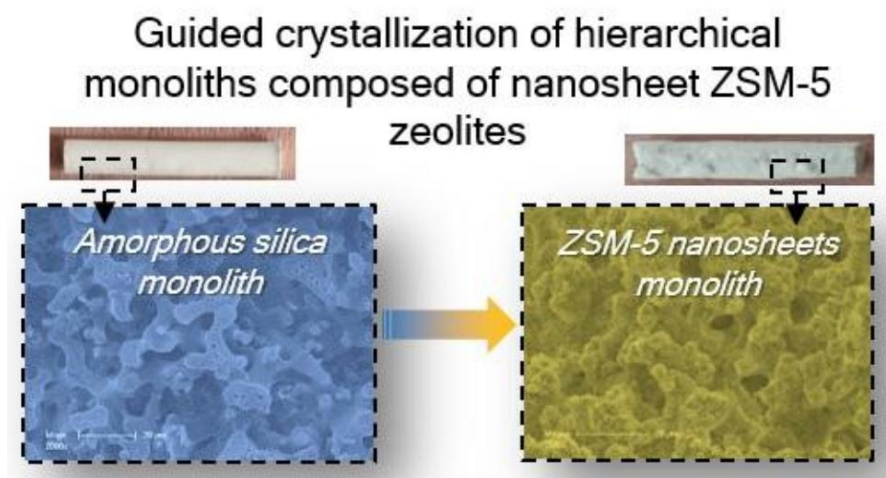
Kassem Moukahhal^{1,2,3}, Nghia H. Le^{1,2}, Magali Bonne^{1,2}, Joumana Toufaily³, Tayssir Hamieh³, T. Jean Daou^{1,2}, Bénédicte Leabeau^{1,2}

¹IS2M UMR 7361, CNRS, Université de Haute Alsace (UHA), Mulhouse, France

²Université de Strasbourg, Strasbourg, France

³Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods Faculty of Sciences, Section I, Lebanese University Campus Rafic Hariri, Hadath, Lebanon

Graphical abstract



ERRATUM :

Il est mentionné dans la partie de discussion des résultats (*ZSM-5 Nanosheets Monoliths Synthesized from Macro-/Microporous Silica Monoliths*) que le monolithe M-5-1 (calciné) après transformation pseudomorphique possède des mésopores de tailles de 8 nm selon sa distribution en taille de pores obtenue des résultats d'intrusion-extrusion au mercure (présenté sur la Figure 10 de la publication). Cependant, cette valeur est en réalité un artefact. En effet, la courbe d'intrusion-extrusion au mercure du monolithe M-5-1 ne présente pas une marche d'intrusion relative à ces tailles de mésopores, et en plus, la distribution en taille de pores obtenue par adsorption-désorption d'azote ne présente pas de mésopores de taille de 8 nm.

Un diamètre moyen de 14 nm est évoqué dans la Figure 4 de la publication (les distributions de taille de pores déterminées par intrusion-extrusion au mercure) comme le diamètre des mésopores du monolithe de départ N. Cependant, cette valeur est sous-estimée. En effet, le travail en 2008 de Galarneau *et al.*⁴ a montré que la porosimétrie au mercure sous-estime le diamètre des mésopores quand les pores sont interconnectés, à cause de l'angle de contact qui n'est pas constant. Par contre, la valeur de diamètre des mésopores du monolithe de départ N est déterminée par adsorption-désorption d'azote (~20 – 30 nm).

⁴ A. Galarneau, B. Lefèvre, H. Cambon, B. Coasne, S. Valange, Z. Gabelica, J.-P. Bellat, F. Di Renzo, Pore-Shape Effects in Determination of Pore Size of Ordered Mesoporous Silicas by Mercury Intrusion, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12921–12927. <https://doi.org/10.1021/jp075815+>.

Controlled crystallization of hierarchical monoliths composed of nano-zeolites

Kassem Moukahhal^{1,2,3}, Nghia Huu Le^{1,2}, Magali Bonne^{1,2}, Joumana Toufaily³, Tayssir Hamieh³, T. Jean Daou^{1,2}, Bénédicte Lebeau^{1,2*}*

1) Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, IS2M UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

2) Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France

3) Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods Faculty of Sciences, Section I, Lebanese University Campus Rafic Hariri, Hadath, Lebanon

KEYWORDS. Zeolite monolith, hierarchical zeolite, pseudomorphic transformation, ZSM-5, shaping, nanosheets.

ABSTRACT. Micro/macroporous and meso/macroporous amorphous silica monoliths have been prepared and transformed into ZSM-5 nanosheets zeolitic macroporous monoliths. The hierarchized zeolite monoliths have been optimized in term of crystallinity rate by varying durations and temperatures of hydrothermal treatments. Fully crystallized ZSM-5 nanosheets monoliths were obtained after a combination of two consecutive hydrothermal treatments at 150 °C for 5 days with stirring and at 120 °C for 1 day under static conditions. A ZSM-5 nanosheets monolith similar in shape and dimensions to the original amorphous micro/macroporous silica monolith was obtained, but a partial reduction in size has been observed for the ZSM-5 nanosheets monolith obtained from the amorphous meso/macroporous silica monolith due to a partial dissolution. Results showed that the macropores of the parent silica monoliths were preserved after the transformation with similar diameter sizes but with a wider pores size distributions and additional mesopores systems thanks to the nanosheets morphology.

INTRODUCTION

Zeolites are crystalline aluminosilicate materials commonly used in applications related to adsorption, separation and catalysis¹⁻⁴. Zeolites are widely used as solid catalysts in the (petro)chemical industry thanks to their high intrinsic acidity and thermal stability⁵⁻¹¹. The micropores network in zeolites is very well controlled in terms of size and topology. However, the micropore dimensions in major lower than 1 nm is a limit for molecules with kinetic diameter larger than pore entrance. Moreover, the size of zeolite crystals that is in the few micron range is limiting for diffusion within the microporous network and thus for the accessibility to active sites.

Consequently, to enlarge the application field of zeolites in catalysis to voluminous molecules it is necessary to favor both their accessibility to the active sites and their diffusion within the solid porosity^{12,13}. To reach these goals several investigations have been oriented not only on the preparation of zeolites with larger pores and nanosized zeolites¹⁴⁻²¹, but also on the synthesis of zeolites with hierarchized porosity. Such hierarchized zeolites possess at least two grades of pore systems including mesopores and/or macropores with the intrinsic zeolite micropores^{8,22-28}. Several strategies have emerged to produce hierarchized zeolites^{29,30} such as framework desilication or dealumination³¹, hard-templating method³²⁻³⁴, soft templating method³⁵⁻⁴⁰ and dual templating route with bifunctional surfactants⁴¹⁻⁴⁴. These latter are composed of long-chain alkyl groups and polar quaternary ammonium groups separated by a short alkyl spacer: the quaternary ammonium groups can generate the zeolite structure, while hydrophobic alkyl chains block the zeolitic framework growth along one direction and can assemble into a mesoscale micellar structure to create mesoporosity. This approach is quite interesting because the nature of the bifunctional agent and the synthesis conditions allow controlling the morphology (e.g. nanosheet, nanosponge) and the texture of the produced zeolitic materials⁴¹⁻⁴⁵.

The micron-size of zeolites crystals (0.5–25 μm) is also a limit for their use in some processes such as continuous fluid flow ones that require shaping into larger particles. Zeolites must be therefore shaped at the macroscopic scale with high mechanical resistance. Several methods have been developed for shaping zeolite particles. In most processes, the zeolite particles are shaped as extruded. Extrusion methods involve several steps usually including/following grinding, sieving, binder additions and extrusion. Although these extruded particles exhibit high mechanical

resistance, they usually present an uncontrolled secondary porosity and require several stages of development. In addition, the use of inorganic binders (e.g. alumina, clays) and organic binders (e.g. carboxymethylcellulose) can strongly affect the catalytic and adsorption properties of the material if they are used in a large amount. As a result, many efforts have been brought on the implementation of methods for shaping zeolite particles without the addition of binders or by using small amounts of binders (5 wt.%). These methods are mainly based on the compaction of zeolitic powders, or the use of a mixer, introduction of sacrificial macrotemplates (e.g. resin), the hydrothermal transformation of dense aluminosilicate gels and pseudomorphic transformation of shaped amorphous silica materials⁴⁶⁻⁵⁰.

Pseudomorphism that consists in transforming one material to another one without modifying the initial morphology is particularly interesting for materials shaping since it is a one-step and binderless method⁵¹. It involves the dissolution of the parent material with the simultaneous precipitation or crystallization of the targeted material without any change of the external shape. This concept has been used by Galarnau's group for the synthesis of beads of MCM-41 and MCM-48 types mesoporous silica-based materials with micron-size (5–800 μm) from amorphous silica beads of the same size^{52,53}. More recently, this method was extended to the synthesis of zeolite beads (from 10 μm to 1 mm diameter) of type SOD, LTA, FAU-X, and cylindrical zeolite monoliths (of 3-5 cm in length) of type LTA, FAU-X, from amorphous mesoporous silica beads and amorphous meso/macroporous silica monoliths, respectively^{54,55}. The resulting LTA monoliths showed high adsorption capacities for decontamination radioactive aqueous effluents in continuous flow thanks to their fast ion-exchange kinetics⁵⁶. Our group has recently described the one-step synthesis of ZSM-5 nanosheets beads with different sizes by using the pseudomorphism concept⁵⁷. Here, we describe the pseudomorphic transformation of two types of amorphous silica monoliths having bimodal micro/macro and meso/macro porosity, into ZSM-5 nanosheets monoliths.

The amorphous silica monoliths with sponge-like continuous macroporous network have been prepared by the Nakanishi's method^{58,59}. The resulting macroporous monoliths present an interparticular microporosity between silica nanoparticles constituting the silica skeleton. To release the porosity a thermal treatment is usually applied but results in the partial destruction of the macroscopic shape⁵⁶. Therefore, a post-synthesis treatment with a base is realized to create

mesoporosity that confers to the monoliths the mechanical stability necessary to stand the thermal treatment applied for the organic polymer removal^{59–62}. This post-synthesis treatment consists in immersing monoliths in a basic solution to generate disordered mesopores in the silica skeleton of monolith. This treatment involves the Ostwald ripening within the silica network to create interparticular mesoporosity and improve the silica condensation. Temperature of the treatment and basicity of the solution can be varied to control the mesopores size^{61,63}. In the present work, meso/macroporous amorphous silica monoliths have been synthesized by a post-treatment with a base but the synthesis of silica monoliths was also optimized to obtain for the first time mechanically stable micro/macroporous monoliths. The transformation of porous amorphous silica monoliths into hierarchized ZSM-5 zeolite monoliths was realized by following the protocol developed for the ZSM-5 nanosheets beads⁵⁷.

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis of macroporous silica monoliths with microporosity. The macroporous silica monoliths with microporosity were prepared by optimizing the protocol described by Galarneau's group^{60,62}, which was inspired by the original work of Nakanishi^{58,59}. In a first step, a very accurate amount of tetraethoxysilane (TEOS, Sigma-Aldrich) (12.62 g) was weighted with the aid of a plastic syringe and kept in a refrigerator at 0 °C for 1 h. A precise amount (1.690 g) of 35 kDa poly(ethylene oxide) (PEO, Sigma-Aldrich) was weighted and introduced in a 50 mL beaker containing a mixture of precisely measured 16 mL of distilled water and 1 mL of nitric acid. The beaker was placed in a laboratory glass crystallizer well surrounded by ice (constant bath temperature of 0 °C) and the mixture was stirred for 30 min under magnetic stirring at 400 – 500 rpm until total polymer dissolution. In a second step, the cold TEOS (0 °C) was directly added from the syringe to the polymer solution in the beaker under stirring. The stirring was maintained to obtain a homogeneous gel. This stirring step is important for optimizing the mechanical stability of the resulting silica monoliths. Two hydrodynamic regimes of this ripening phase corresponding to two different stirring ways were applied: (regime A) the solution was let for only 30 min at 400 rpm or (regime B) the solution was let for 30 min at 250 rpm and then for 30 min at 400 rpm. The final molar composition of the gel is: 1SiO₂: 4EtOH: 0.63EO: 0.25HNO₃: 14.8H₂O (EtOH stands for ethanol obtained from the hydrolysis of TEOS; EO stands for ethylene oxide unit). In a third step, 12 poly(vinyl chloride) (PVC) tubes (8 mm diameter and 40 mm length) stored in the

refrigerator at 0 °C were filled with the cold TEOS/PEO/HNO₃/H₂O mixture. The tubes were then closed, sealed with Parafilm M® and put in an oven at 40 °C for 72 h. In a fourth step, monoliths were removed from the PVC tubes and washed in 1 L of distilled water at room temperature. Distilled water was renewed every 2 h (about 10 times) until a neutral pH was reached. In a last step, monoliths were dried at room temperature. The monoliths were weighted every 12 h to follow the loss of moisture until reaching a constant weight. This drying step (lasting about 6 days) combined with sample weighting is necessary to obtain mechanically stable monoliths. It is noteworthy that drying was also tested at 40 and 60°C in an oven but it resulted in cracks in the monoliths.

Monoliths were calcined under air at 550 °C for 6 h in order to liberate the macropores occluded by PEO. The heating rate of 0.7 °C/min from 20 to 550 °C is fast enough to warrant the mechanical strength of the resulting silica monoliths. The obtained monoliths of 4 mm diameter and 40 mm length were stored in a vacuum desiccator for preservation. The stable parent micro/macroporous silica monoliths will be noted “M”.

Synthesis of macroporous silica monoliths with disordered mesoporosity. The macroporous silica monoliths with disordered mesoporosity were prepared by applying a post-synthesis treatment in basic medium to the wet silica monoliths obtained after the washing step (fourth step) according the procedure described above^{59,61}. The wet silica monoliths were immersed in 70 mL aqueous ammonia (NH₄OH, 1 M) in a glass flask and left in an oven at 80 °C for 24 h. The resulting monoliths were then washed in 1 L distilled water bath at room temperature. Distilled water was renewed every 2 h (about 8 times) until a neutral pH was reached. The monoliths were dried, calcined and conserved by following the last steps described above for micro/macroporous silica monoliths. The parent meso/macroporous silica monolith will be noted “N”.

Synthesis of ZSM-5 nanosheets monoliths. For the pseudomorphic transformation of the micro/macroporous silica monolith M into ZSM-5 nanosheets monolith, the protocol for ZSM-5 nanosheets beads synthesis recently developed was followed⁵⁷. The bifunctional organic surfactant: [C₂₂H₄₅-N⁺(CH₃)₂-C₆H₁₂-N⁺(CH₃)₂-C₆H₁₃]Br₂ named C₂₂₋₆₋₆, was prepared according to the two steps procedure described in the literature⁴¹. The synthesis protocol is described for a calcined silica monolith with length of 26 mm and diameter of 4 mm (256 mg of SiO₂). In a beaker,

0.10 g sodium hydroxide (Carlo Erba, 99%) and 0.03 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Rectapur, 99%) were dissolved in 3 g of distilled water, then 0.35 g C_{22-6-6} and 0.08 g sulfuric acid (Sigma-Aldrich, 96%) were added under stirring. The resulting solution was poured onto the silica monolith previously placed into a 45 mL Teflon®-lined stainless steel autoclave to set a molar composition of: 1SiO_2 : $0.3\text{Na}_2\text{O}$: $0.01\text{Al}_2\text{O}_3$: $0.18\text{H}_2\text{SO}_4$: 0.1C_{22-6-6} : $40\text{H}_2\text{O}$. The mixture was left at 60 °C during 2 h without stirring and then put in an oven with rotating shaking (30 rpm) at 150 °C for 5 days and next in static mode at 120 °C for 1, 2 or 5 days. After cooling down, the monoliths were recovered and immersed in a distilled water bath: water was renewed every 15 min until a neutral pH was reached. The monoliths were then dried overnight at 80 °C and calcined in a furnace at 550 °C for 8 h to remove the C_{22-6-6} surfactant. The resulting monoliths are named M-x-y, with x the number of hydrothermal treatment days at 150 °C and y the number of hydrothermal treatment days at 120 °C.

The optimal conditions obtained for the pseudomorphic transformation of the monolith M into a ZSM-5 nanosheet monolith have been applied to the meso/macroporous silica monolith N with 27 mm length and 5 mm of diameter (175 mg of SiO_2) by adjusting the reagents amount. The obtained monolith after transformation is named N-x-y (x = number of hydrothermal treatment days at 150 °C; y = number of hydrothermal treatment days at 120 °C).

Characterizations. X-ray diffraction patterns were recorded in the range $3 < 2\theta < 50^\circ$ on a STOE STADI-P diffractometer with $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). The morphology of the synthesized materials was investigated using a transmission electron microscope (TEM) JEOL model ARM-200F under an acceleration voltage of 200 kV and a scanning electron microscope (SEM) Philips model XL30 FEG under an acceleration voltage of 7 kV. Nitrogen sorption isotherms were recorded at -196 °C using a Micromeritics model ASAP 2420 analyzer after outgassing samples under vacuum for 1 h at 90 °C then overnight at 300 °C. Specific surface areas (S_{BET}) were calculated by using the BET method in the selected relative pressure ranges ($0.02 < p/p^\circ < 0.1$ for almost the analyzed samples and $0.05 < p/p^\circ < 0.4$ for the parent silica monolith N). The given total pore volumes (V_{tot}) were derived from the N_2 adsorbed volumes at $p/p^\circ = 0.99$. The pore size distributions were deduced from the adsorption branches of the isotherms by applying the Density Functional Theory (DFT), which is reliable over the total range of micro- and mesopores^{64,65}. The microporous volumes (V_{micro}) of parent monoliths and ZSM-5 nanosheets

monoliths were determined from the cumulative pore volume. The amount of bifunctional surfactant present in ZSM-5 monoliths was evaluated by thermogravimetric analyses performed on a METTLER TOLEDO TG/DSC STARe system from 20 to 800 °C under air (heating rate of 5 °C/min). In order to determine the Si/Al molar ratio, the Si and Al contents of the different materials were determined by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) on a Thermo-Model 6300DUO spectrometer. The samples were dissolved for at least 12 h under stirring in HF (0.025 gram of test sample + 2 mL of 48.9% HF) at room-temperature, diluted to 50 mL and filtered at 0.45 µm before analysis. Mercury intrusion experiments were performed on monoliths using a Micromeritics model AutoPore IV. Monoliths were preliminary outgassed one night at 150 °C under vacuum.

RESULTS AND DISCUSSION

Parent amorphous silica monoliths. In an effort to synthesize stable macroporous silica monoliths with only microporosity inside the silica skeleton, the hydrodynamic regime of ripening phase with stirring has been optimized. Two regimes corresponding to two different stirring ways have been applied to the synthesis of monolith M. It is noteworthy that for each protocol at least 3 monoliths have been synthesized to check the reproducibility. After thermal treatment at 550 °C to remove the PEO polymer from monoliths, some cracks were observed for those synthesized by stirring the synthesis gel for only 30 min at a vigorously magnetic stirring of 400 rpm (regime A) (Fig. 1a). On the other hand, monoliths synthesized by stirring the synthesis gel for 30 min at a magnetic stirring of 250 rpm and then for 30 min at a magnetic stirring of 400 rpm (regime B) are intact (Fig. 1b). There is a gain of stability of the silica monoliths when the regime B is used.

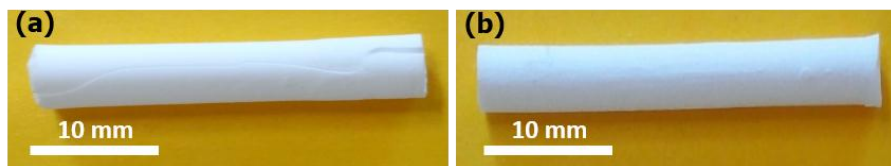


Figure 1. Macroscopic images of the calcined monoliths prepared by stirring the synthesis gel (a) for only 30 min at a vigorously magnetic stirring of 400 rpm, and (b) for 30 min at a magnetic stirring of 250 rpm and then for 30 min more at a magnetic stirring of 400 rpm

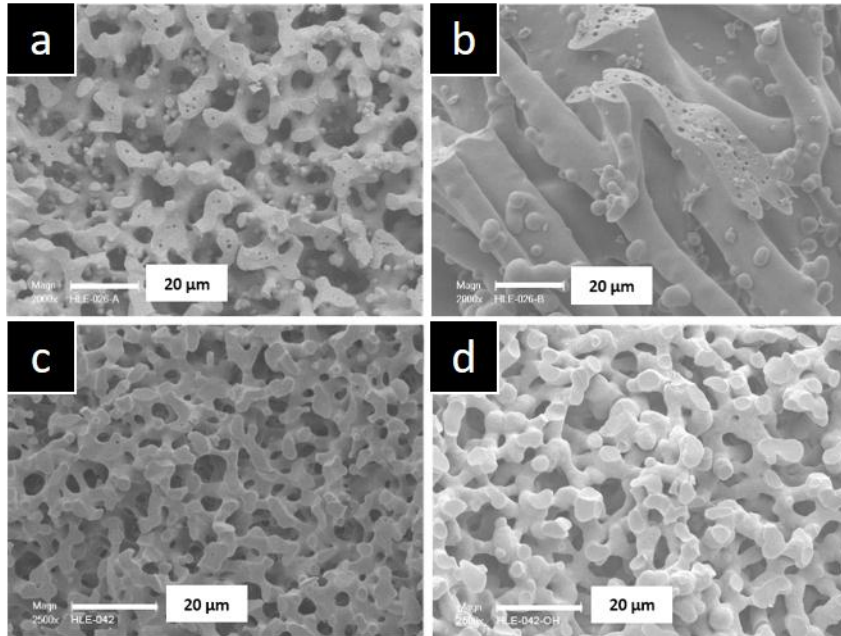


Figure 2. SEM images of the calcined monoliths prepared by stirring the synthesis gel (a) and (b) for only 30 min at a vigorously magnetic stirring of 400 rpm, (c) for 30 min at a magnetic stirring of 250 rpm and then for 30 min more at a magnetic stirring of 400 rpm (Parent silica monolith M), and (d) prepared by applying the treatment in basic medium (Parent silica monolith N)

The SEM images (Fig. 2a, 2b, 2c) show the morphology of the two synthesized monoliths mentioned above. For the monolith prepared under only 30 min of vigorous stirring (400 rpm) a macroporous silica skeleton with sponge-like morphology coexisting with several spherical particles and holes inside the silica walls, was observed (Fig. 2a). The morphology of this monolith is not homogeneous as confirmed by the micrograph displayed in Fig. 2b that shows another longitudinal area of the monolith: absence of the sponge-like morphology, presence of larger spherical silica particles and several holes in the silica walls. In the case of the monolith synthesized by using the stirring regime B only a macroporous silica skeleton with sponge-like morphology without defect inside was observed (Fig. 2c). This monolith sample exhibits a homogeneous interconnected macropores network with average pores size of 3 μm and a silica skeleton of average thickness of 2–3 μm . Thanks to these differences of the internal structure, this monolith (M) exhibited a better mechanical stability after PEO removal upon thermal treatment at

550 °C. After the basic treatment a sponge-like morphology with well-defined continuous macroporous network similar to the one of monolith M was observed for monolith N (Fig. 2d).

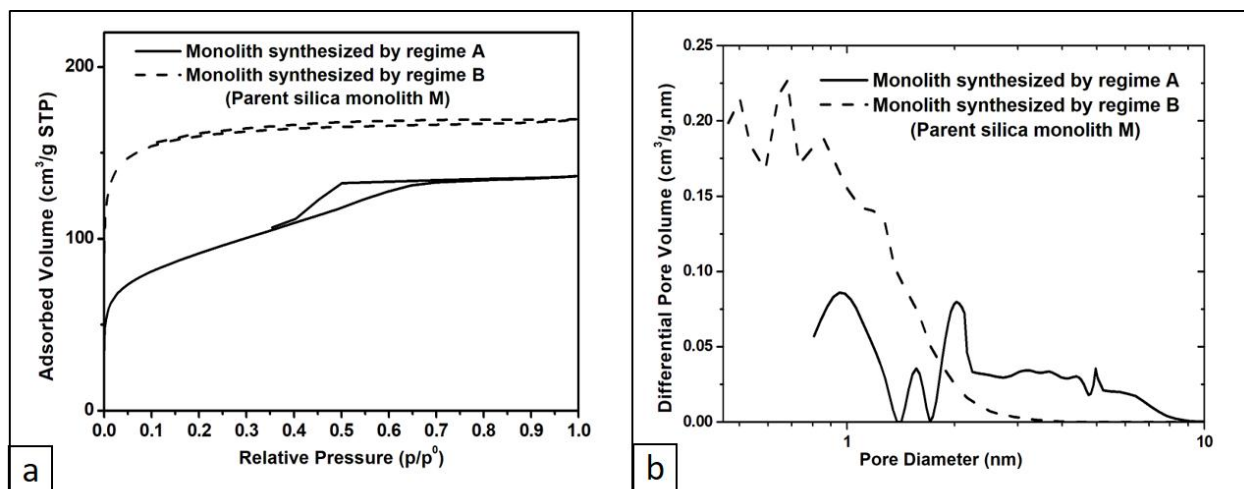


Figure 3. (a) N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K and (b) pore size distributions of the calcined monoliths prepared by the stirring regime A (only 30 min at a vigorously magnetic stirring of 400 rpm), the stirring regime B (for 30 min at a magnetic stirring of 250 rpm and then for 30 min more at a magnetic stirring of 400 rpm – Parent silica monolith M)

The nitrogen adsorption/desorption isotherms of the two micro/macroporous monoliths obtained by two stirring regimes indicate the difference in their textural properties (Fig. 3). The one of the monolith synthesized by stirring regime B is type I (according to the IUPAC classifications of N₂ sorption isotherms) indicating the presence of micropores. Meanwhile, the isotherm of the monolith synthesized by stirring regime A is a mixture of type I (microporosity) and type IV with a H2b hysteresis (mesoporosity with pores partially blocking due to the pore topology). This means that this monolith has both micropores and mesopores in silica skeleton. The presence of mesoporosity is due to the formation of silica nanoparticles with broad particle size distribution and/or a heterogeneous agglomeration of silica nanoparticles during gelification process. A more homogeneous agglomeration of silica nanoparticles has occurred in the case of the monoliths synthesized by stirring regime B. The pore size distributions confirm the existence of mesoporosity in the monoliths synthesized with stirring regime A.

These results confirm that the hydrodynamic regime of the ripening phase induced by the stirring during the silica monolith synthesis is an important factor to be controlled in order to obtain

mechanically stable micro-macroporous monoliths. After the simultaneous sol-gel transition/spinodal decomposition the obtained monolith is macro and microporous.⁵⁸ Walls delimiting the continuous macroporous network are constituted of aggregated silica nanoparticles, which create interparticular microporosity. The magnetic stirring applied during the ripening phase can create a vortex at high speed, which generates heterogeneities in the liquid synthesis medium. It is assumed that these heterogeneities generate nanoparticles more polydisperse in size and thus result in a broad pore size distribution going from micro- to mesopores as observed in Fig 3b.

It should be noted that the drying and calcination steps have to be carefully respected to avoid any perturbation from environment conditions (controlled temperature and relative humidity, no air flow). Mechanically stable micro/macroporous silica monoliths M (Regime B) were used for the synthesis of the ZSM-5 nanosheets monoliths by pseudomorphism.

As expected, the N₂ adsorption/desorption isotherm of monolith N is type IV characteristics of mesoporous solid (Fig. S1). Textural characteristics determined from the N₂ adsorption/desorption isotherms of monoliths M and N are presented in Table 1. The pore size distributions determined on nitrogen adsorption branches confirm that for the monolith M the average micropore size is <1 nm, and that for the monolith N the average micropore size is of 1.5 nm and the average mesopore size is of 14 nm. The microporous volume is very low for monolith N confirming its predominant mesoporosity. The post-treatment with NH₄OH realized in a second step has created large mesopores in the monoliths walls by dissolution/re-precipitation of silica (Ostwald ripening): the silica network of monolith M rearranges to form silica nanoparticles that aggregate and form mesopores in the interparticles space^{60,62}. It is noteworthy that this step is controlled by the temperature, the amount of base and the treatment duration, resulting in mesopores regular in size, which can be controlled from 5 to over 50 nm⁶¹. As a consequence, micropores almost disappear and mesoporosity become predominant. A decrease of specific surface is thus observed from 609 m²/g for the monolith M down to 249 m²/g for the monolith N. Both monoliths M and N were characterized by mercury intrusion. The mercury intrusion-extrusion curves and pore size distributions are displayed in Fig. 4. Both monoliths M and N are characterized by narrow distributed macropores centered at 4.5 and 8 μm, respectively. The appearance of a second step at the position of around 14 nm on the mercury intrusion-extrusion curve of monolith N in comparison with the curve of monolith M (only one step at 4.5 μm) is noted

and consistent with N₂ adsorption/desorption results. The monoliths M and N have a macroporous volume of 0.87 and 1.40 mL/g, respectively.

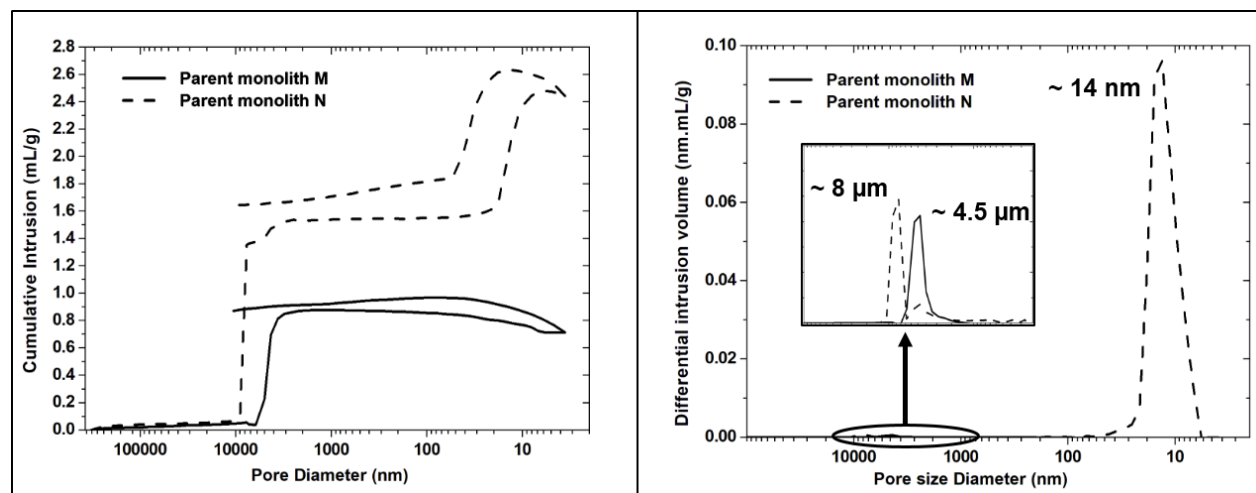


Figure 4. Mercury intrusion-extrusion curves (left) and pore size distributions (right) of the parent silica monoliths M and N

Table 1. Textural properties of the two parent silica monoliths M and N

| | S_{BET} | V_{tot}^a | V_{micro} | V_{meso}^a | V_{macro}^b | D_{micro}^c | D_{meso}^d | D_{macro}^e |
|-------------------|------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| | (m ² /g) | (cm ³ /g) | (cm ³ /g) | (cm ³ /g) | (mL/g) | (nm) | (nm) | (μm) |
| Monolith M | 609 | 0.25 | 0.25 | 0.00 | 0.87 | 0.5 – 0.9 | - | 3 – 6 |
| Monolith N | 249 | 1.21 | 0.03 | 1.18 | 1.40 | 1.2 – 1.5 | 12 – 15 | 6 – 10 |

^a Mesoporous volume: $V_{meso} = V_{tot} - V_{micro\ total}$

^b Macroporous volume determined by using mercury intrusion branch

^{c,d} Micropores and mesopores diameters determined from the pore size distribution

^e Macropores diameter determined from the pore size distribution deduced from the mercury intrusion branch

ZSM-5 nanosheets monoliths synthesized from macro/microporous silica monoliths. The crystallinity of ZSM-5 nanosheets monoliths synthesized by pseudomorphism from the micro/macroporous silica monolith M was analyzed by X-ray diffraction (Fig. 5). The XRD peaks were indexed and are consistent with pure MFI-type zeolite. The presence of only h0l reflections indicates the growth inhibition along the *b*-axis as expected with the use of C₂₂₋₆₋₆ bifunctional agent, and confirms the formation of ZSM-5 nanosheets. No halo between 20 and 30° 2θ characteristic of amorphous silica was detected indicating the total dissolution of silica walls and thus the well crystallization of ZSM-5 nanosheets.

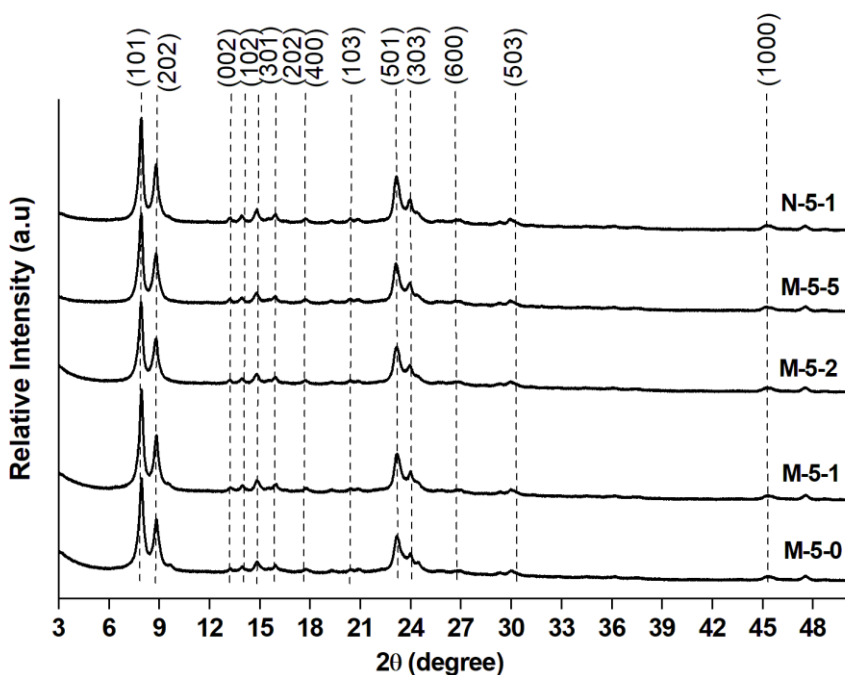


Figure 5. XRD patterns of the ZSM-5 nanosheets monoliths obtained after different durations of the hydrothermal treatment at 120°C

Fig. 6 displays the photographs of the parent silica monolith M and of the ZSM-5 nanosheets monolith M-5-1. The macroscopic shape of the parent amorphous silica monolith was conserved after pseudomorphic transformation. The resulting ZSM-5 nanosheets monolith have the same length of the parent monolith M but the external surface of the monolith was slightly eroded during the synthesis of the ZSM-5 nanosheet monolith M-5-1. It is assumed that a part of the silica

monolith was dissolved. Although the method was slightly different, Ocampo et al have noticed a dissolution of the glass support when zeolitization was performed⁶⁷. The yellowish color of ZSM-5 nanosheets monoliths was attributed to the C₂₂₋₆₋₆ bifunctional agent since after calcination at 550 °C the monolith was recovered white with its initial shape (Fig. S2a).

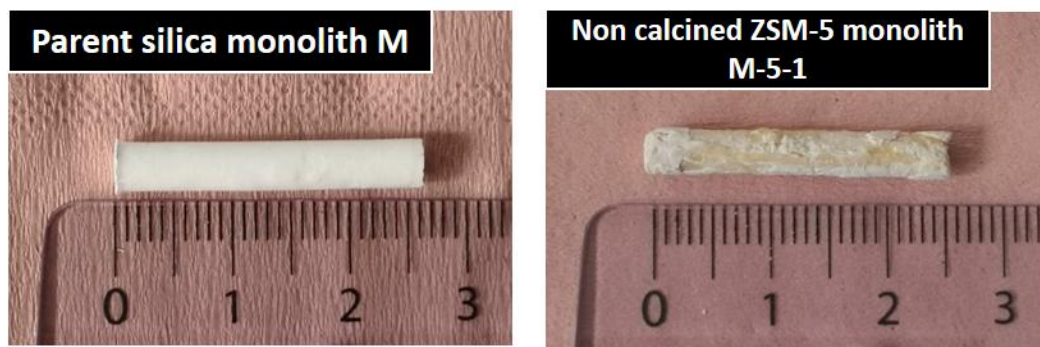


Figure 6. Photographs showing the shape conservation of the obtained monolith after pseudomorphic transformation

SEM images show the change in morphology of all samples after hydrothermal treatment: the amorphous silica skeleton has crystallized into ZSM-5 zeolite with nanosheet morphology in all cases (Fig. 7). The monolith skeleton is constituted by spheres with a size of 4-6 μm composed by a lamellar stacking of ZSM-5 nanosheets assembled together in the shape of a house of cards. The size of the ZSM-5 nanosheets spheres increases slightly with the duration of the hydrothermal treatment at 120 °C to reach 6-8 μm after 5 days. Moreover, a decrease of the space between the stacked sheets that almost disappears after 5 days at 120 °C was also observed. The TEM images confirm the nanosheet morphology with an average thickness of 2 nm for M-5-1 (Fig. 8a).

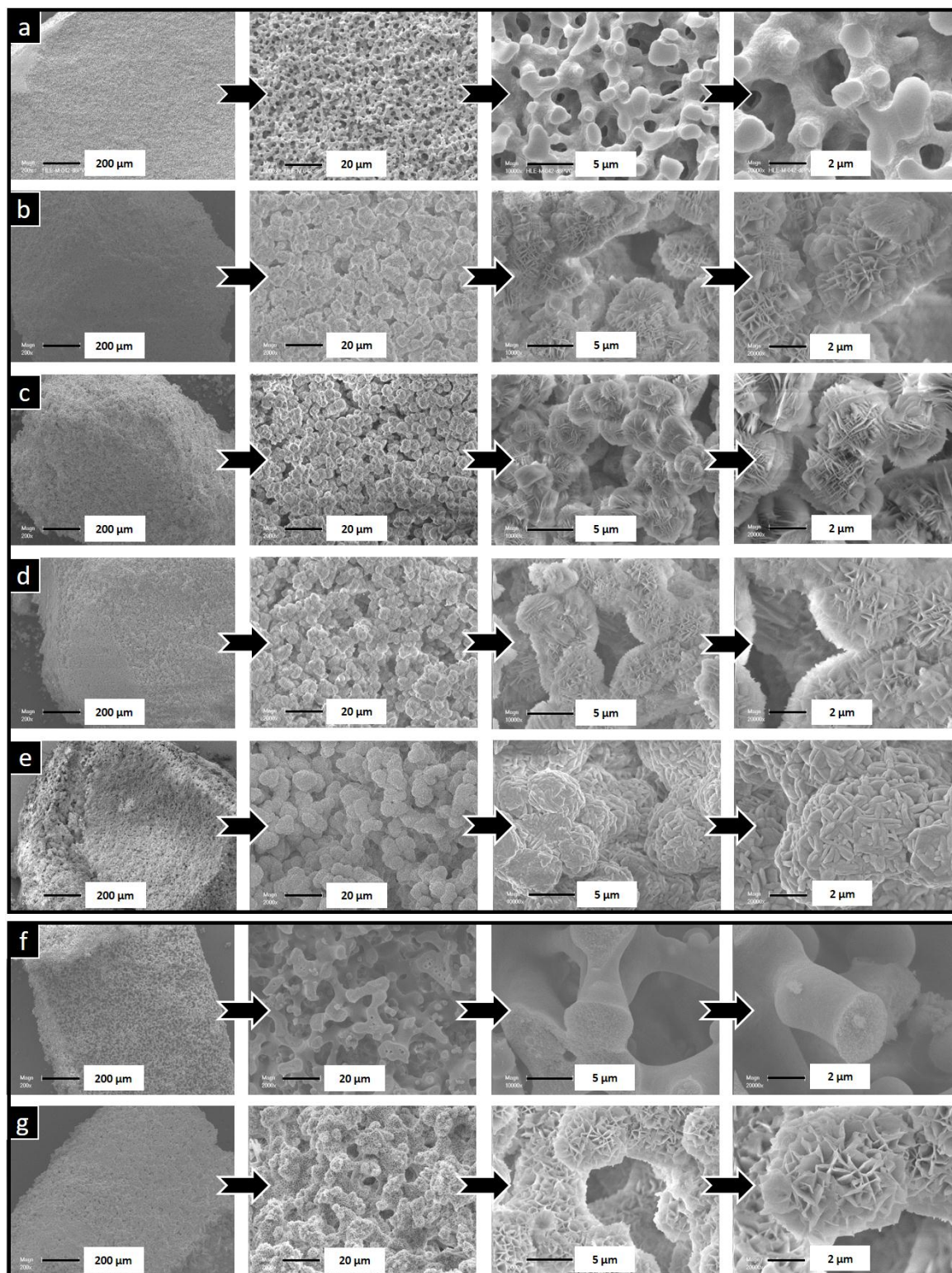


Figure 7. SEM images of (a) the parent silica monolith M, and (f) monolith N and the obtained ZSM-5 nanosheets monoliths (b) M-5-0, (c) M-5-1, (d) M-5-2, (e) M-5-5, and (g) N-5-1

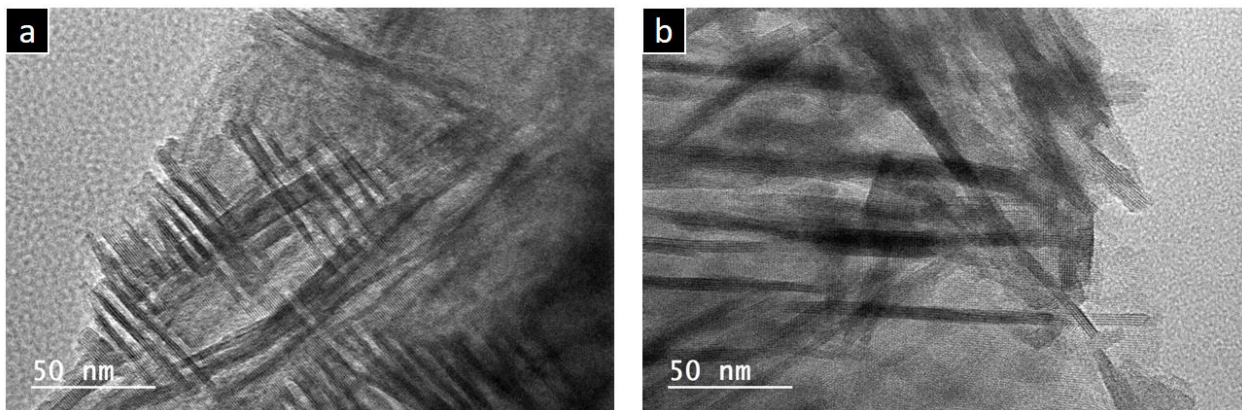


Figure 8. TEM images of monoliths (a) M-5-1 and (b) N-5-1

The N_2 sorption isotherms of the calcined monoliths obtained after different durations of the hydrothermal treatment at $120\text{ }^\circ\text{C}$ are a mixture type I at low p/p° and type II-b at high p/p° (Fig. 9a) ⁶⁴. The hysteresis in the relative pressure range $0.4 < p/p^\circ < 1$ is characteristic of slit pores resulting from the stacking of the nanosheets. The inflexions observed on the isotherms of M-5-0, M-5-1 and M-5-2 monoliths at p/p° of about 0.3-0.4 indicate a capillary condensation in small mesopores created during the formation of ZSM-5 nanosheets. Indeed, there is no capillary condensation observed on the isotherm of the parent monolith. The textural properties determined from the N_2 sorption experiments are reported in Table 2.

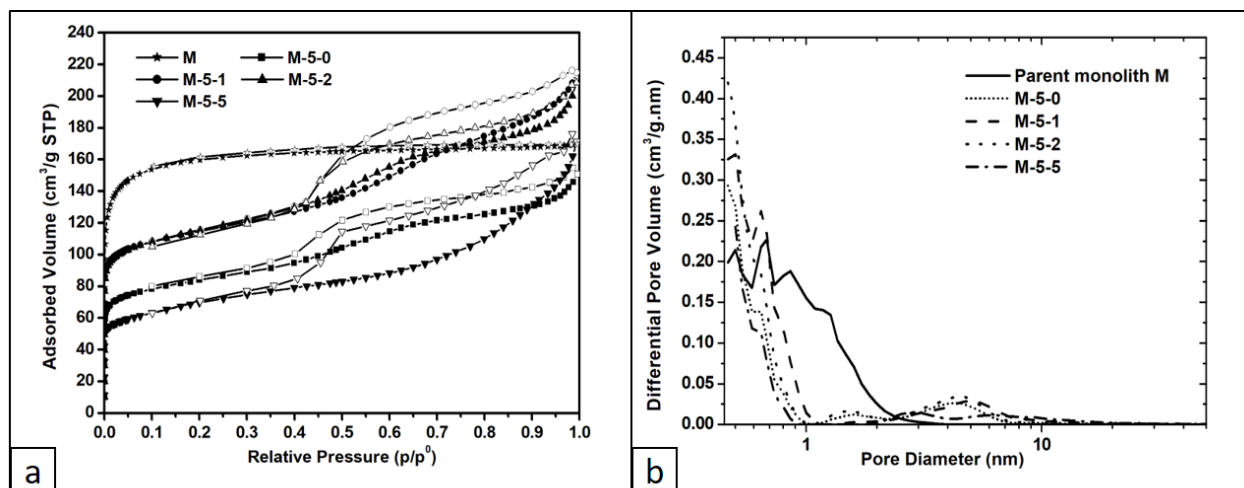


Figure 9. (a) N₂ adsorption/desorption isotherms at 77 K and (b) pore size distributions of the parent M monolith and all obtained monoliths after calcination

Micropores with sizes <1 nm that are assigned to the zeolite framework and secondary micropores of 1.5 nm size are observed on the pore size distributions of synthesized monoliths (Fig. 9b). The microporous volume of the secondary micropores remains constant (0.01 cm³/g) whatever the duration of the hydrothermal treatment at 120 °C. It is assumed that these secondary micropores are formed during the crystallization of ZSM-5 nanosheets because of the presence of the bifunctional organic agent. Indeed, secondary micropores of 1.59 nm diameter were also observed for ZSM-5 nanosheets powder and conventional MFI microcrystals have only zeolitic micropores with size <1 nm with a microporous volume of 0.12 cm³/g⁵⁷. An increase of the zeolitic microporous volume from 0.07 cm³/g (M-5-0) to 0.12 cm³/g (M-5-1) is observed with an additional 1-day hydrothermal treatment at 120 °C in static mode (Table 2). But, the microporous volume decreases slightly to 0.11 cm³/g after 2 days at 120 °C (M-5-2) and in a more pronounced way to reach 0.06 cm³/g after 5 days at 120 °C (M-5-5), because of the redissolution of the nanosheets that generates bigger particles not completely crystallized. The crystallization rates of obtained ZSM-5 nanosheets monoliths were calculated by comparing the zeolitic micropores volume to the microporous volumes of ZSM-5 nanosheets powder (0.12 cm³/g) and revealed a total crystallization for M-5-1 (Table 2).

Table 2. Textural characteristics and crystallization rates of the calcined ZSM-5 nanosheets monoliths

| | S_{BET} (m^2/g) | $V_{\text{tot}}^{\text{a}}$ (cm^3/g) | V_{micro} (cm^3/g) | | $V_{\text{meso}}^{\text{b}}$ (cm^3/g) | D_{meso} (nm) | Crystallization rate ^c (%) |
|--------------------------------|---|---|--|-----------|--|------------------------|--|
| | | | zeolitic | secondary | | | |
| | | | | | | | |
| ZSM-5 nanosheets ⁵⁷ | 486 | 0.37 | 0.12 | 0.02 | 0.19 | 4.4 | 100 |
| M-5-0 | 308 | 0.23 | 0.07 | 0.01 | 0.15 | 3-6 | 58.3 |
| M-5-1 | 428 | 0.33 | 0.12 | - | 0.20 | 2.5-6 | 100 |
| M-5-2 | 426 | 0.32 | 0.11 | 0.01 | 0.20 | 3-6 | 91.6 |
| M-5-5 | 247 | 0.26 | 0.06 | - | 0.20 | 2-15 | 50 |
| N-5-1 | 440 | 0.30 | 0.12 | 0.005 | 0.18 | 2-8 | 100 |

^a It is noteworthy that for all samples the presence of large mesopores does not allow determining accurately the total pore volume

^b Mesoporous volume: $V_{\text{meso}} = V_{\text{tot}} - V_{\text{micro total}}$

^c Crystallisation rate = $V_{\text{micro zeolitic}}/V_{\text{micro zeolitic of reference ZSM-5 nanosheets}}$; $V_{\text{micro zeolitic of reference ZSM-5 nanosheets}} = 0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$

Mercury intrusion experiment was run for the sample M-5-1 with the highest crystallization rate (Fig. 10). One step is observed corresponding to a macroporous volume of 0.30 mL/g. It is noteworthy that the macropores size around 4.5 μm was conserved after pseudomorphic transformation with a highly polydisperse distribution compared to the parent amorphous silica monolith that have a narrow distribution of macropores size. Indeed, pore size distribution reveals

also the presence of meso-/macropores with broad distribution ranging from 20 to 200 nm and mesopores of 8 nm with narrow distribution. These additional meso/macropores are the result of the stacking of the nanosheets and of the spherical aggregates of nanosheets.

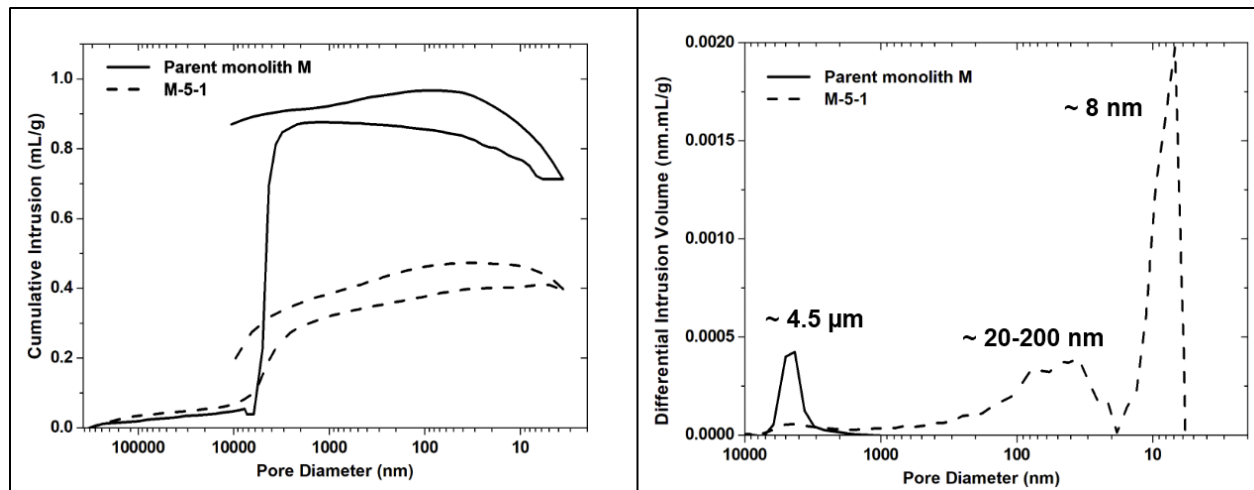


Figure 10. Mercury intrusion/extrusion curves (left) and pore size distributions (right) of the parent silica monolith M and the obtained monolith M-5-1 after calcination

ZSM-5 nanosheets monolith synthesized from meso/macroporous silica monolith. The optimal conditions (i.e. 5 days at 150 °C under stirring and 1 day at 120 °C in static mode) observed for the synthesis of ZSM-5 nanosheets monoliths from micro/macroporous silica monolith M have been applied to transform the meso/macroporous silica monolith N into a monolith composed by ZSM-5 nanosheets.

The photographs of the parent monolith N and the obtained monolith after pseudomorphic transformation are displayed in Fig. S3 and show that the shape was conserved but the diameter of the monolith was reduced to 70% compared to the diameter of the parent silica monolith N (0.50 cm for monolith N vs 0.35 cm for monolith N-5-1). Erosion also observed for monolith M appears more important for monolith N. It is assumed that it is the result of the additional mesoporosity that has increased the dissolution rates while re-precipitation rates were maintained.

XRD patterns of the obtained monolith N-5-1 show peaks corresponding to the reflections (h0l) characteristic of a pure MFI-type zeolite phase, which is consistent with the inhibition of growth along the b-axis characteristic of ZSM-5 nanosheets (Fig. 5).

SEM images show that the amorphous silica skeleton is crystallized into ZSM-5 zeolite with nanosheets morphology (Fig. 7). Compared to the M-5-1 the morphology of N-5-1 is slightly different with ZSM-5 nanosheets forming a more continuous network and not spherical aggregates. The TEM image displayed in Fig. 8b confirms the nanosheet morphology with an average thickness of 2 nm.

The N₂ adsorption/desorption isotherm of monolith N-5-1 displayed in Fig. 11 is very similar to the one of M-5-1 monolith and the textural properties are similar (Table 2). The zeolitic microporous volume of 0.12 cm³/g corresponds to a crystallization rate of 100% and the mesopores size is ranging from 2 to 8 nm.

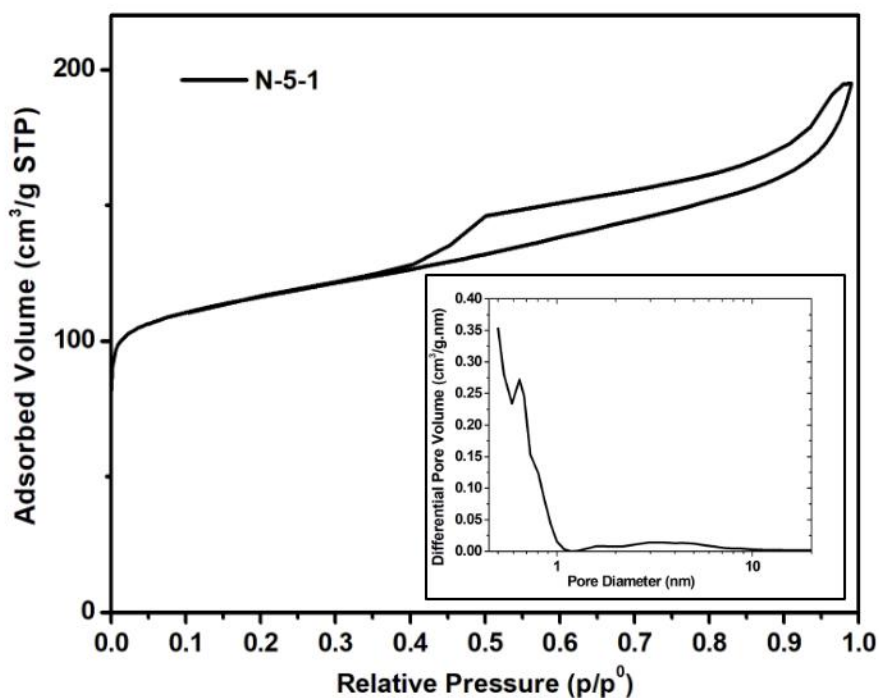


Figure 11. N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions (inset) of the obtained N-5-1 monolith

Monoliths N and N-5-1 were characterized by mercury intrusion-extrusion. Fig. 12 displays their mercury intrusion-extrusion curves and pore size distributions. For monolith N-5-1, 2 distinct steps

are observed: one for macropores of average size of 8 μm corresponding to a macroporous volume of 0.97 mL/g, smaller than the macroporous volume of the parent amorphous monolith (1.40 mL/g) and one for smaller macropores pores ranging between 30 and 400 nm and centered at 80 nm, which contribute to an additional pore volume of 0.15 mL/g. It is noteworthy the conservation of the macropores with an average diameter around 8 μm after pseudomorphic transformation but with a wider distribution between 3.5 and 14 μm compared to the narrow macropores size distribution (between 6 and 10 μm) observed for the parent silica monolith. Mesopores observed by mercury intrusion in the parent silica monolith are no more observed after pseudomorphic transformation. However, mesopores were observed by N_2 adsorption/desorption experiments as well as in the M-5-1 monoliths and attributed to the mesopores created after the elimination of the organic agent between the nanosheets packages by calcination (nanosheets do not collapse perfectly after calcination).

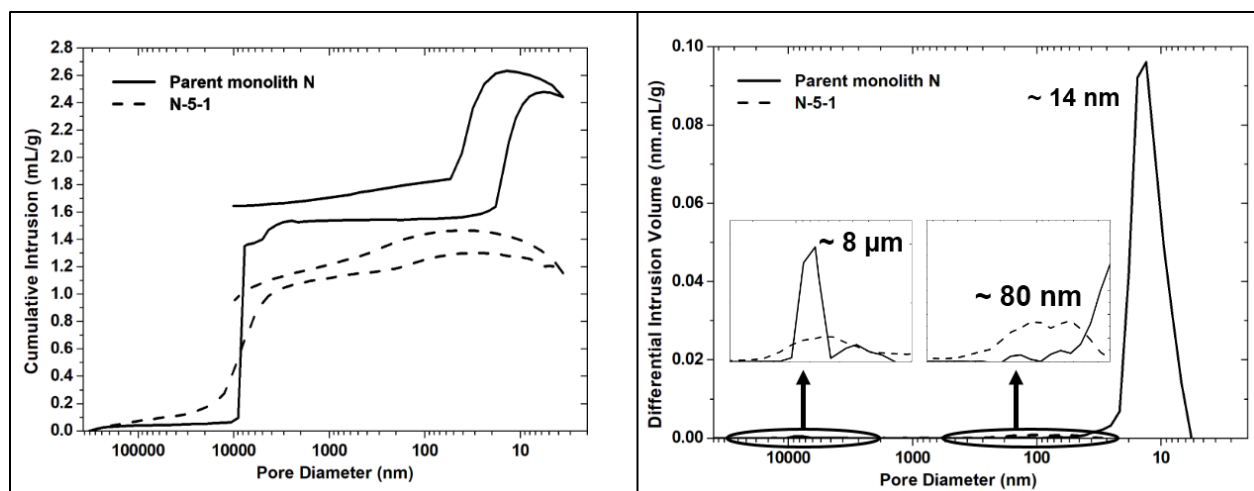


Figure 12. Mercury intrusion-extrusion curves (left) and pore size distributions (right) of the parent silica monolith N and the obtained monolith after transformation N-5-1

The ZSM-5 nanosheet monolith “M-5-1” and “N-5-1” were analyzed by TGA and two main weight losses were observed from 20 and 800 $^{\circ}\text{C}$ (Table S1). The one (3-4 wt.%) in the temperature range 30 - 110 $^{\circ}\text{C}$ corresponds to physisorbed water and the second one (27-28% wt.%) in the temperature range 110 - 700 $^{\circ}\text{C}$ corresponds to the decomposition of the bifunctional structuring agent. There are 2 organic cations per unit cell in ZSM-5 zeolite and thus a weight loss of 16.5 wt.% is expected^{43,66}. However, the weight loss attributing to the decomposition of the organic

cations is higher indicating an excess of C₂₂₋₆₋₆ surfactant as usually observed for zeolite nanosheets^{68,69} and/or some dehydroxylation due the presence of defects.

The molar Si/Al ratio from ICP-OES data for “M-5-1” and “N-5-1” are reported in Table S1. The two monoliths show a high Si/Al ratio of 350 and 182 for M-5-1 and N-5-1, respectively. This Si/Al is much higher than those measured for ZSM-5 nanosheets beads synthesized under the same conditions (about 40)⁵⁷.

It is noteworthy that the ZSM-5 nanosheets monoliths remained intact after the mercury intrusion-extrusion experiments under a pressure of 400 MPa reflecting a significant mechanical stability (Fig. 13).



Figure 13. Photographs of the synthesized monoliths M-5-1 and N-5-1 after mercury intrusion-extrusion experiments

CONCLUSION

Mechanically stable cylindrical macroporous silica monoliths with only microporosity inside the silica skeleton were obtained by optimizing the hydrodynamic regime during ripening phase of the synthesis. The good stirring rate with a suitable duration contributed efficiently to the concurrence of phase separation and silica condensation processes and further to the compact agglomeration of silica particles creating a densified silica wall. In addition, macroporous silica monoliths with disordered mesoporosity were generated by applying a treatment step in basic medium to wet silica monoliths with only microporosity.

These two types of silica monoliths having different types of pores, micro/macropores and meso/macropores, have been successfully transformed by following a pseudomorphism process into ZSM-5 monoliths with nanosheets morphology featuring hierarchical porosities. The formation of ZSM-5 nanosheets from the amorphous silica skeleton of the monoliths was evidenced by XRD that showed the only presence of $h0l$ reflections characteristic of MFI zeolite with inhibition growth along the b -axis. The first attempt was carried out on the micro/macroporous silica type monolith. A first 5-day treatment at 150 °C with stirring was found suitable to maintain the macroscopic shape of the monolith but not sufficient to obtain a fully crystallized ZSM-5 monolith. Further crystallization was achieved without losing the monolith shape after an additional treatment at 120 °C under static conditions. A fully crystallized ZSM-5 monolith with nanosheet morphology has been obtained after 1 day of supplementary hydrothermal treatment at 120 °C. This latter features 3 levels of hierarchical porosity: macropores with an average diameter centered at 4.5 μm similar to the parent silica monolith and a volume of 0.30 mL/g, secondary meso-/macropores with broad distribution size ranging from 20 to 200 nm and mesopores of 8 nm with narrow size distribution resulting of the stacking of the nanosheets and of the spherical aggregates of nanosheets. The optimal conditions found for the previously discussed monolith (5 days at 150 °C under stirring and 1 day at 120 °C in static mode) have been applied to transform a meso/macroporous silica monolith. The obtained monolith was fully crystallized into ZSM-5 monolith nanosheets and present macropores with a main diameter centered at 8 μm similar to the macropores size of the parent silica monolith with a volume of 0.97 mL/g, and secondary macropores centered at 80 nm contributing to an additional pore volume of 0.15 mL/g.

Both ZSM-5 nanosheets monoliths obtained from micro/macroporous and meso/macroporous silica monoliths by following the same experimental protocol have similar textural characteristics although mercury intrusion experiments showed some differences. Such hierarchically porous ZSM-5 monoliths with nanosheets morphology are expected to be very efficient for use in continuous flow process and industrial applications.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

T. Jean Daou and Bénédicte Lebeau: Conceptualization, Magali Bonne, Joumana Toufaily, Tayssir Hamieh, T. Jean Daou and Bénédicte Lebeau: Supervision, Kassem Moukahhal, Huu Nghia Le,

T. Jean Daou and Bénédicte Lebeau: Writing - Original Draft, Kassem Moukahhal, Huu Nghia Le, Magali Bonne, T. Jean Daou and Bénédicte Lebeau: Review & Editing. Kassem Moukahhal and Huu Nghia Le: Performing the experiments.

All authors have given approval to the final version of the manuscript.

ACKNOWLEDGMENT

The XRD, adsorption, AMTR and ME platforms of IS2M are acknowledged. Laure Michelin, Habiba Nouali, Ludovic Josien and Loïc Vidal are warmly thanked for their help in XRD, N₂ adsorption/desorption, SEM and TEM data, respectively.

REFERENCES

- (1) Kabalan, I.; Khay, I.; Nouali, H.; Ryzhikov, A.; Lebeau, B.; Albrecht, S.; Rigolet, S.; Fadlallah, M.-B.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Patarin, J.; Daou, T. J. Influence of the Particle Sizes on the Energetic Performances of MFI-Type Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 18074–18083. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04484>.
- (2) Huve, J.; Ryzhikov, A.; Nouali, H.; Lalia, V.; Augé, G.; Daou, T. J. Porous Sorbents for the Capture of Radioactive Iodine Compounds: A Review. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 29248–29273. <https://doi.org/10.1039/C8RA04775H>.
- (3) Said, A.; Nouali, H.; Limousy, L.; Dutournié, P.; Josien, L.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Daou, T. J. Synthesis of Mono- and Bi-Layer Zeolite Films on Alumina Substrates. *C. R. Chim* **2016**, *19*, 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.09.018>.
- (4) Rioland, G.; Nouali, H.; Daou, T. J.; Faye, D.; Patarin, J. Adsorption of Volatile Organic Compounds in Composite Zeolites Pellets for Space Decontamination. *Adsorption* **2017**, *23*, 395–403. <https://doi.org/10.1007/s10450-017-9870-9>.
- (5) Li, Y.; Yu, J. New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7268–7316. <https://doi.org/10.1021/cr500010r>.
- (6) Martínez, C.; Corma, A. Inorganic Molecular Sieves: Preparation, Modification and Industrial Application in Catalytic Processes. *Coordin. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1558–1580. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.03.014>.

- (7) Li, C.; Moliner, M.; Corma, A. Building Zeolites from Precrystallized Units: Nanoscale Architecture. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15330–15353. <https://doi.org/10.1002/anie.201711422>.
- (8) Sachse, A.; García-Martínez, J. Surfactant-Templating of Zeolites: From Design to Application. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3827–3853. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00599>.
- (9) Dusselier, M.; Davis, M. E. Small-Pore Zeolites: Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5265–5329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00738>.
- (10) Li, J.; Corma, A.; Yu, J. Synthesis of New Zeolite Structures. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7112–7127. <https://doi.org/10.1039/C5CS00023H>.
- (11) Přeč, J.; Pizarro, P.; Serrano, D. P.; Čejka, J. From 3D to 2D Zeolite Catalytic Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8263–8306. <https://doi.org/10.1039/C8CS00370J>.
- (12) Schneider, D.; Mehlhorn, D.; Zeigermann, P.; Kärger, J.; Valiullin, R. Transport Properties of Hierarchical Micro–Mesoporous Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3439–3467. <https://doi.org/10.1039/C5CS00715A>.
- (13) Bingre, R.; Louis, B.; Nguyen, P. An Overview on Zeolite Shaping Technology and Solutions to Overcome Diffusion Limitations. *Catalysts* **2018**, *8*, 163. <https://doi.org/10.3390/catal8040163>.
- (14) Awala, H.; Gilson, J.-P.; Retoux, R.; Boullay, P.; Goupil, J.-M.; Valtchev, V.; Mintova, S. Template-Free Nanosized Faujasite-Type Zeolites. *Nature Mater* **2015**, *14*, 447–451. <https://doi.org/10.1038/nmat4173>.
- (15) Mintova, S.; Jaber, M.; Valtchev, V. Nanosized Microporous Crystals: Emerging Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7207–7233. <https://doi.org/10.1039/C5CS00210A>.
- (16) Zaarour, M.; Dong, B.; Naydenova, I.; Retoux, R.; Mintova, S. Progress in Zeolite Synthesis Promotes Advanced Applications. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2014**, *189*, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.014>.
- (17) Bai, R.; Sun, Q.; Wang, N.; Zou, Y.; Guo, G.; Iborra, S.; Corma, A.; Yu, J. Simple Quaternary Ammonium Cations-Templated Syntheses of Extra-Large Pore Germanosilicate Zeolites. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6455–6458. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03179>.

- (18) Jiang, J.; Yun, Y.; Zou, X.; Jorda, J. L.; Corma, A. ITQ-54: A Multi-Dimensional Extra-Large Pore Zeolite with $20 \times 14 \times 12$ -Ring Channels. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 480–485. <https://doi.org/10.1039/C4SC02577F>.
- (19) Yang, J.; Zhang, Y.-B.; Liu, Q.; Trickett, C. A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, M. Á.; Cong, H.; Aldossary, A.; Deng, H.; Yaghi, O. M. Principles of Designing Extra-Large Pore Openings and Cages in Zeolitic Imidazolate Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6448–6455. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02272>.
- (20) Smeets, S.; Xie, D.; Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Wan, W.; Zou, X.; Zones, S. I. High-Silica Zeolite SSZ-61 with Dumbbell-Shaped Extra-Large-Pore Channels. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10398–10402. <https://doi.org/10.1002/anie.201405658>.
- (21) Kang, J. H.; Xie, D.; Zones, S. I.; Smeets, S.; McCusker, L. B.; Davis, M. E. Synthesis and Characterization of CIT-13, a Germanosilicate Molecular Sieve with Extra-Large Pore Openings. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6250–6259. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02468>.
- (22) Schwieger, W.; Machoke, A. G.; Weissenberger, T.; Inayat, A.; Selvam, T.; Klumpp, M.; Inayat, A. Hierarchy Concepts: Classification and Preparation Strategies for Zeolite Containing Materials with Hierarchical Porosity. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3353–3376. <https://doi.org/10.1039/C5CS00599J>.
- (23) Chen, L.-H.; Li, X.-Y.; Rooke, J. C.; Zhang, Y.-H.; Yang, X.-Y.; Tang, Y.; Xiao, F.-S.; Su, B.-L. Hierarchically Structured Zeolites: Synthesis, Mass Transport Properties and Applications. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17381. <https://doi.org/10.1039/c2jm31957h>.
- (24) Sun, M.-H.; Huang, S.-Z.; Chen, L.-H.; Li, Y.; Yang, X.-Y.; Yuan, Z.-Y.; Su, B.-L. Applications of Hierarchically Structured Porous Materials from Energy Storage and Conversion, Catalysis, Photocatalysis, Adsorption, Separation, and Sensing to Biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3479–3563. <https://doi.org/10.1039/C6CS00135A>.
- (25) Pérez-Ramírez, J.; Christensen, C. H.; Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Groen, J. C. Hierarchical Zeolites: Enhanced Utilisation of Microporous Crystals in Catalysis by Advances in Materials Design. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2530. <https://doi.org/10.1039/b809030k>.
- (26) El Hanache, L.; Lebeau, B.; Nouali, H.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Daou, T. J. Performance of Surfactant-Modified *BEA-Type Zeolite Nanosponges for the Removal of Nitrate in

- Contaminated Water: Effect of the External Surface. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *364*, 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.015>.
- (27) Astafan, A.; Bengelem, M. A.; Pouilloux, Y.; Patarin, J.; Bats, N.; Bouchy, C.; Daou, T. J.; Pinard, L. Particular Properties of the Coke Formed on Nano-Sponge *BEA Zeolite during Ethanol-to-Hydrocarbons Transformation. *J. Catal.* **2016**, *336*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.002>.
- (28) Kabalan, I.; Lebeau, B.; Fadlallah, M.-B.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Bellat, J. P.; Daou, T. J. Hierarchical Faujasite-Type Zeolite for Molecular Decontamination. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 9318–9322. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12884>.
- (29) Hua, Z. L.; Zhou, J.; Shi, J. L. Recent Advances in Hierarchically Structured Zeolites: Synthesis and Material Performances. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10536. <https://doi.org/10.1039/c1cc10261c>.
- (30) Na, K.; Choi, M.; Ryoo, R. Recent Advances in the Synthesis of Hierarchically Nanoporous Zeolites. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2013**, *166*, 3–19. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.054>.
- (31) Groen, J. C.; Bach, T.; Ziese, U.; Paulaime-van Donk, A. M.; de Jong, K. P.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J. Creation of Hollow Zeolite Architectures by Controlled Desilication of Al-Zoned ZSM-5 Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10792–10793. <https://doi.org/10.1021/ja052592x>.
- (32) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kruk, M.; Jaroniec, M. Ordered Mesoporous Carbons. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 677–681. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200105\)13:9<677::AID-ADMA677>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200105)13:9<677::AID-ADMA677>3.0.CO;2-C).
- (33) Fang, Y.; Hu, H. An Ordered Mesoporous Aluminosilicate with Completely Crystalline Zeolite Wall Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10636–10637. <https://doi.org/10.1021/ja061182l>.
- (34) Fan, W.; Snyder, M. A.; Kumar, S.; Lee, P.-S.; Yoo, W. C.; McCormick, A. V.; Lee Penn, R.; Stein, A.; Tsapatsis, M. Hierarchical Nanofabrication of Microporous Crystals with Ordered Mesoporosity. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 984–991. <https://doi.org/10.1038/nmat2302>.
- (35) Ciesla, U.; Schüth, F. Ordered Mesoporous Materials. *Micropor. Mesopor. Mat.* **1999**, *27*, 131–149. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00249-2).

- (36) Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science* **1993**, *261*, 1299–1303. <https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>.
- (37) Hartmann, M. Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577–4593. <https://doi.org/10.1021/cm0485658>.
- (38) Xia, Y.; Mokaya, R. On the Synthesis and Characterization of ZSM-5/MCM-48 Aluminosilicate Composite Materials. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 863–870. <https://doi.org/10.1039/B313389C>.
- (39) Prokešová, P.; Mintova, S.; Čejka, J.; Bein, T. Preparation of Nanosized Micro/Mesoporous Composites via Simultaneous Synthesis of Beta/MCM-48 Phases. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2003**, *64*, 165–174. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00464-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00464-5).
- (40) Galarneau, A.; Cambon, H.; Renzo, F. D.; 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*, 73–79. <https://doi.org/10.1039/B207378C>.
- (41) Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R. Stable Single-Unit-Cell Nanosheets of Zeolite MFI as Active and Long-Lived Catalysts. *Nature* **2009**, *461*, 246–249. <https://doi.org/10.1038/nature08288>.
- (42) Na, K.; Jo, C.; Kim, J.; Cho, K.; Jung, J.; Seo, Y.; Messinger, R. J.; Chmelka, B. F.; Ryoo, R. Directing Zeolite Structures into Hierarchically Nanoporous Architectures. *Science* **2011**, *333*, 328–332. <https://doi.org/10.1126/science.1204452>.
- (43) Dhainaut, J.; Daou, T. J.; Bidal, Y.; Bats, N.; Harbuzaru, B.; Lapisardi, G.; Chaumeil, H.; Defoin, A.; Rouleau, L.; Patarin, J. One-Pot Structural Conversion of Magadiite into MFI Zeolite Nanosheets Using Mononitrogen Surfactants as Structure and Shape-Directing Agents. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 3009. <https://doi.org/10.1039/c3ce40118a>.
- (44) Kabalan, I.; Rioland, G.; Nouali, H.; Lebeau, B.; Rigolet, S.; Fadlallah, M.-B.; Toufaily, J.; Hamiyeh, T.; Daou, T. J. Synthesis of Purely Silica MFI-Type Nanosheets for Molecular Decontamination. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37353–37358. <https://doi.org/10.1039/C4RA05567E>.
- (45) Rioland, G.; Albrecht, S.; Josien, L.; Vidal, L.; Daou, T. J. The Influence of the Nature of Organosilane Surfactants and Their Concentration on the Formation of Hierarchical FAU-

- Type Zeolite Nanosheets. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 2675–2681. <https://doi.org/10.1039/C4NJ02137A>.
- (46) Itani, L.; Valtchev, V.; Patarin, J.; Rigolet, S.; Gao, F.; Baudin, G. Centimeter-Sized Zeolite Bodies of Intergrown Crystals: Preparation, Characterization and Study of Binder Evolution. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2011**, *138*, 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.09.011>.
- (47) Fawaz, E. G.; Salam, D. A.; Nouali, H.; Deroche, I.; Rigolet, S.; Lebeau, B.; Daou, T. J. Synthesis of Binderless ZK-4 Zeolite Microspheres at High Temperature. *Molecules* **2018**, *23*, 2647. <https://doi.org/10.3390/molecules23102647>.
- (48) Tosheva, L.; Valtchev, V.; Sterte, J. Silicalite-1 Containing Microspheres Prepared Using Shape-Directing Macro-Templates. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2000**, *35–36*, 621–629. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00256-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00256-5).
- (49) Rioland, G.; Bullo, L.; Daou, T. J.; Simon-Masseron, A.; Chaplais, G.; Faye, D.; Fiani, E.; Patarin, J. Elaboration of FAU-Type Zeolite Beads with Good Mechanical Performances for Molecular Decontamination. *RSC Adv.* **2015**, *6*, 2470–2478. <https://doi.org/10.1039/C5RA23258A>.
- (50) Rioland, G.; Daou, T. J.; Faye, D.; Patarin, J. A New Generation of MFI-Type Zeolite Pellets with Very High Mechanical Performance for Space Decontamination. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2016**, *221*, 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.09.040>.
- (51) Martin, T.; Galarneau, A.; Renzo, F. D.; Fajula, F.; Plee, D. Morphological Control of MCM-41 by Pseudomorphic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2590–2592. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020715\)41:14<2590::AID-ANIE2590>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2590::AID-ANIE2590>3.0.CO;2-3).
- (52) Martin, T.; Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Brunel, D.; Fajula, F.; Heinisch, S.; Crétier, G.; Rocca, J.-L. Great Improvement of Chromatographic Performance Using MCM-41 Spheres as Stationary Phase in HPLC. *Chem. Mater* **2004**, *16*, 1725–1731. <https://doi.org/10.1021/cm030443c>.
- (53) Petitto, C.; Galarneau, A.; Driole, M.-F.; Chiche, B.; Alonso, B.; Di Renzo, F.; Fajula, F. Synthesis of Discrete Micrometer-Sized Spherical Particles of MCM-48. *Chem. Mater* **2005**, *17*, 2120–2130. <https://doi.org/10.1021/cm050068j>.
- (54) Galarneau, A.; Sachse, A.; Said, B.; Pelisson, C.-H.; Boscaro, P.; Brun, N.; Courtheoux, L.; Olivi-Tran, N.; Coasne, B.; Fajula, F. Hierarchical Porous Silica Monoliths: A Novel Class

- of Microreactors for Process Intensification in Catalysis and Adsorption. *C. R. Chim* **2016**, *19*, 231–247. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.05.017>.
- (55) Didi, Y.; Said, B.; Micolle, M.; Cacciaguerra, T.; Cot, D.; Geneste, A.; Fajula, F.; Galarneau, A. Nanocrystals FAU-X Monoliths as Highly Efficient Microreactors for Cesium Capture in Continuous Flow. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2019**, *285*, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.012>.
- (56) Said, B.; Grandjean, A.; Barre, Y.; Tancret, F.; Fajula, F.; Galarneau, A. LTA Zeolite Monoliths with Hierarchical Trimodal Porosity as Highly Efficient Microreactors for Strontium Capture in Continuous Flow. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2016**, *232*, 39–52. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.05.036>.
- (57) Moukahhal, K.; Daou, T. J.; Josien, L.; Nouali, H.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Galarneau, A.; Lebeau, B. Hierarchical ZSM-5 Beads Composed of Zeolite Nanosheets Obtained by Pseudomorphic Transformation. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2019**, *288*, 109565. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109565>.
- (58) Nakanishi, K. Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation. *J. Porous Mater.* **1997**, *4*, 67–112. <https://doi.org/10.1023/A:1009627216939>.
- (59) Nakanishi, K.; Soga, N. Phase Separation in Silica Sol-Gel System Containing Polyacrylic Acid I. Gel Formation Behavior and Effect of Solvent Composition. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *139*, 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80800-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80800-2).
- (60) Babin, J.; Iapichella, J.; Lefèvre, B.; Biolley, C.; Bellat, J.-P.; Fajula, F.; Galarneau, A. MCM-41 Silica Monoliths with Independent Control of Meso- and Macroporosity. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1907. <https://doi.org/10.1039/b711544j>.
- (61) Nakanishi, K.; Shikata, H.; Ishizuka, N.; Koheiya, N.; Soga, N. Tailoring Mesopores in Monolithic Macroporous Silica for HPLC. *J. High Resolut. Chromatogr.* **2000**, *23*, 106–110. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4168\(20000101\)23:1<106::AID-JHRC106>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4168(20000101)23:1<106::AID-JHRC106>3.0.CO;2-1).
- (62) Galarneau, A.; Abid, Z.; Said, B.; Didi, Y.; Szymanska, K.; Jarzębski, A.; Tancret, F.; Hamaizi, H.; Bengueddach, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F. Synthesis and Textural Characterization of Mesoporous and Meso-/Macroporous Silica Monoliths Obtained by Spinodal Decomposition. *Inorganics* **2016**, *4*, 9. <https://doi.org/10.3390/inorganics4020009>.
- (63) Galarneau, A.; Iapichella, J.; Brunel, D.; Fajula, F.; Bayram-Hahn, Z.; Unger, K.; Puy, G.; Demesmay, C.; Rocca, J.-L. Spherical Ordered Mesoporous Silicas and Silica Monoliths as

- Stationary Phases for Liquid Chromatography. *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 844–855. <https://doi.org/10.1002/jssc.200500511>.
- (64) Landers, J.; Gor, G. Yu.; Neimark, A. V. Density Functional Theory Methods for Characterization of Porous Materials. *Colloids Surf. A* **2013**, *437*, 3–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>.
- (65) Thommes, M.; Cychosz, K. A. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials: Progress and Challenges. *Adsorption* **2014**, *20*, 233–250. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9606-z>.
- (66) Kabalan, I.; Lebeau, B.; Nouali, H.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Koubaissy, B.; Bellat, J.-P.; Daou, T. J. New Generation of Zeolite Materials for Environmental Applications. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2688–2697. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10052>.
- (67) Ocampo, F.; Yun, H. S.; Pereira, M. M.; Tessonnier, J. P.; Louis, B. Design of MFI Zeolite-Based Composites with Hierarchical Pore Structure: A New Generation of Structured Catalysts. *Cryst. Growth Des* **2009**, *9*, 3721–3729. <https://doi.org/10.1021/cg900425r>.
- (68) Schick, J.; Daou, T. J.; Caullet, P.; Paillaud, J.-L.; Patarin, J.; Mangold-Callarec, C. Surfactant-Modified MFI Nanosheets: A High Capacity Anion-Exchanger. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 902–904. <https://doi.org/10.1039/C0CC03604H>.
- (69) El Hanache, L.; Sundermann, L.; Lebeau, B.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Daou, T. J. Surfactant-Modified MFI-Type Nanozeolites: Super-Adsorbents for Nitrate Removal from Contaminated Water. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2019**, *283*, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.049>.

SUPPORTING INFORMATION

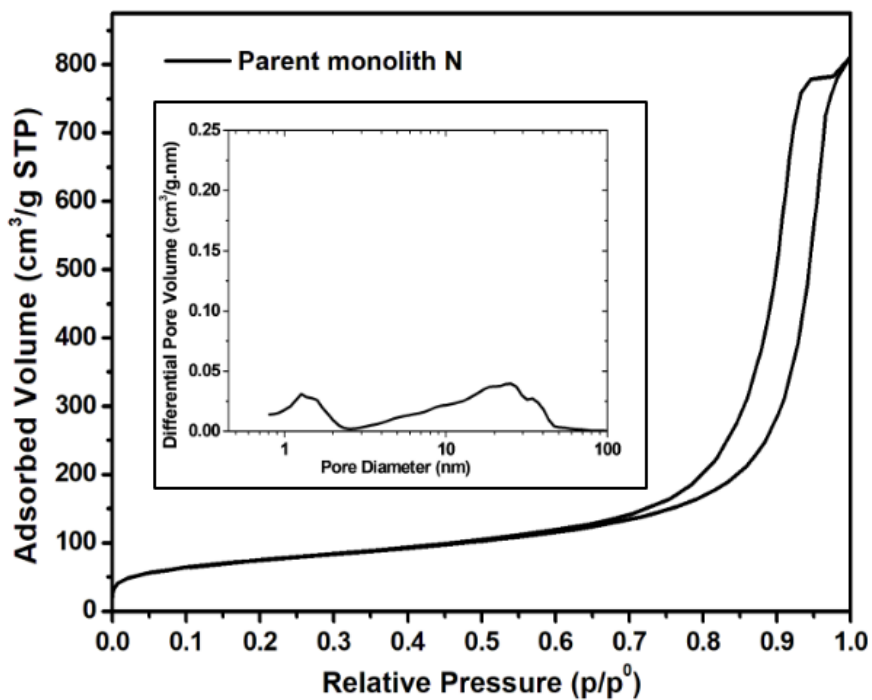


Figure S1. N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution (inset) of the parent silica monolith N

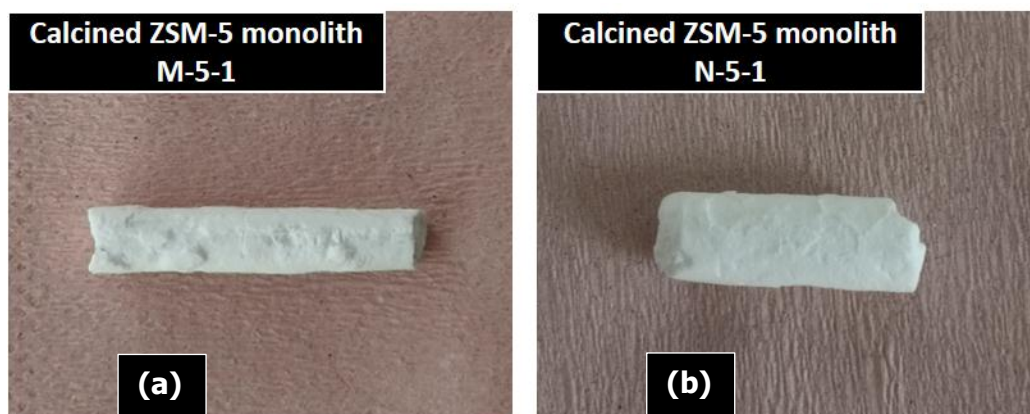


Figure S2. Photographs of the calcined monoliths after pseudomorphic transformation



Figure S3. Photographs of parent silica monolith N and ZSM-5 nanosheets monolith N-5-1 (the length is smaller than the parent's one because a part was cut for TGA analysis)

Table S1. Experimental weight losses measured by thermogravimetric analysis and Si/Al ratio measured by ICP-OES of the obtained monoliths

| | Physisorbed water (%) ^a | Organic matter loss (%) ^b | Theoretical organic matter ^c (%) | Experimental number of organic cations ^d / unit cell | Theoretical number of organic cations/ unit cell | Si/Al ratio ^e |
|--------------|------------------------------------|--------------------------------------|---|---|--|--------------------------|
| M-5-1 | 2.9 | 28 | 16.5 | 3.4 | 2 | 350 |
| N-5-1 | 3.7 | 27.2 | 16.5 | 3.3 | 2 | 182 |

^a corresponding to the mass loss determined by TGA in the temperature range 30-110 °C

^b corresponding to the mass loss determined by TGA in the temperature range 110-700 °C

^c corresponding to 2 molecules of structure directing agent per unit cell

^d structure directing agent

^e determined by ICP-OES