



HAL
open science

Élaboration de capteurs de type microleviers optiques avec des nanostructures multi-échelles pour la détection de composés organophosphorés

Jean-Philippe Brach

► **To cite this version:**

Jean-Philippe Brach. Élaboration de capteurs de type microleviers optiques avec des nanostructures multi-échelles pour la détection de composés organophosphorés. Autre. Université de Strasbourg, 2023. Français. NNT : 2023STRAE004 . tel-04602326

HAL Id: tel-04602326

<https://theses.hal.science/tel-04602326v1>

Submitted on 5 Jun 2024

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.

ÉCOLE DOCTORALE *Physique et Chimie-Physique*

Institut de Chimie et des Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé
ICPEES/CNRS/UNISTRA UMR 7515

THÈSE

 présentée par :

Jean-Philippe BRACH

soutenue le : **20 Janvier 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie-Physique des matériaux

Élaboration de capteurs de type microleviers optiques avec des nanostructures multi-échelles pour la détection de composés organophosphorés

THÈSE dirigée par :

Mme. KELLER Valérie

Directrice de recherche, HDR, CNRS (UMR 7515)

RAPPORTEURS :

M. HOICHEPIED Jean-François

M. ROUSSEAU Lionel

Maître de recherche, HDR , École des Mines de Paris

Ingénieur de recherche, HDR, ESIEE Paris

EXAMINATEUR :

M. ROGEZ Guillaume

Directeur de recherche, HDR, CNRS (UMR 7504)

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. COTTINEAU Thomas

Chargé de recherche, HDR, CNRS (UMR 7515)

Remerciements

Je tiens, tout d'abord, à exprimer ma plus profonde gratitude à ma directrice de thèse, Valérie Keller, pour sa confiance et pour m'avoir ouvert les portes du monde de la recherche avec ce doctorat. Le sujet de thèse que tu m'as offert était très passionnant et son côté pluridisciplinaire m'a permis d'acquérir de nombreuses connaissances et compétences. Ton esprit critique, ton expertise et tes précieuses recommandations, tout en prenant mon avis en considération, m'ont permis de progresser. Au-delà de cela, je tiens à souligner que tu es une personne admirable et très humaine. J'ai apprécié ta gentillesse, ta franchise, ton soutien et ta bienveillance. Pour tout cela, je tiens à te remercier infiniment.

J'adresse mes remerciements et ma reconnaissance envers les membres de mon jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail et pour le temps qu'ils y ont consacré ; à savoir les rapporteurs M. Jean-François Hoche pied (Professeur à l'ENSTA Paris) et M. Lionel Rousseau (Ingénieur de recherche à l'ESIEE Paris), l'examineur de ces travaux M. Guillaume Rogez (Directeur de recherche à l'IPCMS), ainsi que le membre invité M. Thomas Cottineau (Chargé de recherche à l'ICPEES).

Je voudrais également remercier l'université de Strasbourg, où j'ai pu réaliser mon master et mon doctorat dans de bonnes conditions. Je tiens en particulier à remercier le Pr. Aziz Dinia, directeur de l'école doctorale de Physique et de Chimie-Physique de Strasbourg (ED 182), qui s'est montré disponible et à l'écoute lors de mon doctorat.

L'ensemble des travaux de thèse présenté dans ce manuscrit a été financé par l'agence de l'innovation de défense (AID) et l'institut de recherche franco-allemand de Saint-Louis (ISL). Je tiens donc à remercier ces organismes pour leurs contributions à ces travaux.

Ensuite, en rappelant que ce travail a été réalisé à l'ICPEES, mais également dans le laboratoire NS3E à l'ISL, je tiens à remercier les techniciens, ingénieurs et chercheurs, avec qui j'ai pu collaborer et qui ont contribué à l'avancement de ces travaux. Je citerais notamment Thierry Dintzer (ICPEES) pour les images MEB, Dris Ihiawakrim (IPCMS) pour les images MET, Manouel Pichois (IPCMS) pour les images AFM, Secou Sall (ICPEES) pour la DRIFT, Vasiliki Papaefthymiou (ICPEES) pour les spectres XPS, Bastien Lallemand (NS3E) pour les ATG, Jacques Grau (ISL) pour les dépôts PVD de titane, Michel Wolf (ICPEES) pour la fabrication des chemises en Teflon, Alain Rach et Fabrice Vigneron qui m'ont aidé résoudre des soucis techniques sur le pilote de détection.

Je remercie également M. Denis Spitzer (Directeur du laboratoire NS3E) pour m'avoir permis de réaliser les tests de détection au sein de son laboratoire et Guillaume Thomas (NS3E) pour m'avoir conseillé et aider lors de ces manipulations.

Je remercie également Urelle Biapo pour ses conseils au début de ma thèse, elle m'a donné un grand nombre d'informations sur mon sujet et m'a aidé à débiter ce projet.

Je tiens à remercier aussi les chercheurs des deux équipes, Nicolas Keller, Valérie Caps, Didier Robert, Konstantinos Christoforidis et Julien Massue à l'ICPEES et Laurent Schlur, Emeline Lobry, Pierre Gibot et Vincent Pichot à l'ISL avec qui j'ai eu des discussions intéressantes et de bons conseils.

Enfin, je remercie tout particulièrement Nina Rouvière, le fait d'avoir travaillé sur des thématiques de thèse proches m'a permis de progresser, d'avoir des discussions scientifiques intéressantes et de partager mes péripéties avec toi. Également, je suis très fier d'avoir pu collaborer avec toi et d'avoir pu participer à la rédaction de ton article. Je te souhaite d'avance le meilleur pour la suite de tes projets.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mes collègues avec qui j'ai passé de super bons moments autant au laboratoire qu'en dehors, avec à l'ICPEES, Maria, Nina, Justine, Javier, Hamza, Marie, Florian, Steven, Marvin, Clément, Caroline, Maël, Leila, Xi, Yuhan et Patricia et à l'ISL, Virginie, Maxence, Denis, Franck, Jean-Baptiste, Mazheva, Cédric et Cédric.

Je remercie également toutes ces personnes que j'ai rencontrées depuis le master à Strasbourg et qui sont devenues des amis. Je pense notamment, à ses amis partis beaucoup trop loin à mon goût, Brigitte, Greg, Andra et Sorina ; à ceux qui ont fait leur thèse de leur côté à Strasbourg, Manou, Coco, Nicolas, Arno et Pier ; et pour finir tous les autres, Lucas, Abdou, G, Alex, Aurore, Dorian, Vivien, Anaëlle, Maël, Ben, Benjamin, Landry, Mano, Morvan, Charline, Mirabelle et les autres Nicolas. Je suis très heureux de vous avoir rencontré et merci sincèrement de m'avoir toujours soutenu et encouragé.

Une pensée affectueuse va à ma famille et tout particulièrement à ma maman, Janine, et à mon papa, Henri, qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont permis d'arriver là, où j'en suis aujourd'hui. J'ai une pensée également pour ma sœur, Solène, pour mes cousin(e)s, Manon, Tom et Lisa, pour mes tantes Lydia et Josiane et pour mes amis d'enfance Nico et Stef. Sincèrement merci d'avoir toujours été là pour moi pendant cette thèse et bien avant.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART	7
1 INTRODUCTION.....	9
2 LES AGENTS DE GUERRE CHIMIQUES	9
2.1 <i>Les agents de guerre chimiques au cours de l'histoire</i>	9
2.2 <i>Évaluation de la toxicité d'un agent chimique</i>	11
2.3 <i>Les agents de guerre chimiques : les agents neurotoxiques</i>	12
2.3.1 Historique du développement des agents neurotoxiques.....	12
2.3.2 Propriétés physico-chimiques et toxicités des agents neurotoxiques	13
2.3.3 Principes d'actions des agents neurotoxiques sur le corps humain.....	15
2.3.4 Dispositifs de défense contre les agents neurotoxiques.....	16
2.3.4.1 Protections préventives.....	16
2.3.4.2 Traitements d'une victime	16
2.3.4.2.1 La décontamination	16
2.3.4.2.2 Traitements des symptômes.....	17
3 LES SIMULANTS : UNE NECESSITE POUR L'ÉTUDE EN LABORATOIRE	17
3.1 <i>Définition générale d'un simulant</i>	17
3.2 <i>Les principaux simulants d'agents neurotoxiques</i>	18
4 LES SYSTEMES POUR LA DETECTION DE COMPOSES ORGANOPHOSPHORES EN PHASE GAZ	20
4.1 <i>Caractéristiques générales d'un capteur de composés organophosphorés</i>	20
4.2 <i>Les capteurs chimiques</i>	22
4.2.1 Principe d'un capteur chimique.....	22
4.2.2 Principe interaction analyte/capteur.....	23
4.2.2.1 Principes physiques.....	23
4.2.2.1.1 Adsorption	23
4.2.2.1.2 Désorption	24
4.2.2.1.3 Modèles d'isotherme d'adsorption	24
4.2.2.1.4 Cinétique d'adsorption/désorption	24
4.2.3 Couche sensible pour la détection des COPs	25
4.2.3.1 Effet de la géométrie de surface.....	25
4.2.3.2 Impact du groupement chimique en surface.....	25
4.3 <i>Les principales méthodes de détection des composés organophosphorés</i>	27
4.3.1 Méthodes commerciales	27
4.3.2 Capteurs chimiques rapportés dans la littérature scientifique	28
5 LES CAPTEURS DE TYPE MICROLEVIER.....	29
5.1 <i>Définition d'un capteur de type microlevier</i>	29
5.2 <i>Historique du développement des capteurs de type microlevier</i>	33
5.3 <i>Modes opératoires de détection avec un capteur de type microlevier</i>	34
5.3.1 Détection en mode opératoire statique.....	35
5.3.2 Détection en mode opératoire dynamique.....	38
5.3.2.1 Principe de la mesure	38
5.3.2.2 Évaluation de la sensibilité en masse.....	39
5.3.3 Les autres modes opératoires de détection des effets liés aux changements de contrainte	40
5.4 <i>Les géométries des microleviers</i>	41
5.5 <i>Réalisation des mesures sur des capteurs de type microlevier</i>	41
5.5.1 Mesure de la fréquence de résonance	41
5.5.2 Les méthodes d'actionnement et de lecture des mouvements des microleviers.....	42
5.6 <i>La détection des composés organophosphorés avec un capteur de type microlevier</i>	45
6 OBJECTIF DE CETTE THESE.....	47
6.1 <i>Contexte et objectif</i>	47
6.2 <i>Démarche</i>	50
6.2.1 Première étape de nanostructuration	50
6.2.1.1 Dioxyde de titane	50
6.2.1.1.1 Généralités sur le dioxyde de titane	50
6.2.1.1.2 Interaction avec les COPs	52
6.2.1.1.3 Protocole de synthèse pour l'obtention de nanostructures 1D de TiO ₂	53

6.2.1.1.3.1	Méthode « Template »	53
6.2.1.1.3.2	Anodisation électrochimique	54
6.2.1.1.3.3	Synthèses hydro/solvothermales.....	55
6.2.1.1.3.4	Conclusions.....	57
6.2.2	Seconde étape de nanostructuration	58
6.2.2.1	Matériau microporeux : MOF UiO-66.....	58
6.2.2.1.1	Metal-Organic Framework.....	58
6.2.2.1.2	Généralités sur le MOF UiO-66.....	58
6.2.2.1.3	Interaction avec les composés organophosphorés	61
7	CONCLUSION.....	62
CHAPITRE II : ÉLABORATION DE NANOSTRUCTURES 1D DE TiO₂ SUR DES MICROLEVIERS A LECTURE OPTIQUE		65
.....		
1	INTRODUCTION.....	67
2	ÉTUDES PRELIMINAIRES SUR LA NANOSTRUCTURATION DES MICROLEVIERS	68
2.1	<i>Généralités et dispositif expérimental</i>	68
2.1.1	Nettoyage des substrats	68
2.1.2	Dépôt de la couche d'accroche	69
2.1.2.1	Principe.....	69
2.1.2.2	Pulvérisation cathodique magnétron	69
2.1.2.2.1	Principe.....	69
2.1.2.2.2	Calibration de la balance à quartz	70
2.1.2.2.3	Traitement thermique des couches de titane	72
2.1.3	Synthèse des nanostructures 1D	72
2.2	<i>Étude préliminaire : les différents protocoles de synthèse</i>	73
2.2.1	Caractérisation de la couche d'accroche.....	74
2.2.2	Élaboration de nanostructures 1D de TiO ₂ anatase	76
2.2.2.1	Introduction.....	76
2.2.2.2	Protocoles de synthèse.....	77
2.2.2.3	Résultats sur substrat modèle de silicium.....	77
2.2.2.3.1	Selon les conditions de la littérature ²⁵³	77
2.2.2.3.2	Selon les conditions applicables sur microlevier	80
2.2.3	Élaboration de nanostructures 1D de TiO ₂ rutile.....	83
2.2.3.1	Introduction.....	83
2.2.3.2	Protocole de synthèse de départ	85
2.2.3.3	Premiers résultats.....	86
2.2.3.4	Modifications du protocole de synthèse pour la nanostructuration des microleviers.....	88
2.2.4	Conclusions de l'étude préliminaire	90
3	ÉTUDE APPROFONDIE DE LA NANOSTRUCTURATION A BASE DE TiO ₂ RUTILE	90
3.1	<i>Étude paramétrique sur substrat modèle de silicium</i>	91
3.1.1	Influence du solvant et de leurs ratios volumiques.....	92
3.1.1.1	Influence du ratio volumique MEK/H ₂ O.....	92
3.1.1.2	Influence du ratio volumique HCl/MEK.....	95
3.1.1.2.1	Conclusion de l'étude sur l'influence des solvants.....	97
3.1.2	Influence de la préparation de la solution	98
3.1.2.1	Influence du temps de mélange lors de la préparation	98
3.1.2.2	Influence du volume de solution	101
3.1.3	Influence de divers paramètres de contrôle de la morphologie des nanofils de TiO ₂ rutile.....	105
3.1.3.1	Influence de la température de synthèse	105
3.1.3.2	Influence de la durée de synthèse	109
3.1.3.3	Influence du volume de Ti(OBu) ₄	112
3.2	<i>Analyses complémentaires sur les nanofils de TiO₂ rutile</i>	117
3.2.1	Analyse par microscope électronique à transmission des nanofils de TiO ₂ rutile	117
3.2.2	Analyse XPS des nanofils de TiO ₂ rutile	119
3.3	<i>Conclusion de l'étude approfondie des nanofils de TiO₂ rutile sur les substrats modèles de silicium</i> 122	
4	TRANSFERT DU PROTOCOLE DE SYNTHÈSE SUR MICROLEVIER.....	123
4.1	<i>Adaptation du protocole de synthèse sur microlevier</i>	123
4.2	<i>Analyse Raman des nanofils de TiO₂ rutile sur microlevier</i>	126
5	CONCLUSIONS	127
CHAPITRE III : ÉLABORATION DES HETEROSTRUCTURES DE NANOFILS DE TiO₂@MOF UIO-66 SUR DES MICROLEVIERS A LECTURE OPTIQUE		129

1	INTRODUCTION.....	131
2	ÉLABORATION GENERALE DU MOF UiO-66.....	132
2.1	<i>Généralités sur la synthèse du MOF UiO-66.....</i>	132
2.2	<i>Protocole de synthèse du MOF UiO-66.....</i>	133
2.3	<i>Étude préliminaire sur le MOF UiO-66 pulvérulent.....</i>	134
2.3.1	Analyse de la morphologie et de la structure cristalline du MOF UiO-66 pulvérulent.....	134
2.3.2	Analyse de la surface spécifique et de la porosité du MOF UiO-66 pulvérulent.....	135
2.3.3	Analyse thermogravimétrique du MOF UiO-66 pulvérulent.....	136
2.3.4	Analyse des groupements chimiques de surface du MOF UiO-66 pulvérulent.....	138
2.4	<i>Étude paramétrique pour la synthèse du MOF UiO-66 pulvérulent.....</i>	141
2.4.1	Influence de la température de synthèse sur le MOF UiO-66 pulvérulent.....	141
2.4.2	Influence de la durée de synthèse sur le MOF UiO-66 pulvérulent.....	143
2.5	<i>Conclusion de l'étude préliminaire avec le MOF UiO-66 pulvérulent.....</i>	146
3	ÉTUDE DES HETEROSTRUCTURES NFs TiO ₂ @MOF UiO-66 SUR SUBSTRAT MODELE DE SILICIUM.....	147
3.1	<i>Étude générale des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium.....</i>	148
3.1.1	Analyses morphologiques et structurales des hétérostructures NFs TiO ₂ @MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium.....	148
3.1.2	Analyses des groupements chimiques de surface des hétérostructures NFs TiO ₂ @MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium.....	153
3.1.2.1	Hypothèses relatives au mécanisme de nucléation des NPs MOF UiO-66 sur les NFs TiO ₂	153
3.1.2.2	Analyses par spectroscopie FT-IR ATR et par spectroscopie XPS des hétérostructures NFs TiO ₂ @MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium.....	155
3.2	<i>Étude paramétrique des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium</i> <i>160</i>	
3.2.1	Influence de la température de synthèse du MOF UiO-66.....	160
3.2.2	Influence de la durée de synthèse.....	163
3.3	<i>Conclusion de l'étude des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium</i> <i>166</i>	
4	TRANSFERT DU PROTOCOLE DE SYNTHÈSE SUR MICROLEVIER.....	167
4.1	<i>Analyse de la morphologie des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/microlevier.....</i>	168
4.2	<i>Analyse par spectroscopie Raman des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 sur microlevier..</i>	169
5	CONCLUSION.....	170
CHAPITRE IV : DETECTION DES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES EN PHASE GAZEUSE.....		173
1	INTRODUCTION.....	175
2	DISPOSITIF DE MESURE DE DETECTION DU DMMP.....	176
2.1	<i>Description générale du pilote de détection.....</i>	176
2.2	<i>Le système de génération de vapeurs de DMMP.....</i>	178
2.3	<i>Le chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse.....</i>	179
2.4	<i>Principe général des mesures sur microlevier.....</i>	180
2.4.1	Principe des mesures de fréquence de résonance.....	180
2.4.2	Suivi de la fréquence de résonance au cours de la nanostructuration avec les NFs TiO ₂	182
2.4.3	Principe des mesures de détection.....	187
3	ÉVALUATION DES PERFORMANCES EN DETECTION DES MICROLEVIERS A LECTURE OPTIQUE NANOSTRUCTURES.....	188
3.1	<i>Évaluation des performances en détection des microleviers NFs TiO₂.....</i>	188
3.1.1	Microleviers NFs TiO ₂ de référence.....	188
3.1.2	Influence de divers paramètres de synthèse.....	191
3.1.2.1	Influence de la température de synthèse solvothermale des NFs de TiO ₂	192
3.1.2.2	Influence du volume de solution lors de la synthèse solvothermale des NFs de TiO ₂	193
3.1.3	Étude de la cinétique de sorption.....	194
3.1.4	Évaluation de la sensibilité et estimation de la limite de détection.....	199
3.2	<i>Évaluation des performances en détection des microleviers NFs TiO₂@MOF UiO-66.....</i>	201
3.2.1	Expériences de détection et étude de cinétique de sorption.....	202
3.2.2	Évaluation des possibilités de désorption du DMMP des NFs TiO ₂ @MOF UiO-66.....	205
4	MECANISME D'ADSORPTION DU DMMP SUR LES NANOSTRUCTURES SUR LES SUBSTRATS MODELES DE Si.....	207
4.1.1	Mise en place du système de DRIFT.....	207
4.1.2	Préparation des échantillons.....	208
4.1.3	Analyse des spectres de DRIFT.....	208
5	CONCLUSION.....	211
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....		213

ANNEXES	227
REFERENCES DES ILLUSTRATIONS ET DES TABLEUX.....	271
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	281

Liste des abréviations

2-PAM : Pralidoxime ou chlorure de 2-pyridine aldoxime
ACh : Acétylcholine
AChE : Acétylcholinestérase
AEGs : Niveaux Indicatifs d'Exposition Aiguë (en anglais : Acute Exposure Guideline Levels)
AFM : Microscopie à force atomique (en anglais : Atomic Force Microscopy)
ALD : Atomic Layer Deposition
ATG : Analyse thermogravimétrique
BDC : Anions téréphtalates ou ligands téréphtaliques
BET : Théorie Brunauer, Emmett et Teller
CL₅₀ ou CLt₅₀: Concentration létale médiane
CIAC : Convention pour l'Interdiction des Armes Chimiques
CM : Centre métallique
CM-Zr : Centre métallique à base de zirconium
CMOS : Complementary metal oxide semi-conductor
COD : Crystallography Open Database
COP : Composé organophosphoré
DEEP : Diethyl ethyl phosphonate
DEG : Diéthylène glycol
DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais : Density Functional Theory)
DL₅₀ : Dose létale médiane
DMF : N,N-diméthylformamide
DMMP : Diméthylméthylphosphonate
DRIFT : Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier à réflectance diffuse
DRX : Diffraction des rayons X
FPD : Détecteur à photométrie de flamme
FT-IR : Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier
FT-IR ATR : Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée
GC : Chromatographie en phase gazeuse
GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse
H₂BDC : Acide téréphtalique ou acide 1,4-benzènedicarboxylique
H₂PDC : Acide 4,4'biphényl-dicarboxylate
H₂TPDC : Acide terphényldicarboxylate
HCl : Acide chlorhydrique
HFIPPH : Phényl d'hexafluoropropan-2-ol
IMS : Spectroscopie de mobilité ionique
IR : Infra-rouge
LOD : Limite de détection (en anglais : Limit Of Detection)
MEB : Microscopie électronique à balayage
MEK : 2-butanone ou méthyléthylcétone
MET : Microscopie électronique à transmission
μlevier : Microlevier

μ levier Ti(10 nm) : Microlevier recouvert d'une couche de Ti (10 nm)
 μ levier Ti(10 nm)+TT450 °C : Microlevier recouvert d'une couche de TiO₂
MOF : Metal-Organic Framework ou matériau à charpente organométallique
MS : Spectroscopie de masse
NBs : Nanobâtonnets
NFs : Nanofils
NFs TiO₂ : Nanofils de TiO₂
NFs TiO₂/ μ levier : Nanofils de TiO₂ sur microlevier
NFs TiO₂/SMS : Nanofils de TiO₂ sur substrat modèle de silicium
NFs TiO₂@MOF UiO-66 : Nanofils de TiO₂@MOF UiO-66
NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ levier : Nanofils de TiO₂@MOF UiO-66 sur microlevier
NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS : Nanofils de TiO₂@MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium
NPs : Nanoparticules
NPs MOF UiO-66 : Nanoparticules de MOF UiO-66
NTs : Nanotubes
OIAC : Organisation pour l'Interdiction des Armes Chimiques
PAC : Critère d'Action Protectrice (en anglais : Protection Action Criteria)
ppb : Partie par milliard (en anglais : Part Per Billion)
ppm : Partie par million (en anglais : Part Per Million)
PTO : Oxalate de Potassium et de Titane (en anglais : Potassium Titanium Oxalate)
SAW : Capteur à onde acoustique de surface (en anglais : Surface Acoustic Wave)
SLS : Solution-liquide-solide
T_{éb} : Température d'ébullition
T_f : Température de fusion
Ti(OBu)₄ : Butoxyde de titane
TTIP : Isopropylate de titane
QCM : Capteurs à balance à quartz (en anglais : Quartz Crystal Microbalance)
XPS : Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Introduction générale

De nos jours, le risque d'homicide ou de blessure grave provoquée par des agents chimiques est une menace sérieuse et concrète dans notre société. Il peut se manifester par des actions volontaires comme lors d'attaques militaires ou terroristes, ou involontaires comme lors d'accidents chimiques industriels. Dans le cadre des actions volontaires, l'usage d'agents de guerre chimiques existe depuis plus de deux millénaires et est rapporté dès l'Antiquité avec l'utilisation d'un mélange de poix et de soufre enflammé lors de la guerre du Péloponnèse. Leur utilisation atteint son paroxysme durant les deux guerres mondiales et est encore rapportée ces dernières années lors d'attentats, comme au Japon en 1995 avec du gaz Sarin ou lors de guerres civiles avec l'usage de gaz Sarin, de chlore et de gaz moutarde en Syrie en 2013. De plus et bien que la convention d'interdiction des armes chimiques ait été signée en 1993 et ratifiée par 181 états, les agents de guerre chimiques peuvent apparaître comme une menace sérieuse dans le contexte géopolitique et militaire actuel. Parallèlement, des actions involontaires peuvent venir de causes humaines comme l'explosion de nitrate d'ammonium en 2020 sur le port de Beyrouth (Liban) ou de causes naturelles comme en 2017 lors des explosions de peroxydes organiques suite aux inondations dues à l'ouragan Harvey sur le site pétrochimique d'Arkema à Crosby (Texas).

Ces travaux se concentreront sur la lutte contre l'usage d'agents de guerre chimiques, cependant, les dispositifs développés dans le cadre de cette thèse peuvent être utilisés pour d'autres applications. Parmi les agents de guerre chimiques existants, les agents neurotoxiques (Sarin, Tabun, Soman, VX) qui sont des composés organophosphorés (COPs), sont reconnus comme ayant une toxicité aiguë même à de très basses concentrations. Afin de lutter contre l'usage de ces armes non conventionnelles que sont les agents de guerre chimiques, de nombreux dispositifs de défense ont été développés au cours du temps, on y retrouve le développement de tenues de protection, des soins médicaux, de systèmes de filtration ou de dégradation. Néanmoins, la meilleure manière de répondre à l'usage de ces armes reste la prévention et c'est pour cela qu'encore aujourd'hui de nombreux travaux scientifiques portent sur l'élaboration de systèmes de détection fiables. La dispersion de ces agents chimiques dans la nature pouvant donner lieu à des situations dramatiques, il est nécessaire que ces systèmes de détection répondent rapidement à la présence de ces agents, tout en étant sensibles, sélectifs et réversibles. De plus, il peut être préférable, dans la pratique, que le système de détection soit simple d'utilisation, portable et à bas coût. Les moyens de détections disponibles sur le marché actuellement sont généralement basés sur les techniques d'identification des composés chimiques utilisés en laboratoire. La sensibilité, la sélectivité ou la fiabilité de ces techniques sont souvent réduites hors des laboratoires ou leur temps de réponse n'est pas adapté à des analyses sur sites. En conséquence, les recherches scientifiques actuelles se concentrent sur des méthodes de détection alternatives, principalement basées sur le principe de capteur chimique. Le principe de capteur chimique regroupant l'ensemble des méthodes de détection utilise un système de mesure physique simple combiné à une couche dite sensible qui présente des interactions favorables avec le composé à détecter (analyte).

Parmi les diverses méthodes utilisant le principe de capteurs chimiques, les capteurs de type microlevier (μ levier) constituent une classe très prometteuse pour la détection à très faibles concentrations de composés chimiques dans l'air. Ce type de capteur présente une réponse très sensible à la présence des analytes, lorsque ces dernières s'adsorbent à leur surface. Néanmoins, ces capteurs micromécaniques présentent une surface d'adsorption

limitée, ce qui amoindrit grandement leur sensibilité intrinsèque. Les travaux de cette thèse se sont principalement concentrés sur la conception d'une couche sensible à leur surface pouvant grandement améliorer leur sensibilité et sélectivité vis-à-vis des composés organophosphorés. Pour ce faire, une conception en deux étapes de nanostructurations de surface a été étudiée pour augmenter la surface de capture des μ leviers avec des groupements sélectifs.

La première étape de nanostructuration a consisté à développer un réseau de nanostructures 1D à la surface des μ leviers. Le matériau qui a été choisi pour cette conception est le dioxyde de titane (TiO_2) qui est un matériau stable chimiquement, peu cher et assez facilement synthétisable sous forme de nanostructures 1D. **La seconde étape** a consisté à décorer ces nanostructures 1D avec des nanoparticules (NPs) d'un matériau microporeux, le MOF UiO-66. Ce dernier, en plus de posséder des avantages similaires à ceux de TiO_2 , apporte une surface de capture exceptionnelle. Ces deux matériaux présentent à leur surface des groupements acides connus pour avoir des propriétés d'adsorption intéressantes vis-à-vis des composés organophosphorés. Les protocoles de synthèses étudiés pour l'élaboration des nanostructures sont des synthèses hydro/solvothermales qui présentent l'avantage d'être des méthodes de synthèse simples à mettre en place et suffisamment douces pour envisager leur application dans des productions à plus grande échelle. Enfin, pour évaluer l'apport de la couche sensible développée sur les μ leviers, la réponse des μ leviers a été mesurée et évaluée en présence d'un simulant du gaz Sarin, le DiMéthylMéthylPhosphonate (DMMP), à chaque étape des nanostructurations.

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres décrits brièvement ci-dessous.

Le chapitre I est consacré à l'étude bibliographique qui rapporte les différentes informations nécessaires permettant une compréhension globale de ce sujet. Tout d'abord, un état de l'art sur les agents de guerre chimiques est rapporté décrivant, dans un premier temps, l'historique de l'usage de ces agents ainsi que l'évolution de la politique/géopolitique mondiale vis-à-vis de ces derniers. Par la suite, les notions générales sur la toxicité d'un agent chimique sont évoquées avant de se concentrer sur l'historique de développement, les propriétés physico-chimiques ainsi que les principes d'actions sur le corps humain des agents de guerre chimique les plus toxiques, les agents neurotoxiques. Ensuite, les raisons de l'usage des simulants d'agents neurotoxiques pour des études en laboratoire sont brièvement évoquées. Après avoir rapporté la dangerosité de ces agents de guerre chimiques, le principe général d'un système de détection fiable permettant de prévenir rapidement les victimes d'une attaque avec ces armes non conventionnelles est rapporté. Puis, les différents dispositifs de détection commerciaux et en développement sont discutés. La suite de ce chapitre se focalise sur les capteurs de type μ levier, où le principe de fonctionnement et les différents modes d'utilisation sont décrits en détail. Enfin, pour finir ce chapitre, une mise en contexte et le développement de la stratégie mise en œuvre lors de cette étude sont reportés. Cette dernière partie rapporte notamment les différentes possibilités d'élaboration de la couche sensible des capteurs de type μ levier avec des nanostructures 1D de TiO_2 ainsi qu'avec le MOF UiO-66.

Le chapitre II relate en plusieurs parties les étapes de développement de nanostructures 1D de TiO_2 sur des surfaces modèles à base de silicium (Si), à partir de synthèses hydro/solvothermales. Lors de ces travaux, l'élaboration des nanostructures 1D de TiO_2 est préalablement étudiée sur des substrats centimétriques de Si avant d'être transférée à des μ leviers à lecture optique. L'élaboration de ces nanostructures 1D sur des surfaces se déroule en plusieurs étapes. **Dans un premier temps**, les études sur le dépôt d'une couche de germes de TiO_2 , nécessaire pour démarrer la nucléation hétérogène des nanostructures 1D sur les surfaces de Si, sont décrites. Par la suite et au début de cette thèse, une étude préliminaire a été réalisée en s'inspirant de différents protocoles de synthèse hydro/solvothermales issus de la littérature. Les études se sont focalisées par la suite sur le protocole de synthèse s'étant avéré être le plus prometteur pour une application sur des μ leviers à lecture optique. Ce protocole de synthèse prometteur permet **l'obtention de nanofils de TiO_2 (NFs TiO_2) rutile sur les surfaces de Si**. Par la suite, différentes conditions de synthèse ont été expérimentées et caractérisées afin de déterminer les conditions expérimentales optimales pour augmenter la surface de capture avec ces NFs de TiO_2 . Lors de cette étude, les résultats issus de la caractérisation de ces nanostructures sont corrélés à l'influence de chaque paramètre expérimenté. Pour finir ce chapitre, les synthèses optimisées ont été transférées sur les μ leviers à lecture optique et une analyse structurale des nanostructures sur ces μ leviers a été réalisée.

Le chapitre III porte sur le développement des NPs de MOF UiO-66 décorant les NFs de TiO_2 . **Dans un premier temps**, ce chapitre rapporte des généralités issues de la littérature sur la synthèse solvothermale du MOF UiO-66 avant d'exposer le protocole de synthèse utilisé lors de cette thèse. Par la suite, les premières analyses expérimentales réalisées sur le MOF UiO-66 seul (MOF UO-66 pulvérulent) sont rapportées afin de définir au mieux la structure cristalline, la morphologie ainsi que la composition chimique de ces NPs de MOF UiO-66 élaborées lors de ces travaux. **Dans un second temps**, les synthèses de NPs de MOF UiO-66 ont été appliquées au substrat de Si pré-recouvert avec les NFs de TiO_2 . Cette nouvelle hétérostructure a totalement été caractérisée et comparée aux deux matériaux qui la composent. Une brève étude paramétrique a également été tentée pour essayer d'augmenter la surface du MOF UiO-66 et/ou de contrôler les dimensions et la répartition des NPs qui décoorent les NFs de TiO_2 . **Les conditions de synthèse optimale** ont ensuite été transférées sur des μ leviers à lecture optique et leurs caractérisations structurales et morphologiques sont présentées à la fin du chapitre.

Le chapitre VI décrit en détail l'influence de la nanostructuration sur les performances en détection des μ leviers vis-à-vis d'un simulateur du gaz Sarin, le DMMP. **En premier lieu**, chaque partie du pilote de détection permettant d'évaluer les performances des μ leviers est décrite en détail. Ce pilote est composé d'une chambre de génération de vapeurs de DMMP, d'une GC-MS et d'une chambre de détection dans laquelle se trouve une tête AFM. Cette tête AFM permet de réaliser des mesures de détection en suivant la fréquence de résonance des μ leviers examinés, mais également d'étudier l'influence de la nanostructuration sur la

fréquence de résonance des μ leviers. **Par la suite**, des études comparatives montrant l'influence des différentes étapes de nanostructuration ou de la morphologie des nanostructures élaborées par rapport aux performances en détection des μ leviers sont présentées. Des études sur les isothermes et les cinétiques de sorption ont été réalisées afin de comprendre au mieux les mécanismes d'interaction entre le DMMP et la surface des μ leviers. **Pour finir ce chapitre**, les mécanismes d'interactions chimiques entre les nanostructures élaborées au cours de ces travaux et le DMMP ont été décryptés à partir d'analyses par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier à Réflectance Diffuse (DRIFT).

Pour finir, une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus lors de ces travaux et met en exergue les points les plus marquants de cette thèse. Elle contient également une liste de perspectives afin de compléter et/ou faire progresser cette étude.

Des annexes sont également présentées afin de compléter et d'apporter certaines informations supplémentaires. Elles contiennent une brève étude bibliographique sur les types d'agents de guerre chimiques, autres que les agents neurotoxiques, les différentes méthodes de détection commerciale ou au stade de recherche, autres que les capteurs de type μ levier. Par la suite, un descriptif des différentes techniques de caractérisation employées au cours de cette thèse est présenté. Pour finir, des résultats ou des informations complémentaires à divers points de cette thèse y sont présentés.

Chapitre I : État de l'art

1 Introduction

L'objectif des travaux présentés dans cette thèse consiste à élaborer un capteur de type μ levier nanostructuré pour la détection d'agents de combat chimiques. En effet, les agents de combat chimiques représentent une réelle menace pour les civils et les forces armées, de par leur toxicité et leurs modes d'action. Le développement de systèmes de détection en phase gazeuse qui soient efficaces constitue à l'heure actuelle une nécessité pour la protection militaire et civile.

Dans ce chapitre, les agents de guerre chimiques sont présentés. En particulier, les agents neurotoxiques qui sont considérés comme la famille d'agents de guerre chimiques la plus toxique. En raison de leur toxicité, les études en laboratoire sont effectuées avec des molécules dites simulantes ou analogues, définies également dans ce chapitre. Par la suite, les principales caractéristiques des techniques de détection sont définies. Les différentes techniques de détection existantes ou en développement sont répertoriées. Parmi ces techniques, l'accent est porté sur les capteurs de type μ levier qui ont démontré récemment une forte sensibilité et sélectivité aux agents de guerre chimiques et qui font l'objet de ces travaux de recherches. L'apport de ce type de capteurs dans la détection des gaz de combat est également démontré. Pour finir, les objectifs et la démarche entreprise dans ces travaux afin de développer un système hypersensible et sélectif aux agents neurotoxiques sont exposés.

2 Les agents de guerre chimiques

2.1 Les agents de guerre chimiques au cours de l'histoire

L'utilisation de produits chimiques toxiques à des fins militaires est connue depuis l'Antiquité. En effet, entre 431 et 404 AV. J.-C., les spartiates employèrent un mélange de poix et de soufre enflammé à Platées et Déliion au cours de la guerre du Péloponnèse.¹ En 256 APR. J.-C., ce même mélange fut également utilisé dans des conflits entre l'Empire Romain et l'Empire Perse à Dura-Europos, se situant dans la Syrie moderne.² Cependant, les quantités engagées restaient faibles et les synthèses étaient artisanales. Il aura fallu attendre le développement de la chimie industrielle au cours du XIXe siècle pour produire en masse des agents de guerre chimiques, et ainsi envisager leur utilisation sur les champs de bataille (Figure 1). On relate la première utilisation de ce type d'arme le 22 avril 1915 à Ypres en Belgique, où l'armée allemande employa le chlore afin d'affaiblir les soldats de la Triple Entente.¹ Ces armes furent utilisées à de nombreuses reprises lors de la Première Guerre mondiale comme le 12/13 juillet 1917 à Ypres, avec la première utilisation par l'armée allemande du tristement célèbre gaz moutarde. Par la suite, elles ont été employées dans de nombreux conflits qui ont suivi. Par exemple, en 1935/1936, ce gaz fut employé par l'Italie lors de l'invasion de l'Éthiopie. La Seconde Guerre mondiale fut le théâtre de l'usage d'armes chimiques, comme lors des invasions japonaises de la Chine ou dans les camps de

concentration allemands. Le gaz moutarde, le Sarin et le Tabun ont été utilisés par l'Irak de 1983 à 1988, durant le conflit Iran/Irak.¹



Figure 1 : Photo aérienne d'une attaque au chlore relâché à partir de bouteilles en acier durant la Première Guerre mondiale (« Collier's New Photographic History of the World's War » – New York, 1918).³

C'est à partir de 1968, lors de la conférence du désarmement à Genève, que l'idée du désarmement des armes chimiques et biologiques naquit. Cependant, à cause des conflits politiques dans le monde et de la guerre froide, les négociations furent longues. Il faudra attendre 1980 pour qu'une équipe consacrée à ce travail soit constituée lors de la conférence sur le désarmement. Ce groupe avait pour objectif de développer une convention interdisant la production et l'usage des armes chimiques. C'est en 1992 que le texte de la convention est officiellement adopté par la conférence sur le désarmement à Genève sous le nom de Convention pour l'Interdiction des Armes Chimiques (CIAC). Elle est signée à Paris le 13 janvier 1993 par 130 pays. Selon cette convention, l'appellation « armes chimiques » regroupe les agents de guerre chimiques, leurs précurseurs, les munitions et les dispositifs, ainsi que tout équipement spécialement conçu pour être utilisé directement avec ces armes.⁴ L'organisme s'occupant de la bonne application de cette convention dans tous les pays signataires est créé le 29 avril 1997 et s'appelle l'Organisation pour l'Interdiction des Armes Chimiques (OIAC).⁵ Aujourd'hui, 193 états sont partisans de la convention et 165 états l'ont ratifiée. Actuellement, les agents de guerre chimiques sont catégorisés comme des armes de destruction massive, nommées armes NRBC (Nucléaire, Radiologique, Biologique, Chimique). Cependant, malgré la mise en place de cette convention, l'utilisation de ces armes continue comme lors des attentats de la secte Aum Shinrikyo au Japon à Matsumoto en 1994 et dans le métro de Tokyo, le 20 mars 1995.⁶ Des armes chimiques ont été également employées par le régime de Bachar el-Assad en 2013 et 2017 en Syrie, pourtant pays signataire de la CIAC.⁷⁻¹¹ Plus récemment, l'assassinat de Kim Jong-nam le 13 février 2017 à l'aéroport de Kuala Lumpur^{12,13}, l'empoisonnement de Sergueï et Loulia Skripal le 4 mars 2018 à Salisbury¹⁴ ou encore celui d'Alexeï Navalny le 20 août 2020 pendant un vol entre Tomsk et Moscou^{15,16}, montrent la dangerosité de ces armes et la facilité d'en produire. Au vu des risques d'attaques à l'arme chimique, il est nécessaire de concevoir des dispositifs capables de détecter la présence de ces molécules sur le terrain ou dans certaines zones de forte affluence.¹⁰

2.2 Évaluation de la toxicité d'un agent chimique

Les différents paramètres pour évaluer les effets néfastes d'un agent de guerre chimique sont définis dans cette partie. L'efficacité des agents de guerre chimiques est différente pour chacun des agents et elle est définie selon leurs toxicités et leurs volatilités.

La toxicité est définie comme la dose absorbée par un organisme et la réaction de cet organisme à ce produit. Plusieurs indicateurs quantitatifs existent pour évaluer la toxicité des agents de guerre chimiques, dont notamment :

- La dose létale médiane (**DL₅₀**) qui indique la dose d'une substance provoquant la mort de la moitié d'une population animale donnée. Ainsi, plus la valeur est faible, plus la substance est toxique. Elle s'exprime en mg/kg, en reportant la masse de substance à la masse corporelle de l'organisme qui est contaminé.
- La concentration létale médiane (**CL₅₀ ou CLt₅₀**) indique la concentration d'une substance inhalée provoquant la mort de la moitié d'une population animale. Elle s'exprime en mg·min/m³, pour donner la concentration létale en substance pour l'organisme contaminé pour un temps d'exposition donné.
- Les niveaux d'exposition aiguë de référence (**AEGLs**), qui ont été introduits par l'Environmental Protection Agency (EPA), définissent les concentrations spécifiques de produits chimiques en suspension dans l'air entraînant des effets sur la santé. Ils sont utilisés pour les produits chimiques généralement non présents dans l'air. Trois niveaux d'AEGLs (exprimés en ppm ou en mg·m⁻³) sont définis et classés selon la nature des effets générés par les substances sur l'organisme. À chacun de ces niveaux est associé un temps d'exposition (10 min, 30 min, 1 h, 4 h, ou 8 h). Le niveau AEGL-1 définit la concentration d'une substance dans l'air qui entraîne sur l'individu des irritations, un inconfort notable ou des effets asymptomatiques non sensoriels. Cependant, ces derniers ne sont pas invalidants et sont transitoires et réversibles après exposition. Le niveau AEGL-2 indique la concentration qui entraîne des effets irréversibles ou graves sur la santé conduisant à des problèmes de santé sur le long terme de la population. Le niveau AEGL-3 correspond à la concentration représentant un danger de mort pour la population.¹¹

Les organismes de protection et de prévention comme « Office of Environment, Health, Safety and Security » indiquent la toxicité d'un produit avec les niveaux de critère d'action protectrice (PAC). Ces valeurs correspondent en général aux niveaux AEGLs, mais quand ces données ne sont pas connues, des valeurs extrapolées sont utilisées. Ces valeurs sont appelées limite d'exposition d'urgence temporaire (**TEEL**).¹⁹

D'autres paramètres sont à prendre en considération, tels que la volatilité (mg·m⁻³) et la persistance d'une substance. En effet, sa dispersion dans l'air peut augmenter les risques de contamination. Ces deux paramètres représentent la capacité d'une substance à se vaporiser et à se maintenir dans l'air.

2.3 Les agents de guerre chimiques : les agents neurotoxiques

Les agents de guerre chimiques sont définis en fonction de leur mode d'action sur le corps humain et sont ainsi divisés en quatre catégories :

- **les agents vésicants** qui sont principalement des agents incapacitants comme l'agent moutarde. Ils sont décrits en détail dans l'annexe A.1.
- **les agents suffocants** comme le chlore qui attaquent principalement les voies respiratoires de l'individu exposé. Ils sont décrits en détail dans l'annexe A.2.
- **les agents hémotoxiques** comme le cyanure d'hydrogène qui sont des poisons inhibant la respiration cellulaire. Ils sont décrits en détail dans l'annexe A.3.
- **les agents neurotoxiques** qui sont des composés organophosphorés et qui représentent la catégorie d'agents de guerre chimiques la plus toxique. Ils sont au cœur de ce projet, étant les analytes que le capteur développé au cours de cette thèse cherche à détecter. Ils sont décrits en détail dans la partie suivante.

Les agents neurotoxiques sont les agents de guerre chimiques avec les doses létales les plus basses. Ils sont principalement trouvés sous forme de liquide incolore dans les conditions normales de température et de pression. Le Tabun, le Sarin, le Soman, et le VX sont les agents neurotoxiques les plus connus. Les agents neurotoxiques font partie des composés organophosphorés (COPs), c'est-à-dire des composés organiques possédant au moins un atome de phosphore. Ces composés sont utilisés en tant que retardateurs de flamme^{1,24}, plastifiants^{1,24}, adoucissants^{1,20}, émulsifiants et additifs pour huiles lubrifiantes¹, mais ils sont surtout connus pour leur usage en tant que pesticides²¹ ou agents de guerre chimiques. Ces agents ont subi des modifications au niveau de leur structure chimique dans l'objectif de les rendre de plus en plus toxiques.

2.3.1 Historique du développement des agents neurotoxiques

La première synthèse de composés organophosphorés a été rapportée par Philippe de Clermont en 1854 avec l'organophosphoré tétraéthylpyrophosphate (TEPP). Par contre, leur potentiel en tant qu'agent chimique toxique ne sera reconnu qu'en 1930 par Lange et Krüger.^{1,22,23} En 1934, I. G. Farbenindustrie, une société allemande, cherche à développer de nouveaux types de pesticides. Les recherches ont été confiées au chimiste Gerhard Schrader qui s'intéressa aux molécules organophosphorées en 1936.¹ En travaillant sur ces pesticides, Schrader et son équipe ont découvert les premiers agents de guerre chimiques neurotoxiques de la série G (pour German), avec en 1936, le N-N, N-diméthylphosphoramidocyanidate d'éthyle, plus communément appelé Tabun (GA). Puis en 1937, ils découvrent l'isopropyl méthylphosphonofluoridate, aussi nommé Sarin (GB).¹ Ces derniers ont directement été envoyés au bureau des armes chimiques allemandes de l'époque et ont tout de suite été reconnus pour leurs potentiels en tant qu'armes chimiques. Quant au méthylfluorophosphonate de pinacolyle, plus connu sous le nom de Soman (GD), il a été synthétisé pour la première fois en 1944 par le prix Nobel Richard Kuhn.¹ Ces composés organophosphorés sont gardés au secret par l'armée allemande et sont découverts seulement

à la fin de la Seconde Guerre mondiale par le reste du monde. Par la suite, des recherches sont lancées aux États-Unis, en Angleterre, en France et dans l'Union soviétique afin d'étudier le potentiel militaire de ces composés. C'est au cours d'une collaboration entre des laboratoires britanniques et américains, qui a abouti en 1952, qu'une nouvelle série d'agents neurotoxiques, la série V (pour Venemous), a été créée.²⁴ Le VX est la substance la plus connue de la classe V auprès des militaires puisqu'il présente la dose létale pour l'homme la plus basse connue à ce jour.¹ Dans les années 1970-1980, les Soviétiques lancent un programme secret (nom de code FOLIANT) afin de développer de nouvelles armes chimiques.^{24,25} Selon certaines sources d'informations, une nouvelle série d'agents neurotoxiques a été développée durant ce programme de recherche. Cette série d'agents neurotoxiques se nomme les agents de la série A. Elle regroupe l'ensemble de la troisième génération d'agents neurotoxiques qui sont prétendus plus toxiques que les agents de la série V. Cette série d'agents neurotoxiques était également réalisée dans le but d'être indétectable vis-à-vis des équipements de détection conformément aux normes de l'OTAN. Cette série d'agents neurotoxiques contient au moins trois agents de guerre chimiques connus à ce jour, le A 230, le A 232 (ou VR) et le A 234. Bien que plus toxiques que les agents de la série V, les agents de la série A présentent une faible stabilité dans un environnement classique. Cependant, cette lacune a été comblée par l'usage de forme binaire des agents susmentionnés en exigeant une excellente stabilité sur les précurseurs. Ces précurseurs sont appelés agents de la série NOVICHOCK dont l'agent le plus connu actuellement est le NOVICHOCK-5.²⁴⁻²⁶ Les agents de la série A et de la série NOVICHOCK ne sont pas encore très bien référencés à l'heure actuelle et les seules références à ces agents ne donnent que des informations « plausibles » sur leurs caractéristiques chimiques et toxiques.

Pour résumer, depuis leur création, les agents neurotoxiques sont actuellement classés en plusieurs catégories :

- les agents de **la série G**, volatils et peu persistants.
- les agents de **la série V**, persistants et peu volatils.
- les agents de **la série A** ou de la série NOVICHOCK.

2.3.2 Propriétés physico-chimiques et toxicités des agents neurotoxiques

Bien que les agents neurotoxiques soient divisés en plusieurs catégories, ils agissent sur le système nerveux selon le même schéma. Les propriétés physico-chimiques et de toxicités des agents les plus référencés et connus sont présentées dans le tableau 1 ci-dessous. Ils peuvent tous être utilisés sous forme de liquide, de vapeur ou d'aérosol. À 25 °C, tous sont à l'état liquide, mais les agents G présentent une volatilité plus importante que les agents V (et donc une pression de vapeur saturante élevée), les rendant plus toxiques par inhalation sous forme de vapeur ou d'aérosol. En revanche, les agents V sont plus persistants et présentent des risques plus importants en cas de contact cutané.²⁷

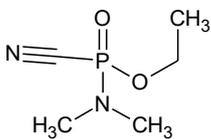
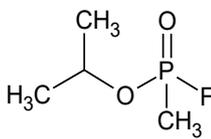
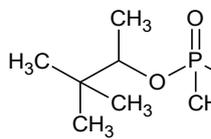
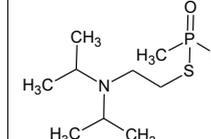
Agents neurotoxiques	Tabun (GA)	Sarin (GB)	Soman (GD)	VX
Formule chimique	C ₅ H ₁₁ N ₂ O ₂ P	C ₄ H ₁₀ FO ₂ P	C ₇ H ₁₆ FO ₂ P	C ₁₁ H ₂₆ NO ₂ PS
N° CAS	77-81-6	107-44-8	96-64-0	50782-69-9
Structure chimique				
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	162,3	140,1	182,2	267,37
Densité liquide (g·mL ⁻¹)	1,0756	1,0887	1,0222	1,0083
T _f /T _{éb} (°C)	-50/248	-56/158	-42/198 (décomposé)	<-51/292 (décomposé)
Pression de vapeur saturante (mmHg, 25 °C)	0,037	2,9	0,40	0,0007
Volatilité (mg·m ⁻³ à 25 °C)	610	22 000	3 900	75
Solubilité H ₂ O (mg·L ⁻¹)	7,2 x 10 ⁴ (20 °C)	1,0 x 10 ⁶ (25 °C)	2,1 x 10 ⁴ (25 °C)	3 x 10 ⁴ (25 °C)
Log K _{o/e}	0,394	0,3	1,78	2,09
DL ₅₀ (mg·kg ⁻¹)	1-1,5 (humain) 1,06 (rat oral)	24-28 (humain) 0,10 (rat oral)	10-15 (humain) NR (rat oral)	<5 (humain) 0,077-0,128 (rat oral)
CLT ₅₀ (mg·min·m ⁻³)	135-400	70-100	70-400	30
AEGL-1 (10 min) (ppm)	0,001	0,0012	0,00046	0,000052
AEGL-2 (10 min) (ppm)	0,0013	0,0015	0,0057	0,00065
AEGL-3 (10 min) (ppm)	0,11	0,064	0,049	0,0027

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques et toxicologiques des principaux agents neurotoxiques T_f : température de fusion, T_{éb} : température d'ébullition, K_{o/e} : coefficient de partage octanol/eau, DL₅₀ : dose létale médiane, CLT₅₀ : concentration létale médiane, AEGL : niveaux d'exposition aiguë de référence.²⁷⁻³²

2.3.3 Principes d'actions des agents neurotoxiques sur le corps humain

Bien que le mécanisme d'action de ces agents ait été découvert au cours de la Seconde Guerre mondiale, les données n'ont été publiées qu'après guerre.³¹ Les agents neurotoxiques inhibent une enzyme¹, l'acétylcholinestérase (AChE), située au niveau des synapses² cholinergiques du système nerveux. Cette enzyme joue un rôle clef dans la régulation de l'influx nerveux d'informations élémentaires permettant le fonctionnement normal de l'activité musculaire et les fonctions végétatives³.

Dans un cas normal, la transmission du signal au niveau des synapses cholinergiques est gérée par deux biomolécules (Figure 2). La première est un neurotransmetteur⁴, l'acétylcholine (ACh) qui est formée et stockée dans des vésicules dans la présynapse. Lors d'un influx nerveux, l'ACh est libérée dans la synapse et se fixe à des récepteurs cholinergiques permettant l'ouverture de canaux à ions K^+ et Na^+ . Le déplacement de ces ions entre la synapse et la post-synapse crée un courant ionique permettant la transmission de l'influx nerveux. La seconde est l'enzyme AChE qui stoppe cet influx nerveux en clivant le neurotransmetteur ACh en un ion acétate et en une molécule choline.

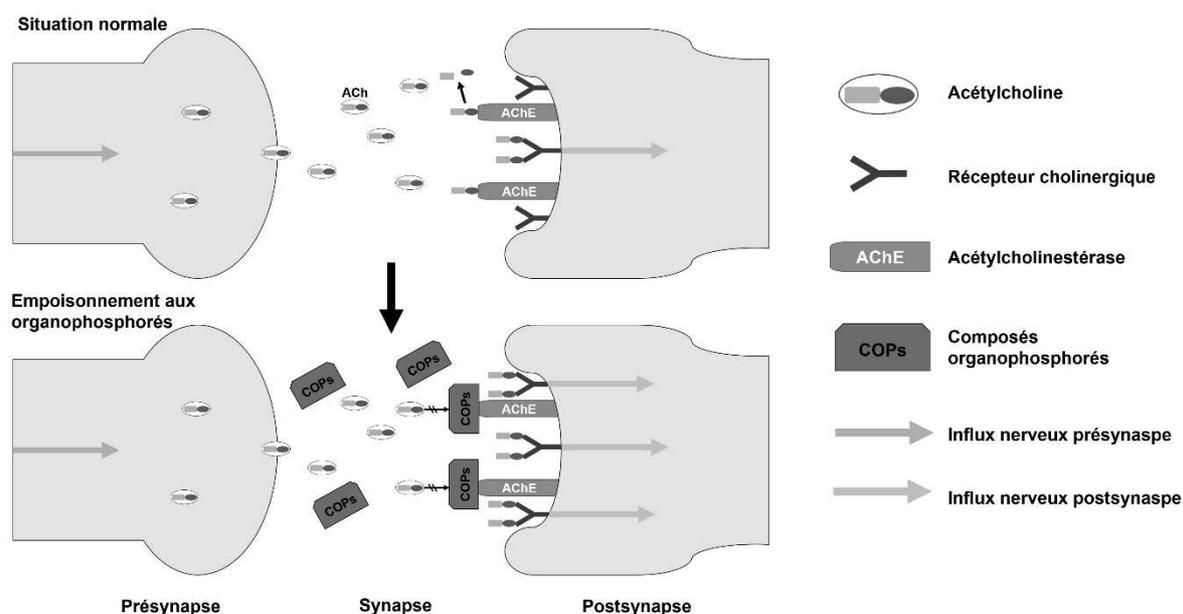


Figure 2 : Le mécanisme d'action générale des composés organophosphorés sur la transmission de l'influx nerveux au niveau des synapses.

¹ Une enzyme est une protéine avec des propriétés catalytiques. Elles interviennent dans la plupart des réactions chimiques de l'organisme. Elles augmentent les vitesses des réactions chimiques en abaissant l'énergie nécessaire à leurs activation.

² Une synapse est une région dans un corps biologique se situant au contact de deux neurones ou entre un neurone et une cellule.

³ Les fonctions végétatives englobent les fonctions biologiques assurant le maintien de l'homéostasie interne du corps en régulant la respiration ou la digestion par exemple.

⁴ Un neurotransmetteur est une biomolécule assurant la transmission du signal nerveux entre deux neurones.

Dans le cas d'un empoisonnement avec des COPs, les COPs inhibent l'AChE en se fixant sur le groupement sérine de celle-ci, empêchant ainsi la régulation de l'influx nerveux. La surstimulation des jonctions neuromusculaires induit une tétanisation des muscles et conduit à une insuffisance respiratoire. Cette réaction s'appelle crise cholinergique et peut entraîner des lésions neuronales irréversibles ou la mort.^{22,27,34}

2.3.4 Dispositifs de défense contre les agents neurotoxiques

Les agents neurotoxiques représentant une réelle menace pour les civiles et les forces armées, ce qui a entraîné la création et la mise en place de dispositifs préventifs, de protections et de décontaminations afin de lutter efficacement contre une attaque.

2.3.4.1 Protections préventives

Sur le théâtre d'opérations, où l'emploi d'armes chimiques est probable, des protections préventives peuvent être utilisées par les forces armées, telles que la prise de prétraitement par les personnels des unités. Les carbamates peuvent être utilisés à cet effet. Ces substances sont également des agents innervants, mais ne possèdent pas de phosphore. Elles se lient au groupement sérine de l'AChE, empêchant le greffage des COPs et l'inhibition de l'enzyme. La pyridostigmine est l'un de ces médicaments.³⁵⁻³⁷ D'autres protections comme des combinaisons T3P N.B.C. (pour Tenue de Protection Nucléaire, Biologique et Chimique à Port Permanent) ou S3P N.B.C. (pour Survêtement de Protection Nucléaire, Biologique et Chimique à Port Permanent) et des masques ANP VP (pour Appareil Normal de Protection à Vision Panoramique), sont utilisées pour éviter tout contact avec les agents neurotoxiques. Par ailleurs, des cartouches filtrantes pour masque ABEK2-P3 et des systèmes de filtration pour véhicule ont été développés afin de dépolluer l'air contaminé par les agents neurotoxiques.³⁸

2.3.4.2 Traitements d'une victime

Compte tenu de la rapidité avec laquelle les neurotoxiques agissent sur le corps, il apparaît impératif de déployer également des moyens de décontamination rapide des victimes et de mettre en place un traitement immédiat pour les individus exposés.

2.3.4.2.1 La décontamination

Des projets scientifiques comme le projet de recherche européen ORCHIDS (pour Optimization through Research of CHEMical Incident Decontamination System) étudient différentes méthodes de décontamination d'une victime d'arme chimique dans l'objectif de mettre en place un protocole standard de prise en charge le plus efficace possible.³⁹ Un individu victime d'un agent neurotoxique est dans un premier temps décontaminé pour réduire la quantité d'agents neurotoxiques en présence et éviter toute contamination secondaire. Tout d'abord, les vêtements sont retirés de la victime. Cela permet d'éliminer les risques de contamination provenant de la diffusion de l'agent chimique à travers les

vêtements. Par la suite, divers processus sont appliqués pour absorber, nettoyer et éliminer l'agent neurotoxique des surfaces exposées du corps. Il existe des processus secs faisant usage de poudres absorbantes comme la terre de foulon, des processus humides neutralisant l'agent par substitution nucléophile, tels que des kits RSDL (pour Reactive Skin Decontamination Lotion), ou encore des solutions aqueuses de détergent (eau de Javel notamment)³⁹⁻⁴¹

2.3.4.2.2 Traitements des symptômes

Pour une victime contaminée, la prise d'un traitement pour contrer les effets des agents neurotoxiques est indispensable. Tout d'abord, la victime est mise sous respirateur de réanimation connecté à des bouteilles d'oxygène. Le diazépam, l'atropine et le chlorure de 2-pyridine aldoxime (pralidoxime ou 2-PAM) sont des médicaments utilisés pour traiter l'exposition aux neurotoxiques. Les trois médicaments se combinent pour permettre la guérison d'un individu intoxiqué aux composés organophosphorés.

Le diazépam est un anxiolytique (tranquillisant) de la famille des benzodiazépines et permet une action préventive contre les crises de convulsion induites par les COPs. L'atropine est un antispasmodique qui entre en concurrence avec les neurotransmetteurs ACh pour les récepteurs muscariniques, ce qui diminue la contraction musculaire et permet un relâchement des muscles. Le 2-PAM est un antidote des COPs qui permet la régénération de l'AChE en libérant le groupement sérine (groupement phosphorylé par les agents neurotoxiques). Toutefois cet antidote est composé d'oximes. Ces derniers sont des substances incapables de répondre avec la même efficacité à tous les agents neurotoxiques. Par exemple, le 2-PAM n'a qu'un faible effet contre l'intoxication au Soman.^{26,37,40,42,43}

3 Les simulants : une nécessité pour l'étude en laboratoire

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans l'objectif de concevoir un dispositif de détection des COPs, afin de prévenir et protéger les populations des dangers qu'ils représentent. Toutefois, leur toxicité empêche toute étude dans la plupart des laboratoires sur des agents réels. Afin de réaliser des études sur les agents neurotoxiques, les laboratoires utilisent des molécules dites simulantes. Ces dernières sont présentées dans cette partie.

3.1 Définition générale d'un simulant

Un composé dit simulant est une molécule ayant des propriétés physico-chimiques proches de la molécule étudiée. L'usage d'un simulant permet de s'affranchir de certaines contraintes techniques et/ou réglementaires. Dans le cas des agents neurotoxiques, l'utilisation en laboratoire est proscrite par l'OIAC. Certaines exceptions existent, en effet certains laboratoires possèdent une dérogation militaire spécifique. Leurs travaux portent sur des dispositifs de détection, de décontamination ou des traitements médicaux contre les agents réels. Toutefois, ces exceptions restent rares et des questions de sécurité amènent à réaliser la majorité des études en laboratoire sur des simulants d'agents réels, qui présentent une toxicité moins importante (tableau 2).⁴³

3.2 Les principaux simulants d'agents neurotoxiques

Les simulants des agents neurotoxiques sont également des COPs mais possèdent une dose létale bien plus élevée que celle des agents réels. Néanmoins, ils sont eux-mêmes soumis à des réglementations particulières car ils présentent, pour la plupart, des risques pour la santé et peuvent servir de précurseurs d'agents réels.^{32,44} Les propriétés physico-chimiques de principaux simulants d'agents neurotoxiques sont présentées dans le tableau 2.

Un grand nombre de simulants des agents G et V a été répertorié dans la bibliographie scientifique. Le simulant est choisi en fonction de la similarité des propriétés physico-chimiques avec l'agent réel que l'on souhaite imiter. En effet, il est préférable que les simulants présentent des propriétés d'adsorption et de désorption similaires à celles des agents réels. Pour cela, certaines études se basent sur la solubilité différentielle $\log K_{o/e}$ du simulant; $K_{o/e}$ est le coefficient de partage qui définit le rapport des activités chimiques d'un composé entre deux solvants (octanol et eau). Son logarithme donne la solubilité différentielle du composé entre les deux solvants. Cette valeur indique le caractère hydrophile ou lipophile du composé. Si le simulant présente une valeur de $\log K_{o/e}$ similaire à l'agent réel alors son comportement est proche de l'agent réel dans différents milieux.³² Le diethylethylphosphonate (DEEP) présente une structure et un $\log K_{o/e}$ (0,66) très similaire au **Tabun** ($\log K_{o/e} = 0,394$) et au **Sarin** ($\log K_{o/e} = 0,3$) faisant de lui un très bon simulant de ces agents neurotoxiques. Dans le cas du **Soman** ($\log K_{o/e} = 1,78$), le simulant présentant des propriétés physico-chimiques les plus proches est le Diisopropylméthylphosphonate (DIMP) ($\log K_{o/e} = 1,03$). Quant au **VX** ($\log K_{o/e} = 2,09$), le malathion ($\log K_{o/e} = 2,36$) peut être utilisé pour ses propriétés physico-chimiques très similaires. Néanmoins, d'autres critères comme les propriétés d'adsorption, de transport, d'équilibre vapeur-liquide, la structure et la taille de la molécule doivent être similaires aux agents réels,⁴⁵⁻⁴⁷ car les taux d'adsorption sont définis par la diffusion des adsorbats dans la structure de l'adsorbant.

Le Sarin est l'agent neurotoxique le plus volatil ($22\ 000\ \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, tableau 1) et il est l'un des agents neurotoxiques les plus exploités par les terroristes⁶ et les militaires⁷. De par ces faits, les dispositifs de détection de gaz en développement utilisent généralement ces simulants. Le DEEP est un bon simulant du Sarin, mais reste un produit très toxique. De ce fait, le **Diméthylméthylphosphonate (DMMP)** lui est préféré par la communauté scientifique, car il présente une toxicité plus faible. De plus, des études réalisées par Tsyshevsky et *al.* (avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur l'oxyde de zinc (ZnO))⁴⁸ et par Agrawal et *al.* (avec de la simulation moléculaire sur différents metal-organic frameworks (MOFs))⁴⁶ montrent que le DMMP possède des propriétés d'adsorption similaires à celles du Sarin sur divers matériaux. Le DMMP présente également une structure chimique très proche du Sarin (voir Figure 3). Ce simulant a donc été utilisé lors des travaux de cette thèse. Son utilisation permet également de comparer l'efficacité du capteur développé dans le cadre de ces travaux aux autres dispositifs de détection existant dans la littérature. Le DMMP est composé d'un atome central de phosphore auquel sont reliés deux groupements méthoxys opposés, un

groupement méthyle et la fameuse double liaison O=P qui caractérise les composés organophosphorés.

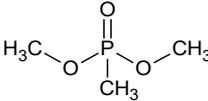
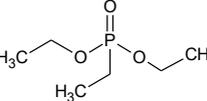
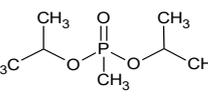
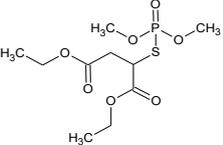
Simulant d'agent neurotoxique	Diméthyl méthylphosphonate (DMMP)	Diethyl ethyl phosphonate (DEEP)	Diisopropyl méthylphosphonate (DIMP)	S-[1,2-Bis(ethoxycarbonyl)ethyl] O, O-diméthyl (Malathion)
Formule chimique	C ₃ H ₉ O ₃ P	C ₆ H ₁₅ O ₃ P	C ₇ H ₁₇ O ₃ P	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂
N° CAS	756-79-6	78-38-6	1445-75-6	121-75-5
Structure chimique				
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	124,08	166,16	180,19	330,36
Densité liquide (g.mL ⁻¹)	1,1596 (25 °C)	1,0259 (20 °C)	0,976 (25 °C)	1,234 (25 °C)
T _f /T _{éb} (°C)	-48/121	-13/198	<25/121	2,8/156
Pression de vapeur saturante (mmHg, 25 °C)	0,96	0,315	0,277	0,000 00338
Volatilité (mg·m ⁻³ à 25 °C)	5562	2615	3283	n.r.
Solubilité (mg·L ⁻¹)	1 x 10 ⁶ (25 °C)	1750 (25 °C)	1500 (25 °C)	143 (20 °C)
Log K _{o/e}	-0,61	0,66	1,03	2,36
LD ₅₀ (mg·kg ⁻¹)	8210 (rat oral)	2330 (rat oral)	826 (rat oral)	290 (rat oral)
PAC-1 (60 min) (ppm)	1,8	0,1	0,3	1
PAC-2 (60 min) (ppm)	19,9	1,5	3,7	8,1
PAC-3 (60 min) (ppm)	289	62	22,3	26,45

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques et toxicologiques de quelques simulants d'agents neurotoxiques, avec n.r. : non renseigné T_f : température de fusion, T_{éb} : température d'ébullition, K_{o/e} : coefficient de partage octanol/eau, DL₅₀ : la dose létale médiane, CLT₅₀ : concentration létale médiane, PAC : niveau de critère d'action protectrice.^{32,49-53}

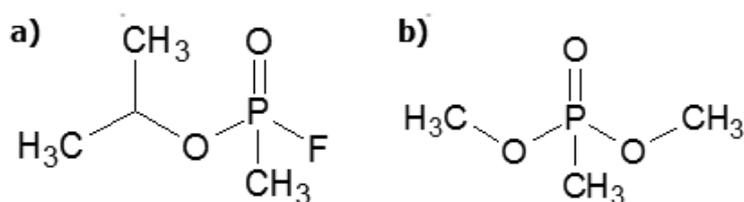


Figure 3 : Schéma des structures moléculaires du Sarin (a) et du DMMP (b)

4 Les systèmes pour la détection de composés organophosphorés en phase gaz

Bien que les armes chimiques soient prohibées, le risque de leur usage demeure une menace latente. Ce contexte particulier amène à s'intéresser au développement de dispositifs de détection dans le cadre civil ou militaire. Dans cette partie, les principales caractéristiques d'un capteur sont définies. La catégorie des capteurs chimiques est décrite de manière générale. Pour finir cette partie, les principales techniques de détection appliquées aux COPs sont brièvement présentées avec leurs avantages et leurs inconvénients.

4.1 Caractéristiques générales d'un capteur de composés organophosphorés

Le développement de capteurs pour les agents neurotoxiques représente un véritable défi. Leurs seuils létaux étant très bas, il est nécessaire de concevoir des méthodes de détection capables de prévenir rapidement leur présence sous ces seuils, sous le ppb. Des critères pour évaluer la performance d'un capteur doivent être définis dans un premier temps. L'évaluation de ces critères permet d'établir si un capteur est utilisable en toutes circonstances. Ces critères sont définis ci-dessous⁵⁴⁻⁵⁸ :

- **La sensibilité S_i** pour un capteur à gaz est définie comme la variation de la grandeur mesurée par le capteur (ou la réponse du capteur) Δm par rapport à la variation de mesurande (la grandeur que l'on veut mesurer, ici la concentration d'agent chimique) $\Delta[C]_i$.⁵⁹ La définition générale de la sensibilité est décrite par l'équation 1 :

$$S_i = \frac{\Delta m}{\Delta[C]_i} \quad (\text{Équation 1})$$

Le capteur est dit sensible si sa grandeur mesurée varie de manière importante par rapport à la concentration en analyte.

- **La limite de détection (LOD)** du capteur est la concentration limite en dessous de laquelle la réponse du capteur à l'analyte n'est plus suffisante. En dessous de celle-ci, la réponse va être confondue avec le bruit du signal mesuré.
- **La sélectivité** se définit comme la sensibilité du capteur à un analyte par rapport à la sensibilité à d'autres analytes (dits interférents). Un capteur est dit sélectif quand il ne réagit que très favorablement à un seul type d'analyte.
- **Le temps de réponse** du capteur doit être le plus faible possible pour permettre de prendre rapidement des mesures de protection nécessaires en cas de signal positif. Chaque dispositif de détection présente un temps de réponse différent pouvant aller de quelques secondes à plusieurs minutes.
- **La réversibilité** d'un capteur est également un critère important pour permettre de réutiliser ce dernier après utilisation. Si le signal du capteur ne revient pas à sa ligne de base, il est dit empoisonné.
- **La stabilité** d'un capteur se définit comme une valeur de ligne de base constante dans des conditions fixes. La stabilisation d'un capteur chimique nécessite en général un certain temps avant de pouvoir utiliser le capteur.
- **La transportabilité** du dispositif permettant la détection est un critère important. En particulier, s'il doit être utilisé par des forces militaires sur tout type de terrain.
- **Un coût raisonnable** est nécessaire pour une potentielle mise sur le marché d'un tel dispositif. C'est pour cela que des procédés simples et reproductibles sont souhaitables pour la conception du capteur.
- **La reproductibilité** au sens où différents capteurs identiques soient capables de répondre de la même manière aux analytes présents dans l'air.

Par conséquent, ces caractéristiques doivent être prises en considération afin d'évaluer l'efficacité d'un capteur d'agent chimique de guerre. Les critères définissables que doit respecter un capteur destiné à la détection d'agents neurotoxiques sont fixés dans le tableau 3.

Paramètres	Valeur pour un capteur idéal
Limite de détection	< AEGL 3 du VX (2,7 ppb)
Sélectivité	Oui (interagis uniquement avec les COPs)
Temps de réponse	< 30 s
Transportabilité	Oui, < 1 kg
Coût	Oui (~ 2000 €)

Tableau 3 : Récapitulatifs des caractéristiques attendues pour la détection des agents neurotoxiques

De nombreuses techniques de détection d'agents neurotoxiques en phase gazeuse sont décrites dans la littérature.^{58,60} Il existe deux principales techniques de détection⁶¹ :

- **Les méthodes analytiques instrumentales** qui sont pour la plupart basées sur des instruments de laboratoire. Elles utilisent une des propriétés fondamentales de l'analyte comme sa masse, sa composition chimique ou ses modes de vibration pour obtenir généralement une signature spectrale.
- **Les capteurs chimiques** qui sont composés d'un système de transduction et d'une couche sensible à l'analyte. Le système de transduction utilise une propriété physique (électrique, piézoélectrique, mécanique, optique...) d'un matériau qu'il convertit en signal électrique pouvant être analysé par un système informatique. La couche sensible est choisie pour son aptitude à établir des interactions physico-chimiques avec l'analyte.

4.2 Les capteurs chimiques

Les capteurs de type microlevier (μ levier) sont des capteurs chimiques, le concept général de ce type de dispositifs est donc défini dans cette partie.

4.2.1 Principe d'un capteur chimique

Un capteur chimique^{60,62} est un dispositif de mesure simple qui permet la conversion qualitative et quantitative des informations chimiques de l'analyte en un signal analytiquement mesurable. Actuellement, énormément d'études relatent le développement de tels systèmes pour la détection des COPs. Ces capteurs présentent de manière générale plusieurs avantages avec une sensibilité, une sélectivité et un temps de réponse corrects, associés à une faible consommation énergétique, un coût modéré comparé aux méthodes analytiques instrumentales⁵⁴, une bonne portabilité et une utilisation facile.

Un capteur chimique est un dispositif de détection toujours composé de deux parties. La première est la partie réceptrice qui permet la captation des analytes, à l'aide d'une couche d'un matériau dite sensible à l'analyte, permettant une reconnaissance sélective. Il faut que cette dernière soit spécifique, homogène, stable, reproductible et réutilisable ou conçue dans un usage unique. La seconde est un transducteur qui transforme l'information chimique en un signal physique mesurable. La figure 4 montre un schéma général décrivant les différentes parties de ce type de capteurs. Le type de transducteur est en général utilisé pour classer les différents types de capteurs chimiques.^{60,62,64,65}

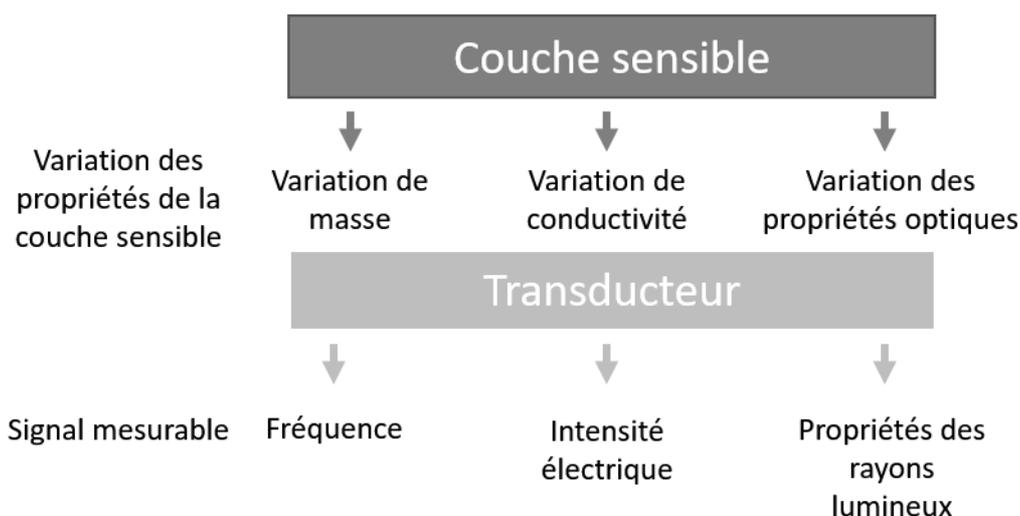


Figure 4 : Schéma d'un dispositif de détection utilisant un capteur chimique ^{61,62}

La géométrie de surface et les groupements chimiques de la surface sont les principaux paramètres qui influencent la détection de l'analyte souhaité.

4.2.2 Principe interaction analyte/capteur

4.2.2.1 Principes physiques

Lorsqu'un analyte rentre en contact avec la surface de la couche sensible du capteur, trois phénomènes peuvent se produire⁶⁷ :

- Le phénomène de scattering, l'analyte crée un choc élastique avec la surface, perd peu d'énergie et rebondit de la surface.
- Le phénomène de trapping, l'analyte en rentrant en collision avec la surface du capteur perd une bonne partie de son énergie, mais en conserve assez pour se déplacer sur la surface.
- Le phénomène de sticking, l'analyte perd énormément d'énergie et s'immobilise sur la surface du capteur. C'est ce dernier phénomène sur lequel la plupart des capteurs chimiques se basent.

4.2.2.1.1 Adsorption

Le mécanisme décrivant le phénomène de sticking s'appelle l'**adsorption**.^{55,68} L'analyte adsorbé est appelé **adsorbat** et la surface sur laquelle s'accroche l'analyte s'appelle l'**adsorbant**. L'analyte s'adsorbe sur la surface du capteur sur des sites préférentiels qui dépendent de l'analyte ainsi que de la structure et de la composition de la surface du capteur. En fonction de ces paramètres, l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant peut être plus ou moins importante. En fonction de la force de cette interaction, deux types d'adsorption peuvent être observés : la **physisorption** et la **chimisorption**. La physisorption signifie que l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant sont des interactions faibles de type Van der

Waals ou électrostatiques et qu'aucun échange de charges n'a lieu entre le capteur et l'analyte. **La chaleur d'adsorption ou l'enthalpie ΔH** est comprise entre 1 à 40 kJ·mol⁻¹. L'adsorption est dite chimique ou chimisorption quand l'interaction est plus forte et que des échanges d'électrons ont lieu entre l'analyte et la surface du capteur chimique. L'enthalpie ΔH est entre 80 à 200 kJ·mol⁻¹. Pour un capteur chimique, il vaut mieux que ΔH soit comprise entre 40 et 80 kJ·mol⁻¹. Une ΔH inférieure à 40 kJ·mol⁻¹ indique une physisorption d'une faible capacité d'adsorption et une faible sensibilité, tandis qu'une ΔH supérieure à 80 kJ·mol⁻¹ indique une chimisorption qui présente une sensibilité élevée, mais une réaction chimique souvent irréversible et une mauvaise reproductibilité.

4.2.2.1.2 Désorption

Le mécanisme inverse quand l'analyte quitte la surface du capteur chimique s'appelle la **désorption**.^{55,67} L'énergie permettant la désorption est plus importante que l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il est plus facile à un capteur chimique de revenir à son état d'origine quand les interactions entre l'analyte et la surface du capteur sont de type physisorption plutôt que du type chimisorption.

Des phénomènes de recombinaison entre les adsorbats peuvent avoir lieu et mener à une désorption. Il existe deux principaux types de recombinaison :

- La recombinaison de Langmuir-Hinshelwood^{67,69,70} est le phénomène observé quand les espèces adsorbées en surface en équilibre thermique se recombinent entre elles par diffusion et se désorbent par l'apport d'une énergie d'activation suffisante.
- La recombinaison de Eley-Rideal^{67,70,71} a lieu quand une espèce en phase gazeuse réagit avec un adsorbat menant à une réaction entre les deux espèces et à une désorption.

4.2.2.1.3 Modèles d'isotherme d'adsorption

Les grands principes et mécanismes d'interaction entre l'analyte et le capteur chimique ont donné lieu à de nombreuses études. Ces études ont montré qu'un équilibre thermodynamique se crée entre les espèces adsorbées sur une surface et les espèces en phase gazeuse. Des modèles appelés modèles d'isothermes d'adsorption ont été obtenus à partir de ces études. Ces modèles sont en général classés par le nombre de paramètres pris en compte. Par exemple, l'isotherme de Langmuir^{72,73} ou de Freundlich⁷⁴ sont des modèles d'isothermes à 2 paramètres et les modèles de Koble-Corrigan ou Redlich-Peterson^{75,76} sont à 3 paramètres.⁷⁷⁻⁷⁹

4.2.2.1.4 Cinétique d'adsorption/désorption

La vitesse d'adsorption et de désorption est définie par le **nombre de sites actifs N** pour l'adsorption d'analyte et par les **constantes thermodynamiques de cinétique d'adsorption/désorption (K_a/K_d)**. Pour que le capteur soit le plus efficace possible, il faut que ces valeurs soient les plus élevées possibles. Plus K_a et K_d sont élevées, plus le capteur détecte rapidement et plus N est élevé, plus le capteur donnera une réponse importante en fonction de la concentration en analyte. Des modèles mathématiques pour déterminer ces constantes

ont été établis, comme le modèle de cinétique du pseudo-premier ordre, n^{ième} ordre ou double exponentiel.^{77,80} Pour que ces principes et mécanismes physiques entre l'analyte et la surface du capteur chimique conduisent à une détection plus efficace, il est nécessaire que la couche en surface du capteur soit la plus sensible possible vis-à-vis de l'analyte. Dans le cas de la détection des COPs, énormément d'études ont été portées sur l'efficacité de différents matériaux à créer des affinités avec les COPs.

4.2.3 Couche sensible pour la détection des COPs

Les performances d'un capteur chimique à détecter un analyte en particulier dépendent fortement des propriétés de la couche sensible. La morphologie et les fonctions chimiques de surface du matériau qui la composent jouent un rôle important dans la sensibilité et la sélectivité du capteur.

4.2.3.1 Effet de la géométrie de surface

La surface d'interaction entre le gaz et le matériau hôte est appelée surface spécifique et est un paramètre influençant fortement la détection. L'augmentation de cette surface d'interaction est devenue l'un des challenges scientifiques actuels, car elle améliore grandement la sensibilité du capteur. Pour cela, des recherches actives sont en cours sur le développement de méthodes d'élaboration de matériaux nanostructurés.^{67,81-83}

Les performances sur la structure du matériau sont évaluées par le facteur d'aspect et données par l'équation 2 ci-dessous :

$$\text{Facteur d'aspect} = \frac{\text{Surface spécifique}}{\text{Volume du matériau}} \quad (\text{Équation 2})$$

Ce facteur donne le ratio de la surface spécifique du matériau par rapport à son volume et plus ce facteur est élevé plus le capteur est sensible.

Certains matériaux ou molécules peuvent être modulés pour donner une surface adaptée à la capture de certains analytes. Kanan et *al.* ont, par exemple, modulé la taille des pores de plusieurs films de trioxyde de tungstène (WO_3) sur des capteurs à semi-conducteur pour comparer les réponses obtenues en présence de DMMP et de méthanol.⁷² Des molécules en forme de cage sont développées par chimie supramoléculaire et peuvent avoir la taille exacte pour contenir des agents de guerre chimiques. Ces molécules sont appelées molécules cavitantes et sont déposées de façon ordonnée sur la surface du capteur.⁸⁵⁻⁸⁷

4.2.3.2 Impact du groupement chimique en surface

Dans la partie précédente, il a été expliqué que l'interaction est idéale avec une ΔH comprise entre 40 et 80 kJ·mol. Ce sont généralement des interactions faibles de type liaisons hydrogène^{88,89}, des interactions de π - π ^{89,90} ou des interactions électrostatiques⁹¹. Les fonctions chimiques en surface influencent fortement la sensibilité et la sélectivité du capteur.

Le type d'interaction à privilégier avec les composés organophosphorés et leur liaison P=O (vapeurs basiques) est de type acide-base.⁸⁰ Il a été montré à de nombreuses reprises que les groupements hydroxyles à la surface des oxydes métalliques peuvent créer des liaisons hydrogène avec la liaison P=O des COPs. Kanan et *al.* ont étudié par infrarouge le comportement du DMMP et d'autres simulants vis-à-vis du dioxyde de titane (TiO₂) et de WO₃. Ils décrivent une bonne interaction, juste assez forte, pour garder le COP adsorbé en surface pour de faibles pressions de vapeur. Par la suite, lors de la remise à l'air, les COPs se désorbent totalement, ce qui permet une bonne récupération des sites d'adsorption.⁸¹

Zhao et *al.* ont évalué l'effet de l'acidité du TiO₂ sur la détection du DMMP avec un capteur à balance à quartz. Ils ont observé qu'en dopant le TiO₂ avec du fluor (ce qui augmente l'acidité de l'oxyde), leur capteur donne une réponse plus rapide et plus sensible au DMMP, mais conduit à une récupération plus lente due à une interaction plus forte entre la couche de TiO₂ et le DMMP.⁸²

Mukhopadhyay et *al.* ont récemment décrypté le mécanisme d'adsorption et de décomposition du DMMP sur différents oxydes métalliques (Y₂O₃, TiO₂, CuO et WO₃) par analyse vibrationnelle IR. Comme illustré sur la figure 5, le groupement P=O du DMMP interagit avec les oxydes métalliques, soit avec un site métallique (acides de Lewis) soit avec un hydroxyde de surface (acides de Bronsted).^{95,96}

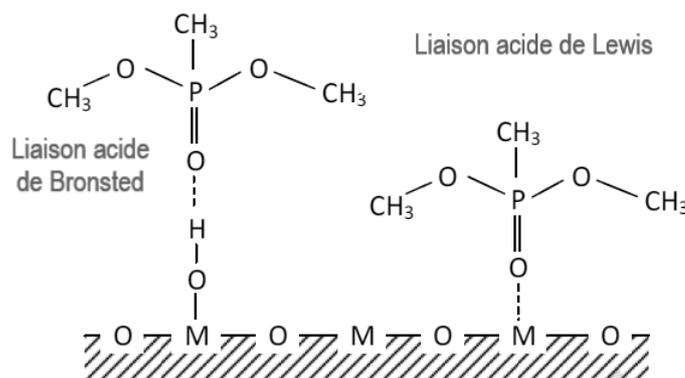


Figure 5 : Les interactions possibles entre un oxyde métallique et le DMMP⁹⁵

L'utilisation d'un capteur avec une seule couche sensible s'avère en général insuffisante. La possibilité de choisir plusieurs fonctions chimiques peut permettre d'améliorer la sélectivité du capteur en combinant plusieurs capteurs avec différentes couches sensibles pour discriminer de façon sélective l'analyte. Le traitement de l'ensemble des signaux interdigités donne l'équivalent d'une empreinte digitale de l'interaction de cet analyte vis-vis de différentes couches sensibles utilisées. Ce type de dispositif est appelé nez électronique.⁹⁷⁻⁹⁹

4.3 Les principales méthodes de détection des composés organophosphorés

Le capteur doit être capable de détecter des substances très toxiques, en dessous de leur dose létale le plus rapidement possible. Dans cette partie, les méthodes de détection commerciales des COPs sont présentées dans un premier temps. Puis les capteurs chimiques en cours de développement en laboratoire sont rapportés. Le but de cette partie est de faire un tour d'horizon des principales méthodes de détection des COPs existantes et de donner leurs avantages et leurs inconvénients.

4.3.1 Méthodes commerciales

La plupart des méthodes de détection commerciales actuelles sont des **méthodes analytiques instrumentales**.^{58,63} Elles présentent toutes une réponse sous la forme d'un signal propre à l'analyte, généralement un spectre. Elles conduisent en général à d'excellentes performances, mais ne sont pas parfaites pour tous types d'utilisations. Par exemple, des instruments basés sur la chromatographie en phase gaz combinée à la spectroscopie de masse (GC/MS) (annexe B.1.1) peuvent être employés pour la détection des COPs. Cependant, le dispositif est peu transportable et présente des temps de réponse longs. La spectroscopie à mobilité ionique (IMS) (annexe B.1.2), bien plus transportable et présentant une réponse rapide doit être en général utilisée en parallèle comme première analyse. Cependant, cet appareil est bien moins sélectif. D'autres dispositifs sont basés sur les méthodes analytiques instrumentales comme la photométrie de flamme (FPD) (annexe B.1.3), la spectroscopie Infra-Rouge (IR) (annexe B.1.4) ou la spectroscopie Raman (annexe B.1.5), et sont employés pour la détection des agents de guerre chimiques. Les instruments qui viennent d'être énumérés présentent tous l'intérêt de pouvoir identifier et de quantifier la présence ou non d'un analyte dans des environnements complexes selon le spectre obtenu. Cependant, de nombreuses limitations majeures inhérentes à ces technologies subsistent, notamment une instrumentation compliquée associée à un coût rarement en dessous des 2000 €.

Du côté **des capteurs chimiques**, deux types de dispositifs sont actuellement disponibles à la vente^{58,63}, les capteurs colorimétriques (annexe B.2.5.5) et les capteurs à onde acoustique de surface (SAW) (annexe B.2.6.1). Les capteurs colorimétriques qui se présentent sous la forme d'un tube pour la détection de gaz sont sensibles à un type de gaz en particulier. Leur utilisation nécessite une interprétation visuelle du capteur par un individu et leur temps de réponse est long ce qui est problématique pour une utilisation sur le terrain. Cependant, leur coût n'est pas excessif. Dans l'ensemble, ils présentent généralement une LOD au-dessus des seuils AEGL-3 du Sarin.

Capteur	GC-MS	IMS	FPD	IR	Raman	Colorimétrie	SAW
Nom commercial de l'appareil	INFICON AG HAPSITER	Multi-IMS	AP2C	MIRAN SaphiRe	Ahura's FirstDefender	M18A3 Kit	SAW MINICAD mk II
LOD au Sarin (ppm)	0,0001-0,001	0,0015-0,0159	0,0015	0,132	Non applicable	0,170	0,170
Sélectivité	Oui	Non	Oui	Oui	Non applicable	Oui	Oui
Portabilité et poids (kg)	Non, 19	Oui, 0,794	Oui, 2	Non, 8,2	Oui, <1,5	Oui, 0,92	Oui, 0,51
Temps de réponse (s)	900	0,1 - 2	2	10	15	180	60
Prix (€)	67K	<8,5K	13K	17,5K	21K	850	4,6K

Tableau 4 : Résumé des caractéristiques des capteurs commerciaux avec en vert leurs caractéristiques avantageuses et en rouges les caractéristiques qui leur font défaut.^{63,100,101}

Chacune des techniques commerciales existantes à ses avantages (cadre rempli en vert dans le tableau 4) et ces inconvénients (cadre rempli en rouge dans le tableau 4). Des travaux méritent encore d'être réalisés pour parfaire les défauts des dispositifs existants.

4.3.2 Capteurs chimiques rapportés dans la littérature scientifique

Les capteurs chimiques sont une voie prometteuse pour la détection des agents de guerre chimiques. En effet, ces dispositifs sont souvent de petite taille et peu encombrants. Leur coût est également bien moins onéreux que celui des méthodes analytiques instrumentales. Leur temps de réponse, leur sélectivité et leur sensibilité vont dépendre à la fois de la couche sensible et du système de transduction. Différents systèmes de transduction ont été exploités pour la détection des agents de guerre chimiques et leurs simulants. Les capteurs chimiques sont en général classés par leur type de système de transduction. Des capteurs capacitifs^{60,102,103} (annexe B.2.2), des capteurs chimirésistifs^{60,104-106} (annexe B.2.1), des capteurs à transistor à effet de champs^{60,107,108} (FET) (annexe B.2.3), des capteurs ampérométrique^{109,110} (annexe B.2.4), des capteurs optiques utilisant le phénomène de fluorescence^{111,112} (annexe B.2.5.1), de résonance plasmonique de surface^{113,114} (annexe B.2.5.3), les propriétés des cristaux photoioniques¹¹⁵⁻¹¹⁷ (annexe B.2.5.2) ou de cristaux liquides^{61,118,119} (annexe B.2.5.4), et des capteurs microgravimétriques comme les capteurs SAW^{60,120-123}(annexe B.2.6.1), des capteurs à balances à quartz (QCM)^{60,124,125} (annexe B.2.6.2) ou encore des capteurs de type μ levier ont été rapportés dans la littérature. Les différents

types de capteurs avec la meilleure LOD vis-à-vis des COPs, trouvés dans la littérature sont résumés dans le tableau 5.

Type de capteur	Couche sensible	Analyte	LOD (ppm)
Capacitif	Nanotubes de carbone recouverts de polycarbosilane ^{60,103}	DMMP	0,500
Chimirésistif	Nanofibres de carbone hybride décorées de particules de ZnO et SnO ₂ ¹⁰⁴	DMMP	0,0001
FET	Nanotubes de carbone fonctionnalisés au phényl d'hexafluoropropan-2-ol (HFIPPH) ^{60,107}	DMMP	0,025
Ampérométrie	Enzyme butyrylcholinestérase (BChE) ¹⁰⁹	Sarin	0,012
Fluorescence	4-(6-(tertbutyl) pyridine-2-yl)-N,N-diphenylaniline (TBPY-TPA) ¹¹²	Diethylchlorophosphate (DCP)	0,0026
Cristaux photoniques	Silicium poreux avec sulfate de cuivre ¹¹⁵	Triethylphosphonate (TEP)	0,150
Résonance plasmonique de surface	Molécules cavitantes fonctionnalisées (-COOH) ¹¹³	DMMP	0,016
Cristaux liquides	5CB dopé au perchlorate de cuivre ¹¹⁸	DMMP	0,003
SAW	Polymères hyperbranchés avec hexafluoro-2-propanol (HB-PCS6) ^{60,120}	DMMP	0,0005
QCM	Zéolites de Cu-ZMS-5 ou TiO ₂ -SiO ₂ mésoporeux fonctionnalisées aux fluoroalcools ^{124,125}	DMMP	0,100

Tableau 5 : Synthèse des capteurs les plus performants pour la détection de vapeurs de COPs en développement actuellement avec leur couche sensible et leur LOD associées.

5 Les capteurs de type microlevier

L'objectif de cette thèse porte sur un type de capteur chimique prometteur en voie de développement, les capteurs de type μ levier. Ce sont des capteurs microgravimétriques au même titre que les capteurs QCM et SAW. Leur mécanisme, leur principe de fonctionnement ainsi que les moyens nécessaires à leur utilisation sont expliqués dans cette partie.¹²⁶

5.1 Définition d'un capteur de type microlevier

Les transducteurs de type μ levier utilisés pour la détection chimique sont constitués d'une structure mécanique micrométrique simple dont une extrémité est fixe et l'autre extrémité est libre. Un μ levier peut se présenter sous différentes géométries comme il est montré dans la partie 5.4. Cependant, un μ levier est classiquement considéré comme une poutre rectangulaire en porte-à-faux avec une épaisseur h , une largeur l et une longueur L ,

comme illustré sur la figure 6-a. Sous l'effet d'un actionneur (décrit plus en détail dans la partie 5.5.2), les μ leviers ont un comportement oscillatoire et la poutre peut se déformer dans différentes directions comme la flexion transversale, la flexion latérale et en torsion (Figure 6-b,c&d).^{127,128}

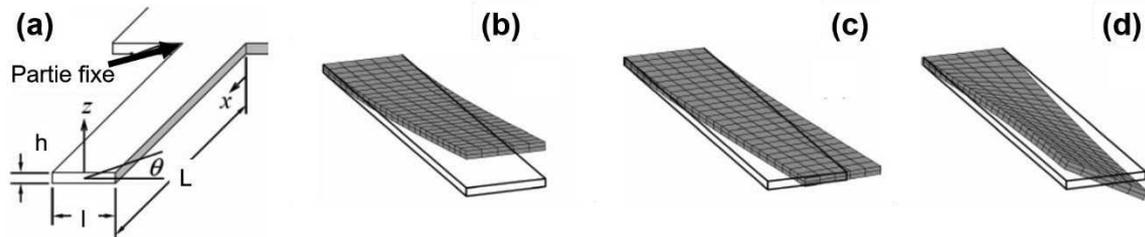


Figure 6 : (a) Schéma illustrant un μ levier rectangulaire de longueur L, de largeur l et d'épaisseur h, ainsi que les différentes déformations possibles sur ce type de μ levier avec (b) flexion transversale (c) flexion latérale et (d) torsion.¹²⁷

Le comportement oscillatoire des μ leviers permet de les considérer comme un oscillateur harmonique amorti décrivant un modèle masse-ressort-amortisseur. Le déplacement selon x induit par une force $F(t)$ est décrit comme une équation de mouvement donné par l'équation 3 :¹²⁷⁻¹²⁹

$$m^* \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \cdot \frac{dx}{dt} + k \cdot x = F \cdot \cos(2\pi \cdot f \cdot t) = F(t) \quad (\text{Équation 3})$$

Où m^* est la masse effective du μ levier (kg), γ est la constante d'amortissement ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), k est la constante de raideur ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$), x est le déplacement de la masse (m), F est la force qui excite le μ levier (N ou $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$), f est la fréquence du μ levier (Hz ou s^{-1}) et t est le temps (s).

La masse effective m^* (kg) est déterminée à partir de la masse de la micropoutre (abrégié : m ; kg) et d'un facteur géométrique (abrégié : n_n ; sans unité) qui dépend de la forme du μ levier et du mode de vibration (λ_n) (mode 1 : $\lambda_n = 1,875$; mode 2 : $\lambda_n = 4,694$; mode 3 : $\lambda_n = 7,855$; etc.). La masse effective est décrite par l'équation 4 :^{129,130}

$$m^* = m \cdot n_n = \frac{3 \cdot m}{\lambda_n^4} \quad (\text{Équation 4})$$

La constante de raideur k ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) est définie par la géométrie et par le module de Young (E^*)⁵(Pascal ou $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$) du μ levier. La constante de raideur d'un μ levier est décrite par l'équation 5 :¹³¹

⁵ Le module de Young est une constante élastique qui relie la contrainte à la déformation pour les matériaux isotropes et homogènes.

$$k = \frac{3 \cdot E^* \cdot I}{L^3} \quad (\text{Équation 5})$$

Où L est la longueur du μlevier (m) et I est le moment d'inertie (m⁴). Ce moment d'inertie I permet de décrire l'impact de la forme de la section transversale du μlevier sur la constante de raideur. Pour un μlevier rectangulaire, la valeur de I est décrite par l'équation 6 :¹³¹

$$I = \frac{1}{12} \cdot l \cdot h^3 \quad (\text{Équation 6})$$

Où l est la largeur du μlevier (m) et h l'épaisseur du μlevier (m).

Un μlevier oscille selon une certaine fréquence. Quand le μlevier atteint l'amplitude d'oscillation du μlevier la plus grande, il est dit à **sa fréquence de résonance**. La fréquence de résonance du μlevier est affectée par l'amortissement du milieu. La viscosité du fluide qui entoure le μlevier est considérée comme une masse induite m_I (kg) portée par le μlevier. La masse induite forme une masse virtuelle qui s'ajoute à la masse effective du μlevier, $m' = m^* + m_I$. La fréquence, avec une réponse d'amplitude maximale du système, est donnée par l'équation 7 :¹²⁹

$$\omega_{max} = \frac{1}{8} \cdot \left(\sqrt{9 \cdot B^4 + 64 \cdot \omega_0} - 3 \cdot B^2 \right) \quad (\text{Équation 7})$$

Où :

$$B = \frac{3\pi R^2 n \sqrt{2\eta\rho}}{m'} \quad (\text{Équation 8})$$

Où R et n sont des facteurs géométriques, ρ est la densité du fluide (kg·m⁻³), η est la viscosité du fluide (Pa·s) et ω_0 (ou f_0) est la fréquence de résonance non amortie (Hz). Cette fréquence de résonance est atteinte quand les propriétés élastiques du μlevier restent inchangées et que les effets d'amortissement sont insignifiants pendant le processus d'adsorption moléculaire.
^{127,132}

Cette fréquence de résonance fondamentale (f_0) d'un μlevier rectangulaire est donnée par l'équation 9 :^{127,129}

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (\text{Équation 9})$$

Où f_0 est la fréquence de résonance du mode fondamental (Hz), k la constante de raideur (N·m⁻¹) et m^* la masse effective du μlevier (kg).

La forme du pic de la fréquence de résonance est définie par l'énergie cinétique du μ levier. Cette énergie se dissipe par l'amortissement du matériau, l'amortissement thermoélastique ou viscoélastique, ou d'autres mécanismes pas encore très bien compris dans la littérature.^{127,128} La dissipation de cette énergie se définit comme le rapport de l'énergie perdue par rapport l'énergie stockée lors d'un cycle et comme il est possible de voir dans l'équation 10, cette dissipation d'énergie est l'inverse d'un paramètre mesurable appelé le facteur de qualité Q_i (sans unité).¹³³

$$Q_i = 2\pi \cdot \frac{\text{énergie de vibration stocké}}{\text{énergie perdu par cycle de vibration}} \quad (\text{Équation 10})$$

Le facteur Q_i peut être mesuré avec l'étalement du pic, à partir de la fréquence de résonance f_i du μ levier et de la largeur à mi-hauteur du pic de f_i (FWHM). La relation exprimant le facteur de qualité Q_i est la suivante (équation 11) :¹²⁷

$$Q_i = \frac{\omega_i}{\Delta\omega} = \frac{f_i}{FWHM} \quad (\text{Équation 11})$$

Où :

$$\omega_i = 2\pi f_i \quad (\text{Équation 12})$$

$$\Delta\omega = 2\pi FWHM \quad (\text{Équation 13})$$

Un pic de résonance large et donc un facteur de qualité (Q) faible signifie que les amortissements sont importants et augmentent le bruit de la mesure de fréquence de résonance.

Pour la détection chimique, la variation de la fréquence de résonance, l'amplitude d'oscillation, le facteur Q et la flexion du μ levier peuvent être mesurés selon certains modes de détections. Ces modes sont définis dans la partie 5.3. Ces mesures permettent d'étudier les variations de contraintes, de température et de masse, dues à l'adsorption d'analytes. Pour améliorer l'adsorption de certains analytes, comme pour tous les capteurs chimiques, la surface du μ levier est revêtue d'une couche sensible.^{65,129}

Les capteurs de type μ leviers sont des dispositifs présentant de nombreux avantages, tels qu'une forte sensibilité (en raison de leur rapport surface/volume élevé). Des limites de détection de l'ordre de l'attogramme¹³⁴ (1×10^{-21} kg) ou de l'ordre du zeptogramme¹³⁵ (1×10^{-24} kg) ont été répertoriées. De plus, l'ensemble du dispositif de mesure qui les compose est généralement peu encombrant, leur donnant une bonne portabilité. Enfin, le principe de détection reposant sur l'adsorption des analytes en surface permet d'obtenir des réponses rapides de l'ordre de quelques secondes. Leur polyvalence est également intéressante, car ils sont capables de mesurer des phénomènes tels que les changements de contraintes de surface, de température et de masse. Enfin, les μ leviers peuvent être fabriqués à faible coût

en utilisant des systèmes NanoElectroMécaniques (NEMS) ou des technologies d'impression dérivées de technologies microélectroniques. Cela offre ainsi des avantages tels que la miniaturisation, la fabrication collective et l'intégration de circuits microélectroniques pour le contrôle et le traitement des acquisitions.^{65,128,132}

Malgré leurs nombreux avantages, le principal inconvénient des μ leviers est lié à leur haute sensibilité aux variations de l'environnement. En effet, un μ levier est facilement influencé par de très faibles variations du taux d'humidité relative, de la température ambiante, de la pression et de la viscosité du fluide entourant le μ levier. Si ces paramètres ne sont pas maîtrisés, des dérives progressives de la ligne de base peuvent être observées lors des mesures. L'adsorption de molécules non-spécifiques peut également entraîner la dérive ou carrément donner des faux positifs.^{129,131,136,137} Pour y remédier, un réseau de μ leviers différents, comme représenté sur la photo de la figure 7 est nécessaire. Ce réseau doit être composé d'un μ levier de référence recouvert d'une couche de passivation c'est-à-dire une surface chimique qui ne présente pas d'affinité significative pour les molécules de l'environnement à détecter. Ce μ levier empêche la dérive des autres μ leviers due aux variations du milieu et de μ leviers avec une couche sensible vis-à-vis de l'analyte cible. Cela permet une mesure fiable et répétable. La première étude portant sur un système en réseau de μ leviers date de 1998.¹³⁸

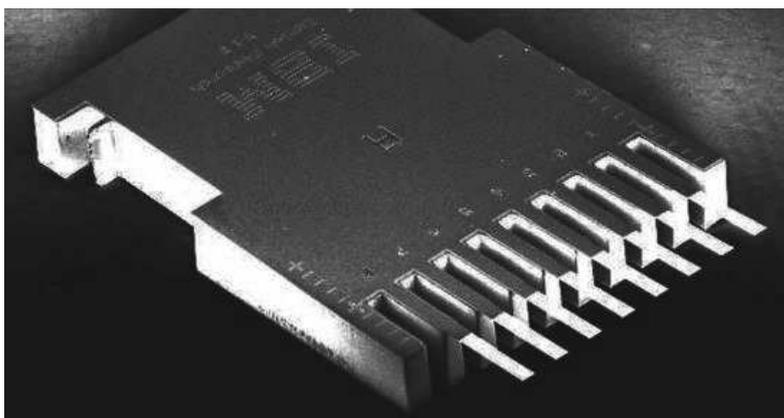


Figure 7 : Image par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un réseau de μ leviers. Image de courtoisie de Viola Barwich, Université de Bâle, Suisse.¹³²

5.2 Historique du développement des capteurs de type microlevier

L'utilisation des μ leviers pour la détection chimique est relativement récente. Les premières références à ce type d'application sont rapportées au milieu des années 1990.^{139,140} Cependant, avant cela, de nombreuses études ont été nécessaires pour développer cet usage. Dans un premier temps, Wilfinger et *al.* ont rapporté, en 1968, le comportement oscillatoire d'une poutre de silicium (Si) de 50 mm x 30 mm x 8 mm actionnée par dilatation thermique.¹⁴¹ Par la suite, des études ont été menées pour intégrer un système électronique permettant la mise en excitation de la poutre de Si en utilisant le caractère piézoélectrique du Si.^{142,143} En

1986, le Microscope à Force Atomique (AFM, annexe C.1) développé par Binnig et Quate est la première application utilisant les micropoutres de Si, ce qui a permis la commercialisation et la démocratisation de ces type de transducteurs.^{144,145} En 1993, Cleveland et *al.* rapportent une méthode simple et non destructive pour déterminer la constante de raideur d'un μ levier en V. Ils déposent des masses connues de tungstène sur une face d'un μ levier AFM en Si_3N_4 et mesurent la variation de la fréquence de résonance. Une mise en évidence de la relation simple entre la constante de raideur et le cube de la fréquence de résonance est observée.¹¹⁹ En 1994, Itoh et *al.* proposent la lecture de la déviation du μ levier piézo-resistive comme alternative à la lecture optique en déposant un film mince de ZnO piézoélectrique sur le μ levier.¹²⁰ Thomas Thundat et *al.* ont décrit en 1994 le comportement de la fréquence de résonance et de la flexion du μ levier en fonction de l'humidité et de la température ambiante. Un μ levier constitué uniquement de Si est peu influencé thermiquement, mais l'ajout d'une couche métallique comme l'aluminium ou l'or rend le μ levier sensible vis-à-vis de l'humidité et de la température (effet bilame, Bimetal effect en anglais⁶).^{148,149} Gimzewski et *al.* présentent la même année une application à l'effet bilame.¹⁵⁰ Plus tard, Thundat et ses collaborateurs mettent en évidence la façon dont un changement de la constante de raideur ou de la masse, dû à l'adsorption d'un analyte sur le μ levier influence la fréquence de résonance.^{139,151,152} Par la suite, les capteurs de type μ levier ont été largement étudiés pour la détection chimique de faibles concentrations d'analytes. L'accroissement de ces études fait suite aux progrès des technologies de micro/nano-usinage et au besoin de capteurs de plus en plus sensibles et sélectifs dans le cadre d'applications de surveillance environnementale¹⁵³⁻¹⁵⁵, de sécurité civile et militaire^{68,80,156-167}, biomédicales¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ ou encore dans le milieu de l'industrie automobile¹⁷¹⁻¹⁷³.

5.3 Modes opératoires de détection avec un capteur de type microlevier

Pour la détection de composés chimiques, deux modes opératoires avec des capteurs de type μ leviers peuvent être utilisés. Le premier s'appelle **mode statique** et mesure la flexion statique du μ levier due à la déformation induite par les contraintes de surface générées par l'adsorbat.¹³⁵ Le second s'appelle **mode dynamique** et mesure la variation de la fréquence de résonance induite par l'adsorption d'un analyte.¹⁵¹ Les capteurs de type μ leviers peuvent utiliser également d'autres modes opératoires dans le cadre d'autres applications. Ces différents modes opératoires de détection sont décrits en détail dans cette partie.¹¹²

⁶ Un bilame est un objet mécanique utilisant deux lames de matériaux différents. L'effet bilame vient des propriétés de dilatation différentes entre les deux matériaux. La variation de la température ou de l'humidité déforme les matériaux en les incurvant. Cet effet trouve des applications dans divers domaines comme les thermostats, les disjoncteurs, thermomètres par exemple.

5.3.1 Détection en mode opératoire statique

La mesure de la variation de flexion d'un μ levier en fonction de la couverture moléculaire est appelée détection en mode opératoire statique.¹²⁸ L'adsorption d'un composé chimique à la surface du μ levier induit une flexion qui évolue progressivement avec la quantité d'analytes adsorbée. Cette flexion générée par les composés chimiques adsorbés est due à deux phénomènes indépendants, l'accroissement de la masse et les contraintes de surface.¹²⁶ Ces contraintes σ sont dues aux forces au sein de la couche sensible qui tentent de maintenir une distance constante entre les molécules (illustrées par des carreaux bleus sur la figure 8).¹²⁷

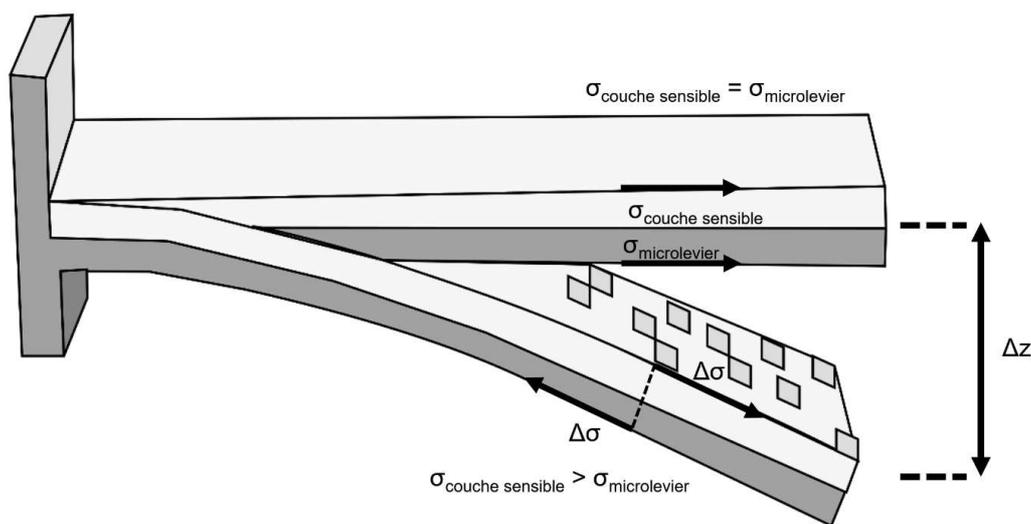


Figure 8 : Schéma illustrant les forces de contrainte exercées sur le μ levier en mode statique¹⁷⁵

Cependant, ces contraintes de surface ne sont pas nécessairement en corrélation avec la quantité de matériau adsorbé.¹²⁷ La flexion de l'extrémité libre de la poutre dépend du recouvrement des adsorbats sur la surface sensible du μ levier. Le modèle le plus couramment employé est d'envisager un μ levier recouvert sur une face d'une couche sensible uniforme et sur l'autre d'un matériau insensible à la présence des analytes. Ces analytes doivent également ne pas interagir entre eux. La présence des analytes uniquement sur une face induit des variations de la contrainte de surface entre les deux couches. En 1909, Stoney et *al.*¹⁷⁶ ont développé une théorie pour mesurer les contraintes de surface engendrées par un film mince sur une feuille de métal. Par la suite, cette théorie a été adaptée pour être applicable aux structures de type μ levier par Jaccodine et Schliegel en 1966.¹²⁶ Ce modèle permet l'application de l'équation de Stoney en admettant les hypothèses suivantes :¹⁷⁷

- L'épaisseur de la couche sensible et l'épaisseur du μ levier sont inférieures aux dimensions latérales.
- Les déformations et les rotations du μ levier et de sa couche sensible sont infinitésimales.
- L'épaisseur de la couche sensible est inférieure à celle du μ levier.

- La couche sensible et le μ levier sont tous les deux homogènes, isotropes et linéairement élastiques.
- Le rayon de courbure est égal dans toutes les directions.
- La contrainte et le rayon de courbure sont constants sur toute la surface du μ levier

L'équation de Stoney relie les variations de contraintes $\Delta\sigma$ avec le rayon de courbure R que forme le μ levier et est décrite par la formule donnée avec l'équation 14 : ^{151,176,178}

$$\Delta\sigma = \frac{E^* \cdot h^2}{6R \cdot (1 - \nu)} \quad (\text{Équation 14})$$

Où R est le rayon de courbure (m), ν est le coefficient de Poisson ($\nu_{Si} = 0,24$; sans unité), $\Delta\sigma$ est la variation de contrainte entre les deux faces du μ levier rectangulaire ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)¹²⁷, h est l'épaisseur du μ levier (m) et E^* le module de Young (Pa). Le rayon de courbure R du μ levier est associé à la déflexion de l'extrémité du μ levier Δz (m) en utilisant la relation géométrique dans l'équation 15 :¹²⁷

$$\frac{1}{R} = \frac{2 \cdot \Delta z}{L^2} \quad (\text{Équation 15})$$

Néanmoins, l'équation de Stoney a une utilisation limitée. Cela est principalement dû au modèle très utopiste envisagé lors de son utilisation. Une adsorption équivalente sur les deux faces du μ levier se contrecarre, n'entraînant aucune déviation.¹²⁷

Une équation plus précise est nécessaire pour des systèmes plus complexes. Sader a développé une solution plus complète pour la déviation d'un point (x,y) sur la poutre sous l'influence de contraintes de surface, $w_{cant}(X,Y)$.^{127,179} Pour un μ levier de longueur L (x), de largeur l (2y) et d'épaisseur e (z), et dont $L/l \gg 1$, la solution de Sader prend la forme de l'équation 16 :^{127,179}

$$w_{cant}(X, Y) = \Omega \cdot L^2 \cdot \left\{ X^2 + 2\nu \cdot X \left[\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2^2} \right] \cdot \left(\frac{l}{L} \right) - \left[\frac{1}{12} + 2\nu \left(\frac{1}{\tau_1^2} + \frac{1}{\tau_2^2} + \frac{1}{\tau_1 \cdot \tau_2} \right) - \sum_{i=1}^2 d_i \cdot \left(\frac{1}{12} + \frac{2\nu}{\tau_i^2} \right) \cdot e^{-\tau_i X \frac{L}{l}} \right] \cdot \left(\frac{l}{L} \right)^2 + Y^2 \cdot \left[1 - \sum_{i=1}^2 d_i \cdot e^{-\tau_i X \frac{L}{l}} \right] \right\} \quad (\text{Équation 16})$$

Où :

$$X = x \cdot L^{-1} \quad (\text{Équation 17})$$

$$Y = Y \cdot L^{-1} \quad (\text{Équation 18})$$

$$d_i = \frac{\tau_{3-i}}{(\tau_{3-i} - \tau_i)} \quad (\text{Équation 19})$$

$$\tau_i = 2\sqrt{3} \cdot \left[5 \cdot \left(1 - \nu + (-1)^i \sqrt{10 \cdot (1 - \nu) \cdot (2 - 3\nu)} \right) \right] \quad (\text{Équation 20})$$

$$\Omega = \Delta\sigma_s \cdot \frac{e}{4 \cdot D \cdot (1 + \nu)} \quad (\text{Équation 21})$$

Où $\Delta\sigma_s$ sont les variations des contraintes de surface et D, la rigidité de la flexion décrit par l'équation 22 :

$$D = E^* \cdot e^3 / \{12 \cdot (1 - \nu^2)\} \quad (\text{Équation 22})$$

La déflexion des μ leviers est reliée aux contraintes de surface résultant d'espèces adsorbées par les équations de Stoney et Sader. La contrainte de surface est calculée après la mesure de la déformation du μ levier et elle est associée à la concentration d'analytes en présence.¹²⁷

5.3.2 Détection en mode opératoire dynamique

5.3.2.1 Principe de la mesure

Le second mode opératoire utilise la dépendance de la fréquence de résonance envers la masse effective du μ levier. La mesure de la variation de fréquence de résonance en présence d'analytes est appelée détection en mode opératoire dynamique. L'adsorption d'un analyte à la surface du μ levier entraîne un changement de la fréquence de résonance passant de f_0 à f_1 comme sur le diagramme de la figure 9.b.

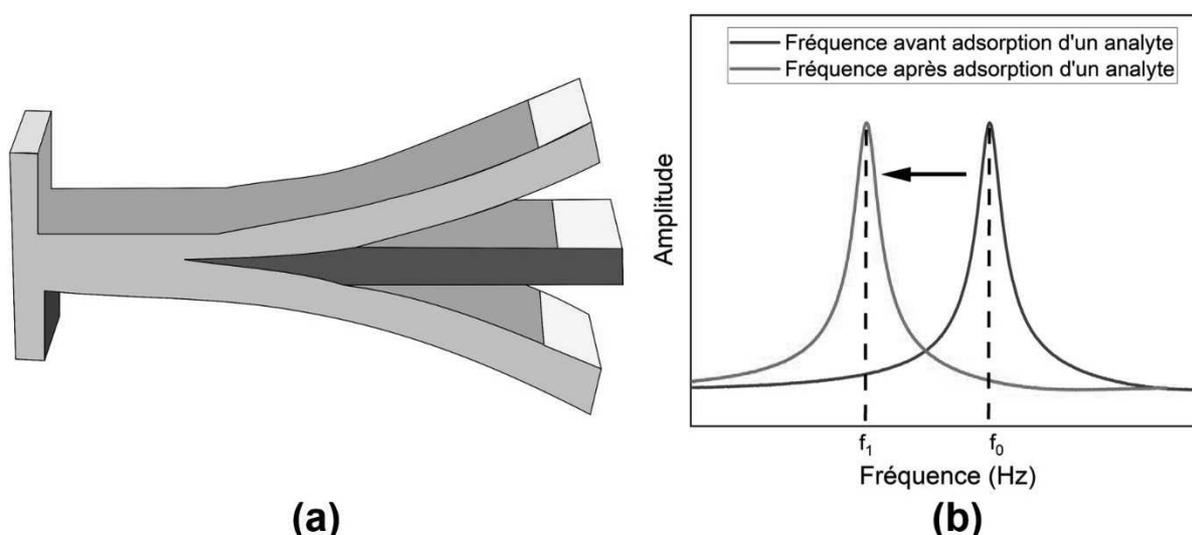


Figure 9 : (a) Schéma d'un μ levier en mode dynamique et (b) le diagramme décrivant le décalage de sa fréquence de résonance en adsorbant des analytes¹⁷⁵

La fréquence de résonance dépend de la masse effective du μ levier et de la constante de raideur du μ levier. Par conséquent, la variation de la fréquence de résonance peut s'écrire comme dans l'équation 23 :¹²⁹

$$df(m^*, k) = \left(\frac{\partial f}{\partial m^*}\right) dm^* + \left(\frac{\partial f}{\partial k}\right) dk = \frac{f}{2} \left[\frac{dk}{k} - \frac{dm^*}{m^*} \right] \quad (\text{Équation 23})$$

Où df est la variation infinitésimale de la fréquence de résonance, dm^* est la variation infinitésimale de la masse effective et dk est la variation infinitésimale de la constante de raideur. Chen et *al.* ont montré que si un analyte s'absorbe sur la couche du μ levier et entraîne des gonflements de celui-ci, cela modifie la constante de raideur. Par contre, si la zone d'adsorption est localisée à l'extrémité mobile du μ levier, la contribution de la constante de raideur k est minimale.¹⁵¹ Ainsi, la variation de la constante de raideur $\frac{dk}{k}$ dans l'équation 23 est minime.

Il est admis dans la littérature que si l'implication de la constante de raideur est négligeable durant l'adsorption d'analytes, la variation de la masse, Δm^* , peut s'écrire sous la forme de l'équation 24 :^{132,151}

$$\Delta m^* = \frac{k}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) \quad (\text{Équation 24})$$

Où :

$$\Delta m^* = m_1^* - m_0^* \quad (\text{Équation 25})$$

Où m_0^* est la masse effective du μ levier avant adsorption d'analyte et m_1^* la masse effective du μ levier après adsorption d'analyte.

5.3.2.2 Évaluation de la sensibilité en masse

Pour obtenir une mesure hypersensible, il est nécessaire d'avoir la sensibilité la plus élevée possible et le bruit le plus faible possible.

Pour comparer l'efficacité du μ levier par rapport aux autres capteurs, la sensibilité en masse S_m s'écrit sous la forme de l'équation 26 :¹²⁹

$$S_m = \lim_{\Delta m \rightarrow 0} \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta m} = \frac{1}{f} \frac{df}{dm} \quad (\text{Équation 26})$$

Par correspondance, la masse minimale détectable Δm_{min} est décrite par l'équation 27 :¹²⁹

$$\Delta m_{min} = \frac{1}{S_m} \frac{\Delta f_{min}}{f} \quad (\text{Équation 27})$$

Où Δf_{min} est la variation minimale de la fréquence de résonance.

La sensibilité du μ levier est également évaluable par le facteur Q du μ levier. Un facteur Q élevé permet une meilleure résolution sur le décalage en fréquence et donc une masse minimale détectable plus faible. Plusieurs paramètres intrinsèques aux μ leviers peuvent améliorer la sensibilité du capteur, comme la conception géométrique du μ levier. Il est possible d'augmenter la constante de raideur en diminuant la longueur d'un μ levier rectangulaire. Cela permet d'augmenter la fréquence de résonance et donc, si l'on se réfère à l'équation 26, la sensibilité en masse.¹²⁹ Cependant, il est préférable de conserver une longueur plus importante que l'épaisseur du μ levier pour que le modèle reste valable. De plus, la rigidité élevée des μ leviers courts peut empêcher un actionnement efficace de ces derniers et rendre la lecture du mouvement difficile. Il est aussi nécessaire que la couche sensible permettant de détecter les molécules cibles recouvre une surface minimale du capteur pour être efficace.¹⁸⁰ C'est pour cela qu'il est généralement proposé d'augmenter cette fréquence

de résonance en utilisant un μ levier conçu à partir d'un matériau avec un module de Young élevé, comme les μ leviers en diamant.^{128,180,181} Enfin, des modes de vibrations plus élevées que l'harmonique fondamentale sont également une alternative pour augmenter la sensibilité du capteur.¹⁸⁰

La LOD d'un capteur à μ levier peut-être défini par l'équation 28 :¹²⁸

$$LOD = \frac{3 \cdot \Delta f_{bruit}}{S_m} \quad (\text{Équation 28})$$

Où Δf_{bruit} est la variation en fréquence du bruit mesuré.

5.3.3 Les autres modes opératoires de détection des effets liés aux changements de contrainte

D'autres modes opératoires de détection sont basés sur la sensibilité aux modifications de l'environnement comme la température^{148,151,154,182,183}, l'humidité^{148,151,155,184}, la salinité d'un fluide¹⁸⁵ ou les propriétés électrostatiques et magnétiques d'un matériau^{186,187}. Ces modes n'ont pas d'applications directes pour la détection d'armes chimiques. Néanmoins, certains de ces capteurs de type μ levier mesurent la dérive liée à la température ou à l'humidité et sont utilisés dans la conception de nez électroniques.^{126,188} Généralement, des μ leviers bimatériaux sont utilisés à cet effet. Une couche mince est déposée sur le μ levier avec une épaisseur bien plus fine que l'épaisseur du μ levier. Le principe de ces capteurs repose sur l'effet bilame et la variation des contraintes de surface.^{149,188} Les deux matériaux qui composent le capteur ont des coefficients de dilation différents α_1 et α_2 (choisis en fonction du paramètre mesuré). Si le μ levier bimatériaux rencontre un changement d'un paramètre d'influence comme la température, nommé X, et avec X_0 comme valeur initiale du paramètre, le μ levier fléchit. La déviation du μ levier bimatériaux Δx est donnée par l'équation 29 :^{126,154,189}

$$\Delta x(X) = \frac{3L^2}{e_2^2} \cdot \left[\frac{(e_1 + e_2)}{3 \cdot \left(1 + \frac{e_1}{e_2}\right)^2 + \left(1 + \frac{e_1 \cdot E_1^*}{e_2 \cdot E_2^*}\right) \cdot \left(\frac{e_1}{e_2} + \frac{e_2 \cdot E_2^*}{e_1 \cdot E_1^*}\right)} \right] \cdot (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot (X - X_0) \quad (\text{Équation 29})$$

Où e_1 et e_2 sont les épaisseurs et E_1^* et E_2^* sont les modules de Young des deux matériaux. La réponse de ces μ leviers est optimisée en choisissant la bonne épaisseur de chaque matériau. Une alternative aux μ leviers utilisant l'effet bilame est l'utilisation de μ leviers dont le volume change en fonction du paramètre mesuré.^{126,152} Des μ leviers en polymères ou avec de la gélatine déposée sur le μ levier sont généralement utilisés à cet usage.¹⁵⁵

5.4 Les géométries des microleviers

Différentes géométries de μ leviers ont été développées (figure 10) pour améliorer leur sensibilité dans diverses applications. En effet, la géométrie des μ leviers influence directement le module de Young et donc la constante de raideur des μ leviers.

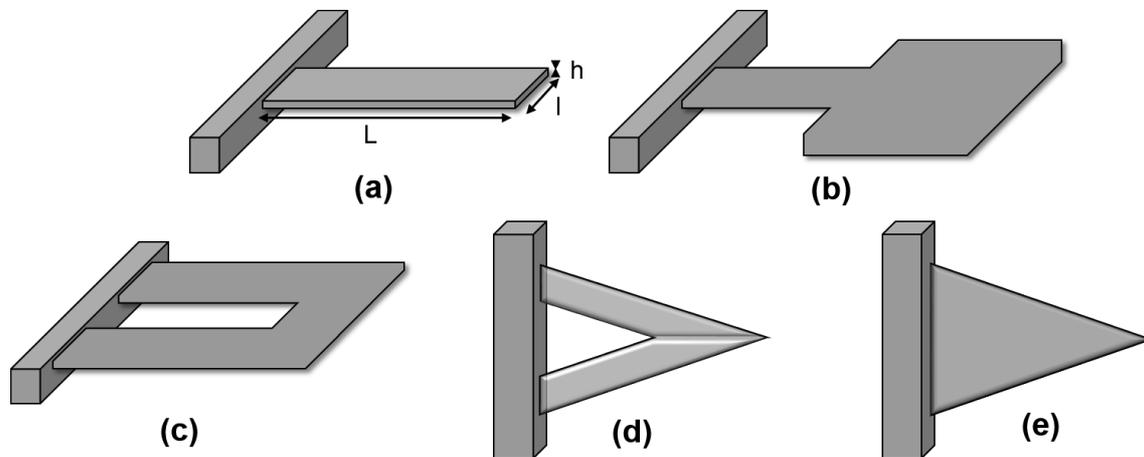


Figure 10 : Schémas de différentes géométries de μ leviers (a) μ levier rectangulaire (b) μ levier en T, (c) μ levier en U, (d) μ levier en V et (e) μ levier en triangle.

Chaudhary et *al.*⁶⁰ ont étudié l'influence de six géométries différentes de μ leviers, dont 5 sont présentées sur la figure 10, sur leurs performances en détection chimique par modélisation des éléments finis. La sensibilité est directement impactée par la géométrie du μ levier. En mode dynamique, la forme en V finissant en pointe (figure 10-d) présente la sensibilité en masse la plus élevée avec $344 \text{ Hz} \cdot \text{pg}^{-1}$ contre $43 \text{ Hz} \cdot \text{pg}^{-1}$ pour la forme rectangulaire classique (figure 10-a). La forme en T (figure 10-b) maximise la déviation en mode statique.

5.5 Réalisation des mesures sur des capteurs de type microlevier

5.5.1 Mesure de la fréquence de résonance

Une analyse en mode dynamique débute par la détermination de la fréquence de résonance du μ levier. Pour faire cela, un balayage en fréquence est réalisé à partir d'un circuit électronique en boucle ouvert, comme illustré sur la figure 11. Un signal de commande active un actionneur qui fait vibrer le μ levier à différentes fréquences. Une méthode de lecture va fournir un signal de sortie correspondant aux vibrations mécaniques du μ levier. Ce signal est récupéré, amplifié et analysé afin de déterminer son amplitude et sa phase. À partir de ces informations, il est possible de déterminer la fréquence de résonance f_0 et le facteur de qualité Q du μ levier.¹²⁸

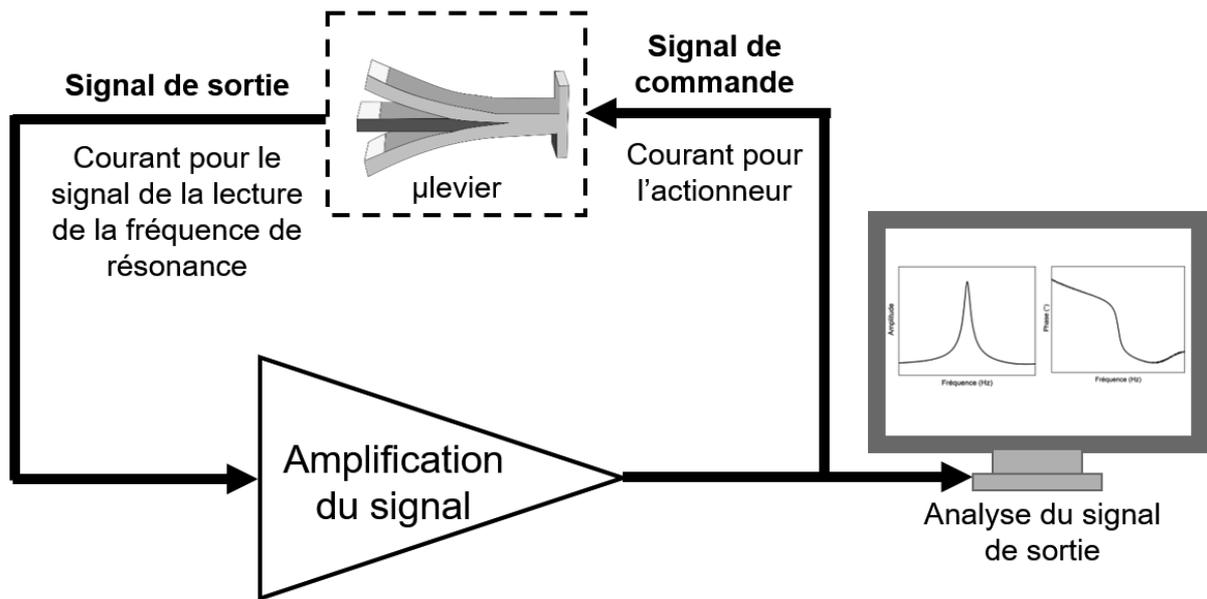


Figure 11 : Schéma du circuit électronique d'activation et de lecture du mouvement des μ leviers (Schéma inspiré de « Chaper 9 : Resonant microcantilever devices for gas sensing, de Hélène Debéda et Isabelle Dufour »)¹²⁸

Une fois la fréquence de résonance déterminée, un oscillateur électronique est utilisé pour suivre les variations de fréquence de résonance du μ levier au cours du temps.¹²⁸

5.5.2 Les méthodes d'actionnement et de lecture des mouvements des microleviers

Pour la mise en vibration du μ levier, différentes méthodes d'actionnement ont été développées pour donner un mouvement oscillatoire à celui-ci. En parallèle de l'actionnement du μ levier, différentes méthodes de lecture permettent de suivre les mouvements verticaux, latéraux ou en torsion du μ levier. Ces différentes méthodes de lecture ont chacune leur propre résolution et déterminent le déplacement du μ levier.

Les méthodes d'actionnement ont été développées pour permettre la mise en vibration du μ levier.^{128,130,190} Les différentes méthodes d'actionnement sont classées en 4 catégories. Les différentes catégories d'actionneur, leurs principes, leurs avantages et leurs inconvénients sont indiqués dans le tableau 6 :

Méthode d'actionnement	Principe	Avantage	Inconvénient
Électromagnétique	Le μ levier est déformé par une force de Laplace. Cette force est obtenue en appliquant un champ magnétique généré par une bobine sur un μ levier avec un circuit électrique.	Simplicité d'intégration Faible consommation Grande force peut-être générée pour l'actionnement	Un champ magnétique important et externe est nécessaire
Thermique	Des contraintes mécaniques en chauffant localement le μ levier avec une résistance qui est contrôlée électriquement. À l'image de l'effet bilame, la dilatation de la résistance déforme le μ levier.	Utilisation généralement d'un système intégré avec une résistance chauffante Possibilité d'obtenir de larges déplacements	Système externe s'il utilise un chauffage par laser (optothermique) Importante consommation d'énergie
Électrostatique	À l'image d'un condensateur ⁷ , une électrode est placée sur une face du μ levier et l'autre sur une partie fixe du support. Une forte tension électrique entre deux électrodes qui actionne le mouvement du μ levier.	Simplicité d'intégration dans des systèmes de microélectroniques Utilisable à la fois en actionneur et en lecture	Nécessité d'utiliser de fortes tensions Compromis entre forces générées et l'amplitude de déplacement Effet de traction (déformation par étirement)
Piézoélectrique	Les actionneurs piézoélectriques externes qui utilisent une couche d'un matériau piézoélectrique déposée sur le μ levier pour le déformer avec l'effet bilame. Les actionneurs piézoélectriques internes qui utilisent des μ leviers composés d'un matériau piézoélectrique. Le μ levier se déforme sous l'application d'un courant électrique et de son inertie.	Utilisable à la fois en actionneur et en lecture Possibilité d'obtenir de larges déplacements	Certains procédés de microfabrications (films minces ou céramiques) ne sont pas compatibles avec les procédés de salle blanche (procédé CMOS)

Tableau 6 : Résumé des principales méthodes d'actionnements des μ leviers en mode opératoire dynamique avec leurs avantages et leurs inconvénients^{128,130}

Les actionneurs les plus utilisés sont des systèmes piézoélectriques fabriqués à partir de processus de microfabrication très répandus et relativement faciles à mettre en place.¹²⁸

En mode opératoire statique ou dynamique, les mouvements du μ levier sont lus par une méthode de lecture. Différentes méthodes de lecture ont été développées et les principales sont résumées dans le tableau 7 :

⁷ Un condensateur est un composant électronique élémentaire capable de stocker de l'énergie sous la forme d'un champ électrostatique. Il se compose de deux armatures conductrices électrodes appelées électrodes séparées par un isolant polarisable (ou diélectrique).

Méthode de lecture	Principe	Avantage	Inconvénient	Usage
Optique	La méthode optique reposant sur un faisceau laser dirigé sur la surface brillante d'un μ levier et réfléchi sur un photodétecteur (photodiode ou détecteur sensible à la position, PSD). Les mouvements du μ levier sont lus par la déviation du laser sur le photodétecteur.	Technique simple et couramment utilisée issue de l'AFM. Haute sensibilité et précision de l'ordre de l'Ångström. Temps de réponse rapide. Utilisable pour tout type de μ levier avec une face brillante. Capable de distinguer les différents modes de déflexion (flexion longitudinale, flexion latérale et torsion).	Encombrement important. Difficile à appliquer pour les grands réseaux. Bonne réflexion nécessaire et peut être sujet à des artefacts optiques tels que le changement d'indice de réfraction. Nécessite une taille de μ levier suffisante (non compatible avec des μ leviers de taille nanométrique).	Tous modes opératoires de détection
Capacitive	Le μ levier est une électrode d'un condensateur et est face à une armature fixe. Les mouvements du μ levier sont lus par la modification de la capacité du condensateur pendant la déviation du μ levier.	Cette méthode de lecture est très sensible et fournit un déplacement absolu. Utilisable avec des μ leviers nanométriques. Simplicité de l'électronique associée. La lecture n'affecte pas les propriétés mécaniques du μ levier.	Non utilisable dans les liquides. La capacité parasite rend les préamplifications et l'intégration CMOS nécessaires. Nanomatériaux avancés pour des microcapteurs de gaz bon marché. Les deux électrodes peuvent se coller en se rapprochant de trop (possible si des vapeurs de solvant se condensent).	Mode opératoire dynamique
Piézoélectrique	La piézoélectricité sert en général à l'actionnement du μ levier, mais elle peut également servir pour la détection en utilisant l'effet piézoélectrique inverse (auto-excitation).	Utilisable pour l'actionnement et la lecture	Plusieurs matériaux piézoélectriques ne sont pas compatibles avec les procédés de salles blanches Plusieurs matériaux piézoélectriques ne peuvent être utilisés qu'en mesure dynamique Bruit relativement élevé	Tous modes opératoires de détection
Piézorésistive	Utilisation d'un matériau piézorésistif sur la face avant du μ levier. Les mouvements du μ levier modifient la résistance du matériau piézorésistif (jauge de contrainte métallique ou semi-conductrice).	Seconde méthode la plus employée en détection. Bonne sensibilité. Mise en œuvre simple et utilisable facilement avec un réseau de plusieurs μ leviers. Intégration totale.	Limite de résolution de l'ordre du nanomètre. La circulation du courant dans le circuit piézorésistif peut induire un chauffage local pouvant affecter la détection. Isolation de la résistance pour une utilisation en milieu liquide La couche piézorésistive nécessaire à l'intégration affecte les performances mécaniques.	Tous modes opératoires de détection

Tableau 7 : Résumé des différentes méthodes de lecture du mouvement des μ leviers avec leurs avantages et leurs inconvénients^{126–128,132,191–194}

Différentes configurations relatives à quelques méthodes d'actionnements/lectures sont présentées sur la figure 12.

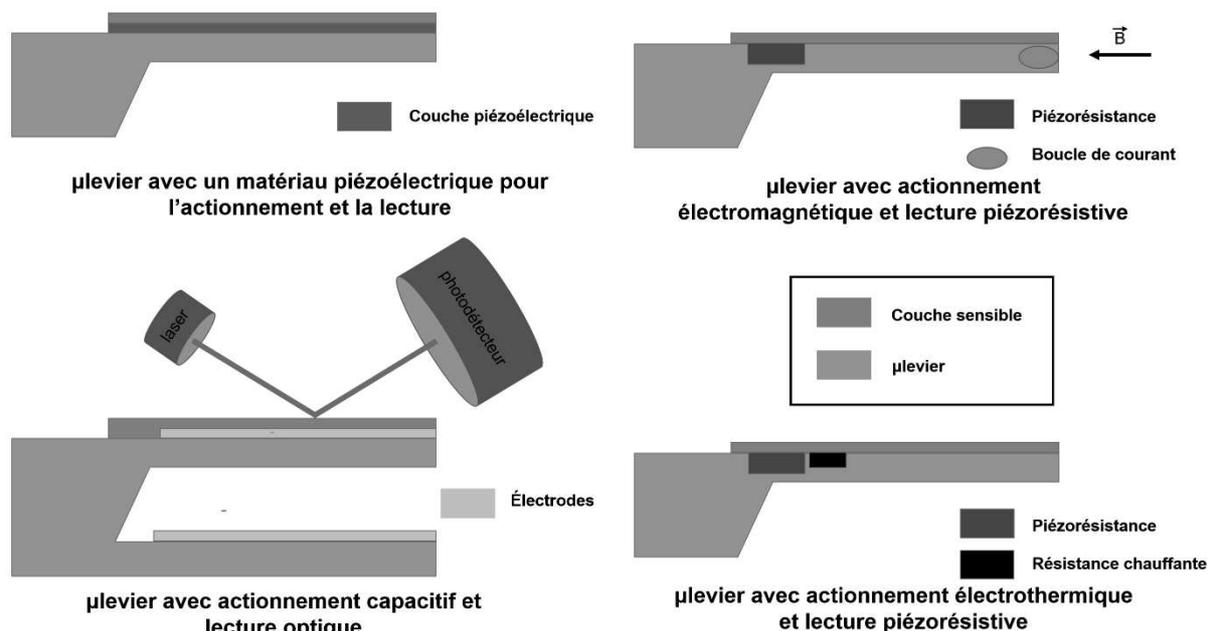


Figure 12 : Schéma de différentes configurations de méthodes d'actionnements/lectures (Schéma inspiré de « Chaper 9 : Resonant microcantilever devices for gas sensing, de Hélène Debéda et Isabelle Dufour »)¹²⁸

Les µleviers sont des systèmes de transduction hypersensibles aux faibles variations de l'environnement. Néanmoins comme pour tout capteur chimique, il est nécessaire de les recouvrir d'un matériau sensible au phénomène à détecter. Dans le cadre de cette thèse, les différents matériaux sensibles qui ont déjà été étudiés pour la détection des composés organophosphorés avec des transducteurs de types µleviers sont rapportés dans la partie suivante.

5.6 La détection des composés organophosphorés avec un capteur de type microlevier

Plusieurs axes de recherches sont possibles pour améliorer l'utilisation et la sensibilité des capteurs de type µlevier. Il est possible d'améliorer soit le système de transduction soit la couche sensible du capteur. Pour le système de transduction, des améliorations sur les systèmes optiques^{148,149} ou piézorésistif/électriques¹⁹⁷ ou sur l'exploitation de la mesure de déflexion¹⁹⁸ sont encore étudiées actuellement. Cependant, cette thèse se concentre sur **l'élaboration d'une couche sensible pour la détection des composés organophosphorés.**

Les études rapportées portent uniquement sur la détection en phase gazeuse. Elles sont résumées dans le tableau 8 avec le type de matériau employé, les auteurs de la publication, l'année de parution, la description du matériau sensible, la concentration la plus basse détectée, ainsi que le décalage en fréquence mesuré.

Type de matériau	Auteur de la publication	Année	Matériau	Concentration la plus basse détectée	Décalage en fréquence
Acide/ion métallique	Zuo et al. ¹⁶⁴ et Li et Li ¹⁹⁴	2006	11-MUA/Cu ²⁺	10 ppb	-
Polymère	Voiculescu et al. ¹⁹⁹	2005	Polymère de polycarbosilane fonctionnalisé (HCAS2)	20 ppb	30 Hz
	Liu et al.	2009	Polymère hyperramifié fonctionnalisé avec des molécules d'alcools fluorés	5 ppb	6 Hz
	Ivaldi et al. ²⁰⁰	2011	Polymère de polysiloxane DKAP	25 ppb	2 Hz
Nanostructure 1D d'oxyde métallique	Lee et al. ²⁰¹	2014	Nanotubes de TiO ₂	6 ppm	-
	Biapo et al. ¹⁵⁸	2019	Nanobâtonnets de TiO ₂ fonctionnalisés	500 ppm	1319 Hz
	Schlur et al. ¹⁵⁹	2020	Nanobâtonnets de CuO	16,4 ppm	36,8 Hz
	Thomas et al. ¹⁶⁰	2020	Nanotubes de TiO ₂	594 ppm	632 Hz
	Thomas et al. ²⁰²	2021	Nanobâtonnets 3D de TiO ₂ @MnO ₂	1 ppm	8 Hz
Matériaux poreux	Xu et al. ²⁰³	2019	Silice mésoporeuse SBA-15	40 ppb	20 Hz
	Cai et al. ^{157,204}	2019	Metal-organic frameworks UiO-66	5 ppb	1 Hz

Tableau 8 : Résumé des différents types de matériaux utilisés à ce jour avec des systèmes de transduction de type μ levier pour la détection des composés organophosphorés

Pour la détection des composés organophosphorés, les polymères ont largement été étudiés dans la littérature dans un premier temps. Ils sont généralement fonctionnalisés avec des groupements acides comme des alcools fluorés.^{165,200} Les recherches sur ces matériaux sont arrivées à maturité. En effet, une équipe de Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology⁸⁰ a développé un protocole de synthèse utilisé dans l'industrie du polyuréthane pour créer des μ leviers avec des polymères hyperramifiés fonctionnalisés avec des alcools fluorés.

Plusieurs autres travaux ont été réalisés par la même équipe pour améliorer la détection vis-à-vis des composés organophosphorés avec les capteurs de types μ leviers. Par exemple, Xu et *al.*²⁰⁵ et Guo et *al.*⁶⁸ ont travaillé sur la thermodynamique d'adsorption du DMMP avec divers matériaux comme les silices mésoporeuses KIT-5, SAB-15 ou les polymères hyperramifiés en utilisant les μ leviers. Ces études avaient pour objectif d'améliorer et d'optimiser les performances de ces matériaux en détection de composés organophosphorés.

Ces dernières années, les travaux rapportés dans la littérature portent principalement sur le développement de structures 1D à base d'oxyde métallique ou de matériaux poreux sur les μ leviers pour la détection des composés organophosphorés. Les travaux sur des matériaux poreux ont été réalisés également au Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology. Ils portent notamment sur les silices mésoporeux (KIT-5 ou SAB-15)^{68,203} et les matériaux à charpentes organométalliques (metal-organic framework en anglais ou MOF)^{157,204}. Ces deux matériaux développent une surface de capture importante et sont généralement plus résistants que les polymères. Les travaux sur des nanostructures 1D à base d'oxydes métalliques ont principalement été réalisés dans le cadre de la collaboration entre le laboratoire NS3E à l'ISL et l'équipe Photocatalyse et Photoconversion à l'ICPEES. Différentes nanostructures 1D à base de TiO_2 ^{158,160} ou de CuO ¹⁵⁹ ont été développées dans ce cadre. Des études complémentaires ont également été réalisées par Thomas et *al.*⁷⁷ sur des μ leviers recouverts de nanotubes (NTs) de TiO_2 . Ces études ont permis de décrire le comportement d'adsorption de ces μ leviers nanostructurés en le comparant à différents modèles d'isothermes et de cinétiques d'adsorption.

6 Objectif de cette thèse

6.1 Contexte et objectif

Dans ce chapitre, la toxicité des agents de guerre chimiques a été rapportée, montrant la menace qu'ils représentent. À l'heure actuelle, des moyens lourds doivent être mis en place en cas d'attaque chimique. Il est donc nécessaire de développer des techniques de détection ultrasensibles, sélectives et utilisables dans différentes situations. Actuellement, plusieurs techniques de détection existent, mais il est encore nécessaire de les parfaire pour qu'elles soient viables en toutes circonstances. Les travaux de cette thèse se sont focalisés sur les capteurs de type μ leviers qui représentent un type de capteur chimique prometteur pour la détection des agents neurotoxiques. Cependant, l'un de leur principal inconvénient est leur faible surface de capture, c'est la raison pour laquelle la plupart des matériaux développés sur μ levier ont pour but d'augmenter cette surface vis-à-vis des agents neurotoxiques.

L'objectif principal de ce travail est donc de parfaire le concept de la détection d'agents chimiques organophosphorés en mettant en œuvre des capteurs de type μ leviers revêtus d'une couche ultra-sensible constituée de nanostructures hiérarchisées et multi-échelles de différents matériaux.

Tout d'abord, cette thèse s'inscrit dans la continuité de projets déjà réalisés dans le cadre de la collaboration entre les laboratoires ICPEES et NS3E avec :

- La thèse de M. Geoffrey GERER²⁰⁶ (soutenue le 1^{er} mars 2019, financement DGA) qui consistait à nanostructurer des μ leviers optiques avec un réseau de NTs de TiO_2 verticalement alignés (Figure 13). Ces NTs de TiO_2 étaient synthétisés à partir d'une couche de titane métallique par anodisation électrochimique dans un milieu fluoré. L'influence des paramètres de dépôt de la couche de titane et d'anodisation a été étudiée pour un transfert ultérieur sur μ levier. Par la suite, la surface des NTs de TiO_2 a été fonctionnalisée par différentes molécules organiques bifonctionnelles afin d'améliorer la sensibilité et la sélectivité du capteur.

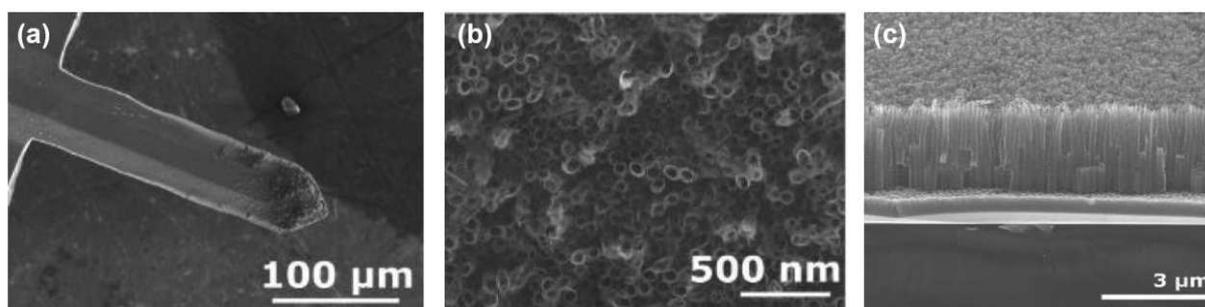


Figure 13 : Images MEB issues de la thèse de Geoffrey Gerer (a) d'un μ levier nanostructuré avec des NTs de TiO_2 , (b) des NTs de TiO_2 en surface du μ levier et (c) des NTs de TiO_2 sur la tranche du μ levier.^{160,206}

- La thèse de Mme. Urelle BIAPPO²⁰⁷ (soutenue le 12 novembre 2019, s'inscrivant dans le financement d'un projet ANR, BIONANODETECT, de 2015 à 2019) ayant pour objectif d'explorer des synthèses solvothermales pour obtenir un réseau de nanobâtonnets (NBs) de TiO_2 orientés. Une étude paramétrique avait été réalisée pour évaluer l'impact sur la morphologie et la structure des NBs (Figure 14). Par la suite, ces NBs de TiO_2 ont été fonctionnalisés avec des molécules présentant une bonne affinité avec les COPs. Ce type de synthèse s'est révélé plus adapté à une potentielle industrialisation des μ leviers nanostructurés en vue de l'obtention d'un dispositif commercial.

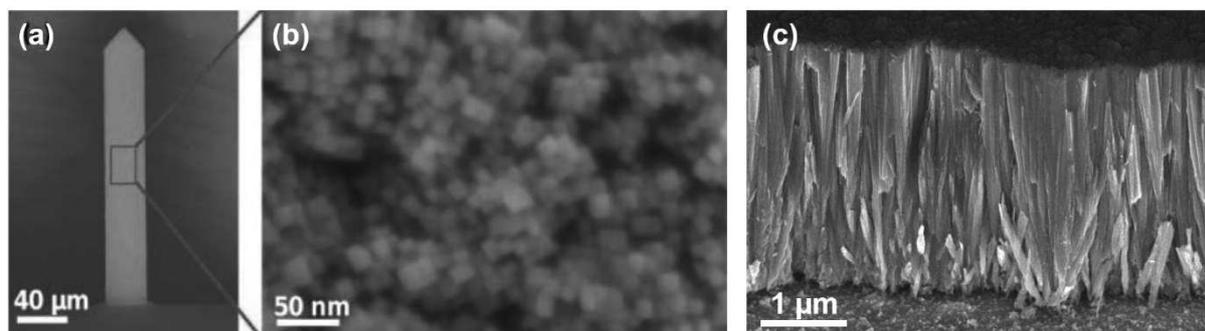


Figure 14 : Images MEB issues de la thèse d'Urelle Biapo (a) d'un μ levier nanostructuré avec des NBs de TiO_2 , (b) des NBs de TiO_2 en surface du μ levier et (c) des NBs de TiO_2 sur la tranche d'un substrat de silicium^{158,207}

Ces deux projets ont permis de développer des structures très intéressantes pour améliorer les performances en détection des capteurs de type μ levier vis-à-vis des COPs. Cependant, la LOD de ces capteurs se trouve être encore supérieure aux seuils AEGs-3 des agents neurotoxiques utilisés comme armes chimiques. De plus, ces structures développées sur les μ leviers lors des projets précédents présentent des perspectives d'évolution plus ou moins restreintes. En effet, la grande densité de NTs ou de NBs de TiO_2 présente sur les μ leviers empêche l'élaboration de structures hiérarchisées et multi-échelles pouvant encore améliorer la sensibilité de ces derniers. En se basant sur les travaux réalisés au sein des laboratoires encadrant cette thèse et sur les travaux déjà réalisés dans la littérature, **deux stratégies ont été envisagées au début de ce projet**. Les stratégies envisagées sont illustrées sur la figure 15 ci-dessous.

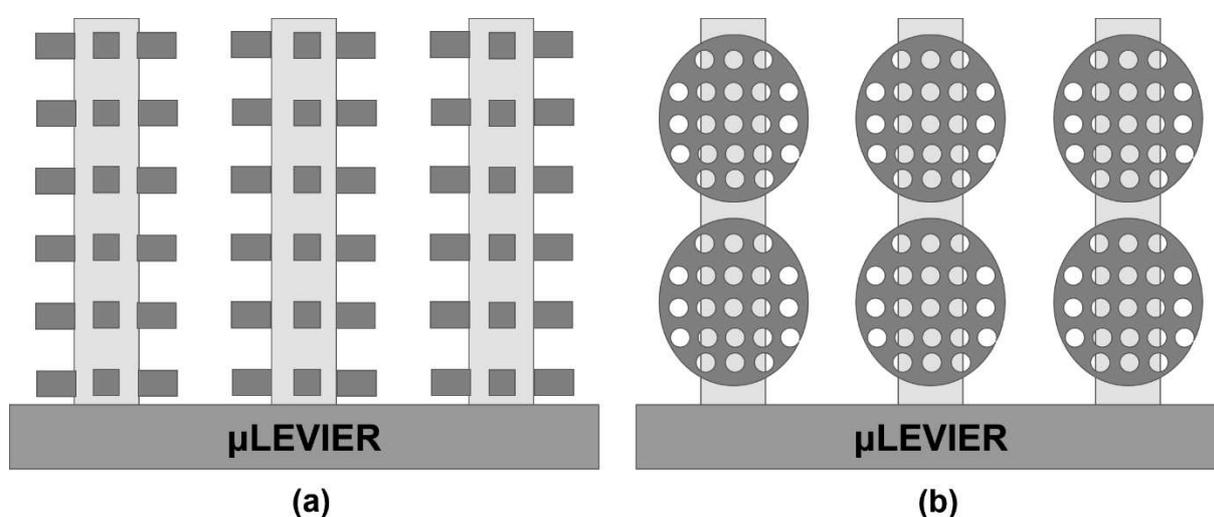


Figure 15 : Les stratégies envisagées pour améliorer la surface de capture des μ leviers avec des nanostructures 1D sur lesquels (a) soit de nouvelles nanostructures 1D croissent ou (b) soit des matériaux poreux sont greffés

Dans les deux cas, des nanostructures 1D d'oxydes métalliques sont envisagées comme briques de base. Pour encore améliorer les systèmes développés dans le cadre des deux thèses antérieures réalisées à l'ICPEES sur les nanostructures de TiO_2 ^{206,207}, il est nécessaire d'élaborer **des nanostructures 1D plus espacées**, pour envisager l'élaboration d'un second niveau de nanostructuration. Pour ce second niveau, deux morphologies de nanostructures sont envisagées. La première possibilité est d'utiliser, à nouveau, des matériaux avec une morphologie unidimensionnelle, comme illustrés dans la figure 15-a. La seconde possibilité est de faire croître des matériaux avec des structures mésoporeuses ou microporeuses, comme illustrées sur la figure 15-b.

6.2 Démarche

6.2.1 Première étape de nanostructuration

Diverses techniques de synthèse ont été développées dans la littérature pour obtenir des nanostructures 0D, 1D, 2D et 3D d'oxydes métalliques. En général, ces techniques de synthèse se basent sur deux approches différentes et complémentaires, l'approche « Top Down » et l'approche « Bottom Up ».²⁰⁸ L'approche Top Down implique de réduire la taille de matériaux massifs jusqu'à l'échelle nanométrique et elle se base en général sur les techniques de dépôt physique direct. L'approche Bottom Up, au contraire, cherche à assembler de manière cohérente les nanomatériaux pour former les nanostructures et elle se base sur des techniques de dépôt chimique direct.

Pour l'élaboration de nanostructures 1D d'oxydes métalliques en particulier, les techniques de **dépôts physiques** les plus connues sont les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) comme la pulvérisation cathodique, ou les techniques de lithographie. Pour les techniques de **dépôts chimiques**, les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), ainsi que les synthèses en solution par voie sol-gel ou voie hydro/solvothermale sont les principales techniques mentionnées dans la littérature.²⁰⁹ A chacune de ces techniques peut être attribué un mécanisme de croissance des nanostructures 1D d'oxydes métalliques. Ces mécanismes décrivent de manière générale le type de nucléation, d'assemblage ou de cristallisation qui va être impliqué pendant la croissance. Ces mécanismes de croissances sont classés en trois catégories : les mécanismes de croissance vapeur-liquide-solide (VLS), vapeur-solide (VS) et solution-liquide-solide (SLS).²⁰⁹ Ces différentes techniques ont été appliquées au cours du temps à divers oxydes métalliques comme le trioxyde de tungstène (WO_3), l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO_2) ou encore le dioxyde de titane (TiO_2).²⁰⁸⁻²¹¹

Dans le cadre de cette thèse, **le TiO_2 a été choisi pour réaliser la première étape de nanostructuration avec des nanostructures 1D**. Ce matériau a été choisi car il présente une bonne stabilité physico-chimique et des possibilités de modélisation intéressantes pour la formation des nanostructures 1D. De plus, son coût d'élaboration est généralement raisonnable.

6.2.1.1 Dioxyde de titane

6.2.1.1.1 Généralités sur le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane ou TiO_2 ^{212,213} est un matériau semi-conducteur avec une bande interdite de 3,0-3,2 eV qui absorbe la lumière principalement dans l'UV. De plus, ce matériau présente un aspect de surface pouvant être modulé passant de superhydrophobe à superhydrophile.²¹⁴ Ces propriétés de semi-conducteur et de surface lui confèrent de nombreuses qualités et de multiples applications dans divers secteurs d'activités. Dans l'industrie, il est utilisé dans le secteur de l'énergie, de l'environnement et de la santé, mais il

peut également être trouvé dans des applications comme le maquillage²¹⁵ ou la peinture²¹⁶. En recherche, il est surtout connu pour ces bonnes propriétés en photocatalyse²¹⁷, en photovoltaïque²¹⁸, pour les électrodes pour batteries secondaires au lithium²¹⁹, pour des revêtements fonctionnels autonettoyants²²⁰ ou pour la détection chimique^{158,160,166}. Le TiO_2 est abondant dans la nature et existe sous différentes variétés allotropiques avec une structure d'ions covalents tridimensionnelle. Dans ces différentes morphologies, le cation métallique (l'ion Ti^{4+}) est de coordinence octaédrique avec les anions d'oxygène (O^{2-}). Les différentes phases cristallines du TiO_2 se différencient par l'arrangement de ces octaèdres (TiO_6) constituant la maille cristalline.²¹² Le TiO_2 peut être trouvé principalement sous trois formes cristallines illustrées sur la figure 16:

- La forme Anatase est un système tétragonal $I4_1/amd$. Ses paramètres de maille sont $a = b = 0,3733 \text{ nm}$ et $c = 0,937 \text{ nm}$.
- La forme Brookite est un système orthorhombique $Pbca$. Ses paramètres de maille sont $a = 0,5436 \text{ nm}$, $b = 0,9166 \text{ nm}$ et $c = 0,5135 \text{ nm}$.
- La forme Rutile est un système tétragonal $P4_2/mmm$. Ses paramètres de maille sont $a = b = 0,4584 \text{ nm}$ et $c = 0,2953 \text{ nm}$.

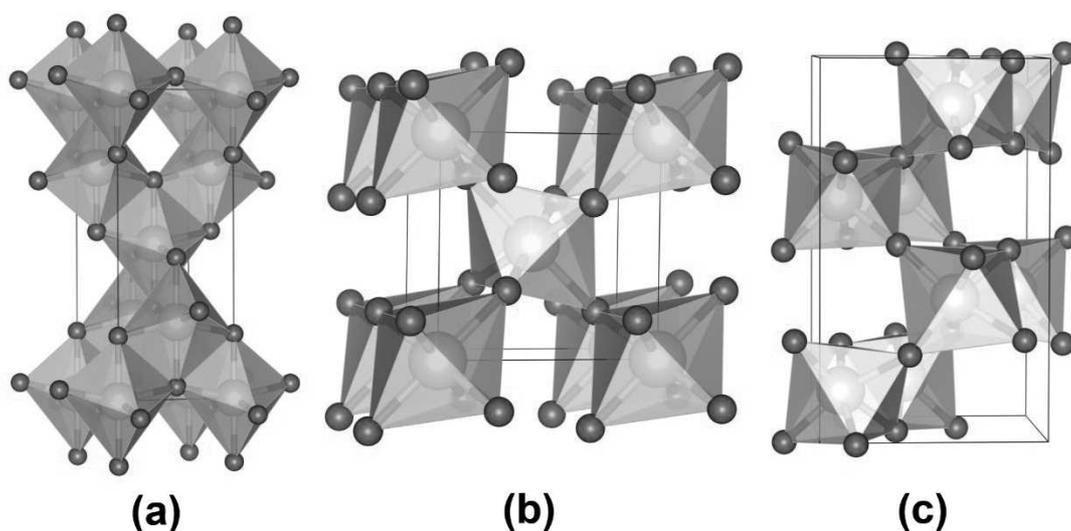


Figure 16 : Illustration des principales phases cristallines du TiO_2 (a) Anatase, (b) Rutile et (c) Brookite obtenues avec le logiciel VESTA

Les phases anatase et brookite sont des phases métastables. Le TiO_2 rutile est la forme thermodynamiquement la plus stable.²²¹⁻²²³ D'autres structures cristallines moins communes dites polymorphes existent également comme le $\text{TiO}_2\text{-}\beta$ ²¹⁹. C'est un matériau stable thermiquement avec une température de fusion au-dessus des $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ (figure 17-a).²²³ Le titane possède un fort pouvoir réducteur ($E_0(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -0,37 \text{ V} < 0$) et l'oxyde de titane a une

très bonne stabilité chimique, que se soit en milieu acide ou basique, comme observé sur le diagramme de Pourbaix⁸ sur la figure 17-b.²²⁴

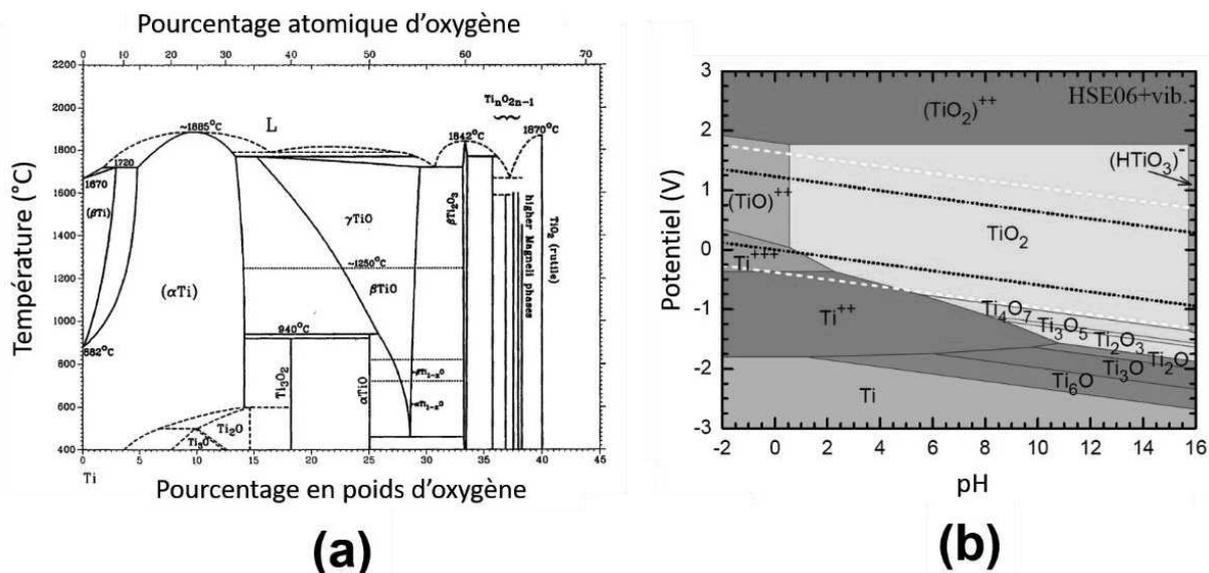


Figure 17: (a) Diagramme de phases du titane en présence d'oxygène²²³ et (b) diagramme de Pourbaix du titane en milieu aqueux simulé par DFT et vibrationnelle HSE06 (25°C)²²⁴

6.2.1.1.2 Interaction avec les COPs

L'interaction entre le DMMP et le TiO₂ a notamment été étudiée dans le cadre de la photodégradation du DMMP, montrant l'impact de la structure cristalline, de l'orientation cristalline du TiO₂, ainsi que du taux d'humidité. La forte adsorption du DMMP est principalement due à la chimie de surface du TiO₂. C'est un oxyde métallique acide qui présente beaucoup de sites acides de Lewis (cations métalliques) et de Bronsted (groupements hydroxyle) en surface, ce qui le rend idéal pour la détection et la dégradation des COPs.²²⁵⁻²³³ Bullard et al. ont montré que cette acidité de surface est influencée par la structure et l'orientation cristalline du TiO₂.²³⁴ De nombreuses études ont porté sur la spectroscopie IR pour analyser l'adsorption des COPs sur le TiO₂. Mukhopadhyay et al. ont observé par IR un pic à 1235 cm⁻¹ correspondant à une liaison hydrogène entre l'oxygène phosphorylique et les groupements hydroxyle de surface ainsi qu'un autre pic à 1215 cm⁻¹ correspondant aux molécules de DMMP chimisorbées sur les acides de Lewis.⁹⁵ Les groupements P-F des diisopropyl fluorophosphonates (DFP) ou du Sarin et méthoxy du DMMP s'adsorbent de manière dissociative.^{226,228,235} Cette adsorption dissociative augmente avec la température et la diminution des groupements hydroxyle.^{235,236} Cela pourrait signifier que cette adsorption dissociative a principalement lieu quand le COP s'adsorbe sur les acides de Lewis.⁹⁵ Des réactions catalytiques peuvent engendrer la perte du groupement méthoxy du

⁸ Les diagrammes de Pourbaix ou diagrammes potentiels-pH (E-pH) indiquent les domaines d'existence ou de prédominance des formes d'un élément en milieu aqueux (ions, complexe, précipité métal, oxyde métallique).

DMMP entraînant soit la formation de méthyl méthylphosphonate (MMP), soit la formation de méthanol ainsi que celle d'un groupe méthoxy qui resterait adsorbé.²³⁵ Il est à noter que les études sur la détection du DMMP avec des μleviers nanostructurés avec du TiO₂ ont déjà été réalisées au sein de l'ICPEES.^{158,160,166} D'autres études ont été réalisées avec des capteurs SAW recouverts d'une couche de TiO₂.¹²² Dans les deux cas, les capteurs n'ont visiblement jamais rencontré de perte de performance significative après exposition au DMMP, ce qui pourrait signifier que cette adsorption dissociative n'impacte pas ou peu la surface des capteurs dans nos conditions de laboratoire. Les éléments organométalliques sont dissous et précipitent sous la forme de nanostructures 1D grâce au catalyseur.

6.2.1.1.3 Protocole de synthèse pour l'obtention de nanostructures 1D de TiO₂

De nombreux protocoles de synthèse pour obtenir des nanostructures 1D de TiO₂ ont été étudiés, aboutissant à des morphologies différentes. La plupart de ces protocoles utilisent un mécanisme de croissance « solution-liquide-solide ». Le mécanisme de croissance SLS se déroule dans une solution active, où un catalyseur joue un rôle essentiel à la formation de la nanostructure 1D. Des germes métalliques ou des tensioactifs liquides sont généralement utilisés comme catalyseur de la réaction. Des précurseurs organométalliques dans la solution sont utilisés pour fournir les éléments pour la formation de la nanostructure 1D.

6.2.1.1.3.1 Méthode « Template »

Cette méthode de synthèse de nanostructures utilise un matériau possédant la morphologie finale souhaitée comme template.²¹¹ Dans de nombreux cas, une matrice d'alumine poreuse est utilisée comme template pour l'obtention de NTs 1D de TiO₂. La matrice d'alumine est obtenue en déposant, dans un premier temps, une couche d'aluminium sur la surface de l'échantillon. Ensuite, l'échantillon est anodisé généralement avec de l'acide phosphorique pour former un réseau poreux d'oxyde d'aluminium Al₂O₃.^{211,237} Dans un second temps, les NTs de TiO₂ peuvent être obtenus par différents procédés. Le plus répertorié est l'utilisation de procédé de synthèse par voie Sol-Gel qui est une voie de synthèse par chimie douce.^{211,238} Ce procédé va utiliser un précurseur de titane (le chlorure de titane (TiCl₄) ou isopropylate de titane (TTIP) par exemple) et un composé dit tensio-actif qui va servir de structurant (Trans-(1R, 2R)-1,2-cyclohexanedi(11-aminocarbonylundecylpyridinium)²¹¹ par exemple). Les procédés de synthèse par voie Sol-Gel s'effectuent généralement à température ambiante et avec un dispositif simple. Le TiO₂ est obtenu en 2 étapes :

- (1) une première d'hydrolyse du précurseur de titane formant des Ti(OH)₄
- (2) une seconde avec la condensation des Ti(OH)₄ développant les chaînes de Ti-O-Ti formant des particules amorphes, qui après un traitement thermiquement deviennent du TiO₂.²³⁹

Un autre procédé pour former des NTs de TiO₂ avec la méthode template consiste à faire des dépôts par ALD (Atomic Layer Deposition). Lee et *al.* ont réalisé un dépôt de 20 nm de TiO₂ en utilisant comme précurseur du TiCl₄ et de l'eau.²³⁷ Pour finir, la matrice d'alumine est retirée

par une attaque chimique avec de l'hydroxyde de potassium (KOH) par exemple, qui ne détruit pas le TiO_2 .²³⁷

6.2.1.1.3.2 Anodisation électrochimique

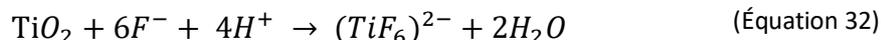
L'obtention de NTs de TiO_2 alignés par anodisation électrochimique a été rapportée pour la première fois par Zwilling et *al.* en 1999.^{240,241} Ce protocole de synthèse a connu un intérêt croissant pour les multiples applications utilisant des NTs TiO_2 alignés. Ce procédé est encore aujourd'hui très étudié²⁴² pour la photocatalyse, le photovoltaïque, les batteries ou la détection de gaz. Geoffrey Gerer l'a notamment mis en oeuvre pour la détection des COPs avec des capteurs de type μ leviers.¹⁶⁰ L'anodisation s'effectue dans une cellule électrochimique utilisant un électrolyte et deux électrodes, une cathode en platine et une anode en titane.

Les processus clés de cette réaction²⁴¹ sont : (1) l'oxydation de la surface du métal (Ti) qui se produit à cause des interactions entre le titane et les ions O^{2-} ou OH^- formés en solution. Suite à la formation de cette couche d'oxyde initiale, les anions migrent à travers la couche d'oxyde jusqu'à atteindre l'interface métal/oxyde, où ils réagissent avec le métal. (2) Les ions Ti^{4+} migrent, quant à eux, du métal à l'interface métal/oxyde. Par la suite, ces derniers sont éjectés de l'interface métal/oxyde sous l'influence du champ électrique de la cellule électrochimique, et se déplacent vers l'interface oxyde/électrolyte. (3) Sous l'effet du champ électrique, l'oxyde se dissout à l'interface oxyde/électrolyte. Ce champ électrique polarise la liaison Ti-O et l'affaiblit, ce qui favorise la dissolution des cations Ti^{4+} et la migration des anions O^{2-} vers l'interface métal/oxyde, voire processus (1) et (2). Dans un même temps, (4) l'électrolyte acide dissout chimiquement le métal ou l'oxyde pendant l'anodisation. Pour la dissolution de la couche de TiO_2 , l'utilisation d'un acide fort, généralement de l'acide fluorhydrique (HF), joue un rôle clé dans la formation des NTs de TiO_2 plutôt que d'une structure microporeuse.

Le processus d'anodisation commence avec l'oxydation de la couche initiale formée par les interactions entre les ions Ti^{4+} à la surface de la couche de titane et les ions O^{2-} dans l'électrolyte. Les réactions générales d'oxydation anodique du titane sont décrites par les équations suivantes :



Par la suite, la dissolution assistée par champ électrique domine la dissolution chimique, cela permet la formation de petites « piqûres » en raison de la dissolution localisée de l'oxyde et agissent comme les centres de formation des pores de la structure tubulaire. La réaction qui décrit cette dissolution est décrite par l'équation 32, ci-dessous :



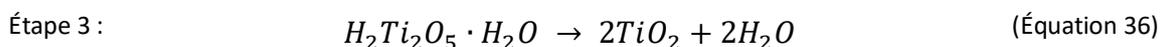
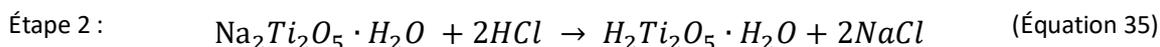
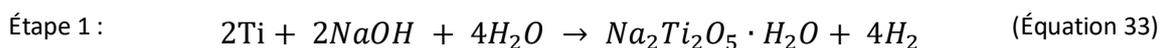
Ces piqûres se transforment en pores plus gros et la densité de ces derniers augmente avec le temps d'anodisation, formant après cela un réseau uniforme de NTs de TiO_2 alignés à la surface du substrat utilisé.

6.2.1.1.3.3 Synthèses hydro/solvothermales

Depuis la découverte en 1998 par Kasuga et *al.*²⁴³ de la formation de NTs de TiO_2 pulvérulents par synthèse hydrothermale en milieu basique, de nombreuses études ont été réalisées avec ce type de procédé pour moduler la morphologie et la structure du TiO_2 . La synthèse hydrothermale est une réaction hétérogène produite dans une enceinte fermée (généralement sous autoclave) à des températures pouvant aller jusqu'à 220 °C et sous pression autogène inférieure à 100 Bars.^{244,245} L'obtention de nanostructures avec ce type de synthèse nécessite que l'oxyde soit suffisamment anisotrope pour qu'il puisse croître dans une direction préférentielle.^{208,246} Elle permet l'obtention de matériaux cristallisés en fin de synthèse. La synthèse est dite hydrothermale quand la réaction se passe dans l'eau et solvothermale dans des solvants organiques. Ce type de synthèse permet d'offrir une grande variété de morphologies, de tailles et de phases cristallines en fonction des paramètres chimiques ou thermodynamiques appliqués. Pour l'obtention de nanostructure 1D de TiO_2 sur des surfaces, deux voies de synthèses ont été répertoriées actuellement et se distinguent au niveau de leur mécanisme de réaction.²⁰⁸

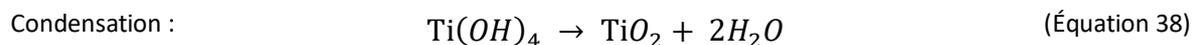
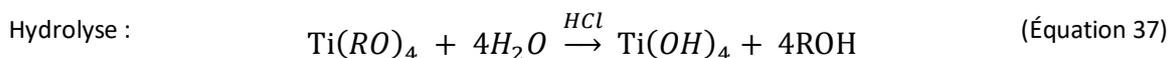
6.2.1.1.3.3.1 Synthèses en milieu basique

Le premier mécanisme est basé sur des synthèses hydrothermales en milieu basique. L'obtention de nanofils de TiO_2 (NFs TiO_2) à partir d'une feuille de titane avec ce procédé a été rapportée pour la première fois par Boecker et *al.*^{247,248} Brièvement, elle consiste (1) à mettre dans un autoclave, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude, NaOH) et une feuille de titane métallique. Durant, la synthèse, la soude va dissoudre, préférentiellement le long de l'axe z, la feuille de titane et former des NFs de titanate de sodium. Par la suite, (2) un traitement résultant en l'échange des ions Na^+ par des ions H^+ est réalisé en plaçant l'échantillon dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl). Pour finir, (3) un traitement thermique est appliqué pour former du TiO_2 cristallisé. Les différentes réactions ayant lieu pendant cette synthèse sont décrites par les équations ci-dessous :



6.2.1.1.3.3.2 Synthèses en milieu acide

Le second type de mécanisme de synthèses hydro/solvothermales fait référence aux synthèses généralement réalisées en milieu acide. Dans ces synthèses, un précurseur organique de titane ou un sel de titane va être mis en solution en milieu acide avec un substrat recouvert d'une couche de TiO_2 . Plusieurs précurseurs ont été rapportés comme le TTIP¹⁵⁸, le TiCl_4 ²⁴⁹, le butoxyde de titane $(\text{Ti}(\text{OBU})_4)$ ²⁵⁰ et l'oxalate de potassium et de titane (PTO)²⁵¹. Durant la synthèse, deux étapes sont en général communes à tous ces procédés. Dans un premier temps (1) le précurseur s'hydrolyse en $\text{Ti}(\text{OH})_4$, puis dans un second temps, (2) il se condense sur la surface du substrat avec du TiO_2 pré-déposé pour croître le long de l'axe z et former des NBs ou des NFs TiO_2 .²⁵² Les réactions chimiques qui décrivent ces étapes sont respectivement données par l'équation 37 et 38 :



Ces nanostructures 1D de TiO_2 sont en général de structure rutile. Urelle Biapo a déjà travaillé avec ces protocoles en particulier pour la nanostructuration des $\mu\text{leviers}$.²⁰⁷ Différents protocoles ont ainsi été examinés en utilisant du TTIP dans des mélanges de HCl avec soit de l'eau, soit de l'éthylène glycol ou de l'éthanol.¹⁵⁸ Ces protocoles étudiés ne permettaient pas, malheureusement d'obtenir des NBs de TiO_2 assez espacés et/ou assez longs pour réaliser un second étage de nanostructuration. D'autres protocoles similaires utilisant d'autres solvants et précurseurs peuvent permettre d'atteindre cet objectif.²⁵⁰

Une variante de cette synthèse a également été découverte en 2013 par Wu et *al.*. Dans ce procédé, l'hydrolyse a lieu uniquement en milieu aqueux, en présence du diéthylène glycol (DEG). De longs NFs TiO_2 anatase sont généralement obtenus avec cette synthèse.²⁵³

6.2.1.1.3.4 Conclusions

Les différentes nanostructures 1D de TiO_2 , résultant des protocoles de synthèse évoqués dans les parties précédentes, sont résumées sur les images (obtenues par MEB) de la figure 18.

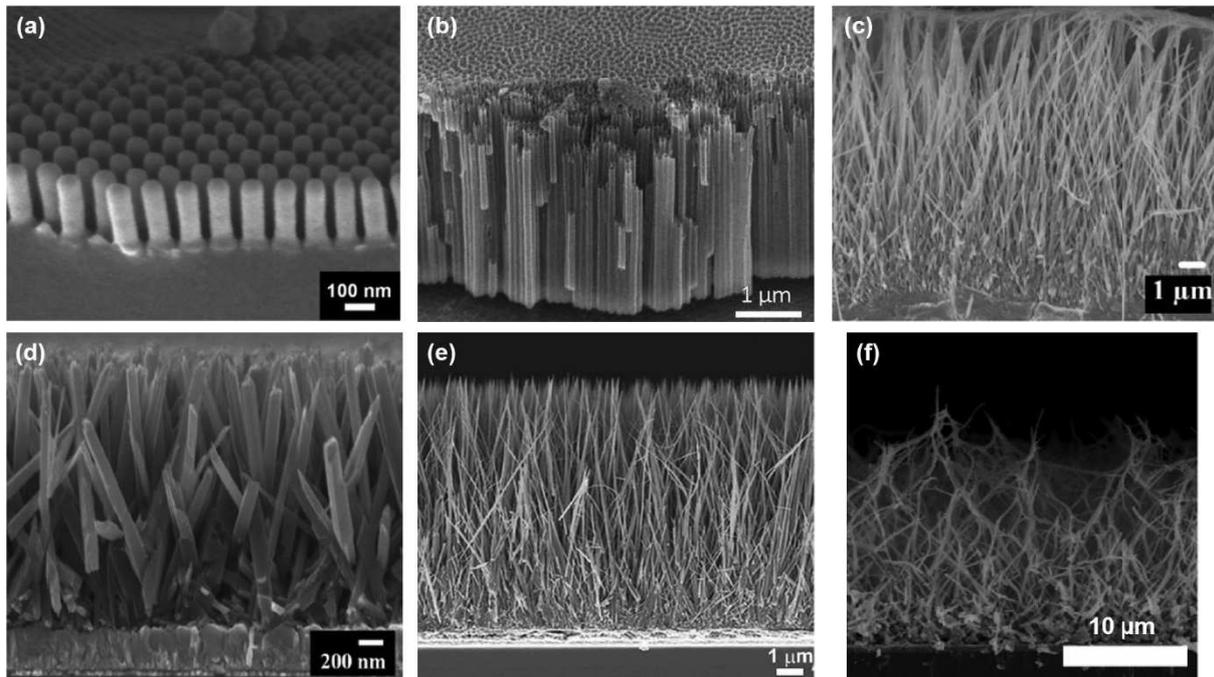


Figure 18 : Images MEB des différentes nanostructures 1D de TiO_2 obtenues sur une surface (a) par méthode template²³⁷, (b) par anodisation électrochimique²⁵⁴, (c) par méthode hydrothermale en milieu basique²⁴⁸, (d) par synthèse hydrothermale en milieu acide²⁴⁹, (e) par synthèse solvothermale en milieu acide²⁵⁵ et (f) par synthèse hydrothermale utilisant du DEG et de l'eau²⁵⁶

Parmi les protocoles qui ont été présentés, tous ne conviennent pas dans le cadre de notre application sur les μ leviers. À commencer par la méthode template qui ne permet pas d'obtenir des nanostructures régulières et contrôlées, et ces nanostructures sont souvent instables. De plus, le coût de cette méthode est élevé et demande beaucoup de matériel.²⁵⁷ L'anodisation électrochimique donne de très bons résultats et a déjà été étudiée lors de la thèse de Geoffrey Gerer.²⁰⁶ Néanmoins, les réactions ayant lieu durant ces synthèses sont très agressives et peuvent dissoudre le μ levier.¹⁶⁰ A noter également que l'acide fluorhydrique ou ses dérivés en présence dans la réaction sont assez toxiques et mauvais pour l'environnement.²⁵⁷ Enfin, le plus contraignant dans notre cas est certainement que les NTs obtenus lors de cette réaction sont trop accolés les uns aux autres, ne permettant pas la réalisation facile de surstructurations ultérieures.

La synthèse hydro/solvothermale est une voie de synthèse très prometteuse, car elle est facile à mettre en oeuvre, souvent peu coûteuse et peut être étendue à plus grande échelle.²⁰⁸ De plus, il existe une grande variété de paramètres modifiables permettant de moduler la morphologie, la longueur et le diamètre des structures résultantes.²⁵⁷ Cependant, les

principaux inconvénients résident dans les durées de synthèse qui sont en général longues, la haute concentration en NaOH ou en HCl pouvant être dangereuse lors des manipulations.²⁵⁷

Au cours de cette thèse, l'étude d'un protocole de synthèse hydrothermale de nanostructures 1D de TiO₂ a été réalisée pour former la base du 1^{er} niveau de la structure multi-échelle sur le µlevier. Des structures 1D de TiO₂ plus « écartées » ont été recherchées par rapport aux thèses déjà réalisées à l'ICPEES sur les NTs ou NBs de TiO₂.^{206,207,254,258,259}

6.2.2 Seconde étape de nanostructuration

6.2.2.1 Matériau microporeux : MOF UiO-66

6.2.2.1.1 Metal-Organic Framework

Les matériaux à charpente organométallique, plus communément appelés Metal-Organic Frameworks (ou MOFs) sont une classe de matériaux assez récente avec un réseau cristallin poreux. Ce réseau poreux est construit à partir d'ions/centres métalliques (le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), l'aluminium (Al) ou le zirconium (Zr), par exemple) coordonnés à des ligands organiques (comme les acides carboxyliques aromatiques bivalents ou trivalents).²⁶⁰⁻²⁶³ Les premières références à ce types de matériaux ont été rapportées par l'équipe de Yaghi dans les années 90.²⁶⁴ Ces matériaux ont un potentiel intéressant pour de multiples applications, de par leurs surfaces spécifiques importantes avec des pores de taille uniforme et contenant des métaux. Ils sont notamment proposés pour le stockage de l'énergie²⁶⁵, l'adsorption de CO₂,²⁶⁶ l'adsorption/séparation d'hydrocarbures,²⁶⁷ la catalyse,²⁶⁸ la détection,²⁶⁹ la dégradation²⁷⁰. Ils sont habituellement synthétisés par l'intermédiaire de synthèses solvothermales utilisant, la plupart du temps des solvants toxiques comme le DMF. Cependant récemment, des synthèses dans l'eau, plus adaptées à l'industrie, ont été proposées comme alternatives.²⁷¹ De plus, pour accélérer le processus, des synthèses assistées par micro-ondes, des synthèses sonochimiques, des synthèses électrochimiques, des synthèses mécano-chimiques ont aussi été proposées et rapportées comme alternatives.²⁶³

Ces dernières années, les MOFs à base de Zr ont montré un potentiel intéressant pour leurs propriétés d'adsorption des agents de guerre chimiques à base de phosphore. En effet, au même titre que les oxydes métalliques, les centres métalliques à base de zirconium des MOFs possèdent des sites acides de Lewis et de Bronsted interagissant avec les liaisons O=P des COPs. Le principal représentant, le **MOF UiO-66**, a donc été proposé à l'étude de cette thèse.

6.2.2.1.2 Généralités sur le MOF UiO-66

Le MOF UiO-66 est le MOF de référence de l'archétype des MOFs à base de zirconium.²⁶² Il a été rapporté pour la première fois en 2008 par Cavka et *al.* de l'université d'Oslo, d'où vient son nom (Universitetet i Oslo).²⁷² Ce MOF est composé de centres métalliques à base de zirconium (Zr₆O₄(OH)₄, abréviation : CMs-Zr, en bleu sur la figure 19-a)

reliés entre eux par des ligands téréphtaliques ou anions téréphtalates (anions 1,4-benzènedicarboxyliques ou BDC, en gris sur la figure 19-a). Les CMOs-Zr sont composés de 6 nœuds en oxyde métallique, de forme cuboctaédrique. Cette géométrie permet de créer jusqu'à 12 liaisons de coordination avec les ligands à base d'acides téréphtaliques (acides 1,4-benzènedicarboxyliques ou H₂BDC) durant la synthèse. L'ensemble forme un réseau poreux avec une structure cristalline cubique-face centrée de symétrie *fm-3m* et un paramètre de maille de 20,7 Å, comme illustré sur la figure 19-a ci-dessous.^{262,273} Dans son réseau poreux, l'UiO-66 contient deux types de cages, les cages primaires octaédriques de 12 Å de diamètre (schématisées par la boule orange) et les cages secondaires tétraédriques de 7,5 Å de diamètre (schématisées par la boule verte) sur la figure 19-b. Ces cages sont séparées par des pores de 6 Å de diamètre.

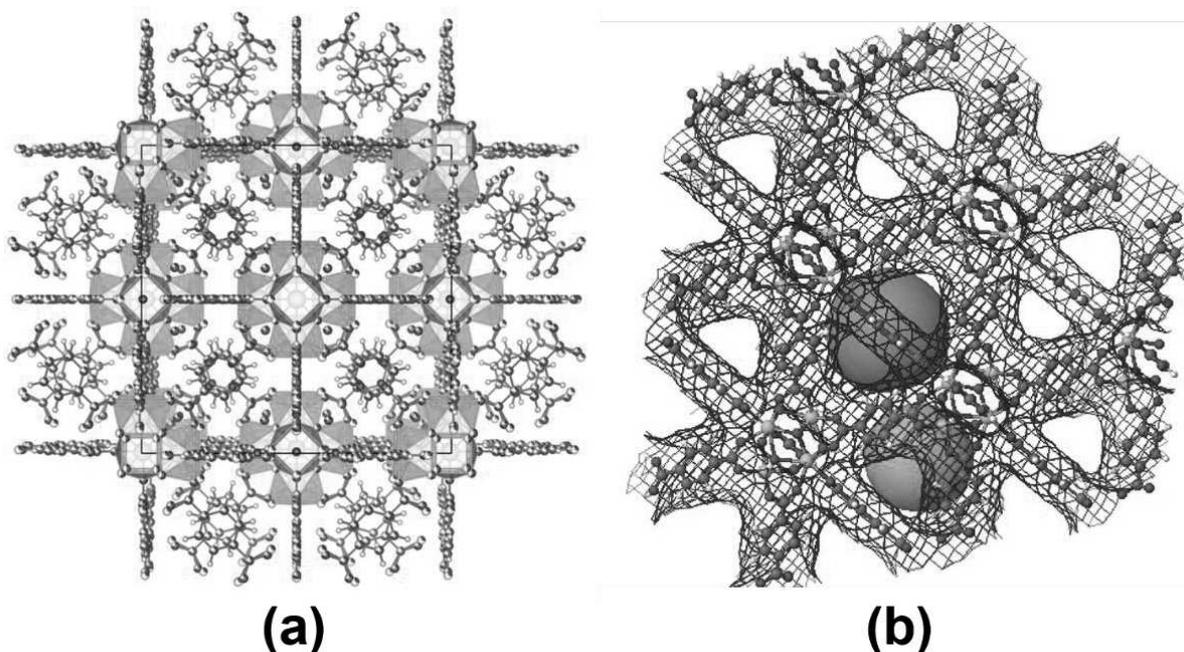


Figure 19 : Illustration de la structure cristalline du MOF UiO-66 (a) obtenue avec le logiciel VESTA et de son réseau de cavités (b) obtenu avec le site chemtube3D

Les propriétés physiques intrinsèques exceptionnelles du UiO-66 lui ont donné une attention particulière en recherche ces dernières années. Sa stabilité thermique relativement élevée pour ce type de matériau est notamment mis en avant avec une température de dégradation comprise entre 350 °C et 450 °C.^{262,274} Le UiO-66 est également assez stable chimiquement. Kandiah et *al.* ont notamment montré que le UiO-66 conserve sa structure cristalline après avoir été mis dans l'eau, dans une solution aqueuse HCl (pH = 1) ou dans une solution aqueuse de NaOH (pH = 14).²⁷⁴ Il est également stable dans d'autres solvants comme l'éthanol et l'acétone.²⁷⁵ Cette stabilité exceptionnelle est attribuée au haut degré de coordination du zirconium qui est un métal tétravalent. Il est également un excellent adsorbant avec une surface spécifique théorique d'environ 1200 m²/g et un volume des pores de 0,47 cm³/g.²⁷⁶ L'autre point qui a attiré l'attention pour ce matériau est sa grande modularité structurelle et chimique. Premièrement, il possède une multitude de structures isoréticulaires. Isoréticulaire

signifie que la structure du MOF garde la même topologie. Il est possible de substituer des métaux ou des ligands directement pendant la synthèse ou post-synthèse.²⁶² Les substitutions de métaux dans la structure UiO-66 se nomment UiO-66(X), où X est le symbole chimique du métal de substitution. Dans la littérature, des structures isoréticulaires de UiO-66 avec du hafnium (Hf)²⁷⁷, du Cérium (Ce)²⁷⁸ et du titane (Ti)²⁷⁹ ont été rapportées. Les substitutions de ligands dans la structure du UiO-66 sont beaucoup plus répandues. Il existe deux types de substitution de ligands.²⁶² Le premier consiste à fonctionnaliser le BDC en remplaçant les atomes d'hydrogène du benzène avec un, deux ou quatre groupements chimiques fonctionnels. Ces MOFs analogues au UiO-66 sont nommés sous la forme UiO-66-R, où R est le groupement chimique fonctionnel.^{280,281} Par exemple, en ajoutant une amine au BDC (anion 2-aminotéréphthalate, anion 2-aminobenzène-1,4-dicarboxylique ou ABDC), le MOF se nomme UiO-66-NH₂. Il est également possible d'obtenir des structures comportant deux BDC avec des fonctions différentes, BDC/ABDC par exemple.²⁸² Les différentes fonctions sur les ligands répertoriées à ce jour sont rapportées sur la figure 20.²⁶²

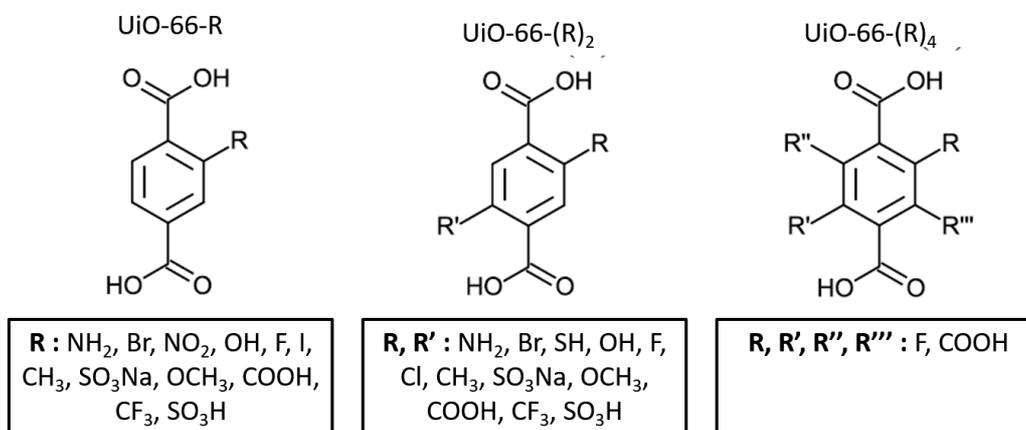


Figure 20 : Différentes modulations des fonctions de l'acide téréphthalique pouvant être utilisées dans les MOF UiO-66-R²⁶²

Ces structures isoréticulaires confèrent au UiO-66 de nouvelles propriétés, notamment pour l'adsorption d'analytes et peuvent être exploitées dans diverses applications pour améliorer la sélectivité d'adsorption. Cependant, l'ajout de fonctions sur ces acides téréphthaliques entraîne généralement une diminution de la surface spécifique et du volume des pores.

Le second type de substitution de ligands consiste à remplacer le BDC par d'autres acides dicarboxyliques.²⁸³ Ces MOF gardent la désignation UiO, mais avec d'autres numéros. Par exemple, le UiO-67 utilise pour former ses ligands, de l'acide 4,4'-biphényl-dicarboxylate (H₂BPDC) et le UiO-68 utilise pour former ses ligands, de l'acide terphényldicarboxylate (H₂TPDC). Ils sont illustrés sur la figure 21.

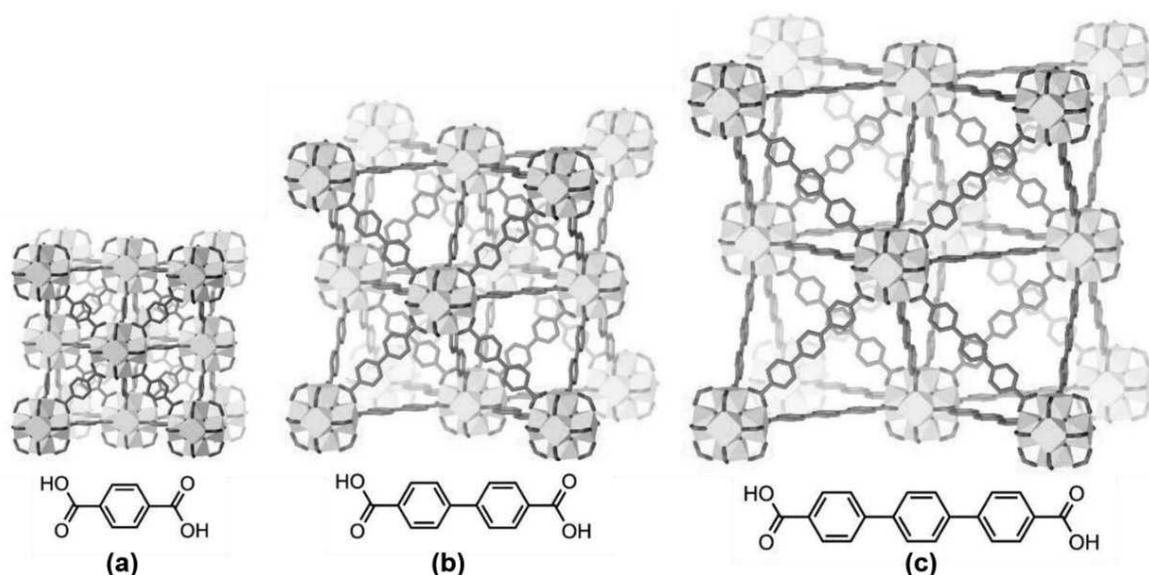


Figure 21 : Illustration (a) du MOF UiO-66 et de son ligand H₂BDC et de deux de ses formes isoréticulaires, (b) le MOF UiO-67 et son ligand, H₂BPDC, et (c) le MOF UiO-68 et son ligand TPDC.²⁸⁴

Ces structures isoréticulaires présentent des surfaces spécifiques et des tailles de pores plus importantes, améliorant ainsi la capacité d'adsorption par rapport au UiO-66 de base.

6.2.2.1.3 Interaction avec les composés organophosphorés

Des nombreux travaux récents ont mis en évidence l'intérêt de l'utilisation du MOF UiO-66 en tant qu'adsorbant et pour la dégradation d'agents de guerre chimiques. D'autres études sur l'interaction et la diffusion du DMMP dans le MOF UiO-66 ont été présentées ces dernières années afin de comprendre au mieux les mécanismes d'adsorption des composés organophosphorés sur ce type de matériaux.^{45,46,285} Les propriétés catalytiques du CM-Zr et sa grande surface spécifique sont étudiées pour des applications en filtration et dégradation des agents de guerre chimiques. L'activité catalytique qu'ils présentent est généralement attribuée aux acides de Lewis et de Brønsted présents sur le CM-Zr.^{286,287}

Au cours de cette thèse, un protocole développé en collaboration avec l'ICPEES par Crake et *al.*²⁸⁸ afin de développer des hétérostructures MOF UiO-66-NH₂ avec des nanofeuillets de TiO₂ a été exploité et adapté pour la réalisation de cette surstructuration.

7 Conclusion

Dans ce premier chapitre, les différents aspects et notions de cette thèse ont été abordés. Une mise en contexte de l'état de l'art existant, le périmètre de ce travail de thèse et son contenu ainsi que les objectifs fixés ont été rapportés.

Aujourd'hui encore, la menace d'attaques terroristes est bien présente et des composés organophosphorés servant pour des applications industrielles et agricoles peuvent servir de précurseurs à la fabrication d'agents neurotoxiques. La crainte d'une attaque avec des agents neurotoxiques comme le Tabun, le Sarin, le Soman et le VX (AEGs3 (10 min) respectifs de 110 ppb, 64 ppb, 49 ppb et 2,7 ppb) crée une demande pour le développement de techniques de détection sensibles, sélectives et utilisables en toute circonstance. Avec l'interdiction de l'utilisation et de la fabrication d'armes chimiques par l'OIAC, les chercheurs utilisent des molécules dites « simulantes » ou analogues qui possèdent des propriétés physico-chimiques similaires avec une toxicité bien moindre. **Le DMMP** est particulièrement utilisé en recherche pour simuler le gaz Sarin.

De nombreuses techniques de détection pour les armes chimiques sont référencées dans la littérature. Certaines de ces techniques sont déjà commercialisées comme la GC/MS HAPSITE® ER d'Inficon, avec pour objectif la protection civile et armée contre ces agents. Ce dispositif est considéré comme l'une des techniques les plus sensibles, mais son poids et son gabarit l'empêchent d'être facilement transportable. Chaque technique actuellement proposée dans le commerce possède ses qualités et ses défauts. Des recherches sur le développement de méthodes de détections utilisant la reconnaissance moléculaire, appelées aussi capteurs chimiques sont en plein essor. Ils sont constitués de deux parties, **la première est appelée couche sensible** et permet au capteur d'adsorber de façon sélective et sensible l'analyte cible, **la seconde est un système de transduction** qui va réagir à l'adsorption de la molécule par une modification d'un paramètre mesurable et va retransmettre cette information sous la forme d'un signal électrique.

Le projet de cette thèse est de développer un capteur chimique gravimétrique, de la catégorie **des capteurs de type μ leviers**. Ce sont des dispositifs prometteurs pour la détection de différents analytes. Ils sont issus de la technologie AFM et sont capables de détecter la présence d'analytes à l'état de traces. La détection d'analytes est réalisée en utilisant différents modes opératoires. Notamment, le mode statique qui mesure la variation des contraintes de surface du μ levier et le mode dynamique qui mesure la variation de la fréquence de résonance. Les mouvements du μ leviers peuvent être suivis par différentes méthodes de lecture. Les modes de lecture optique et piézorésistive sont très utilisés pour des dispositifs de type capteur.

Plusieurs études ont déjà été menées pour la détection des COPs en phase gazeuse avec des capteurs de type μ levier. Des études utilisant des polymères, des oxydes métalliques

ou des matériaux poreux ont été répertoriées au cours de ces 20 dernières années, proposant des systèmes capables de détecter quelques dizaines de ppb.

L'objectif de cette thèse est de proposer un système capable d'atteindre des seuils de détection encore plus bas, au-delà du ppb, à l'aide de nanostructures hiérarchisées sur un μ levier. Il a été nécessaire de mettre en place une stratégie pour élaborer ces nanostructures hiérarchisées pour la détection des composés organophosphorés. **Dans un premier temps**, des nanostructures 1D d'oxydes métalliques (TiO_2) ont été étudiées afin de créer un premier étage de nanostructuration et le résultat de ces travaux est exposé dans le chapitre II. **Puis dans un second temps**, des matériaux poreux comme le MOF UiO-66 ont été greffés sous forme de NPs sur les nanostructures 1D pour pouvoir former un second étage de nanostructuration. Le développement de ces matériaux poreux est traité dans le chapitre III. Pour finir, les capacités en détection de ces matériaux sur des μ leviers optiques commerciaux ont été rapportées dans le chapitre IV.

Chapitre II : Élaboration de nanostructures 1D de TiO₂ sur des microleviers à lecture optique

1 Introduction

Ce premier chapitre de résultats expérimentaux fait suite à la revue bibliographique relative, entre autres, aux divers matériaux proposés pour développer une couche sensible permettant d'améliorer la sensibilité d'un capteur de type microlevier (abréviation : μ levier, chapitre I, partie 6) et rapporte les travaux nécessaires à l'élaboration de nanostructures 1D de TiO₂ sur les μ leviers. Les nanostructures 1D développées au cours de ce chapitre doivent permettre d'accroître la surface du capteur. Elles doivent également permettre, dans un second temps, de déposer à leur surface des nanoparticules de MOF UiO-66 (NPs MOF UiO-66) afin d'optimiser la sensibilité/sélectivité envers les composés organophosphorés (COPs). Ce chapitre est divisé en 3 parties principales.

Dans un premier temps, une étude a été menée avec comme objectif principal, **l'obtention de nanostructures 1D de TiO₂ anatase**. Pour ce faire, la première approche a consisté à appliquer une méthode de synthèse solvothermale issue de la littérature pour d'autres types de substrats et de l'adapter au substrat modèle de silicium (Si). Néanmoins, il a été nécessaire d'ajuster ces conditions de synthèse lors du transfert vers les substrats « μ leviers ». Malheureusement, ces modifications pour adapter la synthèse aux μ leviers impacte la morphologie et la tenue des nanostructures 1D anatase résultantes, ces dernières étant probablement non exploitables convenablement en termes de détection.

Ainsi, **il a fallu se réorienter vers l'élaboration de nanostructures 1D de TiO₂ rutile**, ce qui a fait l'objet de **la seconde étude rapportée**. Pour ce faire, un protocole de synthèse solvothermale issu de la littérature a été validé sur les substrats modèles de Si et légèrement ajusté pour les μ leviers avec une diminution de l'épaisseur de la couche d'accroche déposée.

Par la suite et **dans un troisième temps**, une optimisation de cette synthèse a été menée ayant comme objectif, l'obtention d'un réseau homogène de nanofils de TiO₂ (NFs TiO₂) rutile sur les substrats modèles de Si (NFs TiO₂/SMS) avec la morphologie développant au mieux la surface et permettant l'élaboration ultérieure de nanostructuration multi-échelles avec des nanoparticules de MOF UiO-66 (NPs MOF UiO-66) sur les μ leviers. Ces contraintes nécessitent l'obtention de NFs TiO₂ rutile long, fins et espacés. Ainsi, une étude paramétrique (influence des solvants et de leur ratio volumique, du temps de mélange des précurseurs, du volume de solution, de la température de synthèse, de la durée de synthèse et de la quantité de précurseurs) a été réalisée sur substrat modèle de silicium, appuyé par des caractérisations morphologiques et structurales (MEB et DRX). Des investigations complémentaires (MET et XPS) ont été réalisées afin de comprendre les mécanismes de croissance (sur substrat modèle de Si).

Pour finir, ces conditions de synthèse optimales **de référence ont été transférées et ajustées sur les μ leviers** pour sélectionner **les conditions de synthèse finale**.

2 Études préliminaires sur la nanostructuration des microleviers

Dans un premier temps, une étude préliminaire a été réalisée afin de mettre en place un protocole de synthèse optimal pour l'obtention de nanostructures 1D de TiO₂. Pour ce faire, il a été nécessaire d'établir un protocole général qui se déroule en 3 étapes primordiales. (1) La première étape est le nettoyage de la surface des échantillons, suivi (2) dans un second temps, d'un dépôt d'une couche d'accroche. (3) Pour finir, une synthèse solvothermale est réalisée sur des substrats modèles de Si pour obtenir les nanostructures 1D. Ces différentes étapes sont décrites en détail ci-après.

Une fois ces conditions générales établies, un protocole de synthèse permettant l'obtention d'une couche homogène de nanostructures 1D orientées et écartées sur des μ leviers a été recherché. Lors de cette étape d'optimisation, divers protocoles de synthèse solvothermales ont été expérimentés à ces fins. Ils permettent notamment d'obtenir **des nanostructures 1D orientées de TiO₂ perpendiculaires** à la surface plane des échantillons. Ces protocoles ont été appliqués tout d'abord à des substrats modèles de Si puis à des μ leviers. Dans un premier temps, l'utilisation de substrats modèle de Si est nécessaire dans un but pratique. En effet, les substrats modèles de Si centimétriques nanostructurés sont plus faciles à manipuler et à caractériser que les μ leviers afin de déterminer les conditions optimales et transférables ultérieurement sur les μ leviers.

Ces différents travaux et les résultats qui en découlent sont décrits dans cette partie.

2.1 Généralités et dispositif expérimental

2.1.1 Nettoyage des substrats

L'élaboration des nanostructures lors de cette thèse utilise comme base ou socle des substrats centimétriques de Si et dans un second temps, les synthèses résultantes les plus adéquates sont déployées sur des μ leviers à lecture optique. Les substrats modèles de 1 cm² sont obtenus à partir de wafers de Si monocristallin (Si, <100>) achetés chez Siegert Wafer GmbH et sont découpés avec une pointe en diamant. Les μ leviers (référence produite : TL-NCL-50) employés lors de cette thèse sont également en Si et proviennent de chez NanoAndMore GmbH. Ils ont pour dimensions $225 \pm 10 \mu\text{m}$ de long, $38 \pm 7,5 \mu\text{m}$ de large et $7 \pm 1 \mu\text{m}$ d'épaisseur et sont observables sur les images par microscopie électronique à balayage (abréviation : MEB, annexe C.2) de la figure 22. Une remarque importante à prendre en compte réside dans le fait que ces μ leviers à lecture optique employés pour évaluer l'apport de la nanostructure développée doivent avoir une de leur face assez réfléchissante pour effectuer des mesures en détection optique.

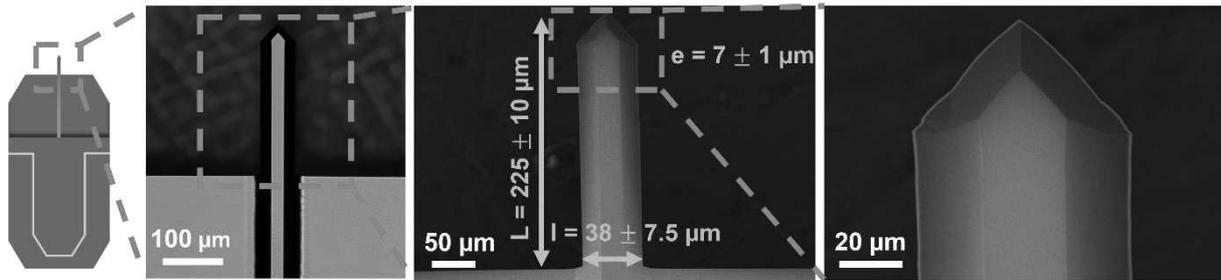


Figure 22 : (a) Schéma d'un µlevier, (b) image au microscope optique, (c) images MEB d'un µlevier commercial et (c) un zoom sur l'extrémité mobile du µlevier, L : longueur, l : largeur, e : épaisseur.

Tous les substrats employés sont, dans un premier temps, nettoyés par trempage dans des bains successifs d'eau distillée, d'acétone et d'éthanol pendant 15 min par bain. Les µleviers étant très fragiles, les nettoyages n'ont pas pu être réalisés avec un bain à ultrasons. Le nettoyage a, dès lors, été réalisé avec un bain sous agitation magnétique, pour mouvoir la solution. Un aimant est placé de telle manière à ne pas toucher les échantillons et tourne à une vitesse de 750 rpm. Pour finir, l'échantillon est séché par un flux d'azote (N₂) à température ambiante.

2.1.2 Dépôt de la couche d'accroche

2.1.2.1 Principe

Il est nécessaire que le substrat ait une structure cristalline et un paramètre de maille proches du matériau qui croît à sa surface pour favoriser l'accroche.^{249,289,290} Généralement, une couche de germes du matériau de la nanostructure que l'on souhaite élaborer est déposée par voie chimique ou physique sur le substrat quand celui-ci ne peut remplir cette fonction. La couche de germes impacte l'orientation cristalline, la morphologie et l'homogénéité des croissances sur la surface. Le matériau étudié, à savoir le TiO₂ (décrit en détail dans le chapitre I), a des structures cristallines avec des paramètres de maille différentes du Si (structure cubique diamant et $a = 0,543$ nm).^{290,291} Des travaux antérieurs réalisés dans ce projet ont montré que le dépôt, par pulvérisation cathodique magnétron, de couches minces favorise l'obtention ultérieure de films homogènes de nanostructures 1D.^{158,292} Cette technique de dépôt a donc été employée au début de ce projet et est décrite brièvement.

2.1.2.2 Pulvérisation cathodique magnétron

2.1.2.2.1 Principe

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt sous vide pour l'élaboration de couches minces de métaux, de nitrures, d'oxydes et de carbures. Cette technique utilise un

canon à ions d'argon Ar⁺ qui bombarde et arrache la matière d'une cible du matériau à déposer. Les atomes ou agrégats du matériau arrachés à la cible se condensent sur le substrat pour former une couche mince. Cette couche mince peut avoir une épaisseur comprise entre le nanomètre et moins d'une dizaine de micromètres. Les films déposés par ce type de technique présentent une grande pureté avec une composition identique au matériau de la cible pulvérisée. L'argon est choisi pour cette application, car c'est un gaz inerte. La pulvérisation cathodique utilise le champ électromagnétique généré entre deux électrodes. L'anode se situe en général dans les parois de l'enceinte sous vide et la cathode est au niveau de la cible. Les ions Ar⁺ (charge positive) sont dirigés par ce champ électromagnétique pour frapper la cible (cathode, charge négative). Dans le cadre de cette thèse, une pulvérisation cathodique magnétron HHV Auto 306 a été utilisée. Cette technique utilise des électrons générés et confinés par un champ électromagnétique fort près d'une troisième électrode (magnétron). Ces électrons vont ioniser l'argon en entrant en collision avec ces atomes. Un schéma descriptif de ce type de dispositif est présenté sur la figure 23 ci-dessous.

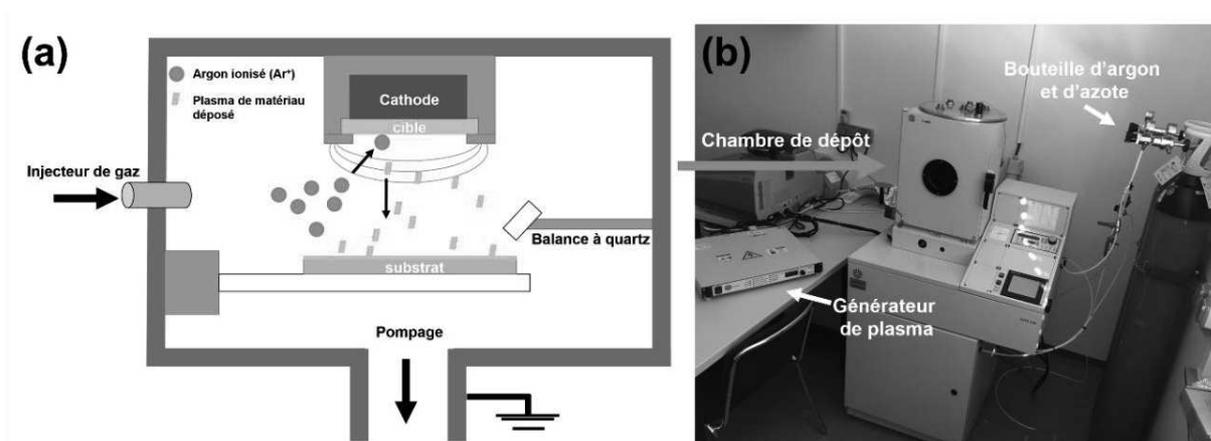


Figure 23 : (a) Schéma illustratif du principe de la pulvérisation cathodique magnétron et (b) Photo d'un pulvérisateur cathodique magnétron HHV Auto 306.

2.1.2.2.2 Calibration de la balance à quartz

L'épaisseur du film déposé est mesurée par une balance à quartz située à côté du support des substrats. Les conditions de dépôt et le matériau utilisé influencent la vitesse de dépôt. Il est donc nécessaire de calibrer dans un premier temps cette balance. Pour faire cela, il est nécessaire d'indiquer la densité du matériau, le facteur Z^{ix} (Z-factor en anglais) du matériau et d'assigner un facteur de tooling. Le facteur de tooling est un facteur de correction de la différence de position entre le substrat et la balance à quartz. Dans le cadre de cette thèse, une cible de titane métallique (Ti) provenant de chez HHV Ltd a été utilisée pour la pulvérisation cathodique. Dans tous les cas, une fois que la cible et les échantillons sont placés

^{ix} Le facteur Z est un paramètre correctif sur les balances à quartz. Il réadapte la fonction de transfert de changement de fréquence à l'épaisseur pour contrer l'effet de non-concordance d'impédance acoustique entre le cristal et le matériau déposé.

Chapitre II : Élaboration de nanostructures 1D de TiO₂ sur des microleviers à lecture optique

dans la chambre de dépôt, celle-ci est fermée et mise sous un vide secondaire à 10⁻⁵ mbar avec une pompe à diffusion d'huile et une pompe à palette. Une fois cette pression atteinte, l'argon est envoyé dans la chambre jusqu'à atteindre une pression de 2,2·10⁻² mBar avec la cible de Ti (pression minimale en argon pour générer un plasma dans nos conditions). Par la suite, le plasma est créé par un générateur de courant. Dans notre cas, la puissance du courant est de 250 W pour la cible de titane. Pour la calibration de la balance à quartz, des dépôts de Ti avec différentes épaisseurs ont été réalisés avec, dans un premier temps, un facteur de tooling arbitraire (fixé à 100 dans notre cas). Des analyses d'images MEB ont été réalisées pour mesurer l'épaisseur réelle de ces couches.

Le facteur de tooling réel est ensuite déduit à partir d'une droite de calibration, dont la relation est indiquée dans l'équation 39 :

$$e(\text{mesurée}) = \frac{\text{facteur de tooling}(\text{réel}) \cdot e(\text{balance à quartz})}{\text{facteur tooling}(\text{initial})} \quad (\text{Équation 39})$$

où $e(\text{mesurée})$ est l'épaisseur mesurée par MEB et $e(\text{balance à quartz})$ est l'épaisseur donnée par la balance à quartz.

Des échantillons avec des dépôts de 25, 50, et 75 nm (mesurés par la balance à quartz avec le facteur de tooling de 100) ont été réalisés. Ces échantillons se nomment respectivement Ti(25nm), Ti(50nm) et Ti(75nm). Pour mesurer l'épaisseur des échantillons par MEB, ces derniers sont coupés en deux avec une pointe en diamant et sont placés sur un support vertical prévu à cet usage. Le tableau 9 ci-dessous résume les différents points permettant cette calibration.

Échantillon	Temps de dépôt	Facteur de tooling (initial)	Épaisseur (balance à quartz, nm)	Épaisseur mesurée (nm)
Ti(25nm)	2min 48s	100	25	65 ± 9
Ti(50nm)	4min 15s	100	50	146 ± 5
Ti(75nm)	7min 41s	100	75	179 ± 6

Tableau 9 : Temps de dépôt, facteur de tooling fixé pour la pulvérisation cathodique, épaisseur mesurée par la balance à quartz et épaisseur mesurée au MEB des différents dépôts de Ti pour la calibration du facteur de tooling de la pulvérisation cathodique.

La pente de la droite de calibration, illustrée sur la figure 24, indique le ratio du facteur de tooling réel par rapport au le facteur de tooling initial (= 100). La valeur du facteur de tooling réel est donc de 261,3 et est utilisée par la suite pour les dépôts de Ti.

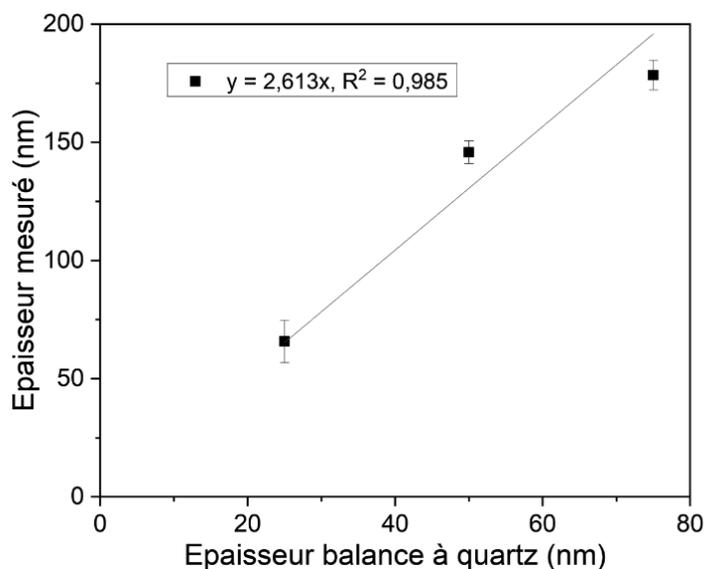


Figure 24 : Droite de calibration du facteur de tooling de la cible de Ti pour la pulvérisation cathodique.

Une fois ces calibrations réalisées, des dépôts pour obtenir une couche servant d'accroche et de sites de nucléation peuvent être réalisés.

2.1.2.2.3 Traitement thermique des couches de titane

Après chaque dépôt de Ti, un traitement thermique sous air est encore nécessaire pour transformer le titane métallique en dioxyde de titane. Pour ce faire, les échantillons sont placés dans un four à moufle sous air statique. Dans cette étude, les conditions de traitement thermique sont : une température de calcination de 450 °C pendant une durée de 8 h, avec une montée en température de 5 °C·min⁻¹ et une descente à température ambiante en laissant refroidir le four.

2.1.3 Synthèse des nanostructures 1D

Les différentes synthèses réalisées lors de cette thèse sont toutes des synthèses hydro/solvothermales. Pour réaliser ces synthèses, un système composé d'une armature en acier inoxydable servant d'autoclave et d'une chemise en Teflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE) inerte à la plupart des réactions chimiques est utilisé. La chemise en Teflon est faite à partir de tube en teflon de chez Otelo et a été modelée à l'atelier de l'ICPEES. Cette chemise en teflon est constituée de deux parties. La première constitue le récipient d'environ 84 mL pour contenir la solution utilisée lors du protocole. La seconde sert à la fois à fermer la chemise et de support pour l'échantillon. Il s'agit classiquement d'un bouchon sur lequel une tige en Teflon a été ajoutée avec, à l'autre bout de la tige, un support pour le substrat. Ce support maintient l'échantillon, avec la face sur laquelle vont croître les nanostructures 1D vers le bas lors des synthèses hydro/solvothermales, grâce à un système à vis. Lors des synthèses hydro/solvothermales, l'autoclave en teflon est mis dans une armature en acier inoxydable,

afin de contenir et de maîtriser au mieux les conditions de pression et température de ces synthèses. Une photo et un schéma illustratif (figure 25) montrent l'ensemble du dispositif utilisé lors de ces synthèses.

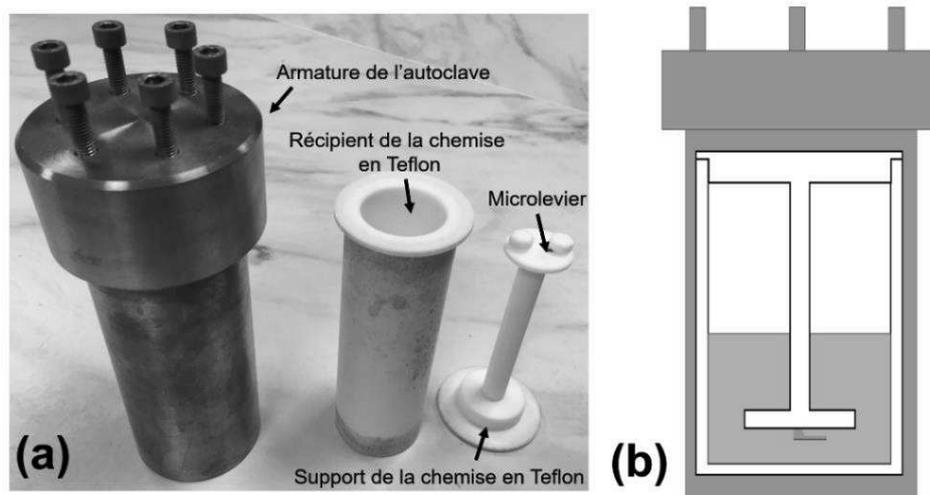


Figure 25 : (a) Photo et (b) schéma de l'autoclave permettant les synthèses hydro/solvothermales.

2.2 Étude préliminaire : les différents protocoles de synthèse

Au début de cette thèse, les conditions de dépôt idéales de la couche d'accroche ainsi que les différents protocoles de synthèse de nanostructures ont dû être étudiées et affinées afin d'obtenir notre premier niveau de nanostructuration multi-échelles. Cette première étude a principalement permis d'identifier les protocoles envisageables pour n'en distinguer et n'en retenir que le plus valable dans nos conditions. En effet, parmi les protocoles envisagés, un seul d'entre eux a été approfondi pour la suite de ce projet. **Des synthèses permettant d'obtenir des nanostructures longues (de l'ordre de 5-10 micromètres) avec un diamètre fin (dizaine de nanomètres) et espacées les unes des autres ont été recherchées.** Il est également nécessaire de vérifier si ces synthèses sont bien adaptables et transférables sur nos μ leviers optiques. Pour ce faire, les conditions permettant un compromis entre la croissance des nanostructures orientées et la nucléation des germes doivent être trouvées. Les protocoles étudiés ici se basent tous sur des synthèses issues de la littérature, proposées pour d'autres types d'applications. Ces protocoles ont permis notamment d'obtenir des **NFs TiO_2 anatase et des NFs TiO_2 rutile** à la surface des substrats modèles de Si.

2.2.1 Caractérisation de la couche d'accroche

Une première étude sur la couche d'accroche de TiO₂ a été menée. Celle-ci a notamment été réalisée afin de vérifier la formation de la phase cristalline attendue ainsi que l'homogénéité du dépôt sur la surface de l'échantillon.

Pour ce faire, l'aspect de surface, ainsi que la cristallinité des couches d'accroche ont été caractérisés par diffraction des rayons X (annexe C.3), par MEB et par microscopie à force atomique (AFM, annexe C.1). L'AFM et le MEB sont deux techniques complémentaires d'analyse de surface permettant ici d'imager la morphologie et la texture des couches minces. Les analyses présentées ci-dessous ont été réalisées sur une couche de titane de 50 nm traitée thermiquement à 450 °C sous air dans un four à moufle.

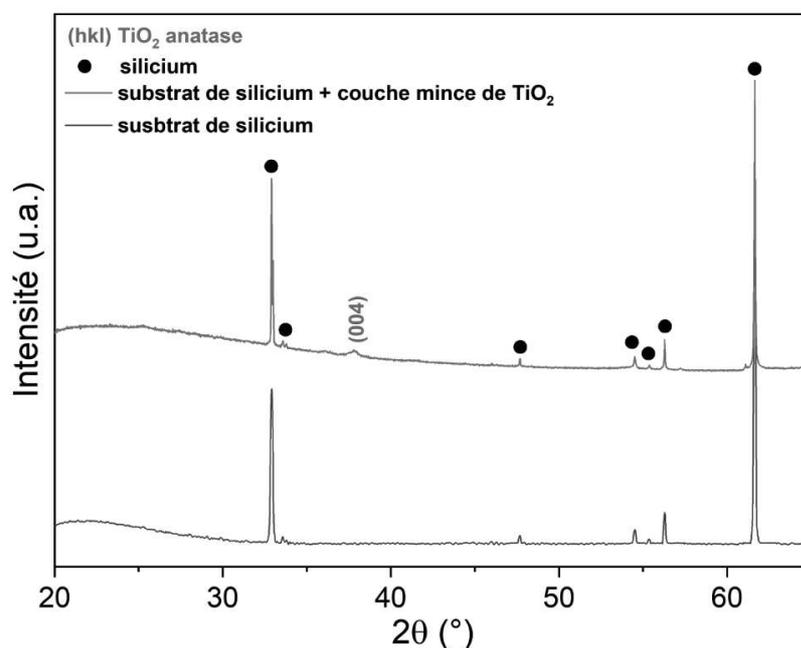


Figure 26 : Diffractogrammes des rayons X des couches minces d'accroche de TiO₂ (après recuit à 450 °C).

Les diffractogrammes des rayons X des couches de germes de TiO₂ affichés sur la figure 26, montrent la présence de la phase anatase du TiO₂ pour la couche de titane recuite à 450 °C. En effet, une raie de diffraction à 37,8 ° est identifiée et est attribuée au plan (004) de la structure anatase (fiche COD : 1530151). Bien que la présence d'une seule raie de diffraction puisse paraître généralement insuffisante, dans ce cas, sachant la faible quantité de matière à la surface du substrat modèle de Si, ce résultat reste acceptable. Ce résultat est cohérent, au vu du matériau déposé (titane métallique) et de la température de traitement thermique qui a été appliquée. En effet, à une températures de 450 °C, le Ti métallique se transforme généralement en TiO₂ de structure anatase uniquement.^{241,293}

Les raies de diffraction situées à 32,9 ° ; 33,6 ° ; 47,6 ° ; 54,5 ° ; 55,4 ° ; 56,3 ° ; 61,6 ° peuvent être attribuées au substrat de Si. La raie de diffraction étendue aux angles les plus petits du

diffractogramme peut être attribuée au SiO_2 amorphe du support en verre utilisé lors des manipulations DRX avec nos échantillons.²⁹⁴

Les images MEB de la couche de TiO_2 (figure 27-a&b) donnent une bonne idée générale de l'homogénéité du dépôt avec une surface densément et uniformément recouverte de germes de TiO_2 . Néanmoins, il n'est pas possible de voir la perspective de ces grains par MEB. C'est pour cette raison qu'une analyse AFM a été réalisée en complément. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la figure 27-c pour la couche d'accroche de TiO_2 obtenue après un dépôt de 50 nm de titane et un traitement thermique à 450 °C. Elles montrent une bonne homogénéité avec des motifs au contraste régulier. Cette couche de germes présente un profil affiché sur la figure 27-d, qui indique une rugosité moyenne de $12,4 \pm 4,6$ nm.

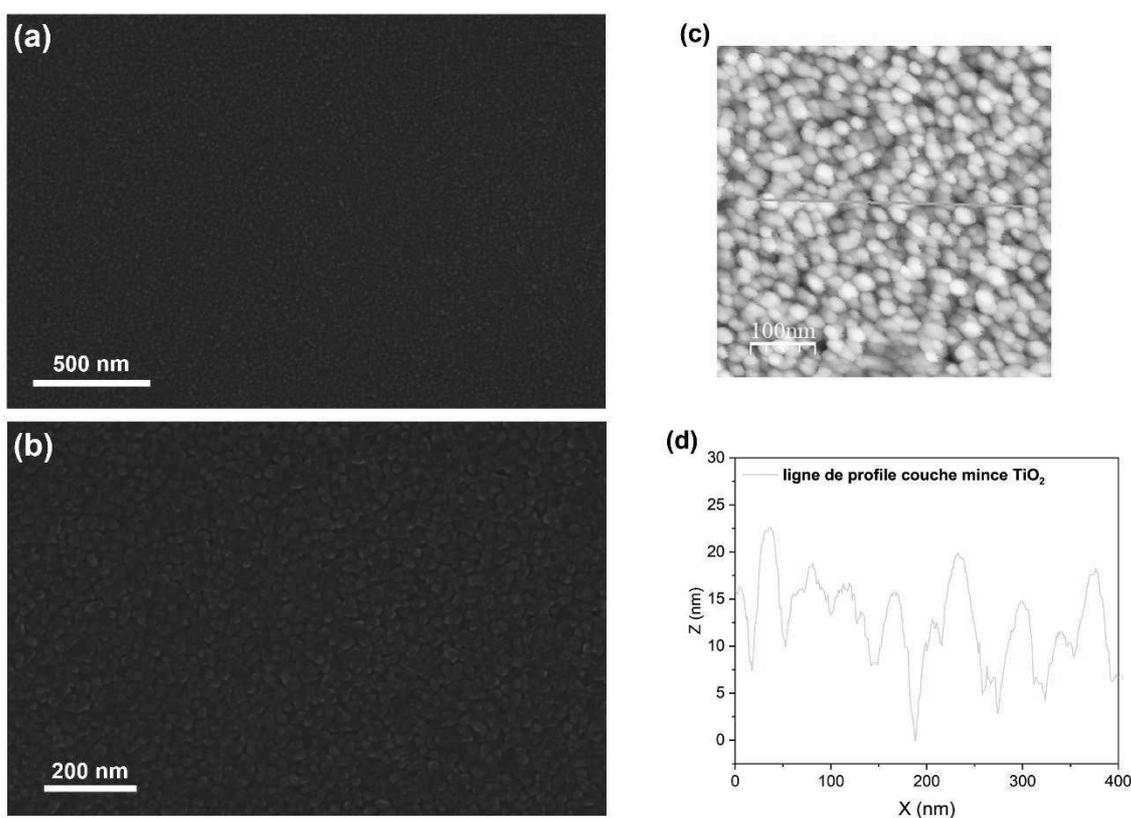


Figure 27 : (a-b) Images MEB de la surface de la couche d'accroche de TiO_2 , (c) image AFM de 500 nm² de la couche de TiO_2 et (d) son profil associé.

Ces films semblent appropriés à l'élaboration de nanostructures à leurs surfaces. Néanmoins par la suite, certaines conditions de dépôt changeront légèrement, en particulier l'épaisseur de dépôt. Ces modifications étaient nécessaires pour réussir à adapter les synthèses hydro/solvothermales sur nos capteurs de type μ levier à lecture optique. Bien évidemment, ces modifications sont indiquées, ainsi que l'impact, s'il y en a eu, sur la morphologie des nanostructures.

2.2.2 Élaboration de nanostructures 1D de TiO₂ anatase

2.2.2.1 Introduction

Dans un premier temps, des études sur l'élaboration de NFs TiO₂ anatase ont été réalisées. **La principale motivation à l'obtention souhaitée de structures cristallines anatase** réside dans le fait que l'anatase est connue, parmi les phases cristallines du TiO₂, comme pouvant présenter une plus grande quantité de défauts et une surface spécifique plus importante et donc éventuellement de capture plus importante.²³⁰ De plus, la structure anatase du TiO₂ possède une forte densité de groupements hydroxyle (-OH, acides de Bronsted) à sa surface. Ces groupements -OH développent une bonne affinité/interaction chimique avec les composés organophosphorés, ce qui est souhaitable pour la détection de ces molécules.^{48,230,295}

Dans le cas des synthèses en mode hydro/solvothermales très peu d'études présentent la formation de nanostructures 1D de TiO₂ anatase. Deux principaux types de protocoles ont été répertoriés dans la littérature. Le premier, rapporté par Qina et *al.*²⁹⁶, présente la combinaison de deux synthèses hydrothermales. La première utilise le phénomène bien connu de la formation de NFs TiO₂ rutile en présence de solutions acides et chlorées.²⁹⁷ La seconde permet l'obtention de TiO₂ anatase pur en utilisant des synthèses hydrothermales avec l'intervention d'ions SO₄²⁻ (en utilisant de l'acide sulfurique, H₂SO₄).^{296,298} En combinant ces deux types de réactions hydrothermales, Qina et *al.* ont formé, sur leurs substrats, des nanobâtonnets (NBs) de TiO₂ anatase.²⁹⁶ Urelle Biapo avait expérimenté des protocoles similaires durant sa thèse au sein de l'ICPEES.²⁰⁷ Cependant, des résultats peu concluants sur les substrats modèles de Si et les μ leviers optiques l'avaient amené à travailler sur des protocoles permettant l'obtention de nanostructures avec des morphologies et structures plus souhaitables.

Une autre approche pour obtenir des nanostructures d'anatase a été rapportée et se base sur les travaux de Wu et *al.*²⁵³ Leur protocole de synthèse hydrothermale utilise une solution contenant de l'oxalate de potassium et de titane (PTO, K₂TiO(C₂O₄)₂) comme précurseur dans un mélange H₂O:DEG. Cette synthèse hydrothermale permet d'obtenir des NFs TiO₂ anatase sur des substrats d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO).²⁵³ Les mécanismes ayant lieu durant cette synthèse sont encore peu décrits dans la littérature à notre connaissance. Des premières tentatives d'explication du mécanisme ont été rapportées en 2021 par Butburee et *al.*²⁹⁹. Le procédé de croissance selon ces derniers serait un processus de type liquide-solide-solution (LSS) impliquant un échange de cations à l'interface solide/solution, et un échange de ligands entre les phases solide et liquide. Dans ce cas, un transfert de phase avec un échange d'ions a lieu entre le PTO (solide) et le mélange H₂O-DEG (solution), libérant l'ion K⁺. Par la suite, en augmentant la température (généralement à 180 °C dans la littérature), l'ion du complexe oxalato-titanate est déshydraté et condense sur le substrat sous forme TiO₂ ou de titanate de potassium, par un échange progressif des ligands et des dérivés d'oxalates dans la phase liquide.

2.2.2.2 Protocoles de synthèse

Un protocole de synthèse similaire à celui publié par ces auteurs²⁵³ a été expérimenté en préparant une solution de 50 mL contenant un mélange de diéthylène glycol (3-Oxopenta-1,5-diol, abrégé : DEG, pureté : $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) et d'eau distillée avec un ratio volumique de 3/1. À cette solution est ajoutée 0,002 mol d'oxalate de potassium et de titane dihydrate (K₂TiO(C₂O₄)·2H₂O, abrégé : PTO, pureté : $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich). L'ensemble est mélangé pendant 30 min sous agitation magnétique à 300 rpm. L'autoclave avec l'échantillon à l'intérieur est ensuite placé au four à 180 °C pour différentes durées de synthèse.

Dans un premier temps, ce protocole a été appliqué sur un substrat modèle de Si recouvert d'une couche de germes de TiO₂ incliné au fond de l'autoclave comme schématisé sur la figure 30 pour respecter les conditions de la publication de référence de ce protocole.²⁵³

Puis dans un second temps, plusieurs paramètres ont été modifiés afin d'essayer d'améliorer la répétabilité et de pouvoir appliquer la synthèse ultérieurement aux μ leviers. Par souci de clarté, tous les détails relatifs aux transferts/réajustements/optimisations des conditions de synthèse des nanostructures 1D de TiO₂ anatase ne sont pas reportés ici, seules les conditions optimisées sont résumées.

2.2.2.3 Résultats sur substrat modèle de silicium

Cette partie présente les principaux résultats obtenus lors de cette étape. Il s'agit notamment des observations générales, des analyses MEB et des analyses de diffraction des rayons X des nanostructures synthétisés sur substrat modèle de Si. Cette partie est divisée en deux, avec dans un premier temps, les analyses sur les échantillons obtenus **en reproduisant les conditions de Wu et al.**²⁵³ Puis dans un second temps, les échantillons produits avec **les ajustements nécessaires pour transférer la synthèse sur des μ leviers sont analysés.**

2.2.2.3.1 Selon les conditions de la littérature²⁵³

En cherchant à reproduire au mieux les conditions de synthèse de Wu et al.²⁵³, la solution qui est récupérée est un liquide jaune translucide et le substrat modèle de Si est retrouvé au fond de l'autoclave dans une poudre blanche humide pouvant rester accrochée à la surface de l'échantillon. Pour l'échantillon avec 2 h de synthèse, ces résidus en surface s'enlèvent facilement en rinçant abondamment la surface avec de l'eau distillée. Cependant, pour l'échantillon avec 4 h de synthèse, ces résidus se retirent avec plus de difficulté.

Par la suite, chaque échantillon a été analysé par diffraction des rayons X afin de connaître les structures cristallines en présence à la surface du substrat. Leurs diffractogrammes des rayons X respectifs sont présentés sur la figure 28 ci-dessous.

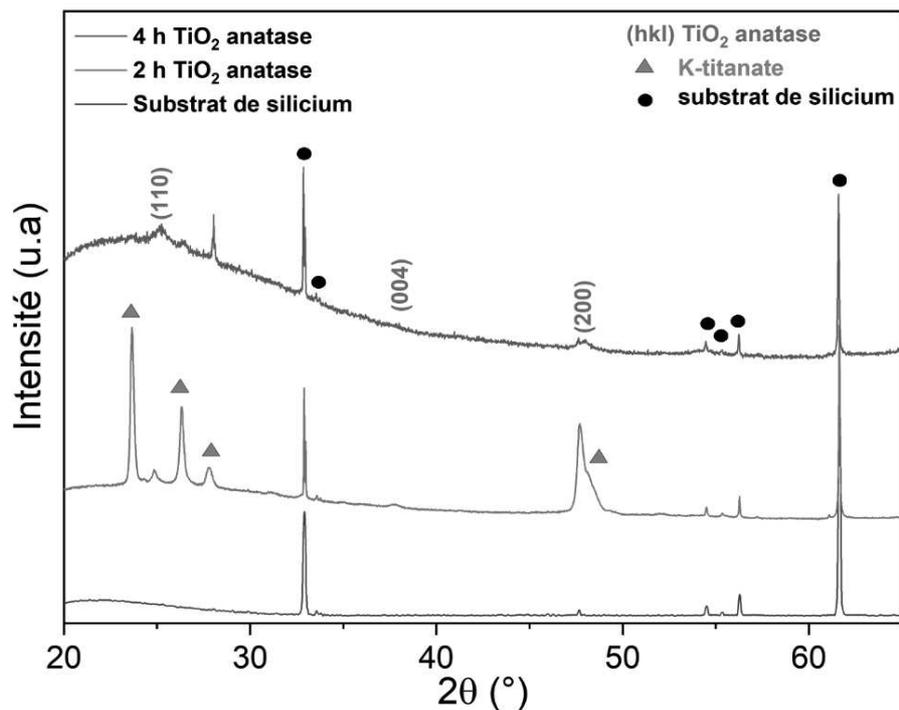


Figure 28 : Évolution du diffractogramme des rayons X sur substrat modèle de Si montrant l'évolution de la phase cristalline au cours de la durée de la synthèse hydrothermale (2 h et 4 h) pour obtenir des NFs TiO₂ anatase.

Ces analyses DRX ont permis d'observer l'évolution de la phase cristalline en fonction de la durée de réaction. Après 2 h de synthèse hydrothermale, plusieurs raies de diffraction ne correspondent pas à une phase cristalline connue du TiO₂. Des espèces hydroxylées de titane ou du titanate de potassium ont été soupçonnées au vu des produits en présence dans la solution de réaction (tableau 10).^{300,301} La présence d'ions potassium dans la réaction laisse à supposer qu'il peut s'agir de titanate de potassium. Néanmoins, à l'exception des travaux de Butburee et *al.*²⁹⁹ (publiés en 2021), aucune autre étude, à notre connaissance, utilisant des protocoles similaires ne rapporte la formation de ces espèces.^{253,256,302–307}

Par contre après 4 h de synthèse, des raies typiques de la phase cristalline anatase sont observées à 25,3 ° et 48,1 ° correspondant respectivement au plan (110) et (200). Ces raies de diffraction sont de faible intensité et témoignent de la faible cristallinité de la structure.

Échantillons synthétisés		H ₃ Ti ₃ O ₇ ³⁰¹	Lepidocrocite de titanate ³⁰⁸⁻³¹⁰	H ₂ Ti ₂ O ₄ (OH) ₂ ³¹¹	Na ₂ Ti ₃ O ₇ ·nH ₂ O ³¹²	TiO ₂ anatase (fiche COD 1530151)
2 h	4 h					
2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)
23,7 24,9 26,3 27,7 37,8 47,7 48,1	25,3 28 48,08	9,6 24,37 28,02 38,76 48,22	9,8 24,2 26,8 48,4 62,9	~9,8 ~24 ~28 ~48 ~62	~10 ~25 ~28 ~48	25,3 37,0 37,8 38,6 48,1 53,9 55,1 62,2 62,8

Tableau 10 : Les raies de diffraction principales de nos échantillons après 2 h et 4 h de synthèse, comparées à celles de la littérature relatives à des espèces de titanate et du TiO₂ anatase.

Ces protocoles de synthèses ont conduit à la formation de NFs observables sur les images issues des analyses MEB présentées sur la figure 29. Les mesures des dimensions des nanostructures ont ensuite été réalisées avec le logiciel imageJ. Les figures 29-a&b montrent des NFs d'environ 10 μm de long et de 72 ± 12 nm de diamètre, obtenus après 2 h de synthèse. La figure 29-c&d montre des NFs d'environ 10 μm de long recouverts d'une couche d'agrégats, obtenus après 4 h de synthèse (figure 30-d). Cette couche d'agrégats peut expliquer la difficulté à nettoyer la surface de l'échantillon par simple rinçage. Cette couche d'agrégats doit se former par le contact direct entre le substrat et les nucléis homogènes au fond de la solution lors de la synthèse. La présence de ces agrégats représente une difficulté pour l'application de la synthèse sur μlevier, car elles sont difficiles à contrôler et risquent de conduire au dépôt d'une couche trop épaisse pour le capteur. De plus, les μleviers sont des dispositifs fragiles, il est donc difficile de retirer efficacement ces agrégats mécaniquement sans les abîmer. Pour réduire drastiquement la présence de ces agrégats à la surface de l'échantillon et de pouvoir envisager la croissance sur μlevier, il a été proposé de suspendre l'échantillon à notre porte échantillon avec la face de croissance vers le bas. Ces conditions de synthèse sont notées **conditions applicables sur μlevier**.

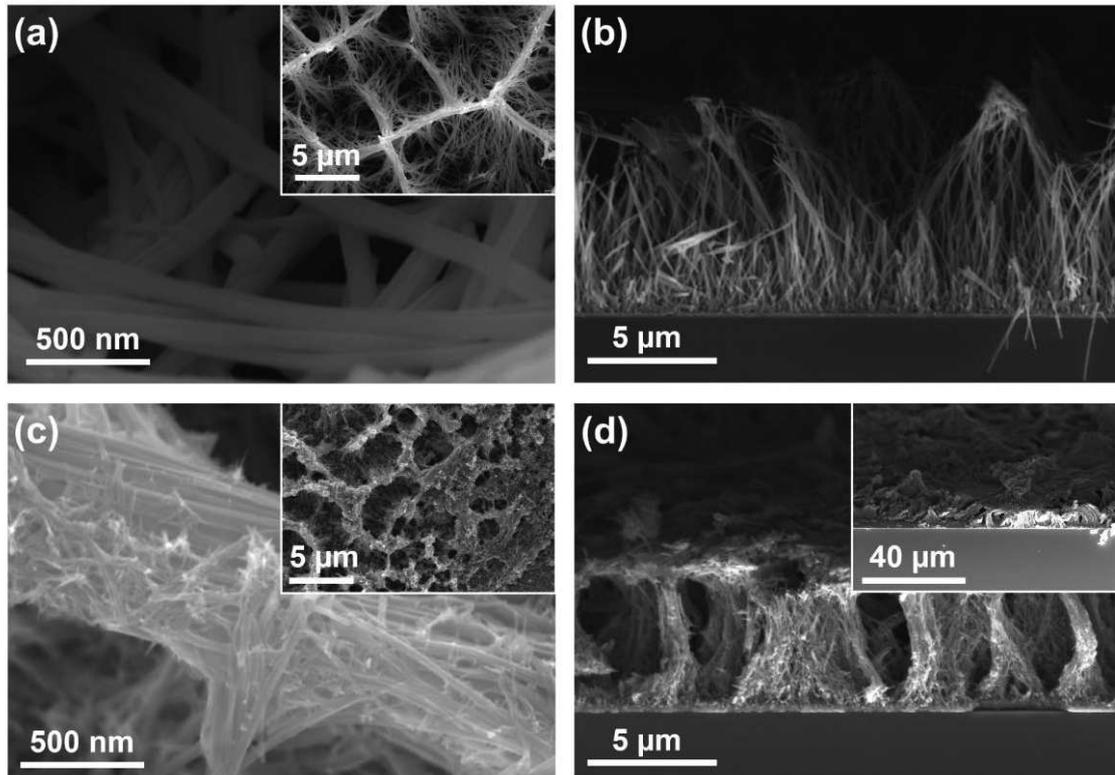


Figure 29 : Images MEB (a) de la surface et (b) de la tranche de NFs obtenus après 2 h de synthèse et, (c) de la surface et (d) de la tranche de NFs obtenues après 4 h de synthèse.

2.2.2.3.2 Selon les conditions applicables sur microlevier

Pour les raisons décrites dans la partie précédente, il a été décidé d'accrocher les substrats modèles de Si avec la face de croissance vers le bas sur le support à vis. Cependant, en utilisant le support à vis, la couche de TiO₂ avait tendance à se délaminer ou à se fragiliser pendant la synthèse hydrothermale. Dans le cadre de ce protocole, nous avons supposé que la délamination était potentiellement due à un phénomène d'épitaxie et de croissance rapide des nanostructures. Ces deux phénomènes pourraient en effet fragiliser l'adhérence de la couche d'accroche sur la surface en Si des échantillons. Pour surmonter ce problème, il a donc été nécessaire d'augmenter drastiquement l'épaisseur de la couche d'accroche de TiO₂ pour éviter ces phénomènes de délamination. **Celle-ci est passée de 50 nm à 500 nm.**

De plus, il a été constaté que, contrairement à l'étude précédente, après 2 h de synthèse une couche granuleuse est présente et aucune nanostructure n'est visible à la surface de l'échantillon. **Le temps minimum de synthèse hydrothermale a donc été fixé à 4 h.**

Les **ajustements expérimentaux** (figure 30) nécessaires pour adapter la synthèse sur μ leviers sont résumés ci-dessous :

- fixation de l'échantillon sur le support de l'autoclave avec la face des croissances vers le bas (diminue la quantité d'agrégats)
- épaisseur de la couche d'accroche de 500 nm (améliore l'adhérence de la couche d'accroche)
- durée de synthèse de 4 h (obtenir des NFs)

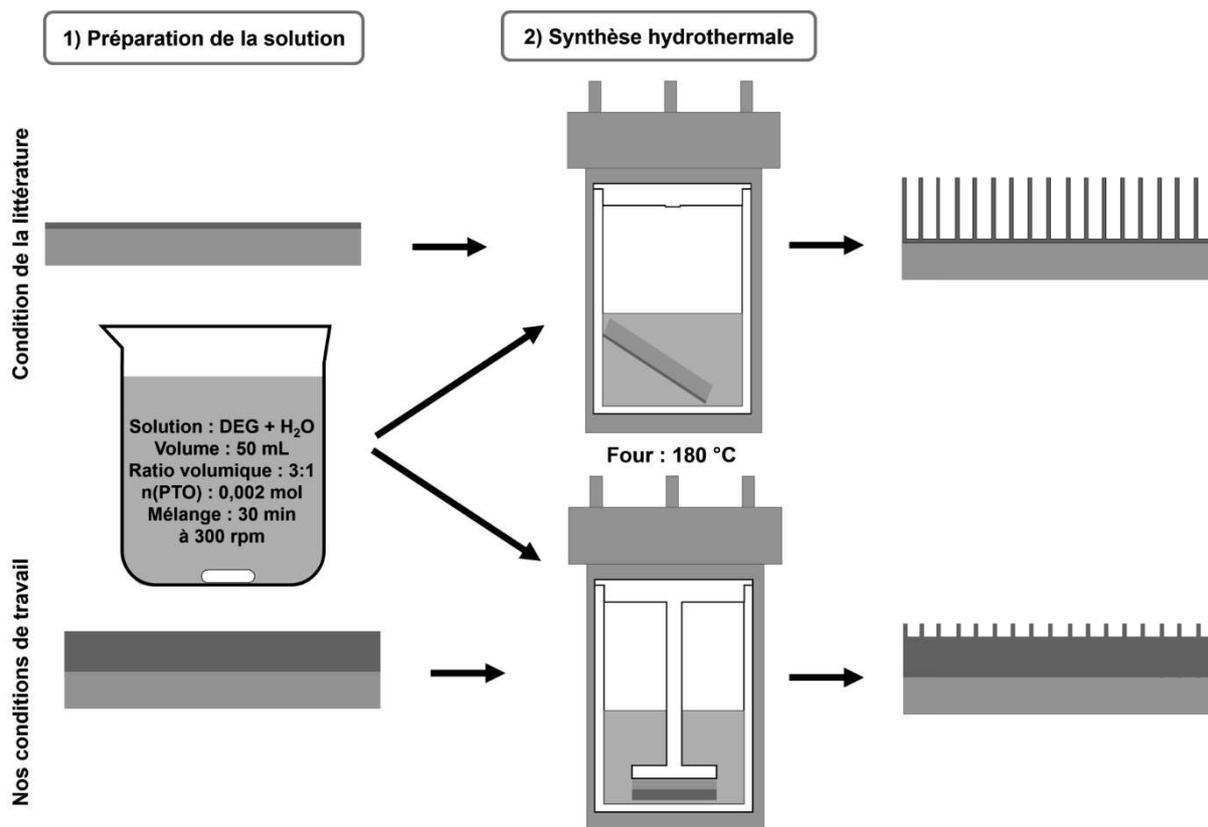


Figure 30 : Protocole de synthèse des NFs TiO₂ anatase, appliqué lors de ces travaux, DEG : diéthylène glycol, PTO : oxalate de potassium et de titane.

Les analyses DRX correspondant montrent la présence d'un mélange entre la phase anatase et la présence de cristaux de titanate (supposé, de potassium). Les raies de diffraction en 25,3 °, 37,8 ° et 48,1 ° attribuées à l'anatase correspondant respectivement aux plans (110), (004) et (200) sont bien plus intenses que celles observées avec les conditions de Wu et *al.*²⁵³ (figure 31), indiquant une cristallisation plus importante sous cette forme métastable du TiO₂.

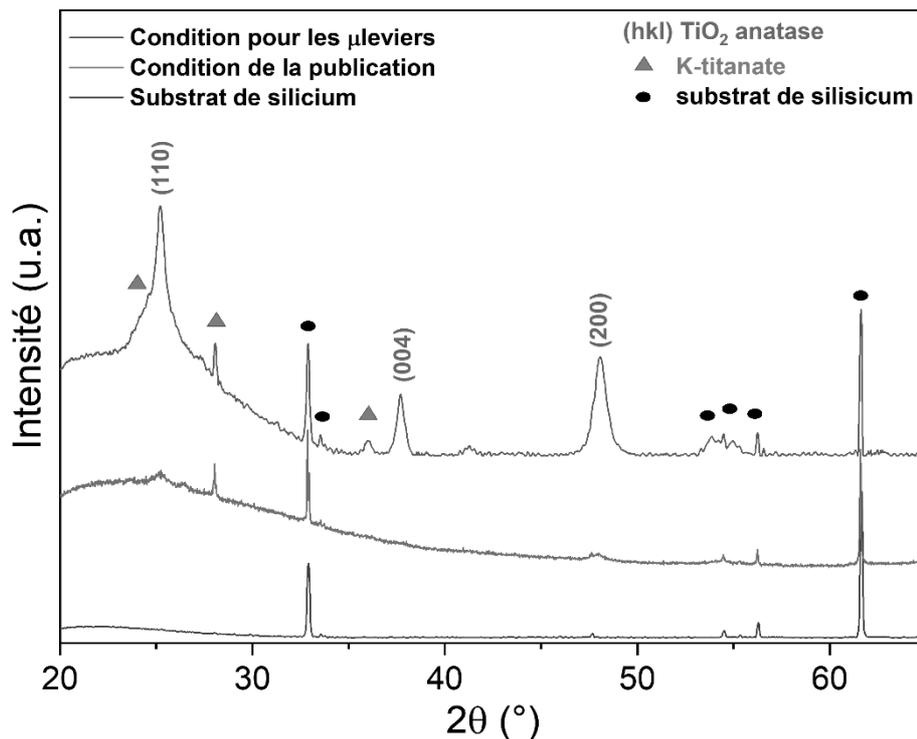


Figure 31 : Diffractogrammes des rayons X obtenus sur les échantillons avec nos conditions applicables sur μ levier, comparés à ceux observés en respectant les conditions de Wu et al.²⁵³

Les modifications nécessaires pour adapter la synthèse aux μ leviers changent drastiquement la morphologie des nanostructures sur les échantillons. Cette nanostructure est observable sur substrat par analyses MEB avec une vue du dessus (figure 32-a) et une vue de la tranche (figure 32-b). En effet, après synthèse, une épaisse couche inhomogène en épaisseur allant d'environ 1 μ m à 2,8 μ m le long du substrat est obtenue. Sur cette épaisse couche de TiO₂, des NFs de 400 nm de long au mieux et d'environ 35 nm de diamètre sont observables.

La présence de cette épaisse couche peut expliquer la délamination en utilisant une couche d'accroche de 50 nm. En effet, cette couche très dense peut créer des contraintes mécaniques dues à sa croissance rapide et ainsi délaminer la couche d'accroche.

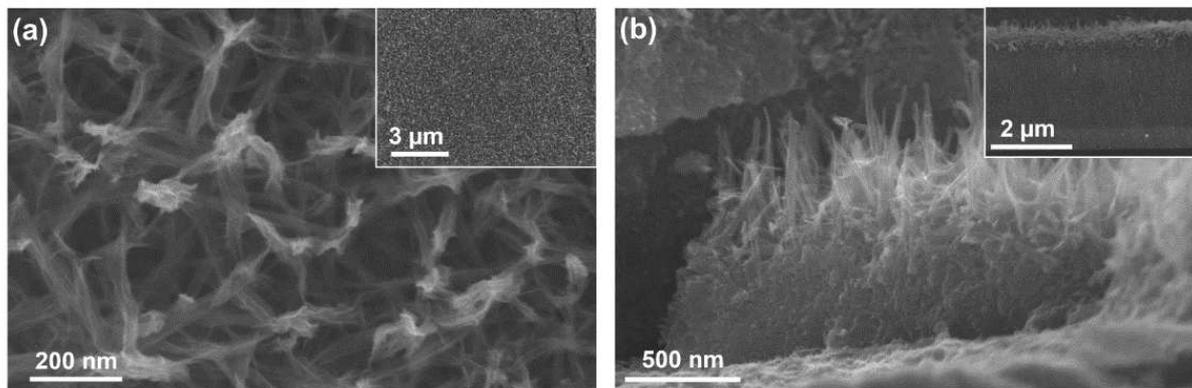


Figure 32 : Images MEB (a) de la surface et (b) de la tranche des nanostructures obtenues sur substrat modèle de Si selon les conditions de synthèses ajustées.

Les travaux réalisés lors de cette thèse sont en accord avec la littérature. En effet, en respectant la position initiale d'accroche du substrat des auteurs initiateurs de ces travaux, une structure quasiment identique est trouvée. Cependant, comme les travaux récents de Butburee et *al.*²⁹⁹ le montrent, la position du support de croissance des nanostructures influence énormément la morphologie résultante de celles-ci. Il est ainsi fort probable que le non-respect de la position exacte, ne permette simplement pas de retrouver la nanostructure souhaitée.

En conclusion, **les nanostructurations obtenues avec ce protocole de synthèse, même ajusté, ne sont pas probantes** pour être appliquées sur les μ leviers optiques commerciaux. Nous nous sommes donc réorientés vers un autre type de synthèse permettant **l'obtention de NFs de TiO₂ rutile sur substrats**. L'étude sur ce type de synthèse est rapportée dans la partie suivante.

2.2.3 Élaboration de nanostructures 1D de TiO₂ rutile

2.2.3.1 Introduction

Suite aux études précédentes peu fructueuses sur l'élaboration de NFs TiO₂ anatase, pour l'application sur des μ leviers, des études portant sur l'élaboration de NFs TiO₂ rutile ont été entreprises. En théorie, la phase rutile du TiO₂ possède moins de défauts et une surface de capture moins élevée que l'anatase. Néanmoins, celle-ci possède également des groupements hydroxyle (-OH, acides de Bronsted) à sa surface même si leurs densités est plus faibles que pour la phase anatase, ce qui permet d'envisager une utilisation pour la détection des COPs. De plus, il s'agit de la phase cristalline du TiO₂ la plus stable chimiquement et thermiquement. Cela peut avoir un intérêt pour la durabilité du capteur.

Les croissances de NFs TiO₂ rutile sur des surfaces de FTO ou de Si ont déjà été rapportées au milieu des années 2000.^{214,313} Il est bien connu aujourd'hui que les conditions fortement acides ou avec des additifs minéraux contenant des ions chlorures Cl⁻ favorisent la formation

de la phase rutile.^{249,314} Le rutile cristallise généralement pour former une structure en forme de tige en raison de son axe c_2 en vis le long de l'axe cristallographique c . Cette croissance en vis conduit à la morphologie cristalline dominée par la face (110).^{297,315,316} Cependant, les conditions très acides ou la présence d'ions Cl^- s'adsorbant sélectivement sur la face rutile (110) pour réduire son énergie de surface engendrant ainsi des croissances anisotropes en NFs/NBs le long de l'axe (001).^{297,316,317} Outre la possibilité que les ions Cl^- impactent la croissance anisotrope, il a également été proposé que ces ions créent une force de répulsion entre les NFs lors de leur croissance.^{238,297}

Au cours du processus hydrothermal, les ions Ti^{4+} s'hydrolysent dans un premier temps et forment des complexes anioniques de $[\text{Ti}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]^{2-}$, où $x + y = 6$. Par la suite, ces complexes se condensent et forment des cristaux de TiO_2 .^{255,318} Lors de la formation de ces cristaux orientés, les octaèdres de TiO_6 forment l'unité de base de cette croissance et se connectent en chaînes d'octaèdres TiO_6 par leurs bords partagés.

Selon la théorie des chaînes de liaisons périodiques^x (CLP, « PBC theory » en anglais)^{317,319–321} et avec l'inhibition partielle des croissances selon l'axe (110) par les ions Cl^- , la vitesse de croissance la plus élevée lors de ces synthèses suit la direction de l'axe (001). La formation uniquement de cristaux de rutile est due au fait que la formation de cristaux d'anatase a fortement tendance à former des intercroissances par fixation orientée au cours de la croissance cristalline.^{296,317,322} La vitesse de croissance étant grandement orientée durant ces réactions hydrothermales, seule la phase rutile, avec principalement son axe (001), est généralement présente.³¹⁷

Lors de ces synthèses, la morphologie et la structure sont largement dépendantes de la concentration d'HCl. Le HCl est à la fois un acide fort et agit comme fournisseur d'ions Cl^- . Cela permet à la fois :³²³

- d'adapter le pH de la solution de réaction, car une forte concentration en HCl (9 M, pH faible) supprime l'hydrolyse des précurseurs organiques comme le TTIP ou le $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, empêchant la nanostructuration.
- d'adapter la concentration en ions Cl^- , car si la concentration en HCl est trop faible, cela impacte l'inhibition des croissances latérales et augmente le diamètre des nanostructures.

La plupart des études trouvées dans la littérature sont généralement réalisées avec un mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et d'eau distillée, auquel est ajouté un sel de titanate ou un précurseur organique. L'eau permet d'accélérer la réaction en fournissant en excès des ligands de coordination hydroxo- et aquo-, accélérant grandement l'hydrolyse des précurseurs. Cependant, des études ont porté sur l'utilisation d'autres solvants que l'eau, permettant de moduler et de contrôler la morphologie de la nanostructure de TiO_2 . Les

^x La théorie CLP se base sur l'hypothèse que la croissance cristalline peut-être considérée comme la formation de liaisons entre particules en cristallisation comme les atomes, les ions ou des molécules. Selon cette théorie, la direction de la liaison chimique la plus forte forme la chaîne de liaisons périodiques qui construit le cristal et est généralement la direction dans laquelle le cristal croît le plus vite.

précurseurs organiques comme le TTIP sont, par contre, en général plus solubles dans les solvants organiques que dans l'eau alors que pour HCl c'est totalement l'inverse. L'ajout d'un solvant organique va également diminuer la quantité de ligands hydroxo- et aquo- disponibles dans la solution. Certaines études comme celles de Biapo et *al.*¹⁵⁸ et Mu et *al.*²⁹⁷ ont notamment montré que l'usage d'autres solvants a un réel impact sur la morphologie des nanostructures. Par exemple, le mélange d'éthanol, à la place de l'eau, avec le HCl permet la création d'une bicouche amphiphile sur la face hydrophile des nanocristaux de TiO₂ avec des molécules d'eau interposées entre eux. Cette bicouche peut agir comme un microréacteur pour la croissance cristalline. Cela permet de ralentir l'hydrolyse du précurseur et de conduire à une précipitation plus homogène des particules de TiO₂, améliorant le contrôle de la morphologie des nanostructures.^{297,324,325} Un autre exemple avec l'éthylène glycol (EG), qui permet de former des précurseurs glycolates grâce à sa capacité de coordination avec les métaux de transition.^{297,326} L'EG peut servir de ligand pour former des complexes de coordination en chaîne entre les octaèdres de TiO₆.^{297,327,328} Ces complexes de glycolates sont plus résistants à l'hydrolyse que les alkoxydes et stabilisent la précipitation du précurseur organique. La formation de ce complexe ralentit donc l'hydrolyse et réduit l'agrégation, permettant une croissance orientée améliorée de NFs TiO₂.²⁴⁹

Lors de cette étude, **un intérêt particulier a été porté sur le 2-butanone**, la cétone la plus utilisée après l'acétone.³²⁹ L'emploi de cette dernière lors de ces réactions a été rapporté pour la première fois par Feng et *al.* en 2012.²⁵⁰ Les cétones servent de solvant à point d'ébullition bas dans les synthèses solvothermales mais aussi de fournisseurs d'oxygène durant la réaction.^{250,330}

Dans cette partie, seuls les résultats préliminaires sur l'étude de cette synthèse conduisant à la formation de nanostructure 1D de TiO₂ rutilite sont présentés. Ces résultats nous ont confortés dans l'idée que ce type de synthèse est prometteur pour des applications sur μ leviers, afin de détecter des COPs. Tout d'abord, le protocole général de cette synthèse solvothermale est décrit. Ensuite, les premiers résultats obtenus sont présentés. Enfin, certains ajustements techniques nécessaires sont rapportés avant de finir cette étude préliminaire.

2.2.3.2 Protocole de synthèse de départ

Le protocole de synthèse de départ permettant l'élaboration de NFs/NBs de TiO₂ rutilite étudié lors de cette thèse est basé sur les travaux de Feng et *al.* et de Liu et *al.*^{250,255} Ce protocole de synthèse est schématisé sur la figure 33 ci-dessous. Nous avons essayé de reproduire les conditions autogènes de l'autoclave en utilisant une solution d'un volume total de 44 mL lors des premiers essais. Ainsi, ces croissances de NFs/NBs de TiO₂ rutilite sont réalisées à partir d'une synthèse solvothermale avec une solution de 44 mL HCl (37 % en masse, Sigma-Aldrich) et de 2-Butanone (C₂H₈O, abrégé : MEK, pureté : 99 %, Sigma-Aldrich). Le ratio volumique HCl/MEK est 1/1. Par la suite, à cette solution est ajouté 1,476 mL de butoxyde de titane (Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄, abrégé : Ti(OBu)₄, pureté : 97 %, Sigma-Aldrich) qui va

servir de précurseur organique lors de la réaction. L'autoclave, avec la solution et l'échantillon, est mis à l'étuve à 200 °C pendant 1 h pour les premiers essais. Par la suite, l'autoclave est refroidi à l'eau froide pendant 10 min. L'échantillon est ensuite récupéré et rincé avec de l'eau distillée, de l'acétone et de l'éthanol puis séché avec un flux d'air sec à température ambiante.

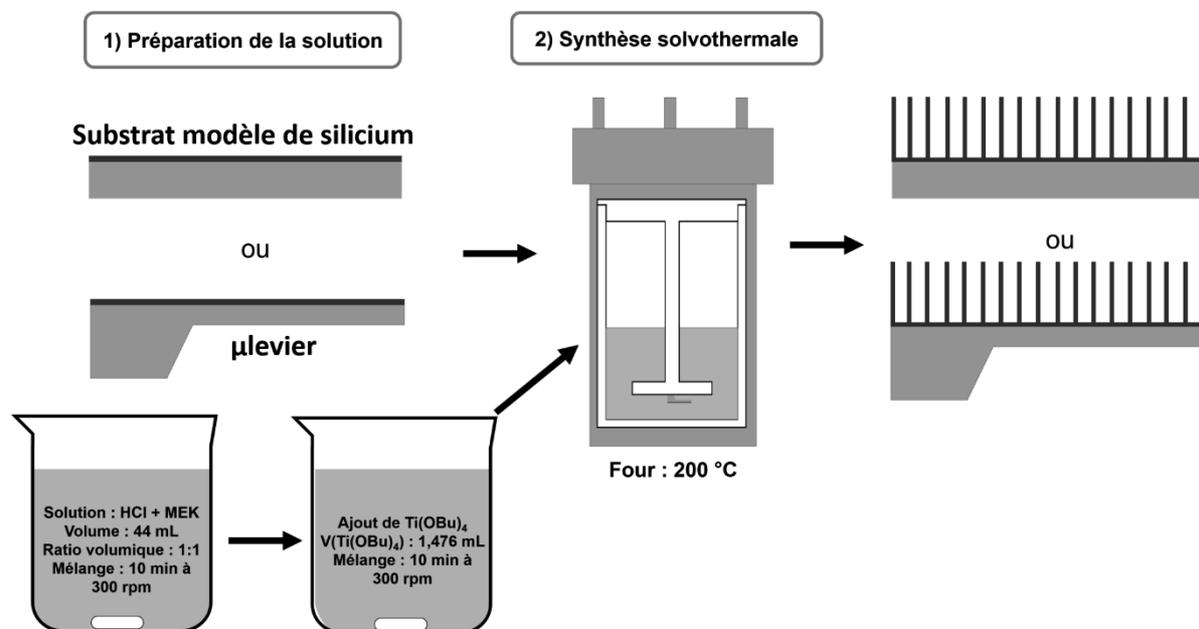


Figure 33 : Protocole de synthèse de départ des NFs TiO₂ rutile, HCl : acide chlorhydrique, MEK : 2-butanone, Ti(OBu)₄ : butoxyde de titane.

2.2.3.3 Premiers résultats

Les analyses DRX ont permis de mettre en évidence la présence de TiO₂ avec une phase cristalline rutile (Figure 34). En effet, des raies de diffraction à 27,3 °, 36 ° et 41,2 ° correspondent respectivement au plan (110), (101) et (111) du TiO₂ rutile (fiche COD : 9004142). Néanmoins, la raie de diffraction avec l'intensité la plus importante correspond au plan (101). Ce résultat peut surprendre, car généralement la raie la plus intense de la phase rutile est, soit selon l'axe (110) lorsque le TiO₂ rutile croît sous sa forme classique ou soit selon l'axe (002) lorsque le TiO₂ rutile se présente sous forme de nanostructures 1D. Cependant, en se reportant aux travaux de Feng et *al.*²⁵⁰, en utilisant la MEK, l'orientation selon le plan (101) est privilégiée. L'hypothèse émise dans ces travaux est que cette cétone doit influencer l'orientation des croissances, soit en bloquant la croissance selon le plan (002), soit en accélérant la croissance selon le plan (101).

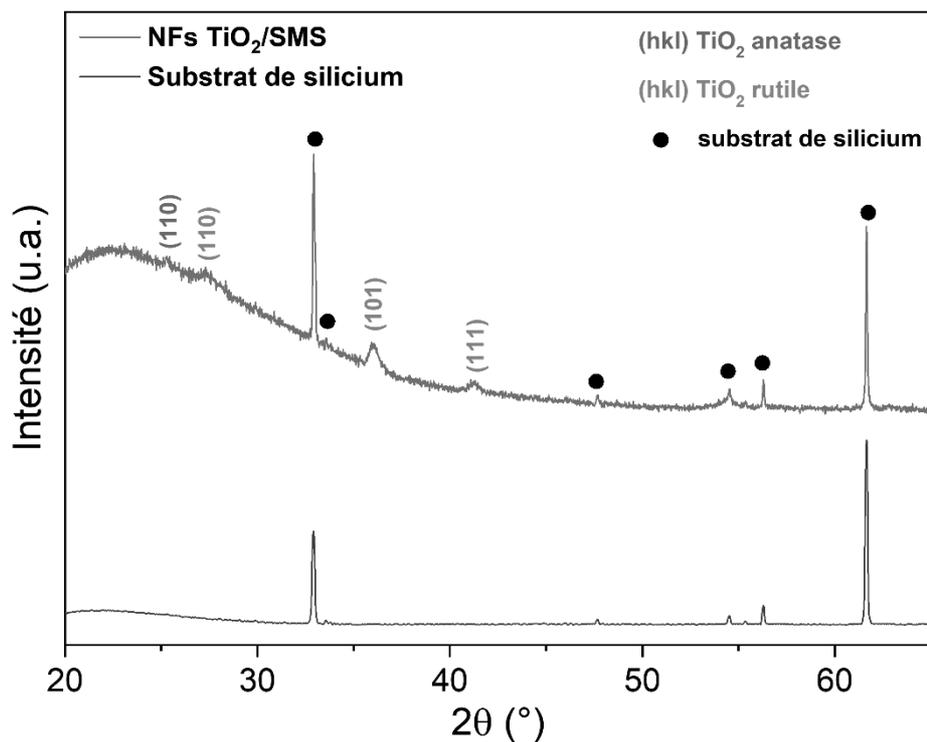


Figure 34 : Diffractogrammes des rayons X des NFs TiO₂/SMS de structure rutile issus de l'étude préliminaire.

Des analyses MEB ont été réalisées en parallèle afin d'examiner la morphologie des nanostructures. Les images MEB obtenues sont présentées sur la figure 35 ci-dessous.

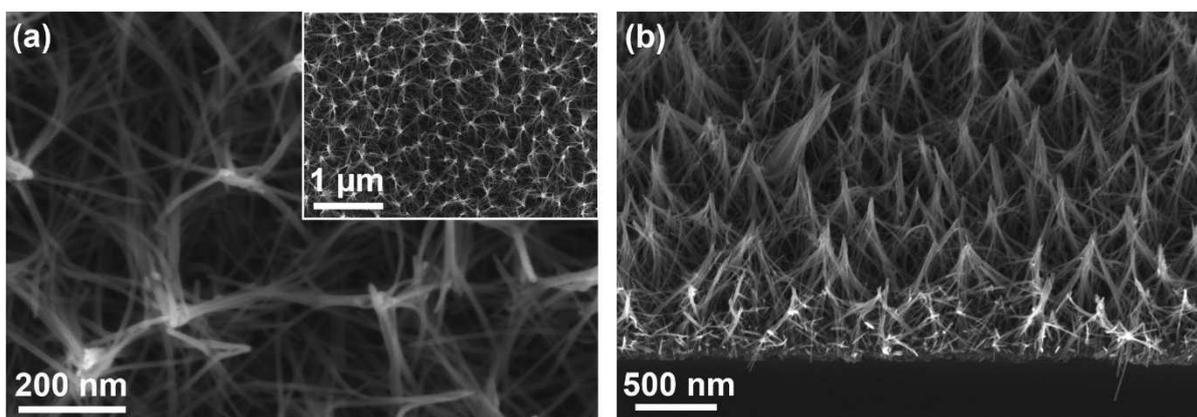


Figure 35 : Images MEB (a) de la surface et (b) de la tranche des NFs TiO₂/SMS de structure rutile.

Les images MEB ont permis de mettre en évidence la présence de NFs TiO₂ après seulement 1 h de synthèse solvothermale. Ces nanostructures mesurent en moyenne 837 ± 150 nm de longueur et 12 ± 2 nm de diamètre. Les NFs TiO₂ observés croissent bien à la verticale du

support, mais avec une certaine inclinaison. Cette inclinaison des croissances est cohérente avec l'analyse DRX et la raie de diffraction la plus intense selon le plan (101).

Ces premiers résultats encourageants nous ont motivés à approfondir les recherches sur l'application de cette synthèse sur nos μ leviers optiques.

2.2.3.4 Modifications du protocole de synthèse pour la nanostructuration des microleviers

Au vu des premiers résultats encourageants obtenus avec cette synthèse solvothermale, **des essais ont directement été réalisés sur des μ leviers optiques**. Ces premiers essais ont été réalisés avec la même couche mince de titane de 50 nm, calcinée selon les conditions exposées dans la partie 2.1.2. Les résultats sont intéressants, mais des croissances non souhaitées (figure 36-a) sont aussi présentes sur la face arrière du μ levier, empêchant de réaliser tout test de détection optique. En effet, ces structures diffractent le laser (empêchant la lecture optique, décrit dans la partie 5.5.2 du chapitre I). Ces croissances sont simplement dues à la présence de germes de TiO₂ sur la face arrière du μ levier, car le dépôt par pulvérisation cathodique pour 50 nm de la couche de titane est trop long. Pour y remédier, le dépôt de titane a été accéléré en déposant une couche de seulement 10 nm d'épaisseur. Cela a été suffisant pour éviter la présence de ces croissances parasites (figure 36-b). Tous les échantillons étudiés par la suite sont donc réalisés avec **un dépôt de titane de 10 nm**, suivi d'une étape de calcination à 450 °C pendant 8 h et avec une montée en température de 5 °C·min⁻¹. Des analyses MEB ont permis d'observer qu'avec 10 nm de dépôt de Ti, les croissances de TiO₂ sur la face arrière ont bien disparu. Ainsi, les μ leviers avec cette couche d'accroche sont utilisables pour de la détection avec lecture optique.

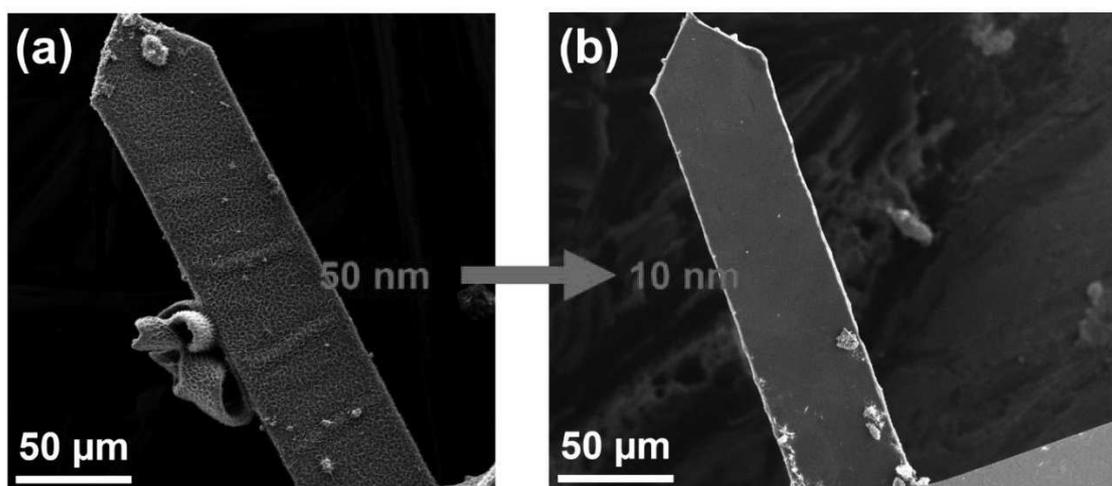


Figure 36 : μ levier après un essai de synthèse hydrothermale pour obtenir des NFs TiO₂ rutile (a) avec une couche de titane de 50 nm et (b) avec une couche de titane de 10 nm.

De plus, dans un même temps, une panne importante s'est déclarée sur l'appareil permettant la pulvérisation cathodique magnétron. Celle-ci ne fonctionnant plus normalement, **une technique de dépôt par évaporation sous-vide a été employée** pour la suite du projet. Il s'agit d'une technique d'évaporation métallique présente dans la salle blanche de l'Institut Franco-Allemand de Saint-Louis. Ces dépôts de titane ont été réalisés par le responsable de l'appareil, M. Jacques Grau. Tous les échantillons avec des nanostructures de TiO₂ présentés dans la suite de cette thèse ont été réalisés avec cette technique de dépôt, mais en conservant les mêmes conditions de traitement thermique présentées précédemment.

La rugosité moyenne de cette nouvelle couche d'accroche, une fois traitée thermiquement, a été mesurée par analyse AFM. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure 37 ci-dessous.

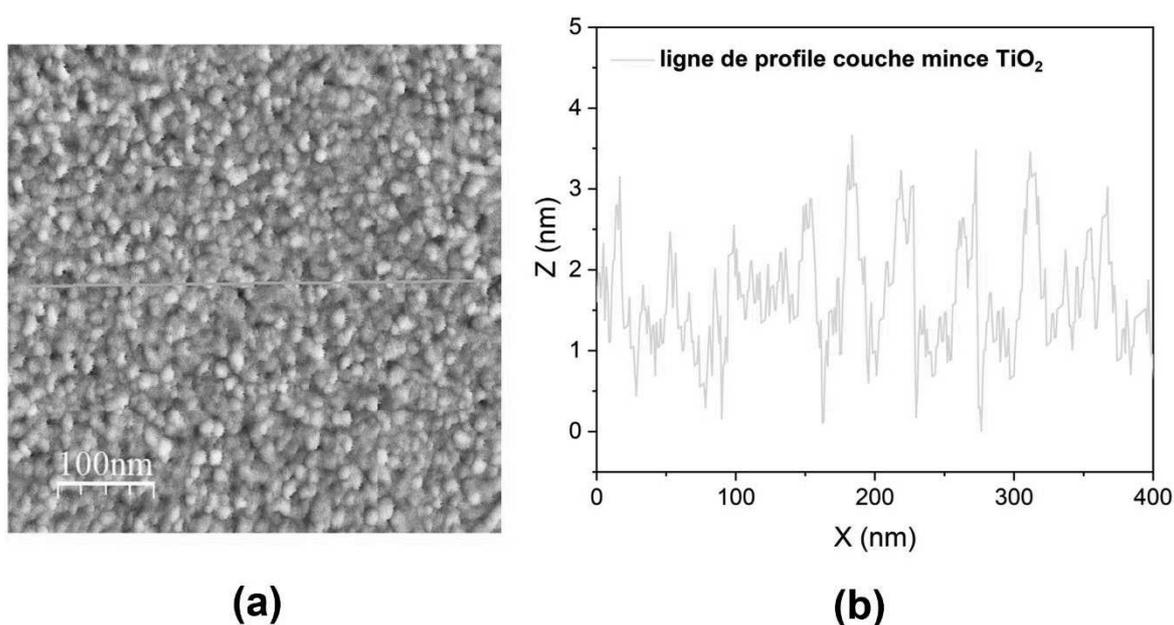


Figure 37 : (a) image AFM de 500 nm² de la couche d'accroche de TiO₂ obtenus avec le dépôt par évaporation sous-vide et (b) son profil associé.

Nous observons que la rugosité a diminué, passant de **12,4 ± 4,6 nm avec la couche de 50 nm de titane déposée par pulvérisation cathodique magnétron à 1,6 nm pour la couche de 10 nm déposée par évaporation sous-vide**. Une légère amélioration de l'adhérence de la couche d'accroche, après synthèse des NFs TiO₂ rutile, a également été constatée. Cela est certainement dû à la plus faible rugosité de la couche d'accroche obtenue par évaporation sous-vide.

Toutes les adaptations du protocole de synthèse solvothermale permettant l'obtention de NFs TiO₂ rutile rapportées dans la suite de ces travaux utilisent cette couche d'accroche de TiO₂. Pour rappel, celle-ci est donc réalisée en deux étapes. La première avec un dépôt de Ti de 10 nm par évaporation sous-vide. Puis dans un second temps, l'échantillon avec la couche

de Ti métallique est traité thermiquement à 450 °C pendant 8 h dans un four à moufle sous air. La montée en température est de 5 °C/min.

2.2.4 Conclusions de l'étude préliminaire

Cette étude préliminaire a été réalisée dans le but de trouver un protocole de synthèse applicable sur nos μ leviers optiques, qui permette d'améliorer la sensibilité de celui-ci vis-à-vis des composés organophosphorés. Des protocoles de synthèse visant à élaborer des NFs TiO₂ anatase et des NFs TiO₂ rutile ont notamment été étudiés. À la suite de cette étude, un seul protocole a été approfondi pour continuer ce projet. Pour de multiples raisons qui vont être énumérées ci-dessous, **le protocole de synthèse choisi a été celui permettant la formation de NFs TiO₂ rutile.**

Ainsi, les études sur les NFs TiO₂ anatase n'ont pas été poursuivies, car:

- Les nanostructures obtenues possèdent une morphologie particulière et non souhaitée avec une longueur limitée ne permettant pas de réaliser une structure multi-échelles ultérieurement.
- Il n'est pas réellement possible de placer les μ leviers optiques commerciaux dans les mêmes conditions que les initiateurs de cette synthèse.
- Les μ leviers nanostructurés avec ces NFs ne sont pas exploitables en détection, car des croissances non souhaitées sur la face arrière du μ levier peuvent empêcher la détection optique (annexe E).

Alors, qu'au contraire, le protocole de synthèse des NFs TiO₂ rutile, présente plusieurs avantages :

- L'obtention de NFs avec une morphologie qui a un potentiel intéressant pour l'élaboration ultérieure de nanostructures multi-échelles (longues, fines et espacées).
- Les NFs TiO₂ rutile présentent une bonne stabilité chimique pour réaliser, dans un second temps, les synthèses des NPs MOF UiO-66 in situ (montré dans le chapitre III).
- Les synthèses solvothermales permettant l'obtention des NFs sont assez rapides.
- Les premiers tests en détection évoqués dans le chapitre IV sont prometteurs.

3 Étude approfondie de la nanostructuration à base de TiO₂ rutile

Suite aux résultats intéressants obtenus avec la synthèse solvothermale permettant de faire croître des NFs TiO₂ rutile sur des substrats modèles de Si et dont la faisabilité a été validée sur μ levier, les conditions de synthèse optimales permettant l'élaboration de nanostructures longues, fines et espacées sur μ leviers sont recherchées. Afin d'atteindre cet objectif, une étude approfondie de cette synthèse solvothermale a été réalisée en trois étapes. Dans un premier temps, l'évolution de la morphologie et de la structure cristalline des nanostructures en fonction de divers paramètres de synthèse est rapportée. Par la suite, les résultats obtenus à partir d'analyses complémentaires issues de la microscopie électronique

à transmission (abréviation : MET, annexe C.4) et de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (abréviation : XPS, annexe C.9) sont décrits.

3.1 Étude paramétrique sur substrat modèle de silicium

Pour rappel, afin de contrôler au mieux la morphologie des nanostructures sur μ levier, il a été proposé lors de cette thèse de caractériser l'évolution de la morphologie des nanostructures sur des substrats modèles de Si. Ces derniers ont été choisis, car ils sont composés du même matériau que les μ leviers commerciaux utilisés lors de ces travaux et permettent de réaliser certaines caractérisations impossibles à faire directement sur les μ leviers (exemple : diffraction des rayons X).

Les conditions de synthèse employées qui servaient de référence à cette étude paramétrique sont rapportées ci-dessous.

Pour l'élaboration de la couche d'accroche :

- Un dépôt de titane de 10 nm est réalisé sur le substrat modèle de Si par une technique de dépôt par évaporation sous-vide.
- Le substrat est ensuite traité thermiquement sous air à 450 °C pendant 8 h avec une montée en température de 5 °C/min afin de transformer le Ti en TiO₂.

Pour la préparation de la solution :

- Une solution contenant 22 mL de HCl (37 % en masse) et 22 mL de MEK est mélangée avec un barreau aimanté pendant 10 min à 300 rpm. Par la suite, 1,476 mL de Ti(OBu)₄ est ajouté et la solution est encore mise à mélanger pendant 10 min.

Pour la synthèse solvothermale :

- La solution et l'échantillon sont placés dans les chemises Teflon décrites dans la partie 2.1.3. La chemise en Teflon est placée dans un autoclave en acier inoxydable.
- L'autoclave est mis au four pendant 2 h à 200 °C.
- L'autoclave est sorti du four et est placé sous un filet d'eau à température ambiante pendant 10 min. Par la suite, l'échantillon est récupéré et rincé à l'eau distillée, l'acétone et l'éthanol. Pour finir et sécher, l'échantillon est mis sous un flux d'air sec.

L'étude décrite ci-dessous a permis de comprendre l'influence de divers paramètres sur la morphologie des nanostructures. Cette étude paramétrique peut-être divisée en trois principales études.

- (1) La première est une étude comparative à la littérature où notamment, l'influence du solvant y est décrite.
- (2) Par la suite, l'influence du temps de mélange pendant la préparation de la solution et du volume de solution employé lors de ces synthèses a dû être étudiée afin de se rapprocher de certains résultats issus de la littérature et d'éliminer certains phénomènes non désirables sur μ levier (annexe F).
- (3) Pour finir, et afin de trouver les paramètres optimaux permettant d'obtenir les nanostructures les plus longues, les plus fines et espacées, l'influence de la

température de synthèse, de la durée de synthèse et de la quantité de précurseurs ont été investiguées.

Pour chaque paramètre étudié, des analyses MEB de la surface et de la tranche ainsi que des analyses DRX ont été réalisées sur les échantillons afin de déterminer la longueur, la largeur et la cristallinité des nanostructures. Des estimations de la surface développée ont également été réalisées. L'ensemble de ces résultats est détaillé dans les sous-parties suivantes.

3.1.1 Influence du solvant et de leurs ratios volumiques

Les premiers paramètres qui ont été étudiés ont permis de mettre en lumière l'apport de chaque solvant lors de ce type de synthèse. En effet, ces derniers sont censés influencer la direction et les dimensions des croissances. Dans notre cas, la diminution de la croissance latérale est recherchée, car cette dernière est le meilleur moyen d'obtenir des longues et fines tiges séparées. Pour ce faire, l'influence de l'acidité et de la quantité d'ions Cl⁻ ou de MEK est rapportée ci-dessous en ayant modifié deux paramètres. Dans un premier temps, l'influence du ratio volumique MEK/H₂O est rapportée. Puis, l'effet du ratio volumique HCl/MEK sur la morphologie des nanostructures est décrit.

3.1.1.1 Influence du ratio volumique MEK/H₂O

La première étude conserve le volume de HCl et le volume total de la solution est fixe, tout en remplaçant une partie de la solution de MEK par de l'eau distillée. Les solutions mises en jeu lors de ces réactions sont composées de MEK et H₂O avec des ratios volumiques respectifs de 100/0, 50/50 et de 0/100. Il a été remarqué qu'en présence uniquement d'eau, la solution est limpide en fin de synthèse alors qu'en ajoutant de la MEK, celle-ci présente une couleur marron.

Les analyses DRX (figure 38) permettent d'observer la présence de raies de diffraction à 36 ° et à 62,6 ° correspondant respectivement au plan (101) et au plan (002) du rutile. Ces raies montrent la présence d'une orientation privilégiée hors du plan du substrat et est en accord avec la plupart des travaux de la littérature.^{249,331-333} L'intensité des raies de diffraction augmente avec le volume d'eau en présence dans la solution. Ce résultat peut indiquer qu'une plus grande quantité de matière est possiblement présente sur la surface de l'échantillon.

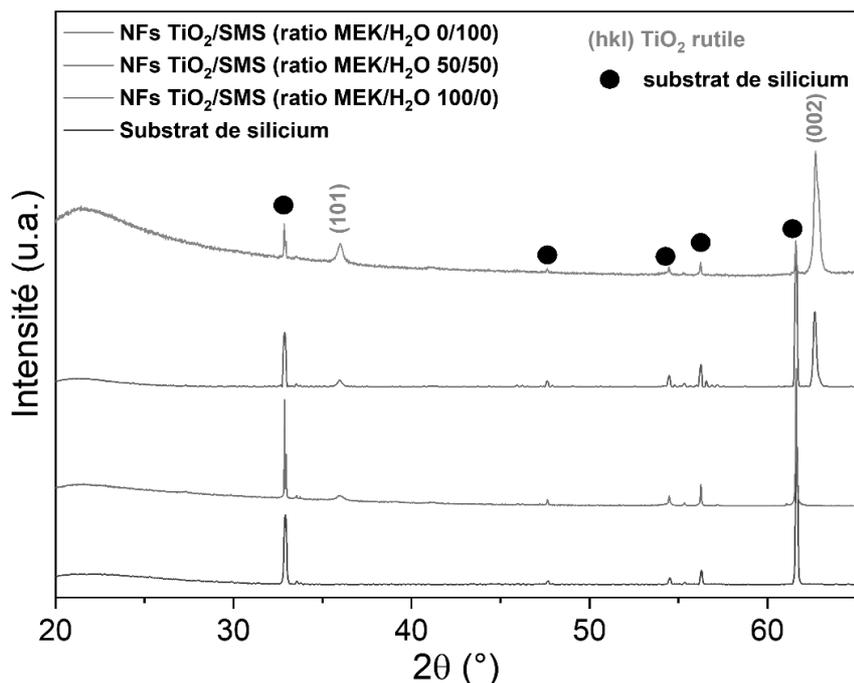


Figure 38 : Évolution du diffractogramme des rayons X des nanostructures de TiO₂ sur des substrats modèles de Si en fonction du ratio volumique MEK/H₂O.

Les images MEB présentées sur la figure 39 permettent d'analyser l'évolution de la morphologie des croissances de TiO₂ en fonction du ratio volumique MEK/H₂O présent en solution. Dans un premier temps, la présence d'un film de nanostructures 1D orientées de manière homogène sur toute la surface a bien été constatée. Il a également été remarqué à partir des images MEB de la figure 39-a-2 que, lors de la croissance des NFs TiO₂ en présence de MEK, les NFs ont tendance à s'enchevêtrer ou à s'agglomérer formant ainsi un réseau en forme de toile. D'autre part, **l'augmentation du volume de MEK améliore la croissance longitudinale et limite la croissance latérale**, observable sur la figure 39-a. L'augmentation du volume d'eau, au contraire, diminue la concentration d'ions Cl⁻ dans la solution et diminue aussi l'acidité. Cela a pour impact d'augmenter la croissance latérale des nanostructures, observable sur la figure 39-c. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Liu et *al.*²⁵⁵. L'eau distillée augmente la proportion d'ions OH⁻ dans les complexes [Ti(OH)_xCl_y]²⁻ et diminue les effets des ions Cl⁻ sur la croissance longitudinale. Cela entraîne une diminution de la longueur des NFs et une augmentation de la largeur. Il est à noter que pour l'échantillon réalisé avec un ratio volumique MEK/H₂O de 50/50, des décrochages de la couche de TiO₂ ont eu lieu et sont observables sur la figure 39-b-3. Ces décrochages sont dus au mélange des deux solvants. En effet, une croissance latérale trop importante (due à l'eau) et trop rapide forçant un enchevêtrement (due à la MEK) a entraîné des contraintes mécaniques trop importantes sur la couche de germes de TiO₂. Ces contraintes mécaniques combinées à l'adhérence relativement faible de la couche de germes de TiO₂ sur le Si ont certainement entraîné ce décrochage.

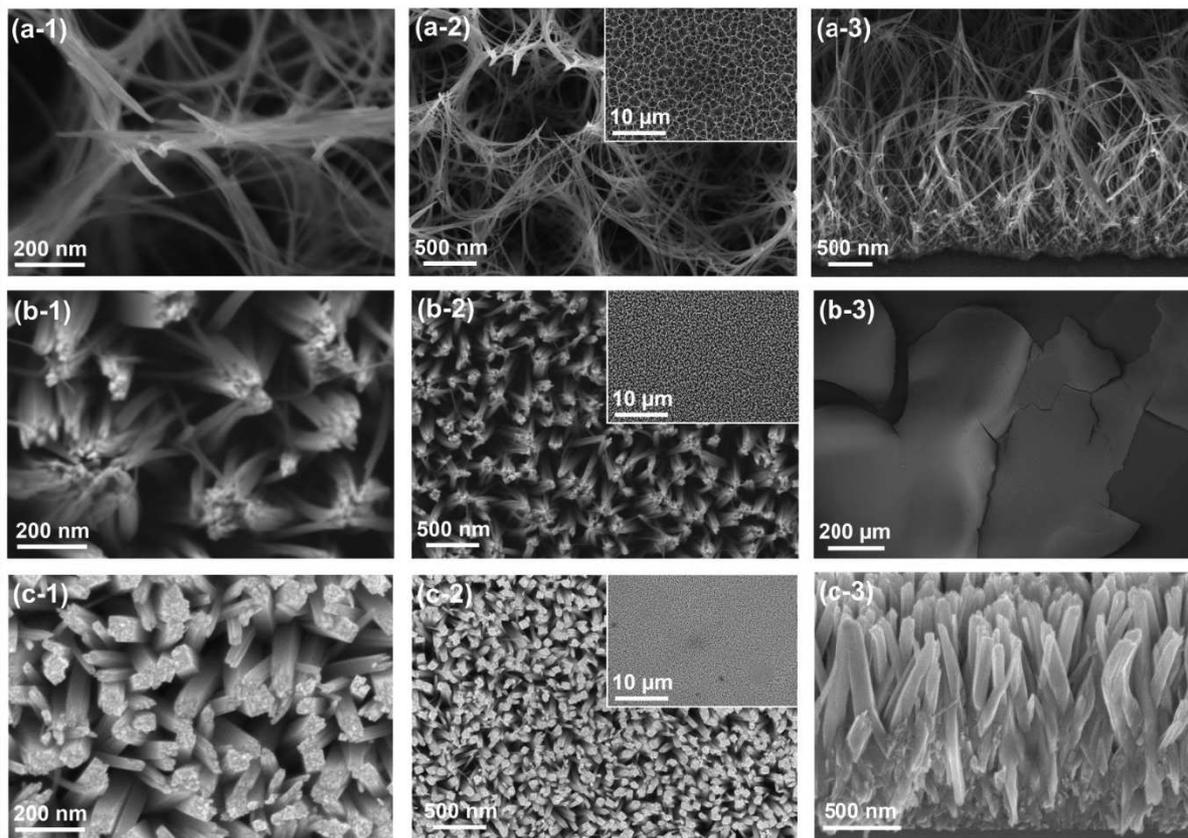


Figure 39 : Images MEB de NFs TiO₂/SMS obtenus avec un ratio volumique MEK/H₂O (a) de 100/0, (b) de 50/50 et (c) de 0/100.

Des mesures des dimensions de ces nanostructures de TiO₂ rutile ont été réalisées avec le logiciel imageJ. Ces caractérisations ont permis de relever différents indicateurs comme **le diamètre, la longueur, le ratio longueur/largeur, le nombre de NFs et le facteur d'accroissement de la surface**. Les surfaces développées sont des valeurs théoriques. Ces valeurs ont été calculées à partir de la méthode de calcul décrite dans l'annexe D. Ces valeurs sont à prendre avec précaution au vu de la difficulté rencontrée à obtenir une analyse correcte des images. En effet, il n'est pas toujours évident d'analyser et de distinguer correctement toutes les nanostructures, car le contraste de l'image ne le permet pas. C'est pour cela que ces valeurs sont considérées comme une estimation des dimensions et de la surface développée. Néanmoins, ces analyses permettent de comprendre l'évolution de ces différents points en fonction du paramètre étudié et donc cet exercice a été tenté. La taille des cristallites a été déterminée à l'aide des diffractogrammes et du logiciel EVA. Ces mesures réalisées sur les différents échantillons sont regroupées dans le tableau 11.

Ratio volumique MEK/H ₂ O	Diamètre (nm)	Longueur (μm)	Ratio longueur/largeur	Nombre de NFs (cm ⁻²)	Facteur d'accroissement de la surface	Taille des cristallites (nm)
100/0	12 ± 3	3,05 ± 0,22	254	1,0 · 10 ¹⁰ ± 1,1 · 10 ⁹	15	19 ± 2
50/50	75 ± 15	-	-	5,7 · 10 ⁹ ± 6,4 · 10 ⁸	-	31 ± 2
0/100	63 ± 18	1,77 ± 0,11	28	1,4 · 10 ¹⁰ ± 1,5 · 10 ⁹	61	24 ± 2

Tableau 11 : Récapitulatifs du diamètre, de la longueur, du ratio longueur/largeur, du nombre de NFs, de la surface développée et de la taille des cristallites des NFs TiO₂/SMS en fonction du ratio volumique MEK/H₂O.

À partir des mesures de dimensions, on peut en déduire que les NFs réalisés en présence de MEK présentent un bien meilleur ratio longueur/largeur que ceux synthétisés dans l'eau. De plus, ces nanostructures sont bien séparées, ce qui peut être très intéressant pour permettre l'élaboration ultérieure d'une surstructuration. Néanmoins, ces dimensions et cette morphologie font également que la surface théorique développée est bien moins importante que pour des synthèses réalisées dans l'eau. Pour autant, **les synthèses solvothermales avec de la MEK ont été privilégiées**, car elles présentent un bien meilleur potentiel pour faire croître par la suite des surstructures avec le MOF UiO-66.

3.1.1.2 Influence du ratio volumique HCl/MEK

Une autre étude paramétrique a été réalisée dans un second temps, toujours en se basant sur les travaux de Liu et *al.*²⁵⁵ Ces derniers rapportent qu'en augmentant la quantité de HCl et en diminuant la quantité de MEK, la croissance longitudinale des NFs devient plus importante. Cela serait dû à l'augmentation d'ions Cl⁻ inhibant la croissance dans la direction (110) du rutile.

Des échantillons obtenus avec un ratio volumique HCl/MEK de 80/20, 60/40, 50/50 et 40/60 ont été analysés à partir d'images MEB et sont observables sur la figure 40. La série d'images sur la figure 40-a montre d'importants décrochages de la couche d'accroche sur l'échantillon obtenu avec un ratio volumique de 80/20. De plus, les NFs observés à la surface de l'échantillon sont présents en très petite quantité et possèdent des dimensions réduites, comparées aux autres échantillons. Il est possible que, contrairement à ce qui a été observé par Liu et *al.*, dans nos conditions, l'augmentation de la quantité de HCl au détriment du MEK réduise drastiquement l'hydrolyse des précurseurs Ti(OBu)₄. Cela diminue la quantité de complexes pouvant se condenser à la surface de l'échantillon entraînant ainsi à la place une attaque de l'acide sur la couche d'accroche de TiO₂. On peut évoquer, comme autre raison du décrochage de la couche d'accroche, les conditions de pression et de température élevées lors de ces synthèses. Des résultats similaires ont néanmoins déjà été observés dans la littérature, mais en présence d'autres solvants.^{316,323,333}

Chapitre II : Élaboration de nanostructures 1D de TiO₂ sur des microleviers à lecture optique

Des décrochages de la couche d'accroche ont également été constatés quand la quantité de HCl diminue. Néanmoins, dans ce cas, il a été supposé, au même titre que dans l'analyse précédente, que ces décrochages sont dus à deux paramètres. (1) La diminution de la concentration en ions Cl⁻, favorisant la croissance latérale et (2) la MEK qui force la croissance en torsade. Ces deux paramètres entraînent des contraintes mécaniques sur la couche d'accroche trop importantes et délaminent la couche de TiO₂.

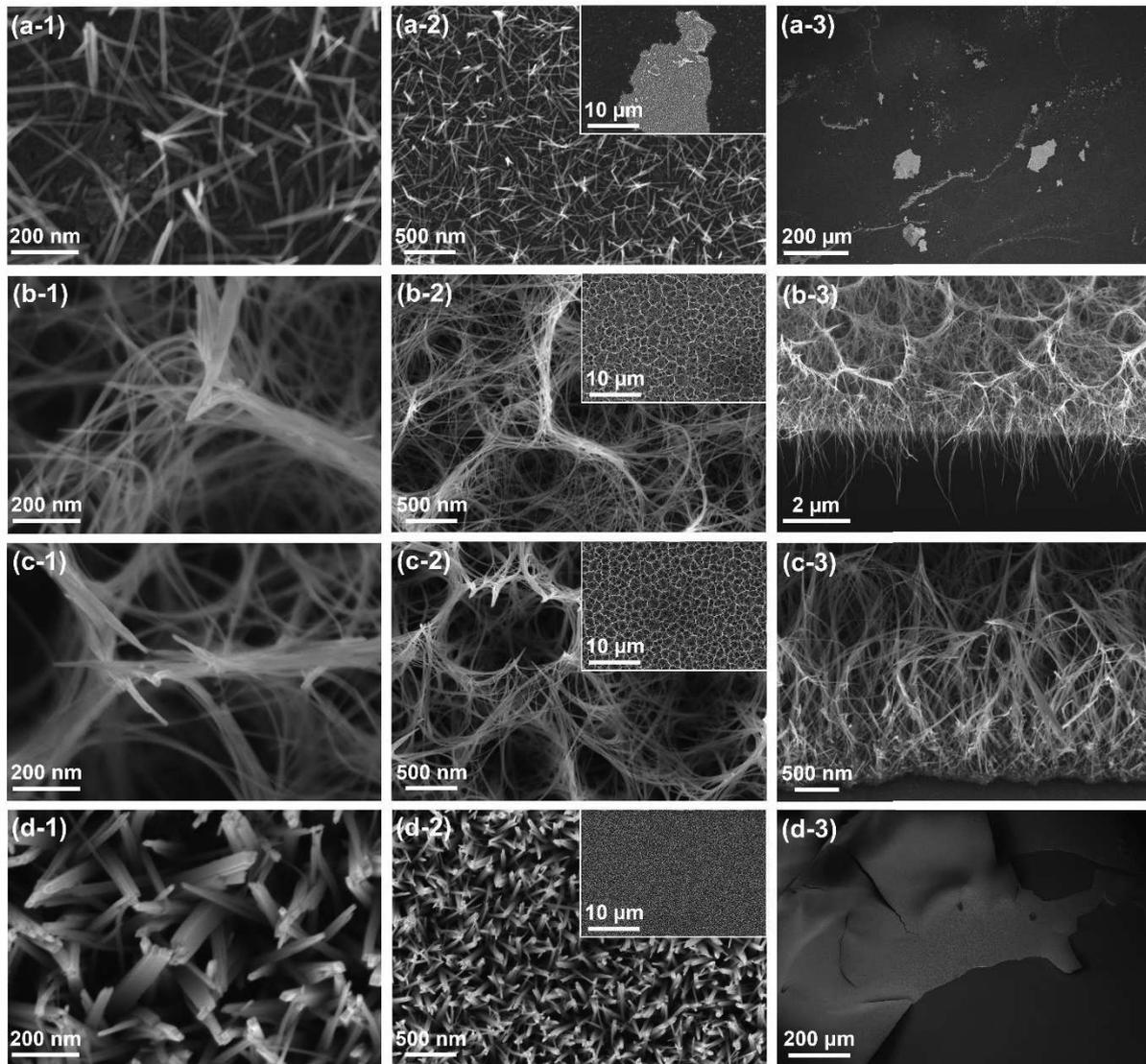


Figure 40 : Images MEB des NFs de TiO₂ rutile sur substrats modèles obtenus avec des ratios volumiques HCl/MEK (a) de 80/20, (b) de 60/40, (c) de 50/50 et (d) de 40/60.

Des mesures des dimensions moyennes de certaines structures ont été réalisées avec imageJ et sont résumées dans le tableau 12 ci-dessous.

Ratio volumique HCl/MEK	Diamètre (nm)	Longueur (µm)	Ratio longueur/largeur
80/20	17 ± 3	-	-
60/40	10 ± 3	3,12 ± 0,34	312
50/50	12 ± 3	3,05 ± 0,22	254
40/60	37 ± 21	-	-

Tableau 12 : Récapitulatif du diamètre, de la longueur, du ratio longueur/largeur des NFs TiO₂/SMS en fonction du ratio volumique HCl/MEK.

On observe que l'augmentation du volume HCl diminue bien la croissance latérale et donc diminue le diamètre jusqu'à un certain point. En effet, cette diminution est significative quand le ratio volumique HCl/MEK augmente de 40/60 à 50/50, passant, respectivement, de 37 ± 21 nm à 12 ± 3 nm.

Cependant, en augmentant davantage ce ratio, la diminution du diamètre moyen est moins significative passant de 12 ± 3 nm à 10 ± 3 nm pour des ratios volumiques de 50/50 à 60/40. La longueur des NFs augmente également légèrement, passant de 3,05 ± 0,22 µm à 3,12 ± 0,34 µm en moyenne avec l'augmentation du ratio HCl/MEK de 50/50 à 60/40. Par contre, plus les NFs sont longs et fins, plus ils ont tendance à s'effondrer, leur faisant perdre leur orientation perpendiculaire au substrat. **Le ratio volumique 50/50 de HCl/MEK a donc été conservé** pour la bonne tenue de la couche d'accroche et la rigidité relativement bonne des NFs.

3.1.1.2.1 Conclusion de l'étude sur l'influence des solvants

Lors des essais d'élaboration de NFs TiO₂ rutile sur substrats modèles de Si, une première étude a consisté à analyser l'apport de la MEK, comparé à l'eau généralement étudiée lors de ces synthèses, et de trouver le rapport HCl/MEK idéal dans nos conditions de synthèse. Il en ressort que **la MEK améliore grandement la croissance longitudinale des nanostructures et diminue la croissance latérale**. Cela permet l'obtention de NFs TiO₂ longs, fins et espacés pour des temps de synthèse courts (2 h). Ce type de morphologie recherchée pour cette thèse peut en effet avoir un grand potentiel pour l'élaboration ultérieure de surstructures. Le rapport idéal entre le ratio volumique HCl/MEK, quant à lui, est estimé entre 50/50 et 60/40, sans que cela soit significatif dans le développement de la structure. Pour faciliter et pour stabiliser les conditions de synthèses de ces nanostructures, **le ratio volumique HCl/MEK de 50/50 a été choisi pour la suite de l'étude**.

Après cette étude sur l'influence du solvant et suite à certaines observations lors de premiers essais de cette synthèse sur µlevier (annexe F), deux paramètres ont été étudiés afin d'adapter

au mieux la synthèse solvothermale à nos capteurs. Ces deux paramètres sont **le temps de mélange de la solution lors de la préparation** des synthèses solvothermales et **le volume total de solution utilisé** lors de la synthèse. Les deux résultats sont décrits dans les parties suivantes.

3.1.2 Influence de la préparation de la solution

Lors des premiers essais pour adapter la synthèse sur les μ leviers, deux paramètres se sont avérés être critiques pour élaborer de façon stable la nanostructure de TiO₂ sur les μ leviers. Ces deux paramètres sont le temps de mélange lors de la préparation de la solution et le volume total de solution. L'influence de ces deux paramètres est pourtant rarement rapportée dans la littérature et, à raison, ces paramètres vont dépendre de facteurs extrinsèques comme du manipulateur, de la pureté des produits et du matériel utilisé lors de la réaction (volume de l'autoclave). Les résultats obtenus avec ces paramètres d'études sont donc plus des indications sur la démarche expérimentale. Néanmoins, ces paramètres ont été étudiés, car sans cela il aurait été plus compliqué d'avancer dans ce projet et les résultats obtenus sont décrits ci-dessous.

3.1.2.1 Influence du temps de mélange lors de la préparation

Dans un premier temps, les résultats sur l'influence du temps de mélange lors de la préparation de la solution sont rapportés. Une seule modification est rapportée ici, car elle s'est avérée suffisante pour la continuité du projet.

Pour rappel, au début de cette étude, le mélange de la solution s'effectue en deux étapes. Une première étape lors de laquelle les deux solvants (HCl et MEK) sont mis à mélanger dans le même récipient pendant 10 min à 300 rpm. Par la suite, le précurseur (Ti(OBu)₄) est ajouté à cette même solution et le mélange continue à être agité pendant encore 10 min. Après cela, le mélange est prêt et est placé dans l'autoclave.

Pour le second échantillon présenté ci-après, son temps de mélange est passé de 10 min à 1 min pour le mélange des solvants (HCl et MEK) et de 10 min à 9 min après l'ajout du précurseur. **Ces deux modifications font passer de 20 min à 10 min le temps de mélange lors de la préparation de la solution.**

Les analyses DRX (figure 41) montrent dans les deux cas que la phase cristalline rutile est systématiquement obtenue comme il avait été observé précédemment. De plus, une orientation préférentielle selon le plan (101) est observée avec les raies les plus intenses à 36°, indiquant une croissance à la verticale du substrat, mais inclinée. D'autres raies de diffraction apparaissent clairement sur le nouvel échantillon se situant à 27,3° et 62,6° et correspondent respectivement au plan (110) et (002) du rutile. Il est à noter que ces raies de diffraction sont aussi plus intenses et que la taille des cristallites (tableau 13) a augmenté avec ce nouveau mélange, ce qui témoigne d'une meilleure cristallinité des nanostructures de TiO₂.

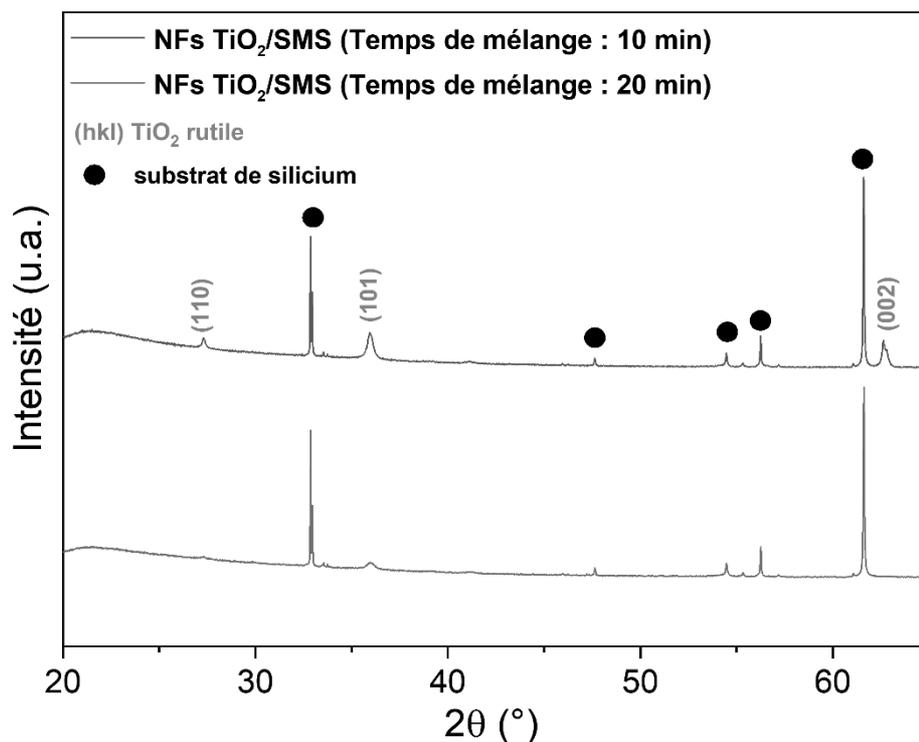


Figure 41 : Diffractogrammes des rayons X des NFs TiO₂/SMS en fonction du temps de mélange.

Visiblement, ce résultat laisse supposer qu'un temps de mélange court améliore la cristallinité. Cependant, il est nécessaire d'observer ces nanostructures par MEB pour essayer d'en sortir une hypothèse viable.

Les images MEB présentées sur la figure 42, ont permis de mettre en évidence avec le nouveau mélange (10 min au total) que les NFs TiO₂ sont plus larges, plus longs (voir tableau 13) et mieux orientés à la verticale de l'échantillon. Ce résultat est cohérent avec l'apparition de la raie de diffraction correspondant au plan (002) sur le diffractogramme (figure 41). Cette rigidité des NFs TiO₂ peut-être intéressante pour mieux organiser la structure multi-échelle par la suite. De plus, cette nanostructure se rapproche plus des résultats recherchés au préalable.²⁵⁰

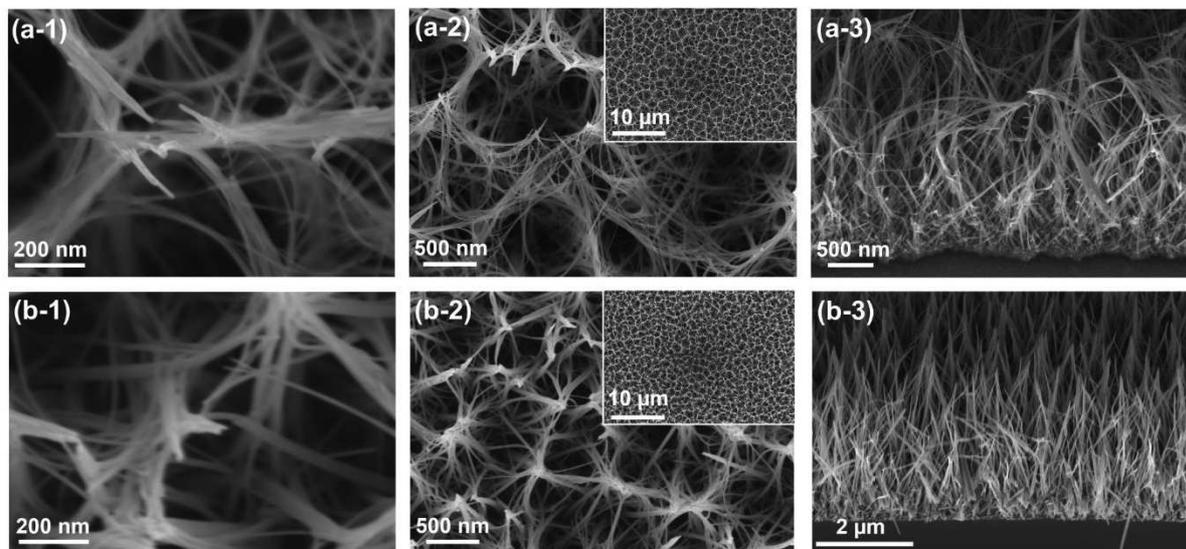


Figure 42 : Images MEB des NFs TiO₂/SMS obtenus avec des temps de mélange des réactifs de (a) 20 min et de (b) 10 min lors de la préparation de la solution.

Pour essayer d'expliquer ces changements morphologiques et cristallins suite à la simple modification du temps de mélange, les hypothèses suivantes sont proposées :

- Lorsque le temps de mélange total est plus long (20 min), il est supposé que les réactifs sont répartis de manière plus homogène. Cette meilleure répartition de ces réactifs peut bonifier l'effet de chacun de ces derniers dans la réaction. En supposant que la MEK soit bien répartie dans la solution et qu'elle favorise bien l'orientation selon ce plan (101) lors de la réaction solvothermale, cela peut expliquer la présence uniquement de la raie de diffraction à 36 ° correspondant au plan (101). Alors qu'au contraire, si le temps total de mélange est plus court et que le mélange est moins homogène, d'autres raies de diffraction apparaissent, dues à une mauvaise répartition de la MEK dans le mélange atténuant ces effets sur l'orientation de la nanostructure.
- Également pour des temps de mélange plus longs (20 min), la présence des raies de diffraction moins intenses et la densité de NFs plus faible avec des NFs moins longs et moins larges, laisse supposer que la quantité de TiO₂ présente à la surface de l'échantillon est moins importante. Il est possible qu'une partie du précurseur (Ti(OBu)₄) s'hydrolyse à température ambiante directement dans la solution et condense sous la forme de particules de TiO₂, non adaptées pour croître sur le substrat ou simplement ne pouvant plus croître par la suite sur le substrat. La diminution de l'intensité des raies de diffraction et de la densité des NFs de TiO₂ peut également être due à une hydrolyse du MEK par le HCl lors de temps de mélange plus long et lors de l'absence de Ti(OBu)₄. Le MEK permettant, pour rappel, d'accélérer la réaction.²⁵⁰

Pour finir, bien que le ratio longueur/largeur diminue la densité de NFs et la surface développée, il permet une meilleure orientation à la verticale du plan (tableau 13). Ce résultat

nous a incités à modifier **ce temps de mélange lors des préparations des solutions passant donc de 20 min à 10 min au total** pour les échantillons suivants.

Temps de mélange (min)	Diamètre (nm)	Longueur (μm)	Ratio longueur/largeur	Nombre de NFs (cm ⁻²)	Facteur d'accroissement de la surface	Taille des cristallites (nm)
10	20 ± 5	3,58 ± 0,25	179	1,5 · 10 ¹⁰ ± 8,6 · 10 ⁸	42	26 ± 2
20	12 ± 3	3,05 ± 0,22	254	1,0 · 10 ¹⁰ ± 1,1 · 10 ⁹	15	19 ± 2

Tableau 13 : Récapitulatif du diamètre, de la longueur, du ratio longueur/largeur, du nombre de NFs, de la surface développée et de la taille des cristallites des NFs TiO₂/SMS en fonction du temps de mélange de la solution lors de sa préparation.

3.1.2.2 Influence du volume de solution

Toujours dans l'objectif d'adapter au mieux la synthèse à transférer sur les μleviers, **le volume total de solution s'est avéré être un paramètre critique**. En effet, ce paramètre influence grandement la pression générée dans l'autoclave (avec son volume total fixe) lors des réactions solvothermales. Ce paramètre est pourtant rarement rapporté dans la littérature. La raison est probablement due à l'obligation de modifier potentiellement la concentration de précurseur (Ti(OBu)₄ dans ce cas) dans un même temps, ou non. Néanmoins, ce paramètre a été étudié de façon approfondie lors de nos travaux pour trouver le volume idéal permettant l'obtention de nanostructures unidimensionnelles orientées longues, fines et espacées. Lors de cette étude, le volume indiqué correspond au volume total de HCl et MEK. Cependant, le volume de Ti(OBu)₄ a toujours été adapté pour conserver la même proportion entre les ions Cl⁻ et la quantité de précurseurs. Des échantillons ont été élaborés avec des volumes de solution compris entre 14 mL et 44 mL.

Les analyses DRX (figure 43) montrent que la phase cristalline rutile est systématiquement obtenue. De plus, une orientation préférentielle selon le plan (101) est observée avec les raies les plus intenses à 36 °, comme précédemment. Ce résultat corrobore les précédents et confirme cette croissance préférentielle selon le plan (101) en présence de la MEK lors de ces réactions solvothermales.²⁵⁰ La seconde raie de diffraction la plus intense se situe à 62,6 ° correspondant au plan (002) du rutile. Son intensité est maximale pour l'échantillon élaboré avec 25 mL de solution, signifiant qu'avec ce volume de solution l'orientation cristalline s'améliore grandement selon la direction [001]. Il est aussi possible d'observer une raie de faible intensité à 27,3 ° correspondant au plan (110) du rutile.

Ce résultat laisse à penser que le volume de solution a un effet sur l'orientation des nanostructures. En effet, ce dernier paramètre impacte la pression à l'intérieur de l'autoclave

et donc également l'orientation des nanostructures. Néanmoins, la pression ressentie au niveau de l'échantillon doit être influencée par divers paramètres, tels que le volume total de l'autoclave, la position de l'échantillon dans l'autoclave ainsi que la présence du support. C'est la raison pour laquelle ce paramètre doit être adapté à chaque système d'autoclave et que les résultats donnés ici sont valables uniquement dans nos conditions expérimentales.

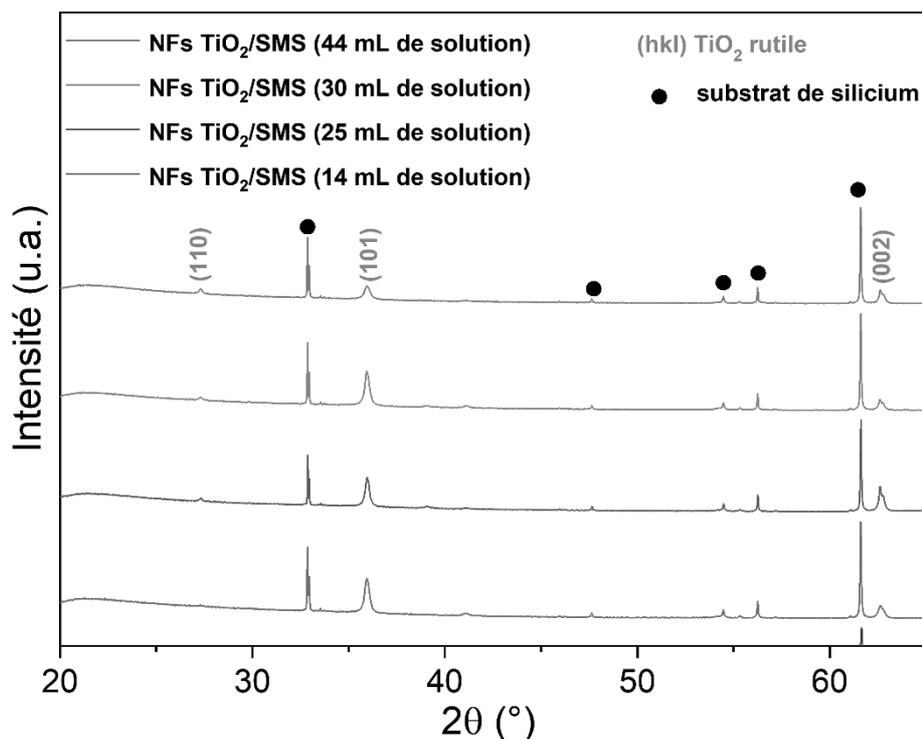


Figure 43 : Diffractogrammes des rayons X des NFs TiO₂/SMS en fonction du volume de solution.

Le volume de solution a un impact significatif sur la morphologie des structures (figure 44 & 45). En effet, la longueur des nanostructures augmente avec le volume de solution jusqu'à un maximum situé à 30 mL, puis diminue pour 44 mL. Cette évolution est accompagnée d'une diminution du diamètre moyen. La diminution de la longueur des NFs pour des volumes compris entre 30 et 44 mL laisse à penser que plusieurs phénomènes influencent ces croissances. Nous supposons ici que la croissance longitudinale est améliorée avec l'augmentation de la quantité de HCl, augmentant la quantité d'ions Cl⁻, jouant le rôle d'agents directeurs. De plus, la quantité de précurseurs augmente avec le volume, ce qui signifie qu'une plus grande quantité de complexes hydroxylés est disponible pour former les NFs. Néanmoins, Liu et Aydil. avait rapporté qu'un taux de précurseurs élevé peut ralentir la croissance des nanostructures.³³⁴ Selon eux, la raison est, qu'au fur et à mesure que les nanostructures croissent, et au-delà d'une certaine longueur limite, la probabilité qu'elles se touchent augmente, ce qui limite ainsi leur vitesse de croissance et leur longueur maximale. Néanmoins, dans le présent travail, ces nanostructures sont nettement plus écartées et se touchent moins

que celles synthétisées dans les travaux de Liu et Aydil. Une autre possibilité est simplement que l'augmentation de la pression avec le volume de solution peut entraîner une agitation des nucléis en solution très importante et empêcher leur condensation à la surface de l'échantillon. Cela entraînerait donc un ralentissement de la croissance des NFs.

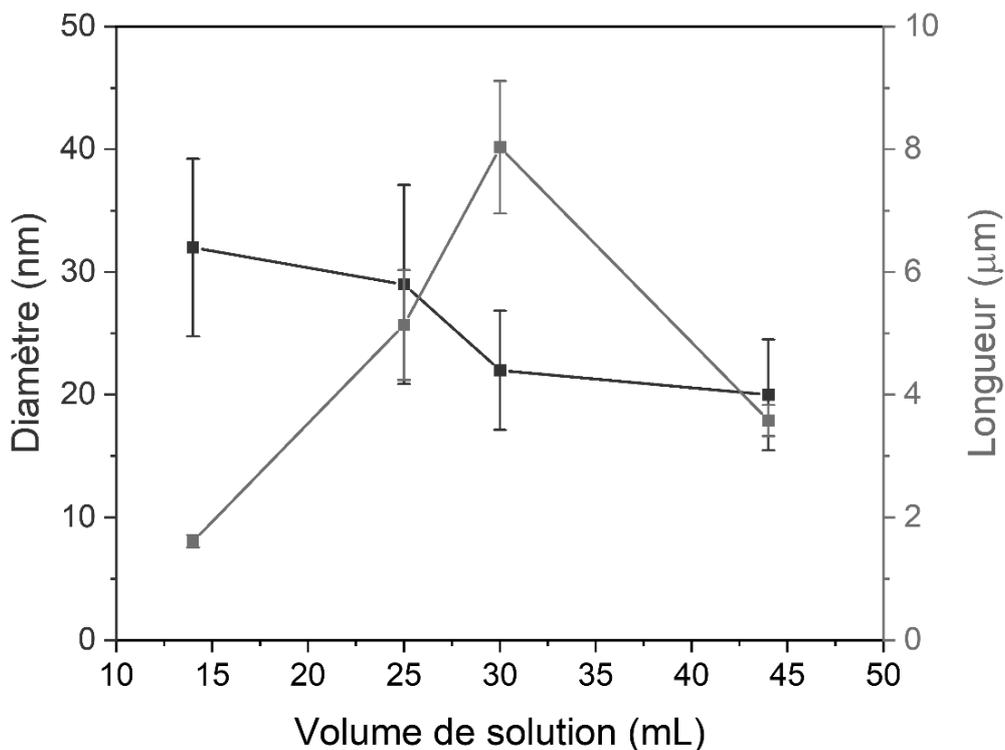


Figure 44 : Évolution des dimensions des NFs TiO₂/SMS en fonction du volume de solution mesurées à partir des images MEB et du logiciel imageJ.

La morphologie générale des nanostructures est également grandement impactée par le volume de solution. En effet, pour de faibles volumes (14 mL), les nanostructures présentent une morphologie plus rigide, de type NB. Alors que pour des volumes supérieurs, cette rigidité semble diminuer, donnant l'impression d'observer des fils (ou fibres).

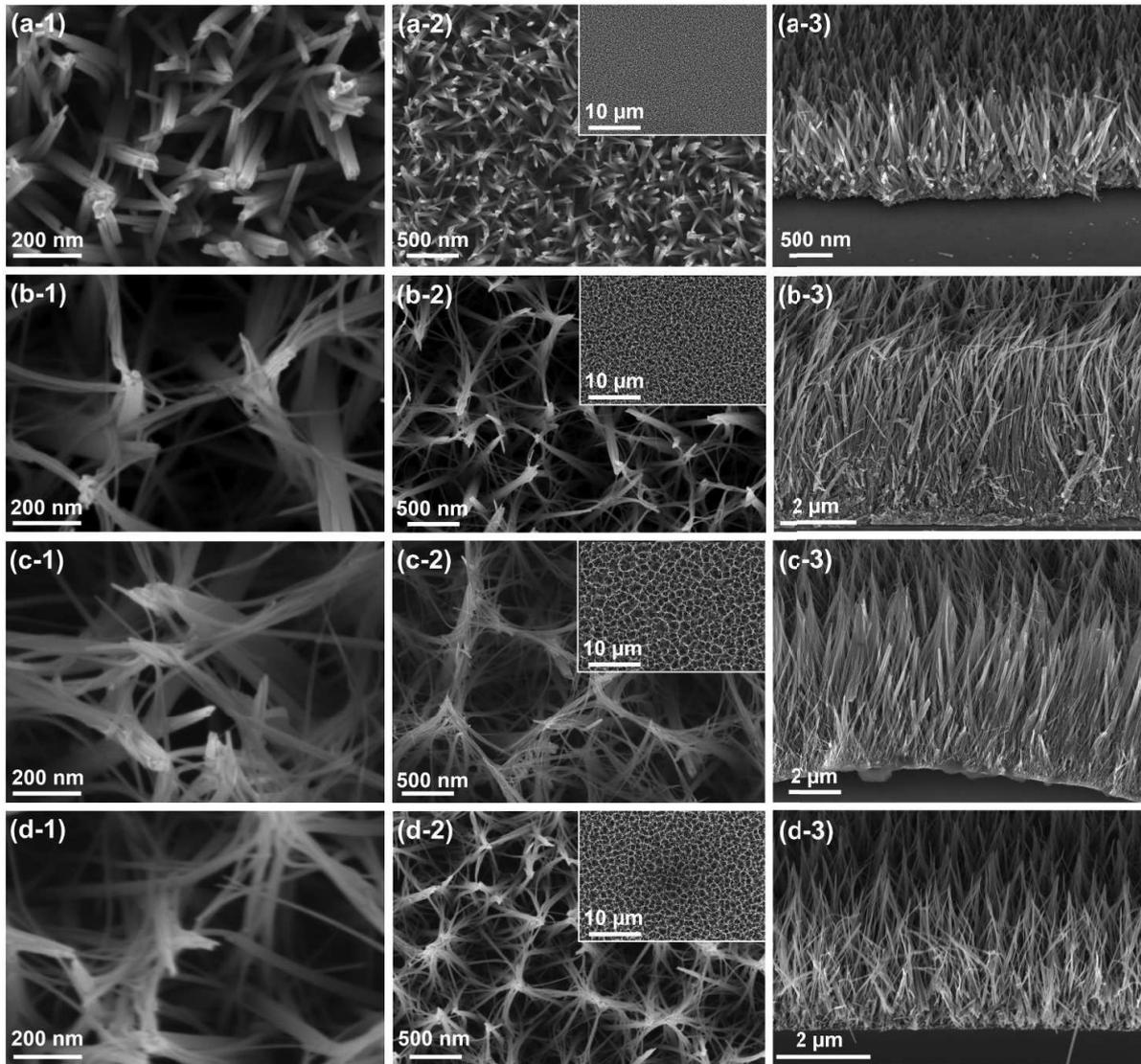


Figure 45 : Images MEB de l'évolution des NFs TiO₂/SMS en fonction du volume total de solution HCl/MEK. Les lignes (a), (b), (c) et (d) correspondent respectivement aux échantillons élaborés avec 14 mL, 25 mL, 30 mL et 44 mL de solution de synthèse.

Une estimation de l'évolution du nombre de NFs à la surface de l'échantillon semble indiquer une diminution de leur nombre avec l'augmentation du volume de solution (tableau 14). Ce résultat peut paraître surprenant et doit être pris avec précaution. En effet, les nanostructures les plus longues sont généralement formées par des fibres s'enchevêtrant, comme expliqué dans la partie 3.1.1. Cet enchevêtrement complique l'estimation du nombre de NFs présents ou de la surface développée par ces NFs contenant de multiples défauts.

Échantillon	Diamètre (nm)	Longueur (µm)	Ratio longueur/largeur	Nombre de NFs (cm ⁻²)	Facteur d'accroissement de la surface	Taille des cristallites (nm)
14 mL	32 ± 7	1,61 ± 0,07	50	1,3 · 10 ¹⁰ ± 5,9 · 10 ⁸	27	30 ± 2
25 mL	29 ± 8	5,14 ± 0,89	177	9,8 · 10 ⁹ ± 9,7 · 10 ⁸	60	35 ± 2
30 mL	22 ± 4	8,04 ± 1,08	365	9,4 · 10 ⁹ ± 7,0 · 10 ⁸	66	32 ± 2
44 mL	20 ± 5	3,58 ± 0,25	179	1,5 · 10 ¹⁰ ± 8,6 · 10 ⁸	42	26 ± 2

Tableau 14 : Récapitulatif du diamètre, de la longueur, du ratio longueur/largeur, du nombre de NFs, de la surface développée et de la taille des cristallites des NFs TiO₂/SMS en fonction du volume de solution.

Au vu des résultats obtenus, la logique voudrait que les synthèses qui suivent soient réalisées avec un volume de 30 mL, car ces NFs présentent une longueur d'environ 8 µm pour un diamètre moyen de 22 nm. Malheureusement, les résultats présentés dans l'annexe F sur la croissance des NFs TiO₂ rutile sur des µleviers tests ont montré qu'un volume de 30 mL de solution ne peut être employé lors de cette étude. **Le volume de 25 mL est donc conservé** pour le reste de cette thèse, car il présente le meilleur compromis entre longueur de NFs développée et applicabilité sur nos systèmes de détection à base de µleviers.

3.1.3 Influence de divers paramètres de contrôle de la morphologie des nanofils de TiO₂ rutile

La suite des travaux a porté sur des paramètres permettant de mieux contrôler la morphologie et la densité des nanostructures synthétisées à la surface du substrat modèle de Si. Ces paramètres étudiés lors de ce projet sont les suivants :

- La température de synthèse
- La durée de synthèse
- La quantité de précurseurs Ti(OBu)₄

3.1.3.1 Influence de la température de synthèse

L'étude de la température de synthèse a déjà été rapportée par Liu et *al.* en présence d'eau comme solvant. Néanmoins et toujours à notre connaissance, aucune étude n'a montré l'impact de ce paramètre en présence de MEK comme solvant. Ce paramètre peut influencer significativement la vitesse de croissance des nanostructures ainsi que leur manière de s'ordonner. L'objectif de cette étude est de définir une température de synthèse optimale permettant à la fois d'obtenir les nanostructures avec la surface développée la plus importante (ratio longueur/largeur des fils le plus important, dans notre cas) tout en maintenant des conditions de synthèses relativement douces (température modérée).

Différentes températures comprises entre 160 °C et 220 °C ont ainsi été appliquées lors des synthèses pour l'élaboration des NFs TiO₂ rutile.

Lors de cette étude, il a été observé sur les diffractogrammes des rayons X (figure 46) que la température de synthèse influence peu l'orientation cristalline des nanostructures. En effet, la raie la plus intense se situant à 36 ° et correspondant au plan (101) du TiO₂ rutile est toujours présente et son intensité augmente avec la température de synthèse. L'échantillon synthétisé à 160 °C ne présente aucune raie de diffraction visible, à l'exception de celles du Si. Cela provient certainement de la quantité de matière trop faible, comme il est possible de voir sur les images MEB de la figure 48-a. Ces résultats indiquent qu'il est nécessaire de travailler à des températures plus élevées pour activer la réaction. Le plan (002) associé à la raie de diffraction à 62,6 ° n'est principalement visible que pour l'échantillon obtenu avec une température de synthèse de 200 °C. La taille des cristallites augmente avec la température de synthèse, comme observée dans le tableau 15 résumant les propriétés morphologiques et structurales.

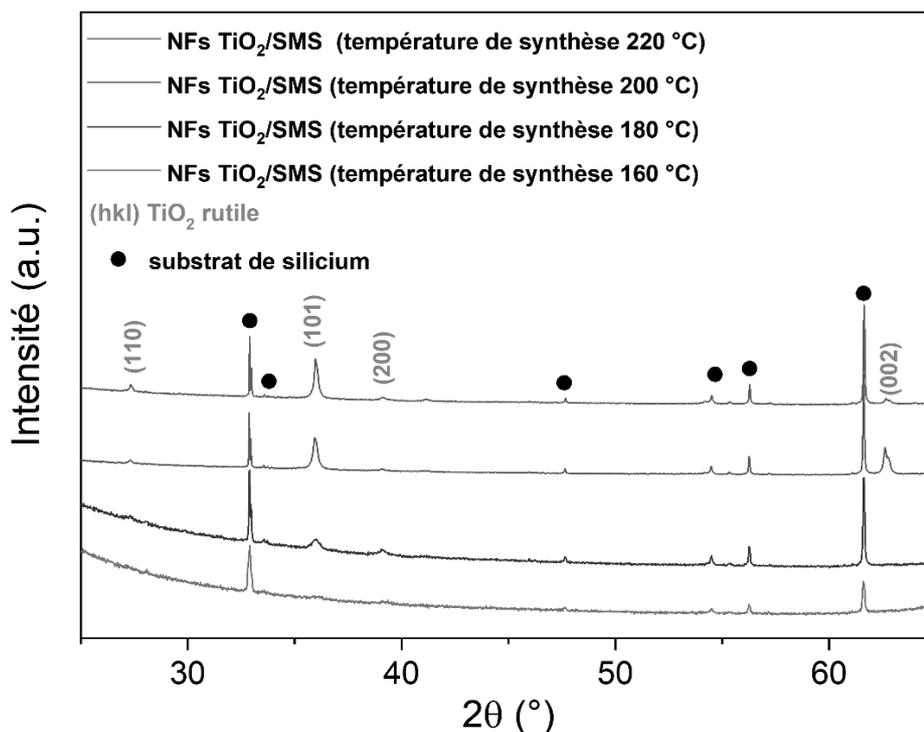


Figure 46 : Diffractogrammes des rayons X des NFs TiO₂/SMS en fonction de la température de synthèse.

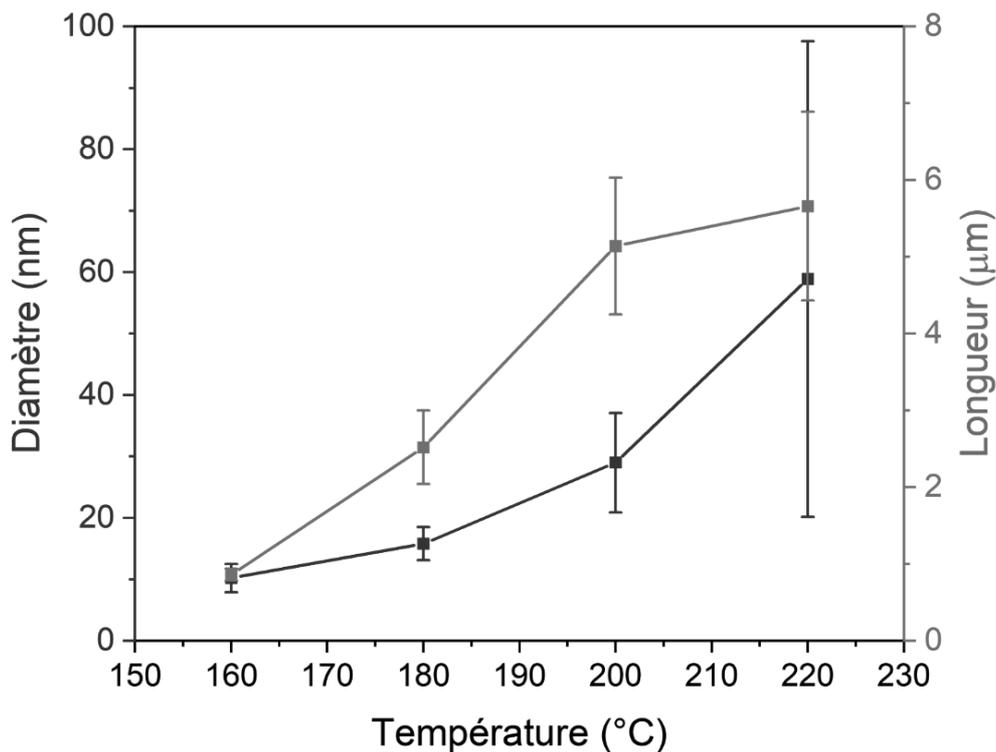


Figure 47 : Évolution des dimensions des NFs TiO₂/SMS en fonction de la température de synthèse, mesurées à partir des images MEB et du logiciel imageJ.

Le diamètre moyen des nanostructures augmente avec la température, mais également la disparité du diamètre entre les différents NFs synthétisés (figure 47 & 48). En effet, avec l'augmentation de la température, la distribution morphologique des croissances des NFs TiO₂ rutile perd en homogénéité. Il est possible d'observer, sur la même image, des NFs très fins d'environ une dizaine de nanomètres, mélangés à des NBs pouvant atteindre un diamètre d'environ 95 nm pour l'échantillon obtenu à 220 °C. La longueur moyenne des NFs augmente énormément entre les échantillons obtenus à 160 °C, 180 °C et 200 °C. Celle-ci passe de $0,86 \pm 0,08 \mu\text{m}$ pour une température de synthèse de 160 °C à $5,14 \pm 0,89 \mu\text{m}$ à 200 °C. Par la suite, la longueur moyenne augmente moins rapidement passant de $5,14 \pm 0,89 \mu\text{m}$ à 200 °C à $5,66 \pm 1,23 \mu\text{m}$ pour une synthèse effectuée à 220 °C.

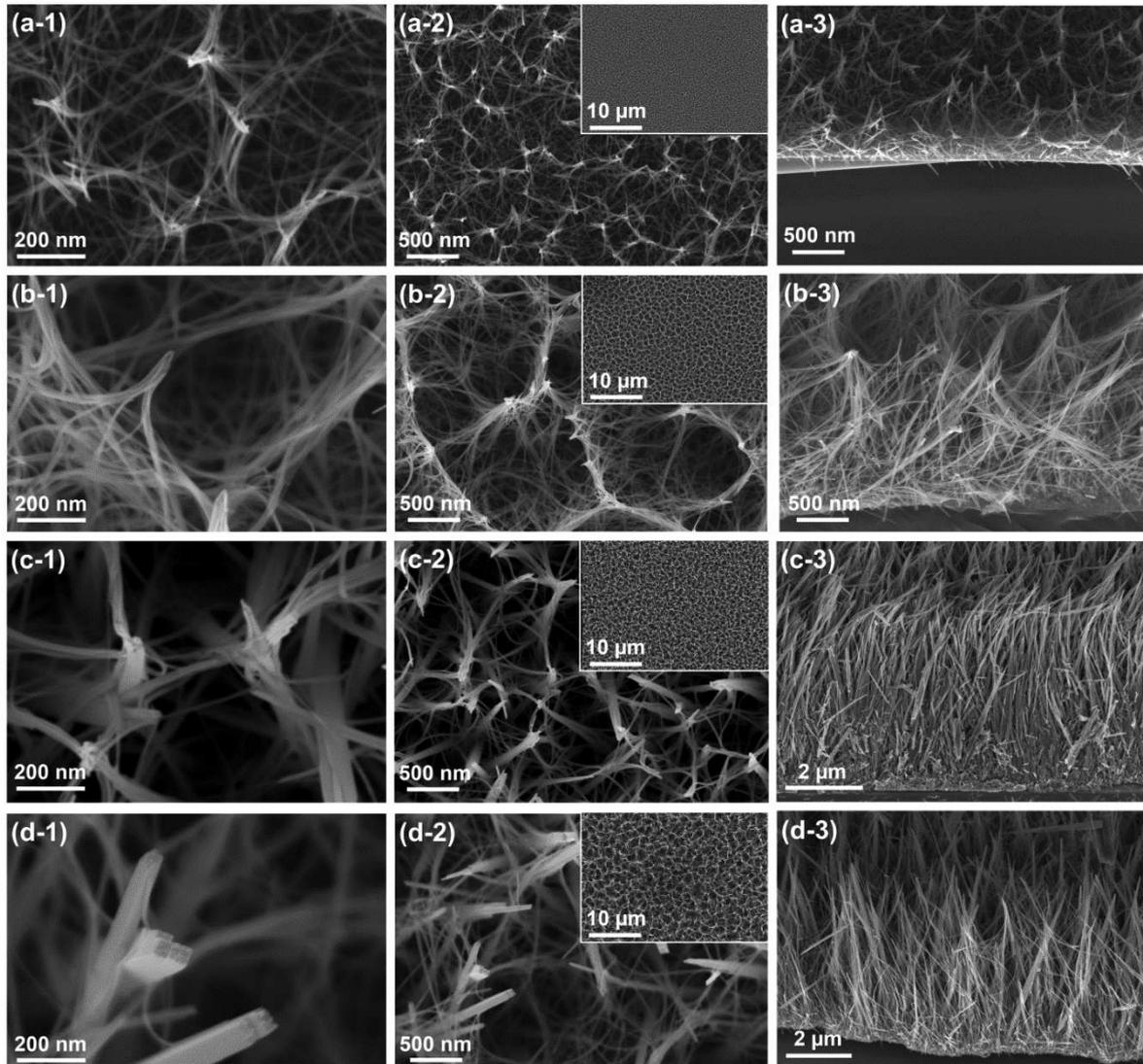


Figure 48 : Images MEB de l'évolution des NFs TiO₂/SMS en fonction de la température de synthèse. Les lignes (a), (b), (c) et (d) correspondent respectivement aux échantillons élaborés avec des températures de synthèse de 160 °C, 180 °C, 200 °C et 220 °C.

La disparité en longueur des NFs augmente également avec la température. Visiblement, à basse température, les NFs croissent plus lentement, car la densité de nucléis formés et la mobilité des espèces en solution sont faibles. Cependant, dès lors que la température de synthèse atteint un certain palier, situé visiblement dans le cas présent aux alentours des 200 °C, la sursaturation de nucléis et la forte mobilité des espèces accélèrent probablement le processus de croissance. On suppose que cette accélération brutale des croissances des nanostructures peut créer des disparités dans la croissance des NFs formés en solution. Le ratio longueur/largeur, quant à lui, augmente avec la température, jusqu'à une température de 200 °C. Par la suite, l'augmentation du diamètre des NFs devient plus importante en augmentant la température de synthèse, réduisant ce critère recherché.

Au vu des résultats obtenus lors de cette étude paramétrique, **la température de synthèse de 200 °C est conservée**, car il s'agit de la température la plus basse permettant d'élaborer des fils relativement bien espacés avec le meilleur ratio longueur/largeur. De plus, il y a une dispersion plus faible en diamètres et longueurs que pour les NFs formés à 220 °C.

Échantillon	Largeur (nm)	Longueur (µm)	Ratio longueur/largeur	Nombre de NFs (cm ⁻²)	Facteur d'accroissement de la surface	Taille des cristallites (nm)
160 °C	10 ± 2	0,86 ± 0,08	84	4,0 · 10 ¹⁰ ± 9,4 · 10 ⁸	14	-
180 °C	16 ± 3	2,52 ± 0,48	159	2,2 · 10 ¹⁰ ± 3,6 · 10 ⁸	30	23 ± 2
200 °C	29 ± 8	5,14 ± 0,89	177	9,8 · 10 ⁹ ± 9,7 · 10 ⁸	60	35 ± 2
220 °C	59 ± 39	5,66 ± 1,23	96	7,1 · 10 ⁹ ± 1,3 · 10 ⁹	95	41 ± 2

Tableau 15 : Récapitulatif du diamètre, de la longueur, du ratio longueur/largeur, du nombre de NFs, de la surface développée et de la taille des cristallites des NFs TiO₂ /SMS en fonction de la température de synthèse.

3.1.3.2 Influence de la durée de synthèse

Par la suite et toujours dans l'objectif d'améliorer le ratio longueur/largeur des NFs TiO₂, l'influence de la durée de synthèse a été étudiée. Pour ce faire, des échantillons ont été élaborés en conservant **un volume de solution de 25 mL** avec des compositions de réactifs constantes et **une température de synthèse fixée à 200 °C**.

Toutes les raies de diffraction (à l'exception de celles du Si) observées sur le diffractogramme de la figure 49 sont attribuées à la phase rutile du TiO₂. Avec la prolongation de la durée de la synthèse jusqu'à 3 h, l'intensité de la raie (101) augmente, confirmant que ces nanostructures croissent bien à la verticale du substrat, mais de façon inclinée selon la direction (101). La taille moyenne des cristallites indiquée dans le tableau 16 augmente également avec la durée de synthèse. Au-delà de 3 h de synthèse, l'intensité des raies et la taille des cristallites diminuent. Pour 1 h de synthèse, aucune raie de diffraction n'est visible, signifiant une cristallinité faible et/ou une trop faible quantité de matière de TiO₂.

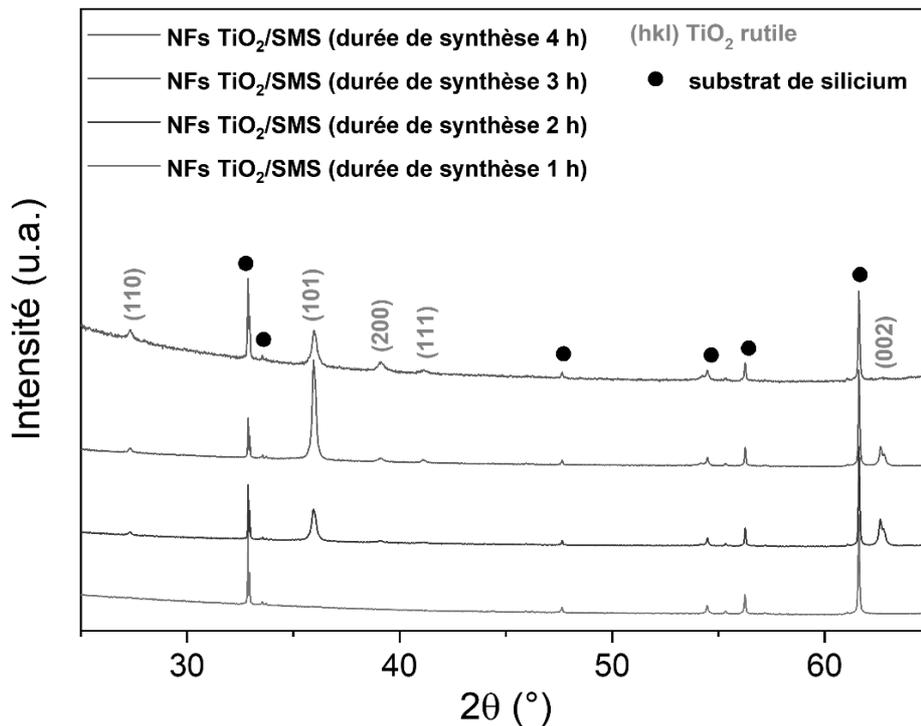


Figure 49 : Diffractogrammes des rayons X des NFs TiO₂/SMS en fonction de la durée de synthèse.

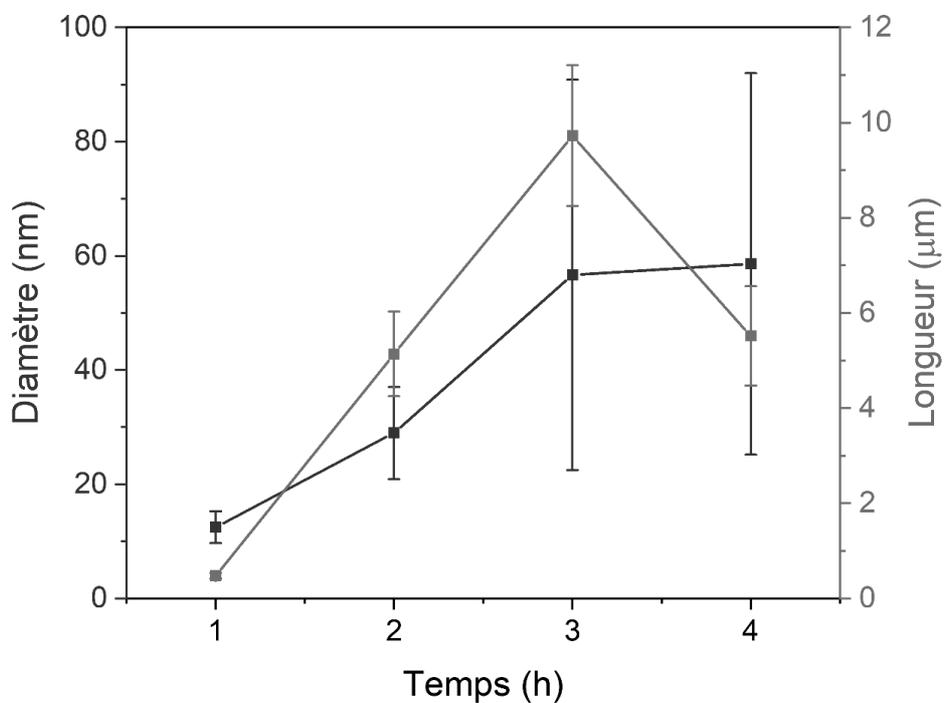


Figure 50 : Évolution des dimensions des NFs TiO₂/SMS en fonction de la durée de synthèse, mesurées à partir des images MEB et du logiciel imageJ.

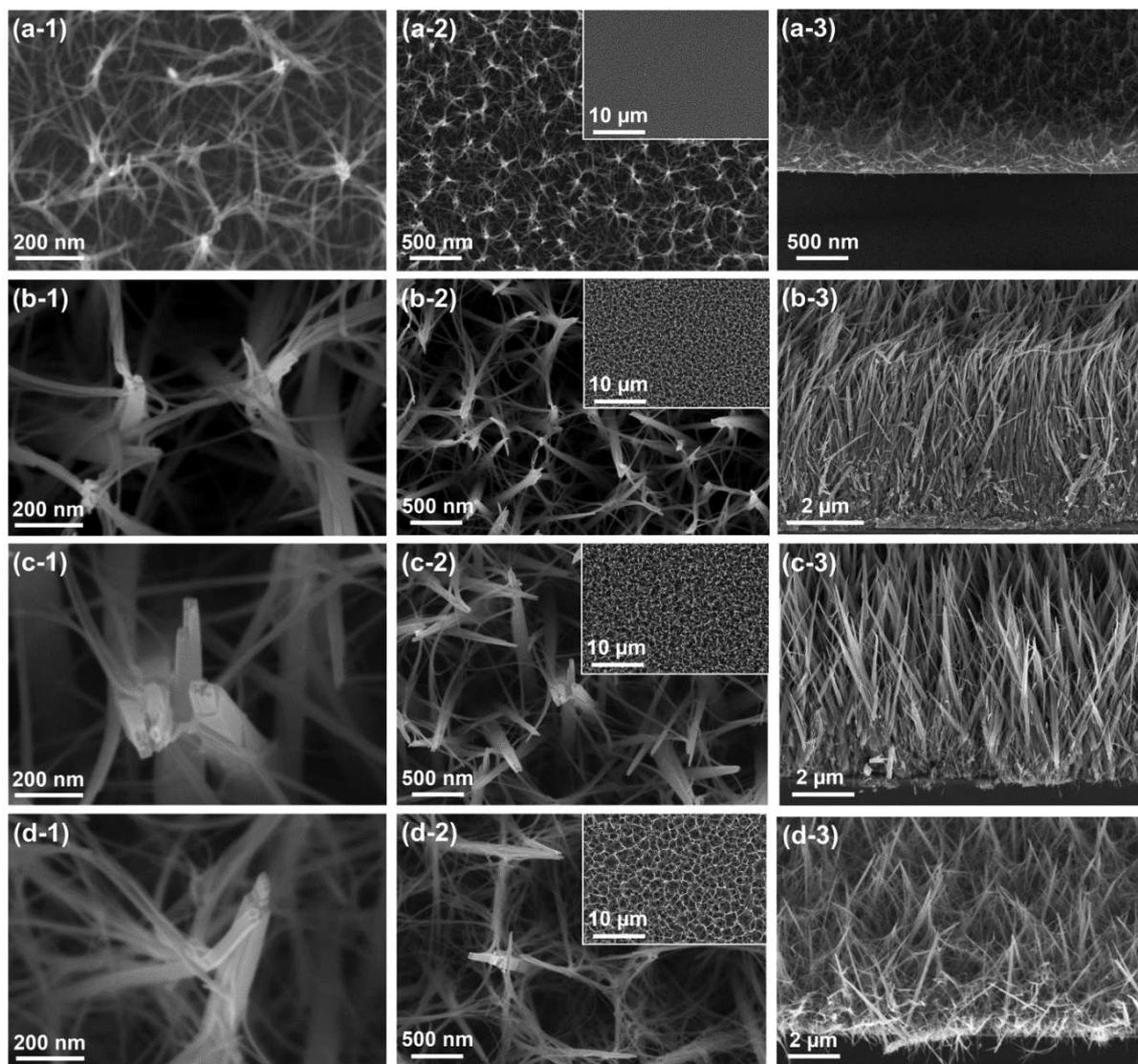


Figure 51 : Images MEB de l'évolution des NFs TiO₂/SMS en fonction de la durée de synthèse solvothermale. Les ligne (a), (b), (c) et (d) correspondent respectivement aux échantillons élaborés avec des durées de synthèse de 1 h, 2 h, 3 h et 4 h.

Les images MEB (figure 51) ont permis de définir l'évolution des dimensions des nanostructures (figure 50). Pour des durées de synthèse variant entre 1 h et 3 h, le diamètre moyen et la longueur moyenne des NFs augmentent avec la durée de synthèse. Si le temps est prolongé au-delà de 3 h de synthèse, le diamètre moyen et la longueur des NFs diminuent. Ce résultat est cohérent avec la diminution de la taille des cristallites observée par analyse DRX. Il est possible que ce comportement soit dû à une compétition entre la croissance et la dissolution des nanostructures. En effet pour des durées de réaction courtes, la quantité de précurseurs de titane est en sursaturation et les NFs croissent. Pour des durées de synthèse plus longues, la vitesse de croissance cristalline diminue à mesure que le système arrive à l'équilibre. Une fois cette étape atteinte, la dissolution des cristaux devient plus importante

que la croissance cristalline, ce qui réduit la taille des NFs formés durant la synthèse solvothermale ou du film de TiO₂ sur le substrat modèle de Si. Il est également possible que les NFs avec une longueur et un diamètre importants se détachent sous l'effet de la pression et de la forte agitation moléculaire, laissant apparaître uniquement les structures de plus petites tailles.

Au vu des différents résultats obtenus, **des durées de synthèses de 3 h** pourront être appliquées sur les μ leviers. En effet avec ce temps de synthèse, un gain non négligeable sur les dimensions des nanostructures est relevé, pouvant améliorer la surface de capture du capteur.

Échantillon	Largeur (nm)	Longueur (μ m)	Ratio longueur/largeur	Nombre de NFs (cm ⁻²)	Facteur d'accroissement de la surface	Taille des cristallites (nm)
1 h	13 \pm 3	0,48 \pm 0,06	39	4,5 \cdot 10 ¹⁰ \pm 3,0 \cdot 10 ⁹	11	-
2 h	29 \pm 8	5,14 \pm 0,89	177	9,8 \cdot 10 ⁹ \pm 9,7 \cdot 10 ⁸	60	35 \pm 2
3 h	57 \pm 34	9,73 \pm 1,48	172	6,3 \cdot 10 ⁹ \pm 5,8 \cdot 10 ⁸	140	42 \pm 2
4 h	59 \pm 33	5,52 \pm 1,04	94	8,7 \cdot 10 ⁹	112	33 \pm 2

Tableau 16 : Récapitulatif du diamètre, de la longueur, du ratio longueur/largeur, du nombre de NFs, de la surface développée et de la taille des cristallites des NFs TiO₂/SMS en fonction de la durée de synthèse.

3.1.3.3 Influence du volume de Ti(OBu)₄

Pour finir avec l'étude de ces paramètres de contrôle, il a déjà été constaté dans la littérature que la concentration en précurseur impacte la formation des nanostructures, celle-ci étant la matière première permettant la formation des NFs TiO₂. Le volume de Ti(OBu)₄ (V(Ti(OBu)₄)) influence la vitesse d'hydrolyse et de condensation. Le V(Ti(OBu)₄) augmente donc le taux de nucléation et le taux de croissance du réseau de NFs TiO₂. Selon les travaux de Liu et Aydil,²⁴⁹ ce paramètre permet normalement de contrôler la densité et l'espacement, en plus des dimensions, des NFs présents à la surface du substrat de Si. L'évolution de ce paramètre sera déterminante pour élaborer le second étage de nanostructuration.

Lors de cette étude, 3 échantillons ont été analysés et ont été élaborés selon les conditions de l'échantillon de référence, avec **des volumes de Ti(OBu)₄ de 0,84 mL, de 0,75 mL et de 0,5 mL.**

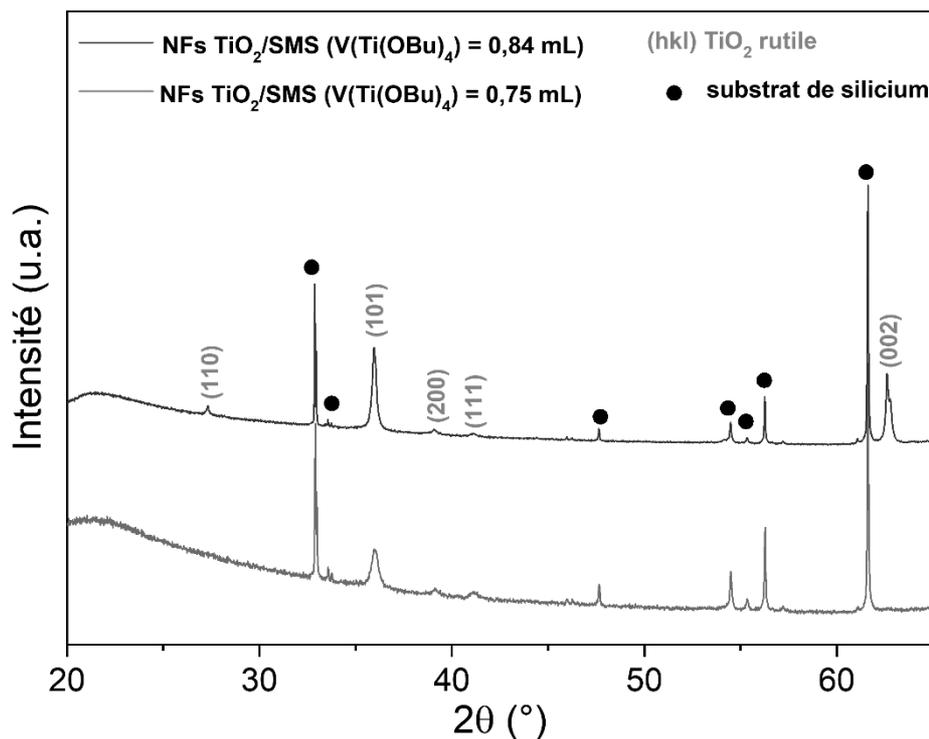


Figure 52 : Diffractogrammes des rayons X des NFs TiO₂/SMS en fonction du volume de Ti(OBu)₄.

Seuls les résultats des analyses DRX des échantillons réalisés avec un V(Ti(OBu)₄) de 0,75 mL et de 0,84 mL sont présentés sur la figure 52, l'échantillon réalisé avec 0,5 mL de Ti(OBu)₄ ne montrait pas de raies de diffraction exploitables, certainement du à une faible quantité de matière trop faible à la surface du substrat (voir les images MEB figure 53). Tout comme dans les analyses précédentes, seules les raies de diffraction du TiO₂ rutile et du substrat de Si sont retrouvées sur les échantillons présentés. La raie de diffraction (101) est toujours la plus intense, mais cette intensité diminue avec la diminution de la quantité de Ti(OBu)₄ utilisée. On note également qu'avec 0,75 mL de Ti(OBu)₄ aucune raie de diffraction selon la direction (002) n'est observable. Il est possible d'associer cette observation à la morphologie des NFs, comme observée sur les images MEB (figure 53-a&b-3). En effet, les NFs obtenus avec 0,84 mL de Ti(OBu)₄ présentent une orientation plus axiale au plan du substrat et une raie de diffraction selon le plan (002) du TiO₂ rutile. Alors qu'au contraire les NFs obtenus avec 0,75 mL de Ti(OBu)₄ présentent une orientation plus inclinée, ce qui est en accord avec l'orientation privilégiée selon le plan (101) du TiO₂ rutile.

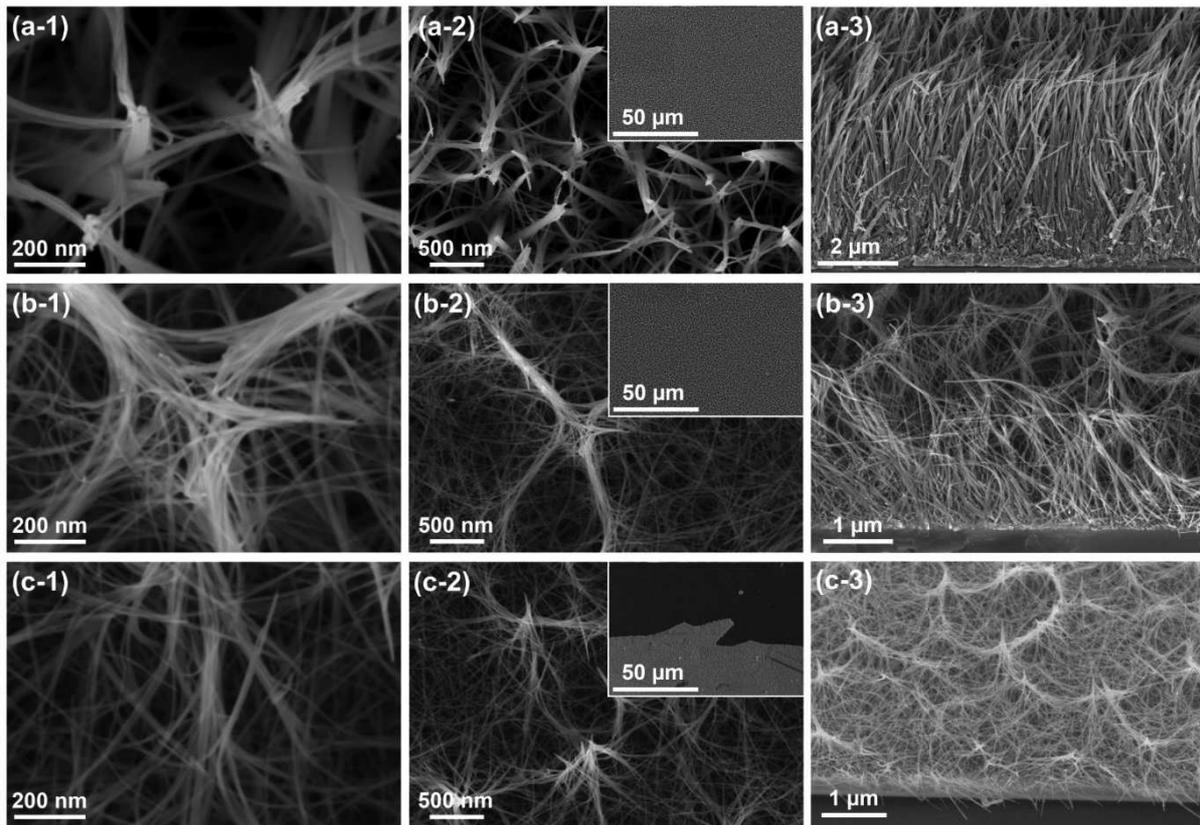


Figure 53 : Images MEB montrant l'évolution de la croissance des NFs TiO₂/SMS en fonction du volume de Ti(OBu)₄. Les lignes (a), (b) et (c) correspondent respectivement aux échantillons élaborés avec 0,84 mL, 0,75 mL et 0,5 mL de Ti(OBu)₄.

Une première remarque intéressante à noter et, contrairement aux observations de Liu et Aydil, est que l'augmentation du V(Ti(OBu)₄) n'a pas stoppé la croissance des nanostructures s'enchevêtrant. À la place, elle a engendré une augmentation du diamètre, de la longueur, et a accentué les disparités en longueur et en diamètre des nanostructures (figure 54). Il est probable que les quantités utilisées ici ne soient pas assez importantes pour induire le type de phénomène rapporté par Liu et Aydil.²⁴⁹ De plus, l'utilisation de la MEK à la place de l'eau lors de cette étude est supposée améliorer la croissance longitudinale, comme il a été rapporté dans la partie 3.1.1 et dans l'étude de Liu et al.²⁵⁵

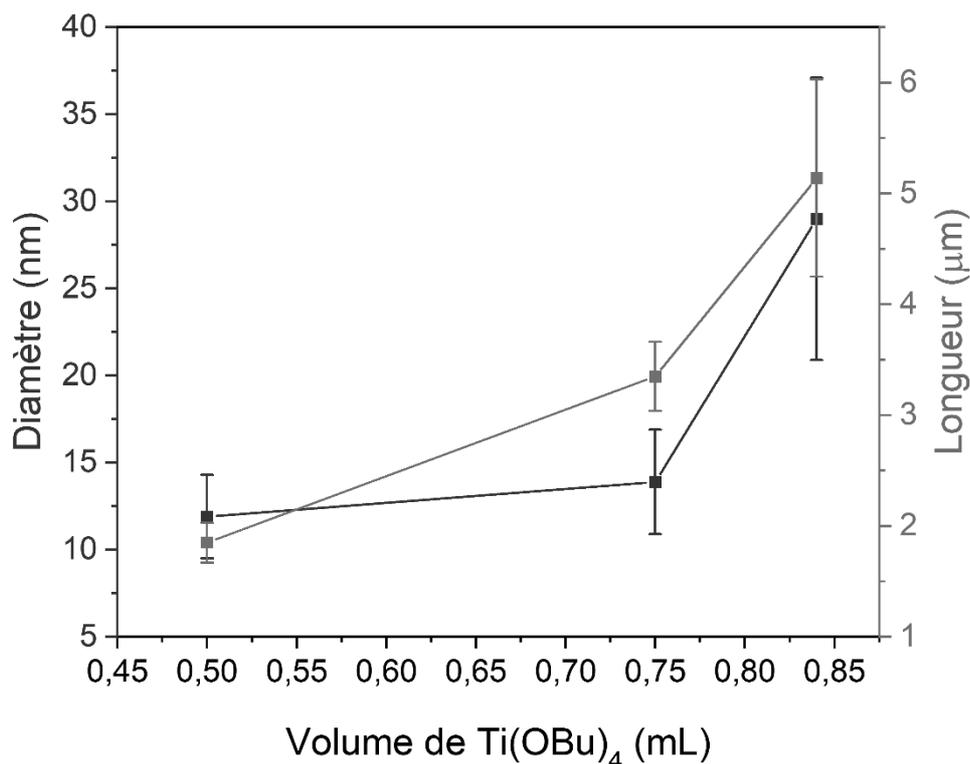


Figure 54 : Évolution des dimensions des NFs TiO₂/SMS en fonction du volume de Ti(OBu)₄, mesurées à partir des images MEB et du logiciel imageJ.

Par ailleurs, nous pouvons aussi noter que sur la tranche (Figure 53-3), la densité de NFs TiO₂ diminue avec la quantité de précurseurs. Cette diminution semble s'accompagner de l'inclinaison des nanostructures qui s'effondrent les unes sur les autres. Ces observations peuvent être corrélées avec l'absence d'une raie de diffraction selon le plan (002) sur le diffractogramme et sont, quant à elles, en accord avec les résultats déjà obtenus par Liu et Aydil²⁴⁹. Selon ces mêmes auteurs, le V(Ti(OBu)₄) peut avoir une influence sur la quantité de nucléations homogènes en solution, entraînant la formation de particules dendritiques ou « nanofleurs » de TiO₂, à partir d'un germe en solution, comme montré sur la figure 55. Ce type de croissance est généralement moins favorable que les nucléations hétérogènes formant les NFs TiO₂, car l'énergie nécessaire à la formation de ces nanofleurs est plus élevée.^{335,336} Néanmoins, il faut généralement une sursaturation de la quantité de précurseurs en solution pour les observer (engendrant un précipité homogène). Dans le cas présent, avec nos conditions de synthèse et les quantités de précurseurs utilisées, les nucléations homogènes sont rares, voire quasiment inexistantes sur les substrats de Si (figure 53). Nous pouvons expliquer cela par une trop faible quantité de Ti(OBu)₄ par rapport à la quantité importante de sites de nucléations hétérogènes présents avec la couche de germes de TiO₂ dans le cas présent. De plus, la faible quantité d'eau présente et la forte concentration en HCl ralentissent probablement l'hydrolyse en solution.

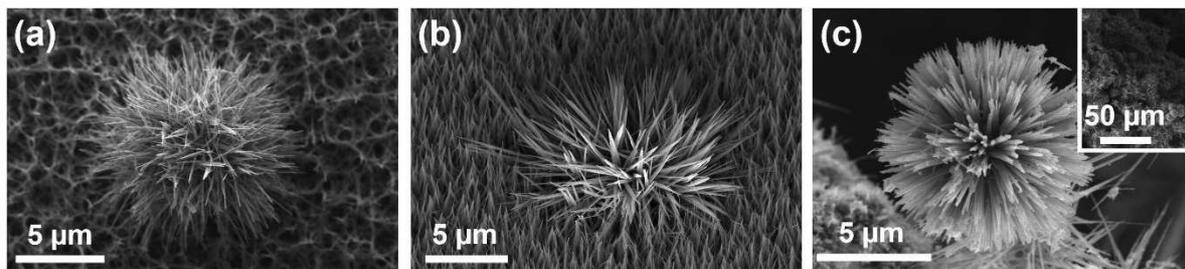


Figure 55 : Images MEB de particules dendritiques de TiO₂ rutile, obtenues par nucléation homogène (a) vue de la surface et (b) de la tranche à 45 ° à la surface de l'échantillon et (c) sous forme pulvérulentes.

Il est également observable dans le cas présent, qu'une diminution de la quantité de précurseurs à 0,5 mL a accéléré la dissolution de la couche d'accroche faisant apparaître des zones où le substrat de Si est découvert et visible (figure 53-c-2). La quantité de réactifs étant réduite, il est possible que la vitesse de croissance cristalline ait diminué plus rapidement laissant place à la dissolution de la couche de TiO₂.

Les différents paramètres exploitables avec les images MEB ainsi que la taille moyenne des cristallites estimée à partir des analyses DRX sont résumés dans le tableau 17.

Échantillon	Largeur (nm)	Longueur (μm)	Ratio longueur/largeur	Nombre de NFs (cm ⁻²)	Facteur d'accroissement de la surface	Taille des cristallites (nm)
0,5 mL	11 ± 2	1,85 ± 0,18	154	2,3 · 10 ¹⁰ ± 4,5 · 10 ⁹	19	-
0,75 mL	14 ± 3	3,35 ± 0,31	239	2,8 · 10 ¹⁰ ± 1,1 · 10 ⁹	52	21,9 ± 2
0,84 mL	29 ± 8	5,14 ± 0,89	177	9,8 · 10 ⁹ ± 9,7 · 10 ⁸	60	34,8 ± 2

Tableau 17 : Récapitulatif du diamètre, de la longueur, du ratio longueur/largeur, du nombre de NFs, de la surface développée et de la taille des cristallites des NFs TiO₂/SMS en fonction du volume de Ti(OBu)₄.

Pour résumer, le V(Ti(OBu)₄) influence les dimensions des NFs, mais également la densité et l'inclinaison des NFs. Ce paramètre a notamment été étudié dans le but d'élaborer des nanostructures plus espacées tout en conservant la formation de NFs TiO₂ orientés longs et fins. Les résultats se sont montrés concluants et ces conditions expérimentales peuvent être exploitées sur des μleviers qui présentent une bien plus petite surface que les substrats modèles de Si. En effet, une croissance trop dense sur une petite surface peut créer des contraintes sur la couche d'accroche et la déformer. Cela n'est pas nécessairement un point souhaitable pour la conception d'un réseau homogène de NFs sur la surface du capteur.

En parallèle de l'étude paramétrique, des analyses complémentaires ont été réalisées afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance des nanostructures et de connaître les éléments en présence à la surface du matériau.

3.2 Analyses complémentaires sur les nanofils de TiO₂ rutile

3.2.1 Analyse par microscope électronique à transmission des nanofils de TiO₂ rutile

Les conditions de synthèse de l'échantillon analysé lors de cette analyse par MET sont décrites ci-dessous. Le substrat est, dans un premier temps, nettoyé avec de l'eau distillée, de l'acétone et de l'éthanol, puis séché avec de l'air sec. Par la suite, un dépôt de 10 nm de titane métallique est réalisé par évaporation métallique. Cette couche est ensuite traitée thermiquement avec un recuit à 450 °C pendant 8 h et avec une rampe de température de 5 °C·min⁻¹ dans un four à moufle, afin d'obtenir la couche de germes de TiO₂. Pour l'élaboration des croissances de NFs TiO₂ rutile, une solution contenant 25 mL de HCl (37 % en masse) et de MEK avec un ratio volumique de 1/1 est mélangée pendant 1 min à 300 rpm. Par la suite, 0,84 mL de Ti(OBu)₄ est ajouté à cette solution et celle-ci continue d'être mélangée pendant encore 9 min. Enfin la solution et l'échantillon sont placés dans l'autoclave afin de réaliser la synthèse solvothermale. L'autoclave hermétiquement fermé est mis dans une étuve à 200 °C pendant 2 h. Une fois ce temps passé, l'autoclave est sorti de l'étuve et est refroidi pendant 10 min sous un filet d'eau froide. L'échantillon est récupéré et rincé avec de l'eau distillée, de l'acétone et de l'éthanol, puis séché à l'air sec.

Les analyses MET ont permis d'observer la direction des croissances et la structure cristalline des NFs obtenus dans les conditions de référence. Lors des analyses MEB précédentes, il a été constaté que les NFs ont tendance à s'enchevêtrer et ont tendance à former, par la suite, des nanostructures en forme de monolithe avec des dimensions plus importantes, comme montré sur la figure 56-a. Ces monolithes possèdent à leur sommet plusieurs motifs en relief sous forme de carrés observables sur l'image MET de la figure 56-c. Il est possible que ces monolithes soient le résultat de l'enchevêtrement des NFs formant de plus grosses structures. Le sommet de ces monolithes a été observé également par analyse MET sur la figure 56-c. Un agglomérat de NFs est présenté sur l'image MET de la figure 56-b. Les images MET haute résolution (figure 56-d) montrent les différents plans cristallins d'un NFs TiO₂ rutile provenant des agglomérats de NFs. Il est possible de voir la croissance de la nanostructure selon la direction (001) avec l'axe (110) perpendiculaire aux parois latérales des NFs. Des jonctions faisant office de frontière entre deux fils sont également observables.

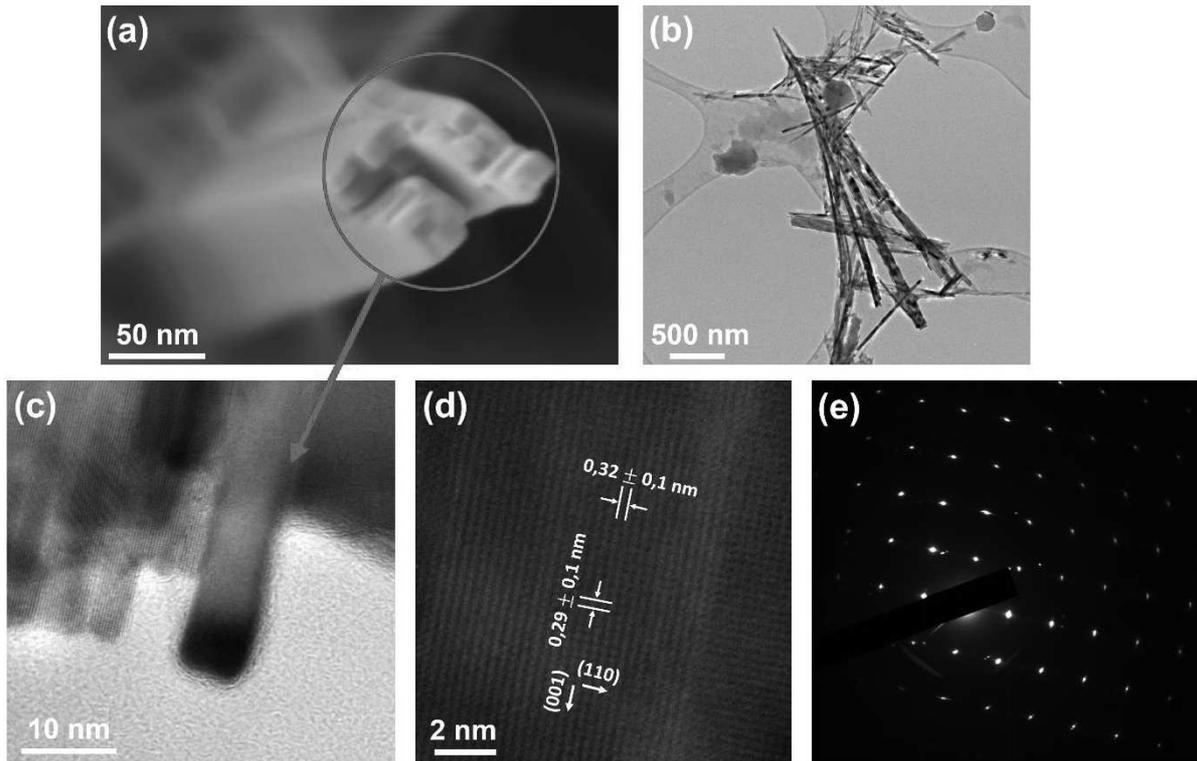


Figure 56 : (a) images MEB d'un NF TiO₂ rutile avec un zoom x 300 000, (b-c-d) images de MET des NFs TiO₂ rutile et (e) image de la diffraction électronique MET.

Les images de diffraction électronique MET (figure 56-e) montrent des tâches de diffraction se répétant de façon régulière, ce qui est caractéristique de structures nanocristallines. La position d'une tâche par rapport au centre correspond au vecteur directeur \vec{K} et est reliée à la distance inter-réticulaire des plans cristallins. Les différents points visibles sur l'image de diffraction électronique correspondent bien à différents plans réticulaires du rutile. Ces plans mesurés sont regroupés dans le tableau 18, ci-dessous.

d_{hkl} mesuré (nm)	d_{hkl} théorique (nm)	Plan associé
0,23	0,229	(200)
0,25	0,248	(101)
0,29	0,29	(001)
0,32	0,324	(110)

Tableau 18 : Distances inter-réticulaires mesurées avec l'image de diffraction électronique obtenue à partir de la structure d'un NFs TiO₂ rutile.

Le plan (110) caractéristique de la phase rutile avec un $d_{hkl} = 0,32$ nm, le plan (001) avec un $d_{hkl} = 0,29$ nm et le plan (101) avec un $d_{hkl} = 0,25$ nm, caractéristiques de ces nanostructures y sont notamment répertoriés.^{249,337}

3.2.2 Analyse XPS des nanofils de TiO₂ rutile

Des analyses XPS ont été réalisées afin d'identifier et d'estimer la quantité relative des différents groupements en présence à la surface des NFs TiO₂ rutile. À ces fins, une étude large avec les substrats modèles nanostructurés obtenus lors de l'étude de l'influence de la température (160 °C, 180 °C et 200 °C) et lors de l'influence du volume de Ti(OBu)₄ (0,75 mL et 0,84 mL) a été réalisée. Les spectres XPS montrent systématiquement la présence de titane, d'oxygène et de carbone (figure 57).

Il est à noter que sur chaque échantillon, du carbone est visible avec la présence de la bande d'énergie de l'orbitale C 1s qui a été fixée à 284,9 eV comme référence pour la détermination de l'effet de charge. Les spectres XPS montrant les contributions des atomes de titane Ti 2p et de l'oxygène O 1s sont présentés pour chaque échantillon sur la figure 57-c,d,e&f. Les spectres de l'orbitale 2p des ions Ti⁴⁺ se décomposent en un doublet Ti 2p_{1/2} et Ti 2p_{3/2} avec une constante de couplage spin-orbite de $5,7 \pm 0,1$ eV.^{338,339} Les bandes d'énergie de liaison des orbitales Ti 2p_{1/2} et Ti 2p_{3/2} de l'échantillon de référence (T°= 200 °C et V(Ti(OBu)₄ = 0,84 mL) se situent respectivement à $464,3 \pm 0,1$ eV et $458,6 \pm 0,1$ eV. La bande d'énergie principale de l'oxygène, correspondant à l'orbitale O 1s, est déconvoluée en trois bandes d'énergie relatives aux différentes liaisons chimiques possibles du TiO₂.^{338,339} La bande principale se situe à $529,8 \pm 0,2$ eV et est assignée aux ions O²⁻ de la maille du TiO₂. La seconde contribution la plus importante est attribuée aux fonctions hydroxyle OH présentes à la surface des NFs TiO₂. Leur bande d'énergie de liaison se situe à $531,2 \pm 0,1$ eV. La dernière contribution est généralement attribuée à l'eau physisorbée et sa bande d'énergie de liaison se situe à $532,4 \pm 0,2$ eV. Les décalages observés entre les différents échantillons sont inférieurs aux erreurs de mesure du spectromètre ($\approx 0,2-0,3$ eV) permettant l'analyse XPS.

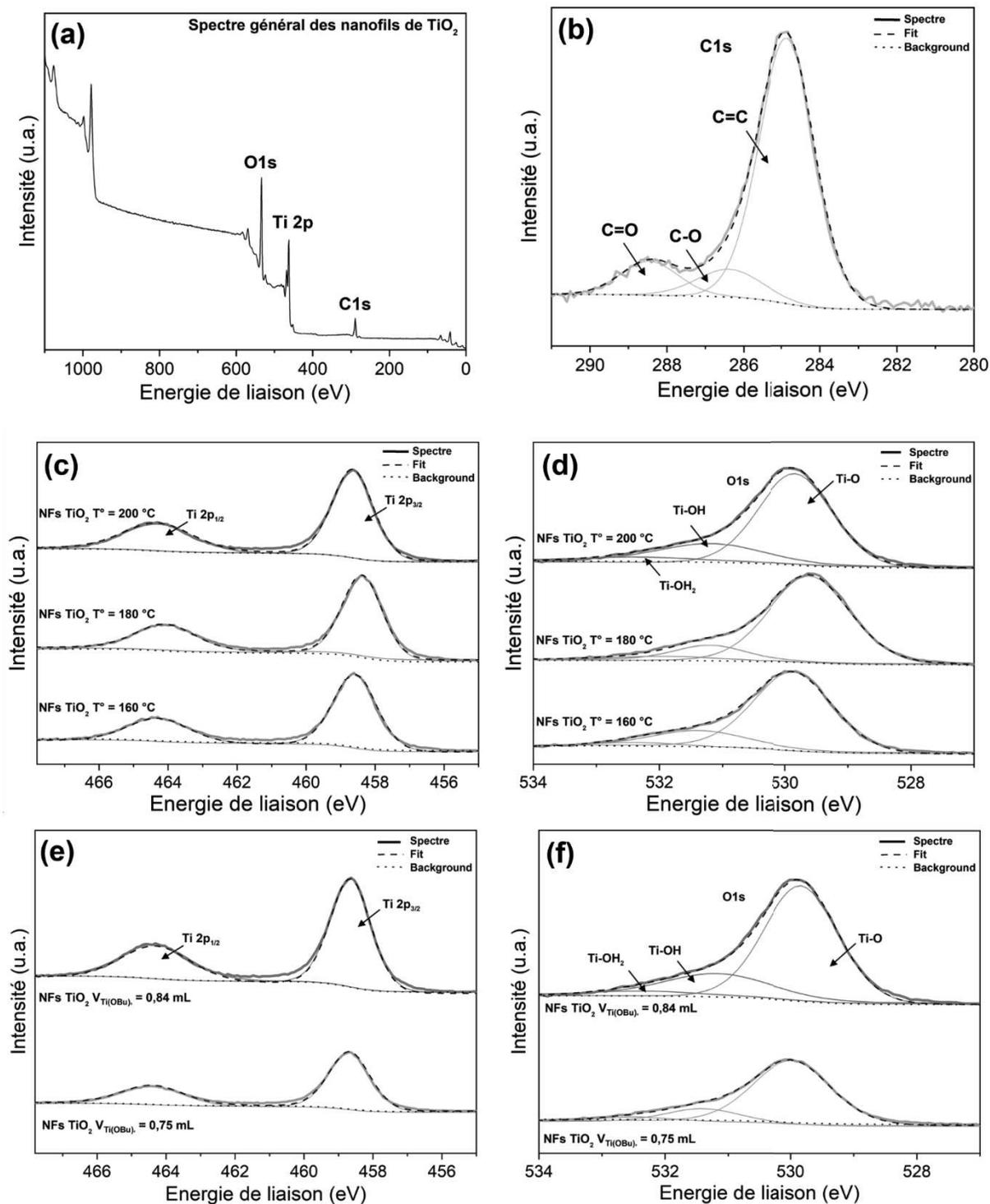


Figure 57 : (a) Spectre XPS général des NFs TiO_2 /SMS. (b) Spectre XPS de l'orbitale C 1s. Les spectres XPS des NFs TiO_2 (c-d) en fonction de l'influence de la température montrant la contribution (c) des orbitales Ti 2p et (d) des orbitales O 1s. Les spectres XPS des NFs TiO_2 (e-f) en fonction du volume de Ti(OBu)_4 montrant la contribution (e) des orbitales Ti 2p et (f) des orbitales O 1s.

Échantillons	O ²⁻ /Ti	OH/Ti	OH/O ²⁻	O ²⁻ +OH/Ti	C/Ti
200 °C - 0,84 mL	1,89	0,50	0,26	2,38	1,32
180 °C - 0,84 mL	2,32	0,33	0,15	2,56	1,50
160 °C - 0,84 mL	1,99	0,46	0,23	2,44	1,9
200 °C - 0,75 mL	2,11	0,42	0,20	2,53	0,94

Tableau 19 : Rapports atomiques de surface des différents éléments en présence sur les échantillons avec les NFs TiO₂ rutile obtenus par intégration des bandes d'énergie XPS.

Les ratios entre les différents éléments en présence à la surface sont rapportés dans le tableau 19. Le ratio des ions O²⁻ par rapport aux ions Ti⁴⁺ des différents substrats nanostructurés sont compris entre 1,89 et 2,32. Ces valeurs sont proches de la valeur théorique attendue, O²⁻/Ti = 2. Certains échantillons présentent un déficit d'oxygène O²⁻ (T = 160 °C et T = 200 °C avec V(Ti(OBu)₄) = 0,84 mL). Ce manque d'oxygène par rapport à la formule idéale du TiO₂ s'explique par la présence de plusieurs contributions sur la bande d'énergie O1s. En effet, l'oxygène manquant peut être retrouvé dans la bande d'énergie des groupements hydroxyles (-OH). Ces groupements correspondent aux atomes d'oxygène à l'extrême surface du TiO₂ formant des liaisons Ti-O-H. Cependant, lorsque les deux contributions sont considérées, l'oxygène est présent en excès (ratio O²⁻+OH/Ti > 2, dans le tableau 19) avec des rapports compris entre 2,38 et 2,56. Cet excès en oxygène peut-être corrélé avec la présence systématique de la bande d'énergie du carbone C1s. En effet, des résidus de synthèse comme des alcoxydes de titane ou de solvants peuvent être encore présents à la surface du TiO₂. Il est également possible qu'une partie du carbone visible à l'XPS provienne de pollution externe à l'échantillon. Il a déjà été rapporté que la bande d'énergie correspondante aux groupements hydroxyle peut autant être attribuée aux liaisons C-O-H qu'aux liaisons Ti-O-H. De plus, la bande d'énergie de l'eau adsorbée peut également correspondre aux liaisons du type C-O (O-C-O ou O=C-O).³³⁹⁻³⁴¹ Cette intrication entre différents types de liaisons pour les mêmes contributions rend l'analyse complexe. De plus, la bande correspondante aux liaisons OH est de faible intensité, ce qui empêche d'isoler correctement les contributions du Ti et du C et donc de les quantifier avec précision. Néanmoins, la quantité de carbone sur chaque échantillon peut-être corrélée avec les conditions de synthèse. En effet, celle-ci diminue lorsque la température appliquée lors de la synthèse augmente, ce qui peut indiquer une hydrolyse et une condensation des nucléis plus complète. De plus, la quantité de carbone sur l'échantillon diminue également avec la diminution du volume de précurseur métallo-organique (Ti(OBu)₄). Cela montre bien l'implication du précurseur et des conditions de synthèse sur la présence de carbone à la surface de l'échantillon. Lors des tests de détection présentés dans le chapitre IV, il sera ainsi

possible de voir si la présence de carbone à la surface de l'échantillon a un impact sur la détection des COPs avec les capteurs de type μ leviers.

3.3 Conclusion de l'étude approfondie des nanofils de TiO₂ rutile sur les substrats modèles de silicium

La synthèse de NFs TiO₂ a été développée et optimisée sur des substrats modèles de Si centimétriques d'orientation cristalline <100>. Cette étude paramétrique a permis de comprendre l'influence de chaque paramètre de synthèse sur la croissance des NFs TiO₂. Dans cette partie en particulier, l'objectif était de trouver les conditions optimales au développement de la surface des substrats de Si. À ces fins, des nanostructures à la fois stables et avec la plus grande surface accessible possible permettant l'élaboration ultérieure d'un second niveau de structuration ont été recherchées.

Dans un premier temps, l'étude de l'influence des ratios HCl/MEK ou HCl/MEK/H₂O a notamment permis de comprendre le mécanisme de croissance et l'influence de chaque solvant. **Un mélange HCl et MEK avec un ratio volumique de 1/1** a été choisi comme optimal suite à cette étude paramétrique.

Par la suite et dans l'objectif de stabiliser la synthèse sur μ levier, l'impact de la préparation de la solution avec notamment le temps de mélange de la solution et le volume total des solvants a été analysé. Ces paramètres critiques ont été ajustés afin d'obtenir des conditions stables à l'élaboration de nanostructures 1D de TiO₂ sur les μ leviers. **Un temps de mélange total de 10 min avec un volume total des solvants de 25 mL** a été utilisé dans la suite de cette étude. Pour finir cette étude paramétrique, les influences de la température de synthèse, de la durée de synthèse et du volume de précurseur (Ti(OBu)₄) ont été rapportées. Ces derniers influencent grandement les dimensions et la morphologie des nanostructures.

Les conditions optimales de référence de synthèse permettant d'élaborer des nanostructures avec les caractéristiques les plus intéressantes ont été obtenues avec les conditions suivantes. On commence par la préparation **d'une solution de 25 mL de HCl et de MEK avec un ratio volumique de 1/1 auquel est ajouté 0,84 mL de Ti(OBu)₄**. Cette solution utilisée lors de la synthèse solvothermale est mise dans un autoclave avec le substrat modèle de Si. **La réaction se déroule à 200 °C pendant 3 h**. Ces conditions optimales ont notamment permis l'obtention de nanostructures espacées les unes des autres présentant un diamètre de 57 ± 34 nm et une longueur moyenne de $9,73 \pm 1,48$ μ m. **Ainsi le gain théorique** de surface développée (entre un substrat nu et nanostructuré) **a été estimé par un facteur x 140**.

En parallèle à cette étude paramétrique, des études complémentaires ont été menées à l'aide d'analyses MET et XPS. Les analyses MET ont permis notamment de visualiser la direction très orientée des nanostructures. Celle-ci a été complétée par une diffraction par MET qui a permis de mettre en évidence, une fois encore, la présence de la phase rutile du TiO₂. Les analyses XPS ont été mises en oeuvre dans un premier temps pour quantifier les groupements OH à la surface du TiO₂. Cette analyse s'est révélée plus complexe que prévu à cause de la possible

présence de groupements C-O-H, pouvant masquer les groupements Ti-O-H. Cependant, cette analyse a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de synthèse sur la présence du carbone à la surface de l'échantillon.

4 Transfert du protocole de synthèse sur microlevier

Suite à l'étude paramétrique sur substrat modèle de Si, le protocole de synthèse optimale de référence a été transféré sur les μ leviers décrits au début de ce chapitre. Dans un premier temps, on effectue le nettoyage et le dépôt de la couche d'accroche de 10 nm de titane, suivi d'un traitement thermique à 450 °C durant 8 h avec une montée en température de 5 °C·min⁻¹ et une descente naturelle à température ambiante. Par la suite, la nanostructuration appliquée sur les μ leviers a été effectuée dans les conditions de synthèse ayant permis de développer sur les substrats centimétriques un film homogène de NFs TiO₂ avec la surface théoriquement la plus importante. Ces conditions de synthèses solvothermales optimales de référence ont été rappelées dans la partie précédente (page 122) La taille micrométrique des μ leviers ne permet pas une caractérisation simple des nanostructures ayant cru à leur surface comme sur les substrats de Si. Dans le cas présent, les nanofils de TiO₂ sur les μ leviers (NFs TiO₂/ μ leviers) sont ainsi principalement analysées à partir des images MEB et de la spectroscopie Raman. Les résultats de cette étude sont décrits ci-dessous.

4.1 Adaptation du protocole de synthèse sur microlevier

Le protocole de synthèse présenté dans la partie précédente et permettant théoriquement de développer au mieux la surface des μ leviers a été appliqué sur μ levier (figure 58).

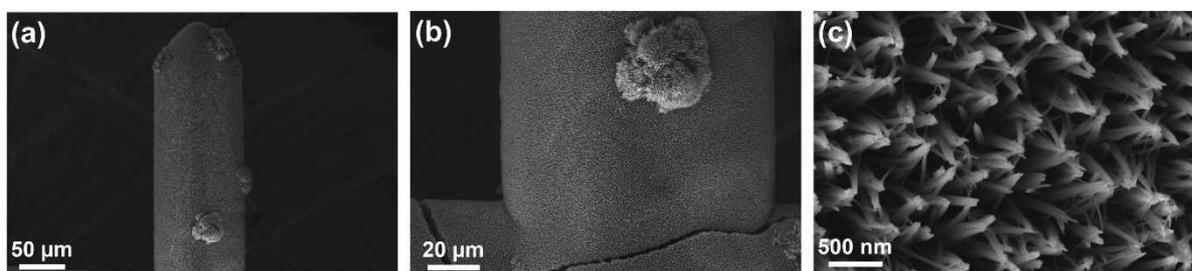


Figure 58 : Images MEB (a) d'un μ levier nanostructuré dans les conditions optimales pour les substrats de Si, (b) de la base du μ levier où des fissures importantes sont présentes et (c) des NFs TiO₂ sur la surface du μ levier.

Sur le μ levier, il est possible de voir des NFs TiO₂ d'un diamètre de 65 ± 15 nm. Il est également possible d'observer la présence de fissures montrant une certaine fragilité de la couche nanostructurée sur le μ levier. Ces fissures sont certainement dues à la grande densité de nanostructures présentes à la surface de l'échantillon créant des tensions sur la couche d'accroche. Ce dernier point n'étant pas souhaitable sur les μ leviers, nous avons ajusté les conditions expérimentales afin d'éviter ces fissures. Pour ce faire, nous nous sommes inspirés des résultats obtenus lors de l'étude paramétrique et des tendances résultantes déduites sur les substrats modèles de Si, en proposant de réduire la densité ou les dimensions des NFs élaborés sur les μ leviers.

Deux paramètres ont été privilégiés en s'inspirant de : (1) la quantité de précurseurs V(Ti(OBu)₄) et (2) la durée de synthèse. Des analyses MEB (figure 59) ont été réalisées afin de trouver les paramètres optimaux à la formation d'une couche homogène de NFs recouvrant les μ leviers.

- (1) Une première étude a porté sur la diminution de la quantité de précurseurs passant de 0,84 mL à 0,75 mL et dont les résultats peuvent être observés sur la figure 59-b. Les μ leviers obtenus à partir de ce protocole sont recouverts d'un réseau uniforme de NFs TiO₂ avec un diamètre moyen de 58 ± 18 nm. Malheureusement, des gondlements ou des fissures apparaissent sur le film de NFs empêchant de les considérer comme utilisables pour des dispositifs répétables en détection.
- (2) Dans une seconde approche, une diminution de la durée de synthèse a été appliquée passant de 3 h de synthèse à 2 h. Les résultats sont montrés sur la figure 59-c. Les μ leviers sont totalement recouverts d'un film de NFs avec un diamètre moyen de 29 ± 7 nm et aucune fissure ou gondlement n'a été rapporté. Néanmoins, il peut arriver assez fréquemment qu'un nombre important de particules dendritiques se dépose sur le μ levier (figure 59-c-2), le rendant inutilisable en détection. Il est possible dans le cas présent, étant donné que la surface des μ leviers est moins importante que celles des substrats centimétriques, que le nombre de sites de nucléations hétérogènes soit plus faible, favorisant ainsi l'hydrolyse et la condensation des précurseurs en solution. Ce phénomène peut engendrer une formation de particules dendritiques plus importante par nucléations homogènes.

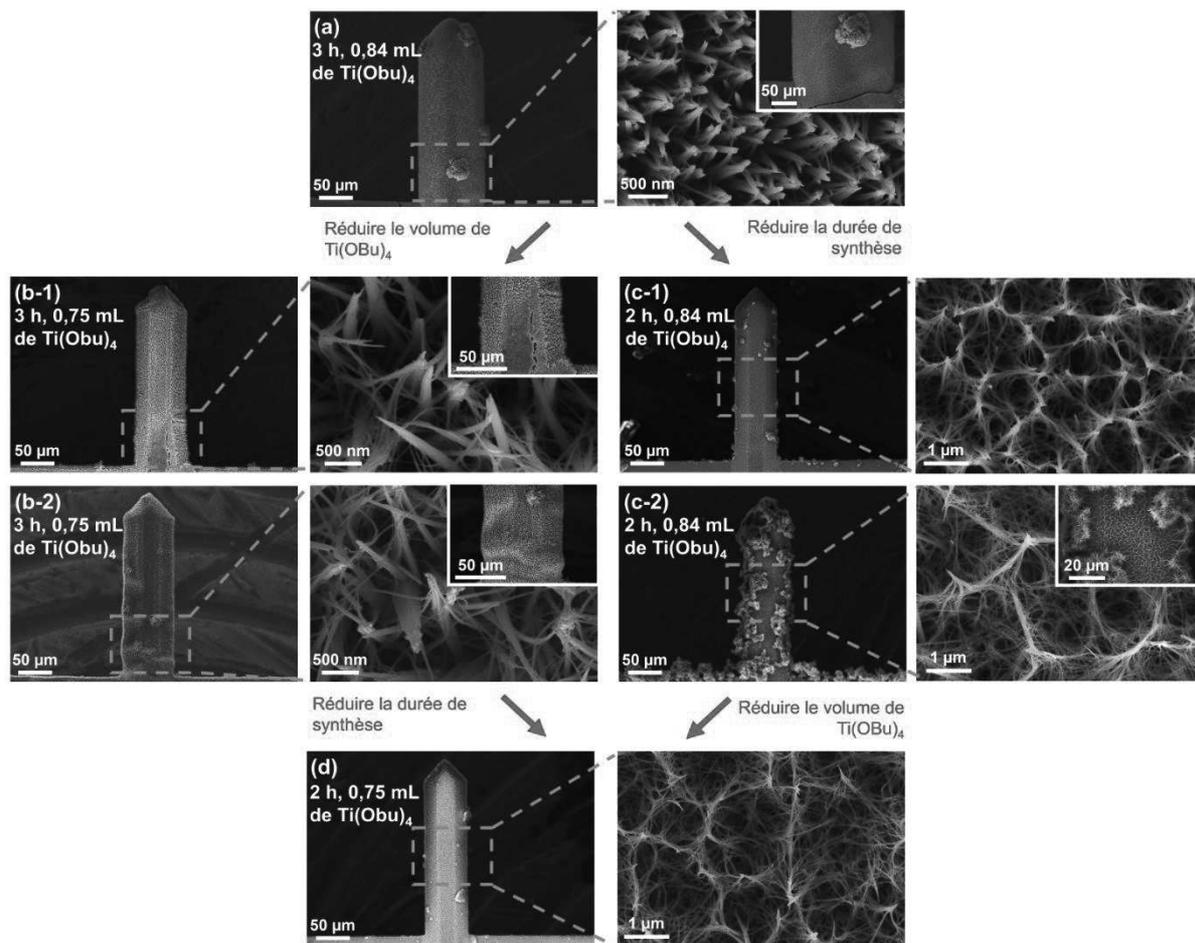


Figure 59 : Images MEB montrant le cheminement réalisé pour trouver les conditions optimales de synthèse finales pour nanostructurer les μ leviers.

De plus, en constatant que les μ leviers obtenus avec 3 h de synthèse et 0,75 mL de $\text{Ti}(\text{O}Bu)_4$ n'étaient que très peu, voire absolument pas recouverts de particules dendritiques (figure 59-b), cela a conforté cette hypothèse. À ces fins et pour obtenir un μ levier recouvert d'un film homogène de NFs, il a été décidé de nanostructurer les μ leviers avec un temps de synthèse réduit à 2 h, ainsi qu'avec 0,75 mL de $\text{Ti}(\text{O}Bu)_4$ pour éviter les fissures, les gondlements et pour diminuer au maximum la quantité de particules dendritiques recouvrant les μ leviers (figure 59-d).

Nous avons ainsi sélectionné les conditions de synthèse solvothermale finales suivante : **une solution de 25 mL HCl/MEK (ratio volumique de 1/1) à laquelle est ajoutée 0,75 mL de $\text{Ti}(\text{O}Bu)_4$ est mise dans un autoclave avec le μ levier. L'ensemble est chauffé à 200 °C pendant une durée de 2 h.**

Par la suite, cette synthèse a été appliquée sur plusieurs μ leviers donnant des résultats répétables (figure 60).

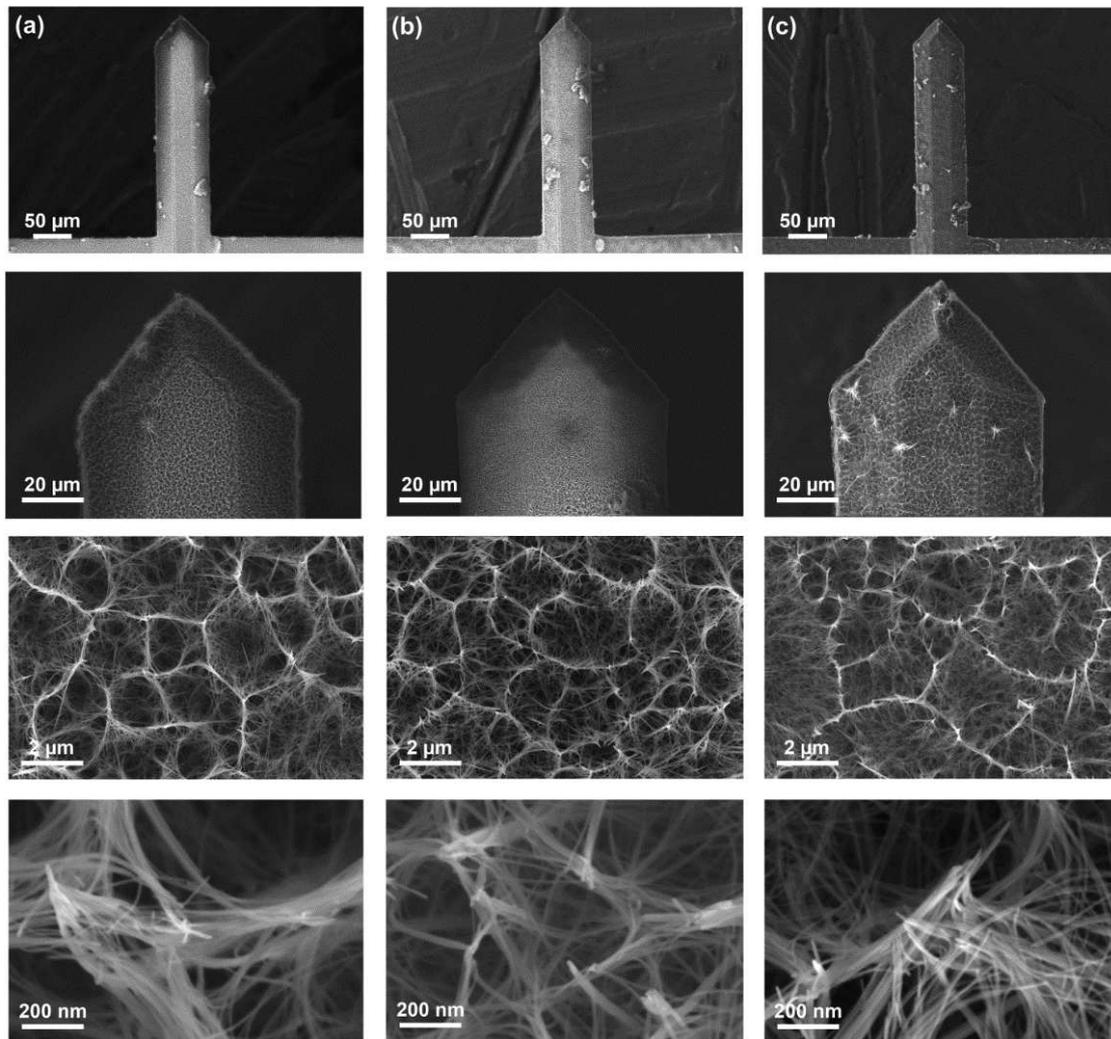


Figure 60 : Images MEB de trois μ leviers réalisés dans les mêmes conditions de synthèse avec un zoom progressif de haut en bas sur les nanostructures respectivement de x 250, x 1000, x 10000 et x 100000.

Les μ leviers obtenus avec cette synthèse sont recouverts d'une couche homogène de NFs TiO₂ à leur surface. Les μ leviers observés sur la figure 60-a,b&c possèdent respectivement un diamètre moyen de 20 ± 3 , 19 ± 5 , 18 ± 4 nm, ce **qui montre une bonne répétabilité de la nanostructuration des μ leviers dans ces conditions.**

4.2 Analyse Raman des nanofils de TiO₂ rutile sur microlevier

Après transfert de la synthèse sur μ levier, la caractérisation structurale d'un NFs TiO₂/ μ levier a été réalisée par spectroscopie Raman (Annexe C.5).

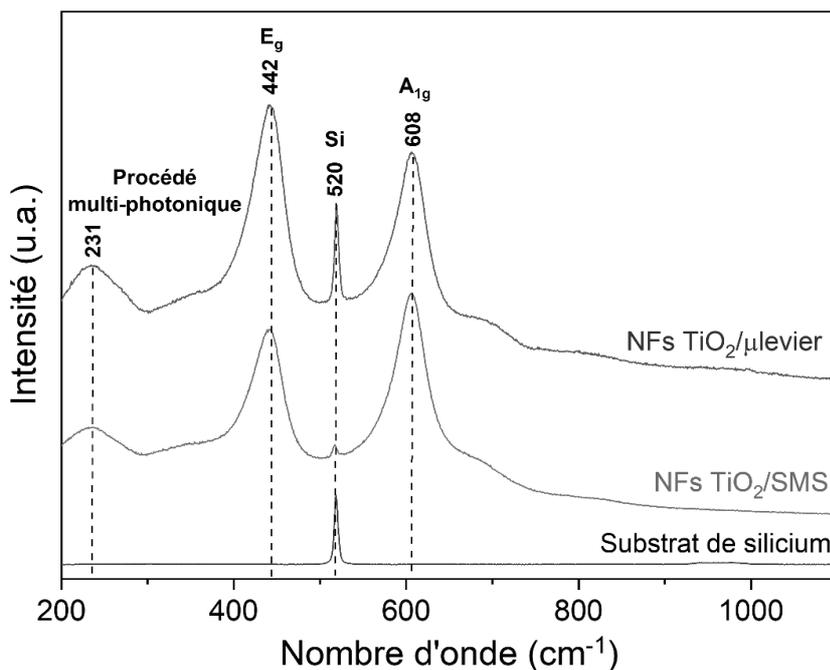


Figure 61 : Spectres Raman d'un substrat de Si, d'un échantillon NFs TiO₂/SMS et NFs TiO₂/μlevier.

Ces analyses Raman présentées sur la figure 61 ont été réalisées de manière comparative sur un substrat de Si, sur un substrat de Si après nanostructuration (cf. condition de synthèse de référence p 122) et sur un μlevier également nanostructuré (cf. condition de synthèse finale p 125). Les spectres Raman montrent la présence de différents pics à 244, 443 et 609 cm⁻¹ caractéristiques et correspondant respectivement à un procédé multi-photoniques, avec E_g et A_{1g} qui sont les trois modes actifs en Raman du TiO₂ rutile.³⁴²⁻³⁴⁵ Ce résultat est cohérent avec les analyses DRX réalisées précédemment sur les substrats modèles de Si. De plus, cela confirme bien l'obtention de la formation de la même structure cristalline rutile du TiO₂ sur les μleviers, comme sur les substrats centimétriques. Le pic présent en 520 cm⁻¹ est caractéristique du Si comme l'indique le spectre Raman du substrat de Si non recouvert.³⁴⁶

5 Conclusions

Au cours de ce premier chapitre expérimental, différents points ont été abordés afin d'aboutir à une nanostructuration des μleviers avec des NFs TiO₂ rutile longs et fins, ceci dans l'objectif d'accroître la surface développée par les μleviers et de permettre, dans un second temps, le développement de surstructures à base de MOF sur ces NFs.

Préalablement, il a été nécessaire de rechercher un protocole de synthèse solvothermale adaptable aux μleviers à lecture optique employés lors de cette thèse. Pour ce faire, un protocole général divisé en trois parties a été mis en œuvre. Celui-ci consiste (1) à

nettoyer les échantillons (2) puis à déposer une couche d'accroche du matériau qui (3) va croître sur la surface de l'échantillon (substrats centimétriques de Si ou μ leviers) en réalisant une synthèse en solution de type hydro/solvothermale. Pour l'élaboration des nanostructures en solution, divers protocoles de synthèse ont été expérimentés à la fois sur substrats centimétriques de Si et sur μ leviers. Ces protocoles ont tout d'abord permis d'obtenir des NFs TiO₂ anatase et des NFs TiO₂ rutile sur des surfaces planes de Si. Cette étude a été nécessaire afin de cibler un protocole permettant d'atteindre les objectifs finaux de cette partie. **Le protocole de synthèse développant des NFs TiO₂ rutile** ayant donné les résultats les plus prometteurs, il a été approfondi dans la suite de cette étude.

Pour ce faire et dans un second temps, une étude paramétrique de ce protocole de synthèse a été réalisée sur **des substrats centimétriques de Si**. Cette approche a permis d'analyser l'influence de chaque paramètre sur la morphologie, les dimensions et la densité des nanostructures. Ainsi, l'influence des solvants, du temps de mélange, du volume de solution, de la température, de la durée de synthèse, et de la quantité de précurseurs a été rapportée afin de comprendre les mécanismes et la vitesse de croissance des NFs TiO₂ rutile. **Des conditions de synthèse optimales de référence** sur substrats modèles de Si centimétriques ont ainsi pu être dégagées. Les nanostructures présentant l'aspect de surface le plus intéressant ont été obtenues avec une solution de 25 mL de HCl/MEK (ratio volumique : 1/1) à laquelle est ajoutée 0,84 mL de Ti(OBu)₄. La réaction est réalisée dans un autoclave mis au four à 200 °C pendant 3 h. **Ces conditions de référence** ont notamment permis l'obtention de nanostructures 1D espacées les unes des autres présentant un diamètre de 57 ± 34 nm et une longueur moyenne de $9,73 \pm 1,48$ μ m. La surface théorique développée par ces nanostructures sur des substrats modèles de Si est d'un facteur x 140.

Par la suite et pour finir, ce protocole de synthèse a été transféré **sur des μ leviers à lecture optique**. Néanmoins, l'apparition de fissures dans les nanostructures réalisées sur μ levier après application des conditions de synthèse de référence nous a amenés à ajuster ces conditions de synthèse sur μ levier pour aboutir à **des conditions de synthèse finales**. Des paramètres ont donc été réajustés pour essayer d'obtenir une couche homogène de NFs TiO₂ qui développe de façon optimale la surface du μ levier. Ce dernier critère est essentiel pour la suite de cette étude. Ainsi pour obtenir ces conditions de synthèse finales et répétable sur μ leviers, il a été nécessaire de diminuer la durée de synthèse à 2 h et de diminuer la quantité de Ti(OBu)₄ à 0,75 mL. Ces conditions ont permis d'obtenir un réseau homogène de NFs TiO₂ rutile sur les μ leviers avec un diamètre moyen de 20 ± 3 nm.

Le chapitre suivant rapporte la suite de cette étude de nanostructuration multi-échelles avec l'élaboration des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66.

Chapitre III : Élaboration des hétérostructures de nanofils de TiO_2 @MOF UiO-66 sur des microleviers à lecture optique

1 Introduction

Suite à l'élaboration d'un premier étage de nanostructuration avec des microleviers (μ leviers) recouverts de nanofils de TiO₂ (NFs TiO₂) rutile (NFs TiO₂/ μ leviers) pour augmenter leur surface de capture, il a été proposé de greffer des nanoparticules de MOF UiO-66 (NPs MOF UiO-66) à leur surface afin d'améliorer encore les limites de sensibilité du capteur. À titre de rappel (partie 6.2.2, chapitre I), les matériaux à charpente organométallique (ou MOFs) sont des matériaux solides constitués de centres métalliques (CMs) et de ligands organiques formant un réseau bi/tridimensionnel microporeux. Au sein de cette classe de matériau, les MOFs à base de zirconium (Zr) ont été mis en avant dans la littérature scientifique pour leurs propriétés d'adsorption des composés organophosphorés (COPs).^{347–350} Parmi les MOFs à base de Zr, le MOF UiO-66 en est le représentant principal de par sa composition simple, sa résistance chimique et thermique, ainsi que son coût de fabrication relativement modéré.^{262,274} De plus, ce matériau présente une composition flexible qui permet de contrôler la taille des pores ou d'intégrer de manière homogène des éléments chimiques avec des propriétés modulables et souhaitables.^{262,284,351–353} Il a également été relevé dans la littérature que des surfaces d'oxydes métalliques comme le TiO₂ peuvent servir de sites de nucléation à des NPs MOF UiO-66.^{354,355} C'est pour toutes ces raisons que nous avons étudié l'élaboration d'un second niveau de hiérarchisation avec le MOF UiO-66 comme matériau.

Ce troisième chapitre présente en plusieurs étapes l'élaboration et les tentatives d'optimisation d'hétérostructures composées de NFs TiO₂ et de MOF UiO-66 (NFs TiO₂@MOF UiO-66). Dans un premier temps, le protocole de synthèse utilisé comme référence dans ces travaux est rapporté ainsi que les résultats de caractérisations classiquement réalisées sur le **MOFs UiO-66 pulvérulents**, ceci afin d'attester de la bonne obtention de ce matériau. Par la suite, la synthèse du MOF UiO-66 a été appliquée sur des substrats modèles de Si pré-nanostructurés avec des NFs TiO₂ (NFs TiO₂/SMS) afin d'élaborer **des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 sur les substrats modèles de Si (NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS)**. Les résultats issus de la caractérisation de cette nouvelle hétérostructure sont présentés. Puis, les résultats d'une étude paramétrique qui a été menée afin de contrôler la croissance des NPs MOF UiO-66 sur les NFs TiO₂ sont rapportés dans la suite de ce chapitre. Dans la dernière partie, **les conditions optimales de synthèse du MOF UiO-66 sur substrat modèle de Si sont transférées sur μ levier**. Les caractérisations structurales et morphologiques des μ leviers recouverts NFs TiO₂@MOF UiO-66 (NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ leviers) y sont finalement décrites et discutées.

2 Élaboration générale du MOF UiO-66

2.1 Généralités sur la synthèse du MOF UiO-66

Historiquement, la première synthèse de MOF à base de Zr a été rapportée en 2008 par Cavka et *al.*²⁷² Elle a été réalisée à partir d'un mélange de chlorure de zirconium (ZrCl₄) et d'acide téréphtalique (H₂BDC) dans du N,N'-diméthylformamide (DMF). Suite à cette découverte, la communauté scientifique s'est appliquée à comprendre les mécanismes de constitution du UiO-66. Des travaux exploratoires ont été nécessaires afin d'obtenir le matériau avec les meilleures propriétés et de comprendre les mécanismes de synthèse.³⁵⁶ Des travaux fondateurs montrent l'effet de l'ajout de divers additifs sur les caractéristiques intrinsèques du MOF UiO-66. Ces additifs et leurs effets sont les suivants :

- Les agents déprotonant permettent l'activation des ligands et l'initiation de la nucléation. Leur fonction est d'éliminer les groupes hydrogène des ligands téréphtaliques (BDC) pour favoriser leur nucléation avec les centres métalliques à base de zirconium (CMs-Zr). Un agent déprotonant couramment utilisé est la base de triéthylamine (TEA).^{262,352,357}
- Les modulateurs de coordination sont des molécules rentrant en compétition avec les ligands BDC en se liant de manière réversible aux CMs-Zr. Ils ralentissent le processus de cristallisation et permettent de contrôler la croissance. Il s'agit en général d'acide monocarboxylique (R-COOH) comme l'acide formique (FA) ou l'acide benzoïque (BA) par exemple.^{262,358-361}
- L'eau pure accélère la formation des CMs-Zr ce qui réduit grandement l'énergie d'activation de la réaction. La nucléation d'un cristal de MOF UiO-66 est quasi instantanée (≈ quelques minutes).^{276,283,358}
- Les modulateurs de protonation sont en général des acides inorganiques forts comme le HCl. Ce dernier étant toujours accompagné d'eau, une accélération de la nucléation du MOF est généralement observée. Néanmoins, en comparaison avec l'usage d'eau pure, cet additif acide permet de réguler la vitesse de précipitation en inhibant la déprotonation du H₂BDC en BDC et en ralentissant l'hydrolyse du sel de Zr.^{276,283,360}
- D'autres précurseurs que le ZrCl₄ ont été étudiés pour la formation de MOF UiO-66 par Ragon et *al.*²⁷⁶, comme le ZrCl₂·8H₂O, Zr(acac)₄, Zr(SO₄)₂·xH₂O, (CH₃CO₂)_xZr(OH)_y (x + y = 4), Zr(OH)₂CO₃ZrO₂ et Zr(OⁱPr)₄PrOH. Néanmoins, la formation de MOF UiO-66 solide et pure a seulement été observée avec du ZrCl₂·8H₂O lors de leurs travaux. Ce dernier contenant un rapport de 8H₂O/1Zr, il a été conclu qu'une réaction similaire à celle des synthèses contenant du ZrCl₄ et de l'eau s'est produite.

L'utilisation de ces additifs permet de contrôler la vitesse des croissances cristallines en ralentissant ou accélérant la vitesse de précipitation. La concentration de ces additifs doit être contrôlée pour permettre d'obtenir une bonne cristallisation.

Dans la suite de l'histoire du développement de la chimie du MOF UiO-66, le contrôle de chaque paramètre a permis l'obtention de structures quasiment parfaites et très stables thermiquement. Par contre, leurs propriétés catalytiques s'en sont vues réduites, les rendant moins intéressants pour ce type d'applications. Cependant, une amélioration nécessaire a propulsé le MOF comme un catalyseur potentiellement intéressant : l'ingénierie des défauts.^{262,361,362} Ces défauts surviennent lorsqu'un ligand BDC³⁶³ ou un CM-Zr et les ligands qui l'entourent sont absents de la charpente.³⁶⁴ Dans ces deux cas, cela ouvre la charpente du MOF et les sites de coordination sont généralement comblés, soit par une molécule modulatrice déprotonée, soit par un anion formiate du DMF décomposé ou encore par une paire -OH/-OH₂.^{361,365} La création de défauts dans la maille du MOF a permis l'amélioration de certaines propriétés d'adsorption/absorption³⁶⁶ et de catalyse^{360,367} ainsi que l'augmentation de la surface spécifique de ce matériau. Cette science de l'ingénierie du défaut dans le MOF UiO-66 est encore à l'état de développement et de nombreux articles scientifiques sont publiés régulièrement pour utiliser ce matériau sous différentes formes et pour diverses applications.

Au cours de cette thèse et pour les premiers pas dans l'étude de ce matériau au sein du laboratoire, le protocole de synthèse décrit en détail dans la partie suivante a été utilisé.

2.2 Protocole de synthèse du MOF UiO-66

Le protocole de synthèse permettant l'élaboration du MOF UiO-66 utilisé lors de cette thèse est inspiré de travaux réalisés par Crake et *al.*²⁸⁸ À partir de ces travaux et de son protocole de synthèse, nous avons réalisé qu'il était possible d'élaborer des matériaux composites MOF UiO-66-NH₂/nanofeuillets de TiO₂. Le protocole de synthèse correspondant est lui-même inspiré des travaux de Katz et *al.*²⁸³.

Le protocole de synthèse repose sur une synthèse solvothermale réalisée dans les mêmes systèmes d'autoclave que ceux présentés dans la partie 2.1.3 du chapitre II. Dans un premier temps, une solution est préparée en deux étapes.

- (1) La première étape consiste à mettre dans un récipient 0,3125 g de ZrCl₄ (pureté : 99,5 %, Sigma-Aldrich), 2,5 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 37 % en masse, Sigma-Aldrich), et 12,5 mL de N,N-Diméthylformamide (abrégé : DMF, pureté : 99,5 %, Fischer Scientific). Ce mélange est mis en sonication pendant 20 min avec un bain à ultrasons. Par la suite, 0,335 g de H₂BDC (pureté : 98 %, Sigma-Aldrich) et 25 mL de DMF sont ajoutés dans le même récipient. L'ensemble de la préparation est à nouveau mis en sonication pendant 20 min. Une fois la solution prête, celle-ci est placée dans la chemise en Teflon. L'échantillon pré-nanostructuré avec des NFs TiO₂ (substrat modèle de Si ou μ levier) est placé sur le support à vis de la chemise en Teflon. La chemise en Teflon est fermée et mise dans l'armature métallique de l'autoclave.

- (2) L'autoclave est placé dans une étuve à 150 °C pendant 24 h. Après les 24 h de synthèse, l'autoclave est sorti de l'étuve. Ce dernier est laissé à refroidir pendant 3 h à température ambiante, puis est placé sous un filet d'eau froide pendant 10 min.
- (3) Enfin, l'échantillon nanostructuré ainsi que la poudre résiduelle en suspension dans la solution sont récupérés et lavés. Dans les deux cas, l'échantillon est lavé avec de l'eau distillée, de l'acétone et de l'éthanol. Pour finir, l'échantillon est séché en utilisant une étuve sous vide primaire à 120 °C pendant 15 h. Le substrat modèle de Si ou le µlevier est rincé abondamment avec les différents liquides de lavage alors que la poudre récupérée est lavée avec un système de filtration sous vide.

2.3 Étude préliminaire sur le MOF UiO-66 pulvérulent

Dans un premier temps, une série d'analyses a été réalisée sur le MOF UiO-66 pulvérulent récupéré au fond de l'autoclave, lavé et séché afin de définir au mieux la structure cristalline, la composition chimique, la morphologie et la porosité de ce matériau. Des analyses par diffraction des rayons X (annexe C.3), de spectroscopie Infra-Rouge par réflectance totale atténuée (FT-IR ATR, annexe C.6), de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS, annexe C.9), d'imagerie par microscope électronique à balayage (MEB, annexe C.2), thermogravimétriques (ATG, annexe C.7), et selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET, annexe C.8) ont été réalisées à ces fins et les résultats sont décrits ci-après.

2.3.1 Analyse de la morphologie et de la structure cristalline du MOF UiO-66 pulvérulent

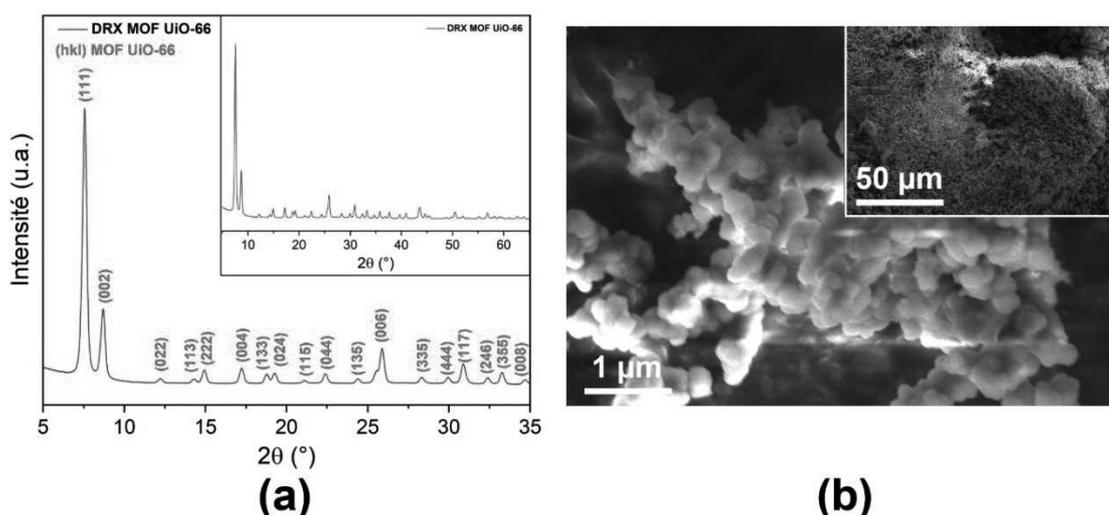


Figure 62 : (a) Diffractogrammes des rayons X et (b) images MEB des NPs de MOF UiO-66 pulvérulentes.

Le diffractogramme des rayons X (DRX) sur la figure 62-a présente les différentes raies de diffraction caractéristiques du MOF UiO-66, confirmant la formation de la structure cubique-face centrée de ce MOF.^{272,368-370} Le MOF UiO-66 pulvérulent obtenu lors de cette synthèse présente deux raies de diffraction intenses à $2\theta = 7,6^\circ$ et $8,7^\circ$ correspondant respectivement au plan (111) et (002) du cristal. D'autres raies de diffraction mineures ont également été répertoriées et correspondent aux différents plans du MOF UiO-66. La taille moyenne des cristallites, calculée à partir de l'équation de Scherrer, est de 47 ± 2 nm.

Les analyses par imagerie MEB ont permis de visualiser la morphologie des cristaux de MOF UiO-66 formés dans la solution. En effet, comme il est possible de voir sur la figure 62-b, les cristaux de MOF UiO-66 prennent une forme de NPs sphériques imparfaites et agglomérées entre elles. Ces NPs ont un diamètre moyen de 203 ± 65 nm.

2.3.2 Analyse de la surface spécifique et de la porosité du MOF UiO-66 pulvérulent

La principale raison qui a motivé ce projet vers l'utilisation de MOFs repose sur leur structure poreuse permettant de capter une grande quantité de molécules cibles (les COPs dans le cadre de cette étude). Par conséquent, la surface spécifique et la porosité des matériaux synthétisés lors de ces travaux ont été évaluées à l'aide d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote (décrits en détail dans l'annexe C.8).

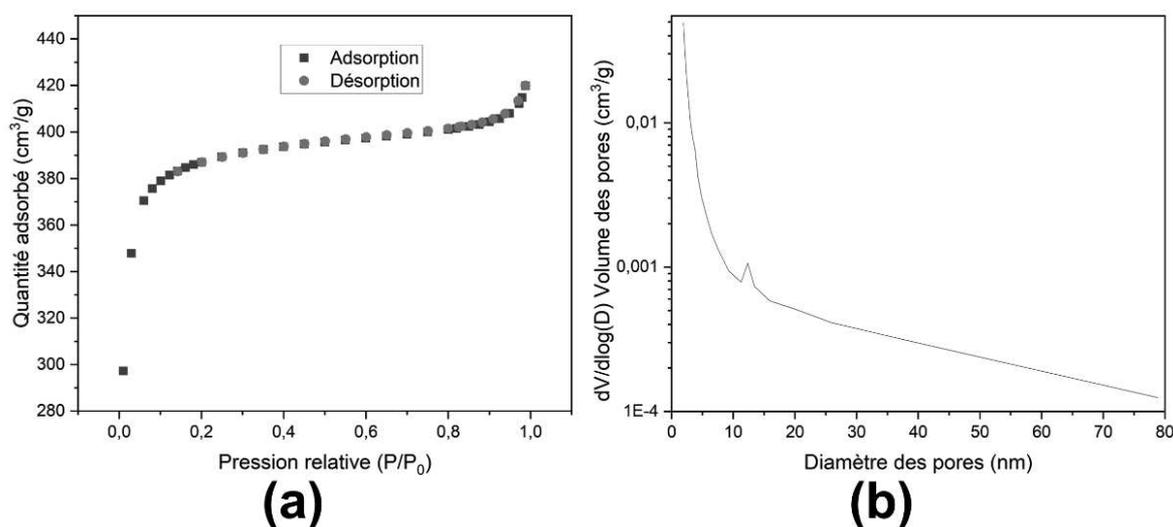


Figure 63 : (a) Isotherme d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K et (b) distribution poreuse du MOF UiO-66 pulvérulent.

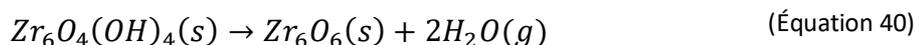
L'isotherme d'adsorption/désorption et la distribution poreuse obtenue sont présentées sur la figure 63. Comme attendu, l'isotherme présente un comportement de type I, témoignant de la microporosité du MOF UiO-66. Une surface spécifique de 1104 ± 29 m²·g⁻¹ a été mesurée

lors de cette analyse. Malheureusement, l'analyseur utilisé lors de ces travaux ne permet pas de déterminer des tailles de pores inférieurs à 1,7 nm. La taille des micropores du MOF UiO-66 étant censée être inférieure 1 nm,^{157,262,362,371} il n'a donc pas été possible de déterminer avec exactitude la distribution poreuse du MOF UiO-66. Néanmoins, l'allure de la courbe présentée sur la figure 63-b montre bien une présence prédominante de pores avec une taille inférieure à 2 nm.

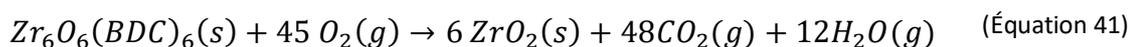
La distribution poreuse montre également la présence d'une contribution de faible intensité vers 13 nm, certainement due aux espaces intergranulaires entre les agrégats de NPs de MOF UiO-66.

2.3.3 Analyse thermogravimétrique du MOF UiO-66 pulvérulent

Afin de poursuivre cette analyse générale du MOF UiO-66, des ATGs ont été réalisées pour permettre d'appréhender la stabilité thermique du MOF UiO-66. Ces analyses ont permis d'observer trois paliers distincts de perte de masse (figure 64). Ce résultat est cohérent avec ceux décrits dans la littérature.^{157,272,283,351,363} Le premier palier de perte de masse autour des 75 °C est attribué aux résidus de solvant et à l'eau physisorbée dans les pores. Le second palier de perte de masse aux alentours 300 °C correspond à la déshydroxylation des CMs-Zr du MOF UiO-66. La réaction chimique qui en découle est donnée par l'équation 40 ci-dessous :



Pour finir, le dernier palier de perte de masse correspond quant à lui à la décomposition totale des ligands BDC et à la transformation du MOF UiO-66 en dioxyde de zirconium (ZrO₂). Cette réaction se déroule pour des températures voisines des 500 °C. La réaction chimique qui s'applique lors de cette réaction est décrite par l'équation 41 ci-dessous :



Dans le cas d'une structure parfaite, c'est-à-dire avec une stœchiométrie totalement respectée, le poids moléculaire de Zr₆O₆(BDC)₆ est censé être 2,2 fois supérieur à la masse des 6 ZrO₂ pour le même produit solide d'origine. Néanmoins, il est généralement constaté dans la littérature la présence de défauts dans la maille du MOF UiO-66, ces derniers pouvant provenir des CMs-Zr ou des ligands BDC manquant dans le réseau cristallin.

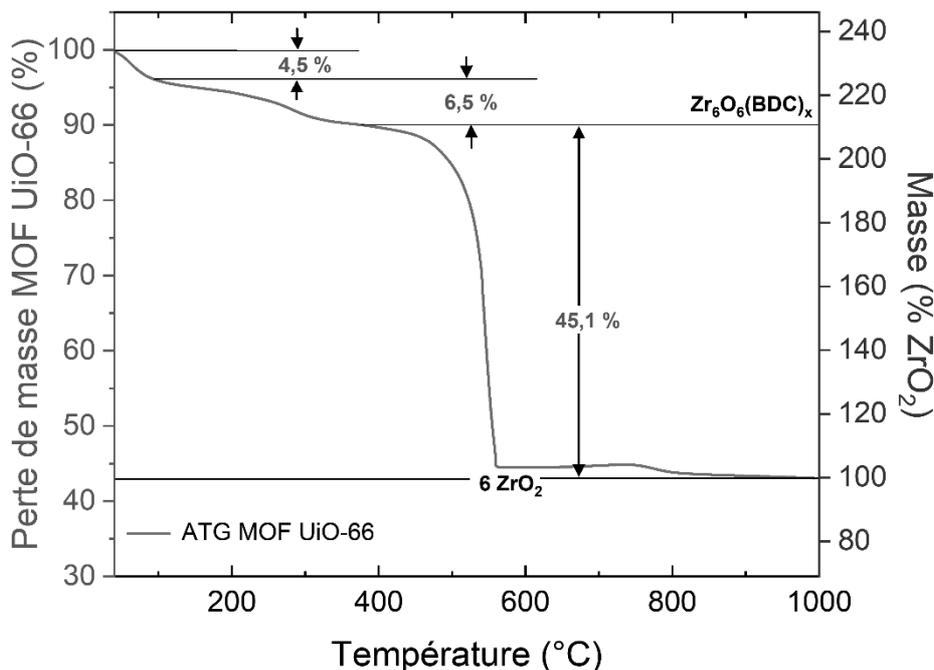


Figure 64 : Courbe ATG du MOF UiO-66 pulvérulent. Ordonnée verte : perte de masse réelle de l'échantillon de MOF UiO-66. Ordonnée bleue : normalisation de la masse de ZrO₂ du MOF UiO-66.

Il est possible de quantifier ces défauts avec une ATG, s'il s'agit de lacunes en ligands BDC. En effet, comme il est possible de voir sur la figure 64, en normalisant la masse de ZrO₂ à 100 % (axe des ordonnées en bleu), la masse de Zr₆O₆(BDC)₆ déshydroxylé et sans solvant (représenté par le plateau aux alentours des 400 °C) devrait être dans le cas idéal au niveau des 220 %. Dans le cas présenté ici, un manque de ligands BDC est bien constaté avec un plateau à 213 % (mis en évidence par la ligne horizontale représentant le plateau). Le tableau 20, ci-dessous, compare la perte de masse observée à celle obtenue théoriquement dans une structure contenant 4, 5 ou 6 ligands BDC par unité de formule chimique. Il convient de noter que 4, 5 et 6 ligands BDC par unité de formule chimique correspondent respectivement à 8, 10 et 12 ligands BDC coordonnés à un CM-Zr. En se référant à ces résultats, le MOF UiO-66 formé dans nos conditions de synthèse possède en moyenne seulement entre 8 et 10 ligands BDC liés à chaque CM-Zr (contre 12 dans une structure avec une stœchiométrie complète).

Perte de % de masse expérimentale	% de perte de masse avec 4 ligands BDC	% de perte de masse avec 5 ligands BDC	% de perte de masse avec 6 ligands BDC
45,1	43,1	49,5	54,6

Tableau 20 : Tableau comparatif entre la perte de masse en ligands BDC obtenue par ATG et la perte masse en ligands BDC théorique dans des structures contenant uniquement 4, 5 ou 6 ligands BDC par unité de CM-Zr.

Bien que la structure formée ici ne possède pas une stœchiométrie complète, cela ne représente pas un réel problème dans le cadre de l'application étudiée lors de ces travaux. Bien au contraire, cela peut améliorer l'adsorption du DMMP et donc potentiellement la sensibilité des capteurs de type levier utilisant le MOF UiO-66. En effet, l'absence d'un certain nombre de ligands peut permettre d'augmenter potentiellement la taille des pores permettant une meilleure diffusion dans le réseau poreux. De plus, cela peut augmenter la quantité de groupements hydroxyles sur les CMs-Zr pour stabiliser l'absence de ces ligands. Pour rappel, ces groupements présentent des interactions souhaitables avec le groupement P=O des COPs.

2.3.4 Analyse des groupements chimiques de surface du MOF UiO-66 pulvérulent

Pour finir cette analyse globale du MOF UiO-66, des analyses de spectroscopie FT-IR ATR et XPS ont permis de mettre en évidence la présence des différents groupements fonctionnels du MOF UiO-66, illustrés sur la figure 65.

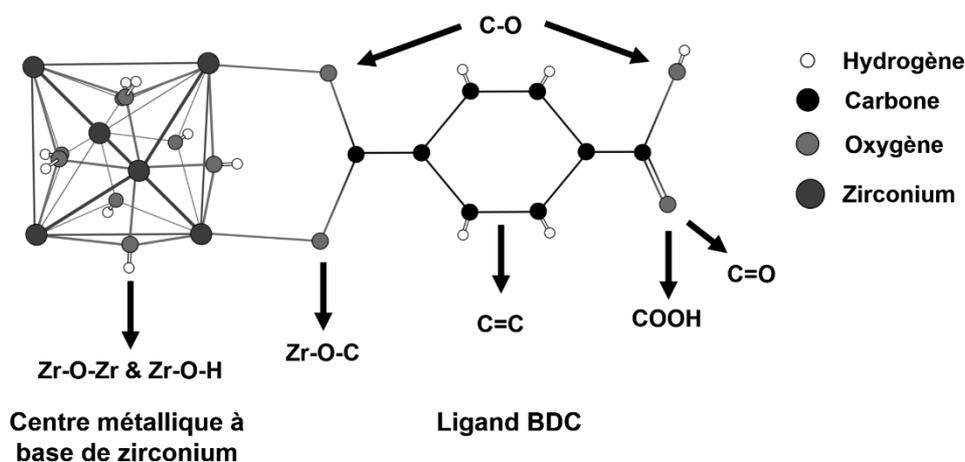


Figure 65 : Schéma illustratif présentant les différents groupements chimiques du MOF UiO-66

Le spectre des analyses IR est illustré sur la figure 66 ci-dessous. Les deux bandes d'énergie les plus intenses à 1392 cm^{-1} et 1588 cm^{-1} correspondent respectivement aux étirements symétriques et asymétriques des liaisons O-C-O dans des groupes carboxylates du ligand BDC. La bande d'énergie à 1507 cm^{-1} correspond au groupement C=C du cycle aromatique des ligands BDC. Les bandes d'énergie à faible fréquence sont dues au mode de vibration des bandes OH et CH, mélangés aux différents modes des liaisons Zr-O et sont caractéristiques du MOF UiO-66 ($774, 727, 702, 672, 552, 475\text{ cm}^{-1}$). Du côté des bandes d'énergie à plus haute fréquence, le spectre est dominé par une bande intense et large

centrée à 3380 cm⁻¹ correspondant aux groupements hydroxyles et à l'eau physisorbée condensée à l'intérieur des cavités du MOF UiO-66. Une bande d'énergie vibrationnelle mineure, bien plus nette à 3676 cm⁻¹, a été attribuée aux groupements hydroxyles isolés (présents généralement à la surface externe des microcristaux).^{272,363,370,372}

Il est possible que dans une partie de la bande large entre 3100 à 2850 cm⁻¹, se superposent des bandes d'énergie issues de l'eau physisorbée avec des bandes d'énergie des groupements aromatiques et aliphatiques (ν(C-H)) de l'anneau benzénique des ligands BDC et des résidus de DMF. La bande mineure en 1667 cm⁻¹ correspond au DMF (ν(C=O)).^{363,372}

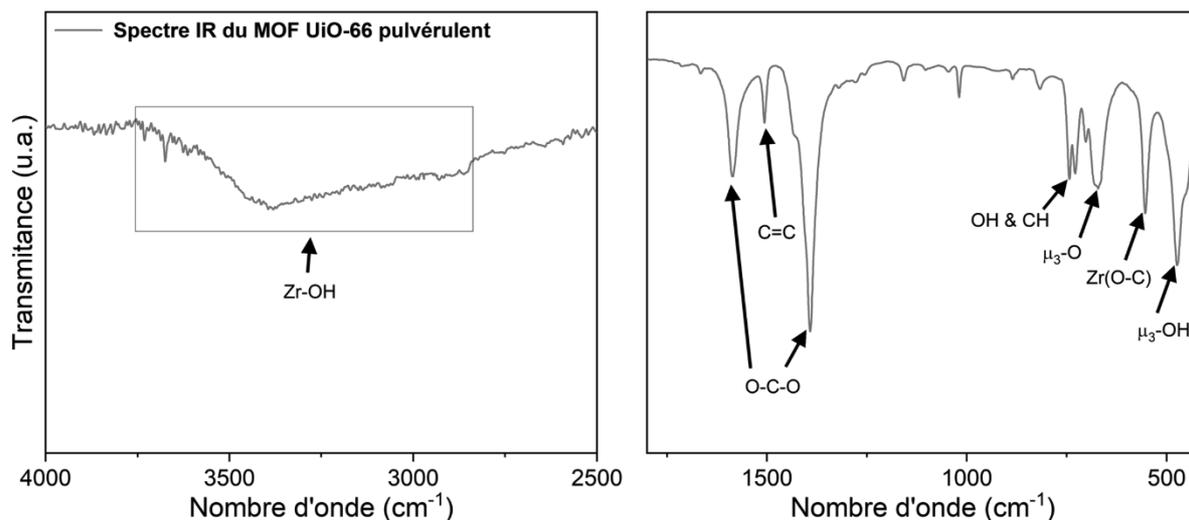


Figure 66 : Spectre FT-IR ATR du MOF UiO-66 pulvérulent.

Des analyses XPS ont également été réalisées afin d'analyser la composition chimique de surface du MOF UiO-66.³⁷³⁻³⁷⁵ Avant analyse, les échantillons sont mis à l'étuve sous vide à 120 °C pendant 12 h afin de désorber un maximum d'eau physisorbée. Les spectres sur la figure 67 ont été corrigés de l'effet de charge en utilisant la calibration du pic du carbone C 1s (fixé à 284,9 eV).

Sur la figure 67-a&b, les pics situés à 182, 184,5, 336, 350 et 436 eV sont assignés aux orbitales 3d_{5/2}, 3d_{3/2}, 3p_{3/2} et 3p_{1/2} et 3s du zirconium. Sur la figure 67-c, le pic d'énergie situé à 531 ± 0,1 eV correspond à l'orbitale O 1s et peut-être déconvolué en 4 bandes d'énergie. La première contribution se situe à 532,7 ± 0,1 eV et est attribuée aux groupements fonctionnels O-C=O des H₂BDC. La présence de ces derniers indique simplement que certains acides téréphtaliques en surface ne se sont pas encore liés à deux CMs-Zr. La seconde contribution se situe à 532,1 ± 0,1 eV et est attribuée à l'eau physisorbée dans les pores du MOF UiO-66. La troisième se situe à 531,1 ± 0,1 eV et est la plus importante. Elle peut correspondre à deux types de liaison avec l'oxygène, les liaisons Zr-O-C entre le ligand BDC et le CM-Zr et les liaisons Zr-O-H des CMs-Zr. La dernière contribution se situe à 529,7 ± 0,1 eV et correspond aux liaisons Zr-O-Zr des CMs-Zr. La figure 67-d montre le pic du carbone C 1s dont la contribution principale correspondant aux liaisons C=C (à 284,9 eV pour la calibration). Cette bande d'énergie peut-être attribuée au carbone du benzène des ligands BDC. La bande d'énergie se

situant à $287,9 \pm 0,1$ eV correspond aux liaisons C=O pouvant se trouver sur les acides téréphtaliques en surface. La dernière contribution se situe à 285,4 eV et correspond aux liaisons C-O.

Cette analyse a permis de compléter l'analyse IR présentée sur la figure 66 en mettant en évidence la présence des différentes liaisons superficielles du MOF UiO-66 ainsi que le pourcentage relatif des éléments en surface. Néanmoins, il n'a pas été possible de mettre correctement en évidence la quantité de groupements hydroxyles ou de défauts à la surface du MOF à cause de la double correspondance Zr-O-H et Zr-O-C de la contribution principale du spectre de l'orbitale O 1s.

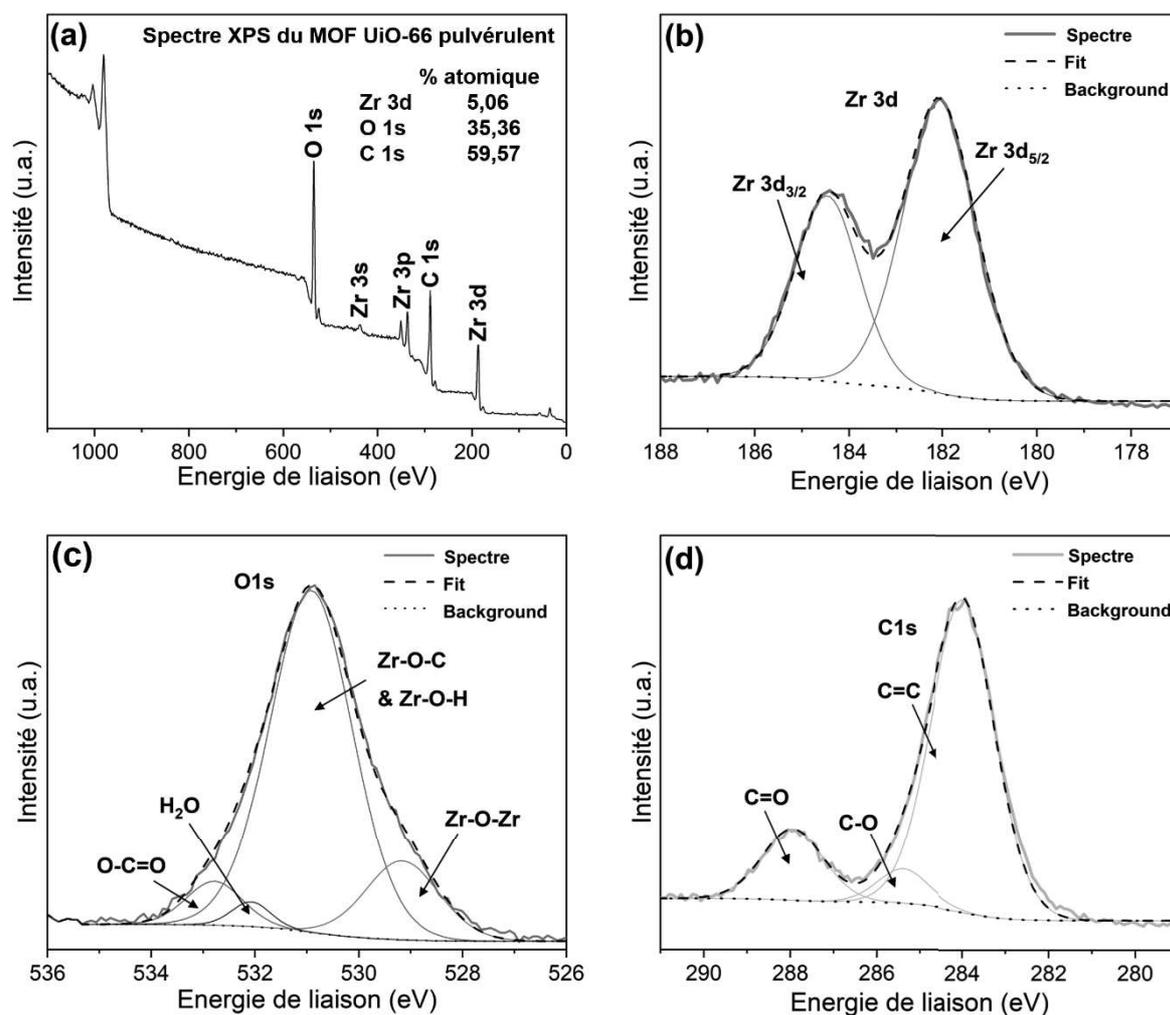


Figure 67 : (a) Spectre XPS général du MOF UiO-66. (b) Zoom du spectre XPS sur l'orbitale Zr 3d. (c) Zoom du spectre XPS sur l'orbitale O 1s. (d) Zoom du spectre XPS sur l'orbitale C 1s.

2.4 Étude paramétrique pour la synthèse du MOF UiO-66 pulvérulent

Lors des études paramétriques sur les hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS (qui sont présentées en détail plus en aval dans ce chapitre III, dans la partie 3), il a été constaté que certaines techniques de caractérisation comme l'ATG et la BET ne sont pas applicables directement sur ces hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS, à cause d'un manque de matière (MOF) important. Pour compenser cette problématique et parce que ces méthodes de caractérisation apportent des informations essentielles pour l'optimisation de la synthèse du MOF UiO-66, ces analyses ont été réalisées sur le MOF UiO-66 pulvérulent qui est produit en excès dans la solution lors de la synthèse solvothermale.

2.4.1 Influence de la température de synthèse sur le MOF UiO-66 pulvérulent

Le premier paramètre qui a été étudié est l'influence de la température de synthèse sur la croissance des NPs de MOF UiO-66 pulvérulentes. Des études portant sur l'influence de ce paramètre ont déjà été rapportées dans la littérature sur le MOF UiO-66. En abaissant la température de synthèse, il est normalement possible d'augmenter la quantité de défauts du MOF UiO-66^{351,353,371} tout en conservant la structure cristalline de ce dernier²⁷⁶. Pour rappel, ces défauts sont dus généralement à un déficit de ligands organiques³⁶³ ou de CMS³⁶⁴ dans la charpente du MOF. L'augmentation de ces défauts peut-être intéressante dans le cadre de la détection des COPs, car ceux-ci permettent une augmentation de la surface et de la quantité des groupements hydroxyle théoriquement favorables à l'adsorption des COPs.^{45,46,285,360} Différentes températures de synthèse comprises entre **100 °C et 150 °C** ont ainsi été appliquées lors de ces synthèses de NPs de MOF UiO-66 pulvérulentes.

La figure 68 présente les résultats issus de l'analyse ATG des différents MOFs UiO-66 pulvérulents issus de cette étude paramétrique. Pour rappel, la dégradation du MOF UiO-66 lors de l'ATG est décrite en détail dans la partie 2.3.3 de ce chapitre III. Les courbes ATG montrent systématiquement les trois différents paliers de dégradation caractéristiques du MOF UiO-66. De plus, une faible variation de la masse en fin d'analyse est observée ($\approx 1\%$) pour tous les échantillons. Pour rappel, la masse restante en fin d'analyse est du ZrO₂ résiduel. Cela signifie que tous les échantillons possèdent une proportion équivalente en CMS-Zr. Cependant, une variation notable des pourcentages de perte de masse de chaque palier de dégradation entre les différents échantillons est observable. En effet, en diminuant la température de synthèse, une baisse de la quantité de ligands BDC est constatée avec une diminution du % de masse du dernier palier avant la dégradation totale du MOF UiO-66 en ZrO₂ (figure 68-b). En se référant à l'analyse générale réalisée précédemment dans la partie 2.3.3, le MOF UiO-66 obtenu avec une température de synthèse de 100 °C est constitué uniquement de 3 à 4 ligands organiques BDC par unité de formule chimique. Le MOF UiO-66 obtenu avec une température de synthèse de 120 °C est constitué seulement de 4 ligands organiques BDC par unité de formule chimique. Alors que le MOF UiO-66 obtenu avec une température de synthèse de 150 °C était constitué de 4 à 5 ligands organiques BDC par unité

de formule chimique. Cette baisse du nombre de ligands témoigne de l'augmentation de la quantité de défauts dans la maille du MOF UiO-66 en diminuant la température de synthèse.

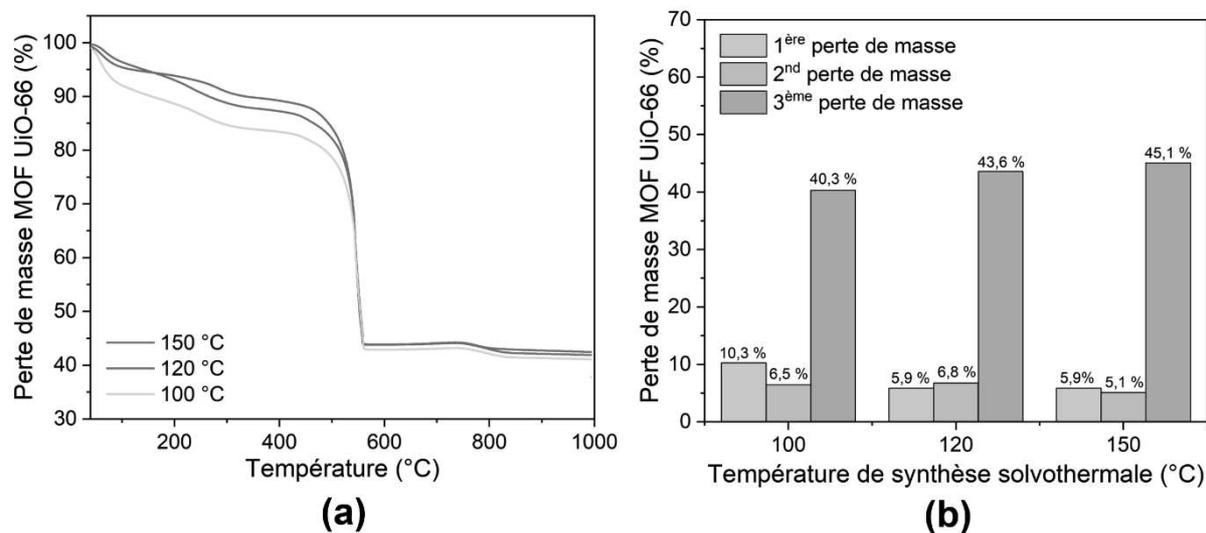


Figure 68 : (a) Courbes ATG et (b) histogrammes présentant les différents % de pertes de masse pour chaque palier de dégradation des MOFs UiO-66 pulvérulents obtenus avec différentes températures de synthèse.

Le tableau 21 résume les principaux points apportés par les analyses BET réalisées sur les différents échantillons. Lors des analyses BET, tous les échantillons issus de cette étude paramétrique présente des isothermes adsorption/désorption typique des matériaux microporeux comme le MOF UiO-66 (figure 69-a). La surface développée ainsi que le volume des mésopores et des micropores des NPs de MOF UiO-66 augmentent lorsque la température de synthèse de ces derniers diminue.

Température de synthèse du MOF UiO-66 (°C)	Surface spécifique (m ² ·g ⁻¹)	Taille moyenne des pores (nm)	Volume des mésopores (cm ³ ·g ⁻¹)	Volume des micropores (cm ³ ·g ⁻¹)
150	1104 ± 29	4 ± 1	0,07 ± 0,01	0,47 ± 0,01
120	1244 ± 32	4 ± 1	0,08 ± 0,01	0,52 ± 0,01
100	1316 ± 35	4 ± 1	0,12 ± 0,02	0,54 ± 0,01

Tableau 21 : Récapitulatifs de la surface spécifique, de la taille moyenne des pores, du volume des mésopores et du volume des micropores des MOFs UiO-66 pulvérulents obtenus avec différentes températures de synthèse. Pour obtenir l'erreur de mesure des analyses BET, l'échantillon de référence (150 °C) a été analysé 3 fois et les écarts types des différents points mesurés ont été calculés. Par la suite, la détermination de l'erreur des autres échantillons utilise une relation de proportionnalité par rapport à l'échantillon de référence.

Ces résultats peuvent être corrélés avec l'analyse ATG et témoignent bien de l'apparition de défauts dans la structure du MOF UiO-66. En effet, ces défauts permettent d'ouvrir globalement la structure et donc d'augmenter la surface spécifique. Certains de ces défauts dans la structure du MOF UiO-66 peuvent devenir assez importants/larges pour voir apparaître une légère mésoporosité dans le MOF UiO-66 et globalement augmentent la microporosité de celui-ci. Le modèle linéaire présenté sur la figure 69-b montre bien qu'une relation quasi-linéaire existe entre l'augmentation de défauts dans la maille du MOF UiO-66 et l'augmentation de la surface spécifique dans le cas présent.

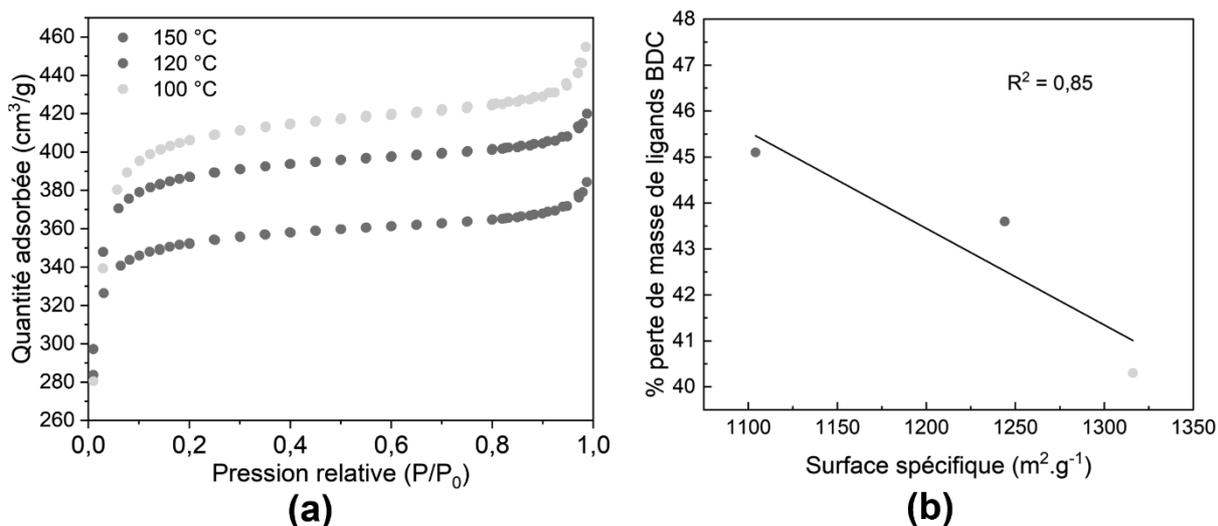


Figure 69 : (a) Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K des MOF UiO-66 pulvérulents en fonction de la température de synthèse. (b) Modèle linéaire obtenu entre la surface spécifique mesurée par BET par rapport au différent % de perte de masse de ligands BDC.

2.4.2 Influence de la durée de synthèse sur le MOF UiO-66 pulvérulent

À notre connaissance, très peu d'études scientifiques portent sur l'influence de la durée de synthèse du MOF UiO-66 pulvérulent, car l'intérêt doit probablement être minime pour la plupart des applications. Cependant, dans le cas présent, ce paramètre a été étudié afin de potentiellement contrôler la taille et la répartition des NPs MOF UiO-66 à la surface des NFs TiO₂ lors de l'application de ces synthèses sur les échantillons pré-nanostructurés. Sur la base des travaux de Katz et *al.*²⁸³ (initiateur du protocole de synthèse du MOF UiO-66 utilisé lors de cette thèse) qui rapporte la formation de précipité blanc de MOF UiO-66 après seulement 2 h de synthèse en présence de HCl, des durées de synthèse comprises entre **3 h et 24 h** ont été appliquées dans notre étude.

Lors de l'étude des courbes ATG (figure 70) sur l'influence de la durée de synthèse du MOF UiO-66, il est nécessaire d'aborder cette analyse en plusieurs étapes et de corrélérer directement certains résultats avec ceux de l'analyse BET (tableau 22). Tout d'abord, malgré

certaines divergences légères entre les différentes courbes ATG, les différents échantillons de MOF UiO-66 présentent une allure générale de décomposition semblable aux études répertoriées dans la littérature, c'est-à-dire en 3 étapes distinctes. Néanmoins, les courbes issues de nos analyses ATG ne conduisent pas toutes à la même perte de masse finale avec une variation d'environ 5 % entre certains échantillons. Pour rappel, la masse restante en fin d'analyse est considérée comme étant uniquement du ZrO₂. Les NPs de MOF UiO-66 obtenues avec des durées de synthèse courtes (3 h et 6 h) présentent une masse en ZrO₂ plus faible que les NPs de MOF UiO-66 obtenues avec des durées de synthèse plus longues (18 h et 24 h). Cela signifie potentiellement que les structures des MOF UiO-66 obtenues avec des durées de synthèse courtes présentent moins de CMS-Zr au sein de leur charpente. De plus, des variations de certains paliers de pertes de masse d'un échantillon à l'autre sont à souligner. En effet, les MOFs UiO-66 obtenus avec des durées de synthèses courtes (3 h et 6 h) présentent des pertes de masse pour le 3^{ème} palier plus importante que les échantillons obtenus avec des temps longs (18 h et 24 h). Ce 3^{ème} palier de perte de masse a été attribué à la dégradation des ligands BDC dans la charpente du MOF UiO-66. Par conséquent, la quantité de ligands BDC par rapport aux CMS-Zr est plus importante lors des synthèses avec des durées courtes. Un dernier point à souligner est la présence de résidus de solvant ou d'eau physisorbée dans les pores, plus importants pour les NPs de MOF UiO-66 obtenues après 6 h de synthèse (1^{er} palier de perte de masse). Cela peut signifier, au premier abord, un mauvais lavage de l'échantillon en fin de synthèse. Cependant, l'ensemble des points présentés par la suite va mener à une autre conclusion.

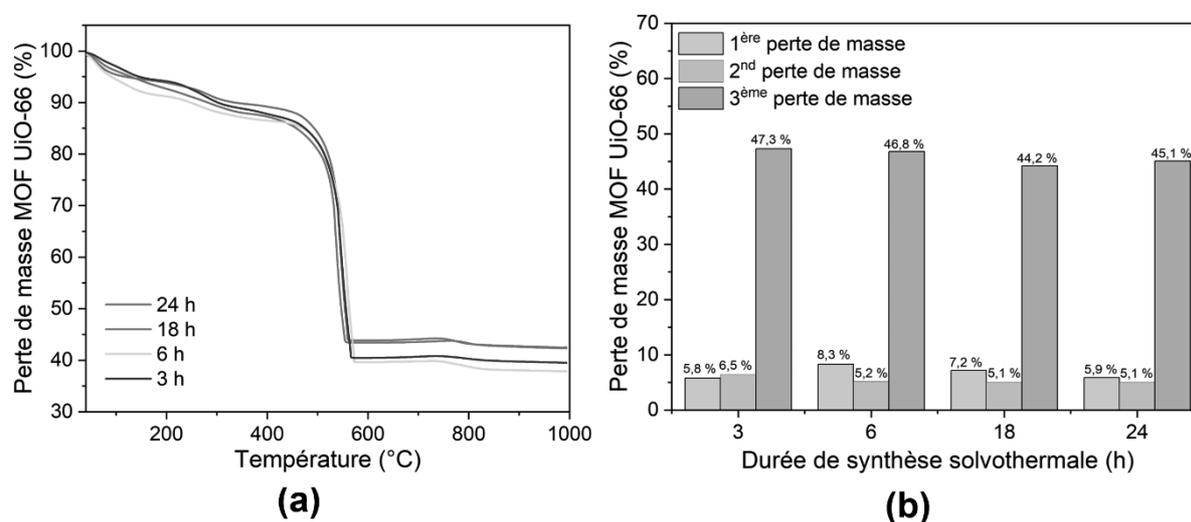


Figure 70 : (a) Courbes ATG et (b) histogrammes présentant les différents % de pertes de masse pour chaque palier de dégradation des MOFs UiO-66 pulvérulents obtenus avec différentes durées de synthèse.

L'allure générale des isothermes d'adsorption/désorption présentées sur la figure 71 est typique des matériaux microporeux. Cependant, la quantité d'impuretés et de ligands plus

importante présente dans la charpente des MOFs UiO-66 obtenus avec 3 h et 6 h de synthèse diminuent leur surface spécifique et leur volume microporeux en comparaison aux MOF UiO-66 obtenus avec des temps de synthèse plus longs (tableau 22).

Durée de synthèse du MOF UiO-66 (h)	Surface spécifique (m ² ·g ⁻¹)	Taille moyenne des pores (nm)	Volume des mésopores (cm ³ ·g ⁻¹)	Volume des micropores (cm ³ ·g ⁻¹)
24	1104 ± 29	4 ± 1	0,07 ± 0,01	0,47 ± 0,01
18	1171 ± 31	4 ± 1	0,09 ± 0,02	0,49 ± 0,01
6	842 ± 22	5 ± 1	0,07 ± 0,01	0,37 ± 0,01
3	1014 ± 26	5 ± 1	0,07 ± 0,02	0,44 ± 0,01

Tableau 22 : Récapitulatifs de la surface spécifique, de la taille moyenne des pores, du volume des mésopores et du volume des micropores des MOFs UiO-66 pulvérulents obtenus avec différentes durées de synthèse. Pour obtenir l'erreur de mesure des analyses BET, l'échantillon de référence (24 h) a été analysé 3 fois et les écarts types des différents points mesurés ont été calculés. Par la suite, la détermination de l'erreur des autres échantillons utilise une relation de proportionnalité par rapport à l'échantillon de référence.

L'ensemble des résultats présentés lors de cette analyse supposent que les NPs de MOF UiO-66 obtenues avec des durées de synthèse courtes ne présentent pas forcément un manque de CMs-Zr, mais présente une désorganisation structurale, car la structure n'a pas eu le temps de se former convenablement au cours de la synthèse. Cela peut bloquer certains pores et emprisonner des résidus de solvant ainsi que des ligands H₂BDC non-déprotonés ou partiellement déprotonés à l'intérieur de la cage du MOF UiO-66.

Bien qu'il soit possible de discriminer une différence entre des durées de synthèse courtes (3 h et 6 h) et longues (18 h et 24 h), aucune relation évidente n'est trouvée entre la composition chimique et la surface développée avec la durée de synthèse.

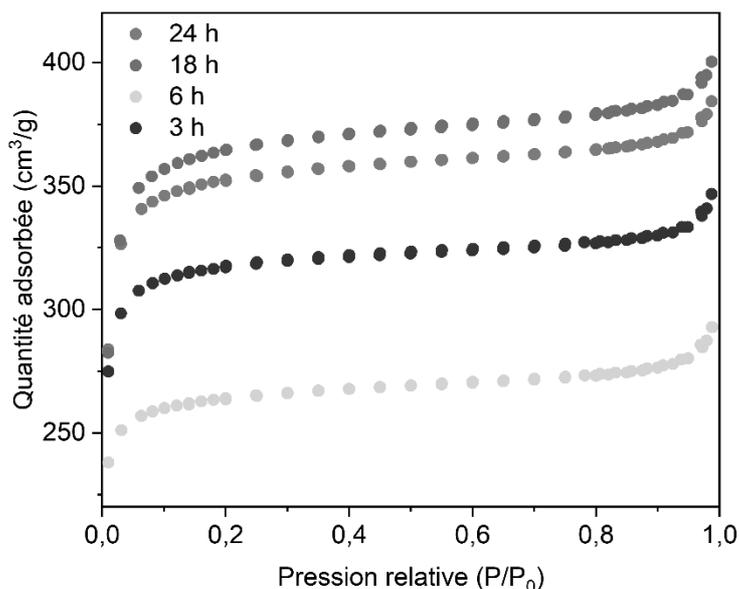


Figure 71 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K des MOF UiO-66 pulvérulents issus de l'étude paramétrique de la durée de synthèse.

Les résultats obtenus lors de cette étude paramétrique sur le MOF UiO-66 pulvérulent apporteront des indications sur la marche à suivre lors de l'étude paramétrique ultérieure des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS.

2.5 Conclusion de l'étude préliminaire avec le MOF UiO-66 pulvérulent

Cette première partie relative à l'étude préliminaire portant sur le MOF UiO-66 pulvérulent a permis d'affiner certains paramètres de synthèse permettant d'orienter un choix plus pertinent des conditions de synthèse du MOF UiO-66. Une description générale du MOF UiO-66 pulvérulent a été réalisée afin de définir les caractéristiques structurales et la composition chimique de ce matériau. Ainsi, il a été constaté que la structure cubique-face-centrée du MOF UiO-66 forme un réseau microporeux avec une surface spécifique de $1104 \pm 29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Lors des analyses ATG, il a également été observé que ce matériau possède une bonne stabilité thermique avec une dégradation totale du matériau autour des 500 °C et qu'il est possible de connaître avec exactitude la proportion entre le nombre de CMs et de ligands BDC du MOF UiO-66. Les différents groupements chimiques du MOF UiO-66 ont également été définis. Pour finir, une étude de l'influence de la température et de la durée de synthèse a été menée. Cette dernière a notamment été réalisée afin de pouvoir extrapoler la composition chimique et la surface spécifique des NPs MOF UiO-66 qui décoreront ultérieurement les NFs TiO₂/SMS. En effet, ces derniers n'étant pas caractérisables directement sur les substrats modèles de Si, les analyses ATG et BET ont été réalisées sur le MOF UiO-66 pulvérulent. Nous avons observé, entre autres, que la diminution de la température de synthèse entraîne une augmentation de la surface spécifique du MOF UiO-66 pulvérulent, résultant du manque de ligands BDC liés aux

CMs. La durée de synthèse influence grandement la bonne formation du MOF UiO-66, des temps de synthèse longs semblent nécessaires afin d'éviter toute malformation structurelle du MOF UiO-66.

3 Étude des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium

La synthèse du MOF UiO-66 étudiée précédemment a été appliquée sur des substrats modèles de Si pré-nanostructurés de NFs de TiO_2 afin d'appréhender/contrôler au mieux la morphologie des hétérostructures élaborées ultérieurement sur des μ leviers.

Pour rappel, l'élaboration des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66/SMS se déroule en plusieurs étapes.

- (1) Dans un premier temps, les NFs TiO_2 sont synthétisées sur le substrat modèle de Si. À ces fins, les étapes décrites en détail dans le chapitre II et rappelées ci-dessous sont réalisées en amont de la synthèse du MOF UiO-66 :
 - (i) Une couche d'accroche de TiO_2 est déposée sur le substrat modèle de Si avec une technique de dépôt par évaporation sous-vide de titane métallique, suivi d'un recuit sous air à 450 °C pendant 8 h avec une montée en température de 5 °C/min.
 - (ii) Une solution est préparée afin de réaliser une synthèse solvothermale. Cette solution contient un mélange de 25 mL de HCl (37 % en masse) et de MEK avec un ratio volumique 1/1, à laquelle est ajouté 0,75 mL de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$.
 - (iii) La synthèse solvothermale permettant l'obtention des NFs TiO_2 est appliquée sur les substrats modèles de Si recouverts de la couche d'accroche de TiO_2 . Le substrat et la solution sont placés dans une chemise en Teflon. Cette dernière est également mise dans un autoclave en acier inoxydable. L'ensemble est placé dans une étuve à 200 °C pendant 2 h afin de réaliser la synthèse solvothermale.

- (2) Dans un second temps, les NPs MOF UiO-66 sont synthétisées sur les NFs TiO_2 /SMS en appliquant une seconde synthèse solvothermale résumée brièvement ci-dessous :
 - (i) La première étape consiste à préparer une solution contenant un mélange DMF/HCL avec un ratio volumique de 15/1 auquel est ajouté 0,3125 g de ZrCl_4 et 0,335 g de H_2BDC .
 - (ii) La solution et NFs TiO_2 /SMS sont placés dans la chemise en Teflon entourée de l'armature métallique. L'autoclave est placé dans une étuve à 150 °C pendant 24 h. Par la suite, l'autoclave est laissé à refroidir pendant 3 h.

- (iii) Le substrat modèle de Si avec les hétérostructure NFs TiO_2 @MOF UiO-66 est récupéré et lavé avec de l'eau distillée, de l'acétone et de l'éthanol. Puis, il est séché en utilisant une étuve sous vide primaire à 120 °C.

3.1 Étude générale des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium

Une étude générale sur les hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66/SMS a été entreprise, et ceci afin de définir la morphologie, la structure cristalline et d'identifier les groupements chimiques de surface. Notamment, une étude comparative avec les composants individuels, le NFs TiO_2 /SMS ainsi que le MOF UiO-66 pulvérulents, a permis de définir aux mieux les hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66/SMS.

3.1.1 Analyses morphologiques et structurales des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium

Les images MEB montrent l'échantillon avant (NFs TiO_2 /SMS, figure 72-a) et après (NFs TiO_2 @MOF UiO-66/SMS, figure 72-b) application du protocole de synthèse du MOF UiO-66 sur les substrats modèles de Si. Après synthèse du MOF UiO-66 sur les NFs TiO_2 /SMS, des NPs quasi-sphériques sont observées à la surface des NFs TiO_2 . Ces NPs de MOF UiO-66 sont réparties uniformément et de manière assez dense sur toute la longueur des NFs TiO_2 et ont un diamètre moyen de 113 ± 41 nm.

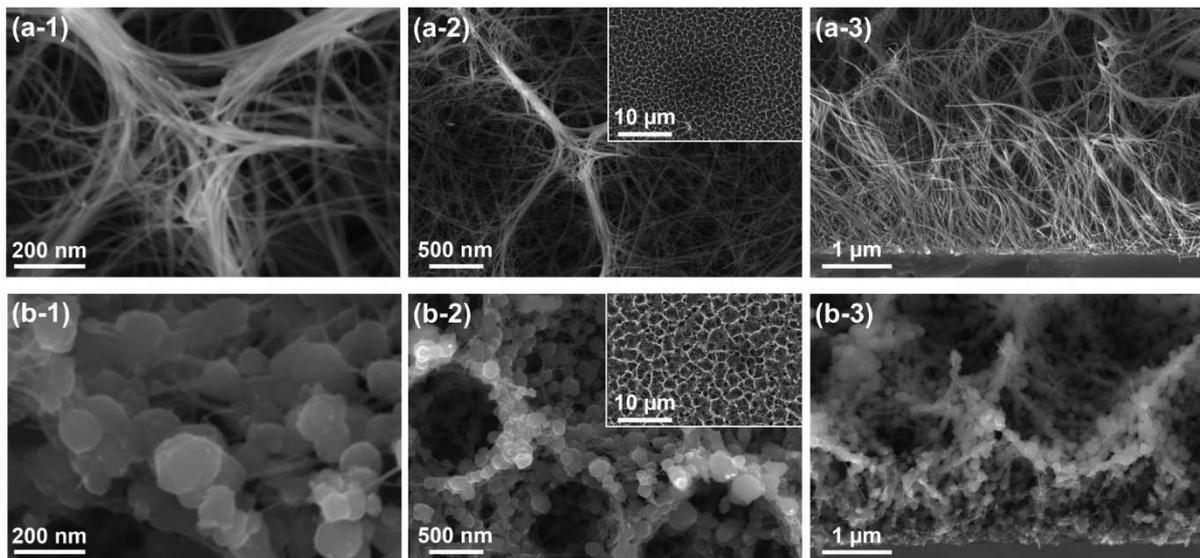


Figure 72 : Images MEB présentant (a) des NFs TiO_2 /SMS et (b) des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66/SMS.

À notre connaissance, la formation de ces hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS n'a jamais été rapportée dans la littérature scientifique. Certains articles scientifiques rapportent un phénomène de nucléation hétérogène favorable sur des substrats de α -Al₂O₃³⁵², de coton³⁷⁴, des membranes régénératrices à base de cellulose³⁷⁰ ou sur des tissus de polymère recouverts d'oxyde métallique^{354,355,376,377}. Les travaux de l'équipe de Gregory N. Parsons^{354,355} montrent notamment la formation de films très homogènes de MOF UiO-66 sur des polymères, recouverts préalablement par ALD de TiO₂. Néanmoins à notre connaissance, cette nucléation favorable n'est pas encore expliquée dans la littérature.

Pour suivre cette série d'analyses, le diffractogramme correspondant aux NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS (courbe verte) est comparé à celui des NFs TiO₂/SMS (courbe bleue) et du MOF UiO-66 pulvérulent (courbe magenta) sur la figure 73. On note qu'après synthèse du MOF UiO-66 sur les NFs TiO₂/SMS, l'intensité de la raie de diffraction principale du TiO₂ rutile qui se situe à 36° et qui correspond au plan (101), est atténuée. Au contraire, les raies de diffraction du MOF UiO-66 apparaissent. Ceci est certainement dû aux NPs de MOF UiO-66 qui enrobent les NFs TiO₂.

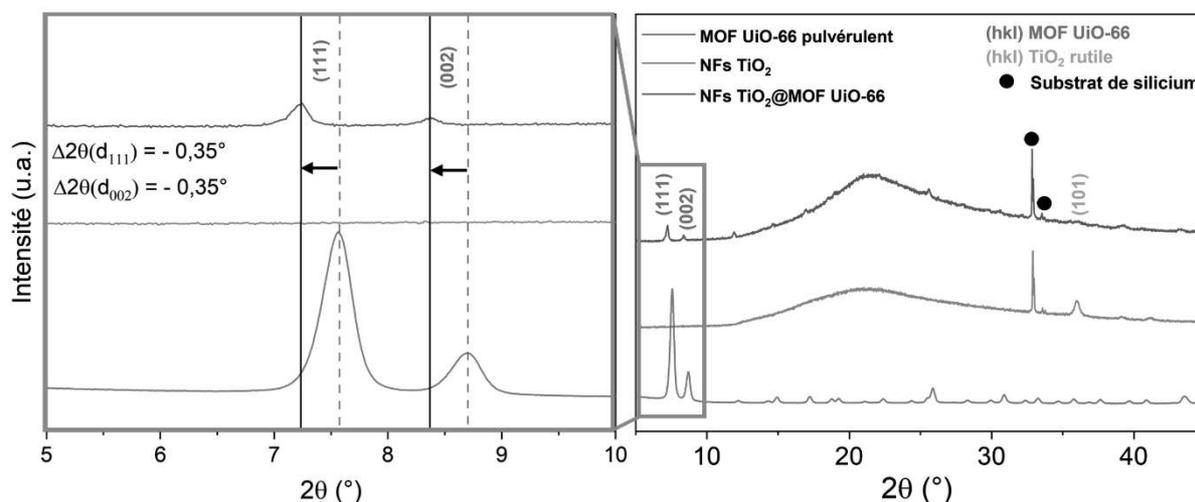


Figure 73 : Diffractogramme des rayons X des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS comparé à ceux des NFs TiO₂/SMS et du MOF UiO-66 pulvérulent. Les Diffractogrammes des rayons X dans l'encadré orange sont des zooms entre 5 ° et 10°.

Les raies les plus intenses correspondant au plan (111) et (002) de la structure cubique-face-centrée du MOF UiO-66 sont présentes. Néanmoins, ces raies de diffraction apparaissent à des angles de diffraction 2 θ plus petits que lors de l'analyse du MOF UiO-66 pulvérulent. Pour les NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS, la raie de diffraction correspondant au plan (111) apparaît à 7,25° (MOF UiO-66 pulvérulent 2 θ = 7,6°) et la raie de diffraction correspondant au plan (002) apparaît à 8,35° (MOF UiO-66 pulvérulent 2 θ = 8,7°). Ce décalage de -0,35° sur le diffractogramme des rayons X peut témoigner d'une contraction ou déformation de la maille du MOF UiO-66 lors de sa croissance sur les NFs TiO₂/SMS en suivant une relation de

pseudoépitaxie entre ces deux matériaux. Le terme pseudoépitaxie est employé dans ce cas, car d'épitaxie est utilisé pour des croissances monocristallines sur des surfaces. Or, la présence de plusieurs raies de diffraction intenses du MOF UiO-66 sur les diffractogrammes des rayons X témoigne d'une structure polycristalline. De plus, les NFs TiO₂ ne sont pas recouverts parfaitement d'une couche mince de MOF UiO-66, mais d'agglomérats formant des NPs. C'est pour cela que le terme pseudoépitaxie est employé lors de cette analyse. Malgré cette relation de pseudoépitaxie, des relations possibles entre les réseaux du TiO₂ rutile (tétraogonale) et du MOF UiO-66 (cubique face centrée) ont été recherchées. Pour ce faire, les paramètres de maille de chaque matériau sont déterminés à partir des diffractogrammes des rayons X et de la loi de Bragg.³⁷⁸ Pour rappel, la maille du TiO₂ rutile est tétraogonale avec $a = b \neq c$. La maille du MOF UiO-66 est cubique face centrée. Le paramètre de maille du cube est $a_{cube} = b_{cube} = c_{cube}$ et le paramètre de maille simple correspondant au rhomboèdre formé par la moitié de la diagonale du cube est $a_{rhomboèdre} = a_{cube} / \sqrt{2}$ (Abréviaton : a_r). Les paramètres de maille des NFs TiO₂, des NFs TiO₂@MOF UiO-66 et du MOF UiO-66 pulvérulent ont été calculés et sont regroupés dans le tableau 23.

Matériaux Paramètres de maille (Å)	NFs TiO ₂ /SMS	NFs TiO ₂ @MOF UiO-66/SMS	MOF UiO-66 pulvérulent
a	4,63	42,43	41,20
b	4,63	42,43	41,20
c	2,98	42,43	41,20
a_r (a rhomboédrique)	-	30,00	29,13

Tableau 23 : Résumé des paramètres de mailles mesurés à partir des diffractogrammes des rayons X et de la relation de Bragg.

Puis, un calcul de rapport entre les différents axes de la maille des matériaux est réalisé afin d'identifier une potentielle concordance entre au moins un axe de chaque matériau. Le tableau 24 ci-dessous rassemble les différents résultats de ces calculs afin de trouver une relation d'épitaxie adéquate.

Rapport des paramètres de maille MOF UiO-66 cubique face centrée/ TiO ₂ (rutile) tétragonale	
$a(\text{UiO-66}_{\text{hétérostructure}})/a(\text{TiO}_2)$	9,16
$a(\text{UiO-66}_{\text{hétérostructure}})/c(\text{TiO}_2)$	14,23
$a_r(\text{UiO-66}_{\text{hétérostructure}})/a(\text{TiO}_2)$	6,48
$a_r(\text{UiO-66}_{\text{hétérostructure}})/c(\text{TiO}_2)$	10,06
$a(\text{UiO-66}_{\text{pulvérulent}})/a(\text{TiO}_2)$	8,90
$a(\text{UiO-66}_{\text{pulvérulent}})/c(\text{TiO}_2)$	13,82
$a_r(\text{UiO-66}_{\text{pulvérulent}})/a(\text{TiO}_2)$	6,29
$a_r(\text{UiO-66}_{\text{pulvérulent}})/c(\text{TiO}_2)$	9,77

Tableau 24 : Résumé des rapports entre différents paramètres de maille des deux matériaux afin de déterminer une relation d'épitaxie entre le MOF UiO-66 et le TiO₂ rutile.

Une concordance approximative entre l'axe cristallographique « a » ou « c » du TiO₂ rutile a été trouvée avec l'axe a_r du MOF UiO-66 formant les hétérostructures. En effet, si l'axe « a » du rutile est parallèle à l'axe a_r du MOF UiO-66 des hétérostructures pour 13 répétitions ($\approx 6,48 \times 2$) de la maille du TiO₂ rutile, la maille du MOF UiO-66 se répète 2 fois. Si l'axe « c » du rutile est parallèle à l'axe a_r du MOF UiO-66 des hétérostructures, il existe une décuple maille ($\approx 10,06$) du TiO₂ rutile pour laquelle probablement les nœuds sont en concordance avec les nœuds du MOF UiO-66. Au contraire, lorsque le MOF UiO-66 se présente sous forme de poudre, aucune concordance aussi évidente n'est observée entre la maille de ce dernier et celle du TiO₂. Il est donc probable que la maille du MOF UiO-66 se déforme afin de croître sur les NFs TiO₂. Sachant que les NFs de TiO₂ croissent favorablement selon l'axe cristallographique « c »,^{297,316,317} il est possible que la relation de pseudoépitaxie est principalement lieu entre l'axe c du TiO₂ rutile et l'axe a_r du MOF UiO-66.

Bien que ces résultats présentent une certaine cohérence, il est important de noter que pour déterminer avec précision la relation d'épitaxie d'un matériau sur un autre, il est nécessaire d'effectuer l'analyse sur des matériaux monocristallins (un substrat et un film mince) et avec des techniques de diffraction de haute résolution comme la diffraction des rayons X haute résolution et la réflectivité des rayons X. Malheureusement, ces techniques ne sont pas adaptées aux nanostructures développées lors de ces travaux.

Pour finir cette série d'analyses axée sur la morphologie et la structure des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66, des analyses par microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET-HR) ont été réalisées. Nous avons aussi observé l'interface TiO₂/MOF UiO-66

et la surface des NPs de MOF UiO-66 afin de confirmer la structure et de confirmer éventuellement la relation de pseudoépitaxie des NPs MOF UiO-66 sur les NFs de TiO_2 . Pour réaliser ces analyses, il a été nécessaire de « décrocher » des NFs TiO_2 @MOF UiO-66 d'un substrat de Si et d'identifier minutieusement une NP de MOF UiO-66 isolée ayant cru sur un NF TiO_2 et orientée de telle manière à pouvoir observer l'interface entre les deux matériaux. Certaines des images obtenues lors de cette analyse sont présentées sur la figure 74.

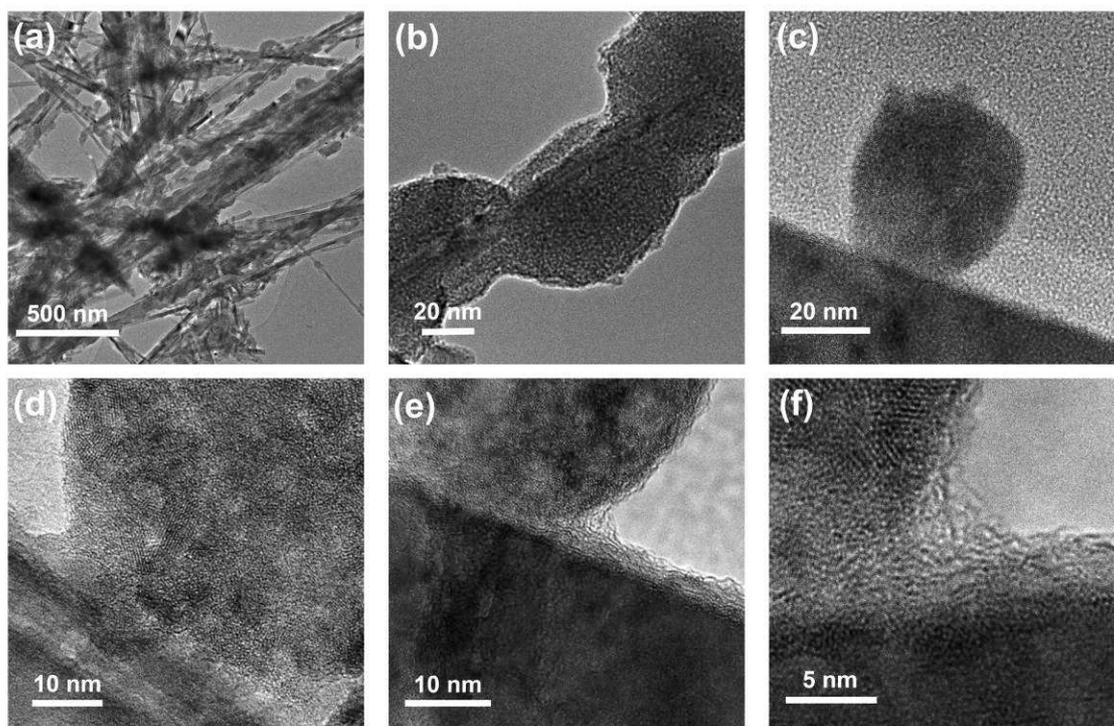


Figure 74 : Images MET de NFs TiO_2 recouverts de NPs MOF UiO-66 et décrochés du substrat modèle de Si.

Lors des observations qui avaient été effectuées sur les NFs TiO_2 obtenus avec les conditions de synthèses finales pour les μ leviers (figure 74-a&b, cf page 125-126), il a été constaté que les NFs TiO_2 sont généralement très fins (14 ± 3 nm de diamètre sur substrat modèle de Si) et sont totalement enrobés par les NPs de MOF UiO-66, ce qui a compliqué l'analyse. Afin de pallier ces difficultés d'observation, la synthèse du MOF UiO-66 a été appliquée également sur des échantillons avec des NFs TiO_2 plus larges (dont les conditions de synthèse des NFs TiO_2 modifiés sont les suivantes : 0,84 mL de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ et 3 h de synthèse solvothermale, cf page 109). Il a été supposé que la croissance des NPs de MOF UiO-66 sur les deux types de NFs TiO_2 était similaire suite aux analyses DRX réalisés sur ce nouvel échantillon (voir annexe G). Les images sur la figure 74-c,d,e&f montrent une NP de MOF UiO-66 isolée ayant cru sur un NF de TiO_2 plus large. Sur la figure 74-e&f, une fine couche est visible à l'interface entre la NP de MOF UiO-66 et le NF de TiO_2 et présente un contraste caractéristique d'une phase amorphe. Cette fine couche que l'on suppose être du MOF UiO-66 possède une épaisseur

d'environ 5 nm et recouvre partiellement les NFs TiO₂ (des zones de bandes périodiques correspondant à la structure rutile du TiO₂ sont encore visibles) à la surface des NPs MOF UiO-66. Ce qui apparaît au premier abord comme des plans du réseau cristallin sont les pores ou de l'espacement entre les pores du MOF UiO-66 présentés selon une certaine orientation.

Par ailleurs, la transformée de Fourier FFT et inverse ont été calculées à partir des images MET (figure 116-a,b&c de l'annexe H) et ont bien révélé une porosité importante du MOF UiO-66. Néanmoins, ces images manquent de finesse et les analyses par FFT montrent toutes des anneaux continus (ou des halos diffus) témoignant généralement d'une région amorphe. Cependant, la maille et les plans du MOF UiO-66 sont trop grands pour être visibles, de par l'effet de diffraction des FFT (> 1 nm). La répétition de nœuds de diffraction sur une image FFT issue d'une image MOF serait due à la répétition entre le CM et le ligand BDC et n'est donc observable que sur des MOF avec des structures parfaites. Or dans notre cas et en nous référant aux résultats ATG sur le MOF UiO-66 pulvérulent (partie 2.3.3 du chapitre III), nous supposons que les NPs MOF UiO-66 présentes sur les hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66, ont toutes des défauts et manquent de ligands BDC. De plus, il s'avère, après des recherches plus approfondies, que la structure des MOFs puisse être extrêmement endommagée ou amorphisée par effet de radiolyse sous faisceau d'électrons MET-HR.³⁷⁹ Il est donc possible que les anneaux continus observés lors de la FFT soient dus, soit à une maille incomplète avec des manques de ligands BDC, soit à l'amorphisation du MOF sous le faisceau d'électrons, nous empêchant de conclure directement à partir de ces images sur la structure réelle des NFs TiO₂@MOF UiO-66. Des techniques récentes (annexe H) permettent d'obtenir des images nettes sans endommager ces matériaux et utilisant des nouveaux type de détecteur.^{379,380} Cependant, ces dernières n'étaient pas à notre disposition lors de ces travaux et auraient demandé une expertise que nous n'avons pas à l'heure actuelle. Cela nous a contraints à nous satisfaire des images obtenues.

Le croisement des analyses DRX et MET réalisées nous permettent de supposer que **le MOF UiO-66 croît selon une relation de pseudoépitaxie sur les NFs de TiO₂ et forment partiellement une fine couche sur ces derniers**. Par la suite, le MOF UiO-66 croît sur ces zones couvertes par la fine couche, sous forme de NPs avec une maille déformée par la relation de pseudoépitaxie TiO₂@MOF UiO-66.

3.1.2 Analyses des groupements chimiques de surface des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium

3.1.2.1 Hypothèses relatives au mécanisme de nucléation des NPs MOF UiO-66 sur les NFs TiO₂

Une réflexion sur la nucléation du MOF UiO-66 sur les NFs TiO₂ a été menée. Deux réactions chimiques ont été hypothétisées afin d'expliquer cette nucléation hétérogène. Tout d'abord, à titre de rappel, la surface du TiO₂ est composé d'atomes d'oxygène qui se lient à

des atomes d'hydrogène afin de compenser l'insaturation de liaisons à la surface et d'équilibrer chimiquement la surface du matériau, ces liaisons forment les groupements hydroxyle (-OH) à la surface de l'oxyde métallique.^{218,381} Les deux types de nucléation proposés ci-dessous utilisent les groupements de surface du TiO₂ comme point d'ancrage au démarrage de la réaction.

Les deux types de nucléation hétérogène proposés sont les suivants :

- Le premier peut-être décrit comme le résultat d'une réaction d'estérification, où un groupe fonctionnel d'ester R1-COO-R2 est formé suite à la condensation de groupements acides carboxyliques, R1-COOH (de H₂BDC), avec des groupements hydroxyles de surface du TiO₂, R2-OH (Ti = R2 ici), libérant de l'eau et formant une liaison covalente entre le TiO₂ et le MOF UiO-66. Différentes configurations possibles de cette liaison sont décrites sur la figure 75.³⁸² Ce résultat se rapprocherait des travaux des thèses précédentes réalisées au sein du laboratoire avec la fonctionnalisation de la surface du TiO₂.^{206,207}

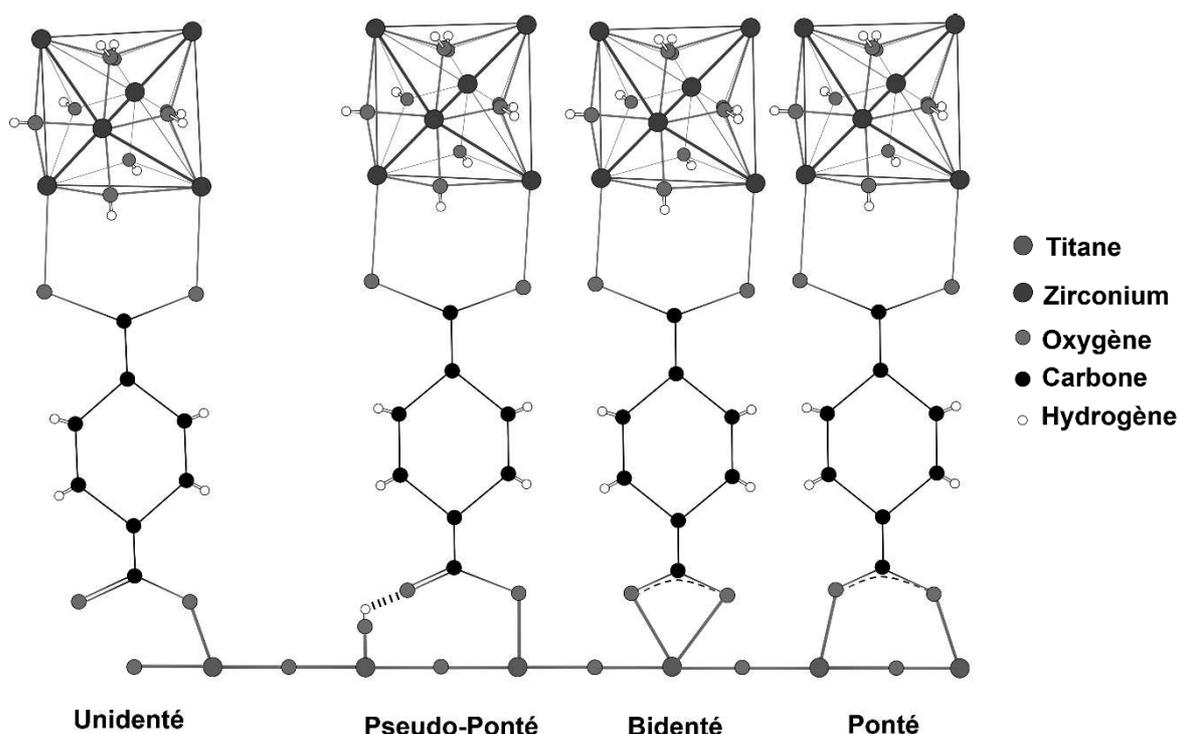


Figure 75 : Nucléation hétérogène à partir des différents types de chimisorption possibles du ligand organique BDC du MOF UiO-66.³⁸²

- La seconde réaction possible est l'hydrolyse des groupements hydroxyle du TiO₂ en milieu acide. Le groupement hydroxyle est alors remplacé par un pont oxygéné entre les deux métaux Ti-O-Zr. La figure 76 illustre la structure possible de l'interface entre le TiO₂ et le MOF UiO-66 dans ce cas. Cette configuration se rapprocherait de certaines

structures cœur/coquille entre certains oxydes métalliques déjà observés dans la littérature.³⁸³⁻³⁸⁵

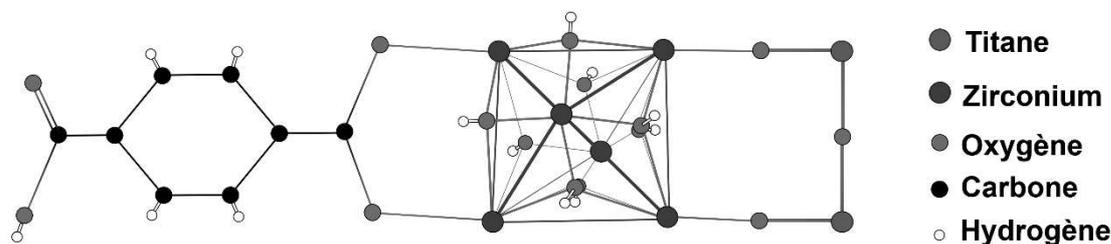


Figure 76 : Nucléation hétérogène à partir d'un pont oxo Ti-O-Zr

Ces deux types de nucléation hétérogène décrites ci-dessus sont des hypothèses et la faible quantité de matière présente à la surface des échantillons est un frein à bon nombre d'analyses quantitatives et qualitatives. Néanmoins, des analyses spectroscopiques FT-IR ATR et spectroscopiques XPS consistant à identifier les groupements de surface ont été réalisées dans le but de confirmer l'une ou l'autre des hypothèses évoquées. Les résultats de ces analyses sont présentés dans les sous-parties suivantes.

3.1.2.2 Analyses par spectroscopie FT-IR ATR et par spectroscopie XPS des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium

Avant analyse, les échantillons sont placés dans une étuve sous vide durant 18 h à 120 °C afin de réduire la quantité d'eau et autres composés atmosphériques physisorbés. Les spectres des analyses IR sont illustrés sur la figure 77 et permettent de comparer le substrat NFs TiO_2 @MOF UiO-66/SMS (courbe verte), le substrat NFs TiO_2 /SMS (courbe bleue) et le MOF UiO-66 pulvérulent (courbe magenta).

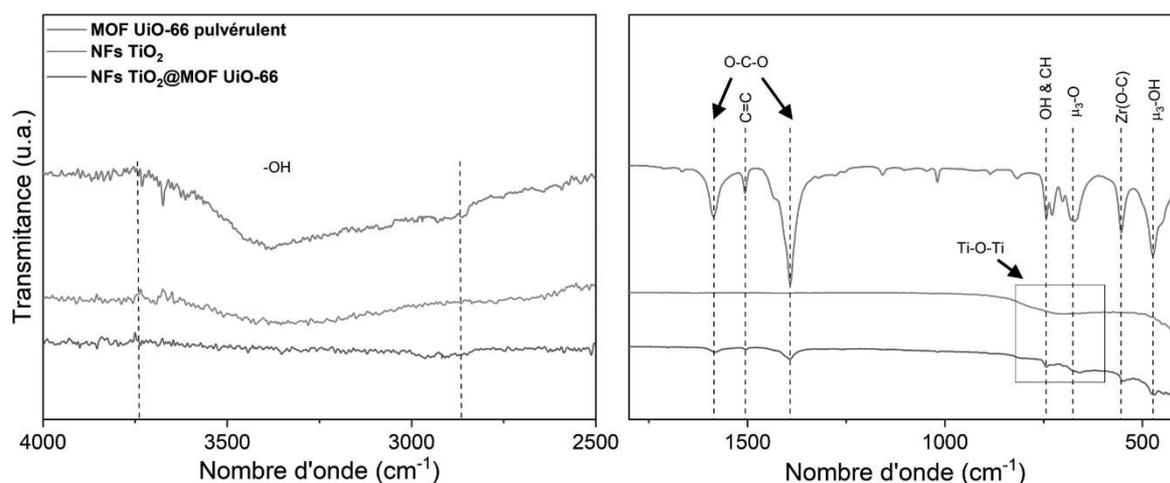


Figure 77 : Comparatif des spectres IR entre les hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66/SMS, les NFs TiO_2 /SMS et le MOF UiO-66 pulvérulent.

Le premier point à noter est la faible intensité des bandes d'énergie sur les substrats nanostructurés en comparaison au MOF UiO-66 pulvérulent, ce qui s'explique facilement par la faible quantité de matière présente sur les substrats modèles de Si. Concernant les spectres de NFs TiO₂/SMS, une bande d'énergie au voisinage de 400 à 800 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations des liaisons Ti-O-Ti généralement retrouvées dans les échantillons à base de TiO₂. La bande d'énergie située généralement entre 3740 et 2850 cm⁻¹ est de très faible intensité pour les NFs TiO₂/SMS et inexistante pour les hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS. De manière semblable à l'analyse du MOF UiO-66 pulvérulent dans la partie 2.3.4, les bandes d'énergie principales du MOF UiO-66 sont retrouvées. Les bandes d'énergie les plus intenses à 1392 cm⁻¹ et 1588 cm⁻¹ correspondent respectivement aux étirements symétriques et asymétriques de O-C-O dans des groupes carboxylates du ligand BDC. Également, la bande d'énergie à 1507 cm⁻¹ est attribuée aux groupements C=C du cycle aromatique des ligands BDC. Et pour finir, les bandes d'énergies à faible fréquence sont dues aux modes de vibration des bandes OH et CH, mélangés aux différents modes de vibration de la liaison Zr-O et sont caractéristiques du MOF UiO-66 (774, 727, 702, 672, 552, 475 cm⁻¹).^{272,363,370,372} Ces résultats confirment la bonne formation du MOF UiO-66 sur les NFs TiO₂. Néanmoins, aucun groupement particulier pouvant être attribué à des liaisons entre le MOF UiO-66 et le TiO₂ n'est mis en évidence avec cette méthode d'analyse.

En complément, des analyses par spectroscopie XPS ont été réalisées afin d'étudier de manière plus sensible les groupements chimiques de surface et d'essayer de déterminer les fonctions d'ancrage des NPs MOF UiO-66 sur les NFs TiO₂.³⁷³⁻³⁷⁵ Les spectres sur la figure 78 ont été ajustés en utilisant la calibration du pic du carbone C 1s (fixé à 284,9 eV). Sur la figure 78-a&b, les pics situés à 182,2, 184,5, 336, 350 et 436 eV sont assignés aux orbitales 3d_{5/2}, 3d_{3/2}, 3p_{3/2} et 3p_{1/2} et 3s du zirconium. La figure 78-c met en évidence des pics d'énergie de faibles intensités correspondant à la contribution des ions Ti⁴⁺ à la surface des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66. En effet, bien qu'il soit possible de distinguer l'orbitale 2p des ions Ti⁴⁺ avec des pics d'énergie à 462,6 ± 0,3 eV et 456,9 ± 0,3 eV correspondant au doublet Ti 2p_{1/2} et Ti 2p_{3/2}, ces contributions présentent un ratio signal/bruit petit témoignant d'une faible présence de ces espèces à la surface de l'échantillon. Il est simplement possible qu'une grande partie du titane ne soit plus présente à la surface de l'échantillon. En effet, pour rappel, la spectroscopie XPS est une analyse de surface des matériaux et en se référant aux analyses MET-HR présentées dans la partie précédente, les NPs MOF UiO-66 enrobent une grande partie des NFs TiO₂ et nous avons mis en évidence la présence d'une fine couche de MOF UiO-66 d'environ 5 nm (épaisseur limite de la spectroscopie XPS) sur les parties non enrobées des NFs TiO₂. La constante de couplage spin-orbite des ions Ti⁴⁺ est d'environ 5,7 ± 0,6 eV. Sur la figure 78-d, le pic d'énergie situé aux environs des 531 eV correspond à l'orbitale O 1s. Ce dernier peut être déconvolué avec la contribution du MOF UiO-66 et celle du TiO₂. La contribution du MOF UiO-66 est similaire à celle observée dans la partie 2.3.4 de ce chapitre III et peut-être déconvoluée en 4 bandes d'énergie. La première contribution se situe à 532,9 ± 0,1 eV et est attribuée aux groupements

fonctionnels O-C=O des acides téréphtaliques. La présence de ce dernier peut indiquer que certains acides téréphtaliques en surface n'ont pas encore pu se lier à deux CMS-Zr. La seconde contribution se situe à $532,2 \pm 0,1$ eV et est attribuée à l'eau physisorbée dans les pores du MOF UiO-66. La troisième se situe à $531,2 \pm 0,1$ eV et est la plus importante. Elle est liée aux liaisons Zr-O-C et Zr-O-H des ions O²⁻ dans le MOF UiO-66. La dernière contribution se situe à $529,9 \pm 0,1$ eV et correspond aux liaisons Zr-O-Zr des CMS-Zr. Les bandes d'énergie de l'orbitale O 1s attribuées aux TiO₂ sont déconvoluées en deux contributions distinctes.^{338,339} La bande principale se situe à $527,9 \pm 0,1$ eV et correspond aux ions O²⁻ de la maille du TiO₂. La seconde bande d'énergie est assignée aux groupements hydroxyle (-OH) présents à la surface des NFs TiO₂ et se situe à $528,8 \pm 0,1$ eV.

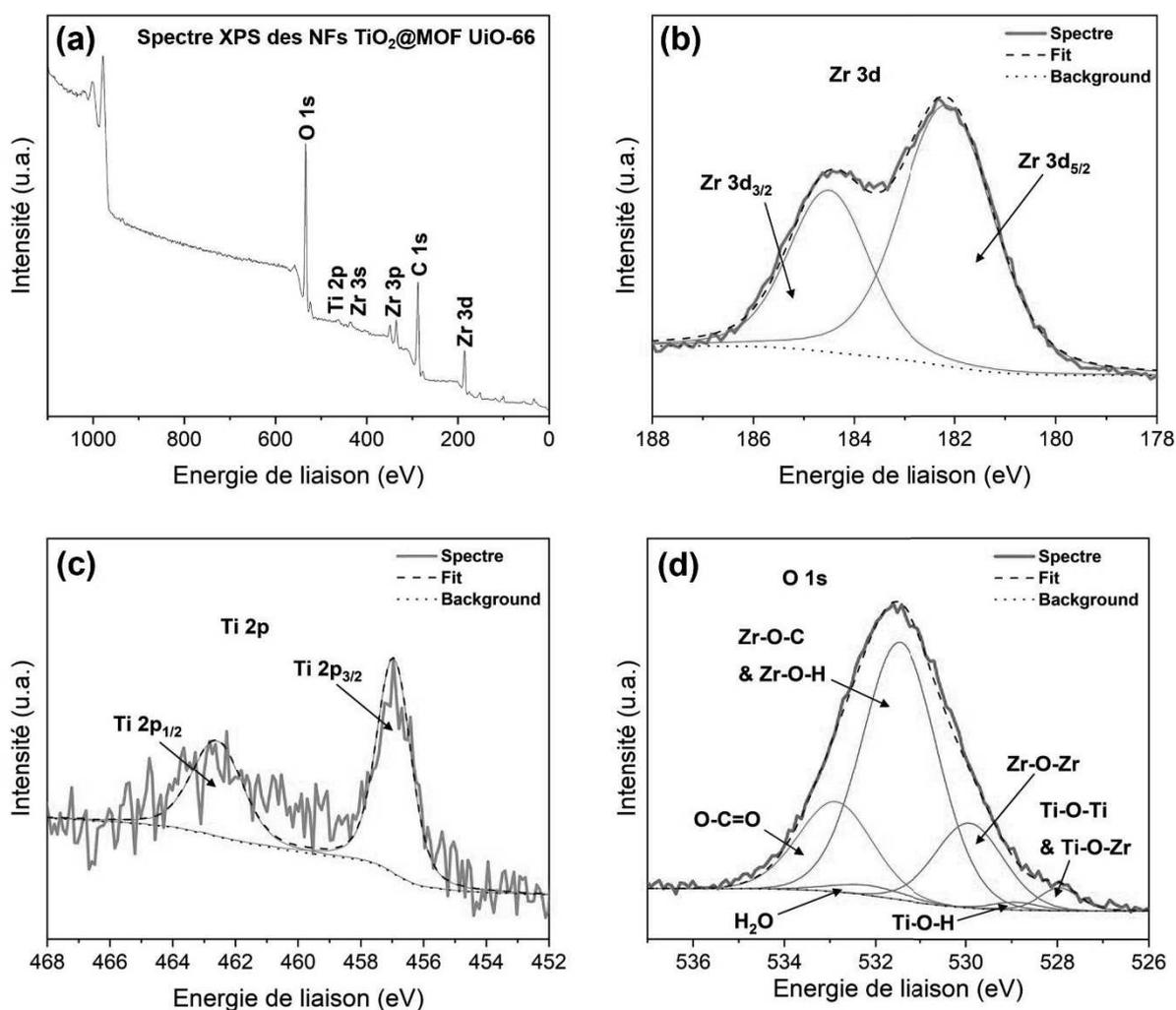


Figure 78 : (a) Spectre XPS général des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66. (b) Zoom du spectre XPS de l'orbitale Zr 3d. (c) Zoom du spectre XPS de l'orbitale Ti 2p. (d) Zoom du spectre XPS de l'orbitale O 1s.

Par la suite, une étude comparative entre les énergies de liaison de l'orbitale O 1s, Ti 2p et Zr 3d des NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS et des constituants isolés a été réalisée et est résumée

dans le tableau 25. Pour rappel, les résultats détaillés relatifs aux analyses XPS des NFs TiO₂ et du MOF UiO-66 pulvérulent ont déjà été discutés respectivement dans le chapitre II, partie 3.2.2 et dans le chapitre III, partie 2.3.4. Les décalages des énergies de liaison sont rapportés dans la dernière colonne du tableau 25. L'erreur de mesure du spectromètre photoélectronique induit par rayons X est d'environ 0,2-0,3 eV, ainsi toute variation supérieure à cette erreur de mesure peut indiquer des modifications du degré d'oxydation et/ou de l'environnement chimique local de l'élément analysé.³⁸⁶⁻³⁸⁸

En comparant les échantillons MOF UiO-66 pulvérulents et NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS, nous observons que les énergies de liaison correspondant aux principaux groupements superficiels du MOF UiO-66 ne sont pas décalées pour les hétérostructures de NFs TiO₂@MOF UiO-66, ce qui témoigne que la chimie de surface du MOF UiO-66 n'est pas modifiée de manière notable. Cependant, il faut mentionner que l'état chimique de surface du titane et de l'oxygène du TiO₂ ont changé. Un décalage d'environ - 1,7 eV et - 1,8 eV est observé respectivement pour les orbitales Ti 2p et O 1s du TiO₂. Le déplacement des pics des orbitales Ti 2p a peut-être discuté en nous basant sur des travaux issus de la littérature et en supposant un changement de l'état d'oxydation du Ti de tétravalent à trivalent.³⁸⁹⁻³⁹¹ Sur la base des travaux de cette thèse, la réduction partielle du titane en présence du MOF UiO-66 ainsi que la faible intensité des pics du titane peuvent-être corrélées et sont cohérentes avec les analyses précédentes (partie 3.1.1., chapitre III). En effet, lors des analyses DRX, la diminution des raies de diffraction du TiO₂ rutile pouvait être associée au changement du degré d'oxydation d'une partie du titane. De plus, la faible intensité des pics lors de l'analyse XPS peut-être associée au recouvrement des NFs TiO₂ par une fine couche de MOF UiO-66. Néanmoins, la raison du décalage vers de plus faibles énergies de liaison des orbitales Ti 2p du titane ainsi que des orbitales O 1s de l'oxygène (associé au TiO₂) peut s'avérer plus complexe qu'un simple changement de degré d'oxydation du Ti. En effet, sur la base des hypothèses présentées au début de cette partie concernant les deux types de nucléation possibles du MOF UiO-66 sur les NFs TiO₂ (partie 3.1.2.1 du chapitre III) et des travaux de Dupin et *al.*³⁹² et de Watanabe et *al.*³⁸⁹, il est possible de discriminer le mécanisme de la nucléation du MOF UiO-66 sur les NFs TiO₂. Pour rappel, il a été envisagé au début de cette partie que le MOF UiO-66 démarrerait sa nucléation soit en greffant les H₂BDC à la surface du TiO₂ (mécanisme 1), soit en créant un pont oxo Zr-O-Ti entre les CM-Zr du MOF UiO-66 et la surface du TiO₂ (mécanisme 2). Or, les orbitales O 1s avec des énergies inférieures à 530 eV sont généralement associées à la formation d'oxyde métallique.³⁹² En effet, la contribution précise d'une énergie de liaison d'une orbitale d'un élément étudié est associée à l'électronégativité de l'élément formant la liaison avec ce dernier (élément formant la liaison avec une haute électronégativité = haute énergie de liaison de l'orbitale de l'élément étudié et donc inversement).^{386,388} Le zirconium est un élément bien moins électronégatif que le carbone ou l'hydrogène et la diminution de la bande d'énergie dans le cas présent suggère la formation de groupements moins électronégatifs. Ainsi, **la formation d'un pont oxo Zr-O-Ti semble l'hypothèse la plus probable par rapport à celle de la formation de liaisons avec les H₂BDC comme ancrage entre le TiO₂ et le MOF UiO-66.**

Orbitale	Niveau d'énergie spin-orbite ou type de liaison	Énergie de liaison des échantillons (eV)			Décalage des énergies de liaisons
		NFs TiO ₂	MOF UiO-66 pulvérulent	NFs TiO ₂ @MOF UiO-66	
Ti 2p	Ti 2p _{1/2}	464,3	-	462,6	± 1,7
	Ti 2p _{3/2}	458,6	-	456,9	± 1,7
Zr 3d	Zr 3d _{3/2}	-	184,5	184,5	0
	Zr 3d _{5/2}	-	182	182	0
O 1s	Ti-O-H	531,2	-	529,3	± 1,8
	Ti-O-Ti	529,8	-	528	± 1,8
	O-C=O	-	532,7	532,7	0
	Zr-O-C et Zr-O-H	-	531,1	531,3	± 0,2
	Zr-O-Zr	-	529,7	529,6	± 0,1
	H ₂ O	532,4	532,1	532,2	± 0,3

Tableau 25 : Récapitulatifs des énergies de liaison des NFs TiO₂/SMS, du MOF UiO-66 pulvérulent et des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS, ainsi que le résumé des décalages d'énergie de liaison mesurée.

3.2 Étude paramétrique des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium

L'influence de divers paramètres de synthèse des NFs TiO₂@MOF UiO-66 sur substrat modèle de Si a été étudiée afin d'essayer d'améliorer deux points essentiels pour des applications ultérieures de détection à base des hétérostructures de NFs TiO₂@MOF UiO-66/μleviers. (1) Le premier objectif est d'augmenter la surface spécifique et la taille des pores du MOF UiO-66 afin d'augmenter davantage la surface de capture des COPs. (2) Le second objectif est de contrôler la répartition et la taille des NPs de MOF UiO-66 sur les NFs de TiO₂. Pour ce faire, l'influence de la température de synthèse et de la durée de synthèse a été étudiée et les résultats sont rapportés dans les sous-parties qui suivent.

3.2.1 Influence de la température de synthèse du MOF UiO-66

Le premier paramètre qui a été étudié est l'influence de la température de synthèse sur la croissance des NPs de MOF UiO-66 à la surface des NFs de TiO₂/SMS. Cette étude fait suite aux résultats très encourageants des analyses du MOF UiO-66 pulvérisés montrant une augmentation de la surface du matériau en diminuant la température de synthèse, et donc potentiellement de la capacité de capture des COPs (partie 2.4.1, chapitre III).

Différentes températures de synthèse comprises entre 100 °C et 150 °C ont ainsi été appliquées lors des synthèses des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS.

À partir des images MEB de la figure 79 qui présentent les hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS obtenues à différentes températures de synthèse, un résultat contre-intuitif a été observé avec la formation de conglomerats de NPs de MOF UiO-66 sur les NFs de TiO₂, en diminuant la température de synthèse. Avant ces observations, nous supposions qu'en diminuant la température de synthèse, la croissance des NPs de MOF UiO-66 serait ralentie, car le phénomène de déprotonation des H₂BDC est un processus endothermique.³⁷¹ La formation de ces conglomerats de NPs de MOF UiO-66 obtenues en diminuant la température peut-être due, dans un premier temps, à la diminution de l'agitation des différents nucléis en solution lorsque la température de synthèse diminue permettant à ces derniers de se connecter plus facilement afin de former le réseau cristallin du MOF UiO-66. Dans un second temps, il est également possible que les NFs TiO₂ servent de catalyseur à leur nucléation et abaissent grandement l'énergie nécessaire à la nucléation hétérogène du MOF UiO-66. Ces différentes propositions permettraient d'expliquer la formation d'une grande quantité de NPs de MOF UiO-66 à la surface des NFs TiO₂/SMS, lorsque la température de synthèse diminue.

Bien qu'il puisse être difficile de distinguer avec exactitude chaque NP de MOF UiO-66 à la surface de l'échantillon avec de faibles températures de synthèse, des mesures du diamètre moyen de ces dernières ont été réalisées et estimées (tableau 26). Une augmentation du diamètre moyen, en diminuant la température de synthèse, est observée. Celui-ci passe de

Chapitre III : Élaboration des hétérostructures de nanofils de TiO_2 @MOF UiO-66 sur des microleviers à lecture optique

113 ± 41 nm pour une température de synthèse de 150°C à 159 ± 47 nm pour une température de synthèse de 100°C .

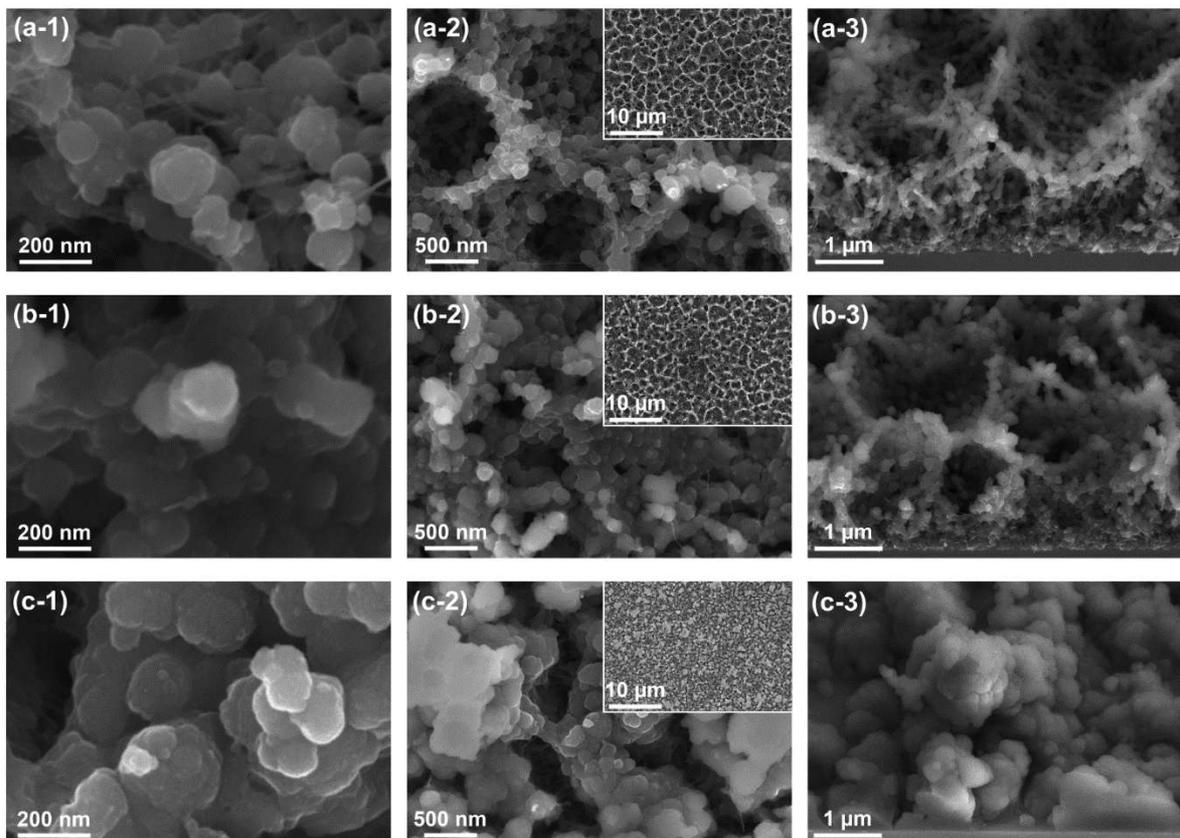


Figure 79 : Images MEB de l'évolution des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66/SMS en fonction de la température de synthèse. Les libellés (a), (b) et (c) correspondent respectivement aux échantillons élaborés à 150°C , 120°C et 100°C .

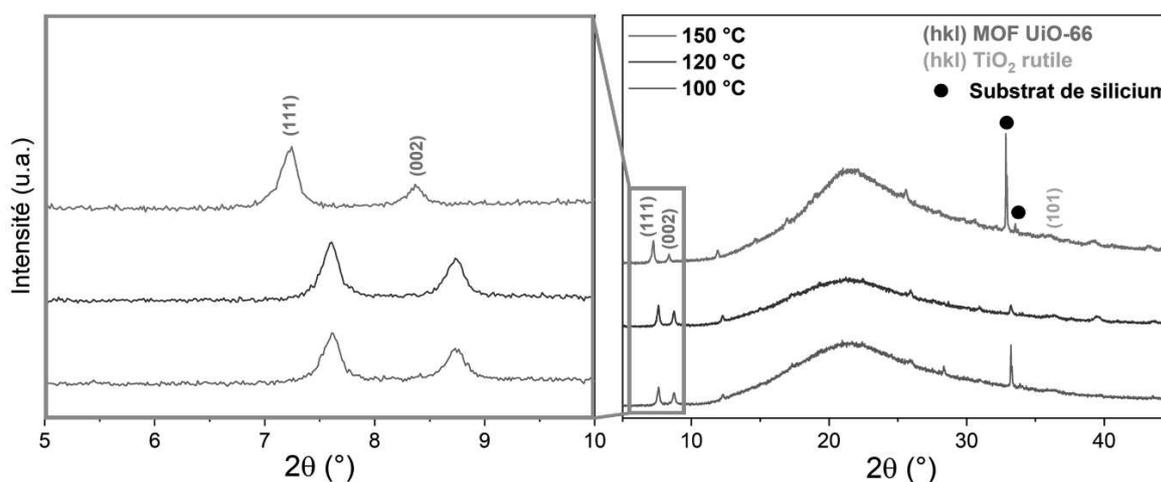


Figure 80 : Diffractogrammes des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66/SMS en fonction de la température de synthèse. Les diffractogrammes des rayons X dans l'encadré orange sont des zooms sur les raies de diffraction comprises entre 5° et 10° .

Lors des analyses DRXs en fonction de la température de synthèse du MOF UiO-66 sur les NFs TiO₂ présentées sur la figure 80, les principales raies de diffraction du MOF UiO-66 correspondant aux plans (111) et (002) sont systématiquement retrouvées. Cela confirme bien la formation du réseau cristallin caractéristique du MOF UiO-66 et est en accord avec de nombreux résultats de la littérature.^{276,351,353} Néanmoins, le décalage des raies de diffraction qui est observable sur l'échantillon de référence (obtenu avec une température de synthèse de 150 °C) et qui a été attribué à un phénomène de pseudoépitaxie entre la maille du MOF UiO-66 et le TiO₂ rutile n'est pas observable sur les échantillons obtenus avec des températures de synthèse plus basses (100 °C et 120 °C). En effet, comme il est observable sur la figure 80 dans l'encadré orange, les raies de diffraction correspondant au plan (111) et (002) de ces derniers se situent respectivement à 7,6 ° et 8,7 °, comme pour le MOF UiO-66 pulvérulent (partie 2.3.1 de ce chapitre III). Pour rappel, les raies de diffraction de l'hétérostructure de référence (150 °C) correspondant au plan (111) et (002) se situent respectivement à 7,25 ° et à 8,35 °. L'absence de ce décalage peut-être corrélée avec les images MEB sur la figure 79 et **confirme le phénomène de pseudoépitaxie hypothésisé pendant l'analyse générale des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 (150 °C)**. En effet, comme il est possible d'observer sur les images MEB, lorsque la température de synthèse décroît, le MOF UiO-66 a tendance à croître encore plus rapidement et à former un conglomérat de NPs de MOF UiO-66. Ce conglomérat est assez épais et massif pour que la majorité des NPs de MOF UiO-66 qui le forment et interagissant avec le faisceau des rayons X, ne subissent plus forcément les contraintes engendrées par le phénomène de pseudoépitaxie des NFs de TiO₂ et explique que les raies diffractions apparaissent aux mêmes angles que pour le MOF UiO-66 pulvérulent.

Température de synthèse du MOF UiO-66 (°C)	Diamètre des NPs (nm)	Tailles des cristallites (nm)
100	159 ± 47	42 ± 2
120	142 ± 49	45 ± 2
150	113 ± 41	47 ± 2

Tableau 26 : Récapitulatifs du diamètre moyen des NPs et de la taille des cristallites du MOF UiO-66 des hétérostructures sur les substrats modèles de Si en fonction de la température de synthèse.

Pour finir cette analyse morphologique et structurale, on note que la taille des cristallites (tableau 26) augmente très légèrement avec la température de synthèse. Vraisemblablement, l'augmentation de la température de synthèse du MOF UiO-66 permet de limiter les erreurs de liaison dans le réseau périodique cubique face centrée de ce dernier, permettant la formation de cristallites plus parfaites et complètes.

Lors de l'étude sur l'influence de la température de synthèse sur le MOF UiO-66 pulvérulent (partie 2.4.1, chapitre III), il avait été observé qu'une diminution de celle-ci entraînerait une augmentation globale de la surface et des défauts dans la structure du MOF UiO-66. L'augmentation de la surface et de l'accès au CM-Zr du MOF UiO-66 est un point intéressant et non négligeable pour améliorer la détection des COPs. Cependant, cette amélioration se fait au détriment du contrôle de l'organisation hiérarchique et multi-échelles des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66. Cette désorganisation des nanostructures peut avoir des répercussions négatives sur la mécanique de mouvement du µlevier et donc sur la fiabilité de la détection. C'est pour cela que **la température de synthèse de 150 °C a été préservée** pour la suite de cette étude.

3.2.2 Influence de la durée de synthèse

Cette seconde étude paramétrique porte sur l'influence de la durée de synthèse sur la morphologie et la distribution des NPs MOF UiO-66 dans les hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS. Nous avons déjà montré que la diminution de la durée de synthèse conduisait à une diminution de la surface développée par le MOF UiO-66 pulvérulent (partie 2.4.2, chapitre III). Ceci avait été attribué à une synthèse incomplète du MOF UiO-66 pour des durées de synthèse courtes. Bien que ces observations pour le MOF UiO-66 pulvérulent ne soient pas très encourageantes pour une application en détection, il est néanmoins nécessaire d'appréhender l'impact de la durée de synthèse du MOF UiO-66 sur la morphologie et la structure des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 résultantes.

Ainsi l'influence de la durée de synthèse sur la formation des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS a été étudiée pour des durées comprises entre 3 h et 24 h.

Au premier abord, les différentes images MEB (figure 81) des NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS obtenus avec des durées de synthèse de 3 h, 6 h, 18 h, et 24 h, semblent toutes analogues. En effet, après seulement 3 h de synthèse solvothermale, une quantité importante de NPs MOF UiO-66 avec un diamètre de 89 ± 24 nm sont présentes à la surface des NFs TiO₂. Néanmoins, le diamètre moyen de ces dernières augmente légèrement avec les durées de synthèse passant à 92 ± 13 nm après 6 h de synthèse, 99 ± 18 nm après 18 h de synthèse et à 113 ± 41 nm après 24 h de synthèse. Visuellement, la quantité de NPs MOF UiO-66 à la surface des NFs de TiO₂ semble également augmentée avec la durée de synthèse. Néanmoins, cette indication n'est qu'une impression qualitative et non une confirmation, car il est difficile de quantifier avec exactitude le nombre de NPs à la surface de l'échantillon ou le long d'un NF TiO₂. L'apparition d'une grande quantité de NPs MOF UiO-66 après seulement 3 h de synthèse laisse à penser que leur nucléation à la surface des NFs TiO₂ est quasiment instantanée et que des durées de synthèse courtes suffisent à élaborer cette hétérostructure. Également, comme cela a déjà été souligné lors de l'étude de l'influence de la température de synthèse du MOF, il est possible que le TiO₂ agisse comme un catalyseur pour la nucléation du MOF UiO-66, accélérant la croissance des NPs de MOF UiO-66.

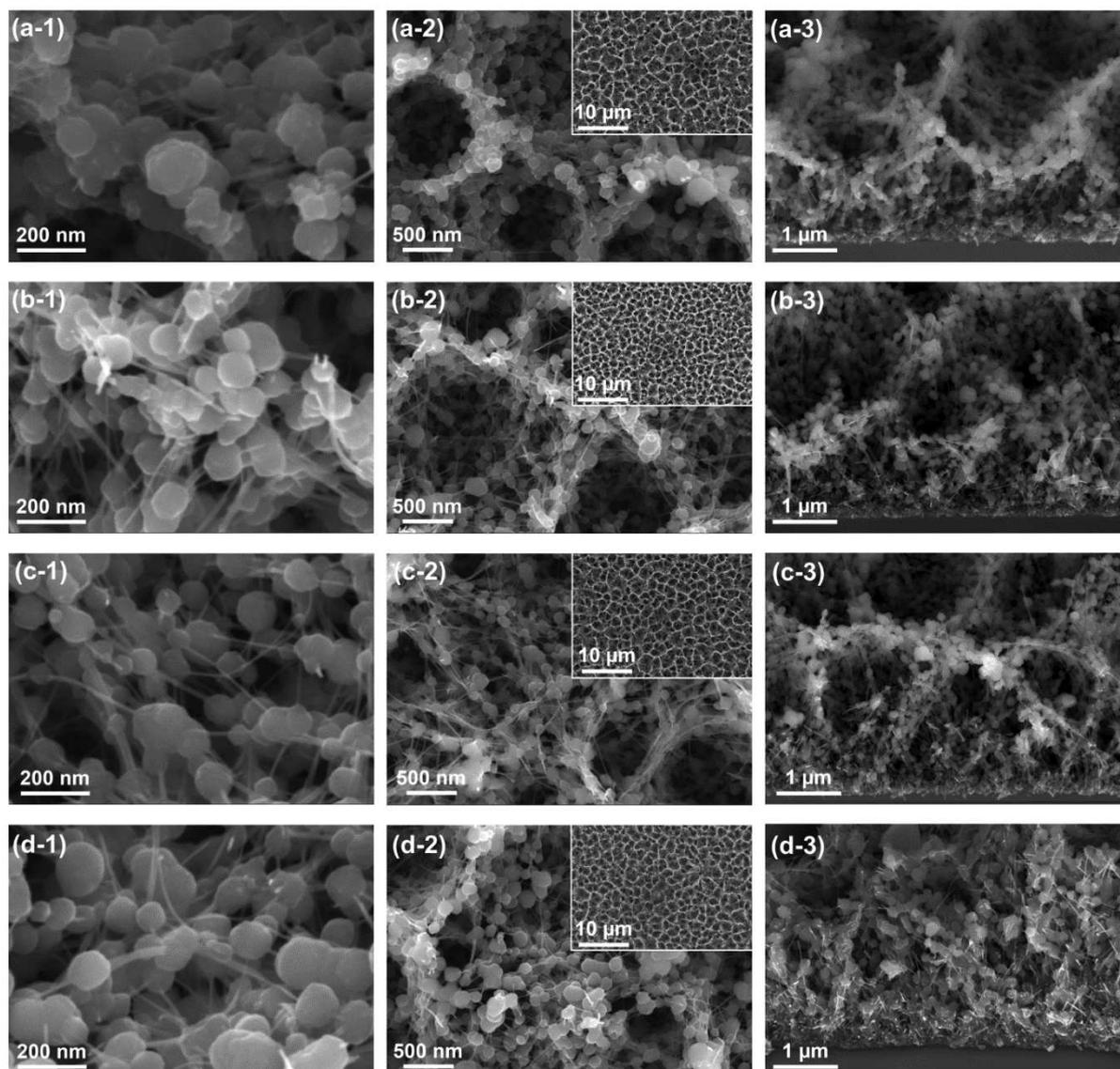


Figure 81 : Images MEB de l'évolution des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66/SMS en fonction de la durée de synthèse. Les libellés (a), (b) et (c) correspondent respectivement à des durées de synthèse solvothermales de 24 h, 18 h, 6 h et 3 h.

Par la suite, les analyses de diffraction des rayons X (Figure 82) ont mis en évidence la présence systématique de la structure cristalline cubique-face-centré du MOF UiO-66 confirmant la bonne formation de ce dernier. Les principales raies de diffraction du MOF UiO-66 correspondant aux plans (111) et (002) se situent respectivement à $7,25^\circ$ et $8,35^\circ$ pour tous les échantillons et donc systématiquement avec un décalage par rapport au MOF UiO-66 pulvérulent. Cela semble démontrer une fois de plus qu'il existe bien une relation de pseudoépitaxie entre les NFs TiO_2 et les NPs MOF UiO-66, comme cela a déjà été rapporté dans la partie 3.1.1 de ce chapitre.

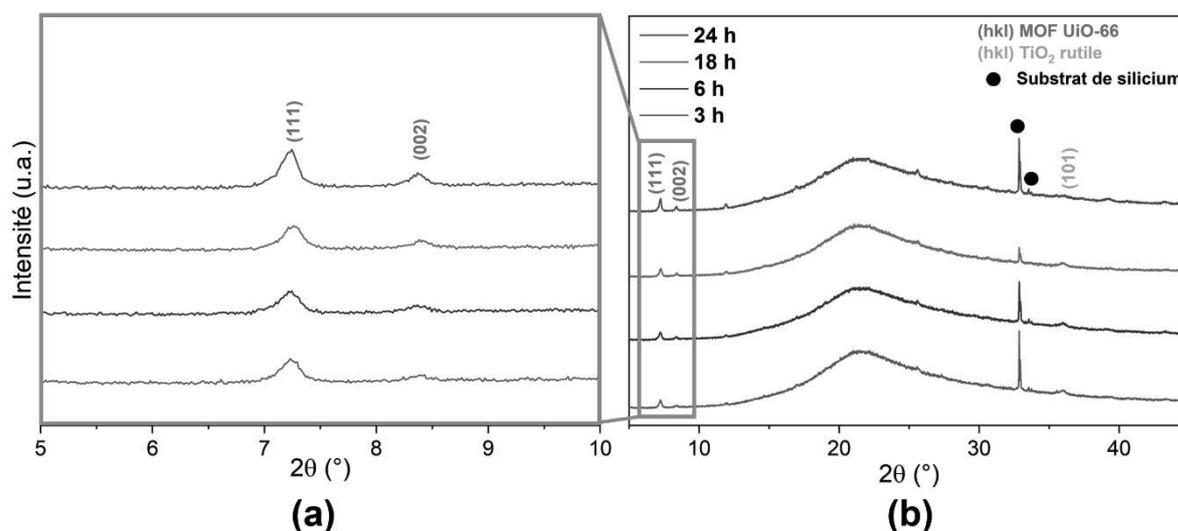


Figure 82 : Diffractogrammes des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS en fonction de la durée de synthèse. Les diffractogrammes des rayons X dans l’encadré orange sont des zooms sur les raies de diffraction comprises entre 5 ° et 10 °.

Il est également important de souligner que l’intensité des raies de diffraction et la taille des cristallites (tableau 27) augmentent avec la durée de synthèse, ce qui indique une amélioration de l’organisation générale de la structure du MOF UiO-66 au cours de la synthèse.

Durée de synthèse du MOF UiO-66 (h)	Diamètre des NPs (nm)	Tailles des cristallites (nm)
24	113 ± 41	47 ± 2
18	99 ± 18	42 ± 2
6	92 ± 13	39 ± 2
3	89 ± 24	38 ± 2

Tableau 27 : Récapitulatifs du diamètre moyen des NPs et de la taille des cristallites du MOF UiO-66 des hétérostructures sur les substrats modèles de Si en fonction de la durée de synthèse.

Lors de l’étude de l’influence de la durée de synthèse sur le MOF UiO-66, nous avons constaté que l’augmentation de ce paramètre n’entraîne qu’une légère augmentation des dimensions des NPs MOF UiO-66. Cependant, l’augmentation de la durée de synthèse influence grandement l’architecture finale de ces NPs et pourrait améliorer l’accès aux pores du MOF UiO-66 (analyse sur le MOF UiO-66 pulvérulent, partie 2.4.2 du chapitre III). Les résultats

obtenus lors de cette étude ont donc orienté **la poursuite de ces travaux vers l'élaboration des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 avec une durée de synthèse de 24 h lors de la synthèse solvothermale du MOF UiO-66.**

3.3 Conclusion de l'étude des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium

La synthèse des NPs MOF UiO-66 sur les NFs TiO₂ a été développée et caractérisée sur les substrats modèles de Si centimétriques d'orientation <100>. Pour rappel, ces hétérostructures prometteuses pour la détection des COPs n'ont jamais été rapportées dans la littérature scientifique à notre connaissance, une étude générale de cette dernière a donc été nécessaire. Dans cette partie, l'objectif était de définir au mieux ces hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS en caractérisant leur morphologie, leur structure cristalline et leurs groupements chimiques superficiels. Cette étude a été réalisée en comparant l'hétérostructure NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS avec ces composants, c'est-à-dire les NFs TiO₂/SMS et le MOF UiO-66 pulvérulent.

Dans un premier temps, **une étude structurale et morphologique des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS** a permis de révéler que les NPs MOF UiO-66 croissent sur les NFs TiO₂ selon une relation de pseudoépitaxie entre les deux matériaux. D'autre part, les différentes analyses par spectroscopie ont mis en évidence les principaux éléments et groupements chimiques du MOF UiO-66 témoignant de sa bonne formation. En plus de cela, ces dernières analyses ont également permis de définir le type de liaisons créées entre le TiO₂ et le MOF UiO-66 lors de la nucléation hétérogène de ce dernier avec **la formation privilégiée de ponts oxo Ti-O-Zr.**

Par la suite, **les conditions optimales de synthèse** permettant à la fois de contrôler la croissance des NPs de MOF UiO-66 et le développement de la surface globale sur le substrat modèle de Si ont été recherchées. **L'influence de la température de synthèse et l'influence de la durée de synthèse** ont été étudiées à ces fins. L'étude de l'influence de la température de synthèse a révélé d'importantes modifications morphologiques, structurales et de la surface développées par le MOF UiO-66. L'étude de l'influence de la durée de synthèse a permis de comprendre qu'un temps de synthèse minimum est nécessaire à la cristallisation et à la formation complète du MOF UiO-66.

Les conditions optimales de synthèse initialement établies pour l'élaboration des MOF UiO-66 pulvérulent ont été confirmées comme étant aussi les conditions optimales pour l'élaboration des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS. Pour résumer, ces conditions de synthèse sont les suivantes : **une solution de 40 mL de DMF/HCl (ratio volumique : 15/1) à laquelle est ajouté 0,3125 g ZrCl₄ et 0,335 g de H₂BDC est préparé dans un premier temps. Par la suite, une réaction solvothermale est réalisée avec le substrat et la solution à l'intérieur d'un autoclave qui est mis au four à 150 °C pendant 24 h.** En respectant ces

conditions de synthèse, le meilleur compromis entre une surface de capture élevée ($1104 \pm 29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et une organisation des NPs sans agglomérats est obtenu.

L'ensemble de cette étude a permis de définir et de caractériser les hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66/SMS ainsi que de comprendre l'influence de divers paramètres de synthèse sur des substrats de Si. Les conditions optimales de cette synthèse ont été transférées sur des μ leviers pré-nanostructurés avec des NFs TiO_2 et les résultats de ces travaux sont rapportés dans la partie suivante.

4 Transfert du protocole de synthèse sur microlevier

Le protocole optimisé sur substrat modèle de Si qui est transféré sur μ levier est rappelé ci-dessous :

(1) Une première étape qui permet d'élaborer des NFs TiO_2 / μ leviers :

- (i) Une couche d'accroche de TiO_2 est élaborée sur le μ levier avec une technique de dépôt par évaporation sous-vide de titane métallique, suivie d'un recuit sous air à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 8 h avec une montée en température de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.
- (ii) Une solution est préparée afin de réaliser une synthèse solvothermale. Cette solution contient un mélange 25 mL de HCl (37 % en masse) et de MEK avec un ratio volumique 1/1 auquel est ajouté 0,75 mL de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.
- (iii) La synthèse solvothermale permettant l'obtention des NFs TiO_2 est appliquée sur les μ leviers recouverts de la couche d'accroche de TiO_2 . Le μ levier et la solution sont placés dans une chemise en Teflon. Cette dernière est également mise dans un autoclave en acier inoxydable. L'ensemble est placé dans une étuve à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h.

(2) Une seconde étape qui permet d'élaborer des NFs TiO_2 @MOF UiO-66/ μ leviers:

- (i) La première étape consiste à préparer une solution contenant un mélange DMF/HCL avec un ratio volumique de 15/1 auquel est ajouté 0,3125 g de ZrCl_4 et 0,335 g de H_2BDC .
- (ii) La solution et le NFs TiO_2 / μ levier sont placés dans la chemise en Teflon entourée de l'armature métallique. L'autoclave est placé dans une étuve à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h. Par la suite, l'autoclave est laissé à refroidir pendant 3 h.
- (iii) Le μ levier final nanostructuré récupéré est lavé avec de l'eau distillée, de l'acétone et de l'éthanol, et pour finir, il est séché en utilisant une étuve sous vide primaire à $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.1 Analyse de la morphologie des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66/microlevier

La morphologie des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66 sur les μ leviers a été étudiée à partir des images MEB regroupées sur la figure 83. La figure 83-a et la figure 83-b montrent respectivement les deux étapes successives pour aboutir aux hétérostructures multi-échelles avec (a) les NFs TiO_2 sur un μ levier (NFs TiO_2/μ levier) et (b) les NFs TiO_2 @MOF UiO-66/ μ levier.

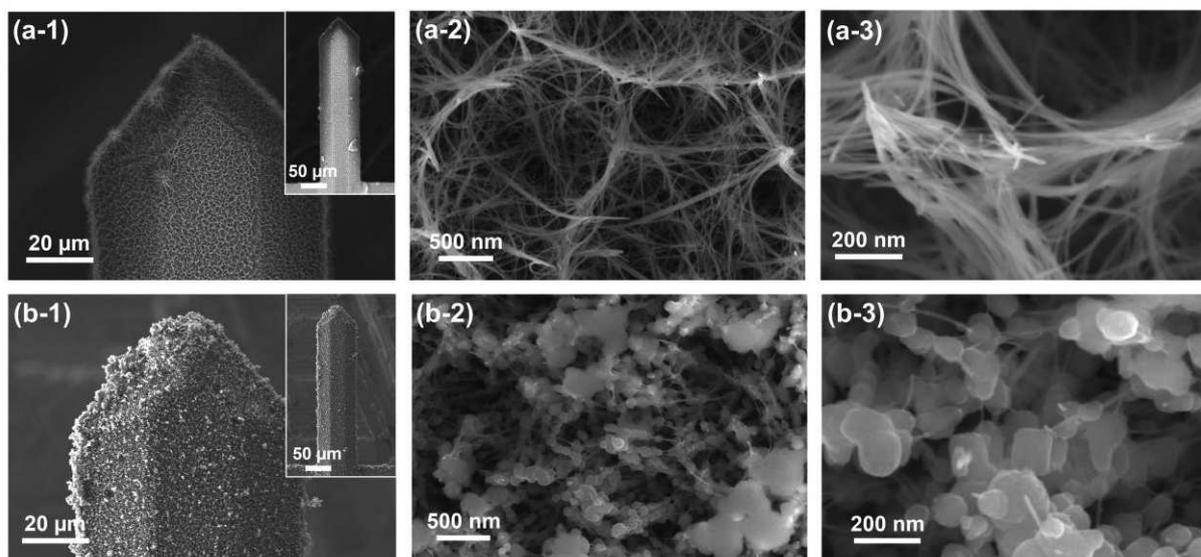


Figure 83 : Images MEB montrant les étapes successives d'hétéro-structuration avec (a) des NFs TiO_2/μ levier et (b) des NFs TiO_2 @MOF UiO-66/ μ levier.

Une évolution semblable à celle observée sur les substrats modèles de Si est constatée à la surface des μ leviers. En effet, après synthèse du MOF UiO-66 sur les NFs TiO_2/μ leviers, des NPs de MOF UiO-66 d'environ $94,2 \pm 28,9$ nm de diamètre ont crû à la surface des NFs TiO_2 et ces NFs TiO_2 @MOF UiO-66 sont réparties de manière relativement homogène sur l'ensemble de la surface du μ levier.

Néanmoins, la présence de quelques NPs MOF UiO-66 agglomérées sur la face arrière de certains μ leviers a été mise en évidence. Dans certains cas, ces dernières pourraient diffracter ou défocaliser le laser empêchant la lecture optique des mouvements du capteur. Cela est contraignant pour la création d'un système de détection avec des mesures fiables. Malheureusement, aucune solution viable et non onéreuse n'a été trouvée pour l'instant afin de résoudre correctement ce problème. Cependant, des μ leviers ne présentant aucune particule sur leur face arrière ont pu être obtenus et ont été testés pour la détection du DMMP afin d'évaluer l'apport en sensibilité des NFs TiO_2 @MOF UiO-66/ μ leviers (chapitre IV). En

effet, bien que la répétabilité des synthèses reste encore à optimiser, la surface développée et accessible offerte par ces hétérostructures sur la face avant des μ leviers peut présenter une avancée non négligeable pour la détection de COPs.

4.2 Analyse par spectroscopie Raman des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 sur microlevier

Les résultats de l'analyse par spectroscopie Raman (annexe C.5) sont présentés sur la figure 84, sous forme d'une analyse comparative entre du MOF UiO-66 pulvérulent, les NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS et les NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ levier.

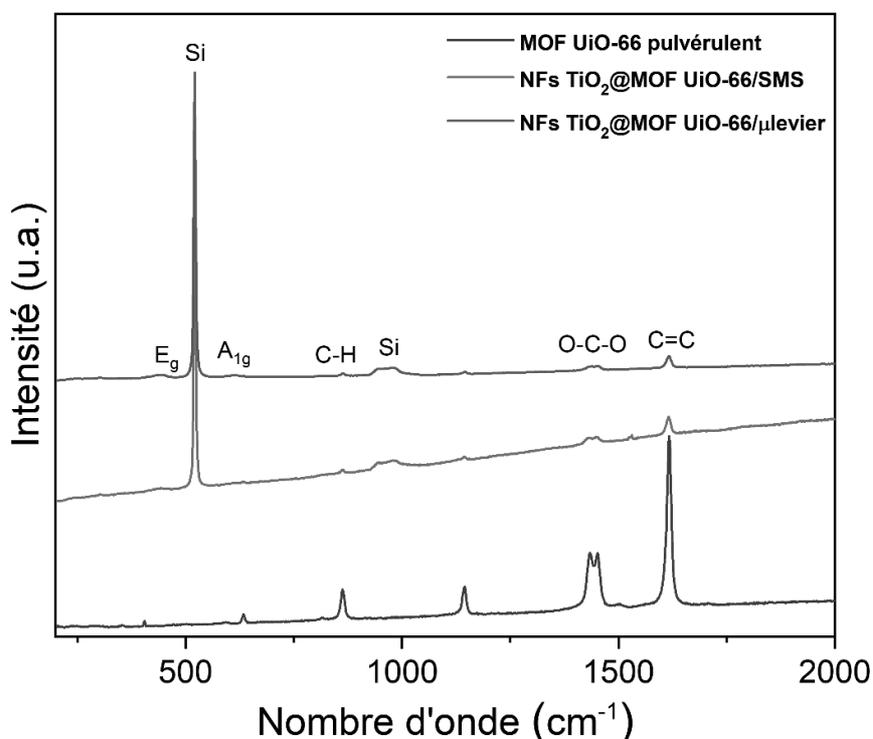


Figure 84 : Spectres Raman du MOF UiO-66 pulvérulent, des NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS et des NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ levier.

Les échantillons avec des NFs TiO₂@MOF UiO-66 présentent, quel que soit le support, substrat ou μ levier, des raies à 443 et 609 cm⁻¹ caractéristiques du TiO₂ rutile et correspondant respectivement aux modes E_g et A_{1g} de ce dernier.³⁴²⁻³⁴⁵ Ce résultat est en accord avec les analyses DRX et Raman du chapitre II révélant la phase rutile du TiO₂. Les raies qui se situent à 520 et 940 cm⁻¹ sont attribuées au Si du substrat ou du μ levier.³⁴⁶ Les autres raies du spectre Raman sont attribuées au MOF UiO-66 avec une raie principale à 1615 cm⁻¹ qui est assignée aux liaisons du carbone dans le cycle aromatique des ligands BDC. Les secondes raies qui se situent à 1450 et 1434 cm⁻¹ sont assignées aux vibrations des carboxylates formant la liaison

entre le ligand BDC et le CM-Zr. La raie à 1145 cm⁻¹ correspond au mode de respiration des cycles de téréphtalates. La dernière raie est associée au mode de vibration des liaisons C-H dans le plan des ligands BDC et se situe à 860 cm⁻¹.³⁹³ L'ensemble des raies Raman principales du MOF UiO-66 se retrouve donc sur les NFs TiO₂@MOF UiO-66 développés sur substrat modèle de Si et μ levier. Cela témoigne de la présence du MOF UiO-66 sur les deux supports.

Un point à noter sur les spectres Raman est l'inclinaison plus ou moins prononcée de la ligne de base de ces spectres par rapport à l'axe des abscisses (nombre d'onde). Ce phénomène apparaît lors d'analyses de matériaux présentant des propriétés de fluorescence.³⁹⁴ Bien que ce point ne soit pas d'un intérêt direct dans nos recherches, il faut savoir que les MOFs sont aujourd'hui une classe de matériaux qui suscitent également un intérêt pour leur propriété de fluorescence.³⁹⁵

5 Conclusion

Au cours de ce troisième chapitre, dont l'objectif final est la nanostructuration multi-échelles des μ leviers et faisant suite au chapitre II, le cheminement menant à l'élaboration des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ leviers a été décrit et analysé. L'objectif étant d'accroître davantage la surface de capture des capteurs de type μ levier afin d'améliorer leur sensibilité et leur sélectivité vis-à-vis des COPs.

Préalablement, les caractérisations du MOF UiO-66 pulvérulent ont été nécessaires. Pour ce faire, des analyses MEB, DRX, BET, ATG, FT-IR ATR et XPS ont permis de définir la morphologie, la structure cristalline, la surface spécifique, la porosité et la composition chimique du MOF UiO-66 pulvérulent.

Dans un second temps, une étude des NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS a été menée. Les NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS ont été caractérisés et comparés aux matériaux qui les composent (NFs TiO₂/SMS ou MOF UiO-66 pulvérulent), montrant bien la formation de MOF UiO-66 sur les substrats pré-nanostructurés avec des NFs TiO₂, cependant avec quelques particularités comme une déformation de la maille due à la relation de pseudoépitaxie entre le TiO₂ rutile et le MOF UiO-66. Par la suite, **une étude de l'influence de divers paramètres de synthèse** a été réalisée pour permettre l'augmentation de la surface de capture du MOF UiO-66, tout en contrôlant la taille et la répartition des NPs de MOF UiO-66 sur la surface des NFs TiO₂/SMS. À la fin de cette étude, il a été choisi de conserver les conditions de synthèse d'origine qui avait été optimisée pour l'obtention de MOF UiO-66 pulvérulent. Ces dernières permettent à la fois de conserver une architecture hiérarchisée avec des NPs de MOF UiO-66 non agglomérées de 113 ± 41 nm de diamètre et de développer une surface de capture élevée (1104 ± 29 m²·g⁻¹). **Ces conditions de synthèse sont rappelées : une solution de 40 mL de DMF/HCl (ratio volumique : 15/1) à laquelle sont ajoutés 0,3125 g ZrCl₄ et 0,335 g de H₂BDC,**

est préparée. La réaction solvothermale est réalisée en mettant le substrat et la solution dans un autoclave, lui-même, mit au four à 150 °C pendant 24 h.

Pour finir ce chapitre, **ce protocole de synthèse a été transféré sur des μleviers à lecture optique.** Ce dernier a permis l'obtention de NFs TiO₂@MOF UiO-66 répartis de manière relativement homogène sur l'ensemble de la surface du μlevier. Les NPs de MOF UiO-66 résultantes mesurent $94,2 \pm 28,9$ nm de diamètre et la spectroscopie Raman a bien confirmé la formation du MOF UiO-66 à la surface des μleviers.

Bien que cette étude ait permis d'apporter énormément d'éclaircissement sur la formation des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66, la chimie du MOF UiO-66 est riche en possibilités et présente pour l'avenir un énorme potentiel. C'est pour cela que les travaux réalisés ici se veulent novateurs, mais ne sont certainement qu'un début d'étude qui mériterait encore d'être approfondie.

La suite et dernier chapitre de ce manuscrit de thèse rapporte l'évaluation des performances en détection des différents μleviers développés lors de ces travaux (chapitre IV).

Chapitre IV : Détection des composés organophosphorés en phase gazeuse

1 Introduction

Lors des chapitres précédents, les études sur le développement et l'optimisation des nanostructurations ont été rapportées, dans un premier temps, avec l'élaboration des nanofils de dioxyde de titane (NFs de TiO_2) (chapitre II), puis dans un second temps avec la formation des hétérostructures de nanofils de dioxyde de titane et de MOF UiO-66 (NFs TiO_2 @MOF UiO-66) (chapitre III). Le développement de ces nanostructures a été mené en deux étapes, avec (1) une étude sur substrat modèle de silicium (Si), puis (2) le transfert de la synthèse sur microlevier (μ levier). Dans le présent chapitre, les performances en détection des μ leviers nanostructurés sont rapportées.

Pour commencer, le pilote de détection est décrit. On y retrouve le système de génération de vapeurs d'un simulant du Sarin, le DiMéthylMéthylPhosphonate (DMMP), mais également le système analytique constitué d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) qui permet de contrôler avec précision la concentration des vapeurs générées. Une tête de microscope à force atomique (AFM) a permis de réaliser les mesures lors des tests de détection, mais également de mesurer l'évolution de la fréquence de résonance à chaque étape de la nanostructuration. Enfin, une chambre de détection permettant de réaliser les mesures lors des tests de détection dans un environnement contrôlé est décrite.

Par la suite, l'évaluation des performances en détection des μ leviers nanostructurés est rapportée. Tout d'abord, une étude approfondie a été réalisée sur les μ leviers recouverts de NFs TiO_2 (NFs TiO_2/μ leviers). L'apport de la première étape de nanostructuration par rapport au μ levier en Si nu a été validé et l'influence de quelques paramètres de synthèse sur la géométrie des NFs de TiO_2 a été menée. Ensuite, une étude sur les mécanismes d'adsorption a été réalisée en étudiant les cinétiques de sorption des courbes de détection. **Ensuite, la sensibilité et la limite de détection (LOD) des NFs TiO_2/μ leviers ont été évaluées.**

Pour finir, une évaluation des performances des μ leviers recouverts de NFs TiO_2 @MOF UiO-66 (NFs TiO_2 @MOF UiO-66/ μ leviers), a été réalisée. Un gain en sensibilité notable a été obtenu montrant bien l'apport de la seconde étape de nanostructuration. Néanmoins, suite à d'autres problématiques observées avec les NFs TiO_2 @MOF UiO-66/ μ leviers, des pistes qui apporteront des solutions pour l'avenir de ce projet ont été explorées.

Enfin, pour clôturer ce chapitre, **les mécanismes d'interactions chimiques** entre les nanostructures développées lors de cette thèse et le DMMP ont été expliqués lors d'une étude par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier à réflectance diffuse (abréviation : DRIFT, annexe C.6.).

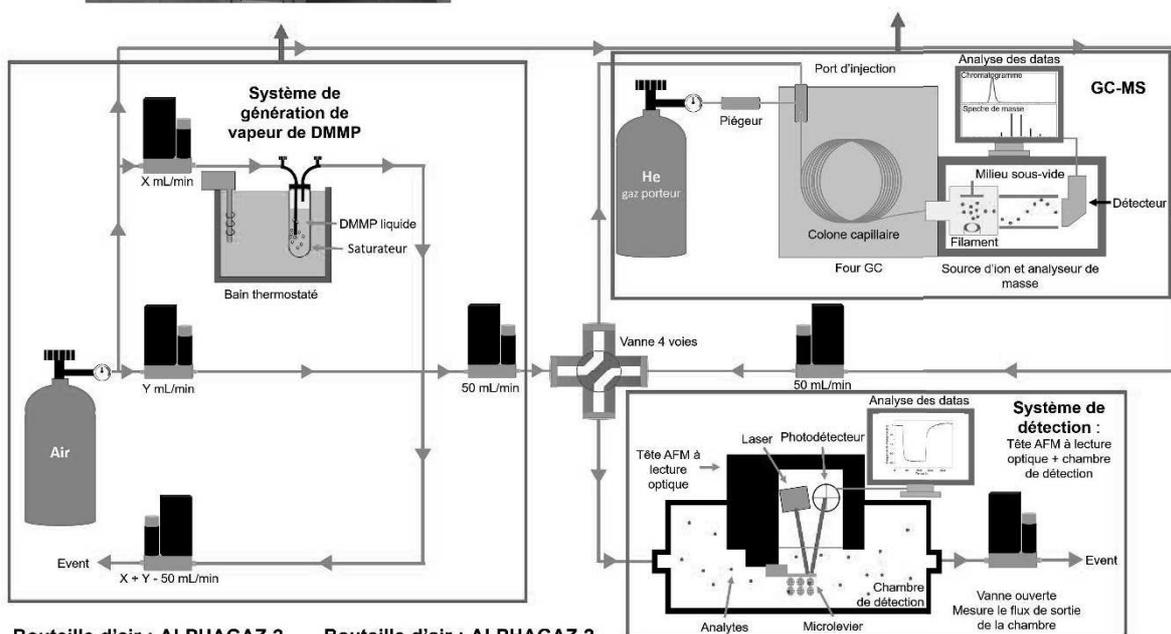
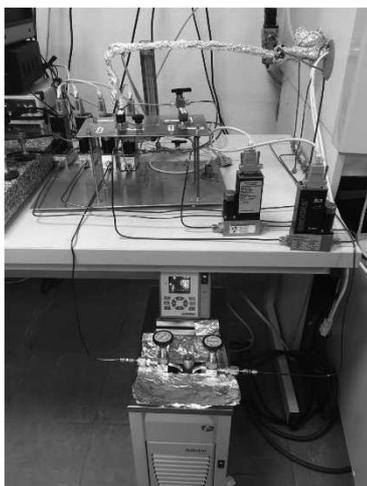
2 Dispositif de mesure de détection du DMMP

2.1 Description générale du pilote de détection

Les performances des capteurs de type μ levier élaborés lors de cette thèse sont évaluées à l'aide d'un système de détection illustré sur la figure 85. Ce système est placé dans une pièce climatisée (21 °C) afin de maîtriser/contrôler au mieux les conditions (ambiantes) lors des mesures. Il est composé de plusieurs parties reliées entre-elles par un réseau de tubulures en acier inoxydable permettant de faire circuler les gaz. Ces tubes, d'un diamètre de 3,18 mm, ont été fournis par la société SWAGELOK et ont été recouverts d'un revêtement spécifique (Sulfinert) par la société RESTEK. Ce revêtement permet de limiter les phénomènes d'adsorption et de corrosion. Les différentes parties qui le composent sont :

- Un système de génération de vapeurs de DMMP conçu en partie par le laboratoire NS3E. Ce système permet de générer un flux d'air contenant des vapeurs de DMMP avec une concentration maîtrisée et variable.
- Une GC-MS qui permet de mesurer régulièrement la concentration de vapeurs de DMMP générées en continu.
- Une chambre de détection qui permet d'exposer le μ levier aux vapeurs de DMMP. Celle-ci est constituée d'un cylindre creux de 20 cm³ composé d'un polymère chimiquement inerte (polyetheretherketone ou PEEK). Le flux vecteur est dirigé parallèlement au μ levier.
- Une tête AFM à lecture optique qui s'emboîte dans la chambre de détection et permet le suivi de la fréquence de résonance du μ levier au cours du temps. Le suivi de la fréquence de résonance est réalisé à partir d'une boucle à verrouillage de phase¹¹ ou BVP (en anglais, phase-locked loop, ou PLL) sur une interface LabVIEW.

¹¹ Une boucle à verrouillage de phase est un montage électronique qui permet d'asservir la phase ou la fréquence de sortie d'un signal sur la phase ou la fréquence d'entrée du même signal dans un système.



Bouteille d'air : ALPHAGAZ 2 AIR

- Composition :
- N₂ : 79,1 M%
 - O₂ : 20,9 M%
 - CO₂ : < 100 ppb
 - CO : < 100 ppb
 - C_nH_m : < 50 ppb
 - H₂O : < 500 ppb
 - NO_x : < 10 ppb
 - SO₂ : < 10 ppb

Bouteille d'air : ALPHAGAZ 2 HELIUM

- Composition :
- He₂ : 100 M%
 - O₂ : < 100 ppb
 - CO₂ : < 100 ppb
 - CO : < 100 ppb
 - C_nH_m : < 100 ppb
 - H₂O : < 500 ppb
 - H₂ : < 100 ppb

Matériel composant le dispositif de génération de vapeur :

- Débitmètre massique : Brooker
- Bain thermostaté : JULABO
- Système GC : Agilent Technologies 7890A
- Système MS : Agilent Technologies 5975
- Tête AFM : Pico SPM LE
- Chambre de détection : Fabriqué à l'atelier du laboratoire
- Tuyauterie : Swagelok
- DMMP : Sigma Aldrich (pureté > 97 %)

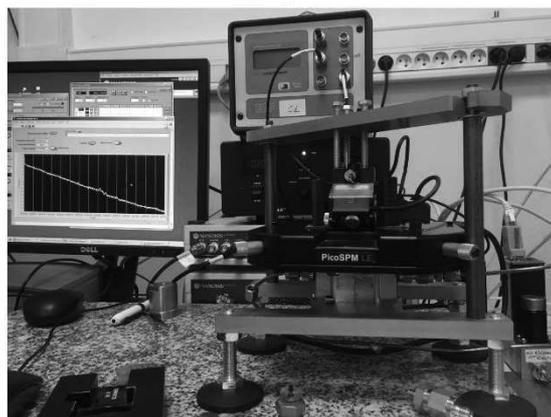


Figure 85 : Schéma général du pilote de détection utilisé lors de ces travaux

2.2 Le système de génération de vapeurs de DMMP

Le circuit de génération de vapeurs de DMMP est illustré sur la figure 85. L'air qui y circule est fourni par une bouteille d'AirLiquid Alphasgaz™ 2 Air Smartop de composition connue ($N_2 = 79,1$ M%, $O_2 = 20,9$ M%, $H_2O < 500$ ppb, $CO_2 < 100$ ppb, $CO < 100$ ppb, $C_nH_m < 50$ ppb, $SO_2 < 10$ ppb et $NOX < 10$ ppb). Les flux d'air dans le circuit de génération de vapeurs sont contrôlés par des débitmètres massiques (BROOKS Instruments). Globalement, le circuit peut-être divisé en plusieurs parties :

- Le circuit de génération des vapeurs de DMMP
- Le circuit de dilution des vapeurs de DMMP
- Le circuit d'air pur servant de référence lors des analyses

Pour la génération des vapeurs de DMMP, un débitmètre massique pouvant travailler à un flux porteur ($F_{porteur}$) compris entre 1 à 10 mL·min⁻¹ est placé en amont d'un saturateur contenant du DMMP liquide. Ce saturateur est placé dans un bain thermostaté généralement à 19 °C lors de nos manipulations. Cette température a été choisie, car elle permet d'être légèrement en dessous de celle de la pièce climatisée à 21 °C et ainsi d'éviter des phénomènes de condensation du DMMP dans les conduites. Le flux de vapeurs de DMMP générées (F_{DMMP}) peut être calculé en utilisant la formule dans l'équation 42 ci-dessous^{396,397} :

$$F_{DMMP} = \left(\frac{P_{DMMP} \cdot F_{porteur}}{P_0 - P_{DMMP}} \right) \quad (\text{Équation 42})$$

Où P_0 est la pression dans le saturateur qui est considérée identique à la pression atmosphérique, c'est-à-dire de 101325 Pa, et P_{DMMP} est la pression de vapeur saturante du DMMP qui est déterminée par l'équation d'Antoine (équation 43) donnée ci-dessous^{396,398} :

$$\ln (P_{DMMP}) = \left(A - \frac{B}{C + T} \right) \quad (\text{Équation 43})$$

T est la température du saturateur en Kelvin (ici, 292,15 K) et A, B et C sont les coefficients de l'équation d'Antoine. Ces derniers changent pour chaque type d'analyte. Dans le cas du DMMP, ces coefficients A, B et C ont été déterminés par Butrow et al.³⁹⁹ et sont respectivement de 22,319, 4340 et -51,7 pour des températures comprises entre 263,2 et 453,8 K.

Par la suite, le gaz saturé en vapeurs de DMMP est mélangé à un gaz de dilution ne contenant que de l'air dont le flux est contrôlé par un débitmètre massique pouvant travailler entre 5 et 500 mL·min⁻¹. Ce mélange se produit de manière homogène en continu dans les conduites de gaz. La concentration en DMMP générée par le flux total peut-être déterminée par l'équation 44 ci-dessous^{396,400} :

$$C_{DMMP}(\text{ppm}) = \left(\frac{F_{DMMP} \cdot 10^6}{F_{dilution} + F_{porteur} + F_{DMMP}} \right) \quad (\text{Équation 44})$$

Ce flux dilué est ensuite divisé en deux flux distincts. Un flux pour la détection ($F_{détection}$) de 50 mL·min⁻¹ qui est envoyé en continu par l'intermédiaire d'une vanne 4 voies vers un dispositif de mesure de la concentration (dans notre cas, une GC-MS) et un autre flux résiduel (F_{event}) qui représente simplement le surplus du $F_{dilution}$ qui a permis la dilution, mais qui est inutile à l'analyse. Ce F_{event} correspond simplement au flux total F_{tot} duquel est soustrait le flux $F_{détection}$ et peut-être décrit par l'équation 45 ci-dessous :

$$F_{event} = F_{tot} - F_{détection} = F_{dilution} + F_{porteur} + F_{DMMP} - F_{détection} \quad (\text{Équation 45})$$

En parallèle à la génération de vapeurs de DMMP et par l'intermédiaire de la vanne 4 voies, un flux de référence (F_{ref}) de 50 mL·min⁻¹ qui contient uniquement de l'air pur et provenant du troisième circuit est dirigé dans la chambre de détection afin de stabiliser la fréquence de résonance du plevier. Une fois que la GC-MS indique une concentration de DMMP stable, la vanne 4 voies est tournée de telle manière à ce que $F_{détection}$ et F_{ref} soient interchangeés pour conduire les vapeurs de DMMP avec une concentration connue vers la chambre de détection.

2.3 Le chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse

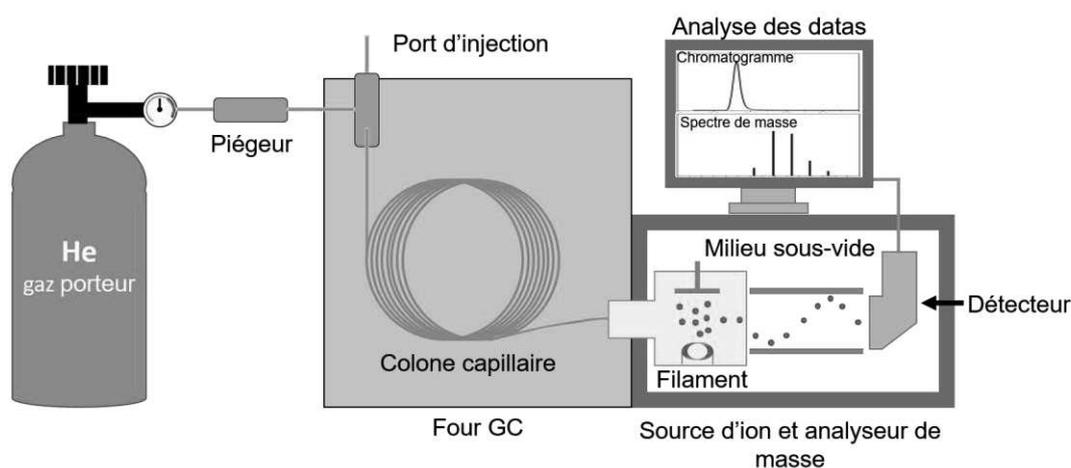


Figure 86 : Schéma illustratif d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse.

Comme cela a été signalé dans la partie précédente, le $F_{\text{détection}}$ est analysé au préalable par un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse simple quadripôle Agilent-7890A-5975 (annexe B.1.1). Un schéma illustratif d'un GC-MS est présenté sur la figure 86. Pour ce faire, le GC possède une vanne d'échantillonnage relié à un port d'injection. Les vapeurs de DMMP sont mélangées à un flux de gaz porteur (ici, de l'hélium) dans l'injecteur en mode split avec un ratio de 40:1. Puis, ce mélange de gaz est injecté avec un débit de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et une pression de 1,8 bar dans une colonne DB5 (5 %-phényl)méthylpolysiloxane de 5 m de longueur et de $100 \mu\text{m}$ de largeur qui est adaptée à l'identification des composés organophosphorés (COPs). La colonne est chauffée dans un four à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pour effectuer une isotherme pendant 2 min. Afin de mesurer des masses comprises entre 50 et 150 m/z , la source du MS et le quadripôle MS sont respectivement chauffés à $230 \text{ }^\circ\text{C}$ et $150 \text{ }^\circ\text{C}$. L'injection des analytes dure 30 s. L'acquisition des données MS est réalisée avec le programme ChemStation (version E .02.02.1431). Une analyse complète dure 2,2 min et le DMMP apparaît sur le chromatogramme à un temps de rétention de 1,02 min (figure 87-a). Le spectre de masse montre la présence de 5 ions caractéristiques du DMMP (figure 87-b).⁴⁰¹

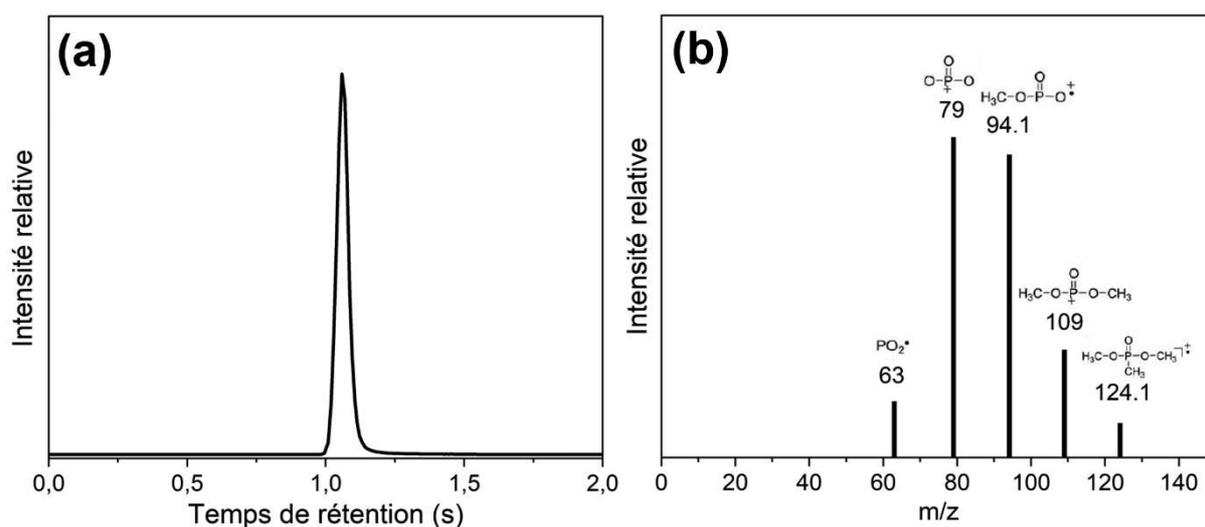


Figure 87 : (a) Chromatogramme et (b) spectre de masse du DMMP obtenu à partir des vapeurs de DMMP.

A noter que la calibration avait déjà été réalisée dans le cadre d'autres projets antérieurs.^{206,207}

2.4 Principe général des mesures sur microlevier

2.4.1 Principe des mesures de fréquence de résonance

Pour rappel, les μ leviers employés lors de cette thèse ont pour référence TL-NCL-50 et proviennent de chez NanoAndMore GmbH. Ils ont pour dimension $225 \pm 10 \mu\text{m}$ de long, $38 \pm 7,5 \mu\text{m}$ de large et $7 \pm 1 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Le mode de détection employé lors de ces

travaux est le mode dynamique standard, c'est-à-dire qui mesure la flexion transversale du μ levier lors des tests de détection. Pour les mesures de leur fréquence de résonance, ces derniers sont montés sur une tête d'un AFM multimode (Pico SPM) à lecture optique. Également, les modes d'actionnement et de lecture des μ leviers sont décrits en détail dans le chapitre I. La figure 88 ci-dessous schématise un μ levier utilisant un processus de lecture optique pour la détection, comme utilisé lors de ces travaux.

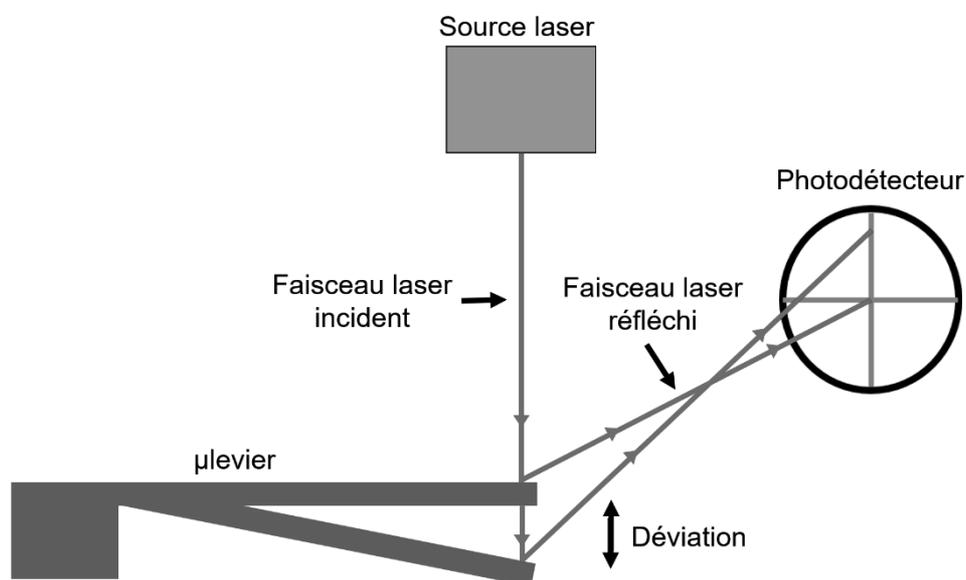


Figure 88 : Schéma illustratif d'une mesure de la déflexion du laser avec un photodétecteur

Les mesures de flexion par lecture optique et la détermination de la fréquence de résonance du μ levier se font en suivant les étapes ci-dessous :

- (1) Dans un premier temps, un laser est focalisé sur l'extrémité libre du μ levier et est réfléchi vers un photodétecteur segmenté en 4 cadrans.
- (2) Par la suite, le μ levier est actionné via un signal alternatif délivré au système piézoélectrique du μ levier. Le photodétecteur lit les mouvements mécaniques verticaux du μ levier (flexion transversale) en suivant la position du laser à sa surface.
- (3) Un balayage en fréquences d'excitation du μ levier entre 50 et 200 kHz est ensuite réalisé afin de déterminer la fréquence de résonance du μ levier.

La fréquence de résonance est atteinte quand les propriétés élastiques du μ levier restent inchangées et que les effets d'amortissement sont insignifiants pendant le processus d'adsorption moléculaire. Pour rappel au chapitre I, cette fréquence de résonance (f_0) est définie par l'équation 46 écrite ci-dessous :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (\text{Équation 46})$$

Où f est la fréquence de résonance du mode fondamental du μ levier (Hz), k est la constante de raideur ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) et m^* est la masse effective du μ levier (kg). La figure 89 ci-dessous présente l'amplitude et la phase d'un μ levier Si dans un encadrement de ± 4000 Hz autour de sa fréquence de résonance.

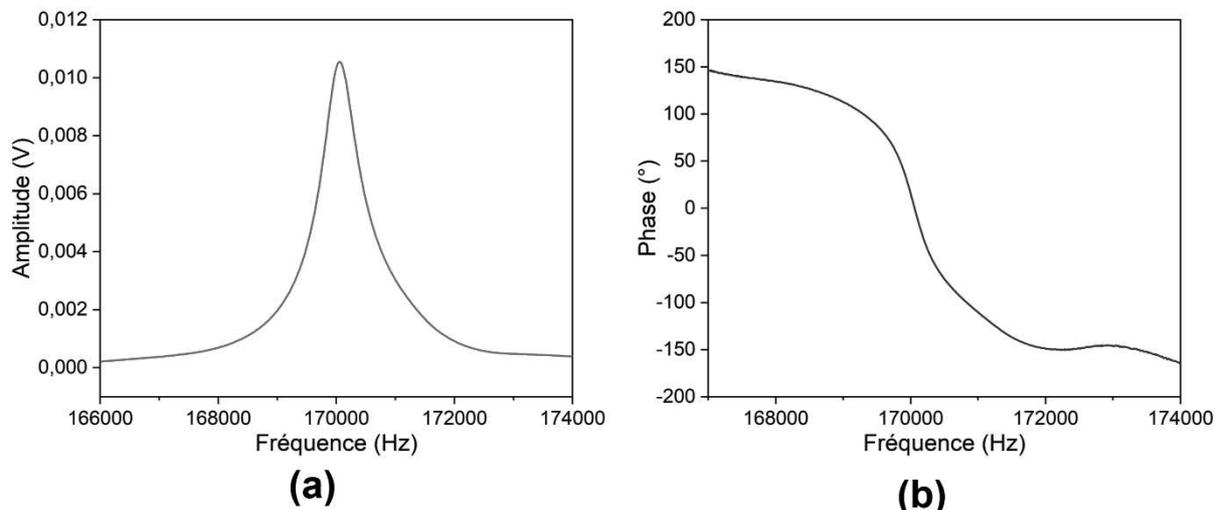


Figure 89 : Courbes (a) d'amplitude et (b) de phase d'un μ levier Si dans un encadrement de ± 4000 Hz autour de sa fréquence de résonance.

2.4.2 Suivi de la fréquence de résonance au cours de la nanostructuration avec les NFs TiO_2

Lors des différentes étapes de nanostructuration des μ leviers (schématisés sur la figure 90), leurs propriétés mécaniques et leurs fréquences de résonance changent, car leur constante de raideur (k) et leur masse effective (m^*) sont influencées par les différentes étapes de nanostructuration.

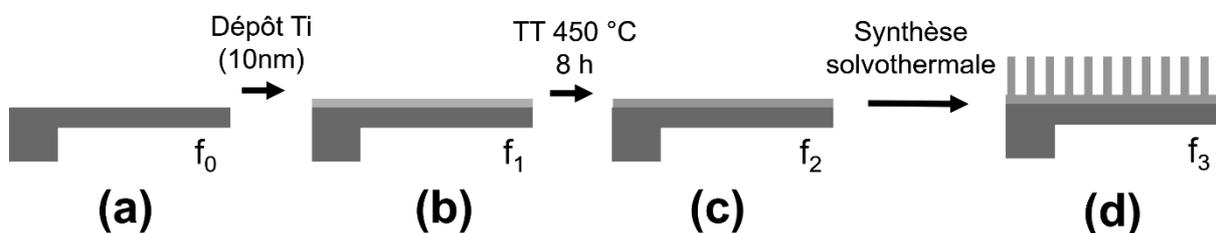


Figure 90 : Schéma des différentes étapes de nanostructuration des μ leviers avec (a) un μ levier Si, (b) un μ levier Ti (10 nm), (c) un μ levier Ti(10 nm)+TT450 °C et (d) un NFs TiO_2/μ levier .

Les variations de la fréquence de résonance (f) et du facteur de qualité (Q) ont été mesurées pour chaque étape de nanostructuration, depuis le μ levier Si nu jusqu'au μ levier avec les NFs TiO_2 . Pour rappel, ces étapes de nanostructuration sont les suivantes :

- Le μ levier Si nu avec sa fréquence de résonance f_0 et son facteur de qualité Q_0 avant toute étape de synthèse (figure 90-a).
- Le μ levier recouvert d'une couche de Ti (10 nm) (μ levier Ti(10 nm)) avec sa fréquence de résonance f_1 et son facteur de qualité Q_1 après le dépôt d'une couche de titane métallique de 10 nm par évaporation sous vide (figure 90-b).
- Le μ levier recouvert d'une couche de TiO_2 (μ levier Ti(10 nm)+TT450 °C) avec sa fréquence de résonance f_2 et son facteur de qualité Q_2 après traitement thermique du μ levier Ti(10 nm) à 450 °C pendant 8 h et avec une montée en température de 5 °C·min⁻¹ (figure 90-c).
- Le μ levier avec les NFs TiO_2 avec sa fréquence de résonance f_3 et son facteur de qualité Q_3 après la synthèse solvothermale permettant l'obtention de NFs de TiO_2 rutile (chapitre II (figure 90-d)). Ces conditions de synthèse solvothermale sont les suivantes : une solution de 25 mL HCl/MEK (ratio volumique de 1/1) à laquelle est ajoutée 0,75 mL de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ est mise dans un autoclave avec le μ levier. L'ensemble est chauffé à 200 °C pendant 2 h.

Le tableau 28 regroupe les différentes fréquences de résonance mesurées à chaque étape de la nanostructuration (f_0 , f_1 , f_2 et f_3) et les différents paramètres calculables à partir de ces dernières. Les Δf_1 , Δf_2 et Δf_3 représentent la différence entre les fréquences de résonance, $\Delta f_{i+1} = f_{i+1} - f_i$. m_{Ti}^* et m_{NFs}^* représentent respectivement la masse effective de titane déposée sur le μ levier et la masse effective des NFs sur le μ levier après synthèse solvothermale (si la variation de la constante de raideur k n'est pas prise en compte). Pour ce faire, nous avons calculé la masse théorique de la micropoutre en Si et la masse théorique de la couche de Ti sur le μ levier, respectivement par les équations 47 et 48, ci-dessous (le μ levier est considéré avec une géométrie rectangulaire) :

$$m_0 = L \cdot l \cdot e_0 \cdot \rho_{Si} \quad (\text{Équation 47})$$

$$m_{Ti} = L \cdot l \cdot e_{Ti} \cdot \rho_{Ti} \quad (\text{Équation 48})$$

Où L , l et e représentent respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur du μ levier (selon le fabricant, $L = 225 \pm 10 \mu\text{m}$, $l = 38 \pm 7,5 \mu\text{m}$ et $e_0 = 7 \pm 1 \mu\text{m}$). La couche de titane possède la même longueur et largeur que le μ levier. e_{Ti} correspond à l'épaisseur de la couche de titane (10 nm). ρ_{Si} et ρ_{Ti} représentent respectivement la masse volumique du Si (2,33 g·cm⁻³) et la masse volumique du titane (4,51 g·cm⁻³).

La masse théorique en considérant la géométrie du μ levier Si est donc supposée être de 139,45 ± 1,75 ng et la m_{Ti} théorique est de 0,39 ng.

Par la suite, il est également possible de déterminer m_{Ti} de manière expérimentale (tableau 28) en utilisant les mesures de fréquence réalisées sur les μ leviers et la relation décrite par l'équation 49 :

$$\Delta m^* = \frac{k}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) = m_0^* \cdot \left(\frac{f_0^2}{f_1^2} - 1 \right) \quad (\text{Équation 49})$$

Où :

$$\Delta m^* = m_1^* - m_0^* \quad (\text{Équation 50})$$

Où Δm^* correspond à la masse effective de Ti déposé, m_0^* est la masse effective du μ levier Si et m_1^* la masse effective du μ levier après le dépôt de Ti.

Pour rappel au chapitre I, la masse effective d'un μ levier est définie par l'équation 51 ci-dessous :

$$m^* = m \cdot n_n = \frac{3 \cdot m}{\lambda_n^4} \quad (\text{Équation 51})$$

Où m est la masse de la micropoutre et n_n est un facteur géométrique qui dépend de la forme du μ levier et du mode de vibration (λ_n) (mode 1 : $\lambda_n = 1,875$; mode 2 : $\lambda_n = 4,694$; mode 3 : $\lambda_n = 7,855$; etc.).^{129,130}

Si l'on considère que n_n n'est pas influencé par la couche de Ti, l'équation 52 peut être écrite :

$$m_{Ti} = m_0 \cdot \left(\frac{f_0^2}{f_1^2} - 1 \right) \quad (\text{Équation 52})$$

De la même manière, il est possible de déterminer m_{NF_3} juste en changeant f_1 par f_3 .

On peut noter que la fréquence de résonance f_0 de chaque μ levier est comprise entre 150 et 200 kHz comme indiquée par le fabricant. **Après le dépôt de la couche de titane sur les μ leviers**, leurs fréquences de résonance diminuent légèrement de 85 ± 40 Hz, ce qui peut simplement s'expliquer par l'augmentation de la masse du μ levier. La m_{Ti} moyenne mesurée à partir des fréquences de résonance est de $0,14 \pm 0,06$ ng, ce qui est largement inférieur à la m_{Ti} théorique attendue (0,39 ng). Néanmoins, on peut avancer l'explication de l'effet bilame (décrit dans le chapitre I) qui peut être observé quand une couche mince est déposée sur un μ levier. En effet, ce phénomène peut influencer la constante de raideur et donc la fréquence de résonance. Dans ce cas, il est donc difficile de conclure que la variation en fréquence ne dépend que de la masse de titane déposée à la surface.

μlevier	μlevier 1	μlevier 2	μlevier 3
f_0 (Hz)	171799	171570	170051
f_1 (Hz)	171698	171526	169936
f_2 (Hz)	172249	172005	170384
f_3 (Hz)	155667	157219	158574
Δf_1 (Hz)	-101	-40	-115
Δf_2 (Hz)	551	479	448
Δf_3 (Hz)	-16581	-14857	-11810
m_{π} (ng)	0,16	0,07	0,19
m_{NFs} (ng)	30,04	26,62	20,91

Tableau 28 : Récapitulatif des données obtenues à partir de la fréquence de résonance des μleviers à chaque étape de nanostructuration pour obtenir des NFs TiO₂/μlevier (répétabilité sur 3 applications du même protocole de synthèse).

Par la suite, **lorsque le μlevier subit un traitement thermique à 450 °C pendant 8 h**, on observe que sa fréquence de résonance augmente de 493 ± 52 Hz et devient même supérieure à sa fréquence f_0 d'origine. Cette augmentation de la fréquence de résonance montre bien que l'effet bilame influence la constante de raideur. On peut normalement affirmer, au vu des résultats obtenus dans le chapitre II, que cette couche mince sur le μlevier correspond à du TiO₂ anatase. Or, le module de Young du TiO₂ anatase (≈ 187 Ga)⁴⁰² est plus important que le module de Young du titane métallique (≈ 110 Ga)⁴⁰³. Ce paramètre influence la constante de raideur selon l'équation 53 écrite ci-dessous :

$$k = \frac{3 \cdot E^* \cdot I}{L^3} \quad (\text{Équation 53})$$

Où k est la constante de raideur du μlevier qui est définie par la géométrie et le module de Young (E^*) du μlevier. Selon cette équation 53, l'augmentation du module de Young entraîne une augmentation de la constante de raideur du μlevier et donc de sa fréquence de résonance. **Pour finir**, la fréquence de résonance des μleviers diminue drastiquement d'environ 14416 ± 2415 Hz **lorsque le μlevier subit la synthèse solvothermale**. Dans le cas présent, les NFs de TiO₂ n'étant qu'en contact avec le μlevier par l'intermédiaire de la couche mince de TiO₂, on peut supposer que l'influence de la constante de raideur est négligeable par rapport

à l'influence de la masse apportée par ces NFs de TiO_2 . La m_{NFs} moyenne calculée à partir de la fréquence de résonance est de $25,97 \pm 4,77$ ng.

Par ailleurs, l'évolution du facteur Q des μ leviers à chaque étape de synthèse a été étudiée (tableau 29). Pour rappel au chapitre I, ce facteur Q est sensible à la dissipation d'énergie du μ levier. Ce paramètre peut également être quantifié à partir de l'étalement du pic de l'amplitude en fonction de la fréquence de résonance du μ levier. Lors de nos mesures, les facteurs Q_0 , Q_1 , Q_2 et Q_3 représentent respectivement les facteurs de qualité du μ levier Si, du μ levier Ti(10 nm), du μ levier Ti(10 nm)+TT450 °C et du NFs TiO_2/μ levier.

μ levier	μ levier 1	μ levier 2	μ levier 3
Q_0	553	550	440
Q_1	543	515	458
Q_2	595	564	524
Q_3	465	417	370

Tableau 29 : Récapitulatif de l'évolution du facteur de qualité des μ leviers à chaque étape de nanostructuration (répétabilité sur 3 applications du protocole de synthèse).

On constate que l'évolution du facteur Q n'est pas linéaire lors des différentes étapes de synthèse. Dans un premier temps, lors de **l'ajout de la couche de titane métallique**, le facteur Q ($Q_0 \rightarrow Q_1$) évolue très peu indiquant que la couche de titane a probablement peu d'impact sur les amortissements de l'air ou thermo-élastiques du μ levier. **Par la suite et avec le traitement thermique à 450 °C**, le facteur Q ($Q_1 \rightarrow Q_2$) augmente, ce qui indique que la couche de TiO_2 anatase améliore la conservation de l'énergie cinétique du μ levier et diminue ces amortissements. On peut supposer que la couche de TiO_2 anatase (qui a peu d'influence sur les dimensions du μ levier et donc sur les amortissements de l'air) doit permettre une meilleure conservation de l'énergie thermo-élastique du μ levier. **Pour finir, l'ajout des NFs de TiO_2** augmente les amortissements des μ leviers avec une diminution notable du facteur Q ($Q_2 \rightarrow Q_3$). La présence des nanostructures qui augmente la surface du μ levier doit également augmenter les effets d'amortissement de l'air sur ce dernier. De plus, les dimensions nanométriques des NFs de TiO_2 sur une surface micrométrique du μ levier peuvent également créer des vibrations secondaires à la surface du μ levier, lorsque celui-ci est en résonance. Ces vibrations secondaires peuvent potentiellement amplifier les effets d'amortissement.

Lors de cette partie, l'influence de chaque étape de synthèse sur les propriétés intrinsèques du μ levier a été déterminée. Bien que la variation en fréquence soit faible lors de l'ajout de couches minces, ces dernières créent un effet bilame qui influence certainement la constante de raideur des μ leviers. D'un autre côté, une fois que la synthèse solvothermale est appliquée,

on constate une diminution de la fréquence de résonance et du facteur Q, à cause de la masse de la nanostructure et des amortissements dans l'air, engendrés par cette dernière.

2.4.3 Principe des mesures de détection

Pour cette dernière partie dédiée au pilote de détection du DMMP, un descriptif général des procédures de détection est rapporté. Lors des premiers tests de détection sur un μ levier, la concentration en DMMP est fixée à 100 ± 3 ppm. Pour ce faire, le saturateur est maintenu à 19°C et le flux porteur est fixé à $7,3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour générer environ 692 ppm de DMMP. La pièce où se trouve le dispositif de détection est climatisée avec une température fixée à 21°C . Les vapeurs de DMMP générées sont ensuite diluées avec un flux de $42,7\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ afin d'atteindre les **100 ppm de DMMP** souhaités avant de réaliser les tests de détection. La somme de ces flux donne **un flux total de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$** .

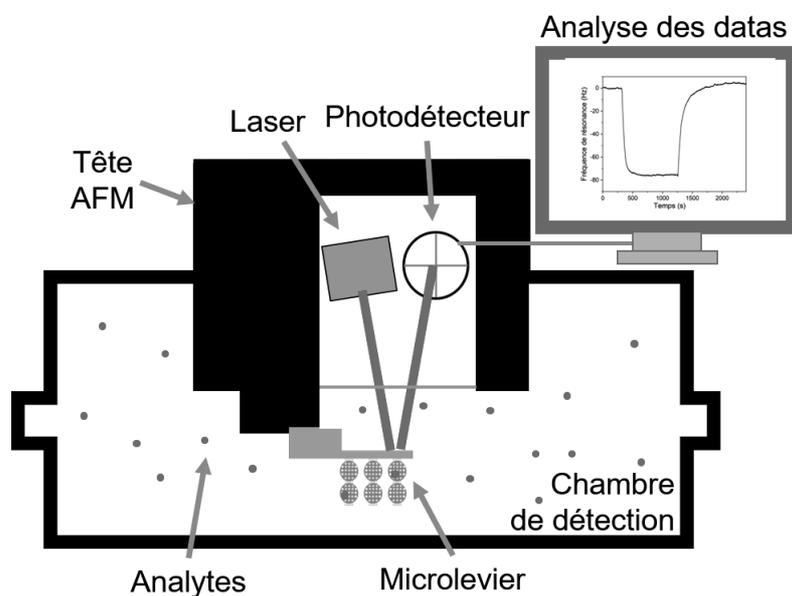


Figure 91 : Schéma illustratif de la chambre de détection.

En parallèle à la génération des vapeurs de DMMP, le μ levier est monté sur la tête AFM et est placé dans la chambre de détection, comme illustrée sur la figure 91. Le μ levier est ensuite laissé sous un flux d'air de référence (de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à ce que sa fréquence de résonance soit stabilisée. Une fois la fréquence stable, la série de mesures commence généralement en laissant le μ levier pendant 5 min sous le flux de référence. Puis, un flux contenant des vapeurs de DMMP (de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) est dirigé vers la chambre de détection à la place du flux de référence, pendant 15 min. C'est à ce moment que les mesures d'adsorption du DMMP sont analysées. Par la suite, le μ levier est remis sous le flux de référence pendant 20 min afin d'observer la désorption du DMMP. Finalement, le flux de DMMP est dirigé à nouveau vers la GC-MS afin de vérifier la concentration des vapeurs de DMMP. Ce cycle (figure 92) peut ensuite être répété plusieurs fois afin de vérifier la répétabilité des mesures de détection.

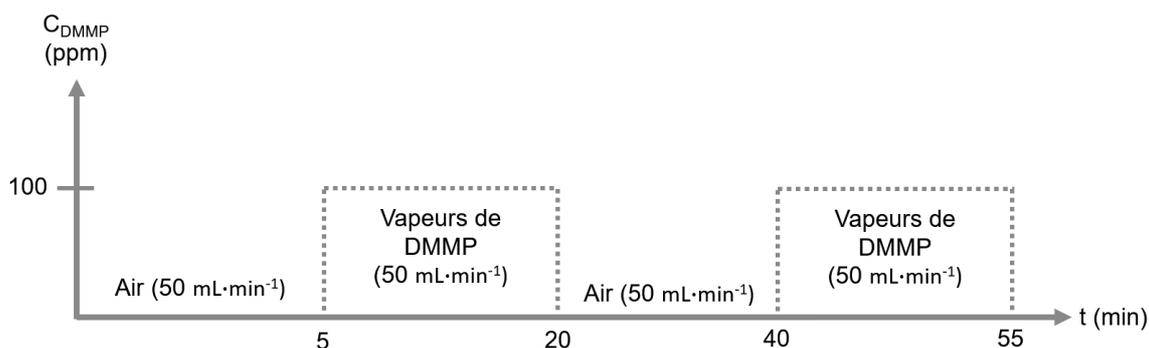


Figure 92 : Schéma illustrant le déroulement d'un test de détection

Les mesures de détection sont présentées sous la forme d'une courbe qui montre le décalage en fréquence de résonance ($\Delta f = f_{\text{vapeur de DMMP}} - f_0$, (Hz), où $f_{\text{vapeur de DMMP}}$ est la fréquence de résonance à un temps t lors de l'exposition au DMMP) par rapport au temps t (s). f_0 est normalisé à 0 lors des tests de détection présentés dans cette thèse.

3 Évaluation des performances en détection des microleviers à lecture optique nanostructurés

3.1 Évaluation des performances en détection des microleviers NFs TiO₂

3.1.1 Microleviers NFs TiO₂ de référence

Dans un premier temps et afin d'évaluer les performances en détection des μ leviers et les bénéfices de leur nanostructuration avec les NFs de TiO₂, des tests de détection avec des vapeurs de DMMP à 100 ppm ont été réalisés à chaque étape de la nanostructuration. Le NFs TiO₂/ μ levier présenté dans cette partie a été obtenu lors **d'une synthèse solvothermale à 200 °C pendant 2 h et en utilisant un mélange 25 mL de HCl (37 %) et de MEK avec un ratio volumique de 1/1 auxquelles est ajouté 0,75 mL de Ti(OBu)₄** (chapitre II). Ces conditions de synthèse correspondent **aux conditions standard de nanostructuration des μ leviers de référence** présentés dans ce chapitre. Ces μ leviers sont comparés ici, à un μ levier Si et à un μ levier Ti(10 nm)+TT450 °C. Les différents tests de détection sont montrés sur la figure 93-a et les données relevées lors de ces tests de détection sont résumées dans le tableau 30. Le μ levier Si nu ne présente aucune réponse lors de l'exposition aux vapeurs de 100 ppm de DMMP. Le décalage observé au moment de l'exposition aux vapeurs est simplement dû au changement soudain de pression avec le basculement de la vanne 4 voies. L'absence de réponse du μ levier est probablement due à la faible surface de capture du μ levier et/ou la faible affinité ou interactivité entre le Si et le DMMP. Le μ levier Ti+TT450 °C présente un léger décalage en fréquence de 2 Hz lorsqu'il est exposé aux vapeurs de DMMP. Bien que ce

décalage soit minime, cela montre néanmoins l'apport du TiO₂ pour améliorer la sensibilité des μ leviers vis-à-vis du DMMP.

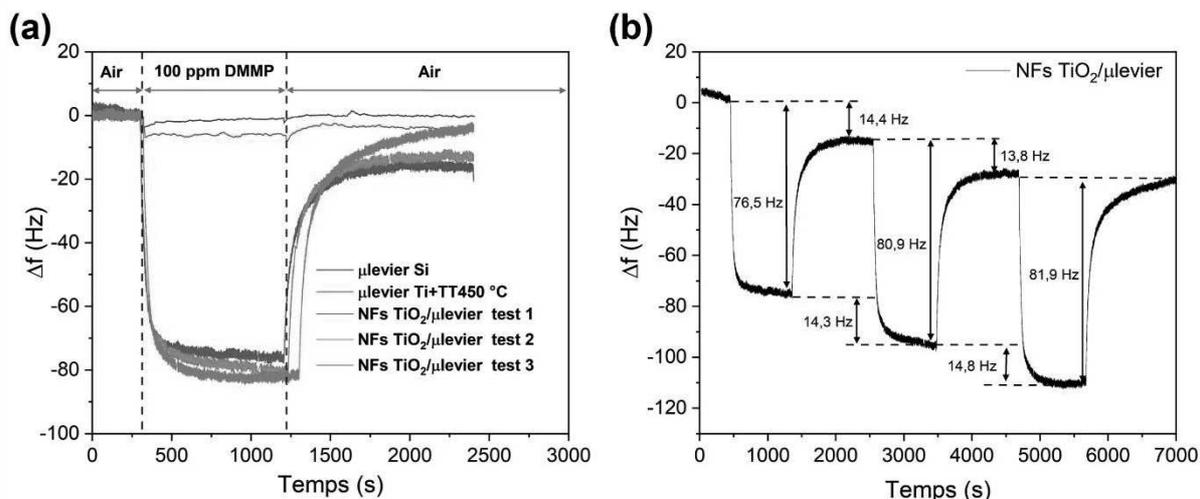


Figure 93 : (a) Étude de la variation de la fréquence de résonance des μ leviers à chaque étape de nanostructuration lors de l'exposition à un flux de vapeurs de DMMP et (b) test de détection du NFs TiO₂/ μ levier exposé successivement 3 fois aux vapeurs de DMMP. Analyses réalisées dans une chambre de détection à 21 °C et avec un flux de 100 ppm de DMMP à 50 mL·min⁻¹.

μ levier	f_0 (Hz)	Δf (Hz)
Si	166066	0
Ti + TT 450 °C	170099	- 2
NFs TiO ₂	163120	- 79,7 \pm 2,9

Tableau 30 : Récapitulatifs des données obtenues lors des tests de détection sur les μ leviers de référence.

D'autre part, la fréquence de résonance du NFs TiO₂/ μ levier présente un décalage moyen en fréquence (Δf) de 79,7 \pm 2,9 Hz lors de l'exposition aux vapeurs de DMMP. La réponse aux vapeurs de DMMP du NFs TiO₂/ μ levier est rapide (\approx 2 s). Le changement de fréquence se fait en deux temps, avec une première chute en fréquence importante (\approx - 60 Hz) et rapide (\approx 50 s), puis une seconde chute en fréquence moins importante (\approx - 20 Hz) et lente (\approx 250 s). Puis enfin, le μ levier atteint un palier d'équilibre indiquant que tous les sites d'adsorption DMMP-TiO₂ sont saturés et qu'il y a autant de molécules de DMMP qui désorbent que d'autres qui s'adsorbent (équilibre adsorption/désorption). Par la suite, le NFs TiO₂/ μ levier retrouve sa fréquence de résonance d'origine ou une fréquence de résonance très proche de cette dernière lorsqu'il est remis sous F_{ref} . Ce retour à la fréquence de résonance d'origine indique une bonne désorption du DMMP (libérations des sites) et **montre une assez bonne réversibilité du capteur**. Cette désorption quasiment complète indique que les interactions

entre le DMMP et les NFs de TiO_2 restent faibles et pourraient être le fait de liaisons hydrogène.

Ces différents résultats **montrent indéniablement l'apport des NFs de TiO_2 à la sensibilité des capteurs de type μ levier**. En effet, ces derniers possèdent des groupements en surface permettant des interactions intéressantes pour la détection des COPs. De plus, leur morphologie permet d'améliorer la surface de capture des COPs sans nuire au système de transductance du μ levier.

Un second point qui a été remarqué lors de ces tests de détection avec les NFs TiO_2 en répétant plusieurs fois la mesure de détection sur un même μ levier nanostructuré, est le décalage de la fréquence de résonance par rapport à sa ligne de base. En effet comme il est possible de voir sur la figure 93-b, un décalage d'environ 14 Hz entre la fréquence en début du test et à la fin du test est observé lors des deux premiers tests successifs de détection. Dans un même temps, le décalage de la fréquence de résonance lors de l'exposition aux vapeurs de DMMP augmente légèrement après chaque test. De plus, le NFs TiO_2/μ levier présente un signal très bruité ($\pm 2\text{Hz}$). Il a été supposé dans un premier temps que des résidus organiques de synthèse ou de l'eau physisorbée se désorbent du μ levier avec le DMMP lorsqu'il est remis sous F_{ref} . Cela peut expliquer la légère augmentation du décalage de la fréquence de résonance d'un test de détection à l'autre avec l'augmentation du nombre de sites d'interaction libérés par l'eau physisorbée ou par des résidus organiques. D'autre part, ce décalage constant de la fréquence par rapport à sa ligne de base peut-être dû à l'énergie récupérée par le DMMP ou les autres molécules pour se désorber de la surface. Cette énergie de désorption qui peut être comparée à l'enthalpie d'adsorption^{68,205} (brièvement présenté dans le chapitre I) peut possiblement permettre de récupérer de l'énergie cinétique du μ levier afin de désorber des molécules à la surface du μ levier. La diminution de l'énergie cinétique entraînerait aussi une diminution de la fréquence de résonance du μ levier.

Afin de réduire ces phénomènes et afin de pouvoir utiliser plusieurs fois et de manière plus fiable ces systèmes, il a été proposé d'améliorer les lavages des μ leviers après la synthèse solvothermale avec un mélange d'eau distillée/acétone/éthanol (ratio volumique 1/1/1). La solution est mise sous agitation magnétique de telle manière à ne pas abîmer les μ leviers. Ces derniers restent durant 2 h sous agitation après avoir été accrochés à un support. Puis, ils sont récupérés et séchés à l'air sec. Les tests de détection réalisés sur ces nouveaux μ leviers (correspondant au μ levier dans la figure 60-a dans la partie 4.1 du chapitre II) avec cette nouvelle méthode de nettoyage sont présentés sur la figure 94.

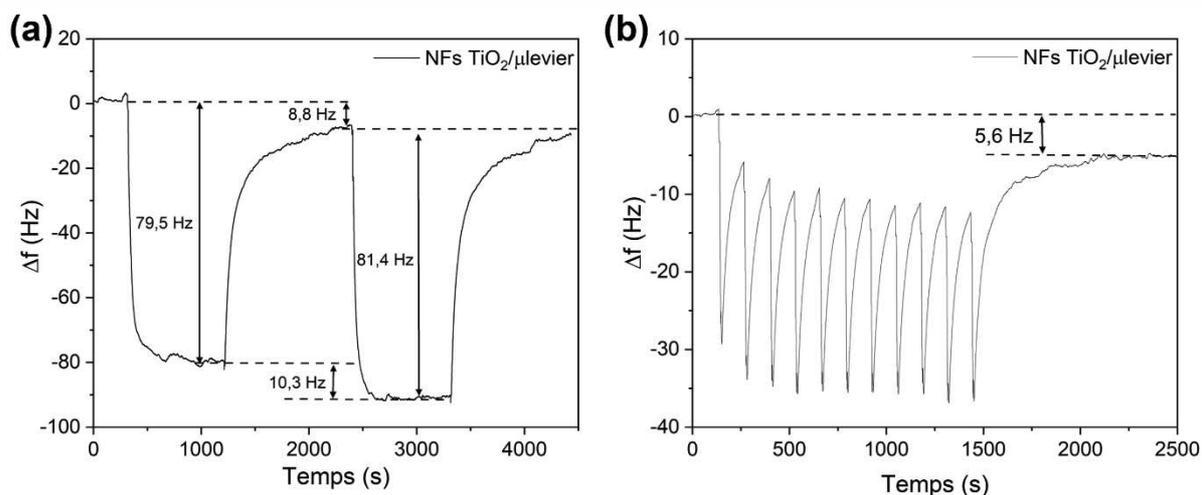


Figure 94 : Étude du décalage de fréquence de résonance lors de la désorption du DMMP avec (a) des tests de détection longs ($t_{\text{ads}} = 900$ s et $t_{\text{dés}} = 1200$ s) et (b) des tests de détection courts ($t_{\text{ads}} = 10$ s et $t_{\text{dés}} = 120$ s). Analyses réalisées dans une chambre de détection à 21 °C et avec un flux de 100 ppm de DMMP à 50 mL·min⁻¹.

Pour contrôler la répétabilité, des tests de détection longs basés sur le déroulement établi au début de cette partie (figure 94-a) et également des tests de détection courts avec un temps d'adsorption (t_{ads}) de 10 s et un temps de désorption ($t_{\text{dés}}$) de 120 s (figure 94-b) ont été réalisés. Lors des tests de détection longs, une réponse similaire à celle relevée sur les précédents μ leviers est observée, ce qui montre une assez bonne reproductibilité de la réponse des μ leviers. Un décalage en fréquence entre les tests de détection successifs est encore observé, mais il est moins important que lors des précédents tests. De plus, le bruit du signal est réduit et donc le rapport signal/bruit augmente, ce qui indique que la sensibilité du μ levier est bien meilleure avec les nouveaux lavages. Cette procédure a donc été appliquée par la suite sur tous les μ leviers qui sont présentés. Les 10 tests courts montrent que le μ levier présente une réponse répétable avec une chute et la remontée en fréquence similaire d'un test à l'autre. Cependant à la fin des 10 tests, une perte de 5,6 Hz de la fréquence de résonance est observée. Malgré, ces légers décalages entre les tests, **la bonne reproductibilité/réversibilité et le bon rapport signal/bruit** nous à encourager à poursuivre la suite de ces études avec ces μ leviers NFs TiO₂.

3.1.2 Influence de divers paramètres de synthèse

Une étude sur l'influence des paramètres de synthèse solvothermale a été réalisée afin de déterminer l'impact de la morphologie des nanostructures sur la détection des COPs. Les conditions de synthèse présentées dans cette partie sont des conditions qui ont été jugées suffisamment répétables pour être appliquées aux μ leviers. Les paramètres qui ont été étudiés lors de cette partie sont **la température de synthèse et le volume de solution** et se basent sur les résultats du chapitre II.

3.1.2.1 Influence de la température de synthèse solvothermale des NFs de TiO₂

Les effets de la température de synthèse, rapportés dans la partie 3.1.3.1 du chapitre II, ont montré que l'augmentation de ce paramètre conduit à l'accroissement de la longueur et de la largeur des NFs de TiO₂ pour des températures comprises entre 160 °C et 220 °C. Cependant, des températures de synthèse supérieures à 200 °C donnent lieu à des nanostructures ayant de trop grandes disparités morphologiques. Il a donc été décidé d'appliquer seulement **des températures de synthèse de 160 °C, 180 °C et 200 °C** à nos échantillons lors de cette étude paramétrique. **Le V(Ti(OBu)₄) est fixé à 0,75 mL lors de ces synthèses.** Les différents tests de détection avec 100 ppm de DMMP ainsi que des images MEB des nanostructures de TiO₂ résultantes sur μ leviers sont présentés sur la figure 95.

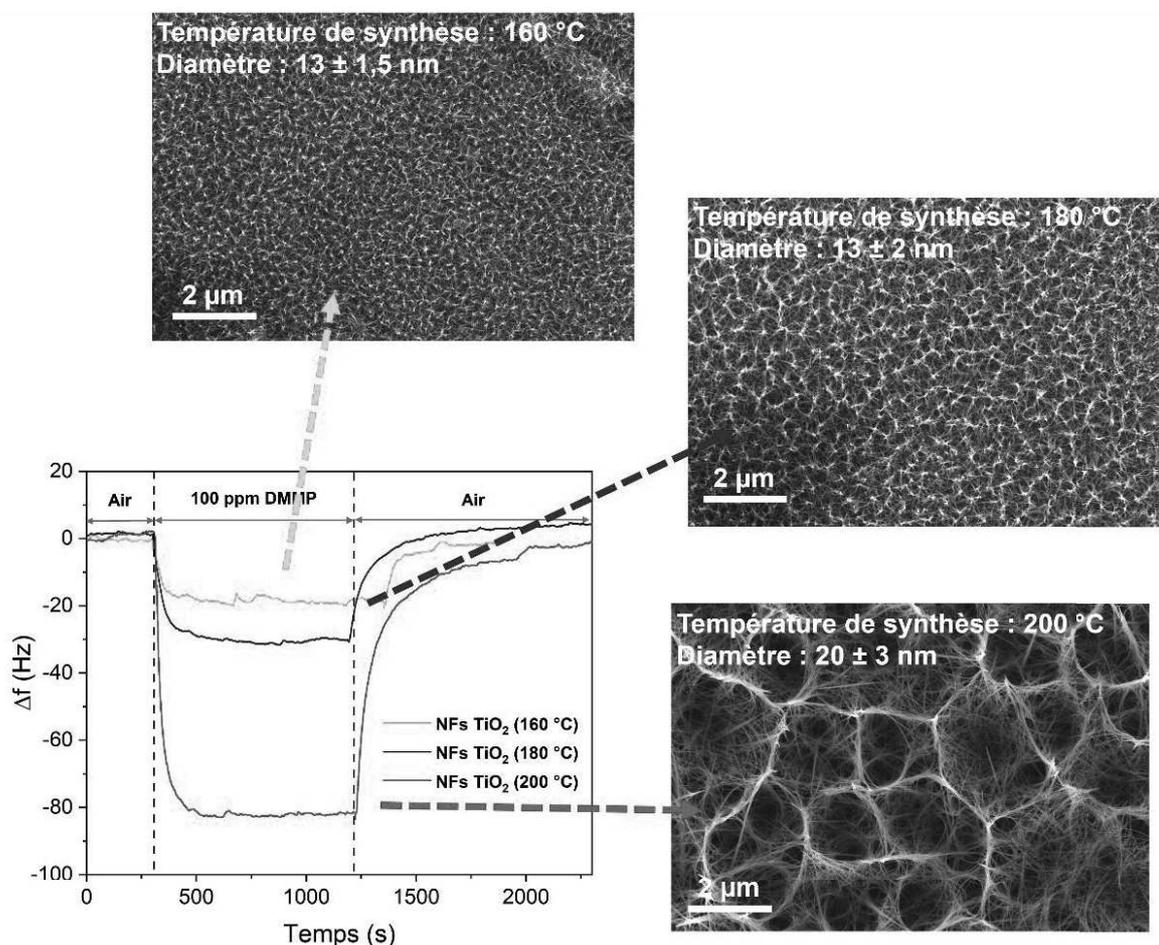


Figure 95 : Influence de la température de synthèse des NFs TiO₂ sur la réponse des μ leviers exposés à un flux de 100 ppm de DMMP à 50 mL·min⁻¹. Analyses réalisées dans une chambre de détection à 21 °C.

Le décalage en fréquence des μ leviers augmente avec l'élévation de la température de synthèse des NFs de TiO₂. Ceci peut expliquer par l'accroissement des dimensions des nanostructures avec l'augmentation de la température de synthèse, qui permet d'augmenter

la surface de capture de DMMP. En effet, l'augmentation de la surface permet d'adsorber une plus grande masse de DMMP et d'entraîner un décalage en fréquence plus important. Un décalage en fréquence de -17,5, -31,2, 81,4 Hz est observé pour les μ leviers NFs TiO₂ synthétisés respectivement à 160, 180 et 200 °C. Les NFs de TiO₂ obtenus à 160 °C, 180 °C et 200 °C ont un diamètre respectif de $13 \pm 1,5$, 13 ± 2 , 20 ± 3 nm. Le diamètre des nanostructures réalisées à 160 °C et 180 °C varie très peu ; cependant si l'on se réfère aux résultats de la partie 3.1.3.1 du chapitre II, la longueur de ces derniers augmente. Ce résultat est donc cohérent, si la surface de capture s'accroît, alors la sensibilité du capteur augmente. De plus, le NFs TiO₂/ μ levier de référence (température de synthèse = 200 °C) présente le décalage en fréquence le plus important, ce qui confirme qu'il est le plus adapté pour la détection des COPs, en plus d'être idéal pour les croissances ultérieures de nanoparticules de MOF UiO-66 (NPs MOF UiO-66).

3.1.2.2 Influence du volume de solution lors de la synthèse solvothermale des NFs de TiO₂

Pour rappel (partie 3.1.2.2 du chapitre II), le volume de synthèse influence la morphologie des nanostructures de TiO₂. En effet, il a été constaté qu'en diminuant le volume de solution, le réseau de NFs de TiO₂ qui s'entremêlent les uns aux autres, devient un réseau très dense de nanobâtonnets (NBs) de TiO₂ quasiment vertical au support. La différence morphologique de ces nanostructures peut avoir un impact significatif sur la détection. Il a donc été proposé **de nanostructurer un μ levier en utilisant 14 mL de solution à la place des 25 mL habituels**. Le volume de Ti(OBu)₄ a également été adapté afin de conserver les mêmes proportions entre solvants/réactif. **Le volume de Ti(OBu)₄ utilisé est donc de 0,42 mL.**

De façon similaire aux nanostructures obtenues sur substrat modèle de Si, des NBs de TiO₂ de 30 ± 9 nm de diamètre croissent à la surface en réalisant une synthèse solvothermale avec 14 mL de solution, ces derniers sont visibles sur la figure 96.

Bien qu'au premier abord la densité de NBs de TiO₂ (14 mL) semble plus importante que celle des NFs de TiO₂ (25 mL), le μ levier comportant des NFs de TiO₂ présente le décalage en fréquence le plus important avec 81,4 Hz contre 33 Hz pour le μ levier à base de NBs de TiO₂ (14 mL). Ce résultat est dû très certainement à la surface développée par les NFs de TiO₂ qui ont, sur substrat modèle de Si, une longueur de $3,35 \pm 0,31$ μ m contre $1,61 \pm 0,07$ μ m pour les NBs de TiO₂. Il est à noter qu'avoir diminué la concentration en précurseur de Ti(OBu)₄ a dû également avoir un impact sur les croissances de NBs.

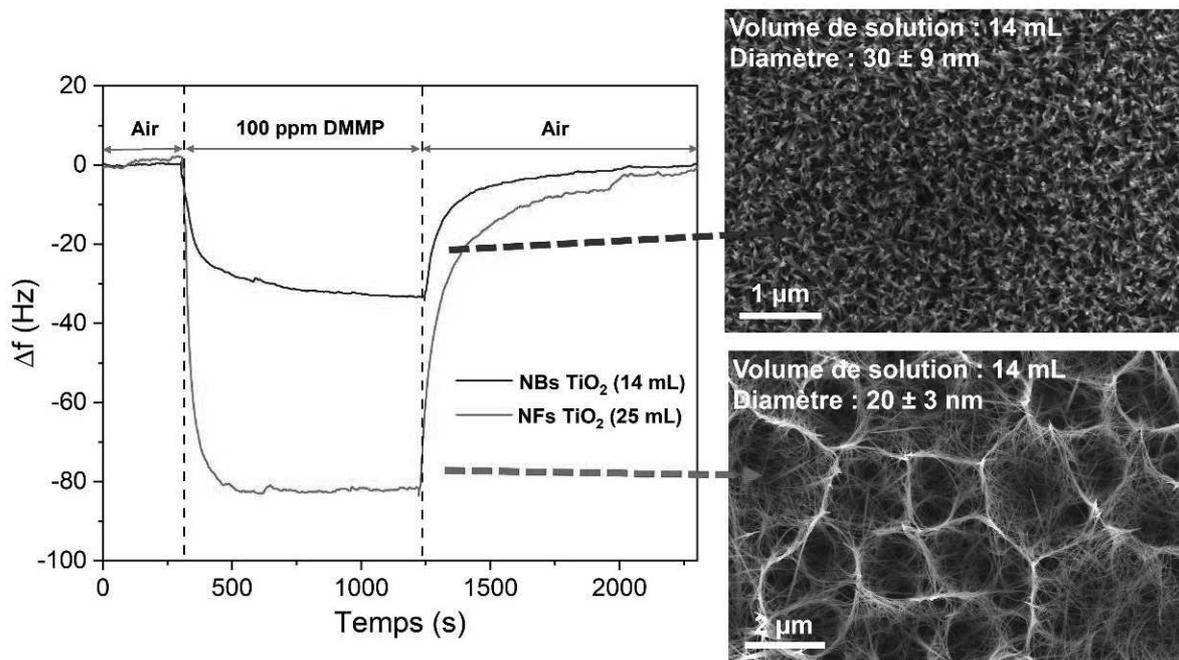


Figure 96 : Influence du volume de solution lors de la synthèse des NFs de TiO_2 sur la réponse des μ leviers exposés à un flux de 100 ppm de DMMP à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Analyses réalisées dans une chambre de détection à $21 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ces tests de détection ont permis de nous assurer que la morphologie obtenue avec 25 mL de solution et $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la température de synthèse est la plus adaptée pour la détection du DMMP sur μ levier.

3.1.3 Étude de la cinétique de sorption

Cette partie se consacre à la compréhension des mécanismes d'adsorption et de désorption du DMMP sur les NFs TiO_2 en étudiant la cinétique de sorption issue des courbes de détection.

Pour décrire les processus de cinétique de sorption du DMMP, les trois NFs TiO_2/μ leviers rapportés dans la partie 4.1 du chapitre II et qui ont été obtenus en suivant le protocole de synthèse nommé finale ont été testés en détection avec 100 ppm de DMMP. Pour rappel, ce protocole de synthèse finale utilise une solution de 25 mL HCl/MEK (ratio volumique de 1/1) à laquelle est ajoutée 0,75 mL de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ qui est mise dans un autoclave avec le μ levier. L'ensemble est chauffé à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h.

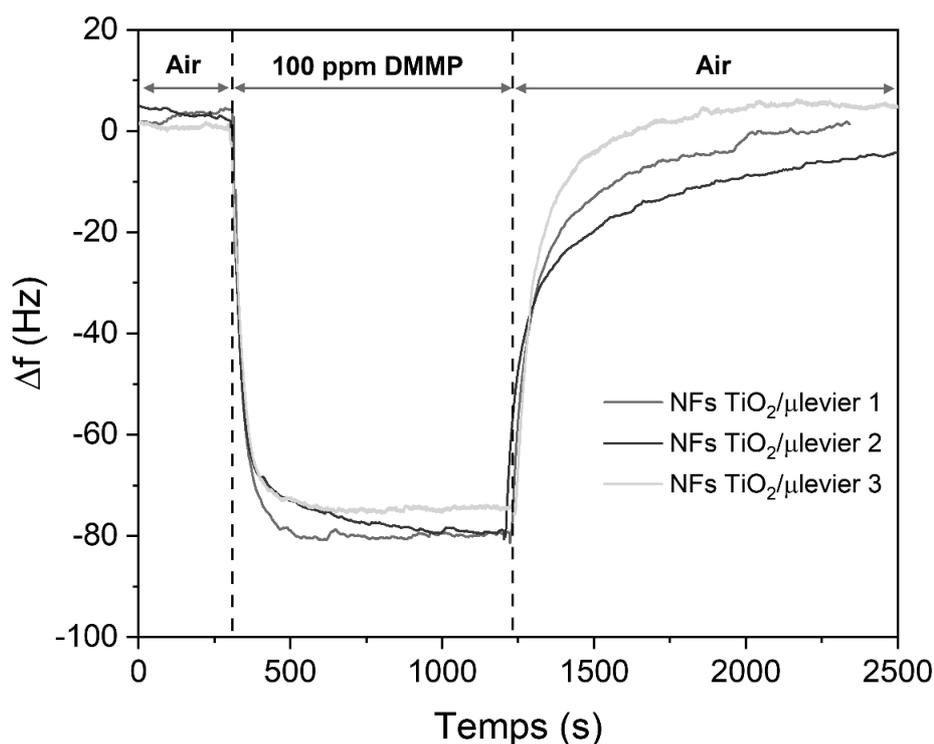


Figure 97 : Tests de détection réalisés sur 3 échantillons différents de NFs de $\text{TiO}_2/\mu\text{leviers}$ obtenus avec les conditions de synthèse de finales. Analyses réalisées dans une chambre de détection à 21 °C et avec un flux de 100 ppm de DMMP à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les résultats des tests sont présentés sur la figure 97. On constate que la réponse des $\mu\text{leviers}$ est assez similaire d'un μlevier à l'autre avec un décalage en fréquence de -81,5, -79,5, -74,5 Hz, respectivement pour le NFs $\text{TiO}_2/\mu\text{levier 1, 2, 3}$, montrant ainsi la bonne reproductibilité des synthèses. Comme cela a été rapporté brièvement dans la partie 3.1.1 de ce chapitre, cette cinétique d'adsorption varie avec le temps d'exposition. La réponse du capteur est quasiment instantanée avec un décalage très important de la fréquence de résonance indiquant qu'une quantité importante de DMMP est adsorbée (q_t). Par la suite, cette chute en fréquence diminue progressivement pour se stabiliser afin d'atteindre un équilibre adsorption/désorption du DMMP, ce qui correspond certainement à la saturation des sites d'adsorption du TiO_2 . Lorsque cet équilibre est atteint, la fréquence de résonance devient stable. Lors de la désorption des molécules de DMMP, un processus semblable est visible avec une désorption rapide qui diminue au fur et à mesure du temps avant d'atteindre une valeur quasi-stable proche de la fréquence de résonance d'origine du μlevier . Cependant, on note qu'une disparité plus marquée est observée entre les différents échantillons pour cette dernière étape comparée aux étapes d'adsorption et d'équilibre adsorption/désorption pour lesquelles les différences semblent minimes.

Les mécanismes d'adsorption/désorption ainsi que la cinétique de sorption du DMMP à la surface des $\mu\text{leviers}$ de référence ont été étudiés en modélisant la réponse des $\mu\text{leviers}$ d'après des modèles de cinétique connus dans la littérature. Plusieurs modèles cinétiques ont

été rapportés, comme le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre, le n^{ème} ordre ou le double exponentiel. Parmi ces différents modèles, **le modèle double exponentiel** a déjà fait ces preuves lors d'anciens travaux au laboratoire^{206,207} et Thomas et al.¹⁶⁰ ont démontré que ce modèle décrit au mieux la cinétique d'adsorption du DMMP sur le TiO₂.

Le modèle double exponentielle se présente sous la forme de l'équation 54, ci-dessous :^{404,405}

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} \cdot e^{-K_1 \cdot t} - \frac{D_2}{m_{ads}} \cdot e^{-K_2 \cdot t} \quad (\text{Équation 54})$$

Où :

- q_t (mg·g⁻¹) est la quantité d'adsorbat adsorbée par masse d'adsorbant à l'instant t.
- q_e (mg·g⁻¹) est la quantité d'adsorbat adsorbée par masse d'adsorbant à l'équilibre.
- m_{ads} (g·L⁻¹) est la masse d'adsorbant.
- D_1 et D_2 (mg·L⁻¹) sont respectivement les fractions de quantité adsorbées rapidement et lentement.
- K_1 et K_2 (s⁻¹) sont respectivement les constantes de vitesse d'adsorption rapide et lente.
- t (s) est le point temporel lors de l'analyse.

Ce modèle de cinétique émet l'hypothèse que deux processus distincts ont lieu lors de la sorption, **un processus de sorption rapide** défini par les paramètres D_1 et K_1 qui s'équilibre rapidement et **un processus de sorption lent** défini par les paramètres D_2 et K_2 qui s'équilibre lentement.^{160,404,405} Ces deux processus de sorption peuvent être associés respectivement à **des phénomène de diffusion en surface et de diffusion intraparticulaire**.⁴⁰⁴

Dans notre cas et sachant que le décalage en fréquence de résonance est directement relié à la masse adsorbée, le modèle de cinétique est adapté à la mesure réalisée et peut s'écrire sous la forme de l'équation 55, ci-dessous :

$$\Delta f_t = \Delta f_e - A_1 \cdot e^{-K_1 \cdot (t-t_0)} - A_2 \cdot e^{-K_2 \cdot (t-t_0)} \quad (\text{Équation 55})$$

Où :

- Δf_t (Hz) est le décalage de la fréquence de résonance à l'instant t.
- Δf_e (Hz) est le décalage de la fréquence de résonance à l'équilibre.
- A_1 et A_2 (Hz) sont respectivement les fractions de décalage en fréquence de résonance rapide et lente.
- K_1 et K_2 (s⁻¹) sont respectivement les constantes de vitesse de sorption rapide et lente.
- t (s) est le point temporel lors de l'analyse de la courbe de détection.
- t_0 (s) est la normalisation du point temporel où commence la modélisation lors de l'analyse de la courbe de détection.

L'équation 55 a été appliquée comme modèle aux courbes de détection des trois μ leviers de référence pour la phase d'adsorption et de désorption avec le logiciel OriginLab.⁴⁰⁶ Le résultat de ces modélisations est visible sur la figure 98.

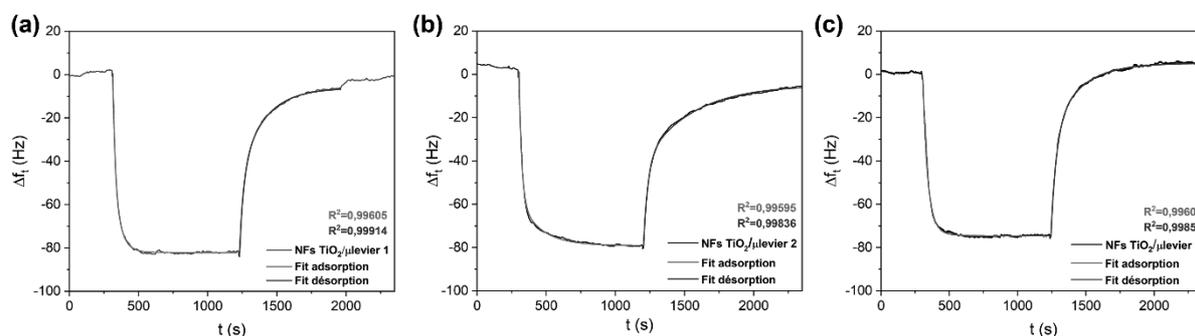


Figure 98 : Résultats des modèles de cinétique de sorption appliqués aux courbes de détection sur les μ leviers de référence exposés à un flux de 100 ppm de DMMP à 50 mL·min⁻¹. Analyses réalisées dans une chambre de détection à 21 °C.

L'ensemble des paramètres issus de la modélisation des courbes de détection lors de l'adsorption et de la désorption du DMMP sont regroupés dans le tableau 31.

Phase	Adsorption			Désorption		
	1	2	3	1	2	3
NFs TiO ₂ /μlevier						
Δf_e (Hz)	-82,2	-79,1	-74,6	-6,1	-4,8	5,1
t_0 (s)	313,1	304,7	305,1	1232,3	1205,6	1245,0
A_1 (Hz)	48,0	53,8	69,1	-33,7	-37,1	-46,4
A_2 (Hz)	33,5	20,4	3,81	-39,1	-34,9	-31,4
K_1 (s ⁻¹)	$5,46 \cdot 10^{-2}$	$5,04 \cdot 10^{-2}$	$2,83 \cdot 10^{-2}$	$3,43 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$2,52 \cdot 10^{-2}$
K_2 (s ⁻¹)	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$6,38 \cdot 10^{-3}$	$9,74 \cdot 10^{-3}$	$5,66 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$4,81 \cdot 10^{-3}$
$A_1 + A_2$ (Hz)	81,5	74,2	72,91	-72,8	-72	-77,8
$\Delta f_e - \Delta f_{t_0}$ (Hz)	-81,1	-74,5	72,4	73,1	72,5	76,6

Tableau 31 : Récapitulatif des paramètres et des données extraites de la modélisation des courbes de détection pendant l'adsorption et la désorption du DMMP sur les 3 échantillons de NFs TiO₂/μleviers.

La constante de vitesse K_1 est toujours supérieure à la constante de vitesse K_2 , ce qui confirme qu'un processus de sorption est rapide et l'autre lent. De plus, la somme des deux paramètres A_1 et A_2 est équivalente à la soustraction du Δf_e et Δf_{t_0} , ce qui vérifie les conditions initiales de notre modèle.

Il a également été proposé d'extraire proportionnellement l'influence des deux processus en se basant sur l'équation 56 et 57, ci-dessous :

$$FR = 100 \cdot \frac{A_1}{A_1 + A_2} \quad (\text{Équation 56})$$

$$FL = 100 \cdot \frac{A_2}{A_1 + A_2} \quad (\text{Équation 57})$$

Où FR et FL représentent respectivement la fraction rapide et la fraction lente du processus de sorption. L'ensemble des résultats issus de ces équations est regroupé dans le tableau 32.

Phase	Adsorption			Désorption		
	1	2	3	1	2	3
NFs TiO ₂ /μlevier						
FR	58,9	72,5	94,8	46,3	51,5	59,6
FL	41,1	27,5	5,2	53,7	48,5	40,4

Tableau 32 : Récapitulatifs des résultats issus des calculs de la fraction rapide et lente des μleviers de référence

On constate que lors de l'adsorption, la FR de la sorption est toujours supérieure à la FL, montrant que lors de cette phase le processus dominant est en surface avec une diffusion en surface. Néanmoins, après un certain temps d'exposition au DMMP, une diffusion intraparticulaire du DMMP a lieu dans le réseau des NFs de TiO₂. Lors de la désorption, la FL a tendance à être équivalente, voire supérieure à la FR. Ceci peut signifier que dans un premier temps les molécules de DMMP ont tendance à s'adsorber favorablement sur la surface des NFs. Puis dans un second temps, il est possible que ces molécules de DMMP diffusent dans la porosité en surface et à l'intérieur de l'enchevêtrement des NFs de TiO₂ (la morphologie des NFs de TiO₂ a été rapportée dans le chapitre II). Par conséquent, lors de la désorption, ces molécules de DMMP, qui ont diffusé dans les pores ou dans l'enchevêtrement des NFs mettent plus de temps à désorber, ce qui peut expliquer la différence de FR et FL entre l'adsorption et la désorption. Le schéma sur la figure 99 ci-dessous, illustre ce phénomène.

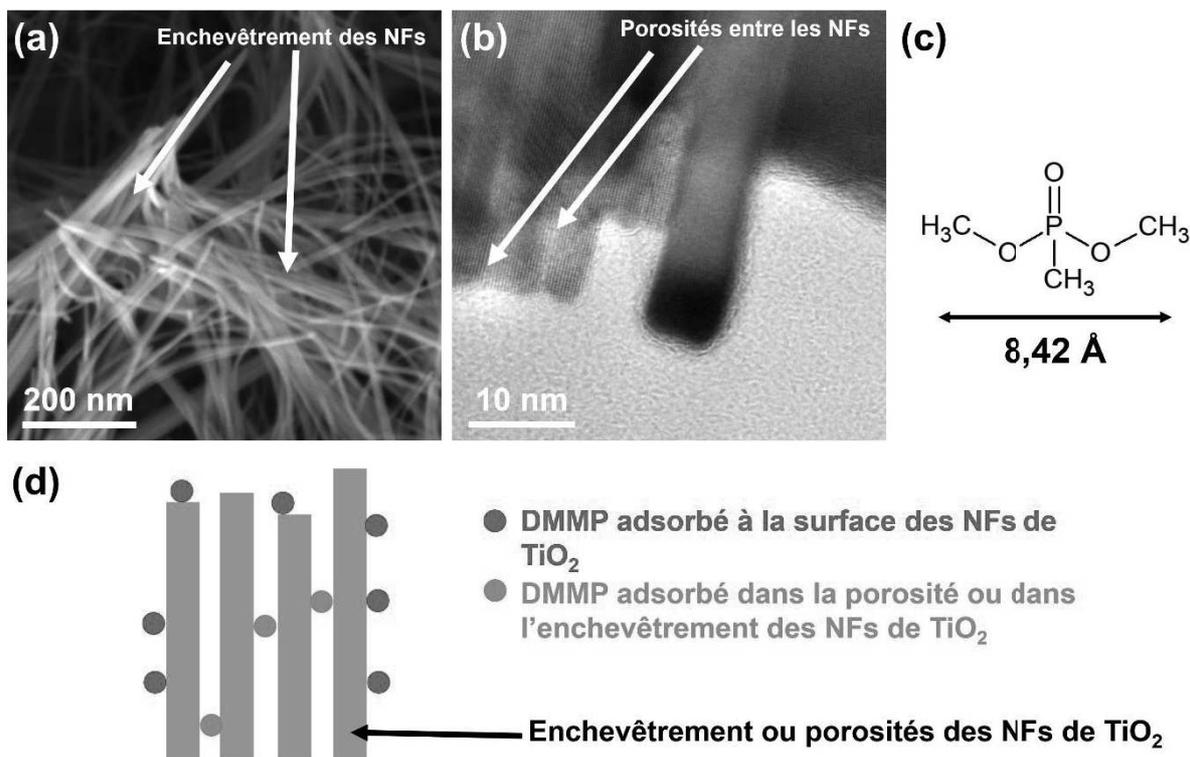


Figure 99 : (a) Image MEB de NFs de TiO₂ s'enchevêtrant. (b) Image MET de l'extrémité des NFs de TiO₂. (c) Représentation schématique du DMMP avec ces dimensions. (d) Schéma illustrant l'adsorption de molécules de DMMP selon différents phénomènes de diffusion.

On note également une différence de FR et FL entre chaque μ levier. Celle-ci doit provenir de la distribution difficilement contrôlable et quantifiable de ces différents pores et de l'enchevêtrement formé par les NFs de TiO₂ lors des synthèses solvothermales.

3.1.4 Évaluation de la sensibilité et estimation de la limite de détection

Les performances en détection du μ levier 1 avec les NFs de TiO₂ (obtenu avec les conditions de synthèse finales) ont été évaluées en l'exposant à différentes concentrations en DMMP, comprises entre 20 et 100 ppm. Les résultats de ces tests sont visibles sur la figure 100-a. Un décalage en fréquence est systématiquement observé lors de l'exposition du μ levier aux vapeurs de DMMP. Des décalages en fréquence de -23, -41, -53, -64, -81,5 Hz sont mesurés lorsque le μ levier est exposé respectivement à 20, 40, 60, 80, 100 ppm de DMMP. La réponse du capteur diminue avec la concentration en DMMP. Il a également été remarqué que lorsque la concentration en DMMP diminue, la variation de fréquence de résonance atteint plus difficilement son équilibre adsorption/désorption. En effet, un décalage de la fréquence de résonance positif est observé entre environ 380 et 520 s sur l'échelle du temps. Ce décalage peut-être dû à un équilibre thermodynamique ambiant à l'intérieur de la chambre de détection plus long à établir avec de faibles concentrations de DMMP. En effet, la probabilité qu'une molécule de DMMP rencontre la surface du μ levier décroît lorsque la concentration en DMMP diminue. Si une partie du DMMP désorbe partiellement pendant que

les autres molécules de DMMP diffusent dans l'ensemble de la chambre de détection, cela peut influencer la quantité de DMMP qui diffuse normalement dans l'enchevêtrement ou la porosité des NFs de TiO₂ lors de la FL d'adsorption (rapporté dans la partie précédente). Une forte concentration favorise certainement mieux l'accès à ces sites d'adsorption.

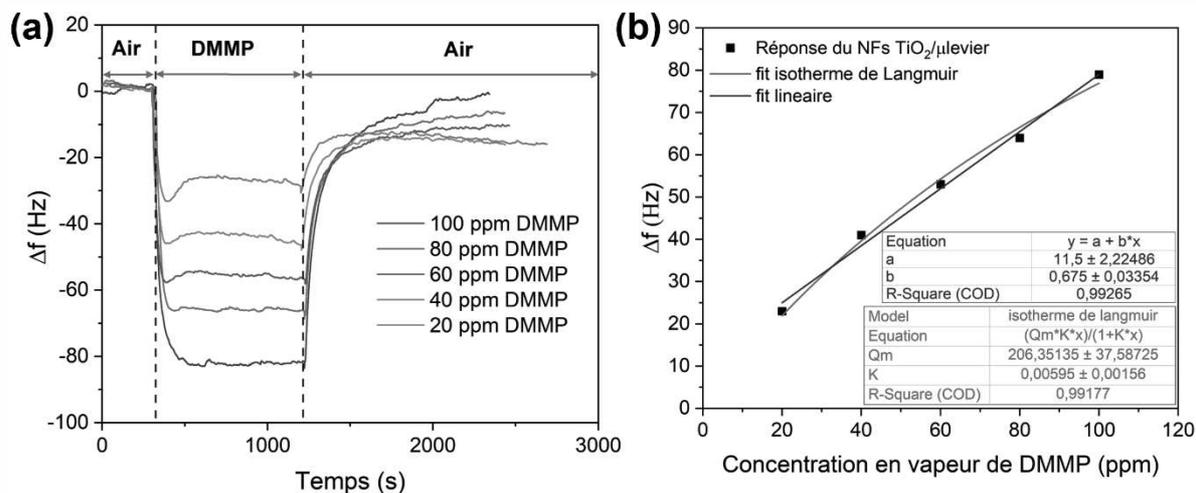


Figure 100 : (a) Tests de détection du μ levier 1 de référence réalisés à différentes concentrations en DMMP sous un flux de 50 mL·min⁻¹. Analyses réalisées dans une chambre de détection à 21 °C ; les vapeurs de DMMP sont générées dans un saturateur à 19 °C.

Par la suite, la réponse du μ levier en fonction de la concentration en DMMP a été modélisée en suivant deux types de modèles, **un modèle linéaire et un modèle non linéaire** issus de l'isotherme de Langmuir. Le résultat de ces modélisations réalisées sur OriginLab⁴⁰⁷ est présenté sur la figure 100-b. La régression linéaire peut apparaître comme une méthode simple pour décrire la réponse du μ levier en fonction de la concentration en DMMP. Cependant, il a été rapporté à de nombreuses reprises dans la littérature^{79,160,408} que des modèles de régression non linéaire sont plus adaptés. Ces modèles de régression non linéaire se basent sur les modèles d'isotherme comme celle de Langmuir, Freudlich Dubinin-Radushkevich et Temkin, par exemple. Le modèle d'isotherme de Langmuir a fait ses preuves dans de nombreux travaux dans la littérature relative à la détection avec des μ leviers.^{68,157,202,205} De plus, les travaux de Thomas et al.¹⁶⁰ ont montré que ce modèle est le plus adapté à la détection avec des μ leviers. Pour appliquer l'isotherme de Langmuir, les hypothèses suivantes sont assumées :

- Absence d'interaction entre les adsorbats.
- Les adsorbats forment une monocouche
- La surface de l'adsorbant possède une quantité finie de sites d'interaction.

Classiquement, l'équation décrivant l'isotherme de Langmuir est décrite par l'équation 58, ci-dessous :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (\text{Équation 58})$$

Où :

- Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est la quantité d'analytes adsorbée
- Q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est la quantité maximale d'analytes que peut adsorber l'adsorbant
- K ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) est la constante de l'isotherme de Langmuir
- C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) est la concentration d'analytes à l'équilibre

Cette équation 58 a été adaptée aux résultats de nos mesures en remplaçant respectivement Q_e et Q_m par le décalage de la fréquence de résonance à l'équilibre et maximale. Une modélisation non linéaire suivant le modèle de l'isotherme de Langmuir a donc été appliquée à nos résultats de détection (courbe rouge sur la figure 100-b). Le décalage en fréquence maximale du μ levier serait de 206 Hz et la constante de l'isotherme de Langmuir de $0,00595 \text{ ppm}^{-1}$. Cette modélisation selon le modèle de Langmuir permet par la suite de déterminer la LOD du μ levier, mais il est d'abord nécessaire d'estimer le décalage en fréquence de résonance minimale acceptable. Généralement, un signal trois fois supérieur au bruit (Δf_{bruit}) est nécessaire. Dans ce cas, le bruit a été mesuré avec l'écart type du signal sur 500 s lorsque la fréquence de résonance était stable. Un Δf_{bruit} de 0,37 Hz a été mesuré et donc à partir de ce résultat **une LOD de 1,37 ppm est estimée selon le modèle non linéaire basé sur l'isotherme de Langmuir.**

La régression linéaire permet, bien que pouvant présenter certaines limites, d'estimer **la sensibilité en masse (S_m) à 0,675 Hz·ppm⁻¹**. De plus, la LOD peut être calculée à partir de ce modèle en utilisant l'équation 59, ci-dessous :

$$LOD = \frac{3 \cdot \Delta f_{\text{bruit}}}{S_m} \quad (\text{Équation 59})$$

À partir du modèle linéaire, la LOD au DMMP du NFs TiO₂/μlevier est de 1,66 ppm ce qui est proche de la valeur obtenue avec le modèle de Langmuir.

3.2 Évaluation des performances en détection des microleviers NFs TiO₂@MOF UiO-66

La synthèse du MOF UiO-66 a été appliquée sur tous les μ leviers de référence de la partie précédente. Néanmoins, comme il a été rapporté dans la partie 4.1 du chapitre III, certains de ces μ leviers sont devenus inexploitable à cause d'un léger dépôt sur la face arrière de particules de MOF UiO-66, ceci empêchant le système à lecture optique de fonctionner

convenablement. Seuls les résultats des μ leviers ayant peut-être exploités lors de la détection sont présentés dans cette partie. Pour rappel, les conditions de synthèse solvothermale de références pour le MOF UiO-66 sont les suivantes : une solution de 40 mL de DMF/HCl (ratio volumique : 15/1) à laquelle sont ajoutés 0,3125 g $ZrCl_4$ et 0,335 g de H_2BDC , est préparée. La réaction solvothermale est réalisée en mettant le substrat et la solution dans un autoclave, lui-même, mit au four à 150 °C pendant 24 h.

3.2.1 Expériences de détection et étude de cinétique de sorption

Un des échantillons NFs $TiO_2@MOF$ UiO-66/ μ leviers a été exposé à un flux de 50 mL \cdot min $^{-1}$ contenant 100 ppm de DMMP. Le résultat de ce test de détection a été comparé à ceux obtenus avec le μ levier Si nu et à l'échantillon NFs TiO_2/μ levier. L'ensemble de ces tests de détection est présenté sur la figure 101-a. Le NFs $TiO_2@MOF$ UiO-66/ μ levier présente un décalage en fréquence de résonance **3,8 fois supérieur** à celui du NFs TiO_2/μ levier pour 100 ppm de DMMP, ce qui laisse à supposer que **la LOD de ces NFs $TiO_2@MOF$ UiO-66/ μ leviers est d'au moins 360 ppb**. Cependant, l'échantillon NFs $TiO_2@MOF$ UiO-66/ μ levier n'a toujours pas atteint sa fréquence d'équilibre après 1280 s, ceci peut signifier que le décalage en fréquence peut-être encore plus important et montre le bénéfice important de l'ajout des NPs MOF UiO-66 pour la détection du DMMP. Cependant, lors de la désorption du DMMP, la fréquence de résonance des μ leviers avec l'hétérostructure remonte très lentement et ne revient pas à sa f_0 d'origine. L'ajout de cette hétérostructure nuit donc à la réversibilité et la reproductibilité des réponses du capteur.

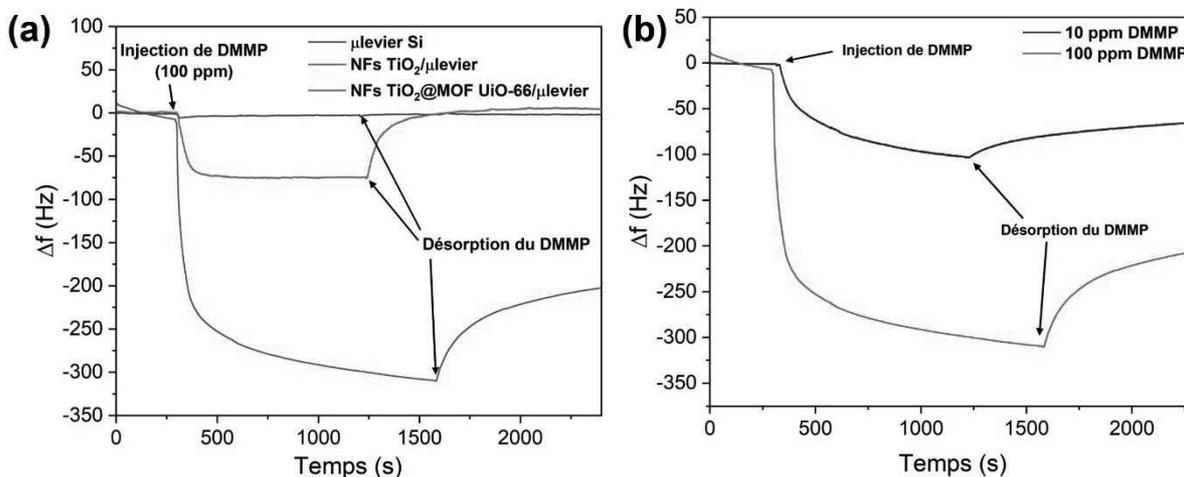


Figure 101 : (a) Étude de la variation de la fréquence de résonance des μ leviers à chaque étape de nanostructuration lors de l'exposition à un flux de vapeur contenant 100 ppm de DMMP. (b) Tests de détection du NFs $TiO_2@MOF$ UiO-66/ μ levier réalisés à différentes concentrations en DMMP sous un flux de 50 mL \cdot min $^{-1}$. Analyses réalisées dans une chambre de détection à 21 °C ; les vapeurs de DMMP sont générées dans un saturateur à 19 °C.

Après un lavage à l'éthanol et un séchage dans une étuve à 100 °C pendant une heure, le NFs $TiO_2@MOF$ UiO-66/ μ levier a été récupéré et testé à nouveau avec des concentrations

plus faibles (10 ppm) afin de déterminer si la concentration influence la réversibilité des résultats. Comme il est possible de voir sur la figure 101-b, la réponse du μ levier est toujours très importante ($\Delta f = -103$ Hz) après 900 s d'exposition aux vapeurs de DMMP et n'est toujours pas stable après ce délai. De même, lors de la désorption, la fréquence du μ levier ne remonte que très faiblement et ne revient pas à sa ligne de base.

La nécessité de devoir nettoyer le μ levier après chaque mesure nous a contraints à déterminer la raison de cette mauvaise réversibilité du capteur. Une étude de la cinétique de sorption a donc été réalisée comme dans la partie 3.1.3 de ce chapitre IV. La modélisation de la courbe est présentée sur la figure 102. Les paramètres et les données mesurées issues de la modélisation sont regroupés dans le tableau 33.

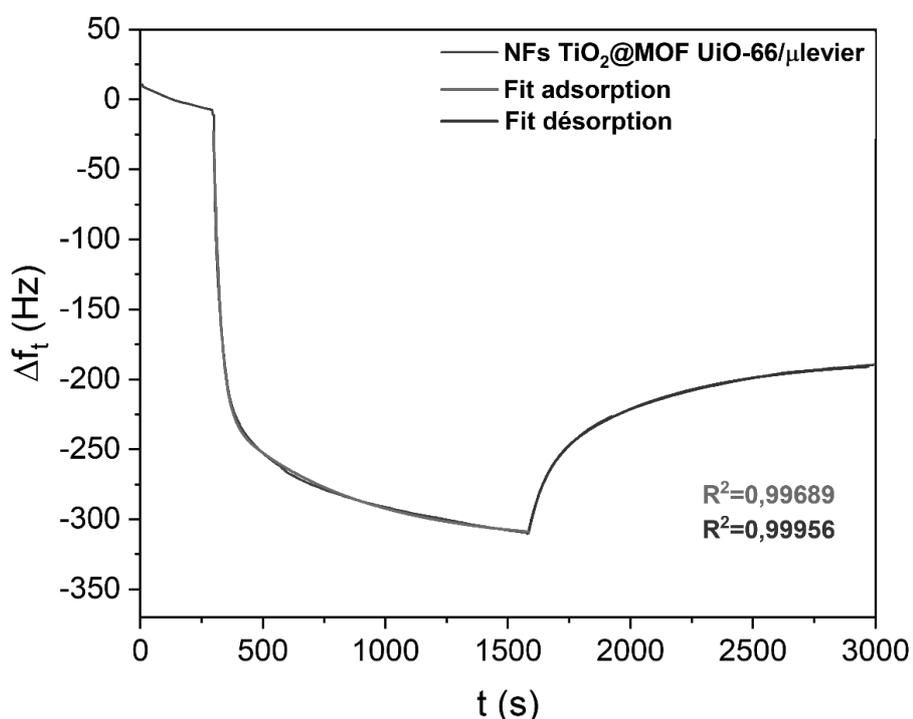


Figure 102 : Résultats de la modélisation de la cinétique de sorption appliquée aux courbes de détection des NFs TiO_2 @MOF UiO-66/ μ leviers. Analyses réalisées dans une chambre de détection à 21 °C et 100 ppm de DMMP sont générées dans un saturateur à 19 °C.

Un point essentiel à noter lors de ces modélisations est qu'il a fallu approximer le Δf_e , car la concentration d'équilibre n'a jamais été atteinte. Bien que cela puisse influencer l'évolution de certains paramètres, dans notre cas, nous cherchons principalement à examiner les constantes de vitesses dont la variation devrait être minimale. De la même manière que pour les NFs TiO_2 / μ leviers, la constante de vitesse K_1 est toujours supérieure à la constante de vitesse K_2 , ce qui confirme un processus de sorption rapide et un autre lent. De plus, la somme des deux paramètres A_1 et A_2 est équivalente à la soustraction du Δf_e et Δf_{t_0} , ce qui vérifie aussi les conditions initiales de notre modèle.

Phase	Adsorption	Désorption
Δf_e (Hz)	-317	-185,5
t_0 (s)	302,9	1585,5
A_1 (Hz)	166,3	-42,2
A_2 (Hz)	93,8	-80,1
K_1 (s^{-1})	$3,52 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$
K_2 (s^{-1})	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$
A_1+A_2 (Hz)	260,1	122,3
$\Delta f_e - \Delta f_t(t_0)$ (Hz)	266	123,3

Tableau 33 : Récapitulatif des paramètres et des données extraites de la modélisation des courbes de détection pendant l'adsorption et la désorption du DMMP sur les NFs $TiO_2@MOF$ UiO-66/ μ leviers.

De manière générale, on constate que la cinétique de sorption des hétérostructures NFs $TiO_2@MOF$ UiO-66/ μ leviers est similaire à celle des NFs TiO_2/μ leviers avec une cinétique en deux étapes, une étape rapide et une autre lente. À cause des approximations de Δf_e , le calcul de FR et FL ne peut pas être considéré comme exact dans ce cas. Cependant, on peut noter que la cinétique lente des hétérostructures NFs TiO_2/MOF UiO-66 se déroule sur un temps bien plus long qu'avec les NFs de TiO_2 , cela peut s'expliquer par la microporosité accrue apportée par le MOF UiO-66 comparée au NFs de TiO_2 seuls. En effet et pour rappel au chapitre III, le MOF UiO-66 est un matériau microporeux avec une surface spécifique importante ($\approx 1100-1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cette surface spécifique importante est due au réseau de cavités microporeuses formées et organisées par la structure cristalline du MOF UiO-66. Il est possible qu'une diffusion intraparticulaire du DMMP ait lieu dans le réseau de cavités du MOF UiO-66 de façon très lente. L'importante surface spécifique du MOF UiO-66 fait qu'il est nécessaire d'attendre des temps extrêmement longs avant d'atteindre l'équilibre adsorption/désorption, dû à ces phénomènes de diffusion lente dans la microporosité du MOF UiO-66.

D'autre part, la désorption très lente du DMMP, lors de la remise sous le flux de référence du μ levier est due, selon nous, à deux points :

- La diffusion très lente du DMMP dans le réseau de cavités du MOF UiO-66.
- L'enthalpie/chalear d'adsorption (ΔH) entre le DMMP et MOF UiO-66 qui doit être assez importante pour ralentir la désorption du DMMP.⁶⁸

Dans le cas de notre système de mesure de détection, il est difficilement de mettre en place un moyen particulier pour améliorer la désorption du DMMP de la porosité du MOF UiO-66. Cependant dans la littérature, il existe des solutions pour résoudre ces problèmes de désorption.^{201,409-411} Au vue de la grande sensibilité des NFs $TiO_2@MOF$ UiO-66/ μ leviers vis-à-

vis du DMMP, il a été décidé de réaliser une série d'analyses afin de vérifier qu'une des solutions envisagée puisse être une voie prometteuse pour de futurs travaux. Les résultats de ces analyses sont présentés dans la partie suivante.

3.2.2 Évaluation des possibilités de désorption du DMMP des NFs TiO_2 @MOF UiO-66

Les mesures de détection réalisées avec les substrats de NFs TiO_2 @MOF UiO-66/ μ leviers ont montré des réponses avec des décalages en fréquence de résonance records au sein de notre laboratoire. Cependant, il a également été constaté que lors de la désorption du DMMP sur ces hétérostructures, le μ levier ne pouvait pas retourner à sa ligne de base et retrouver sa fréquence de résonance d'origine. Nous avons donc supposé qu'une partie du DMMP reste adsorbée au niveau du MOF UiO-66, car l'énergie d'adsorption du DMMP sur le MOF UiO-66 est importante dans nos conditions d'analyse. Il s'avère que cette problématique n'est pas nouvelle dans le monde de la détection et qu'aujourd'hui des systèmes de détection avec des μ leviers plus complexes existent.⁴⁰⁹⁻⁴¹¹ Ces systèmes utilisent généralement des μ leviers MicroElectroMécaniques (MEMS) piézorésistifs dont la résistance chauffante thermoélectrique intégrée ne sert pas uniquement à exciter et mettre en résonance le μ levier, mais également à chauffer le μ levier de façon contrôlé après détection de vapeurs chimiques. Ceci permet d'accélérer et d'améliorer la désorption des analytes et facilite la récupération du capteur. Cependant l'effet bilame^{148,183,412,413} engendré par l'augmentation de la température peut modifier la fréquence de résonance du μ levier sensible aux analytes. Pour répondre à cette problématique, des travaux précurseurs^{410,411} dans la détection d'analytes gazeux ont montré l'influence de la position de la résistance chauffante sur le μ levier, qui modifie la variation en fréquence de résonance engendrée par l'effet bilame. Ainsi, en mettant la résistance chauffante à l'extrémité libre du μ levier, l'effet bilame pourrait être grandement atténué.

Ce type de dispositif ne pouvant être adopté au cours de cette thèse à cause de limitations techniques au sein du laboratoire, il est simplement proposé, ici, de vérifier si ce type d'installation pourrait être envisageable avec les hétérostructures développées lors de ces travaux.

À ces fins, il a été proposé d'exposer un substrat modèle de Si nanostructuré avec NFs TiO_2 @MOF UiO-66 à des vapeurs de DMMP, puis de le placer dans une étuve à 100 °C. À chaque étape du protocole, la surface de l'échantillon est analysée par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier à Réflectance Totale Atténuée (FT-IR ATR) afin de contrôler la présence ou non de DMMP à la surface de l'échantillon.

Cette expérience est réalisée en plusieurs étapes et dans des conditions standards de laboratoire (25 °C et 1 atm) :

- (1) Dans un premier temps, un substrat avec les hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66/SMS est analysé par spectroscopie FT-IR ATR, avant d'être exposé à des vapeurs de DMMP.

- (2) Dans un second temps, 5 mL de DMMP liquide sont placés dans un pilulier de 20 mL et le substrat NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS est collé avec un scotch double face sur le bouchon du pilulier. Le pilulier est fermé avec le bouchon et la surface du substrat se retrouve à environ 3 cm du DMMP liquide. L'ensemble est laissé pendant 15 min afin que le DMMP s'adsorbe à la surface des hétérostructures.
- (3) Par la suite, le substrat NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS est remis à l'air et 1 min après, il est analysé par spectroscopie FT-IR ATR.
- (4) Puis, il est laissé à nouveau 1 h à l'air dans les conditions standard de laboratoire et est analysé à nouveau par spectroscopie FT-IR ATR.
- (5) Enfin, le substrat est placé pendant 2 x 30 min dans une étuve sous air à 100 °C et est analysé à chaque fois par spectroscopie FT-IR ATR.

Les différents spectres issus de l'analyse FT-IR ATR sont présentés sur la figure 103 ci-dessous.

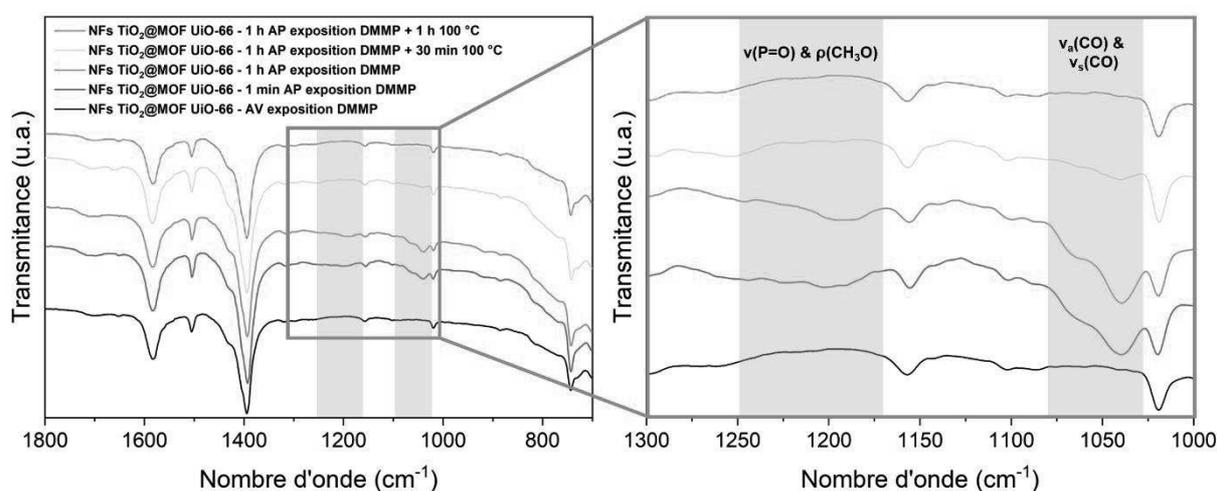


Figure 103 : Évolution du spectre FT-IR ATR d'un substrat NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS en l'exposant à des vapeurs de DMMP et par la suite en le chauffant pour désorber le DMMP. AV = avant. AP = après.

Suite à l'exposition aux vapeurs de DMMP (courbe rouge sur la figure 103), les bandes caractéristiques de ce dernier sont présentes à la surface des hétérostructures avec notamment la bande d'étirement $\nu(\text{P}=\text{O})$ vers 1204 cm^{-1} et les bandes de vibration les plus intenses du DMMP, $\nu_a(\text{CO})$ et $\nu_s(\text{CO})$, vers $1040\text{-}1060 \text{ cm}^{-1}$. La bande $\nu(\text{P}=\text{O})$ est décalée par rapport à celle du DMMP liquide (Annexe I). En effet, comme cela a déjà été révélé dans la littérature, le DMMP interagit à travers de cette liaison avec la surface des hétérostructures.⁴¹⁴ Une heure après l'exposition aux vapeurs de DMMP (courbe orange sur la figure 103), ces molécules restent adsorbées à la surface des hétérostructures montrant bien que l'énergie d'adsorption forte du MOF UiO-66 est limitante pour permettre une désorption convenable du DMMP, comme observé lors des tests de détection avec les NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ leviers. Néanmoins, une fois que le substrat a été placé 30 min à l'étuve à 100 °C, les bandes d'énergie de vibration du DMMP adsorbé diminuent drastiquement, mais reste encore

présentes (courbe jaune sur la figure 103). Après un second passage à l'étuve pendant 30 min, les bandes de vibrations du DMMP disparaissent totalement laissant à penser que le DMMP est désorbé de la surface des hétérostructures (courbe verte sur la figure 103). Cependant, il est simplement possible que la quantité de DMMP résiduelle soit trop faible pour être détectée. Toutefois, le chauffage de l'échantillon pollué par le DMMP a permis d'améliorer la désorption du DMMP en fournissant à ce dernier assez d'énergie pour casser l'interaction avec le MOF UiO-66. Cette expérience montre bien qu'un système de désorption thermique sur des μ leviers pourrait être une solution viable pour permettre la réutilisation des substrats NFs TiO_2 @MOF UiO-66/ μ leviers. Ce type de système doit être sérieusement envisagé pour des projets futurs afin d'améliorer la fiabilité et la répétabilité des tests de détection.

4 Mécanisme d'adsorption du DMMP sur les nanostructures sur les substrats modèles de Si

Les différentes études réalisées précédemment ont permis de mettre en évidence l'efficacité en détection des μ leviers nanostructurés. L'efficacité des μ leviers nanostructurés est due à la fois à l'importante surface développée, mais également aux groupements chimiques présents à la surface des matériaux qui les composent. Dans cette partie, des études sur la nature des interactions entre le DMMP et les nanostructures développées lors de cette thèse sont rapportées. Afin d'observer les interactions entre les COPs et les matériaux issus de cette étude, des mesures de spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier à Réflectance Diffuse (abréviation : DRIFT, annexe C.6) ont été réalisées sur des substrats modèles de Si recouverts, soit par des NFs TiO_2 soit par des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66, en les exposant à des vapeurs de DMMP. Ces expériences ont été réalisées avec l'assistance de Mr. Secou Sall (ICPEES).

4.1.1 Mise en place du système de DRIFT

L'installation d'origine de cette méthode de caractérisation n'est pas dotée d'un système de génération de vapeurs de DMMP. Il a donc été nécessaire d'adapter le montage d'origine avec les moyens à notre disposition en évitant tout risque d'exposition aux vapeurs de DMMP générées. La chambre du DRIFT a un volume de 7 mL et est raccordée uniquement à un débitmètre d'air de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les vapeurs générées en faisant barboter du DMMP liquide dans des conditions standards de laboratoire ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ et 1 atm) avec ce débitmètre auraient des concentrations d'environ 692 ppm. Cette concentration est trop importante et peut fausser l'analyse spectrale en polluant toute la chambre de l'analyse DRIFT. Par conséquent, nous avons simplement imbibé un morceau de coton avec du DMMP liquide pour le placer ensuite dans un pilulier fermé par une membrane. Le pilulier est raccordé au circuit d'air en le disposant entre le débitmètre et la chambre du DRIFT. La concentration en vapeurs de DMMP n'est pas connue, mais elle est suffisamment faible pour éviter une pollution totale de la chambre du DRIFT et suffisamment importante pour réaliser une analyse qualitative des

phénomènes d'adsorption des vapeurs de DMMP sur les nanostructures développées. Le schéma sur la figure 104 illustre le montage réalisé pour cette manipulation.

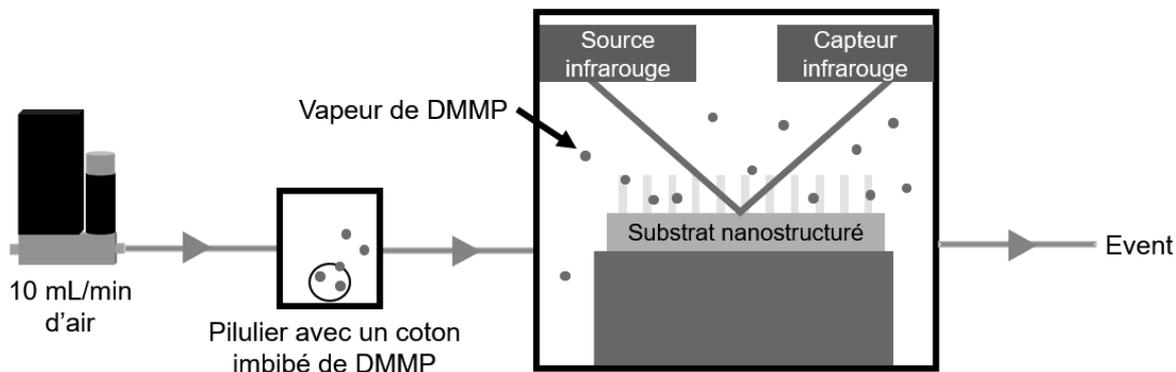


Figure 104 : Schéma du montage de l'analyse par DRIFT pour observer les mécanismes d'adsorption du DMMP sur les NFs de TiO_2/SMS et les NFs $\text{TiO}_2@\text{MOF UiO-66}/\text{SMS}$.

4.1.2 Préparation des échantillons

Contrairement aux analyses standards par DRIFT réalisées sur des matériaux en poudre, il n'a pas été possible de déposer ou broyer le substrat et de former une pastille en le mélangeant avec le KBr pour le mettre dans la coupelle. Les substrats modèles de Si recouverts des nanostructures ont donc simplement été déposés sur la coupelle. Des spectres IR des nanostructures et du DMMP liquide ont été préalablement réalisés avant d'étudier les mécanismes d'adsorption. Le spectre du DMMP de référence a été obtenu en déposant une gouttelette de DMMP liquide sur une pastille de KBr.

4.1.3 Analyse des spectres de DRIFT

La figure 105 présente les différents spectres analysés par DRIFT. Lors de cette expérience réalisée dans des conditions normales de laboratoire (25 °C et 1 atm), les spectres du DMMP (courbe rouge) ainsi que ceux des substrats avec les deux types de nanostructuration (courbe bleue et magenta) ont été analysés.

Le spectre du DMMP met en évidence la présence des différentes bandes d'énergie de vibration et peut être comparé à la littérature (annexe I). Les différentes bandes d'énergie de vibration du TiO_2 et du MOF UiO-66 sont également retrouvées et sont similaires aux spectres FT-IR ATR en transmission des matériaux correspondants (partie 3.1.2.2, chapitre III). La seule réelle différence est la présence de la bande de vibration $\nu(\text{Si-O})^{415,416}$ visible sur les substrats nanostructurés avec les NFs de TiO_2 vers 1105 cm^{-1} , et qui est certainement due à la façon dont le substrat est placé lors de cette analyse par DRIFT par rapport à l'analyseur. En effet, dans le cas présent l'ensemble du substrat est exposé aux rayons IR donnant ainsi des informations sur les groupements présents sur le substrat en Si, alors qu'en FT-IR ATR, la surface nanostructurée est principalement exposée. Les spectres des substrats avec les

différentes nanostructures ont été utilisés comme référence ou blanc (courbe bleu marine). Par la suite, les spectres représentés sur les courbes verte, jaune et orange montrent l'évolution du spectre pour des temps d'exposition au DMMP respectivement de 5, 10 et 15 min.

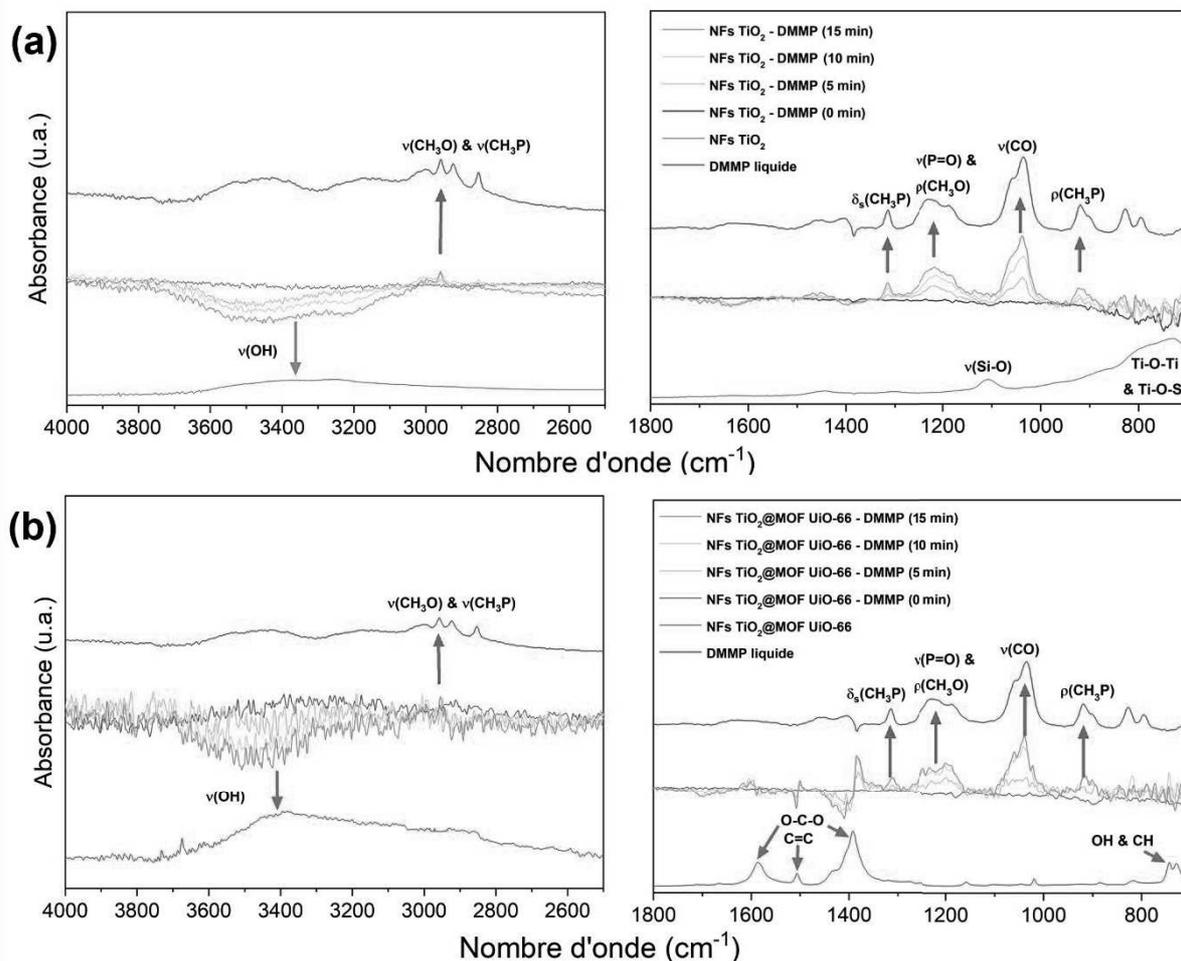


Figure 105 : Spectres d'analyse par DRIFT en fonction du temps d'adsorption du DMMP sur les substrats nanostructurés (a) avec les NFs TiO₂/SMS et (b) avec les NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS. La courbe bleue et la courbe magenta représentent les spectres d'absorbance des substrats nanostructurés, la courbe rouge représente le spectre d'absorbance du DMMP liquide. La courbe bleu marine représente le spectre de fond des substrats nanostructurés avant exposition au DMMP. Les courbes verte, jaune et orange représentent respectivement les spectres d'adsorption du DMMP sur les échantillons après 5, 10 et 15 min d'exposition aux vapeurs. s = symétrique. v = étirement. δ = déformation. ρ = bascule.

Lors de l'adsorption du DMMP, on peut supposer que les mécanismes d'interaction présentent un schéma similaire les NFs TiO₂/SMS et sur les NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS. En effet dans les deux cas, plusieurs bandes d'énergie vibrationnelle caractéristiques du DMMP apparaissent à la surface des nanostructures après seulement 5 min d'exposition aux vapeurs de DMMP. La bande d'étirement ν(P=O) est notamment retrouvée avec, cependant, un décalage vers les 1217 cm⁻¹ pour les NFs TiO₂/SMS ($\Delta_{\nu(P=O)} = -19 \text{ cm}^{-1}$) et à 1201 cm⁻¹ pour les

NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS ($\Delta_{\nu(\text{P}=\text{O})} = - 35 \text{ cm}^{-1}$). Les autres bandes basse fréquence comme la bande de déformation $\delta_s(\text{CH}_3\text{P})$ vers 1315 cm^{-1} ou la bande d'étirement $\nu(\text{CO})$ des groupements méthoxy vers 1037 cm^{-1} sont également présentes, mais sans aucun décalage significatif. Dans le domaine des hautes fréquences, les bandes de vibrations d'étirements $\nu(\text{CH}_3\text{O})$ et $\nu(\text{CH}_3\text{P})$ du DMMP sont observées entre 2958 et 2850 cm^{-1} sans aucun décalage significatif, mais avec une très faible intensité.

Par ailleurs, l'énergie vibrationnelle des groupements OH de surface des nanostructures (aux environs des 3500 cm^{-1}) diminuent au fur et à mesure que le temps d'exposition aux vapeurs de DMMP augmente, ceci indique l'implication de ces groupements dans l'adsorption du DMMP. Ces résultats sont cohérents et sont en accord avec de nombreux travaux dans la littérature^{235,414,417-419}, montrant que **la principale interaction se produit entre l'oxygène phosphorique du DMMP et les groupements hydroxyle** qui sont des acides de Bronsted.

Le tableau 34 résume les bandes vibrationnelles des différentes liaisons du DMMP mesurées sur le DMMP liquide et après adsorption sur les nanostructures.

Échantillon	DMMP liquide	NFs TiO ₂ /SMS	NFs TiO ₂ @MOF UiO-66/SMS
$\nu(\text{P}=\text{O}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1236	1217	1201
$\rho(\text{CH}_3\text{P}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	918	920	918
$\nu(\text{CO}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1035	1037	1037
$\rho(\text{CH}_3\text{O}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1186	1182	1180
$\delta_s(\text{CH}_3\text{P}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1315	1315	1312
$\nu(\text{CH}_3\text{P}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2854	2854	2850
$\nu(\text{CH}_3\text{O}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2958	2958	2958

Tableau 34 : Récapitulatif des bandes vibrationnelles des groupements chimiques du DMMP liquide ou adsorbé à la surface des nanostructures. s = symétrique. ν = étirement. δ = déformation. ρ = bascule.

Par ailleurs et uniquement avec les NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS, l'intensité des bandes d'énergie de vibration des ligands organiques BDC du MOF UiO-66 diminue au même titre que les groupements OH. En effet, les bandes de vibration des acides carboxyliques O-C-O et des doubles liaisons C=C diminuent avec le temps d'exposition au DMMP. De plus, les bandes d'énergie de l'acide carboxylique se décalent d'environ 16 cm^{-1} . D'autre part, une nouvelle bande d'énergie (vers les 1380 cm^{-1}) apparaît avec l'augmentation du temps d'exposition aux vapeurs de DMMP, cette bande d'énergie peut correspondre à des liaisons C-COOH ou CH dans les acides formique, benzoïque ou téréphtalique.⁴²⁰⁻⁴²² Cela peut suggérer que **les**

ligands BDC du MOF UiO-66 interagissent également avec le DMMP, dans une moindre mesure. Cependant, aucune étude à notre connaissance ne fait référence à de telles interactions. Il a également été suggéré que le DMMP se dégrade et forme des sous-produits en interagissant avec les groupements des CMS-Zr, comme il a déjà été proposé dans la littérature.^{349,350,419} Néanmoins, aucune bande d'énergie ne correspond à des sous-produits du DMMP comme le méthylméthylphosphonate (MMP), le méthylphosphonate (MP) ou le méthanol. Ce point est difficile à résoudre avec les moyens à notre disposition, mais mériterait d'être approfondi lors de futurs travaux.

5 Conclusion

Ce chapitre a présenté l'évaluation des performances des différents μ leviers nanostructurés vis-à-vis de la détection d'un simulant du Sarin, le DMMP en phase gazeuse.

Dans un premier temps, **le pilote de détection a été décrit dans son ensemble.** Pour rappel, il est composé d'un système de génération de vapeurs de DMMP relié à une GC-MS qui mesure en continu la concentration générée. Lorsque la concentration en DMMP souhaitée est stable, le flux chargé en vapeurs de DMMP est orienté vers une chambre de détection avec une tête AFM qui porte le μ levier à évaluer. Cette tête AFM, en plus de permettre d'évaluer les performances en détection des μ leviers, nous a également informés sur l'évolution de la fréquence de résonance des μ leviers à chaque étape de la nanostructuration. Il en a été conclu que les deux premières étapes (dépôt de 10 nm de titane + TT 450 °C) influencent très peu la fréquence de résonance, cependant la croissance des NFs TiO₂ réduit grandement la fréquence de résonance avec un décalage compris entre - 11810 et - 16581 Hz. **La masse de ces NFs de TiO₂ ayant cru sur le μ levier est estimée entre 20,91 et 30,04 ng.**

Par la suite, **les performances des μ leviers** ont été évaluées lors de divers tests de détection. Tout d'abord, l'apport des NFs de TiO₂ a été examiné en comparant les signaux résultant par rapport à ceux des μ leviers Si et Ti(10 nm)+TT450 °C. Le μ levier recouvert de NFs TiO₂ a présenté un décalage en fréquence de résonance de $- 79,7 \pm 2,9$ Hz en étant exposé à 100 ppm de DMMP. Par contre, les μ leviers Si et de Ti(10 nm)+TT450 °C ont respectivement donné une réponse de 0 Hz et de 2 Hz montrant ainsi **l'apport indéniable des NFs TiO₂** pour la détection des COPs. De plus, les μ leviers recouverts de NFs TiO₂ présentent une réponse répétable et réversible après plusieurs tests de détection.

L'influence de la géométrie et de la densité des nanostructures de TiO₂ a également été examinée en réalisant des synthèses solvothermales applicables/modulables sur les μ leviers. Il a aussi été mis en évidence que les NFs de TiO₂ obtenus à partir d'une synthèse solvothermale à 200 °C pendant 2 h avec une solution contenant un mélange de 25 mL HCl/MEK dont le ratio volumique est de 1/1 et à laquelle on ajoute 0,75 mL de Ti(OBu)₄, présentent les meilleures performances en détection avec une réponse comprise entre

- 74,5 et - 81,5 Hz. Ces NFs de TiO₂ présents à la surface des μ leviers forment un réseau de NFs de 20 \pm 3 nm de diamètre qui s'enchevêtrent les uns aux autres.

Ensuite, **une étude sur le mécanisme d'adsorption et de désorption du DMMP sur ces μ leviers** a été réalisée en modélisant les parties adsorption/désorption des courbes de détection. Cette modélisation qui décrit la cinétique de sorption des μ leviers a été réalisée en utilisant le modèle de double exponentielle traduisant deux phénomènes de sorption (un rapide et l'autre lent).

La dernière étude sur les μ leviers NFs TiO₂ a porté sur l'estimation de leur LOD en réalisant plusieurs tests de détection à différentes concentrations et en appliquant un modèle d'isotherme de Langmuir (non linéaire) et linéaire à ces résultats. À partir des paramètres de l'équation de Langmuir obtenus et en estimant que la réponse limite acceptable est de trois fois le bruit du signal, **une LOD de 1,37 ppm est estimée pour les substrats NFs TiO₂/ μ leviers.**

Puis, **les performances en détection des NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ leviers** ont été examinées en les comparant aux NFs TiO₂/ μ leviers avec 100 ppm de DMMP. Lors de ces premiers tests de détection, il a été constaté que les substrats NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ leviers présentent **une réponse au moins 3,8 fois supérieure aux NFs TiO₂/ μ leviers ce qui montre l'apport significatif du MOF UiO-66** à la réponse des μ leviers et nous laisse supposer une LOD pour les NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ leviers **d'au moins 360 ppb de DMMP**. Cependant, après 1280 s d'exposition aux vapeurs de DMMP, l'équilibre adsorption/désorption n'est toujours pas atteint. De plus, lors de la remise à l'air du μ levier, la désorption du DMMP est lente et la fréquence de résonance ne revient pas à sa fréquence d'origine. Il a été supposé que cette désorption incomplète est due aux molécules de DMMP ayant diffusé dans le réseau de cavités du MOF UiO-66 et que l'énergie de liaison entre le DMMP et le MOF UiO-66 est trop élevée pour désorber efficacement. Il se pourrait aussi que des sous-produits de dégradation du DMMP empoisonnent certains sites du MOF UiO-66. Nous avons donc réalisé l'étude de la désorption du DMMP de la surface du MOF UiO-66 en chauffant simplement à 100 °C et en analysant l'hétérostructure par spectroscopie FT-IR ATR. Il s'avère qu'après une heure de chauffage le DMMP était quasiment complètement désorbé de l'hétérostructure, montrant ainsi que l'installation d'un système de chauffage efficace sur des μ leviers peut-être une solution dans l'avenir en termes de désorption et de réversibilité du capteur.

Pour finir, nous avons étudié **les mécanismes d'interactions chimiques** entre les nanostructures sur substrat modèle de Si et le DMMP en utilisant de la DRIFT. Pour les deux nanostructures (NFs TiO₂ et NFs TiO₂@MOF UiO-66), l'apparition des bandes d'énergie du DMMP a systématiquement été constatée après seulement 5 min d'exposition aux vapeurs. La seule bande du DMMP présentant un décalage significatif est celle correspondant à la liaison P=O du DMMP montrant que l'interaction entre le DMMP et les nanostructures se fait via cette liaison. Du côté des deux types de nanostructures, un décalage négatif des bandes d'énergie correspondant aux liaisons OH est observé, indiquant que le DMMP interagit avec ces groupements à la surface.

Conclusion et perspectives

Ces travaux de thèse ont pour objectif d'apporter des informations et des résultats sur le développement de systèmes d'alerte et de prévention pour les militaires ou les civils vis-à-vis d'agents de guerre chimiques et plus particulièrement vis-à-vis des agents neurotoxiques (Sarin, Soman, Tabun, VX). Les agents neurotoxiques sont des composés organophosphorés (COPs) qui présentent une toxicité aiguë même à de très faibles concentrations avec des seuils d'effets létaux compris entre 2,7 et 110 ppb. De nombreuses méthodes de détection ont été développées au cours du temps afin de répondre à la dangerosité de ces armes non conventionnelles. Cependant, aucune d'entre elles ne répond parfaitement aux impératifs d'une utilisation fiable et rapide sur le terrain, et l'amélioration des méthodes de détection actuelles ou l'émergence de nouvelles méthodes de détection sont nécessaires face aux menaces chimiques. Actuellement, les recherches se concentrent sur le développement de **capteurs utilisant le principe de capteur chimique**. Ces derniers sont composés d'un système de mesure relativement simple utilisant une propriété électrique, mécanique, optique qui varie au contact de l'analyte à détecter (cette partie s'appelle le système de transduction) et d'une couche sensible qui va permettre de capturer ces analytes au travers d'interactions favorables avec ces derniers. Ces travaux de thèse se basent sur un type de capteur chimique en particulier, **les capteurs de type microlevier** (μ levier) qui représentent une technologie émergente basée sur les principes physiques et mécaniques des micropoutres AFM. Ces capteurs s'avèrent très prometteurs dans l'avenir pour la détection d'analytes **à l'état de traces** et sont capables, dans certaines conditions de ressentir des variations de masse de l'ordre de l'attogramme (10^{-21} kg). De plus, ces derniers font partie des dispositifs pouvant être fabriqués en masse et avec un coût raisonnable avec l'utilisation des technologies de gravure fine du Si. Enfin, ils peuvent permettre le développement d'un système de détection facilement transportable. Néanmoins, ils présentent **l'inconvénient de posséder une surface de capture faible**, ce qui justifie l'objectif de ces travaux portant sur l'élaboration d'une nanostructure multi-échelles à la surface de ces capteurs, avec comme finalité d'améliorer les performances en détection des capteurs de type μ levier.

Cette conclusion générale va synthétiser, ci-après, les divers points qui ont permis d'atteindre les objectifs établis au début de ces travaux, ainsi que les perspectives pour la suite de ce projet.

Le chapitre I porte sur l'étude bibliographique qui a été nécessaire afin de comprendre et définir les différents aspects et notions relatifs à ce sujet de thèse. Une mise en contexte de l'état de l'art existant, le périmètre de ce travail de thèse ainsi que les objectifs fixés y ont été rapportés.

Un état de l'art sur les agents de guerre chimiques est présenté dans un premier temps mettant en avant la dangerosité en particulier des agents neurotoxiques comme le Tabun, le Sarin, le Soman et le VX (AEGLs3 (10 min) respectifs de 110 ppb, 64 ppb, 49 ppb et 2,7 ppb). La crainte d'une attaque à l'arme chimique avec ces agents crée une demande pour le développement de techniques de détection sensibles, sélectives et utilisables en toute

circonstance. Dans ce chapitre, les différentes caractéristiques techniques des méthodes de détection commerciales ou en cours de développement ont été comparées.

Parmi ces dernières, les capteurs de type μ levier sont au centre de l'étude réalisée au cours de cette thèse et les principes mécaniques et physiques de ces derniers sont décrits. Bien qu'ils présentent de nombreux avantages pour une utilisation sur le terrain comme une sensibilité en masse élevée, des réponses rapides, une très bonne portabilité ainsi qu'un coût de fabrication raisonnable, ces derniers ne possèdent pas à l'origine une surface de capture convenable et adaptée à l'analyte cible et aux limites de détection visées.

L'objectif de ces travaux a été d'améliorer cette limitation en proposant une **nanostructuration par voie chimique en deux étapes**. La **première étape de nanostructuration** a consisté à élaborer des nanostructures 1D à base de TiO_2 qui est un matériau thermiquement et chimiquement stable et facilement synthétisable, en plus d'être relativement abondant et peu coûteux. La **seconde étape de nanostructuration** proposée lors de cette thèse a consisté à décorer les nanofils de TiO_2 (NFs TiO_2) avec des nanoparticules (NPs) d'un matériau microporeux, le MOF UiO-66. Ce matériau en plus de présenter des avantages similaires à ceux de TiO_2 , possède une surface spécifique très importante ($\approx 1100\text{-}1200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Ces deux matériaux présentent une importante densité de groupements acides à leurs surfaces et notamment des groupements hydroxyles (-OH) qui développent des interactions favorables avec les COPs. Les résultats scientifiques faisant suite à l'élaboration de cette hétérostructure sont décrits en détail dans les chapitres qui suivent.

Le **chapitre II** se concentre sur les résultats expérimentaux liés à l'élaboration des nanostructures 1D de TiO_2 . L'étude de l'élaboration des nanostructures 1D de TiO_2 a débuté **sur des substrats modèles de silicium (Si) d'environ 1 cm^2** , plus facilement caractérisables que les μ leviers à lecture optique. Par la suite, le protocole de synthèse **dans les conditions optimales est transféré sur μ leviers**. Dans un premier temps, il a été nécessaire de définir un protocole de synthèse simple et adaptable aux μ leviers à lecture optique employés lors de cette thèse. Ce protocole de synthèse qui a été proposé en début de thèse se divise en trois parties. (1) En premier lieu, un nettoyage de l'échantillon avec de l'eau distillée, de l'acétone et de l'éthanol est nécessaire. (2) Par la suite, un dépôt par voie physique de titane métallique a été réalisé, suivi d'un recuit à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air pendant 8 h afin d'obtenir une couche de germes de TiO_2 favorisant les nucléations hétérogènes lors des synthèses ultérieures en solution. (3) Pour finir, des synthèses par voie chimique, plus communément appelées synthèse hydro/solvothermales, ont été étudiées pour élaborer des nanostructures 1D de TiO_2 . Au début de cette thèse, pour l'élaboration de ces nanostructures 1D par voie chimique, une étude bibliographique a été réalisée et deux protocoles de synthèse ont été retenus au préalable. Ces deux protocoles qui proposaient respectivement l'obtention de NFs TiO_2 anatase et de NFs TiO_2 rutile ont été expérimentés. Les substrats nanostructurés issus de cette étude préliminaire ont été analysés par DRX et MEB afin de définir la structure cristalline et la morphologie des structures développées sur substrat modèle de Si. Des synthèses « tests » ont également été réalisées sur des μ leviers afin de vérifier la faisabilité de l'application de ces

protocoles dans nos conditions de synthèse. Le protocole de synthèse permettant l'obtention de **NFs TiO₂ rutile a été privilégié** dans la suite de cette étude, car il permettait l'élaboration d'un film de nanostructures 1D de TiO₂ rutile avec une bonne homogénéité sur toute la surface et adaptable sans compromis sur les μ leviers à lecture optique. Le protocole de synthèse permettant l'élaboration de NFs TiO₂ rutile utilise une solution contenant 22 mL de HCl (37 % en masse) et 22 mL de MEK et comme précurseur, 1,476 mL de Ti(OBu)₄. Cette solution et le substrat modèle de Si sont placés dans un autoclave. L'ensemble est chauffé dans une étuve à 200 °C pendant 2 h. Ce milieu acide permet de contrôler l'hydrolyse des précurseurs, la présence d'ions Cl⁻ s'adsorbant sur la face (110) du TiO₂ rutile engendrant la formation de ces NFs TiO₂ rutile.

Par la suite, **une étude paramétrique de ce protocole de synthèse sur les substrats modèles de Si** a été réalisée afin de définir au mieux les conditions idéales pour élaborer des NFs longs, fins et écartés à la surface de nos échantillons. Pour ce faire, l'influence des solvants, du temps de mélange, du volume de solution, de la température, de la durée de synthèse, et de la quantité de précurseurs a été étudiée afin de comprendre les mécanismes et la vitesse de croissance des NFs TiO₂ rutile en fonction des conditions de synthèse. L'étude de l'influence du solvant a mis en évidence que le MEK améliore **grandement la croissance longitudinale des nanostructures et diminue la croissance latérale**. De plus, il a été constaté que l'usage de MEK favorise une croissance selon le plan (101) du TiO₂ rutile et laisse à supposer que la cétone influence cette orientation cristalline soit en bloquant la croissance selon le plan (002) soit en accélérant la croissance selon le plan (101) lors des synthèses solvothermales. Les études portant sur l'influence du temps de mélange et du volume de solution ont permis de définir des conditions de synthèse bien plus stables et adaptables sur μ leviers. **Pour finir, les études portant sur l'influence de la température de synthèse, la durée de synthèse et la quantité de précurseurs (Ti(OBu)₄)** ont permis de contrôler au mieux la morphologie, les dimensions et la densité des nanostructures. Des conditions de synthèse optimales de référence sur substrats de Si centimétriques ont ainsi pu être dégagées. Les nanostructures présentant l'aspect de surface le plus intéressant ont été obtenues avec une solution de 25 mL de HCl/MEK (ratio volumique : 1/1) à laquelle est ajoutée 0,84 mL de Ti(OBu)₄. La réaction est réalisée dans un autoclave mis au four à 200 °C pendant 3 h. Ces conditions optimales ont notamment permis l'obtention de nanostructures 1D espacées les unes des autres présentant un diamètre de 57 ± 34 nm et une longueur moyenne de $9,73 \pm 1,48$ μ m. La surface théorique développée par ces nanostructures sur des substrats modèles de Si est d'un **facteur x 140**.

Pour conclure cette première étude, le protocole de synthèse optimale sur substrat a été transféré **sur des μ leviers à lecture optique**. Cependant, lors de l'application de ces conditions de synthèse de référence sur substrats aux μ leviers, des fissures et des gondolements sont observables à la surface des μ leviers. **Les conditions de synthèse ont donc été réajustées** afin d'obtenir une couche homogène de NFs TiO₂ qui développe de façon optimale la surface de capture des μ leviers. Afin d'obtenir ce réseau homogène de NFs TiO₂ à la surface des μ leviers, **il a été nécessaire de diminuer la durée de synthèse à 2 h et de**

diminuer la quantité de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ à 0,75 mL. Ces conditions de synthèse finales ont permis d'obtenir des NFs TiO_2 avec un diamètre moyen de 19 ± 4 nm sur les μ leviers. Des analyses Raman ont permis de confirmer la présence de la structure rutile du TiO_2 sur les μ leviers confirmant le bon transfert de la synthèse des substrats aux μ leviers.

Le chapitre III fait suite au chapitre II avec la formation de NPs de MOF UiO-66 décorant les NFs TiO_2 et dont le but final porte sur la description et l'analyse de la formation des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66 sur des μ leviers. Cette étape a pour objectif d'accroître davantage la surface de capture des capteurs de type μ levier afin d'améliorer leur sensibilité et leur sélectivité vis-à-vis des COPs.

Ce chapitre est divisé en trois étapes avec, **dans un premier temps, une étude bibliographique et une analyse globale du MOF UiO-66 pulvérulent.** Le MOF UiO-66 pulvérulent a été obtenu en respectant les conditions de synthèse suivantes : une solution de 40 mL de DMF/HCl (ratio volumique : 15/1) à laquelle sont ajoutés 0,3125 g ZrCl_4 et 0,335 g de H_2BDC , est préparée. La réaction solvothermale est réalisée en mettant le substrat et la solution dans un autoclave. Cet autoclave est mis au four à 150°C pendant 24 h. À partir de diverses analyses, la morphologie, la structure cristalline, la surface spécifique, la porosité et la composition chimique du MOF UiO-66 pulvérulent obtenu lors de ces synthèses ont pu être définies et servir de base pour les synthèses des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66.

Par la suite, le protocole de synthèse du MOF UiO-66 est appliqué sur les substrats pré-nanostructurés avec les NFs de TiO_2 . Les hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66 formées lors de cette synthèse ont été comparées aux matériaux qui la composent (NFs TiO_2 /SMS et MOF UiO-66 pulvérulent). Cette étude a permis de mettre en évidence la formation de MOF UiO-66 sur les NFs TiO_2 avec cependant quelques particularités. Une déformation de la maille est notamment observée avec un décalage des raies de diffraction X qui a été associé à **une relation pseudoépitaxiale entre le MOF UiO-66 et le TiO_2 rutile.** Il a également été rapporté que les décalages des bandes d'énergie issus de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) du TiO_2 vers de plus basses énergies de liaison témoignent d'une diminution de l'électronégativité dans son environnement, et indiquent donc possiblement que la nucléation du MOF UiO-66 sur les NFs de TiO_2 démarre certainement par la formation de liaisons oxo Ti-O-Zr. Par la suite, une étude paramétrique a été réalisée rapportant l'influence de la température de synthèse et de la durée de synthèse. Cette étude paramétrique a été réalisée dans l'objectif de déterminer les conditions optimales afin d'obtenir la surface de capture maximale du MOF UiO-66, tout en contrôlant la taille et la répartition des NPs de MOF UiO-66 sur la surface des NFs TiO_2 . La diminution de la température de synthèse a permis d'accroître la surface spécifique des NPs de MOF UiO-66, cependant, elle a grandement réduit le contrôle de la répartition et de la croissance des NPs de MOF UiO-66 sur les NFs de TiO_2 . La diminution de la durée de synthèse n'a pas une grande influence sur le contrôle de la répartition et de la taille des NPs de MOF UiO-66. Néanmoins, la surface spécifique de ces NPs de MOF UiO-66, pour des durées de synthèse courtes, peut s'avérer hasardeuse à cause d'une mauvaise formation/organisation du réseau poreux des

NPs de MOF UiO-66. Ces résultats, bien qu'intéressants, nous ont donc poussé à conserver les conditions de synthèse d'origine. Ces dernières permettent à la fois de conserver une architecture hiérarchisée avec des NPs de MOF UiO-66 non agglomérées de 113 ± 41 nm de diamètre et de développer une surface de capture élevée ($1104 \pm 29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Pour finir ce chapitre III, **le protocole de synthèse optimale selon nos conditions a été appliqué sur les μ leviers à lecture optique**. Lors des analyses MEB, il a été constaté que les hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66 sont réparties de manière relativement homogène sur l'ensemble de la surface du μ levier. Les NPs de MOF UiO-66 présentaient un diamètre moyen de $94,2 \pm 28,9$ nm et la spectroscopie Raman a bien confirmé la formation du MOF UiO-66 à la surface des μ leviers.

Le chapitre IV rapporte l'évaluation des performances des μ leviers nanostructurés vis-à-vis de la détection d'un simulant du Sarin, le DMMP en phase gazeuse.

Avant de débiter les tests de détection, il a été nécessaire **de mettre au point un pilote de détection**. Ce dernier est composé d'un système de génération de vapeurs de DMMP relié à une GC-MS qui mesure en continu la concentration générée. Lorsque la concentration en DMMP souhaitée est stable, le flux chargé en vapeurs de DMMP est orienté vers une chambre de détection avec une tête AFM qui porte le μ levier à évaluer. La tête AFM a permis, en plus d'évaluer les performances en détection des μ leviers, d'étudier l'évolution de la fréquence de résonance après chaque étape de la nanostructuration. Les deux premières étapes de nanostructuration pour l'obtention des NFs TiO_2 (dépôt de 10 nm de titane + TT 450 °C) n'influencent que très peu la fréquence de résonance, cependant la croissance des NFs diminue grandement la fréquence de résonance avec un décalage compris entre - 11810 et - 16581 Hz. La masse des NFs de TiO_2 est comprise entre 20,91 et 30,04 ng en fonction des μ leviers.

Dans un second temps, **les performances en détection des μ leviers ont été examinées lors de divers tests de détection avec du DMMP**. Tout d'abord, les performances des NFs TiO_2 / μ leviers ont été évalués et comparés à ceux des μ leviers Si et $\text{Ti}(10 \text{ nm})+\text{TT}450 \text{ }^\circ\text{C}$. Le NFs TiO_2 / μ levier a montré un décalage en fréquence de résonance de $-79,7 \pm 2,9$ Hz en étant soumis à 100 ppm de DMMP. En revanche, les μ leviers Si et de $\text{Ti}(10 \text{ nm})$ recuit à 450 °C ont respectivement présenté une réponse de 0 Hz et de 2 Hz. Ce résultat a permis de conclure que les NFs de TiO_2 apportent indéniablement une meilleure sensibilité aux μ leviers pour la détection des COPs. De plus, les μ leviers NFs TiO_2 présentent une réponse rapide et une répétabilité acceptable après plusieurs tests de détection. L'influence de la morphologie et de la densité des nanostructures de TiO_2 a également été étudiée appliquant des synthèses solvothermales modulables sur les μ leviers. Il a aussi été mis en évidence que les NFs de TiO_2 obtenus à partir d'une synthèse solvothermale à 200 °C pendant 2 h avec une solution contenant un mélange de 25 mL HCl/MEK dont le ratio volumique est de 1/1 et auxquels ont ajouté 0,75 mL de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$, présentent les meilleures performances en détection avec une

réponse comprise entre - 74,5 et - 81,5 Hz. Ces NFs de TiO₂ présents à la surface des μ leviers forment un réseau de fils de 19 ± 4 nm de diamètre qui s'enchevêtrent les uns aux autres.

Par la suite, **les mécanismes de sorption du DMMP sur les μ leviers ont été étudiés en modélisant les parties adsorption/désorption des courbes de détection.** La modélisation de ces courbes a permis de décrire la cinétique de sorption des μ leviers et a été réalisée en utilisant le modèle de double exponentielle traduisant deux phénomènes de sorption (un rapide et l'autre lent). La cinétique rapide est reliée aux phénomènes de sorption se produisant à l'extrême surface des NFs de TiO₂ alors que la cinétique lente est associée aux phénomènes de sorption ayant lieu dans l'enchevêtrement ou dans la porosité des NFs. Pour finir, la limite de détection (LOD) des NFs TiO₂/ μ leviers a été estimée en réalisant des tests de détection à différentes concentrations et en appliquant un modèle d'isotherme de Langmuir (non linéaire) et linéaire à ces résultats. À partir des paramètres obtenus pour décrire l'équation de Langmuir et en estimant que la réponse limite acceptable est de trois fois le bruit du signal, **une LOD de 1,37 ppm est estimée pour les NFs TiO₂/ μ leviers.**

Une fois que les performances en détection des μ leviers NFs TiO₂ ont été examinées, des tests de détection ont été réalisés avec les **NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ leviers** et ont été comparés au μ levier Si et recouverts de NFs de TiO₂ avec 100 ppm de DMMP. Ces NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ leviers présentent une réponse au moins 3,8 fois supérieure aux NFs TiO₂/ μ leviers ce qui laisse à supposer que la LOD correspondante est **d'au moins 360 ppb de DMMP** et montre l'apport des NPs de MOF UiO-66 pour la détection des COPs. Néanmoins, quelques points critiques pour la détection d'agents chimiques ont été observés avec ces μ leviers portant les hétérostructures. En effet, l'équilibre adsorption/désorption n'était toujours pas atteint après 1280 s d'exposition aux vapeurs de DMMP. De plus, lorsque le μ levier est remis sous le flux de référence (air pur), la désorption du DMMP est lente et la fréquence de résonance ne revient pas à sa fréquence d'origine. Plusieurs suppositions ont été émises pour expliquer la mauvaise désorption des molécules de DMMP. Premièrement, il est possible que des molécules de DMMP aient diffusé dans le réseau de cavités du MOF UiO-66 et, de plus, il est possible que l'interaction entre le DMMP et le MOF UiO-66 soit trop forte pour désorber efficacement le DMMP.

Pour répondre à ces points critiques dans un système de détection qui se veut répétable, des solutions dans la littérature ont été recherchées. Il s'avère que des μ leviers à chauffage intégré pourraient permettre une meilleure désorption des analytes, mais ne pouvant les utiliser durant cette thèse, il a été proposé de chauffer les hétérostructures polluées par le DMMP à 100 °C et de vérifier par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (FT-IR ATR) la présence du DMMP. Après une heure de chauffage, les spectres FT-IR ATR ont mis en évidence une désorption quasi-complète du DMMP de ces hétérostructures. Cela pourrait signifier que l'usage de ce type de μ leviers serait nécessaire pour faire progresser ce projet.

Pour finir ce chapitre, **les mécanismes d'interactions chimiques entre les nanostructures réalisées lors de cette thèse et le DMMP** ont été étudiés en utilisant de la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier à réflectance diffuse (DRIFT). Lors de l'analyse des deux nanostructures (NFs TiO₂/SMS et NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS), l'apparition des bandes d'énergie du DMMP a systématiquement été observée après seulement 5 min d'exposition aux vapeurs. La bande du DMMP représentant la liaison P=O a montré un décalage significatif indiquant que l'interaction entre le DMMP et les nanostructures implique cette liaison. Pour les deux types de nanostructures, les bandes d'énergie correspondant aux liaisons OH ont présenté un décalage négatif. Cela montre que le DMMP interagit avec ces groupements à la surface des nanostructures.

Ces travaux de thèse ont permis de mettre en évidence que le développement de nanostructures comme les NFs TiO₂ ou les hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 développées à la surface des μ leviers sont des voies prometteuses pour la détection des COPs et donc la prévention contre les agents neurotoxiques. Il a également été montré que les synthèses de type bottom up, comme les synthèses hydro/solvothermales sont des voies prometteuses pour l'élaboration de nanostructures sur les μ leviers. L'étude sur NFs de TiO₂ a permis de mettre en évidence l'influence de nombreux paramètres de synthèse sur la morphologie et la densité des NFs à la surface des échantillons. **Les hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 sont de nouveaux types de nanostructures très prometteuses dans la détection des COPs.** Ces études ont permis de poser une base de connaissance nouvelle sur ces matériaux, mais des études complémentaires pourraient permettre d'améliorer et de confirmer certaines analyses réalisées au cours de ces travaux. En effet, la chimie du MOF UiO-66 est riche en possibilités et présente pour l'avenir un énorme potentiel. Dans le cadre de la détection, il a été montré que les NFs TiO₂/ μ leviers présentent des réponses efficaces, sensibles et réversibles vis-à-vis du DMMP, comparés à des μ leviers nus. Néanmoins, ces derniers ne présentent qu'une LOD de 1,37 ppm ce qui est loin d'être suffisant si l'on souhaite détecter des agents neurotoxiques à l'état de traces. Les NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ leviers, quant à eux, présentent un grand potentiel pour la détection des COPs. Cependant, certaines limitations matérielles ne nous ont pas permis d'exploiter ou d'étudier le plein potentiel de ces hétérostructures pour la détection du DMMP.

Des perspectives afin de compléter, d'améliorer et de valoriser ces travaux sont proposées ci-dessous.

Tout d'abord, des améliorations sur le pilote de détection ou des collaborations dans ce domaine seraient nécessaires pour améliorer quelques points :

- Il pourrait être intéressant de compléter certaines analyses sur les μ leviers en étudiant la stabilité dans le temps des nanostructures NFs TiO₂ ou des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66. Il sera nécessaire d'étudier les

performances en détection d'un μ levier après 3 ou 6 mois après sa première utilisation.

- Des tests de sélectivités, en exposant les μ leviers nanostructurés à des gaz interférents comme des hydrocarbures (l'hexane, le toluène, le benzène), du méthanol, de l'éthanol, de l'acétone, CO₂, CO, H₂, H₂S ou de l'éthylacetate. Il peut être intéressant de réaliser des tests en présence de ces interférents, puis, de mettre en compétition le DMMP avec ces différents interférents. De plus, une étude de l'influence de l'humidité relative sur les performances en détection des μ leviers nanostructurés doit également être envisagée. Pour réaliser ces différents tests de détection, il sera nécessaire d'installer sur le pilote de détection des systèmes de génération capables de délivrer des flux de vapeurs d'interférents à des concentrations contrôlées.
- Quelques améliorations seraient également nécessaires au niveau du pilote de génération de DMMP afin de pouvoir diminuer la concentration de DMMP généré jusqu'à atteindre quelques ppb. Pour ce faire, il faudrait intégrer des débitmètres pouvant travailler sur des gammes de flux très élevées au niveau du système de dilution existant.
- Les performances en détection vis-à-vis des agents réels ou d'autres simulants d'agents neurotoxiques devraient être examinées.
- Il serait également intéressant de voir les performances en détection de ces μ leviers nanostructurés vis-à-vis d'autres classes d'agents de guerre chimiques.

Un autre point qui serait très intéressant d'améliorer serait sur le système de transduction que sont les μ leviers nus. Notre équipe n'étant pas dans le domaine de fabrication des μ leviers, il serait nécessaire de créer des collaborations avancées avec d'autres laboratoires ou concepteurs ayant les compétences dans ce domaine. Cela permettrait d'avancer sur ces différents points :

- Les μ leviers à lecture optique et la tête AFM employés lors de ces travaux ont permis de réaliser des mesures fiables dans les gammes de concentrations dans lesquelles nous travaillons. Néanmoins, pour la suite du projet, si nous souhaitons réaliser des mesures de détection à l'état de traces, des μ leviers et un système de mesure permettant d'améliorer le rapport signal/bruit seraient nécessaires.
- Des μ leviers piézorésistifs pourraient être plus adaptés à un usage de capteur portable et permettraient d'éviter les problèmes associés à la lecture optique, comme la focalisation du laser et la nécessité d'avoir une surface parfaitement réfléchissante.
- Il existe également des μ leviers avec des systèmes de chauffage permettant une meilleure désorption des analytes, ce qui pourrait être intéressant pour régénérer les sites actifs des NFs TiO₂@MOF UiO-66/ μ leviers.
- Des μ leviers avec des géométries différentes (géométrie en T, U, V ou triangle) ou dans d'autres matériaux que le Si (Si₃N₄, diamant) peuvent améliorer la sensibilité des capteurs de type μ levier en influençant la constante de raideur.

- Afin de mieux comprendre l'influence de la nanostructuration sur les caractéristiques physiques des μ leviers, il serait intéressant de déterminer une manière d'isoler la constante de raideur et la masse effective du μ levier. Il existe à notre connaissance deux méthodes simples pour déterminer la constante de raideur d'un μ levier de manière expérimentale :
 - La méthode « thermal tune » qui est fournie sur certains logiciels AFM.
 - La méthode développée par Payam et *al.*⁴²³ qui consiste à simplement mesurer les deux premières fréquences propres du μ levier analysé dans deux milieux différents (de préférence avec une différence prononcée sur leurs propriétés de viscosité).
- La conception de systèmes de détection plus complets pourrait être une perspective intéressante dans l'avenir. En effet, dans le domaine de la détection avec des capteurs chimiques, le système de détection contient en général une série de capteurs afin d'améliorer la réponse positive de ces derniers et d'éviter de faux positifs. Généralement, ces systèmes contiennent un capteur de référence nu, une série de capteurs ayant des couches sensibles différentes vis-à-vis de l'analyte cible pour améliorer la sélectivité et des capteurs mesurant l'humidité et la température ambiante afin de contrôler les dérives des autres capteurs liés à l'environnement.
- Un dernier point qu'il serait intéressant d'éclaircir pour avoir un regard plus critique sur ce travail, serait de réaliser des nanostructurations similaires sur d'autres capteurs chimiques reposant sur le principe de capteur gravimétrique (capteur à onde acoustique de surface et capteur à balance à quartz) afin de confirmer que les systèmes de transduction de type μ levier soient bien les plus intéressants dans le domaine de la détection d'agents chimiques.

Pour la nanostructuration des μ leviers, différents points peuvent être encore améliorés et d'autres doivent être pris avec plus de recul :

- Dans un premier temps, il serait intéressant de travailler avec des systèmes d'autoclave plus complexe, où il serait possible de mesurer la pression et la température de la réaction durant toute la durée de cette dernière.
- Lors de ces travaux, il aurait été souhaitable de réaliser des mesures de la surface spécifique des substrats nanostructurés avec une analyse par BET Krypton. Malheureusement, lors de ces travaux, cette méthode de caractérisation n'a pas pu être réalisée à cause d'une panne sur l'appareil permettant de réaliser ces analyses.
- Il pourrait être intéressant de réaliser la synthèse du MOF UiO-66 sans les précurseurs ($ZrCl_4$ et H_2BDC) sur un échantillon recouvert de NFs de TiO_2 afin d'observer l'influence de cette synthèse sur nos nanostructure 1D.
- Il faudrait également trouver un moyen de déterminer avec précision la distribution poreuse des MOF UiO-66 en adaptant la méthode d'analyse à notre disposition pour mesurer des pores inférieurs à 2 nm.

- Des analyses par spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) pourrait améliorer notre compréhension sur la relation de pseudoépitaxie entre le TiO_2 et le MOF UiO-66 et nous permette de déterminer la distance Ti-Zr.
- Des analyses TPD pourraient affiner nos résultats sur la désorption du DMMP des nanostructures, en particulier, des hétérostructures NFs TiO_2 @MOF UiO-66 et améliorer notre compréhension vis-à-vis des mécanismes de désorption.
- La création d'un montage pour la DRIFT avec un système de génération de vapeurs de DMMP, un circuit permettant de faire circuler un flux de référence avec uniquement de l'air en parallèle et l'installation d'une chambre plus adaptée pourraient permettre d'affiner les résultats obtenus lors de cette thèse sur les interactions chimiques entre le DMMP et les nanostructures.
- Il faut bien prendre conscience que la LOD des NFs TiO_2 / μ leviers est bien trop faible pour être utilisée sur un système de détection pouvant ressentir les agents neurotoxiques à l'état de traces. Cependant, les NFs TiO_2 @MOF UiO-66/ μ leviers sont très prometteurs pour la détection et méritent d'être perfectionnés. Il serait donc nécessaire d'améliorer en particulier les synthèses du MOF UiO-66 :
 - Tout d'abord, il sera nécessaire de confirmer la possibilité de récupération/régénération du capteur avec un système de chauffage intégré au μ levier.
 - Dans un second temps, il est possible d'améliorer ce matériau soit en augmentant sa surface spécifique avec la création de défauts dans sa structure, ce qui permettrait normalement d'augmenter sa surface de capture et donc la sensibilité des capteurs. Il serait également possible de créer de nouvelles interactions avec ce matériau, soit en le fonctionnalisant lors de sa synthèse ou en post-synthèse, ou encore en utilisant l'une de ces nombreuses structures iso-réticulaires (substitution des métaux, substitution par des ligands BDC fonctionnalisés ou substitution par des ligands plus grands comme avec le UiO-67). Cependant, il est à noter que certaines formes iso-réticulaires du MOF UiO-66 comme le UiO-67 peuvent dégrader, par simple hydrolyse, les COPs dans des conditions ambiantes. Ces réactions chimiques peuvent dégrader le matériau et le rendre inutilisable par la suite.
- Un dernier point qui n'est pas une perspective, mais une prise de recul sur la nanostructuration des μ leviers et les perspectives d'évolution dans l'avenir. Il est nécessaire de savoir qu'au moment de l'écriture de ce manuscrit et à la connaissance de son auteur, la plupart des matériaux à la fois facilement synthétisables, adaptables sur des capteurs de type μ levier et reconnus comme pouvant créer des interactions favorables avec COPs pour la détection dans l'air ont été exploitées et expérimentées (polymère de polycarbosilane ou hyper-ramifié fonctionnalisé avec des molécules d'alcools fluorés, des oxydes

Conclusion et perspectives

métalliques comme le TiO_2 , le CuO et le MnO_2 , les silices mésoporeuses avec la SBA-15 ou la KIT-5, les MOF avec le UiO-66). D'autres matériaux pourront être exploités dans l'avenir ou les classes de matériaux déjà expérimentés pourraient être améliorées.

Ces différentes perspectives permettent de mettre en vue le large champ des études encore possibles à réaliser sur ces travaux. Cependant, un grand nombre d'entre elles demande un matériel qui peut s'avérer onéreux ou la nécessité de créer des collaborations. La mise en place de ces différentes perspectives prendra donc certainement du temps, mais montre également tout le potentiel de ce projet pour la recherche scientifique.

Annexes

A. Les agents de guerre chimiques autres que les agents neurotoxiques

A.1. Les agents vésicants

Les vésicants sont des agents de guerre chimiques principalement utilisés en tant qu'agents incapacitants bien qu'au-delà d'une certaine dose, ils ont la capacité de devenir létaux.^{27,100,424} Ils provoquent des brûlures et des cloques sur toutes les parties du corps avec lesquelles ils rentrent en contact. Leurs effets sont plus importants et plus rapides au contact des zones humides comme les yeux. Après exposition, les symptômes apparaissent entre 2 et 24 heures. Les dégâts engendrés sont directement liés à la concentration et au temps de contact avec le vésicant. Ces agents sont persistants et contaminent le terrain pendant plusieurs semaines. Ils sont utilisés sous forme de gaz ou de liquide. Trois catégories de ces gaz de combat sont répertoriées : les moutardes, les arsenicaux et les urticants.

Les moutardes comprennent l'agent moutarde au soufre aussi appelé Ypérite (HD) et les trois agents moutarde à l'azote (HN-1, HN-2 et HN-3). Tous peuvent être sous forme de gaz ou de liquide. Ils agissent sur la peau, les yeux, les poumons et le tractus gastro-intestinal. Il n'existe aucun traitement contre l'agent moutarde, si ce n'est de laver abondamment les zones contaminées et de traiter les symptômes.^{100,424-426}

Les arsenicaux se caractérisent par la présence d'un atome d'arsenic au centre de leurs structures chimiques. Leurs effets sont proches de ceux des agents moutarde, à ceci près que l'arsenic renforce leur toxicité. Ce sont des liquides plus volatils que les agents moutarde et qui ont donc une action plus rapide. Il existe trois principaux arsenicaux : la Lewisite (L), le mélange Lewisite-Moutarde (HL) et la phényldichloroarsine (PD).^{100,424,427}

Les urticants produisent des symptômes proches de ceux des moutardes, par contre leur action est immédiate. Ils provoquent des brûlures graves et extrêmement douloureuses. Le plus connu d'entre eux est l'oxime de phosgène (CX). À température ambiante, il est sous forme solide, mais se dissout très bien dans l'eau et les solvants organiques.^{100,424,428}

Les principaux agents vésicants sont présentés avec leurs propriétés physico-chimiques et leurs toxicologies dans le tableau 35.

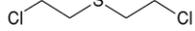
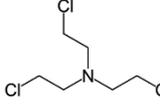
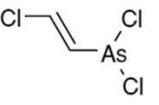
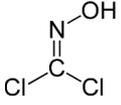
Agents vésicants	Moutarde au soufre (HD)	Moutarde azotée (HN3)	Lewisite	Oxime de phosgène
Formule chimique	C ₄ H ₈ Cl ₂ S	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ N	C ₂ H ₂ AsCl ₃	CHCl ₂ NO
N° CAS	505-60-2	555-77-1	541-25-3	1794-86-1
Structure chimique				
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	159,08	204,54	207,32	113,93
Densité liquide (g·mL ⁻¹) (25 °C)	1,2685	1,2352	1,8793	n.r.
T _f /T _{éb} (°C)	14,45/218	-4/256 (décomposé)	0,1/190 (décomposé)	35-40/128
Pression de vapeur saturante (mmHg, 25 °C)	0,106	0,0109	0,58	11,2
Volatilité (mg·m ⁻³ à 25 °C)	610	121	4480	1800
Solubilité H ₂ O (mg·L ⁻¹)	684	80	hydrolysé	soluble
Log K _{o/e}	2,41-2,55	2,27 (estimé)	2,56	0,73 (estimé)
DL ₅₀ (mg·kg ⁻¹) (humain cutané)	100	10	30	25
CLT ₅₀ (mg·min·m ⁻³) (humain respiration)	1000-1500	1500	1400	1500-2000
AEGL-1 (10 min) (ppm)	0,060	n.r.	n.r.	0,033
AEGL-2 (10 min) (ppm)	0,090	0,014	0,141	0,098
AEGL-3 (10 min) (ppm)	0,590	0,241	0,422	7,08

Tableau 35 : Propriétés physico-chimiques et toxicologiques des principaux agents vésicants, avec n.r. : non renseigné, T_f : température de fusion, T_{éb} : température d'ébullition, K_{o/e} : coefficient de partage octanol/eau, DL₅₀ : la dose létale médiane, CLT₅₀ : concentration létale médiane, AEGL : niveaux d'exposition aiguë de référence ^{27,44,424-428}

A.2. Les agents suffocants

Les agents suffocants sont des agents de guerre chimiques qui attaquent principalement les voies respiratoires de l'individu exposé. En cas d'exposition aiguë, les poumons se remplissent de liquide, les membranes respiratoires gonflent et l'individu meurt étouffé en raison du manque d'oxygène. Les agents suffocants les plus connus sont le chlore, le phosgène et le diphosgène. Avec l'Ypérite, ils font partie des premiers agents conçus en grandes quantités et ont été largement utilisés lors de la Première Guerre Mondiale. Le chlore et le phosgène sont encore utilisés dans de nombreux processus chimiques industriels. Le phosgène est par exemple utilisé pour fabriquer des mousses synthétiques.^{424,429} Le phosgène est le plus mortel de ces gaz et fut responsable de 80% des morts par armes chimiques pendant la Première Guerre Mondiale. Il provoque des œdèmes pulmonaires aux victimes. Ces œdèmes sont à leur phase aiguë 12 h après exposition et deviennent mortels au bout de 24 h à 48 h. Si la victime survit 48 h après l'exposition, celle-ci est sauvée et les séquelles en l'absence d'infection pulmonaire sont minimales, voire nulles.²⁰ Les principaux agents suffocants sont présentés avec leurs propriétés physico-chimiques et leurs toxicologies dans le tableau 36. Avec son point d'ébullition à 8,2 °C, il est très volatil et peu persistant à température ambiante. Néanmoins, ce gaz est 3,4 fois plus dense que l'air et a donc tendance à s'accumuler dans les zones basses.

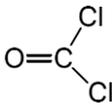
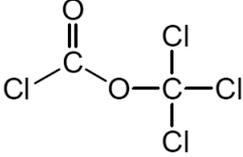
Agents suffocants	Chlore (CL)	Phosgène (CG)	Diphosgène (DP)
Formule chimique	Cl ₂	COCl ₂	C ₂ Cl ₄ O ₂
N° CAS	7782-50-5	75-44-5	503-38-8
Structure chimique	Cl — Cl		
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	70,90	98,92	197,89
Densité liquide (g·mL ⁻¹)	1,393 (25 °C)	1,360 (25 °C)	1,656 (20 °C)
T _f /T _{éb} (°C)	-101/-34,05	-118/8,2	-57/127
Pression de vapeur saturante (mmHg)	5750 (25°C)	1400 (25°C)	4,41 (20°C)
Volatilité (mg·m ⁻³)	2 190 000 (à 25 °C)	4 300 000 (à 7,6 °C)	47 700 (20°C)
Solubilité H ₂ O (mg·L ⁻¹)	6300 (25 °C)	soluble	44 600 (20°C)
Log K _{o/e}	0,85 (estimé)	-0,71 (estimé)	1,49
DL ₅₀ (mg·kg ⁻¹) (humain cutané)	n.r.	n.r.	n.r.
CLT ₅₀ (mg·min·m ⁻³) (humain respiration)	n.r.	3200	3000-3200
AEGL-1 (10 min) (ppm)	0,5	n.r.	n.r.
AEGL-2 (10 min) (ppm)	2,8	0,6	n.r.
AEGL-3 (10 min) (ppm)	50	3,6	n.r.

Tableau 36 : Propriétés physico-chimiques et toxicologiques des principaux agents suffocants, avec n.r. : non renseigné T_f : température de fusion, T_{éb} : température d'ébullition, K_{o/e} : coefficient de partage octanol/eau, DL₅₀ : la dose létale médiane, CLT₅₀ : concentration létale médiane, AEGL : niveaux d'exposition aiguë de référence^{44,63,428,430,431}

A.3. Les agents hémotoxiques

Les agents hémotoxiques sont des agents de guerre chimiques très volatils et non-persistants qui agissent via les voies respiratoires.^{100,424} Ils contiennent du cyanure ou de l'arsenic, des poisons qui entravent la respiration cellulaire en inhibant l'enzyme mitochondriale Cytochrome c oxydase^l. Cette enzyme permet la production d'énergie sous forme d'Adénosine TriPhosphate (ATP)^m à partir de nutriments et d'oxygène de l'air. Ce mécanisme est essentiel au bon fonctionnement des cellules, car l'ATP créée est utilisée pour activer la plupart des mécanismes chimiques du corps humain. Les agents hémotoxiques les plus connus sont le cyanure d'hydrogène (AC), le chlorure de cyanogène (CK) et l'arsine (SA). La dose d'agent chimique inhalée influence les symptômes. Si la dose correspond au niveau l'AEGL-1, cela provoque des maux de tête et un malaise. Une exposition au niveau de l'AEGL-2 engendre des frissons, des nausées et des vomissements. Une exposition au niveau de l'AEGL-3 endommage les hématocytesⁿ entraînant une anémie, et peut être létale. Les principaux agents hémotoxiques sont présentés avec leurs propriétés physico-chimiques et leurs toxicologies dans le tableau 37.

^l L'enzyme mitochondriale Cytochrome c oxydase est une enzyme située dans la membrane des mitochondries qui joue le rôle de catalyseur pour la pour la réduction du dioxygène chez les eucaryotes aérobies.

^m L'ATP est un nucléotide formé à partir d'une base azotée, l'adénine, d'un sucre, le désoxyribose et d'une chaîne de trois acides phosphoriques. L'ATP fournit l'énergie nécessaire à diverses réactions biochimiques dans tous les organismes vivants connus. Cette énergie est libérée par le clivage de la molécule d'ATP en adénosine diphosphate (ADP) et en phosphate.

ⁿ Les hématocytes sont tous les organites de quelque type que ce soit présent normalement dans le sang. Chez les mammifères, elles sont réparties en trois grandes catégories avec les leucocytes (globules blancs), les érythrocytes (globules rouges) et les thrombocytes (plaquettes sanguines).

Agents hémotoxiques	Cyanure d'hydrogène (AC)	Chlorure de cyanogène (CK)	Arsine (SA)
Formule chimique	HCN	CNCl	AsH ₃
N° CAS	74-90-8	506-77-4	7784-42-1
Structure chimique	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{As}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	27,03	61,48	77,95
Densité liquide (g·mL ⁻¹)	0,6797 (25 °C)	1,202 (10 °C)	1,667 (-75 °C)
T _f /T _{éb} (°C)	-13,4/25,6	-6/13,8	-117/-62,5
Pression de vapeur saturante (mmHg)	742 (25 °C)	1 230 (25°C)	>760 (20 °C)
Volatilité (mg·m ⁻³)	1 080 000 (25°C)	2 600 000 (12,8 °C)	30 900 (0 °C)
Solubilité H ₂ O (mg·L ⁻¹)	Miscible (20 °C)	71 400 (20 °C)	280 (20°C)
Log K _{o/e}	-0,25 (estimé)	-0,38 (estimé)	0,68
DL ₅₀ (mg·kg ⁻¹) humain cutané	100 (liquide)	n.r.	n.r.
CLT ₅₀ (mg·min·m ⁻³) humain respiration	2 000	11 000	7500
AEGL-1 (10 min) (ppm)	2,5	n.r.	n.r.
AEGL-2 (10 min) (ppm)	17	n.r.	0,30
AEGL-3 (10 min) (ppm)	27	n.r.	0,91

Tableau 37 : Propriétés physico-chimiques et toxicologiques des principaux agents hémotoxiques, avec n.r. : non renseigné T_f : température de fusion, T_{éb} : température d'ébullition, K_{o/e} : coefficient de partage octanol/eau, DL₅₀ : la dose létale médiane, CLT₅₀ : concentration létale médiane, AEGL : niveaux d'exposition aiguë de référence ^{44,424,432-434}

B. Méthodes de détection des composés organophosphorés existantes

B.1. Différentes méthodes analytiques instrumentales

B.1.1. Chromatographie en phase gaz couplée à un spectromètre de masse

En 1907, Thomson invente la première version du spectromètre de masse (MS). Il sera ensuite amélioré par son assistant Francis W. Aston qui recevra le Prix Nobel de chimie en 1922 pour cette invention. En 1952, A.J.P. Martin et R.L.M. Synge reçoivent le Prix Nobel de chimie pour avoir développé la chromatographie en phase gazeuse (GC). Aujourd'hui, cette technique de séparation des analytes est utilisée dans plusieurs domaines, comme la parfumerie ou l'industrie pétrolière. En 1955, W.C. Wiley, H. McLaren et D. B. Harrington ont eu l'idée de coupler la chromatographie en phase gazeuse à un spectromètre de masse (GC-MS). Aujourd'hui encore, la GC-MS est l'un des instruments les plus utilisés en laboratoire pour la détection de composés en phase gazeuse.^{435,436}

La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation de molécules dans une colonne. Pour réaliser cela, les analytes sont amenés dans un injecteur par un gaz porteur chauffé à une température suffisante pour volatiliser l'échantillon. Ce mélange est ensuite injecté dans une colonne. En traversant la colonne, les composés se séparent en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Le temps mis par les analytes entre l'injecteur et la sortie de la colonne est appelé temps de rétention. La séparation des analytes le long de la colonne permet au MS situé en aval d'ioniser et mesurer séparément la masse de chaque analyte.

Pour la détection des COPs en phase gazeuse, la GC-MS est une technique fiable très utilisée en laboratoire. Plusieurs équipes ont montré qu'il était possible de détecter et de différencier de façon précise avec la GC-MS, les agents de guerre chimiques, leurs sous-produits de décontamination⁴³⁷, des produits industriels⁴³⁸ ou des métabolites issus d'humains ou d'animaux⁴³⁹. Borrett et *al.* ont développé une méthode avec succès pour discriminer 60 alkyles méthylphosphonofluoridates, dont le Sarin et le Soman par GC-MS, afin de permettre une meilleure gestion des contrôles de l'OIAC.⁵⁴ Agostino et *al.* ont montré qu'en utilisant un GC couplé avec deux MS (GC-MS-MS), il est possible de détecter 70 pg de Sarin et 60 pg de Soman dans un environnement pouvant contenir des hydrocarbures.⁴⁴¹ Ce genre de situation correspond typiquement à celles que peuvent rencontrer les militaires sur un champ de bataille.⁵⁵

Des dispositifs commerciaux de GC-MS transportables existent comme HAPSITE® ER d'Inficon qui présente une bonne sensibilité de l'ordre du 0,0001 - 0,01 ppm et sélectivité pour différents agents de guerres chimiques, avec un temps de réponse assez long d'environ 15 min. Ce système « portable » est néanmoins lourd (19,3 kg) et encombrant pour un dispositif portable. De plus, HAPSITE® ER d'Inficon est programmé pour détecter uniquement les agents de la série G et le gaz moutarde.⁶³ A cause de son temps de réponse long, l'utilisation d'un spectromètre à mobilité ionique (IMS) (décrit dans la partie suivante) au

préalable est nécessaire.^{442,443} Enfin, ce type d'appareil reste onéreux avec un prix d'environ 67 000€ et demande un personnel qualifié pour son utilisation.

B.1.2. Spectroscopie à mobilité ionique

Les détecteurs d'agents de guerre chimiques utilisant le principe de l'IMS^{58,63} sont les plus employés. Il existe divers modèles dans le commerce pour la détection des agents neurotoxiques.

L'IMS est une technique de séparation ionique qui mesure la masse, la charge et la mobilité en phase gazeuse des composés issus de la dégradation d'analytes sous l'effet d'un champ électrique. Le capteur IMS aspire l'analyte et l'envoie dans un tube comprenant deux parties. La première est une zone d'ionisation qui permet de décomposer l'analyte en différents ions. La seconde est appelée zone de dérive. Dans cette zone, les ions générés sont envoyés dans un tube soumis à un champ électrique. Le temps mis par ces ions à traverser le tube jusqu'à rentrer en collision avec celui-ci est appelé temps de dérive.⁵⁸ Le temps de dérive est contrôlé par la fréquence de collision. Les plus gros ions subiront plus de collisions que les plus petits, ainsi ils mettront plus de temps à traverser le tube de dérive. La trace du courant mesuré pour la série de pics au cours du temps est appelée spectre de mobilité ionique. L'intensité de ces pics indique la concentration relative de l'analyte. Le système de traitement du signal analyse le temps de dérive relatif et les caractéristiques du signal de l'échantillon. Par comparaison avec une base de données intégrée à l'appareil, le dispositif est capable d'identifier les composés présents dans l'air.

Ces capteurs présentent de nombreux avantages, notamment leur simplicité d'utilisation et leur sensibilité. Ils sont facilement transportables sur le terrain, et donnent une réponse en quelques secondes. Enfin, ils sont robustes et peu coûteux. Leur maintenance reste simple. Le principal défaut vient de leur sélectivité, en raison de la petite taille du tube de dérive empêchant la séparation correcte des ions issus de l'analyte. Cela peut induire des chevauchements de pics dans le spectrogramme, entraînant des interférences et des faux positifs. L'autre défaut de l'IMS est sa perte de sensibilité causée par des paramètres environnementaux. En effet, les contaminations des instruments augmentent le temps de dégazement, ou encore la température et l'humidité qui peuvent décaler les pics et compliquent l'analyse des résultats.

Le multi-IMS, un dispositif commercial, a une LOD pour les agents neurotoxiques de 0,0015 – 0,0159 ppm⁻³.^{58,63}

B.1.3. Photométrie de flamme

La photométrie de flamme (FPD)^{58,63} est une technique de détection employée par les forces armées et civiles du monde entier. Elle est principalement connue pour son utilisation en laboratoire lorsqu'elle est combinée à un GC (GC-FPD).

La FPD est une technique de spectroscopie atomique qui analyse la lumière émise par un atome excité quand il retourne à son niveau d'énergie inférieur. Pour cela, l'air contenant les analytes est aspiré dans une chambre de réaction. Dans cette chambre, l'analyte est brûlé dans une flamme d'hydrogène qui émet un rayonnement lumineux à des longueurs d'onde précises correspondant aux différents niveaux d'énergies. L'ensemble de ces émissions forme un spectre qui est propre aux atomes de l'analyte. Pour la détection d'agents de guerre chimiques, des filtres optiques mettent en évidence la présence de soufre et de phosphore. Ainsi, il devient facile de repérer ces éléments clefs de ce type d'analytes. Lorsqu'un OP est brûlé, il émet un rayonnement à 526 nm correspondant au phosphore excité et à 394 nm correspondant au soufre excité.

Cette technique présente l'avantage d'être très sélective et sensible aux composés contenant du soufre et du phosphore, avec un temps de réponse de l'ordre de la seconde et une aspiration en continu. De plus, la décomposition des composés par la flamme d'hydrogène empêche la contamination du système d'analyse par les agents neurotoxiques.

L'inconvénient majeur est qu'elle ne peut pas être utilisée sur les gaz de combat ne contenant pas de soufre ou de phosphore. Cette technique peut également donner des faux positifs, car elle ne permet de savoir que si le composé contient du soufre ou du phosphore. Pour identifier de façon exacte le composé avec cette technique, il est nécessaire de la combiner à un GC. Toutefois, ceci augmente le temps d'analyse.

Le AP2C, un dispositif commercial, présente une LOD de 0,0015 ppm pour les agents G.⁶³

B.1.4. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR^{58,63} est une technique d'analyse très utilisée pour identifier des composés ou déterminer une composition. Pour ce faire, un rayonnement IR passe à travers l'échantillon et un spectre d'absorption et de transmission est obtenu. Ce spectre permet d'identifier l'analyte. Le spectre IR balaye de 0,78 μm à 1000 μm et est divisé en 3 régions : l'IR proche (0,78 μm à 2,5 μm), l'IR moyen (2,5 μm à 50 μm) et l'IR lointain (50 μm à 1000 μm). En détection, le spectre IR moyen est utilisé entre 2,5 μm et 15 μm . Les COPs sont identifiés par leur liaison spécifique phosphore-oxygène. Pour le Tabun, on la retrouve à 9,7 μm et pour le Sarin à 9,9 μm . Les autres types de liaisons transmettent ou émettent également dans l'IR. Cela permet d'obtenir un spectre qui décrit parfaitement la composition de l'analyte en plus d'être sélectif. Un détecteur IR est composé d'un système d'aspiration qui envoie l'analyte dans une chambre isolée dans laquelle le rayonnement IR la traverse.

Les détecteurs IR possèdent une sensibilité raisonnable et détectent rapidement un OP. Pour être sélectif, il peut être nécessaire de balayer sur un spectre plus large pour avoir l'ensemble de la signature de l'analyte et éviter des faux positifs ou négatifs. Cependant, cette technique présente plusieurs inconvénients, à commencer par le poids de l'instrument (8,2 kg pour MIRAN SapphIRe). À mentionner aussi, sa LOD n'est pas assez basse pour arriver sous le seuil léthal des agents neurotoxiques. De plus, cette technique peut être influencée très facilement

par l'environnement, nuisant à ses performances. Par exemple, l'humidité de l'échantillon peut masquer des pics d'intérêt ou entraîner des absorptions faussement positives. Des filtres peuvent être utilisés pour réduire ces interférences.^{58,63}

Le MIRAN SaphIRe, un dispositif commercial, présente une LOD de 0,132 ppm.⁵⁸

B.1.5. Spectroscopie Raman

La détection par spectroscopie Raman^{58,63} est une technique efficace pour l'identification de substances comme les COPs. Cette technique utilise un laser monochromatique qui interagit avec l'analyte en excitant ses électrons dans un état virtuel. Un spectre d'émission est obtenu par la diffusion de Rayleigh (collisions élastiques des photons avec les analytes) et la diffusion Raman (collisions inélastiques). Dans la diffusion de Rayleigh, la désexcitation de l'électron renvoie l'électron à son état d'origine. Dans le cas de la diffusion Raman, il retourne à un niveau différent de son niveau d'origine. Le spectre obtenu provient de l'émission d'un rayonnement par la désexcitation de ces électrons. La détection par spectroscopie Raman peut, à partir du spectre obtenu et d'une base de données intégrée à l'appareil, alerter de la présence ou non des COPs.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir analyser tout échantillon dans un milieu transparent, y compris dans des récipients. Tous les agents de guerre chimiques peuvent être détectés par cette méthode dans n'importe quel état physique, sans que les détecteurs soient affectés par l'humidité. Le spectre possède toujours un bon rapport signal sur bruit et peut être acquis rapidement. De plus, cette technique ne nécessite aucune préparation des échantillons avant mesure.^{58,63}

L'inconvénient de cette technique d'analyse reste sa non-applicabilité aux milieux non transparents comme des munitions. Un autre inconvénient est la non-discrimination d'un mélange de composés. Par exemple, si un mélange de composés avec 10% d'agents toxiques et 90% d'agents non toxiques est analysé, la spectroscopie Raman ne verra pas l'agent toxique. Cela entraîne des risques de faux négatifs.^{58,63}

B.2. Différents capteurs chimiques pour la détection des composés organophosphorés

Dans cette partie, différents capteurs chimiques pour la détection des COPs sont présentés avec leur spécificité. Ils sont classés par types de systèmes de transduction mis en œuvre par les capteurs. Une évaluation des performances est réalisée en analysant les avantages et les inconvénients de chaque dispositif.

B.2.1. Capteur chimirésistif

Les capteurs à semi-conducteur ou capteurs chimirésistifs mesurent la variation de résistance de la couche de matériau sensible en présence d'analytes. Ce type de capteur

présente de nombreux avantages, à commencer par une faible consommation d'énergie et une facilité d'utilisation. Sa sensibilité, sa sélectivité et son temps de réponse dépendent de sa couche sensible. Une gestion de la température par un système de résistance dans la partie inférieure du capteur permet une gestion homogène de l'adsorption et de la désorption.

Pour la détection des COPs, plusieurs études ont été menées avec différents matériaux, notamment des nanotubes de carbone modifiés (NTBC), des oxydes métalliques, des zéolites et de l'oxyde de graphène.⁶⁰ Novak *et al.* en 2003 ont construit un capteur chimirésistif avec un réseau de NTBC pour la détection du DMMP. Une LOD inférieure au ppb a été obtenue et le capteur est sélectif vis-à-vis du DMMP par rapport à des vapeurs interférentes comme des hydrocarbures ou des vapeurs humides.¹⁰⁵ Lee *et al.* ont, quant à eux, travaillé sur des capteurs chimirésistifs avec une couche de SnO₂ dopé au Mo, Sb et Ni. Les oxydes formés à partir de ces métaux (NiO, SbO₃ ou MoO₃) améliorent les performances de récupération du capteur. Le mélange avec un ratio molaire des métaux de 5Mo:1Sb:1Ni a présenté une moins bonne sensibilité que le SnO₂ seul, mais une bien meilleure récupération et répétabilité. Une LOD de 0,1 ppm est obtenue.¹⁰⁶ Lee *et al.* ont construit un capteur semi-conducteur haute performance avec des nanofibres de carbone hybrides décorées d'oxydes métalliques (ZnO et SnO₂) fabriquées par un processus de co-électrofilage. Ce capteur à semi-conducteur possède la meilleure sensibilité au DMMP avec une LOD de 0,0001 ppm.¹⁰⁴

B.2.2. Capteur capacitif

Ce type de détecteur fonctionne comme un condensateur utilisant comme couche sensible des matériaux diélectriques. Il mesure la variation de la capacité électrique du capteur au contact de l'analyte avec un film mince sensible.

Pour la détection des COPs, l'équipe de Snow *et al.* a déposé sur le capteur des NTBC revêtus de polymère de polycarbosilane qui ont été utilisés pour la détection du DMMP. Un temps de réponse inférieur à 4 secondes est obtenu avec une LOD de 0,5 ppm. Cette LOD est bien supérieure aux AEGIs-3 des agents neurotoxiques et est donc insuffisante. Par contre, le capteur s'est révélé sélectif vis-à-vis de certains hydrocarbures comme le benzène et l'hexane.^{60,103} Mlsna *et al.* ont développé un capteur chimico-capacitif pour la détection des agents chimiques de guerre. La permittivité diélectrique des condensateurs chimiques remplis de polymère a changé lors de l'adsorption et de la désorption des vapeurs chimiques.¹⁰² Les limites de détection obtenues avec le gaz Sarin, Soman et Tabun étaient respectivement de 0,4, 0,047 et 0,048 mg·m⁻³.¹⁰²

B.2.3. Capteur transistor à effet de champs

Les transistors à effet de champs (FET) sont une technologie issue des semi-conducteurs de la famille des transistors. Ces dispositifs sont composés de trois électrodes, la source S, le drain D et la grille G. Un courant électrique passe entre la source et le drain par un canal semi-conducteur. Ce courant est contrôlé par la grille qui en appliquant une tension crée un champ électrique qui affecte les porteurs de charges dans le canal. Lorsque la tension

U_g de la grille est égale à 0, la résistance du canal est maximale empêchant la circulation du courant entre le drain et la source. Le canal est dit bouché. Après avoir dépassé un certain seuil de tension de grille U_g , le canal s'ouvre et laisse passer le courant entre le drain et la source. L'augmentation de U_g diminue la résistance entre le drain et la source jusqu'à atteindre sa valeur minimale. Les NTBCs sont des matériaux avec des propriétés intrinsèques particulièrement adaptées pour jouer le rôle de couche sensible et de canal dans les capteurs FETs.⁶⁰

Kong et *al.* ont en 2010 ont recouvert un capteur FET avec des NTBCs fonctionnalisés du N-4-hexafluoroisopropanolphényl-1-pyrénébutyramide (HFIPP)¹⁰⁸ ou du p-hexafluoroisopropanol (HFIPPH)¹⁰⁷ pour la détection du DMMP. Des LODs de 0,050 ppm avec le HFIPP et de 0,025 ppm avec le HFIPPH sont obtenues pour le DMMP avec ces capteurs. Le capteur avec les NTBCs fonctionnalisé avec HFIPPH présente une LOD inférieure à AEGs du Sarin ce qui est très intéressant pour la détection. De plus ces capteurs présentent une bonne sélectivité aux hydrocarbures et sont donc intéressants pour une utilisation sur le terrain.

B.2.4. Capteur ampérométrique

Le capteur ampérométrique est un appareil qui mesure la variation d'intensité du courant de diffusion quand un analyte se fait oxyder ou réduire au contact de la couche sensible des électrodes du capteur.⁴⁴⁴ Le capteur se compose de trois électrodes (référence, travail et contre-électrode), un électrolyte liquide et d'une membrane perméable au gaz.

Ces capteurs sont en général utilisés pour la détection de composés en phase liquide et très peu de publications parlent de détection des COPs en phase gazeuse. L'unique publication trouvée à ce jour relate les travaux d'Arduini et *al.* utilisant une biomolécule, l'enzyme Butyrylcholinestérase (BChE) comme matériau de la couche sensible du capteur. Pour réaliser cela, l'enzyme a été immobilisée avec du bleu de Prusse^o sur des électrodes imprimées. Des tests de détection avec le Sarin en phase gazeuse montrent une LOD de 0,012 ppm atteinte en 30 secondes. Avec un degré d'inhibition de 34 % des enzymes, cela montre que les biocapteurs peuvent présenter une bonne sensibilité. Malgré cela, ces biomolécules présentent en général des problèmes de stabilité sur le long terme.¹¹⁰

B.2.5. Capteur optique

Au contact de la molécule cible, les capteurs optiques donnent une information visuelle ou liée à un décalage de la longueur d'onde. Il existe plusieurs types de capteurs optiques comme les papiers et tubes colorimétriques, qui sont des techniques commerciales, mais beaucoup de ces techniques sont encore au stade de recherches préliminaires. Les

^o Le bleu de Prusse ou bleu de Berlin est le premier pigment synthétique et il est de couleur bleu foncé. Il fut inventé par accident en 1704 à Berlin par le peintre Heinrich Diesbach. Il s'agit d'un polymère tridimensionnel de ferrocyanure ferrique de formule $Fe_7(CN)_{18}(H_2O)_x$ où x fluctue entre 14 et 18. Les ions cyanures pontant les ions fer (II) ou fer (III).

méthodes de détection optiques pour les COPs en phase gazeuse existantes sont énumérées ci-après.

B.2.5.1. Fluorescence

La fluorescence est un phénomène d'émission lumineuse qui est provoquée par le retour à l'état fondamental d'un électron excité dans une molécule. Cette excitation vient en général de l'absorption par la molécule d'un photon. Ces molécules sont en général des semi-conducteurs organiques. Les capteurs de fluorescence utilisent une extinction ou un décalage de la longueur d'onde de l'émission lumineuse dû à l'adsorption de l'analyte.

Yao et *al.* en 2016 ont tenté de développer un capteur utilisant une sonde colorimétrique et fluorescente à base 4 - (6- (tertbutyl) pyridine-2-yl) -N, N-diphénylaniline (TBPY-TPA) pour détecter en temps réel des vapeurs de diethylchlorophosphate (DCP). Une LOD de 0,0026 ppm est atteinte, mais une sélectivité trop importante est soulignée dans cette publication, car d'autres simulants comme le DMMP ne sont pas détectés.¹¹² Fan et *al.* soulignent que, malgré le potentiel dû à la sensibilité élevée, la rapidité de la réponse du capteur et la bonne portabilité de l'équipement restent un challenge pour développer un capteur viable pour le moment. Des stratégies de développement doivent d'abord être mises en place pour distinguer correctement les agents de guerre chimiques d'autres molécules présentes dans l'air. Par la suite, il sera possible d'envisager des dispositifs utilisables sur le terrain.⁴⁴⁵

B.2.5.2. Cristaux photoniques

Les cristaux photoniques sont des matériaux diélectriques ou semi-conducteurs avec une structure périodique capable de modifier la propagation d'une onde lumineuse. Les capteurs photoniques mesurent la réflectance de la lumière. Quand un analyte s'adsorbe à la surface des cristaux, il crée des interférences lumineuses modifiant l'indice de réfraction. L'interférence est due en général à une modification de l'espacement périodique des cristaux par l'analyte.

Pour la détection des COPs, Kittle et *al.* ont montré sur des ailes de *Morpho Didius*, un papillon, que la présence de simulant comme le DMMP a une influence sur la réflectance de la lumière.^{116,117} Jang et *al.* ont développé un cristal photonique artificiel à base de Si poreux contenant du sulfate de cuivre (II). À l'aide d'une diode électroluminescente comme source de lumière incidente, ils ont étudié la détection du Triethylphosphonate (TEP) et ont obtenu une LOD de 0,15 ppm, ce qui reste néanmoins bien supérieur au AEGLs-3 des gaz réels.¹⁰⁰ Ces capteurs peuvent montrer une bonne sélectivité, rapidité de réponse et sont facilement transportables. Néanmoins, à l'heure actuelle, ils manquent de sensibilité et trop peu d'études ont été réalisées pour la détection des COPs en phase gazeuse pour le moment.

B.2.5.3. Résonance plasmonique de surface

Les capteurs à résonance plasmonique de surface sont des réfractomètres optiques qui mesurent la variation de l'indice de réfraction de la lumière au niveau de la surface du

capteur. Zeng et *al.* définissent le principe de ce capteur. Ce principe est basé sur un phénomène optique. Les oscillations cohérentes collectives d'électrons libres dans la bande de conduction d'un métal sont d'abord excitées par le champ électromagnétique interactif à une interface métal/diélectrique. Ces oscillations de densité de charge créées sont appelées polaritons de plasmon de surface. Les polaritons de plasmon de surface forment alors un champ électrique qui se désintègre de manière exponentielle dans son milieu environnant avec une profondeur de pénétration de plusieurs centaines de nanomètres. En conséquence, ce champ évanescent est très sensible au changement d'indice de réfraction du milieu environnant. Ainsi, lorsque l'indice de réfraction du milieu de détection change, les caractéristiques (par exemple, angle, longueur d'onde, phase, etc.) du faisceau lumineux incident pour l'excitation RPS changent en conséquence.¹¹⁴

Daly et *al.*¹¹³ ont développé un capteur utilisant le principe RPS pour la détection du DMMP. Ils déposent une couche de molécules dites cavitantes fonctionnalisées avec des groupements COOH en surface pour créer une interaction sélective avec le DMMP. Une bonne sélectivité vis-à-vis de l'eau et de l'éthanol et une LOD de 0,016 ppm est obtenue. Malgré la bonne sensibilité des capteurs à résonance plasmonique de surface et la bonne sélectivité obtenue avec cette molécule cavitante, peu de recherches ont suivi pour la détection des COPs en phase gazeuse. Cela est sûrement dû à des prix élevés de ces appareils et à leur fragilité.

B.2.5.4. Cristaux liquides

Un cristal liquide est un état de la matière qui combine les propriétés d'un liquide avec une conformation de solide cristallin. Les cristaux liquides sont considérés comme étant dans une mésophase et peuvent changer d'orientation en fonction de la température. Pour leur utilisation dans des capteurs, les cristaux liquides sont posés sur une source lumineuse et ont en général une orientation homéotrope, c'est-à-dire en hélice. Ils fonctionnent comme des polariseurs ne laissant pas passer de rayonnement de la source lumineuse. Quand l'analyte interagit avec la surface du capteur, les cristaux liquides subissent des transitions d'orientation vers une orientation plane. Le changement d'orientation des cristaux liquides laisse passer des rayons lumineux ce qui est facilement détectable à l'œil nu.^{61,118}

Wang et *al.* et Bugabong et *al.* rapportent l'utilisation de films minces de cristaux liquides nématiques 4-cyano-4 - biphénylcarbonitrile (5CB) supportés sur des surfaces chimiquement fonctionnalisées comme capteur optique pour la détection de DMMP. Le 5CB est dopé au perchlorate de cuivre (Cu^{2+}) qui influence l'orientation des cristaux et la détection du DMMP. 2,5 min après la mise sous exposition de 0,003 ppm DMMP, le capteur passe de sombre à brillant pour l'équipe de Bugabong. Le capteur présente une bonne sélectivité et ne réagit pas à 4500 ppm d'eau, 1000 ppm d'éthanol ou 1000 ppm d'hexane interférent. De plus, le capteur présente une bonne répétabilité et récupérabilité.^{118,119} Cette méthode présente une technologie non seulement sensible et sélective, mais également simple, portable, indépendante de l'alimentation et à faible coût. Son seul véritable inconvénient est son temps de réponse pour de faibles concentrations de DMMP.

B.2.5.5. Colorimétrie

Les capteurs colorimétriques^{58,63,101} représentent une technique de détection d'armes chimiques simple et sont déjà utilisés partout dans le monde. Ils donnent une réponse rapide, sont très peu chers, légers et très simples d'utilisation. Ces capteurs changent de couleur en présence d'armes chimiques à cause d'une réaction chimique entre l'agent de guerre chimique et le substrat ou la solution du capteur. Ils sont présentés soit sous la forme d'un tube ou d'un papier. Le papier détecteur est un moyen très sensible de détecter les liquides et les aérosols. Les tubes colorimétriques informent de la présence d'un analyte par tube à essai et sont utilisés pour détecter les armes chimiques sous forme de gaz ou de vapeurs.

Ces capteurs fournissent une réponse fiable et sélective en ne réagissant qu'avec un type de composé précis. Cet avantage peut être considéré comme un inconvénient, en obligeant l'utilisation d'un kit avec plusieurs tubes ou papiers pour détecter la présence d'analytes toxiques. La température et l'humidité peuvent altérer l'efficacité du capteur en séchant ou en humidifiant ce dernier. Une autre problématique vient de la dépendance de l'interprétation visuelle du capteur par un individu. Chaque individu ne perçoit pas les couleurs de la même façon (exemple : daltonisme). Le niveau de luminosité du milieu où est réalisée l'analyse peut compliquer l'interprétation des résultats, limitant ainsi son efficacité.

La meilleure LOD connue à ce jour pour la détection des COPs avec ce type de capteur est de 0,17 ppm pour le Sarin et 0,01 ppm pour le VX.⁶³

B.2.6. Capteur gravimétrique

Les capteurs gravimétriques sont des dispositifs sensibles à de faibles variations de masse et qui utilisent un système piézoélectrique comme transducteur. Ces systèmes utilisent un matériau dit piézoélectrique c'est-à-dire que, sous l'effet d'un courant électrique, le matériau se déforme mécaniquement et inversement, sous l'effet d'une pression, le matériau génère un courant électrique.

Ce type de système est très étudié dans la littérature pour la détection des agents de guerre chimiques en phase gaz. Il comprend les capteurs à base d'onde acoustique de surface (SAW), les capteurs à microbalances à quartz et les capteurs de type microlevier.

B.2.6.1. Capteur à onde acoustique de surface

Les capteurs utilisant le phénomène d'onde acoustique de surface représentent une technologie commerciale relativement récente pour la défense militaire et civile.^{58,63} Ils utilisent la sensibilité des systèmes piézoélectriques pour observer des contaminations dans l'atmosphère. Le capteur comporte un matériau piézoélectrique qui est revêtu d'une couche d'un matériau sensible et sélectif aux agents de guerre chimiques et de deux transducteurs interdigités. Une tension alternative est appliquée au transducteur d'entrée créant avec le piézoélectrique une onde acoustique de surface (SAW). Cette onde va se déplacer sur la

surface de l'échantillon avant d'être retransformée en signal électrique pour le transducteur de sortie. Ce signal informe sur la fréquence de l'onde acoustique de surface. Si un analyte est détecté, un décalage de cette fréquence est mesuré par le capteur. Les capteurs de type SAW fonctionnent sur une large gamme de fréquences allant de 10 MHz à plusieurs GHz. La fréquence de résonance dépend bien évidemment de la masse effective, mais également du pas entre les peignes des électrodes interdigitées et du matériau piézoélectrique.

La variation de fréquence de l'onde due à l'adsorption d'un analyte est décrite par l'équation 60⁴⁴⁶ :

$$\Delta f = -\frac{c_m \cdot f_0^2}{S} \cdot \Delta m \quad (\text{Équation 60})$$

Où Δf est la variation de fréquence de résonance, f_0 la fréquence de résonance, C_m le facteur de sensibilité massique, S la densité massique de surface et Δm la variation de masse. Pour améliorer l'adsorption/désorption d'agents de guerre chimiques, les matériaux de la couche sensible sont choisis pour interagir spécifiquement avec ces derniers. Les polymères acides comme le fluoropolyol sont souvent référencés et sont utilisés dans des dispositifs commerciaux^{88,98,100,111,120} D'autres couches sensibles utilisent les biomolécules (exemple : AChE)¹²¹ ou encore des oxydes métalliques (exemples : ZnO, TeO₂, SnO₂, TiO₂)⁹⁷. Des systèmes utilisant des réseaux de capteurs de type SAW avec différentes couches sensibles (3 ou plus) sont souvent utilisées dans les dispositifs commerciaux.^{58,97}

Les capteurs de type SAW possèdent une bonne sensibilité et donnent une réponse rapide de l'ordre de quelques secondes. De plus, ils ont un coût de fabrication relativement peu élevé tout en étant portable et miniaturisé. Ils présentent une bonne fiabilité en général avec peu de fausses alarmes dans le cas des armes chimiques. Le seul réel problème de ces capteurs peut venir de la couche sensible utilisée. Certains des polymères des dispositifs commerciaux peuvent en effet être influencés par l'environnement et ne sont pas sélectifs vis-à-vis des COPs. La température peut également influencer le comportement d'adsorption du polymère. L'utilisation de matériaux protecteurs laissant seulement passer l'analyte souhaité (peut augmenter la sensibilité), ou l'utilisation d'un matériau qui n'est ni influencée par l'humidité ni par la température pourrait permettre de répondre à ces problématiques.

La meilleure LOD trouvé dans la littérature pour un dispositif capteur de type SAW est de 0,0005 ppm avec une couche de polymères hyper-ramifiés avec des groupes hexafluoro-2-propanol (HB-PCS6).^{60,120}

B.2.6.2. Capteur à balance à quartz

Les capteurs à microbalance à quartz (QCM) mesurent la masse en surface du capteur et peuvent être utilisés pour la détection d'armes chimiques en phase gazeuse et liquide. Le capteur est composé d'un cristal piézoélectrique (Quartz) et de deux électrodes. Une onde est générée par un courant alternatif entre les électrodes. Cette onde parcourt en cisaillement la

surface avec une fréquence proche de la fréquence de résonance de la plaque piézoélectrique qui dépend de la géométrie de la plaque. L'accumulation d'analyte change la masse du piézoélectrique et entraîne une variation de la fréquence mesurée.

Les capteurs QCM présentent plusieurs avantages, tels que la facilité de fabrication, la durabilité dans des environnements difficiles, la stabilité thermique et une bonne sensibilité aux petits changements de masse à la surface du capteur. La gamme de fréquences des résonateurs QCM est de 5 à 30 MHz.⁶⁰

Huang et *al.* ont utilisé du polysilane fonctionnalisé à l'hexafluoroisopropanol sur un capteur QCM pour détecter le DMMP. La variation de fréquence du capteur sous l'influence des vapeurs de DMMP évolue linéairement avec une sensibilité de 23 Hz/ppm et a une LOD de 0,13 ppm.¹⁰⁸ Deux autres équipes ont obtenu de meilleurs résultats avec des zéolithes à base de Cu (Cu-ZMS-5) ou des structures mésoporeuses TiO₂-SiO₂ fonctionnalisées avec des fluoroalcools avec des LODs de 0,1 ppm^{124,125} Malgré leurs nombreux avantages, la LOD de ces dispositifs reste trop haute et n'arrive pas aux niveaux des AEGLs3 des agents réels.

C. Les méthodes et techniques de caractérisation

C.1. La microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM)^{145,448,449} est une technique de microscopie en champ proche non destructive. Elle permet d'analyser des surfaces et d'obtenir des informations sur la topographie ou morphologie de couches minces avec le mode contact (contact mode en anglais) ou le mode contact intermittent (tapping mode en anglais). Des variantes de cette technique permettent d'analyser d'autres propriétés d'une surface comme les propriétés électriques (KPFM, PFM...) ou les propriétés magnétiques (MFM) par exemple. Toutes ces analyses sont généralement à l'échelle nanométrique.

Un AFM est composé de plusieurs éléments. La sonde AFM est classiquement un microlevier (μ levier) comme ceux présentés lors de cette thèse, à l'exception qu'il présente à leur extrémité mobile une pointe. Cette sonde est généralement composée de silicium ou de nitrure de silicium et peut-être recouverte d'un métal pour des analyses nécessitant des propriétés de conduction ou un potentiel électrique. Le μ levier peut se présenter sous diverses formes comme il a été montré dans la partie 5.4 du chapitre I. La pointe est généralement en forme pyramidale. L'apex de la pointe possède de très petites dimensions comprises entre la dizaine de nanomètres et l'ångström avec idéalement un atome à son extrémité. La sonde est fixée sur un support relié à son tour à un système piézoélectrique. Le système piézoélectrique se compose d'un tube et permet une approche lente de la pointe vers la surface de l'échantillon et un balayage à la surface de l'échantillon avec une précision supérieure à 0,1 nm. L'AFM peut-être actionné et les mouvements de la sonde peuvent être lus par diverses techniques similaires à celle rapportée dans la partie 5.5 du chapitre I. Pour des analyses topographiques de surface, les mouvements de la sonde sont généralement lus par un système optique composé d'un laser et d'une photodiode. Le principe de ce type de dispositifs AFM est représenté sur la figure 106.

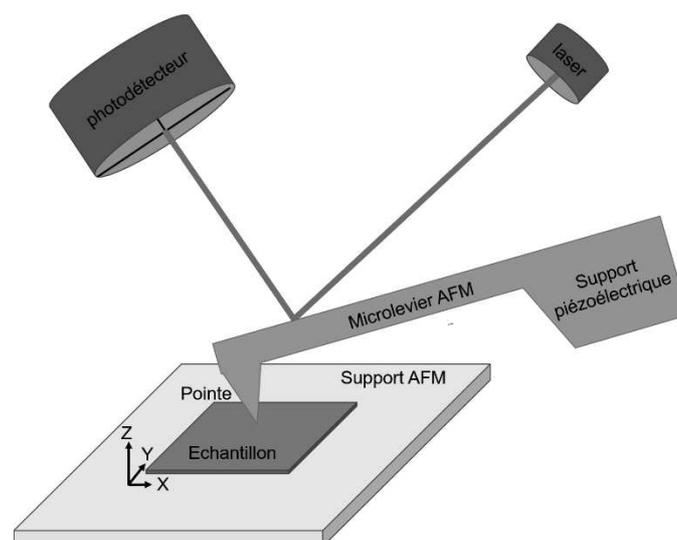


Figure 106 : Représentation schématique d'un microscope à force atomique

En mode contact, la pointe de l'AFM est approchée délicatement de la surface de l'échantillon (à quelques ångströms) avec le système piézoélectrique. Les forces de répulsion entre la pointe et la surface sont ensuite mesurées en balayant cette dernière avec la sonde AFM. L'image topographique obtenue représente la déviation de la sonde lors de l'acquisition. Ce mode ne peut-être utilisé que pour des échantillons présentant une faible variation de la topographie et les pointes utilisées s'usent généralement très rapidement. C'est pour cela que le mode contact intermittent lui est généralement préféré. Le mode contact intermittent consiste à faire osciller le μ levier à sa fréquence de résonance. Le μ levier est approché à quelques nanomètres de la surface à analyser. Lors de ces analyses, des forces répulsives et attractives s'exercent entre la pointe et la surface de l'échantillon entraînant un décalage de la fréquence de résonance. Ces décalages permettent l'acquisition de la topographie de la surface de l'échantillon. Ce mode est très utilisé, car il permet d'analyser dans des conditions ambiantes, de nombreux échantillons avec une bonne sensibilité.

Les images AFM produites lors de cette thèse ont été mesurées avec une dimension icon Brucker utilisant une pointe SCANASYST-AIR Brucker et sont réalisées à l'Institut de Physique-Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). La méthode peak force est utilisée pour analyser des surfaces de 500 nm².

C.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB)^{450,451} est une technique d'imagerie à haute résolution non destructive reposant sur le principe d'interaction électrons-matière (figure 107). Cette technique utilise un faisceau d'électrons générés à partir d'un filament et qui va être focalisé par des lentilles magnétiques et électrostatiques. Par la suite, ce faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon. Différentes particules sont re-émises et permettent de former une image montrant la morphologie d'une surface ou d'une poudre immobilisée avec une résolution de l'ordre de 1 à 2 nm dans les meilleures conditions.

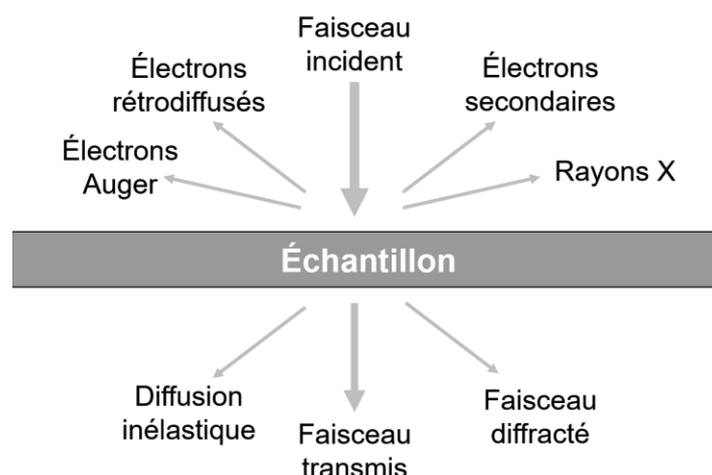


Figure 107 : Représentation schématique des interactions électrons-matière²³⁹

Ces particules re-émises sont dues à divers phénomènes physiques d'émission de particules ou de rayonnements rencontrés lorsque le faisceau incident d'électrons primaires rencontre la surface de l'échantillon. Ces phénomènes schématisés sur la figure 107 sont l'émission de rayons X, d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger ou encore des phénomènes de diffraction et de diffusion. Chaque phénomène peut-être associé à une gamme d'énergie qui est lue par un détecteur différent et donne une information différente.

Les électrons secondaires sont des électrons faiblement liés à la bande de conduction des atomes de l'échantillon analysé. Ces derniers, en prenant une partie de l'énergie des électrons primaires du faisceau incident, sont perdus par l'échantillon et sont recueillis par des détecteurs de faible énergie type SEI ou InLens. Ils permettent d'obtenir une information sur la morphologie de la surface.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires rentrés en collision avec le noyau des atomes de l'échantillon analysé. Ces électrons sont généralement renvoyés dans une direction proche de celle d'origine. Ils permettent de récolter des informations sur le contraste chimique de l'échantillon grâce à des détecteurs types LEI ou ESB.

Les techniques de caractérisation MEB peuvent être couplées à une analyse dispersive en énergie (EDX ou EDS, Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Il s'agit d'une méthode d'analyse chimique mesurant les énergies des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes de l'échantillon analysé. Ces rayons X proviennent du vide généré par les électrons secondaires dans les couches électroniques des atomes ayant perdu ces électrons. Ce vide est comblé par les électrons de la couche externe de l'atome qui en allant occuper des niveaux d'énergie plus faibles génèrent des rayons X. Ces rayons X sont caractéristiques des transitions énergétiques des électrons de chaque élément. L'intensité du signal pour une transition énergétique mesuré correspond quantitativement à la présence de l'élément dans l'échantillon. La marge d'erreur des analyses EDX est de l'ordre de 5 % pour le pourcentage massique. Les résultats de cette technique d'analyse sont généralement fiables pour les matériaux massifs, mais sont à prendre avec des précautions lors d'analyses de couches minces.

La plupart des analyses et images MEB issues de cette thèse ont été produites à partir un microscope électronique à balayage Zeiss GeminiSEM 500 à source FEG Schottky présent à l'ICPEES. Néanmoins, certaines images ont été produites par un MEB FEI de type Nova NanoSEM 450 équipé en complément d'un système d'analyse EDX de type Nano Quantax de chez Bruker présent à l'ISL et par un MEB TESCAN à l'ICPEES pour des analyses complémentaires. Les deux MEB utilisés à l'ICPEES font partie de la plateforme de microscopie électronique à balayage de Cronenbourg (MEB – CRO).

C.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX)⁴⁵² est une technique d'analyse non destructive qui permet d'obtenir les phases cristallines d'un matériau, les proportions de ces phases ainsi que la taille de ces cristallites. Lors de cette thèse, les analyses par diffraction des rayons X des échantillons sont effectuées avec un diffractomètre Bruker D8 Advance à l'ICPEES. La source du faisceau des rayons X est une anticathode de cuivre qui possède deux raies d'émission K_{α} . La $K_{\alpha 1}$ a une longueur d'onde de 1,5406 Å et la $K_{\alpha 2}$ a une longueur d'onde de 1,5445 Å. Le détecteur est un Lynxeye XE. Les échantillons analysés sur substrats utilisent un support à hauteur adaptative. La hauteur est réglée à l'épaisseur d'un substrat de silicium afin que les rayons incidents rasant la surface de l'échantillon et que les rayons diffractés proviennent principalement de la surface de l'échantillon. L'échantillon est collé sur une plaque en verre bien à plat sur le support. Les poudres analysées lors de cette thèse sont broyées dans un mortier en agate puis déposées sur un support en verre. Des gouttes d'éthanol sont déposées sur la poudre afin de l'immobiliser. L'éthanol est évaporé avant analyse.

Le support avec l'échantillon est placé dans le diffractomètre et tourne sur lui-même durant l'analyse. La source du faisceau et le détecteur se déplacent autour de l'échantillon selon un mode $\theta/2\theta$ pour déterminer les raies de diffraction. L'acquisition des diffractogrammes s'effectue avec un pas de 0,015810876° et un temps d'acquisition de 1,3 s par pas. Les diffractogrammes réalisés sur les substrats de silicium sont tous enregistrés jusqu'à 65° à cause de la présence d'une imposante raie de diffraction à 70°. Celle-ci est attribuée au silicium monocristallin du substrat et empêche une lecture correcte du reste du diffractogramme. Les échantillons analysés dans le chapitre II sont tous enregistrés entre 20° à 65°. Dans le chapitre III, les échantillons sur substrats sont analysés entre 5° à 65° et en poudre entre 5° à 90°. Les diffractogrammes obtenus sont analysés avec le logiciel EVA.

La diffraction en mode $\theta/2\theta$ est une mesure symétrique qui suit la loi de Bragg donnée par l'équation 61 :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Équation 61})$$

Où : d_{hkl} est la distance inter-réticulaire (ou interplanaire) entre deux plans cristallins (plan hkl), θ est l'angle de Bragg (demi-angle de déviation entre le faisceau incident et le détecteur), n est l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Le schéma sur la figure 108 illustre ce mode de configuration en $\theta/2\theta$ avec l'angle (faisceau incident/surface de l'échantillon) et l'angle (faisceau diffracté/surface de l'échantillon) qui sont égaux.

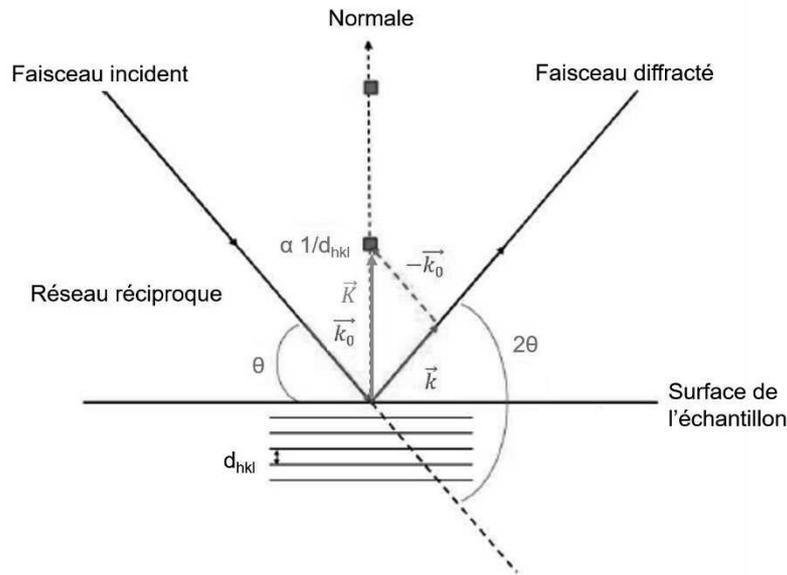


Figure 108 : Schéma d'une mesure en diffraction des rayons X en mode $\theta/2\theta$

Le vecteur de diffraction \vec{K} est perpendiculaire à la surface de l'échantillon et est défini par l'équation 62 :

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (\text{Équation 62})$$

avec \vec{k} le vecteur d'onde diffusé ($\|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$) et \vec{k}_0 le vecteur d'onde incident. Quand le faisceau diffracte, cela signifie que le vecteur de diffraction \vec{K} intercepte un nœud du réseau réciproque. La norme du vecteur à ce moment est donnée par l'équation 63 :

$$\|\vec{K}\| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (\text{Équation 63})$$

La taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan (hkl) (τ) a été mesurée avec le logiciel EVA en utilisant la formule de Scherrer donnée dans l'équation 64 ci-dessous :

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Équation 64})$$

Où k est un facteur de forme sans unité dont la valeur est généralement considérée comme étant 0,89. λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons X employé lors de la caractérisation (1,5406 Å dans ce cas). β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (FWHM) la plus intense de la phase cristalline analysée, en radian et θ est l'angle à laquelle cette raie est présente.

C.4. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET)^{453,454} est une technique d'imagerie haute résolution locale qui permet d'observer les échantillons à l'échelle de l'ångström et donc de l'atome. Comme son nom l'indique, elle consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui va traverser l'échantillon et permettre de collecter des informations sur la composition, les dimensions, la morphologie, le mode de croissance cristalline, les défauts dans la structure d'un matériau. Le faisceau d'électrons devant traverser l'échantillon, il est nécessaire que l'échantillon ne soit pas trop épais, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Les informations fournies par les électrons transmis ou diffractés vont être agrandies et focalisées à partir d'un système de lentille pour être observables soit sur un écran phosphorescent soit avec une caméra CCD. Des images du matériau analysé ou des clichés de diffraction électronique résultant de l'interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons le traversant sont obtenus avec cette technique.

Les analyses MET réalisées à l'IPCMS lors de cette thèse ont été obtenues avec un microscope JEOL 2100F TEM/STEM équipé d'un filament thermo-ionique LaB₆ opérant à une tension de 200 kV. Sa résolution maximale est de l'ordre de 0,1 nm. Il est équipé d'un détecteur EDX JEOL (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) et d'un spectromètre EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), le GIFTRIDIEM, pour les analyses chimiques élémentaires. Les NFs de TiO₂ ou les hétérostructures NFs TiO₂@NPs MOF UiO-66 ont été grattés de la surface du substrat et mises en suspension dans une solution d'éthanol. Des gouttes de cette solution ont été déposées sur une grille en cuivre du MET servant de support lors de l'analyse.

C.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman⁴⁵⁵ repose sur des interactions rayonnement-matière ayant lieu lors des phénomènes de diffusion Raman. Cette technique d'analyse spectrale permet de déterminer les structures chimiques et physiques des analytes étudiés.

Contrairement à la spectroscopie infrarouge qui repose sur la mise en vibration des analytes lorsqu'ils absorbent un photon dont l'énergie correspond au gap des électrons entre l'état fondamental et un de leurs états excités, la spectroscopie Raman repose sur le principe de diffusion. Cette technique de spectroscopie utilise un laser monochromatique qui va interagir avec l'analyte et polariser le nuage d'électrons autour des noyaux. Les électrons vont transiter dans un état de courte durée appelé état virtuel. C'est un état instable et un photon est rapidement réémis avec une énergie différente de celle du faisceau incident. Le spectre qui est obtenu à partir de ces photons est analysé en spectroscopie Raman. Ces photons émis sont obtenus par le phénomène de diffusion de Rayleigh (collisions élastiques des photons avec les analytes) et de diffusion Raman (collisions inélastiques).

La diffusion de Rayleigh est le processus dominant et dans cette situation, la désexcitation de l'électron conduit l'électron à son état d'origine. Alors que la diffusion Raman est intrinsèquement faible dans la mesure où un seul photon sur 10⁶ à 10⁸ diffuse selon ce processus. Cependant si ce type de diffusion intervient trop régulièrement, cela peut engendrer un processus de dégradation de l'échantillon ou provoquer de la fluorescence. La diffusion Raman intervient lorsque de l'énergie est transférée soit du photon incident à la molécule, soit de la molécule au photon diffusé. Lorsque l'électron excité par le spectromètre se trouvait à son état fondamental et qu'après avoir absorbé de l'énergie, il se retrouve dans un de ses états excités, le processus de diffusion s'appelle plus précisément diffusion de Stokes. À l'inverse, si un électron qui se trouve déjà dans un état excité (par exemple en recevant de l'énergie thermique) et qui par la suite se retrouve à son état fondamental après avoir interagi avec le faisceau du spectromètre, la diffusion Raman s'appelle plus précisément diffusion anti-Stokes. La figure 109 illustre les différents états de transition possibles des électrons lors de ces analyses par spectroscopie.

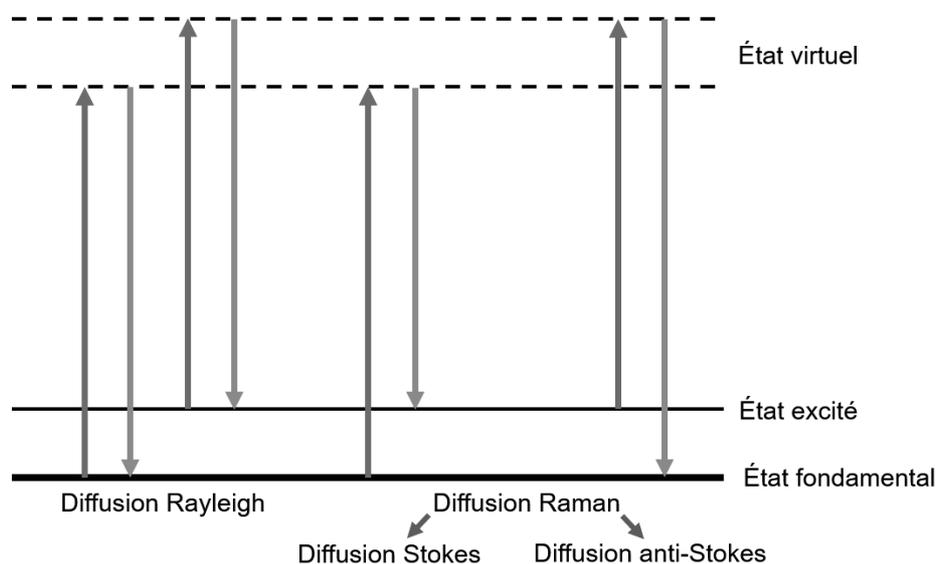


Figure 109 : Schéma illustratif des différents phénomènes de diffusion lors de la spectroscopie Raman. La flèche en rouge représente la transition de l'électron de son état d'origine vers son état virtuel et la flèche verte représente la transition de l'électron de son état virtuel vers l'un de ses états d'énergie stable.

Lors de cette thèse, les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées avec un spectromètre Raman LabAramis du laboratoire NS3E à l'ISL et utilisant un laser vert (532 nm). Les spectres ont été enregistrés entre 100 et 1200 cm^{-1} .

C.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge (IR)^{456,457} repose sur des interactions rayonnement-matière ayant lieu dans la région infrarouge du spectre électromagnétique. Lorsqu'un matériau ou une molécule est exposé à un rayonnement IR, ce dernier peut être absorbé et converti en vibration moléculaire. Classiquement, les spectromètres IR obtenus sont présentés avec l'absorption du rayonnement IR en fonction de la longueur d'onde du rayonnement auquel la molécule est exposée (sous forme de nombre d'ondes, généralement de 4000 à 600 cm^{-1}). Les bandes d'énergies absorbées observables sur les spectromètres IR correspondent aux vibrations des liaisons présentes dans la molécule analysée. L'ensemble du spectre permet d'obtenir une empreinte chimique distinctive qui est utilisée afin d'identifier des analytes organiques ou inorganiques.

De nos jours, l'acquisition d'un spectre IR se fait généralement en utilisant une source de lumière IR présentant un large éventail de longueurs d'onde infrarouges. Cette source passe au travers d'un interféromètre avant d'être dirigée sur l'échantillon. Cela permet de déterminer les vibrations moléculaires pour des longueurs d'onde précises. Le signal qui en sort est un interférogramme qui est converti en spectre IR après avoir été traité par transformée de Fourier. Cette méthode d'analyse est appelée spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et permet une acquisition rapide de spectre IR avec un rapport signal sur bruit très élevé.

Au fur et à mesure du temps, plusieurs techniques utilisant le principe de la spectroscopie FT-IR ont été développées. Lors de cette thèse, les techniques de spectroscopie FT-IR à réflectance totale atténuée (FT-IR ATR) et de spectroscopie FT-IR à réflectance diffuse (DRIFT) ont été employées. Le principe de la FT-IR ATR^{457,458} est basé sur le phénomène de réflexion qui se produit lorsqu'un faisceau arrive à la frontière entre deux milieux avec des densités différentes. Lors des analyses FT-IR ATR, l'analyte est placé sur un matériau transparent avec un indice de réfraction élevé comme le diamant, le sélénure de zinc (ZnSe) ou le germanium. Ce matériau est appelé cristal ATR et permet à une grande partie du faisceau d'être réfléchi et de diminuer les pertes de signal quand le faisceau arrive au niveau du détecteur. Les faibles pertes de signal sont généralement attribuées aux ondes évanescentes qui sont absorbées par l'analyte. Les sources IR et l'interféromètre sont placées en amont du cristal ATR. Le détecteur est placé en aval du cristal ATR de telle manière à récupérer le signal réfléchi. Le schéma de la figure 110 illustre brièvement un système de FT-IR ATR.

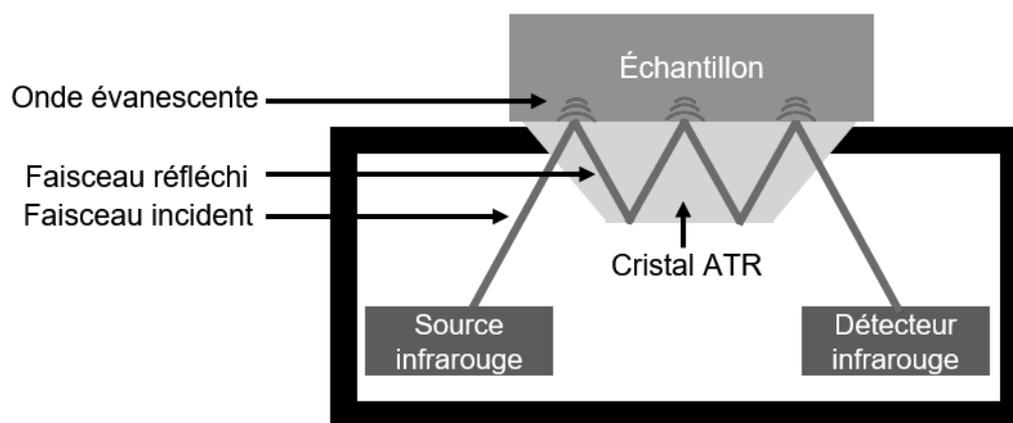


Figure 110 : Représentation schématique d'un système utilisant la FT-IR ATR.

Lors de ces travaux, des spectres FT-IR ATR ont été réalisés pour des caractérisations générales des matériaux et pour vérifier la désorption du DMMP sur nos échantillons après exposition aux vapeurs. Le spectromètre FT-IR utilisé lors de ces analyses est un Nicolet IS10 de chez thermo scientific. Le cristal ATR placé sur le spectromètre FT-IR est un smart orbit en diamant également de chez thermo scientific de l'ICPEES. Le logiciel d'acquisition des spectres IR est infrared omnic.

La DRIFT est une technique de spectroscopie, où l'échantillon est placé sur un socle/coupelle avec une matrice transparente IR (comme le KBr) au centre de la chambre d'analyse. L'ensemble de la technique repose sur un système permettant de diriger les faisceaux IR incident vers ce socle avec l'échantillon. Par la suite, le faisceau incident interagit de différentes manières avec les analytes.⁴⁵⁷ Il est possible que le faisceau incident soit simplement réfléchi à la surface de l'analyte sans pénétrer cette dernière. Dans d'autres situations, le faisceau incident subit des réflexions multiples sur la surface des analytes sans les pénétrer. Il est également possible que le faisceau incident pénètre dans un ou plusieurs analytes et ensuite se disperse dans la matrice de l'échantillon. Ce phénomène est appelé véritable réflexion diffuse. L'ensemble de ces rayons qui diffusent ou se dispersent dans la matrice de l'échantillon est dirigé par le miroir de sortie de l'accessoire DRIFT vers le détecteur infrarouge du spectromètre. Lors de cette thèse, ces analyses ont été réalisées à l'ICPEES et le système de DRIFT utilisé est un Vertex 70 de chez Bruker avec le logiciel OPUS. Le KBr vient de chez Sigma-Aldrich et a une pureté > 99,0 %. Cette technique a notamment permis l'acquisition des spectres IR des échantillons et par la suite, de déterminer les mécanismes d'adsorption du DMMP à la surface des nanostructures développées lors de ces travaux.

C.7. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG)⁴⁵⁹ permet d'étudier la variation de masse d'un échantillon sous l'influence de la température et l'atmosphère à laquelle il est exposé. À partir de ces variations de masse, il est possible de connaître la stabilité thermique et la composition d'un matériau ainsi que la quantité de produits et/ou résidus absorbée ou adsorbée par le matériau. Ce type de dispositif se compose d'une enceinte hermétique pour contrôler au mieux l'atmosphère de l'environnement, d'un four permettant un contrôle précis de l'augmentation en température, d'une microbalance analysant en temps réel les faibles variations de masse et tout ceci est contrôlé en général par un système informatique. Dans le cadre de cette thèse, les ATG ont été réalisés avec un instrument SDT 650 de TA Instruments au laboratoire NS3E de l'ISL. Les analyses ont été réalisées avec un flux d'air de 50 mL·min⁻¹ de 30 °C à 1000 °C avec une rampe de 10 °C·min⁻¹.

C.8. Analyseur de surface spécifique et de porosimétrie par la théorie de Brunauer, Emmett et Teller

Les techniques d'analyses se basant sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) ou analyse BET permettent de déterminer la surface spécifique S_{BET} (m²·g⁻¹) et la porosité d'un matériau.⁴⁶⁰⁻⁴⁶⁴ La surface spécifique d'un matériau est définie comme la surface totale accessible d'un matériau à des molécules gazeuses par unité de masse du dit matériau. Cette analyse repose sur le principe de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces solides (phénomène décrit dans la partie 4.2.2 du chapitre I) et sur la méthode de calcul développé par Brunauer, Emmett et Teller afin d'en déterminer la quantité adsorbée. Le modèle développé est une extension du modèle de Langmuir rapporté en 1916.^{72,73} Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption forme une monocouche de molécules adsorbées (adsorbats) à la surface du matériau solide adsorbant et est décrit par l'équation 65 ci-dessous :

$$\theta = \frac{\alpha \cdot P}{1 + (\alpha \cdot P)} \quad (\text{Équation 65})$$

Où θ est la couverture fractionnaire de la surface, P est la pression partielle de l'adsorbat (Pa) et α est une constante caractéristique de l'interaction entre adsorbats et l'adsorbant. La théorie de Langmuir pose comme hypothèses :

- Tous les sites de la surface ont la même énergie d'adsorption vis-à-vis de l'adsorbat. Un site de la surface est défini comme la zone de l'échantillon sur laquelle une molécule peut s'adsorber.
- L'adsorption d'un adsorbat sur un site se produit indépendamment de l'adsorption sur les sites voisins.
- Les adsorbats forment une monocouche
- Chaque site actif ne peut être occupé par un seul adsorbat.

L'extension de ce modèle développé par Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller étend la théorie de Langmuir et prend en compte la formation de multicouches de molécules adsorbées.⁴⁶⁰ Pour faire cela, les hypothèses suivantes sont proposées :

- Les molécules de gaz s'adsorbent physiquement sur la surface solide en formant des couches à l'infini.
- Aucune interaction n'est présente entre les différentes couches d'adsorption.
- La théorie s'applique à chaque couche.

Lors des analyses BET, le matériau analysé est placé dans un tube dont l'atmosphère est contrôlée à basse température. Une quantité de gaz inert connue (azote, krypton, ...) est inséminée séquentiellement dans la cellule de l'échantillon. Une mesure volumétrique pour déterminer la quantité de gaz adsorbée est réalisée à chaque introduction de gaz et quand la pression du système retrouve un équilibre. L'ensemble de ces mesures permet de visualiser l'isotherme d'adsorption défini par l'équation 66 correspondante :

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot c_{BET}} + \frac{c_{BET} - 1}{V_m \cdot c_{BET}} \cdot P/P_0 \quad (\text{Équation 66})$$

Où P est la pression d'équilibre lors de la mesure et P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat (ici l'azote) à la température de l'expérience (ici, 77 K). V est le volume de gaz adsorbé par gramme de solide lors de la mesure à la pression P ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). V_m est le volume total de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du matériau solide étudié avec une monocouche moléculaire d'adsorbat ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). c_{BET} est une constante BET résultant du réarrangement algébrique par une approximation en série pour déterminer des volumes d'adsorption de la $i^{\text{ème}}$ couche subséquente. Cette constante est reliée à la force de l'interaction adsorbat-adsorbant, et donc à la chaleur d'adsorption. Plus l'interaction est forte, plus le c_{BET} est élevée.

Cette équation est généralement utilisée pour donner une surface apparente liée à la capacité d'adsorption du solide. Le traçage de la droite $\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)}$ en fonction de P/P_0 permet de déterminer la pente (a) et l'ordonnée à l'origine (b) indiquée dans les équations 67 et 68 suivantes :

$$a = \frac{c_{BET} - 1}{V_m \cdot c_{BET}} \quad (\text{Équation 67})$$

$$b = \frac{1}{V_m \cdot c_{BET}} \quad (\text{Équation 68})$$

À partir de ces paramètres, il est possible de déterminer la quantité de gaz adsorbée pour former une monocouche sur le matériau solide V_m avec l'équation 69 ci-dessous :

$$V_m = \frac{1}{a + b} = \frac{c_{BET} - 1}{c_{BET} \cdot a} \quad (\text{Équation 69})$$

Ce paramètre permet de déterminer par la suite la surface spécifique (S_{BET} , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) de ce matériau en utilisant l'équation 70 ci-dessous :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{v_m} \quad (\text{Équation 70})$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_m est la surface occupée par une molécule de gaz ($0,162 \text{ nm}^2$ pour N_2 à 77 K), v_m est le volume molaire de la molécule adsorbée ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 22400 cm^3 de volume occupé pour 1 mol de gaz adsorbé dans les conditions standard). À partir des mesures réalisées lors de l'analyse BET, la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression relative permet de visualiser l'isotherme d'adsorption/désorption. L'isotherme d'adsorption donne des informations sur la surface spécifique et le volume des pores du matériau étudié. À partir de l'isotherme de désorption, après saturation du gaz, il est possible de déterminer la distribution poreuse du matériau.

Le type de porosité des matériaux est rangé selon les 4 classes suivant leur diamètre⁴⁶¹ :

- Les macropores : $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$ (mousse de silicate de vanadate ou d'alumine par exemple);
- Les mésopores : $2 \text{ nm} \leq d_{\text{pore}} \leq 50 \text{ nm}$ (comme les silices mésoporeuses, certains MOFs, certaines alumines, charbons actifs ou des gels d'oxyde métallique par exemple);
- Les micropores : $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$ (MOFs, zéolithes, certains charbons actifs par exemple);

Selon l'union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA, ou en anglais international union of pure and applied chemistry, IUPAC), il existe 6 principaux types d'isothermes (figure 111).^{461,463}

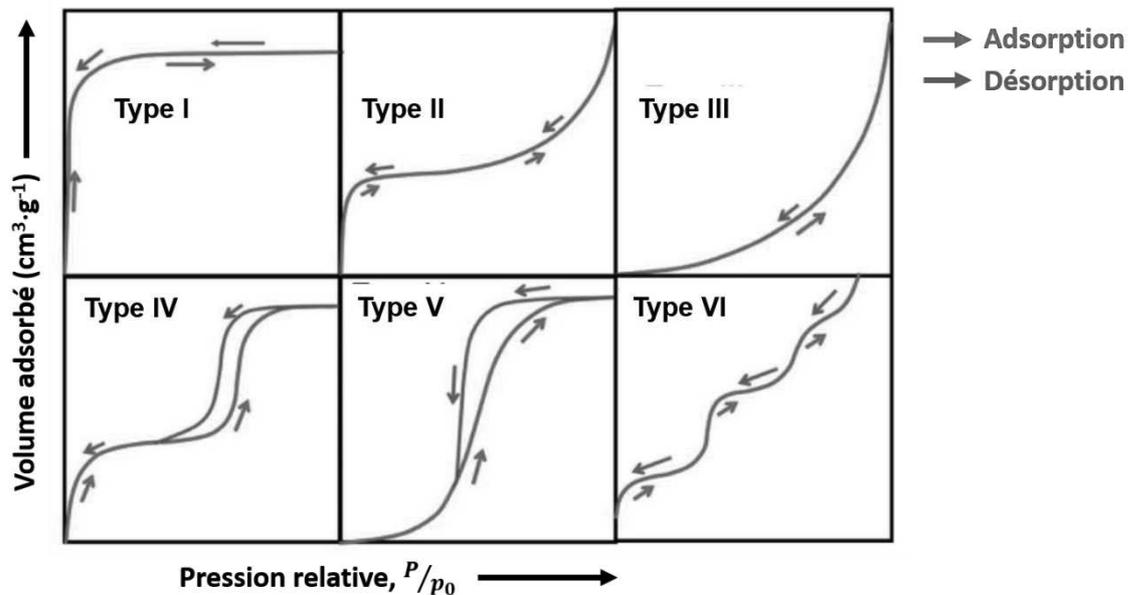


Figure 111 : Schéma des 6 types d'isothermes selon la classification UICPA

Les isothermes réversibles de type I ou isothermes de pseudo-Langmuir sont des courbes avec une forme concave par rapport à l'axe P/p_0 et la quantité de gaz adsorbée tend vers une valeur limite. Ce type d'isotherme est généralement obtenu avec des solides microporeux. Cette adsorption limitante est liée au volume microporeux accessible plutôt que par la surface interne. La forte adsorption à de faibles pressions relatives est due à des interactions entre adsorbât et adsorbant améliorées par les micropores étroits (de dimension moléculaire) et qui entraînent leur remplissage.

Les isothermes réversibles de type II sont le résultat d'une adsorption mono/multicouche sans limitation jusqu'à P/p_0 élevé. Ce type d'isotherme est obtenu avec des matériaux non poreux ou macroporeux. À des pressions relatives faibles, la courbe fléchit rapidement jusqu'à former un aplatissement de celle-ci, cela indique la formation d'une monocouche d'adsorbât. Par la suite, à des pressions relatives moyennes, la courbe se redresse montrant la formation de multicouches. Celle-ci est généralement suivie d'une condensation capillaire pour des pressions plus élevées.

Les isothermes de type III sont le résultat de la formation de multicouches. L'absence d'asymptote dans la courbe montre qu'il n'y a pas de formation de monocouche. Les interactions adsorbât/adsorbant sont relativement faibles et les molécules de gaz se regroupent sur les quelques sites capables d'interagir avec ces dernières. Ce type d'isotherme ne permet pas d'appliquer la méthode BET.

Les isothermes de type IV sont obtenues avec des matériaux mésoporeux. Pour de faibles pressions relatives, le comportement de l'adsorption est identique à celui des isothermes de type II avec une adsorption mono/multicouches sur les parois des mésopores et une condensation des pores. Cependant, ces isothermes se caractérisent avec un plateau de saturation final, de longueur variable. Ces isothermes peuvent se présenter avec une hystérésis (type IVa) ou sans hystérésis (type IVb). L'hystérésis apparaît lors de condensation

capillaire. Ce phénomène se produit lorsque le diamètre des pores dépasse un diamètre critique qui dépend du système d'adsorption et de la température de l'analyse. Pour l'adsorption d'azote et d'argon dans des pores cylindriques à 77 K et 87 K, respectivement, l'hystérésis se produit pour des matériaux avec des pores dont le $d_{\text{pore}} \geq 4 \text{ nm}$.⁴⁶⁵

Les isothermes de type V présentent un comportement similaire aux isothermes de types III pour des pressions relatives faibles, ce qui montre une faible interaction entre adsorbat et adsorbant. Cependant à des pressions relatives plus élevées, le regroupement moléculaire est suivi d'un remplissage des pores ce qui donne une forme d'asymptote à la courbe. Ce type d'isotherme peut être observé par exemple lors de l'adsorption d'eau sur des matériaux adsorbants hydrophobes microporeux et mésoporeux.

L'isotherme réversible type VI est typique de surfaces non poreuses et très uniformes. Chaque palier d'adsorption représente la formation d'une nouvelle couche d'adsorbat à la surface du matériau analysé. Ce type d'isotherme peut-être rencontré avec une analyse BET argon ou krypton sur des matériaux graphite.

Les analyses BET réalisées au cours de cette thèse ont été faites à l'ICPEES à partir d'un Micromeritics Asap 2420 qui permet l'analyse de matériaux mésoporeux et microporeux avec une pression relative P/P_0 comprise entre 10^{-6} et 1.

Ce type d'analyses se déroule en plusieurs étapes. Au début de chaque analyse, environ 50 mg de la poudre à analyser sont pesés et placés dans les tubes BET. Les échantillons sont ensuite dégazés pendant 5 h à 150 °C avec une montée en température de $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$, puis laissés à refroidir à température ambiante (étape nécessaire pour libérer tous les sites du matériau analysé). Par la suite, l'échantillon est placé dans un bain d'azote liquide (77 K, -196 °C) afin de réaliser l'analyse BET en introduisant séquentiellement un gaz inerte, ici l'azote. Le volume des pores est mesuré quand la pression relative $P/P_0 = 0,97$. La distribution poreuse est calculée par la méthode Barrett-Joyner-Halenda. Le dispositif employé lors de cette thèse est capable de déterminer une distribution poreuse comprise entre 1,7 et 300 nm de diamètre. Il n'a donc pas été possible de distinguer correctement de la distribution poreuse du MOF UiO-66. En effet, le diamètre des pores de ce matériau est inférieur au seuil de mesure.

C.9. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)³⁸⁸ est une technique d'analyse de surface non destructive, qui permet :

- De réaliser une analyse qualitative de la nature chimique des éléments présents à la surface de l'échantillon (tous les éléments sont détectables à l'exception de H et He).
- De déterminer quantitativement les proportions atomiques de surface des différents éléments détectés.
- De connaître l'état d'oxydation et l'environnement chimique des éléments détectés.

Cette technique repose sur l'émission d'électrons émis par un solide (photoélectrons) sous l'influence d'un faisceau de photons X d'énergie $h\nu$. Les électrons de cœur ou de valence du matériau solide peuvent être éjectés s'ils présentent une énergie inférieure à $h\nu$. L'équation 71, ci-dessous, indique que l'énergie cinétique E_c de ce photoélectron est la différence entre $h\nu$ et son énergie de liaison initiale E_l :

$$E_c = h\nu - E_l \quad (\text{Équation 71})$$

En mesurant l'énergie cinétique, il est donc possible de retrouver l'énergie de liaison qui est caractéristique des niveaux de bandes d'énergie atomique de chaque élément. Lors de ces analyses, les photoélectrons générés ont un libre parcours moyen compris entre 1 et 5 nm à cause des collisions inélastiques entre ces derniers et le matériau solide d'où ils sont issus. Cela limite la profondeur de l'analyse à 5 nm de la surface. Cette analyse présente un seuil de détection de 0,5 % atomique. Un schéma du principe de l'analyse XPS est illustré sur la figure 112.

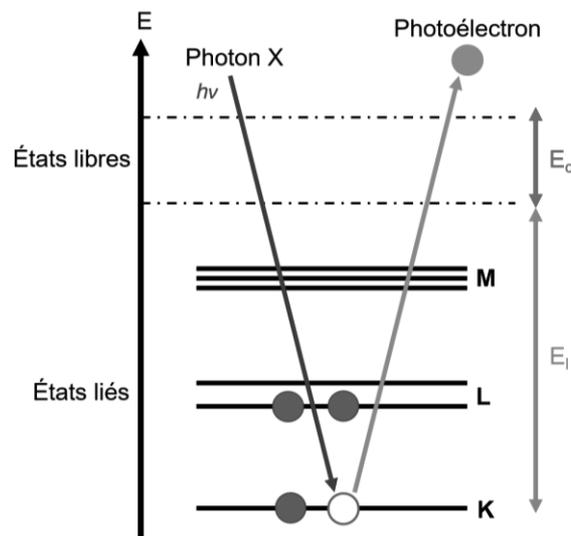


Figure 112 : Schéma du principe de la caractérisation par XPS²³⁹

Des analyses quantitatives sont envisageables avec cette technique en utilisant l'intensité I d'une raie de photoélectrons. Cette intensité I est reliée à la concentration atomique relative d'un élément par l'équation 72 :

$$I = KN\sigma \cdot \left[1 - e^{\left(\frac{-z}{\lambda \sin \theta} \right)} \right] \quad (\text{Équation 72})$$

Où K est une constante qui dépend de la fonction de transmission de l'appareil et de la gamme d'énergie utilisée, σ est la section efficace de photo-ionisation, λ est le libre parcours moyen du photoélectron, z est la profondeur d'analyse et θ est l'angle d'analyse.

Les analyses XPS réalisées à l'ICPEES au cours de cette thèse ont été faites via un spectromètre ultraviolet (UHV) Multilab 2000 (Thermo) équipé d'un analyseur d'électrons hémisphérique VSW Class WA. Les radiations X incidentes sont émises à partir d'une source à base de deux anodes d'aluminium Al K_{α} X-Ray ($h\nu = 1486,6$ eV). Les spectres XPS sont traités avec le logiciel CASA XPS. Lors de l'analyse de spectres XPS de matériau isolant (comme les oxydes), il est nécessaire de prendre en compte l'influence des charges positives générées lors de la photo-ionisation. En effet, celle-ci n'est pas totalement neutralisée par les électrons dans ces matériaux. Ces charges positives diminuent l'énergie cinétique des photoélectrons ce qui induit une énergie de liaison apparente plus élevée que celle de l'élément analysé. Ce phénomène est appelé effet de charge et l'énergie de cet effet peut être quantifiée à partir d'un échantillon de référence. Cette référence utilisée ici est la raie C 1s du carbone sp^2 dont l'énergie de liaison est fixée à 284,9 eV. La méthode de Shirley permet par la suite diminuer le bruit de fond.⁴⁶⁶

D. Méthode de calcul pour déterminer la surface développée par les nanostructures

La surface des nanostructures élaborées dans cette thèse peut être déduite théoriquement à partir des dimensions, de la géométrie et de la densité des nanostructures présentes sur un substrat.

En premier lieu, des NFs/NBs de TiO₂ rutile sont considérés comme des parallélépipèdes, la surface développée par un NF S_{NF} est indiqué par l'équation 73 :

$$S_{NF} = h \cdot l + 2l \cdot L + 2L \cdot h \quad (\text{Équation 73})$$

Où l et h sont les largeurs des nanostructures et sont considérées identiques ici, car elles ne peuvent pas être déterminées avec précision, et L est la longueur de la nanostructure.

La densité de NFs par cm², N , peut-être estimée en comptant le nombre de nanostructures n sur une surface A (nm²) indiquée par l'image MEB. Néanmoins, cette mesure doit être prise avec précaution. En effet, il est difficile d'estimer avec précision la densité exacte de nanostructures avec cette technique à cause des problèmes de contraste, de luminosité et de résolution des images. La relation de conversion est donnée par l'équation 74 suivante :

$$N = \frac{n}{A} \cdot 10^{14} \quad (\text{Équation 74})$$

Par la suite, la surface développée théoriquement S_{dth} par le réseau de la nanostructuration est déterminée par l'équation 75, ci-dessous :

$$S_{dth} = N \cdot S_{NF} \quad (\text{Équation 75})$$

E. Résultats complémentaires des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) sur microleviers avec des nanofils de TiO₂ anatase

Lors des études préliminaires avec des nanostructures 1D de TiO₂ anatase (partie 2.2.2 du chapitre II), il a été nécessaire de définir un protocole de synthèse applicable pour l'élaboration de nanostructures 1D sur microlevier (μ levier). Des synthèses ont donc été réalisées sur des μ leviers en parallèle des expériences sur substrat modèle de silicium, ceci afin de vérifier si les résultats étaient identiques sur les deux supports. Pour le protocole de synthèse permettant l'élaboration de nanofils de TiO₂ (NFs TiO₂) anatase, la version applicable de ce protocole pour les μ leviers a permis d'obtenir les nanostructures observables sur les images MEB de la figure 113 ci-dessous.

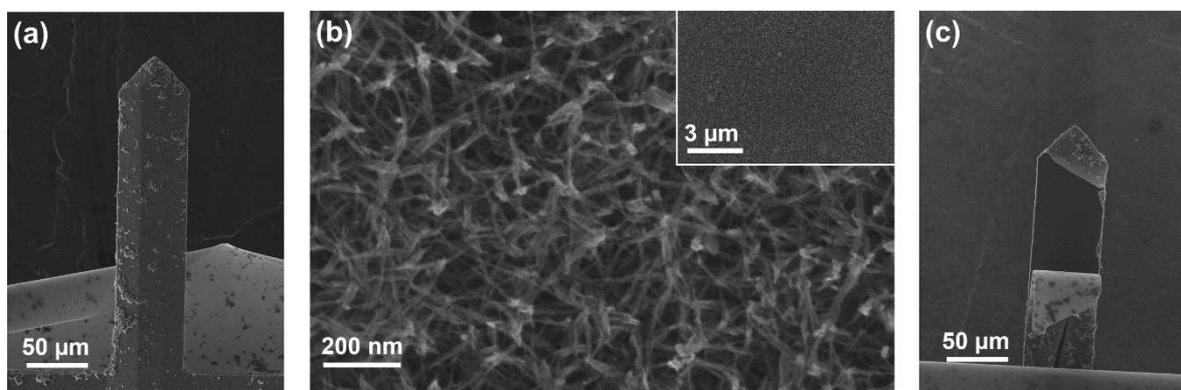


Figure 113 : Images MEBs (a) d'un μ levier nanostructuré à partir du protocole applicable sur ces derniers et permettant l'obtention de NFs TiO₂ anatase, (b) des NFs à la surface du μ levier et (c) de la face arrière de ce μ levier.

Lors du transfert de ce protocole sur les μ leviers, les nanostructures présentées sur la figure 113-b possèdent la même morphologie, mais les NFs ont un diamètre d'environ 15 nm. Des croissances se décrochant de la face arrière du μ levier sont également observables (figure 113-c). La présence de ces croissances sur la face arrière est certainement due à un dépôt de germes sur cette face durant la pulvérisation cathodique. Ces conditions de synthèse et les résultats qui en découlent **rendent le μ levier inexploitable** pour la détection. En effet, la présence de ces nanostructures sur la face arrière du μ levier empêche de focaliser correctement le laser sur la photodiode (ces différents dispositifs permettant la détection optique sont présentés brièvement dans la partie 5.5.2 du chapitre I). Sans focalisation du laser, il est impossible de suivre la variation de fréquence de résonance permettant de signaler la détection d'un analyte. De plus, les nanostructures obtenues ne présentent pas la morphologie recherchée, c'est-à-dire avec une longueur comprise entre 5-10 μ m afin d'augmenter au maximum la surface et dans un second temps d'élaborer un second étage de nanostructuration.

F. Ajustements de la synthèse solvolthermale des nanofils de TiO_2 rutile pour être adaptée sur microlevier

Lors des premiers essais de transfert de la synthèse pour l'obtention de nanofils de TiO_2 (NFs TiO_2) rutile sur des microleviers (μ leviers), certains échantillons ont présenté une délamination de la couche d'accroche, comme il est possible de voir sur la figure 114. Ainsi, certains ajustements de paramètres pour adapter la synthèse à notre support de détection (μ levier) sont nécessaires et énumérés ci-dessous :

- Une diminution du volume de solution de synthèse pour réduire la pression pouvant amener à des délaminations, si elle est trop élevée.
- Une diminution du temps de mélange qui permet visiblement de réduire des pertes en nucléis (ou, du moins, de réduire la formation rapide de ces derniers) et d'éviter une accélération brusque vers l'équilibre entre formation de nucléis et dissolution de la couche de TiO_2 .

Plus de détails peuvent être trouvés dans la partie 3.1.2 du chapitre II.

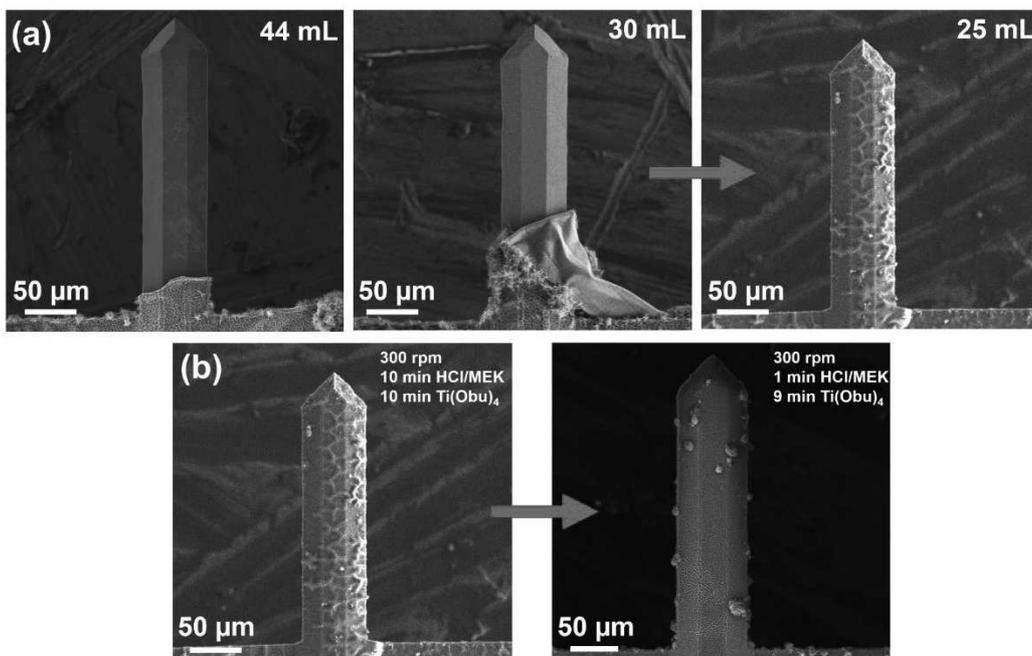


Figure 114 : (a) Influence du volume de solution sur la nanostructuration des μ leviers avec des NFs TiO_2 rutile (b) influence du temps de mélange de la solution sur la nanostructuration des μ leviers avec des NFs TiO_2 rutile.

G. Diffractogrammes des rayons X des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66 sur substrat modèle de silicium en utilisant des NFs TiO₂ obtenus avec 3 h de synthèse solvothermale

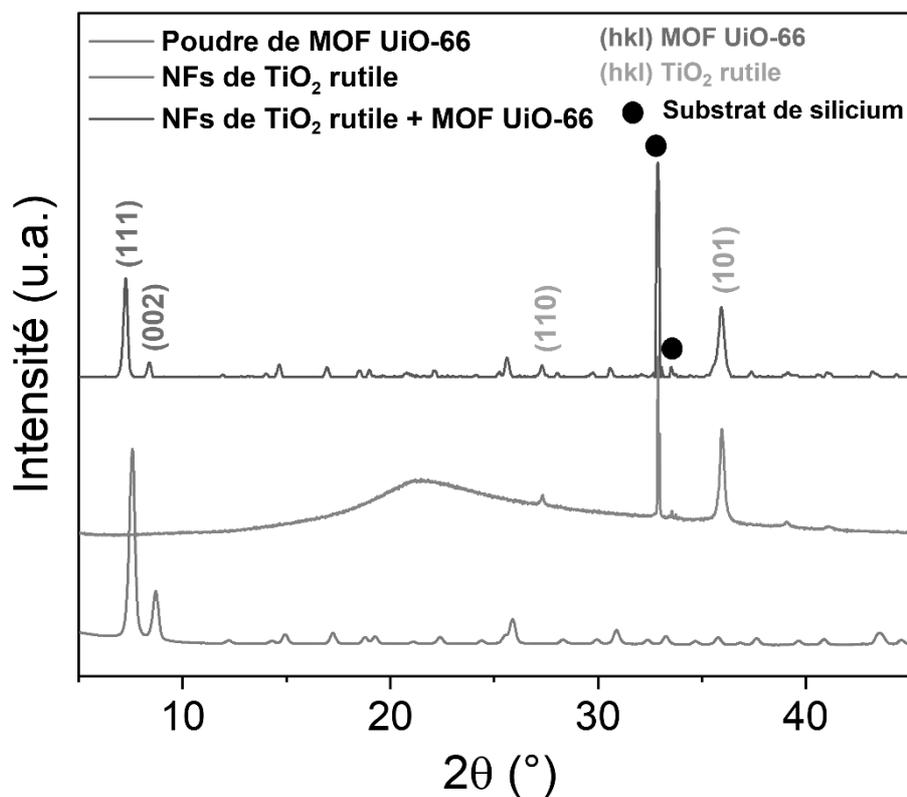


Figure 115 : Diffractogrammes des rayons X des hétérostructures NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS comparés à ceux des NFs TiO₂/SMS et du MOF UiO-66 pulvérulent. NFs de TiO₂ obtenus avec 3 h de synthèse et 0,84 mL de Ti(OBu)₄.

H. Analyse par microscopie électronique à transmission (MET) du MOF UiO-66

Lors des analyses MET-HR réalisées durant cette thèse, la difficulté à réduire le bruit des images MET nous a conduit à nous intéresser aux raisons rapportées dans la littérature et aux techniques existantes permettant d'améliorer ces analyses. Ils s'avèrent effectivement que pour analyser convenablement les MOFs de manière générale, plusieurs conditions doivent être remplies. En effet, les MOFs s'avèrent extrêmement sensibles aux irradiations par faisceau d'électrons et leurs structures peuvent être endommagées, voir complètement amorphisées lors d'analyses MET-HR.

Les mécanismes d'endommagements structurels induits par les faisceaux d'électrons sont complexes et varient selon le matériau. Les mécanismes les plus connus sont les dommages indirects, les effets de chauffage et la radiolyse. La radiolyse a été reconnue comme le phénomène d'endommagement principal des MOFs. L'usage de caméra à détection directe à comptage d'électrons et de MET-HR avec des chambres cryogéniques s'est avéré nécessaire pour diminuer les dommages du faisceau d'électrons sur les MOFs et améliorer la résolution des images. Il a également été nécessaire de trouver pour chaque MOF la quantité d'électrons supportable au Å^2 et trouver les conditions de préparations idéales avant analyse pour parfaire les images.

Les rapports et les travaux de Liu et *al.*³⁷⁹ ainsi que de Shen et *al.*³⁸⁰ ont permis de prendre du recul sur nos analyses et d'en apprendre plus sur les analyses MET des matériaux sensibles comme les MOFs. Il s'avèrent qu'un système d'analyse plus complexe est nécessaire si l'on souhaite améliorer la finesse des images, comparé à celui à notre disposition lors de ces travaux. En effet, Shen et *al.*³⁸⁰ ont montré qu'une technique de microscopie électronique à transmission à balayage (en anglais : Scanning transmission electron microscopy, STEM) émergente s'est avérée prometteuse dans l'analyse de matériaux sensibles au faisceau d'électrons comme les MOFs. Il s'agit du STEM à contraste de phase différentiel intégré (en anglais : integrated differential phase-contrast-STEM, iDPC-STEM). Cette technique présente un meilleur ratio signal sur bruit en comparaison aux autres techniques STEM à fond noir dans les mêmes conditions de sonde.

La figure 116 ci-dessous permet de comparer les résultats de nos analyses réalisées lors de cette thèse, par rapport à l'une des images MET les mieux résolues réalisées à ce jour et à notre connaissance (rapportée en juin 2020 et issues de la publication de Shen et *al.*³⁸⁰). Ceci n'est pas une critique sur notre travail, mais met en avant la nécessité d'autres outils en microscopie électronique à transmission, si nous souhaitons progresser sur nos connaissances des matériaux développés lors de cette thèse.

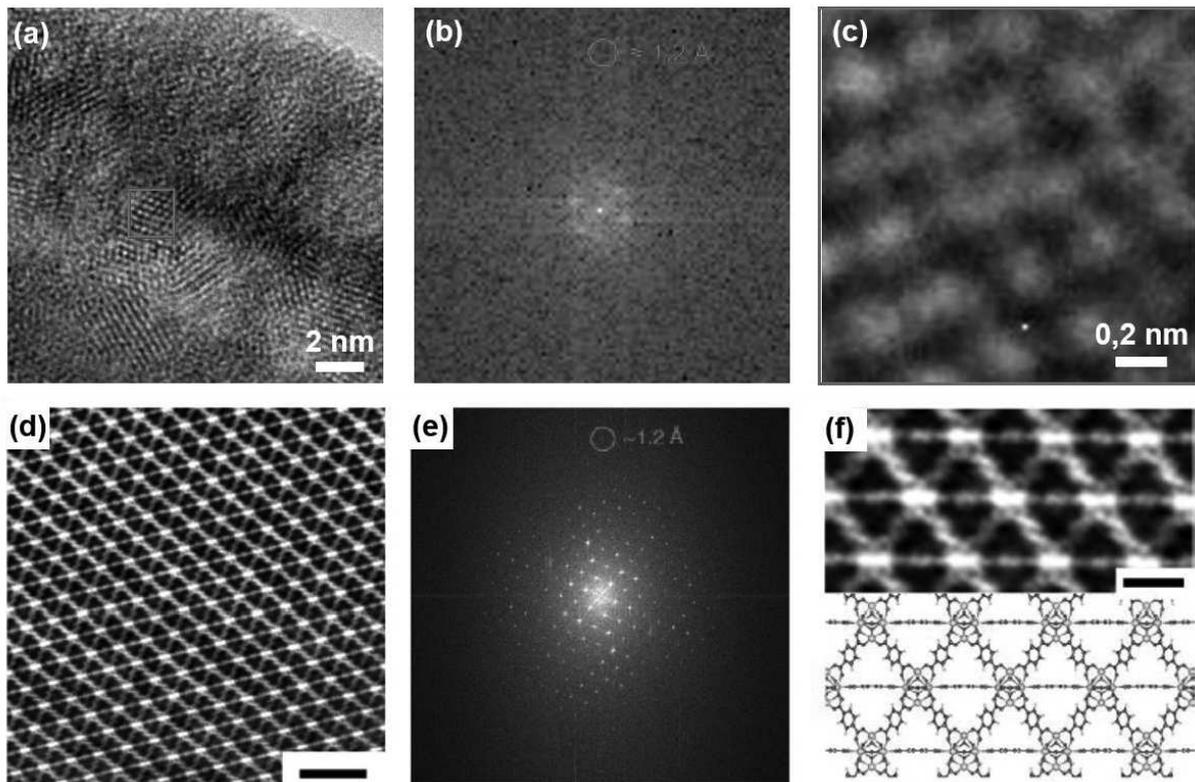


Figure 116 : (a) Images MET-HR du MOF UiO-66 issues des travaux de cette thèse. La zone encadrée en rouge a été traitée par (b) FFT donnant une image bruitée où seuls quelques points sont distinguables. (c) image issue de la FFT inverse du cadre rouge. Les images (d-e-f) sont issues des travaux de Shen et *al.*³⁸⁰ et obtenues par des analyses iDPC-STEM. Les échelles des figures (d) et (f) sont respectivement de 3 nm et 1 nm.

I. Tableau récapitulatif des fréquences de vibration du spectre infrarouge du DMMP liquide

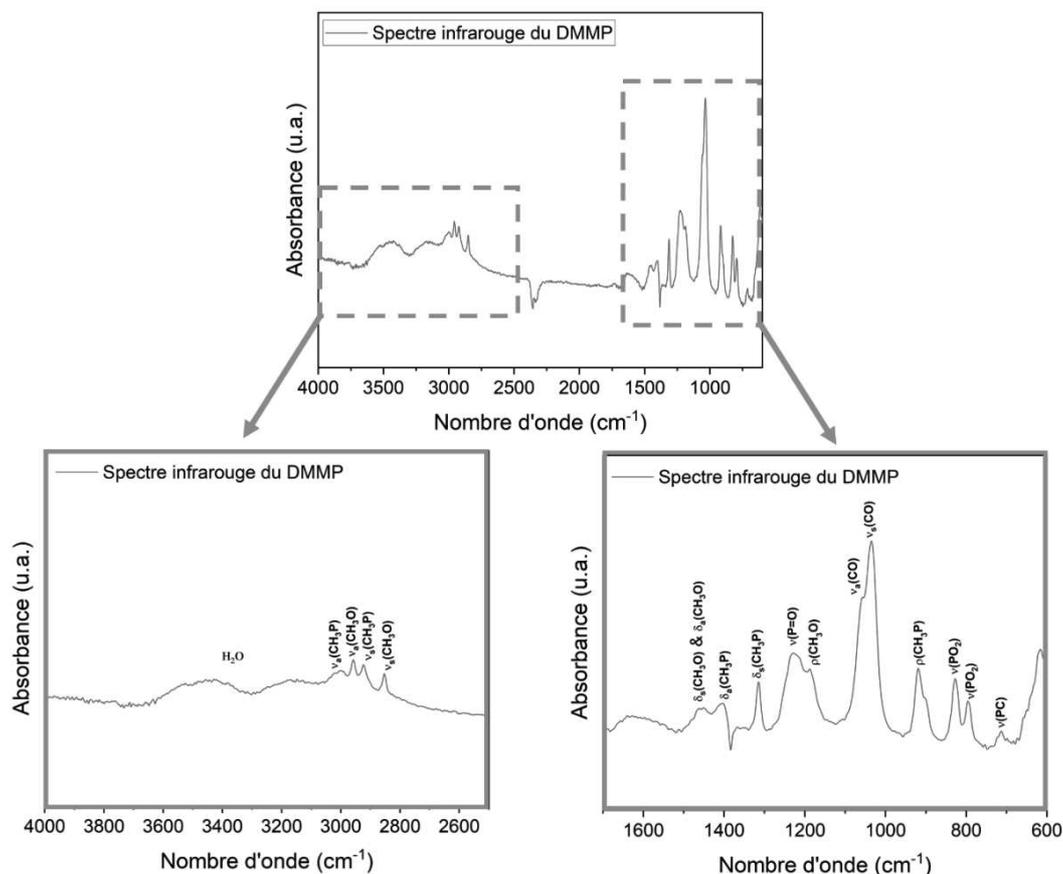


Figure 117 : Spectres infrarouge du Diméthylméthylphosphonate (liquide) issu de cette étude. a = antisymétrique. s = symétrique. v = étirement. δ = déformation. ρ = bascule.

La figure 117 ci-dessus présente le spectre infrarouge du DMMP liquide et le tableau 38 ci-dessous résume les différentes fréquences de vibration du DMMP. Il est à noter que le DMMP provient de chez Sigma-Aldrich et possède une pureté de 98 %. Des résidus d'eau sont présents dans le produit, ce qui explique la présence de la bande large typique de l'eau se situant :⁴⁶⁷

- aux alentours de 3600 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongations antisymétriques et aux vibrations de déformation avec balancement hors du plan.
- aux alentours de 1600 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation d'angle avec rotation dans le plan.

D'autres bandes d'énergie parasites sur le spectre infrarouge du DMMP sont attribuées au CO_2 et se situent :⁴⁶⁸

- aux alentours de 2350 cm^{-1} et correspondent aux vibrations d'élongations antisymétriques.
- aux alentours de 1382 cm^{-1} et correspondent aux vibrations d'élongations symétriques.

Fréquences de vibration infrarouge du DMMP		
Modes de vibration	Fréquences de vibration (cm ⁻¹) issues de la littérature	Fréquences de vibration (cm ⁻¹) mesurées de ces travaux
$\nu_a(\text{CH}_3\text{P})$	3001-2992	3003
$\nu_a(\text{CH}_3\text{O})$	2964-2956	2958
$\nu_s(\text{CH}_3\text{P})$	2930-2920	2924
$\nu_s(\text{CH}_3\text{O})$	2858-2851	2854
$\delta_a(\text{CH}_3\text{O})$	1467-1464	1463
$\delta_s(\text{CH}_3\text{O})$	1454-1452	1451
$\delta_a(\text{CH}_3\text{P})$	1421-1418	1408
$\delta_s(\text{CH}_3\text{P})$	1316-1313	1315
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1247-1234	1236
$\rho(\text{CH}_3\text{O})$	1186-1185	1186
$\nu_a(\text{CO})$	1067-1057	1057
$\nu_s(\text{CO})$	1038-1026	1033
$\rho(\text{CH}_3\text{P})$	916-894	918
$\nu(\text{PO}_2)$	824-820	825
$\nu(\text{PO}_2)$	781-786	794
$\nu(\text{PC})$	714-711	713

Tableau 38 : Tableau récapitulatif de l'encadrement des fréquences de vibrations issues de la littérature scientifique^{235,418,469,470} comparées à celles issues de nos analyses. a = antisymétrique. s = symétrique. ν = étirement. δ = déformation. ρ = bascule.

|

Références des illustrations et des tableaux

Table des illustrations

- FIGURE 1 :** PHOTO AERIENNE D'UNE ATTAQUE AU CHLORE RELACHE A PARTIR DE BOUTEILLES EN ACIER DURANT LA PREMIERE GUERRE MONDIALE (« COLLIER'S NEW PHOTOGRAPHIC HISTORY OF THE WORLD'S WAR » – NEW YORK, 1918).³ 10
- FIGURE 2 :** LE MECANISME D'ACTION GENERALE DES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES SUR LA TRANSMISSION DE L'INFLUX NERVEUX AU NIVEAU DES SYNAPSES. 15
- FIGURE 3 :** SCHEMA DES STRUCTURES MOLECULAIRES DU SARIN (A) ET DU DMMP (B) 20
- FIGURE 4 :** SCHEMA D'UN DISPOSITIF DE DETECTION UTILISANT UN CAPTEUR CHIMIQUE^{61,62} 23
- FIGURE 5 :** LES INTERACTIONS POSSIBLES ENTRE UN OXYDE METALLIQUE ET LE DMMP⁹⁵ 26
- FIGURE 6 :** (A) SCHEMA ILLUSTRANT UN MLEVIER RECTANGULAIRE DE LONGUEUR L, DE LARGEUR L ET D'ÉPAISSEUR H, AINSI QUE LES DIFFERENTES DEFORMATIONS POSSIBLES SUR CE TYPE DE MLEVIER AVEC (B) FLEXION TRANSVERSALE (C) FLEXION LATÉRALE ET (D) TORSION.¹²⁷ 30
- FIGURE 7 :** IMAGE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) D'UN RESEAU DE MLEVIERS. IMAGE DE COURTOISIE DE VIOLA BARWICH, UNIVERSITE DE BALE, SUISSE.¹³² 33
- FIGURE 8 :** SCHEMA ILLUSTRANT LES FORCES DE CONTRAINTE EXERCEES SUR LE MLEVIER EN MODE STATIQUE¹⁷⁵ 35
- FIGURE 9 :** (A) SCHEMA D'UN MLEVIER EN MODE DYNAMIQUE ET (B) LE DIAGRAMME DECRIVANT LE DECALAGE DE SA FREQUENCE DE RESONANCE EN ADSORBANT DES ANALYTES¹⁷⁵ 38
- FIGURE 10 :** SCHEMAS DE DIFFERENTES GEOMETRIES DE MLEVIERS (A) MLEVIER RECTANGULAIRE (B) MLEVIER EN T, (C) MLEVIER EN U, (D) MLEVIER EN V ET (E) MLEVIER EN TRIANGLE. 41
- FIGURE 11 :** SCHEMA DU CIRCUIT ELECTRONIQUE D'ACTIVATION ET DE LECTURE DU MOUVEMENT DES MLEVIERS (SCHEMA INSPIRE DE « CHAPER 9 : RESONANT MICROCANTILEVER DEVICES FOR GAS SENSING, DE HELENE DEBEDA ET ISABELLE DUFOUR »)¹²⁸ 42
- FIGURE 12 :** SCHEMA DE DIFFERENTES CONFIGURATIONS DE METHODES D'ACTIONNEMENTS/LECTURES (SCHEMA INSPIRE DE « CHAPER 9 : RESONANT MICROCANTILEVER DEVICES FOR GAS SENSING, DE HELENE DEBEDA ET ISABELLE DUFOUR »)¹²⁸ 45
- FIGURE 13 :** IMAGES MEB ISSUES DE LA THESE DE GEOFFREY GERER (A) D'UN MLEVIER NANOSTRUCTURE AVEC DES NTS DE TiO₂, (B) DES NTS DE TiO₂ EN SURFACE DU MLEVIER ET (C) DES NTS DE TiO₂ SUR LA TRANCHE DU MLEVIER.^{160,206} 48
- FIGURE 14 :** IMAGES MEB ISSUES DE LA THESE D'URELLE BIAPO (A) D'UN MLEVIER NANOSTRUCTURE AVEC DES NBS DE TiO₂, (B) DES NBS DE TiO₂ EN SURFACE DU MLEVIER ET (C) DES NBS DE TiO₂ SUR LA TRANCHE D'UN SUBSTRAT DE SILICIUM^{158,207} 48
- FIGURE 15 :** LES STRATEGIES ENVISAGEES POUR AMELIORER LA SURFACE DE CAPTURE DES MLEVIERS AVEC DES NANOSTRUCTURES 1D SUR LESQUELS (A) SOIT DE NOUVELLES NANOSTRUCTURES 1D CROISSENT OU (B) SOIT DES MATERIAUX POREUX SONT GREFFES 49
- FIGURE 16 :** ILLUSTRATION DES PRINCIPALES PHASES CRISTALLINES DU TiO₂ (A) ANATASE, (B) RUTILE ET (C) BROOKITE OBTENUES AVEC LE LOGICIEL VESTA 51
- FIGURE 17 :** (A) DIAGRAMME DE PHASES DU TITANE EN PRESENCE D'OXYGENE²²³ ET (B) DIAGRAMME DE POURBAIX DU TITANE EN MILIEU AQUEUX SIMULE PAR DFT ET VIBRATIONNELLE HSE06 (25°C)²²⁴ 52
- FIGURE 18 :** IMAGES MEB DES DIFFERENTES NANOSTRUCTURES 1D DE TiO₂ OBTENUES SUR UNE SURFACE (A) PAR METHODE TEMPLATE²³⁷, (B) PAR ANODISATION ELECTROCHIMIQUE²⁵⁴, (C) PAR METHODE HYDROTHERMALE EN MILIEU BASIQUE²⁴⁸, (D) PAR SYNTHÈSE HYDROTHERMALE EN MILIEU ACIDE²⁴⁹, (E) PAR SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE EN MILIEU ACIDE²⁵⁵ ET (F) PAR SYNTHÈSE HYDROTHERMALE UTILISANT DU DEG ET DE L'EAU²⁵⁶ 57
- FIGURE 19 :** ILLUSTRATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU MOF UiO-66 (A) OBTENUE AVEC LE LOGICIEL VESTA ET DE SON RESEAU DE CAVITES (B) OBTENU AVEC LE SITE CHEMTUBE3D 59
- FIGURE 20 :** DIFFERENTES MODULATIONS DES FONCTIONS DE L'ACIDE TEREPHTHALIQUE POUVANT ETRE UTILISEES DANS LES MOF UiO-66-R²⁶² 60
- FIGURE 21 :** ILLUSTRATION (A) DU MOF UiO-66 ET DE SON LIGAND H₂BDC ET DE DEUX DE SES FORMES ISORETICULAIRES, (B) LE MOF UiO-67 ET SON LIGAND, H₂BPDC, ET (C) LE MOF UiO-68 ET SON LIGAND TPDC.²⁸⁴ 61
- FIGURE 22 :** (A) SCHEMA D'UN MLEVIER, (B) IMAGE AU MICROSCOPE OPTIQUE, (C) IMAGES MEB D'UN MLEVIER COMMERCIAL ET (C) UN ZOOM SUR L'EXTREMITE MOBILE DU MLEVIER, L : LONGUEUR, L : LARGEUR, E : ÉPAISSEUR. 69
- FIGURE 23 :** (A) SCHEMA ILLUSTRATIF DU PRINCIPE DE LA PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON ET (B) PHOTO D'UN PULVERISATEUR CATHODIQUE MAGNETRON HHV AUTO 306. 70
- FIGURE 24 :** DROITE DE CALIBRATION DU FACTEUR DE TOOLING DE LA CIBLE DE Ti POUR LA PULVERISATION CATHODIQUE. 72
- FIGURE 25 :** (A) PHOTO ET (B) SCHEMA DE L'AUTOCLAVE PERMETTANT LES SYNTHÈSES HYDRO/SOLVOTHERMALES. 73
- FIGURE 26 :** DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DES COUCHES MINCES D'ACCROCHE DE TiO₂ (APRES RECUIT A 450 °C). 74

Références des illustrations et des tableaux

- FIGURE 27 :** (A-B) IMAGES MEB DE LA SURFACE DE LA COUCHE D'ACCROCHE DE TiO_2 , (C) IMAGE AFM DE 500 nm^2 DE LA COUCHE DE TiO_2 ET (D) SON PROFIL ASSOCIE. 75
- FIGURE 28 :** ÉVOLUTION DU DIFFRACTOGRAMME DES RAYONS X SUR SUBSTRAT MODELE DE SI MONTRANT L'ÉVOLUTION DE LA PHASE CRISTALLINE AU COURS DE LA DUREE DE LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE (2 H ET 4 H) POUR OBTENIR DES NFS TiO_2 ANATASE. 78
- FIGURE 29 :** IMAGES MEB (A) DE LA SURFACE ET (B) DE LA TRANCHE DE NFS OBTENUS APRES 2 H DE SYNTHÈSE ET, (C) DE LA SURFACE ET (D) DE LA TRANCHE DE NFS OBTENUES APRES 4 H DE SYNTHÈSE. 80
- FIGURE 30 :** PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DES NFS TiO_2 ANATASE, APPLIQUE LORS DE CES TRAVAUX, DEG : DIETHYLENE GLYCOL, PTO : OXALATE DE POTASSIUM ET DE TITANE. 81
- FIGURE 31 :** DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X OBTENUS SUR LES ECHANTILLONS AVEC NOS CONDITIONS APPLICABLES SUR MLEVIER, COMPARES A CEUX OBSERVES EN RESPECTANT LES CONDITIONS DE WU ET AL.²⁵³ 82
- FIGURE 32 :** IMAGES MEB (A) DE LA SURFACE ET (B) DE LA TRANCHE DES NANOSTRUCTURES OBTENUES SUR SUBSTRAT MODELE DE SI SELON LES CONDITIONS DE SYNTHÈSES AJUSTEES. 83
- FIGURE 33 :** PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DE DEPART DES NFS TiO_2 RUTILE, HCL : ACIDE CHLORHYDRIQUE, MEK : 2-BUTANONE, $\text{Ti}(\text{OBU})_4$: BUTOXYDE DE TITANE. 86
- FIGURE 34 :** DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DES NFS TiO_2/SMS DE STRUCTURE RUTILE ISSUS DE L'ÉTUDE PRELIMINAIRE. 87
- FIGURE 35 :** IMAGES MEB (A) DE LA SURFACE ET (B) DE LA TRANCHE DES NFS TiO_2/SMS DE STRUCTURE RUTILE. 87
- FIGURE 36 :** MLEVIER APRES UN ESSAI DE SYNTHÈSE HYDROTHERMALE POUR OBTENIR DES NFS TiO_2 RUTILE (A) AVEC UNE COUCHE DE TITANE DE 50 NM ET (B) AVEC UNE COUCHE DE TITANE DE 10 NM. 88
- FIGURE 37 :** (A) IMAGE AFM DE 500 nm^2 DE LA COUCHE D'ACCROCHE DE TiO_2 OBTENUS AVEC LE DEPOT PAR EVAPORATION SOUS-VIDE ET (B) SON PROFIL ASSOCIE. 89
- FIGURE 38 :** ÉVOLUTION DU DIFFRACTOGRAMME DES RAYONS X DES NANOSTRUCTURES DE TiO_2 SUR DES SUBSTRATS MODELES DE SI EN FONCTION DU RATIO VOLUMIQUE MEK/ H_2O . 93
- FIGURE 39 :** IMAGES MEB DE NFS TiO_2/SMS OBTENUS AVEC UN RATIO VOLUMIQUE MEK/ H_2O (A) DE 100/0, (B) DE 50/50 ET (C) DE 0/100. 94
- FIGURE 40 :** IMAGES MEB DES NFS DE TiO_2 RUTILE SUR SUBSTRATS MODELES OBTENUS AVEC DES RATIOS VOLUMIQUES HCL/MEK (A) DE 80/20, (B) DE 60/40, (C) DE 50/50 ET (D) DE 40/60. 96
- FIGURE 41 :** DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DU TEMPS DE MELANGE. 99
- FIGURE 42 :** IMAGES MEB DES NFS TiO_2/SMS OBTENUS AVEC DES TEMPS DE MELANGE DES REACTIFS DE (A) 20 MIN ET DE (B) 10 MIN LORS DE LA PREPARATION DE LA SOLUTION. 100
- FIGURE 43 :** DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DU VOLUME DE SOLUTION. 102
- FIGURE 44 :** ÉVOLUTION DES DIMENSIONS DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DU VOLUME DE SOLUTION MESUREES A PARTIR DES IMAGES MEB ET DU LOGICIEL IMAGEJ. 103
- FIGURE 45 :** IMAGES MEB DE L'ÉVOLUTION DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DU VOLUME TOTAL DE SOLUTION HCL/MEK. LES LIGNES (A), (B), (C) ET (D) CORRESPONDENT RESPECTIVEMENT AUX ECHANTILLONS ELABORES AVEC 14 mL, 25 mL, 30 mL ET 44 mL DE SOLUTION DE SYNTHÈSE. 104
- FIGURE 46 :** DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE SYNTHÈSE. 106
- FIGURE 47 :** ÉVOLUTION DES DIMENSIONS DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE SYNTHÈSE, MESUREES A PARTIR DES IMAGES MEB ET DU LOGICIEL IMAGEJ. 107
- FIGURE 48 :** IMAGES MEB DE L'ÉVOLUTION DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE SYNTHÈSE. LES LIGNES (A), (B), (C) ET (D) CORRESPONDENT RESPECTIVEMENT AUX ECHANTILLONS ELABORES AVEC DES TEMPERATURES DE SYNTHÈSE DE 160 °C, 180 °C, 200 °C ET 220 °C. 108
- FIGURE 49 :** DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DE LA DUREE DE SYNTHÈSE. 110
- FIGURE 50 :** ÉVOLUTION DES DIMENSIONS DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DE LA DUREE DE SYNTHÈSE, MESUREES A PARTIR DES IMAGES MEB ET DU LOGICIEL IMAGEJ. 110
- FIGURE 51 :** IMAGES MEB DE L'ÉVOLUTION DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DE LA DUREE DE SYNTHÈSE SOLVOTHERMALE. LES LIGNE (A), (B), (C) ET (D) CORRESPONDENT RESPECTIVEMENT AUX ECHANTILLONS ELABORES AVEC DES DUREES DE SYNTHÈSE DE 1 H, 2 H, 3 H ET 4 H. 111
- FIGURE 52 :** DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DU VOLUME DE $\text{Ti}(\text{OBU})_4$. 113
- FIGURE 53 :** IMAGES MEB MONTRANT L'ÉVOLUTION DE LA CROISSANCE DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DU VOLUME DE $\text{Ti}(\text{OBU})_4$. LES LIGNES (A), (B) ET (C) CORRESPONDENT RESPECTIVEMENT AUX ECHANTILLONS ELABORES AVEC 0,84 mL, 0,75 mL ET 0,5 mL DE $\text{Ti}(\text{OBU})_4$. 114
- FIGURE 54 :** ÉVOLUTION DES DIMENSIONS DES NFS TiO_2/SMS EN FONCTION DU VOLUME DE $\text{Ti}(\text{OBU})_4$, MESUREES A PARTIR DES IMAGES MEB ET DU LOGICIEL IMAGEJ. 115

Références des illustrations et des tableaux

- FIGURE 55 :** IMAGES MEB DE PARTICULES DENDRITIQUES DE TiO₂ RUTILE, OBTENUES PAR NUCLEATION HOMOGENE (A) VUE DE LA SURFACE ET (B) DE LA TRANCHE A 45 ° A LA SURFACE DE L'ÉCHANTILLON ET (C) SOUS FORME PULVERULENTES. 116
- FIGURE 56 :** (A) IMAGES MEB D'UN NF TiO₂ RUTILE AVEC UN ZOOM X 300 000, (B-C-D) IMAGES DE MET DES NFS TiO₂ RUTILE ET (E) IMAGE DE LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE MET. 118
- FIGURE 57 :** (A) SPECTRE XPS GENERAL DES NFS TiO₂/SMS. (B) SPECTRE XPS DE L'ORBITALE C 1s. LES SPECTRES XPS DES NFS TiO₂ (C-D) EN FONCTION DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE MONTRANT LA CONTRIBUTION (C) DES ORBITALES Ti 2p ET (D) DES ORBITALES O 1s. LES SPECTRES XPS DES NFS TiO₂ (E-F) EN FONCTION DU VOLUME DE Ti(OBU)₄ MONTRANT LA CONTRIBUTION (E) DES ORBITALES Ti 2p ET (F) DES ORBITALES O 1s. 120
- FIGURE 58 :** IMAGES MEB (A) D'UN MLEVIER NANOSTRUCTURE DANS LES CONDITIONS OPTIMALES POUR LES SUBSTRATS DE Si, (B) DE LA BASE DU MLEVIER OU DES FISSURES IMPORTANTES SONT PRESENTES ET (C) DES NFS TiO₂ SUR LA SURFACE DU MLEVIER. 123
- FIGURE 59 :** IMAGES MEB MONTRANT LE CHEMINEMENT REALISE POUR TROUVER LES CONDITIONS OPTIMALES DE SYNTHESE FINALES POUR NANOSTRUCTURER LES MLEVIERS. 125
- FIGURE 60 :** IMAGES MEB DE TROIS MLEVIERS REALISES DANS LES MEMES CONDITIONS DE SYNTHESE AVEC UN ZOOM PROGRESSIF DE HAUT EN BAS SUR LES NANOSTRUCTURES RESPECTIVEMENT DE X 250, X 1000, X 10000 ET X 100000. 126
- FIGURE 61 :** SPECTRES RAMAN D'UN SUBSTRAT DE Si, D'UN ECHANTILLON NFS TiO₂/SMS ET NFS TiO₂/MLEVIER. 127
- FIGURE 62 :** (A) DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X ET (B) IMAGES MEB DES NPs DE MOF UiO-66 PULVERULENTES. 134
- FIGURE 63 :** (A) ISOTHERME D'ADSORPTION/DESORPTION DE N₂ A 77 K ET (B) DISTRIBUTION POREUSE DU MOF UiO-66 PULVERULENT. 135
- FIGURE 64 :** COURBE ATG DU MOF UiO-66 PULVERULENT. ORDONNEE VERTE : PERTE DE MASSE REELLE DE L'ÉCHANTILLON DE MOF UiO-66. ORDONNEE BLEUE : NORMALISATION DE LA MASSE DE ZrO₂ DU MOF UiO-66. 137
- FIGURE 65 :** SCHEMA ILLUSTRATIF PRESENTANT LES DIFFERENTS GROUPEMENTS CHIMIQUES DU MOF UiO-66 138
- FIGURE 66 :** SPECTRE FT-IR ATR DU MOF UiO-66 PULVERULENT. 139
- FIGURE 67 :** (A) SPECTRE XPS GENERAL DU MOF UiO-66. (B) ZOOM DU SPECTRE XPS SUR L'ORBITALE Zr 3d. (C) ZOOM DU SPECTRE XPS SUR L'ORBITALE O 1s. (D) ZOOM DU SPECTRE XPS SUR L'ORBITALE C 1s. 140
- FIGURE 68 :** (A) COURBES ATG ET (B) HISTOGRAMMES PRESENTANT LES DIFFERENTS % DE PERTES DE MASSE POUR CHAQUE PALIER DE DEGRADATION DES MOFs UiO-66 PULVERULENTS OBTENUS AVEC DIFFERENTES TEMPERATURES DE SYNTHESE. 142
- FIGURE 69 :** (A) ISOTHERMES D'ADSORPTION/DESORPTION DE N₂ A 77 K DES MOF UiO-66 PULVERULENTS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE SYNTHESE. (B) MODELE LINEAIRE OBTENU ENTRE LA SURFACE SPECIFIQUE MESUREE PAR BET PAR RAPPORT AU DIFFERENT % DE PERTE DE MASSE DE LIGANDS BDC. 143
- FIGURE 70 :** (A) COURBES ATG ET (B) HISTOGRAMMES PRESENTANT LES DIFFERENTS % DE PERTES DE MASSE POUR CHAQUE PALIER DE DEGRADATION DES MOFs UiO-66 PULVERULENTS OBTENUS AVEC DIFFERENTES DUREES DE SYNTHESE. 144
- FIGURE 71 :** ISOTHERMES D'ADSORPTION/DESORPTION DE N₂ A 77 K DES MOF UiO-66 PULVERULENTS ISSUS DE L'ETUDE PARAMETRIQUE DE LA DUREE DE SYNTHESE. 146
- FIGURE 72 :** IMAGES MEB PRESENTANT (A) DES NFS TiO₂/SMS ET (B) DES HETEROSTRUCTURES NFS TiO₂@MOF UiO-66/SMS. 148
- FIGURE 73 :** DIFFRACTOGRAMME DES RAYONS X DES HETEROSTRUCTURES NFS TiO₂@MOF UiO-66/SMS COMPARE A CEUX DES NFS TiO₂/SMS ET DU MOF UiO-66 PULVERULENT. LES DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DANS L'ENCADRE ORANGE SONT DES ZOOMS ENTRE 5 ° ET 10°. 149
- FIGURE 74 :** IMAGES MET DE NFS TiO₂ RECOUVERTS DE NPs MOF UiO-66 ET DECROCHES DU SUBSTRAT MODELE DE Si. 152
- FIGURE 75 :** NUCLEATION HETEROGENE A PARTIR DES DIFFERENTS TYPES DE CHIMISORPTION POSSIBLES DU LIGAND ORGANIQUE BDC DU MOF UiO-66.³⁸² 154
- FIGURE 76 :** NUCLEATION HETEROGENE A PARTIR D'UN PONT OXO Ti-O-Zr 155
- FIGURE 77 :** COMPARATIF DES SPECTRES IR ENTRE LES HETEROSTRUCTURES NFS TiO₂@MOF UiO-66/SMS, LES NFS TiO₂/SMS ET LE MOF UiO-66 PULVERULENT. 155
- FIGURE 78 :** (A) SPECTRE XPS GENERAL DES HETEROSTRUCTURES NFS TiO₂@MOF UiO-66. (B) ZOOM DU SPECTRE XPS DE L'ORBITALE Zr 3d. (C) ZOOM DU SPECTRE XPS DE L'ORBITALE Ti 2p. (D) ZOOM DU SPECTRE XPS DE L'ORBITALE O 1s. 157
- FIGURE 79 :** IMAGES MEB DE L'EVOLUTION DES HETEROSTRUCTURES NFS TiO₂@MOF UiO-66/SMS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE SYNTHESE. LES LIBELLES (A), (B) ET (C) CORRESPONDENT RESPECTIVEMENT AUX ECHANTILLONS ELABORES A 150 °C, 120 °C ET 100 °C. 161
- FIGURE 80 :** DIFFRACTOGRAMMES DES HETEROSTRUCTURES NFS TiO₂@MOF UiO-66/SMS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE SYNTHESE. LES DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DANS L'ENCADRE ORANGE SONT DES ZOOMS SUR LES RAIES DE DIFFRACTION COMPRISES ENTRE 5 ° ET 10°. 161

Références des illustrations et des tableaux

- FIGURE 81 :** IMAGES MEB DE L'ÉVOLUTION DES HÉTÉROSTRUCTURES NFS TiO_2 @MOF UiO-66/SMS EN FONCTION DE LA DURÉE DE SYNTHÈSE. LES LIBELLES (A), (B) ET (C) CORRESPONDENT RESPECTIVEMENT À DES DURÉES DE SYNTHÈSE SOLVOTHERMALES DE 24 H, 18 H, 6 H ET 3 H. 164
- FIGURE 82 :** DIFFRACTOGRAMMES DES HÉTÉROSTRUCTURES NFS TiO_2 @MOF UiO-66/SMS EN FONCTION DE LA DURÉE DE SYNTHÈSE. LES DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DANS L'ENCADRE ORANGE SONT DES ZOOMS SUR LES RAIES DE DIFFRACTION COMPRISES ENTRE 5° ET 10° . 165
- FIGURE 83 :** IMAGES MEB MONTRANT LES ÉTAPES SUCCESSIVES D'HÉTÉRO-STRUCTURATION AVEC (A) DES NFS TiO_2 /MLEVIER ET (B) DES NFS TiO_2 @MOF UiO-66/MLEVIER. 168
- FIGURE 84 :** SPECTRES RAMAN DU MOF UiO-66 PULVÉRENT, DES NFS TiO_2 @MOF UiO-66/SMS ET DES NFS TiO_2 @MOF UiO-66/MLEVIER. 169
- FIGURE 85 :** SCHEMA GÉNÉRAL DU PILOTE DE DÉTECTION UTILISÉ LORS DE CES TRAVAUX 177
- FIGURE 86 :** SCHEMA ILLUSTRATIF D'UN CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉ À UN SPECTROMÈTRE DE MASSE. 179
- FIGURE 87 :** (A) CHROMATOGRAMME ET (B) SPECTRE DE MASSE DU DMMP OBTENU À PARTIR DES VAPEURS DE DMMP. 180
- FIGURE 88 :** SCHEMA ILLUSTRATIF D'UNE MESURE DE LA DÉFLEXION DU LASER AVEC UN PHOTODÉTECTEUR 181
- FIGURE 89 :** COURBES (A) D'AMPLITUDE ET (B) DE PHASE D'UN MLEVIER Si DANS UN ENCADREMENT DE ± 4000 HZ AUTOUR DE SA FRÉQUENCE DE RÉSONANCE. 182
- FIGURE 90 :** SCHEMA DES DIFFÉRENTES ÉTAPES DE NANOSTRUCTURATION DES MLEVIERS AVEC (A) UN MLEVIER Si, (B) UN MLEVIER Ti (10 NM), (C) UN MLEVIER Ti(10 NM)+TT450 °C ET (D) UN NFS TiO_2 /MLEVIER. 182
- FIGURE 91 :** SCHEMA ILLUSTRATIF DE LA CHAMBRE DE DÉTECTION. 187
- FIGURE 92 :** SCHEMA ILLUSTRANT LE DÉROULEMENT D'UN TEST DE DÉTECTION 188
- FIGURE 93 :** (A) ÉTUDE DE LA VARIATION DE LA FRÉQUENCE DE RÉSONANCE DES MLEVIERS À CHAQUE ÉTAPE DE NANOSTRUCTURATION LORS DE L'EXPOSITION À UN FLUX DE VAPEURS DE DMMP ET (B) TEST DE DÉTECTION DU NFS TiO_2 /MLEVIER EXPOSÉ SUCCESSIVEMENT 3 FOIS AUX VAPEURS DE DMMP. ANALYSES RÉALISÉES DANS UNE CHAMBRE DE DÉTECTION À 21 °C ET AVEC UN FLUX DE 100 PPM DE DMMP À 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 189
- FIGURE 94 :** ÉTUDE DU DÉCALAGE DE FRÉQUENCE DE RÉSONANCE LORS DE LA DESORPTION DU DMMP AVEC (A) DES TESTS DE DÉTECTION LONGS ($T_{\text{ADS}} = 900$ S ET $T_{\text{DES}} = 1200$ S) ET (B) DES TESTS DE DÉTECTION COURTS ($T_{\text{ADS}} = 10$ S ET $T_{\text{DES}} = 120$ S). ANALYSES RÉALISÉES DANS UNE CHAMBRE DE DÉTECTION À 21 °C ET AVEC UN FLUX DE 100 PPM DE DMMP À 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 191
- FIGURE 95 :** INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE SYNTHÈSE DES NFS TiO_2 SUR LA RÉPONSE DES MLEVIERS EXPOSÉS À UN FLUX DE 100 PPM DE DMMP À 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. ANALYSES RÉALISÉES DANS UNE CHAMBRE DE DÉTECTION À 21 °C. 192
- FIGURE 96 :** INFLUENCE DU VOLUME DE SOLUTION LORS DE LA SYNTHÈSE DES NFS DE TiO_2 SUR LA RÉPONSE DES MLEVIERS EXPOSÉS À UN FLUX DE 100 PPM DE DMMP À 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. ANALYSES RÉALISÉES DANS UNE CHAMBRE DE DÉTECTION À 21 °C. 194
- FIGURE 97 :** TESTS DE DÉTECTION RÉALISÉS SUR 3 ÉCHANTILLONS DIFFÉRENTS DE NFS DE TiO_2 /MLEVIERS OBTENUS AVEC LES CONDITIONS DE SYNTHÈSE DE FINALES. ANALYSES RÉALISÉES DANS UNE CHAMBRE DE DÉTECTION À 21 °C ET AVEC UN FLUX DE 100 PPM DE DMMP À 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 195
- FIGURE 98 :** RÉSULTATS DES MODÈLES DE CINÉTIQUE DE SORPTION APPLIQUÉS AUX COURBES DE DÉTECTION SUR LES MLEVIERS DE RÉFÉRENCE EXPOSÉS À UN FLUX DE 100 PPM DE DMMP À 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. ANALYSES RÉALISÉES DANS UNE CHAMBRE DE DÉTECTION À 21 °C. 197
- FIGURE 99 :** (A) IMAGE MEB DE NFS DE TiO_2 S'ENCHEVÊTRANT. (B) IMAGE MET DE L'EXTRÉMITÉ DES NFS DE TiO_2 . (C) REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DU DMMP AVEC CES DIMENSIONS. (D) SCHEMA ILLUSTRANT L'ADSORPTION DE MOLECULES DE DMMP SELON DIFFÉRENTS PHÉNOMÈNES DE DIFFUSION. 199
- FIGURE 100 :** (A) TESTS DE DÉTECTION DU MLEVIER 1 DE RÉFÉRENCE RÉALISÉS À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS EN DMMP SOUS UN FLUX DE 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. ANALYSES RÉALISÉES DANS UNE CHAMBRE DE DÉTECTION À 21 °C ; LES VAPEURS DE DMMP SONT GÉNÉRÉES DANS UN SATURATEUR À 19 °C. 200
- FIGURE 101 :** (A) ÉTUDE DE LA VARIATION DE LA FRÉQUENCE DE RÉSONANCE DES MLEVIERS À CHAQUE ÉTAPE DE NANOSTRUCTURATION LORS DE L'EXPOSITION À UN FLUX DE VAPEUR CONTENANT 100 PPM DE DMMP. (B) TESTS DE DÉTECTION DU NFS TiO_2 @MOF UiO-66/MLEVIER RÉALISÉS À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS EN DMMP SOUS UN FLUX DE 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. ANALYSES RÉALISÉES DANS UNE CHAMBRE DE DÉTECTION À 21 °C ; LES VAPEURS DE DMMP SONT GÉNÉRÉES DANS UN SATURATEUR À 19 °C. 202
- FIGURE 102 :** RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE DE SORPTION APPLIQUÉE AUX COURBES DE DÉTECTION DES NFS TiO_2 @MOF UiO-66/MLEVIERS. ANALYSES RÉALISÉES DANS UNE CHAMBRE DE DÉTECTION À 21 °C ET 100 PPM DE DMMP SONT GÉNÉRÉES DANS UN SATURATEUR À 19 °C. 203

Références des illustrations et des tableaux

- FIGURE 103 :** ÉVOLUTION DU SPECTRE FT-IR ATR D'UN SUBSTRAT NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS EN L'EXPOSANT A DES VAPEURS DE DMMP ET PAR LA SUITE EN LE CHAUFFANT POUR DESORBER LE DMMP. AV = AVANT. AP = APRES. 206
- FIGURE 104 :** SCHEMA DU MONTAGE DE L'ANALYSE PAR DRIFT POUR OBSERVER LES MECANISMES D'ADSORPTION DU DMMP SUR LES NFs DE TiO₂/SMS ET LES NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS. 208
- FIGURE 105 :** SPECTRES D'ANALYSE PAR DRIFT EN FONCTION DU TEMPS D'ADSORPTION DU DMMP SUR LES SUBSTRATS NANOSTRUCTURES (A) AVEC LES NFs TiO₂/SMS ET (B) AVEC LES NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS. LA COURBE BLEUE ET LA COURBE MAGENTA REPRESENTENT LES SPECTRES D'ABSORBANCE DES SUBSTRATS NANOSTRUCTURES, LA COURBE ROUGE REPRESENTE LE SPECTRE D'ABSORBANCE DU DMMP LIQUIDE. LA COURBE BLEU MARINE REPRESENTE LE SPECTRE DE FOND DES SUBSTRATS NANOSTRUCTURES AVANT EXPOSITION AU DMMP. LES COURBES VERTE, JAUNE ET ORANGE REPRESENTENT RESPECTIVEMENT LES SPECTRES D'ADSORPTION DU DMMP SUR LES ECHANTILLONS APRES 5, 10 ET 15 MIN D'EXPOSITION AUX VAPEURS. S = SYMETRIQUE. N = ETIREMENT. Δ = DEFORMATION. P = BASCULE. 209
- FIGURE 106 :** REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE 246
- FIGURE 107 :** REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES INTERACTIONS ELECTRONS-MATIERE²³⁹ 247
- FIGURE 108 :** SCHEMA D'UNE MESURE EN DIFFRACTION DES RAYONS X EN MODE $\theta/2\theta$ 250
- FIGURE 109 :** SCHEMA ILLUSTRATIF DES DIFFERENTS PHENOMENES DE DIFFUSION LORS DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN. LA FLECHE EN ROUGE REPRESENTE LA TRANSITION DE L'ELECTRON DE SON ETAT D'ORIGINE VERS SON ETAT VIRTUEL ET LA FLECHE VERTE REPRESENTE LA TRANSITION DE L'ELECTRON DE SON ETAT VIRTUEL VERS L'UN DE SES ETATS D'ENERGIE STABLE. 252
- FIGURE 110 :** REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN SYSTEME UTILISANT LA FT-IR ATR. 254
- FIGURE 111 :** SCHEMA DES 6 TYPES D'ISOTHERMES SELON LA CLASSIFICATION UICPA 258
- FIGURE 112 :** SCHEMA DU PRINCIPE DE LA CARACTERISATION PAR XPS²³⁹ 260
- FIGURE 113 :** IMAGES MEBS (A) D'UN MLEVIER NANOSTRUCTURE A PARTIR DU PROTOCOLE APPLICABLE SUR CES DERNIERS ET PERMETTANT L'OBTENTION DE NFs TiO₂ ANATASE, (B) DES NFs A LA SURFACE DU MLEVIER ET (C) DE LA FACE ARRIERE DE CE MLEVIER. 263
- FIGURE 114 :** (A) INFLUENCE DU VOLUME DE SOLUTION SUR LA NANOSTRUCTURATION DES MLEVIERS AVEC DES NFs TiO₂ RUTILE (B) INFLUENCE DU TEMPS DE MELANGE DE LA SOLUTION SUR LA NANOSTRUCTURATION DES MLEVIERS AVEC DES NFs TiO₂ RUTILE. 264
- FIGURE 115 :** DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X DES HETEROSTRUCTURES NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS COMPARES A CEUX DES NFs TiO₂/SMS ET DU MOF UiO-66 PULVERULENT. NFs DE TiO₂ OBTENUS AVEC 3 H DE SYNTHESE ET 0,84 ML DE Ti(OBu)₄. 265
- FIGURE 116 :** (A) IMAGES MET-HR DU MOF UiO-66 ISSUES DES TRAVAUX DE CETTE THESE. LA ZONE ENCADREE EN ROUGE A ETE TRAITEE PAR (B) FFT DONNANT UNE IMAGE BRUTE OU SEULS QUELQUES POINTS SONT DISTINGUABLES. (C) IMAGE ISSUE DE LA FFT INVERSE DU CADRE ROUGE. LES IMAGES (D-E-F) SONT ISSUES DES TRAVAUX DE SHEN ET AL.³⁸⁰ ET OBTENUES PAR DES ANALYSES IDPC-STEM. LES ECHELLES DES FIGURES (D) ET (F) SONT RESPECTIVEMENT DE 3 NM ET 1 NM. 267
- FIGURE 117 :** SPECTRES INFRAROUGE DU DIMETHYLMETHYLPHOSPHONATE (LIQUIDE) ISSU DE CETTE ETUDE. A = ANTISYMETRIQUE. S = SYMETRIQUE. N = ETIREMENT. Δ = DEFORMATION. P = BASCULE. 268

Table des tableaux

TABLEAU 1 :	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET TOXICOLOGIQUES DES PRINCIPAUX AGENTS NEUROTOXIQUES T _F : TEMPERATURE DE FUSION, T _{EB} : TEMPERATURE D'EBULLITION, K _{O/E} : COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL/EAU, DL ₅₀ : DOSE LETALE MEDIANE, CLT ₅₀ : CONCENTRATION LETALE MEDIANE, AEGL : NIVEAUX D'EXPOSITION AIGUË DE REFERENCE. ²⁷⁻³²	14
TABLEAU 2 :	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET TOXICOLOGIQUES DE QUELQUES SIMULANTS D'AGENTS NEUROTOXIQUES, AVEC N.R. : NON RENSEIGNE T _F : TEMPERATURE DE FUSION, T _{EB} : TEMPERATURE D'EBULLITION, K _{O/E} : COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL/EAU, DL ₅₀ : LA DOSE LETALE MEDIANE, CLT ₅₀ : CONCENTRATION LETALE MEDIANE, PAC : NIVEAU DE CRITERE D'ACTION PROTECTRICE. ^{32,49-53}	19
TABLEAU 3 :	RECAPITULATIFS DES CARACTERISTIQUES ATTENDUES POUR LA DETECTION DES AGENTS NEUROTOXIQUES	21
TABLEAU 4 :	RESUME DES CARACTERISTIQUES DES CAPTEURS COMMERCIAUX AVEC EN VERT LEURS CARACTERISTIQUES AVANTAGEUSES ET EN ROUGES LES CARACTERISTIQUES QUI LEUR FONT DEFOUT. ^{63,100,101}	28
TABLEAU 5 :	SYNTHESE DES CAPTEURS LES PLUS PERFORMANTS POUR LA DETECTION DE VAPEURS DE COPS EN DEVELOPPEMENT ACTUELLEMENT AVEC LEUR COUCHE SENSIBLE ET LEUR LOD ASSOCIEES.	29
TABLEAU 6 :	RESUME DES PRINCIPALES METHODES D'ACTIONNEMENTS DES MLEVIER EN MODE OPERATOIRE DYNAMIQUE AVEC LEURS AVANTAGES ET LEURS INCONVENIENTS ^{128,130}	43
TABLEAU 7 :	RESUME DES DIFFERENTES METHODES DE LECTURE DU MOUVEMENT DES MLEVIER AVEC LEURS AVANTAGES ET LEURS INCONVENIENTS ^{126-128,132,191-194}	44
TABLEAU 8 :	RESUME DES DIFFERENTS TYPES DE MATERIAUX UTILISES A CE JOUR AVEC DES SYSTEMES DE TRANSDUCTION DE TYPE MLEVIER POUR LA DETECTION DES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES	46
TABLEAU 9 :	TEMPS DE DEPOT, FACTEUR DE TOOLING FIXE POUR LA PULVERISATION CATHODIQUE, EPAISSEUR MESUREE PAR LA BALANCE A QUARTZ ET EPAISSEUR MESUREE AU MEB DES DIFFERENTS DEPOTS DE Ti POUR LA CALIBRATION DU FACTEUR DE TOOLING DE LA PULVERISATION CATHODIQUE.	71
TABLEAU 10 :	LES RAIES DE DIFFRACTION PRINCIPALES DE NOS ECHANTILLONS APRES 2 H ET 4 H DE SYNTHESE, COMPAREES A CELLES DE LA LITTERATURE RELATIVES A DES ESPECES DE TITANATE ET DU TiO ₂ ANATASE.	79
TABLEAU 11 :	RECAPITULATIFS DU DIAMETRE, DE LA LONGUEUR, DU RATIO LONGUEUR/LARGEUR, DU NOMBRE DE NFs, DE LA SURFACE DEVELOPPEE ET DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DES NFs TiO ₂ /SMS EN FONCTION DU RATIO VOLUMIQUE MEK/H ₂ O.	95
TABLEAU 12 :	RECAPITULATIF DU DIAMETRE, DE LA LONGUEUR, DU RATIO LONGUEUR/LARGEUR DES NFs TiO ₂ /SMS EN FONCTION DU RATIO VOLUMIQUE HCl/MEK.	97
TABLEAU 13 :	RECAPITULATIF DU DIAMETRE, DE LA LONGUEUR, DU RATIO LONGUEUR/LARGEUR, DU NOMBRE DE NFs, DE LA SURFACE DEVELOPPEE ET DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DES NFs TiO ₂ /SMS EN FONCTION DU TEMPS DE MELANGE DE LA SOLUTION LORS DE SA PREPARATION.	101
TABLEAU 14 :	RECAPITULATIF DU DIAMETRE, DE LA LONGUEUR, DU RATIO LONGUEUR/LARGEUR, DU NOMBRE DE NFs, DE LA SURFACE DEVELOPPEE ET DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DES NFs TiO ₂ /SMS EN FONCTION DU VOLUME DE SOLUTION.	105
TABLEAU 15 :	RECAPITULATIF DU DIAMETRE, DE LA LONGUEUR, DU RATIO LONGUEUR/LARGEUR, DU NOMBRE DE NFs, DE LA SURFACE DEVELOPPEE ET DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DES NFs TiO ₂ /SMS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE SYNTHESE.	109
TABLEAU 16 :	RECAPITULATIF DU DIAMETRE, DE LA LONGUEUR, DU RATIO LONGUEUR/LARGEUR, DU NOMBRE DE NFs, DE LA SURFACE DEVELOPPEE ET DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DES NFs TiO ₂ /SMS EN FONCTION DE LA DUREE DE SYNTHESE.	112
TABLEAU 17 :	RECAPITULATIF DU DIAMETRE, DE LA LONGUEUR, DU RATIO LONGUEUR/LARGEUR, DU NOMBRE DE NFs, DE LA SURFACE DEVELOPPEE ET DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DES NFs TiO ₂ /SMS EN FONCTION DU VOLUME DE Ti(OBU) ₄ .	116
TABLEAU 18 :	DISTANCES INTER-RETICULAIRES MESUREES AVEC L'IMAGE DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE OBTENUE A PARTIR DE LA STRUCTURE D'UN NFs TiO ₂ RUTILE.	118
TABLEAU 19 :	RAPPORTS ATOMIQUES DE SURFACE DES DIFFERENTS ELEMENTS EN PRESENCE SUR LES ECHANTILLONS AVEC LES NFs TiO ₂ RUTILE OBTENUS PAR INTEGRATION DES BANDES D'ENERGIE XPS.	121
TABLEAU 20 :	TABLEAU COMPARATIF ENTRE LA PERTE DE MASSE EN LIGANDS BDC OBTENUE PAR ATG ET LA PERTE MASSE EN LIGANDS BDC THEORIQUE DANS DES STRUCTURES CONTENANT UNIQUEMENT 4, 5 OU 6 LIGANDS BDC PAR UNITE DE CM-Zr.	137
TABLEAU 21 :	RECAPITULATIFS DE LA SURFACE SPECIFIQUE, DE LA TAILLE MOYENNE DES PORES, DU VOLUME DES MESOPORES ET DU VOLUME DES MICROPORES DES MOFs UiO-66 PULVERULENTS OBTENUS AVEC DIFFERENTES TEMPERATURES DE SYNTHESE. POUR OBTENIR L'ERREUR DE MESURE DES ANALYSES BET, L'ECHANTILLON DE REFERENCE (150 °C) A ETE ANALYSE 3 FOIS ET LES ECARTS TYPES DES DIFFERENTS POINTS MESURES ONT ETE CALCULES. PAR LA SUITE, LA DETERMINATION DE L'ERREUR DES AUTRES ECHANTILLONS UTILISE UNE RELATION DE PROPORTIONNALITE PAR RAPPORT A L'ECHANTILLON DE REFERENCE.	142
TABLEAU 22 :	RECAPITULATIFS DE LA SURFACE SPECIFIQUE, DE LA TAILLE MOYENNE DES PORES, DU VOLUME DES MESOPORES ET DU VOLUME DES MICROPORES DES MOFs UiO-66 PULVERULENTS OBTENUS AVEC DIFFERENTES DUREES DE SYNTHESE. POUR	

Références des illustrations et des tableaux

OBTENIR L'ERREUR DE MESURE DES ANALYSES BET, L'ECHANTILLON DE REFERENCE (24 H) A ETE ANALYSE 3 FOIS ET LES ECARTS TYPES DES DIFFERENTS POINTS MESURES ONT ETE CALCULES. PAR LA SUITE, LA DETERMINATION DE L'ERREUR DES AUTRES ECHANTILLONS UTILISE UNE RELATION DE PROPORTIONNALITE PAR RAPPORT A L'ECHANTILLON DE REFERENCE. 145

TABLEAU 23 : RESUME DES PARAMETRES DE MAILLES MESURES A PARTIR DES DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X ET DE LA RELATION DE BRAGG. 150

TABLEAU 24 : RESUME DES RAPPORTS ENTRE DIFFERENTS PARAMETRES DE MAILLE DES DEUX MATERIAUX AFIN DE DETERMINER UNE RELATION D'EPITAXIE ENTRE LE MOF UiO-66 ET LE TiO₂ RUTILE. 151

TABLEAU 25 : RECAPITULATIFS DES ENERGIES DE LIAISON DES NFs TiO₂/SMS, DU MOF UiO-66 PULVERULENT ET DES HETEROSTRUCTURES NFs TiO₂@MOF UiO-66/SMS, AINSI QUE LE RESUME DES DECALAGES D'ENERGIE DE LIAISON MESUREE. 159

TABLEAU 26 : RECAPITULATIFS DU DIAMETRE MOYEN DES NPs ET DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DU MOF UiO-66 DES HETEROSTRUCTURES SUR LES SUBSTRATS MODELES DE Si EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE SYNTHESE. 162

TABLEAU 27 : RECAPITULATIFS DU DIAMETRE MOYEN DES NPs ET DE LA TAILLE DES CRISTALLITES DU MOF UiO-66 DES HETEROSTRUCTURES SUR LES SUBSTRATS MODELES DE Si EN FONCTION DE LA DUREE DE SYNTHESE. 165

TABLEAU 28 : RECAPITULATIF DES DONNEES OBTENUES A PARTIR DE LA FREQUENCE DE RESONANCE DES MLEVIERS A CHAQUE ETAPE DE NANOSTRUCTURATION POUR OBTENIR DES NFs TiO₂/MLEVIER (REPETABILITE SUR 3 APPLICATIONS DU MEME PROTOCOLE DE SYNTHESE). 185

TABLEAU 29 : RECAPITULATIF DE L'EVOLUTION DU FACTEUR DE QUALITE DES MLEVIERS A CHAQUE ETAPE DE NANOSTRUCTURATION (REPETABILITE SUR 3 APPLICATIONS DU PROTOCOLE DE SYNTHESE). 186

TABLEAU 30 : RECAPITULATIFS DES DONNEES OBTENUES LORS DES TESTS DE DETECTION SUR LES MLEVIERS DE REFERENCE. 189

TABLEAU 31 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES ET DES DONNEES EXTRAITES DE LA MODELISATION DES COURBES DE DETECTION PENDANT L'ADSORPTION ET LA DESORPTION DU DMMP SUR LES 3 ECHANTILLONS DE NFs TiO₂/MLEVIERS. 197

TABLEAU 32 : RECAPITULATIFS DES RESULTATS ISSUS DES CALCULS DE LA FRACTION RAPIDE ET LENTE DES MLEVIERS DE REFERENCE 198

TABLEAU 33 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES ET DES DONNEES EXTRAITES DE LA MODELISATION DES COURBES DE DETECTION PENDANT L'ADSORPTION ET LA DESORPTION DU DMMP SUR LES NFs TiO₂@MOF UiO-66/MLEVIERS. 204

TABLEAU 34 : RECAPITULATIF DES BANDES VIBRATIONNELLES DES GROUPEMENTS CHIMIQUES DU DMMP LIQUIDE OU ADSORBE A LA SURFACE DES NANOSTRUCTURES. S = SYMETRIQUE. N = ETIREMENT. Δ = DEFORMATION. P = BASCULE. 210

TABLEAU 35 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET TOXICOLOGIQUES DES PRINCIPAUX AGENTS VESICANTS, AVEC N.R. : NON RENSEIGNE, T_f : TEMPERATURE DE FUSION, T_{eb} : TEMPERATURE D'EBULLITION, K_{o/e} : COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL/EAU, DL₅₀ : LA DOSE LETALE MEDIANE, CLT₅₀ : CONCENTRATION LETALE MEDIANE, AEGL : NIVEAUX D'EXPOSITION AIGUË DE REFERENCE^{27,44,424-428} 230

TABLEAU 36 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET TOXICOLOGIQUES DES PRINCIPAUX AGENTS SUFFOCANTS, AVEC N.R. : NON RENSEIGNE T_f : TEMPERATURE DE FUSION, T_{eb} : TEMPERATURE D'EBULLITION, K_{o/e} : COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL/EAU, DL₅₀ : LA DOSE LETALE MEDIANE, CLT₅₀ : CONCENTRATION LETALE MEDIANE, AEGL : NIVEAUX D'EXPOSITION AIGUË DE REFERENCE^{44,63,428,430,431} 232

TABLEAU 37 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET TOXICOLOGIQUES DES PRINCIPAUX AGENTS HEMOTOXIQUES, AVEC N.R. : NON RENSEIGNE T_f : TEMPERATURE DE FUSION, T_{eb} : TEMPERATURE D'EBULLITION, K_{o/e} : COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL/EAU, DL₅₀ : LA DOSE LETALE MEDIANE, CLT₅₀ : CONCENTRATION LETALE MEDIANE, AEGL : NIVEAUX D'EXPOSITION AIGUË DE REFERENCE^{44,424,432-434} 234

TABLEAU 38 : TABLEAU RECAPITULATIF DE L'ENCADREMENT DES FREQUENCES DE VIBRATIONS ISSUES DE LA LITTERATURE SCIENTIFIQUE^{235,418,469,470} COMPAREES A CELLES ISSUES DE NOS ANALYSES. A = ANTISYMETRIQUE. S = SYMETRIQUE. N = ETIREMENT. Δ = DEFORMATION. P = BASCULE. 269

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Szinicz, L. History of chemical and biological warfare agents. *Toxicology* **214**, 167–181 (2005).
2. Afshari, R. Use of Chemical Warfare Agents in Ancient History. A Case of Persians and Romans in Dura-Europos, Modern Syria in 256 C.E. (2018).
3. *Collier's New Photographic History of the World's War (New York, 1918)*.
4. What is a Chemical Weapon? OPCW <https://www.opcw.org/our-work/what-chemical-weapon>.
5. Histoire. OIAC <https://www.opcw.org/fr/propos/histoire>.
6. Ramzy, A. Japan Executes Cult Leader Behind 1995 Sarin Gas Subway Attack. *The New York Times* (2018).
7. Barthe, B. Attaque chimique en Syrie : le régime d'Al-Assad incriminé. *Le Monde.fr* (2017).
8. LE monde avec AFP. Attaque chimique en Syrie : Washington demande une enquête. *Le Monde.fr* (2018).
9. Technical Secretariat, S/1548/2017, OPCW, 2017. https://www.opcw.org/sites/default/files/documents/S_series/2017/en/s-1548-2017_e_.pdf.
10. Technical Secretariat, S/1636/2018, OPCW, 2018. https://www.opcw.org/sites/default/files/documents/S_series/2018/en/s-1636-2018_e_.pdf.
11. Technical Secretariat, S/1943/2021, OPCW, 2021. <https://www.opcw.org/sites/default/files/documents/2021/04/s-1943-2021%28e%29.pdf>.
12. Technical Secretariat, EC-87/NAT.14, OPCW, 2018. https://www.opcw.org/sites/default/files/documents/EC/87/en/ec87nat14_e_.pdf.
13. VX Use in Assassination "Reprehensible" | Arms Control Association. <https://www.armscontrol.org/act/2017-04/news-briefs/vx-use-assassination-%E2%80%9CReprehensible%E2%80%9D>.
14. Technical Secretariat, S/1612/2018, OPCW, 2018. https://www.opcw.org/sites/default/files/documents/S_series/2018/en/s-1612-2018_e__1_.pdf.
15. Technical Secretariat, S/1906/2020, OPCW, 2020. <https://www.opcw.org/sites/default/files/documents/2020/10/s-1906-2020%28e%29.pdf>.
16. Technical Secretariat, S/1979/2021, OPCW, 2021. <https://www.opcw.org/sites/default/files/documents/2021/08/s-1979-2021%28e%29.pdf>.
17. Black, R. M. History and perspectives of bioanalytical methods for chemical warfare agent detection. *Journal of Chromatography B* **878**, 1207–1215 (2010).
18. US EPA, O. About Acute Exposure Guideline Levels (AEGs). *US EPA* <https://www.epa.gov/aegl/about-acute-exposure-guideline-levels-aegs> (2014).
19. Differences Between AEGs, ERPGs, & TEELs. <https://edms.energy.gov/Content.aspx/STARSDifferences>.
20. Marklund, A., Andersson, B. & Haglund, P. Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Swedish Sewage Treatment Plants. *Environmental Science & Technology* **39**, 7423–7429 (2005).
21. Floesser-Mueller, H. & Schwack, W. Photochemistry of Organophosphorus Insecticides. in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Continuation of Residue Reviews* (ed. Ware, G. W.) 129–228 (Springer, 2001). doi:10.1007/978-1-4613-0159-2_5.
22. Lange, W. & v. Krueger, G. Über Ester der Monofluorphosphorsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **65**, 1598–1601 (1932).
23. Costa, L. G. Organophosphorus Compounds at 80: Some Old and New Issues. *Toxicological Sciences* **162**, 24–35 (2018).
24. Nepovimova, E. & Kuca, K. Chemical warfare agent NOVICHOK - mini-review of available data. *Food Chem Toxicol* **121**, 343–350 (2018).
25. Bajgar, J., Kassa, J., Fusek, J., Kuca, K. & Jun, D. Chapter 26 - Other Toxic Chemicals as Potential Chemical Warfare Agents. in *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents (Second Edition)* (ed. Gupta, R. C.) 337–345 (Academic Press, 2015). doi:10.1016/B978-0-12-800159-2.00026-9.
26. Kuca, K. *et al.* Prophylaxis and Post-Exposure Treatment of Intoxications Caused by Nerve Agents and Organophosphorus Pesticides. *Mini reviews in medicinal chemistry* **13**, (2013).
27. Ganesan, K., Raza, S. K. & Vijayaraghavan, R. Chemical warfare agents. *J Pharm Bioallied Sci* **2**, 166–178 (2010).
28. CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Nerve Agent: TABUN (GA) - NIOSH. https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750004.html (2018).
29. CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Nerve Agent: SARIN (GB) - NIOSH. https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750001.html (2018).
30. CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Nerve Agent: SOMAN (GD) - NIOSH. https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750003.html (2018).

Références bibliographiques

31. CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Nerve Agent: VX - NIOSH. https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750005.html (2018).
32. Bartelt-Hunt, S. L., Knappe, D. R. U. & Barlaz, M. A. A Review of Chemical Warfare Agent Simulants for the Study of Environmental Behavior. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **38**, 112–136 (2008).
33. Holmstedt, B., Lundgren, G. & Sjøqvist, F. Determination of Acetylcholinesterase Activity in Nor and Denervated Sympathetic Ganglia of the Cat. A Biochemical and Histochemical Comparison. *Acta Physiologica Scandinavica* **57**, 235–247 (1963).
34. Federation of American Scientists :: Types of Chemical Weapons. <https://fas.org/programs/bio/chemweapons/cwagents.html>.
35. Gordon, J. J., Leadbeater, L. & Maidment, M. P. The protection of animals against organophosphate poisoning by pretreatment with a carbamate. *Toxicology and Applied Pharmacology* **43**, 207–216 (1978).
36. ANSM : Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé. https://ansm.sante.fr/searchengine/general_search?SearchText=neurotoxique&ok=Valider.
37. Xia, D. Y., Wang, L. X. & Pei, S. Q. The inhibition and protection of cholinesterase by physostigmine and pyridostigmine against Soman poisoning in vivo. *Fundam Appl Toxicol* **1**, 217–221 (1981).
38. Nos produits | Nexter. <https://www.nexter-group.fr/nos-produits>.
39. Roul, A. Exposition de la peau aux produits chimiques : méthodologie et évaluation de la décontamination par la terre de foulon. (Lyon, 2018).
40. Wandhammer, M. Etude structurale de l'inhibition des cholinestérasés par les neurotoxiques organophosphorés : stratégie de réactivation. (Strasbourg, 2012).
41. Talmage, S., Watson, A., Hauschild, V., Munro, N. & King, J. Chemical Warfare Agent Degradation and Decontamination. (2007) doi:10.2174/138527207779940892.
42. McDonough Jr, J. H., McMonagle, J., Copeland, T., Zoëffel, D. & Shih, T.-M. Comparative evaluation of benzodiazepines for control of soman-induced seizures. *Archives of Toxicology* **73**, 473–478 (1999).
43. Dorandeu, F., Dhote, F., Calas, G. & Nachon, F. Les oximes dans le traitement des intoxications aiguës par organophosphorés : est-il raisonnable de vouloir s'en passer ? *Toxicologie Analytique et Clinique* **26**, 218 (2014).
44. <http://www.fas.org/main/home.jsp>, F. of A. S. Potential Military Chemical/Biological Agents and Compounds. in *Homeland Security Digital Library* (United States. Joint Forces Command, 2004).
45. Agrawal, M., Sava Gallis, D. F., Greathouse, J. A. & Sholl, D. S. How Useful Are Common Simulants of Chemical Warfare Agents at Predicting Adsorption Behavior? *J. Phys. Chem. C* **122**, 26061–26069 (2018).
46. Agrawal, M., Boulfelfel, S. E., Sava Gallis, D. F., Greathouse, J. A. & Sholl, D. S. Determining Diffusion Coefficients of Chemical Warfare Agents in Metal–Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 7823–7830 (2019).
47. Emelianova, A. *et al.* Force Fields for Molecular Modeling of Sarin and its Simulants: DMMP and DIMP. *J. Phys. Chem. B* **125**, 4086–4098 (2021).
48. Tsyshesky, R., Holdren, S., Eichhorn, B. W., Zachariah, M. R. & Kuklja, M. M. Sarin Decomposition on Pristine and Hydroxylated ZnO: Quantum-Chemical Modeling. *J. Phys. Chem. C* **123**, 26432–26441 (2019).
49. Butrow, A. B., Buchanan, J. H. & Tevault, D. E. Vapor Pressure of Organophosphorus Nerve Agent Simulant Compounds. *J. Chem. Eng. Data* **54**, 1876–1883 (2009).
50. Tevault, D. E., Buchanan, J. H. & Buettner, L. C. Ambient Volatility of DMMP. *Int J Thermophys* **27**, 486–493 (2006).
51. PubChem. Dimethyl methylphosphonate. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12958>.
52. Brozena, A., Abercrombie-Thomas, P. L. & Tevault, D. *Vapor Pressure Data and Analysis for Selected Organophosphorus Compounds, CMMP, DPMP, DMEP, and DEEP: Extrapolation of High-Temperature Data*. <https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD1049398> (2018).
53. Protective Action Criteria (PAC) with AEGLs, ERPGs, & TEELs. *Energy.gov* <https://www.energy.gov/ehss/protective-action-criteria-pac-aegls-erpgs-teels>.
54. Hulanicki, A., Glab, S. & Ingman, F. Chemical sensors: definitions and classification. *Pure Appl. Chem.* **63**, 1247–1250 (1991).
55. Tropis, C. Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂. (Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009).
56. Ihokura, K. & Watson, J. *The Stannic Oxide Gas Sensor: Principles and Applications*. (CRC Press, 2020). doi:10.1201/9780203735893.
57. Menini, P. Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil. 168.

Références bibliographiques

58. Sferopoulos, R. A Review of Chemical Warfare Agent (CWA) Detector Technologies and Commercial-Off-The-Shelf Items. 109.
59. Les capteurs en instrumentation industrielle | Georges Asch et al. | download. <https://1lib.fr/book/2647824/908d46?id=2647824&secret=908d46>.
60. Bielecki, M., Witkiewicz, Z. & Rogala, P. Sensors to Detect Sarin Simulant. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **0**, 1–13 (2020).
61. VanTreeck, H. J. *et al.* Quantitative detection of a simulant of organophosphonate chemical warfare agents using liquid crystals. *Sensors and Actuators B: Chemical* **158**, 104–110 (2011).
62. Zheng, Q., Fu, Y. & Xu, J. Advances in the chemical sensors for the detection of DMMP — A simulant for nerve agent sarin. *Procedia Engineering* **7**, 179–184 (2010).
63. Fatah, A. A. *et al.* Guide for the Selection of Chemical Detection Equipment for Emergency First Responders Guide 100–06, 3rd Edition. (2007).
64. Chen, P.-C., Shen, G. & Zhou, C. Chemical Sensors and Electronic Noses Based on 1-D Metal Oxide Nanostructures. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **7**, 668–682 (2008).
65. Chaudhary, M. & Gupta, A. Microcantilever-based Sensors. *DEF SCI J* **59**, 8 (2009).
66. Göpel, W., Welland, M. E. & Gimzewski, J. K. Nanostructured sensors for molecular recognition. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences* **353**, 333–354 (1995).
67. César, C. C. Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO. (Université Paris-Est, 2013).
68. Guo, S., Xu, P., Yu, H., Cheng, Z. & Li, X. Synergistic improvement of gas sensing performance by micro-gravimetrically extracted kinetic/thermodynamic parameters. *Analytica Chimica Acta* **863**, 49–58 (2015).
69. Kerkeni, B. & Clary, D. C. Quantum dynamics study of the Langmuir–Hinshelwood H+H recombination mechanism and H₂ formation on a graphene model surface. *Chemical Physics* **338**, 1–10 (2007).
70. Cacciatore, M., Rutigliano, M. & Billing, G. D. Eley–Rideal and Langmuir–Hinshelwood Recombination Coefficients for Oxygen on Silica Surfaces. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* **13**, 195–203 (1999).
71. Galparsoro, O. *et al.* Energy Dissipation to Tungsten Surfaces upon Eley–Rideal Recombination of N₂ and H₂. *J. Phys. Chem. C* **119**, 15434–15442 (2015).
72. Langmuir, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 2221–2295 (1916).
73. Langmuir, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361–1403 (1918).
74. Van der Bruggen, B. Freundlich Isotherm. in *Encyclopedia of Membranes* (eds. Drioli, E. & Giorno, L.) 1–2 (Springer, 2015). doi:10.1007/978-3-642-40872-4_254-3.
75. Vasanth Kumar, K. *et al.* A continuous site energy distribution function from Redlich–Peterson isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. *Chemical Physics Letters* **492**, 187–192 (2010).
76. Wu, F.-C., Liu, B.-L., Wu, K.-T. & Tseng, R.-L. A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal* **162**, 21–27 (2010).
77. Thomas, G. & Spitzer, D. Double-side microcantilevers as a key to understand the adsorption mechanisms and kinetics of chemical warfare agents on vertically-aligned TiO₂ nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* **406**, 124672 (2021).
78. Foo, K. Y. & Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **156**, 2–10 (2010).
79. Ayawei, N., Ebelegi, A. N. & Wankasi, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry* **2017**, e3039817 (2017).
80. Guo, S., Xu, P., Yu, H., Li, X. & Cheng, Z. Hyper-branch sensing polymer batch self-assembled on resonant micro-cantilevers with a coupling-reaction route. *Sensors and Actuators B: Chemical* **209**, 943–950 (2015).
81. Garzella, C., Comini, E., Tempesti, E., Frigeri, C. & Sberveglieri, G. TiO₂ thin films by a novel sol–gel processing for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* **68**, 189–196 (2000).
82. Kumar, R., Al-Dossary, O., Kumar, G. & Umar, A. Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas–Sensor Applications: A Review. *Nano-Micro Lett.* **7**, 97–120 (2015).
83. Yakimova, R. *et al.* ZnO materials and surface tailoring for biosensing. 27.
84. Kanan, S. M., Waghe, A., Jensen, B. L. & Tripp, C. P. Dual WO₃ based sensors to selectively detect DMMP in the presence of alcohols. *Talanta* **72**, 401–407 (2007).
85. Cao, B.-Q., Huang, Q.-B. & Pan, Y. Study on the Surface Acoustic Wave Sensor with Self-Assembly Imprinted Film of Calixarene Derivatives to Detect Organophosphorus Compounds. *AJAC* **03**, 664–668 (2012).

Références bibliographiques

86. Ruan, Y. *et al.* The Prospect of Selective Recognition of Nerve Agents with Modular Basket-like Hosts. A Structure–Activity Study of the Entrapment of a Series of Organophosphonates in Aqueous Media. *J. Phys. Chem. B* **117**, 3240–3249 (2013).
87. Bhowmick, I. & Neelam. Surface-immobilization of molecules for detection of chemical warfare agents. *Analyst* **139**, 4154–4168 (2014).
88. Grate, J. W. Hydrogen-Bond Acidic Polymers for Chemical Vapor Sensing. *Chem. Rev.* **108**, 726–745 (2008).
89. Laurent, E. Matériaux mésomorphoses à empreinte moléculaire pour le développement d'un capteur de pesticides. (Toulouse 3, 2008).
90. Harding, D. P., Bootsma, A. N. & Wheeler, S. E. Better Sensing through Stacking: The Role of Non-Covalent Interactions in Guanine-Binding Sensors. *J Phys Chem B* **123**, 487–495 (2019).
91. Liu, Y., Dong, X. & Chen, P. Biological and chemical sensors based on graphene materials. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2283–2307 (2012).
92. Grate, J. W., Kaganove, S. N., Patrash, S. J., Craig, R. & Bliss, M. Hybrid Organic/Inorganic Copolymers with Strongly Hydrogen-Bond Acidic Properties for Acoustic Wave and Optical Sensors. *Chem. Mater.* **9**, 1201–1207 (1997).
93. Kanan, S. M. & Tripp, C. P. An Infrared Study of Adsorbed Organophosphonates on Silica: A Prefiltering Strategy for the Detection of Nerve Agents on Metal Oxide Sensors. *Langmuir* **17**, 2213–2218 (2001).
94. Zhao, Y. *et al.* Effects of F doping on TiO₂ acidic sites and their application in QCM based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **151**, 205–211 (2010).
95. Mukhopadhyay, S., Schoenitz, M. & Dreizin, E. L. Vapor-phase decomposition of dimethyl methylphosphonate (DMMP), a sarin surrogate, in presence of metal oxides. *Defence Technology* (2020) doi:10.1016/j.dt.2020.08.010.
96. Kim, K., Tsay, O. G., Atwood, D. A. & Churchill, D. G. Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents. *Chem. Rev.* **111**, 5345–5403 (2011).
97. Kumar, J. *et al.* Trace Detection of Nerve Agent Simulant in the Fuel Vapour Environment using Metal Oxide Surface Acoustic Wave E Nose. *Def. Sc. J.* **70**, 520–528 (2020).
98. Stahl, U. *et al.* Long-term capability of polymer-coated surface transverse wave sensors for distinguishing vapors of similar hydrocarbons. *Sensors and Actuators B: Chemical* **274**, 560–564 (2018).
99. Panneerselvam, G., Thirumal, V. & Pandya, H. M. Review of Surface Acoustic Wave Sensors for the Detection and Identification of Toxic Environmental Gases/Vapours. *Archives of Acoustics* **43**, 357–367 (2018).
100. Sferopoulos, R. A Review of Chemical Warfare Agent (CWA) Detector Technologies and Commercial-Off-The-Shelf Items. 109.
101. Pacsial-Ong, E. & Aguilar, Z. Chemical warfare agent detection: A review of current trends and future perspective. *Frontiers in bioscience (Scholar edition)* **55**, 516–543 (2013).
102. Mlsna, T. E. *et al.* Chemicapacitive microsensors for chemical warfare agent and toxic industrial chemical detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **116**, 192–201 (2006).
103. Snow, E. S., Perkins, F. K., Houser, E. J., Badescu, S. C. & Reinecke, T. L. Chemical detection with a single-walled carbon nanotube capacitor. *Science* **307**, 1942–1945 (2005).
104. Lee, J. S. *et al.* Fabrication of Ultrafine Metal-Oxide-Decorated Carbon Nanofibers for DMMP Sensor Application | ACS Nano. (2011).
105. Novak, J. P. *et al.* Nerve agent detection using networks of single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4026–4028 (2003).
106. Lee, S. C. *et al.* The development of SnO₂-based recoverable gas sensors for the detection of DMMP. *Sensors and Actuators B: Chemical* **137**, 239–245 (2009).
107. Kong, L. *et al.* p-Hexafluoroisopropanol phenyl covalently functionalized single-walled carbon nanotubes for detection of nerve agents. *Carbon* **48**, 1262–1270 (2010).
108. Kong, L. *et al.* Novel pyrenehexafluoroisopropanol derivative-decorated single-walled carbon nanotubes for detection of nerve agents by strong hydrogen-bonding interaction. *Analyst* **135**, 368–374 (2010).
109. Arduini, F., Amine, A., Moscone, D., Ricci, F. & Paleschi, G. Fast, sensitive and cost-effective detection of nerve agents in the gas phase using a portable instrument and an electrochemical biosensor. *Anal Bioanal Chem* **388**, 1049–1057 (2007).
110. Diaudud, F. N. *et al.* A review of current advances in the detection of organophosphorus chemical warfare agents based biosensor approaches. *Sensing and Bio-Sensing Research* **26**, 100305 (2019).
111. Wang, W., He, S., Li, S., Liu, M. & Pan, Y. Advances in SXFA-Coated SAW Chemical Sensors for Organophosphorous Compound Detection. *Sensors* **11**, 1526–1541 (2011).

Références bibliographiques

112. Yao, J. *et al.* Concise and Efficient Fluorescent Probe via an Intramolecular Charge Transfer for the Chemical Warfare Agent Mimic Diethylchlorophosphate Vapor Detection. *Anal. Chem.* **88**, 2497–2501 (2016).
113. Daly, S. M., Grassi, M., Shenoy, D. K., Ugozzoli, F. & Dalcanale, E. Supramolecular surface plasmon resonance (SPR) sensors for organophosphorus vapor detection. *J. Mater. Chem.* **17**, 1809–1818 (2007).
114. Zeng, S., Baillargeat, D., Ho, H.-P. & Yong, K.-T. Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 3426–3452 (2014).
115. Jang, S. *et al.* Detection of organophosphates based on surface-modified DBR porous silicon using LED light. *Materials Letters* **62**, 552–555 (2008).
116. Kittle, J. D., Fisher, B. P., Esparza, A. J., Morey, A. M. & Iacono, S. T. Sensing Chemical Warfare Agent Simulants via Photonic Crystals of the Morpho didius Butterfly. *ACS Omega* **2**, 8301–8307 (2017).
117. Kittle, J., Fisher, B., Kunselman, C., Morey, A. & Abel, A. Vapor Selectivity of a Natural Photonic Crystal to Binary and Tertiary Mixtures Containing Chemical Warfare Agent Simulants. *Sensors* **20**, 157 (2020).
118. Bungabong, M. L., Ong, P. B. & Yang, K.-L. Using copper perchlorate doped liquid crystals for the detection of organophosphonate vapor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **148**, 420–426 (2010).
119. Wang, P.-H., Yu, J.-H., Zhao, Y.-B., Li, Z.-J. & Li, G.-Q. A novel liquid crystal-based sensor for the real-time identification of organophosphonate vapors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **160**, 929–935 (2011).
120. Hartmann-Thompson, C. *et al.* Hydrogen-Bond Acidic Hyperbranched Polymers for Surface Acoustic Wave (SAW) Sensors. *Chem. Mater.* **16**, 5357–5364 (2004).
121. Dinca, V. *et al.* MAPLE Assembled Acetylcholinesterase–Polyethylenimine Hybrid and Multilayered Interfaces for Toxic Gases Detection. *Sensors (Basel)* **18**, (2018).
122. Raj, V., Singh, H., Nimal, A. T., Sharma, M. U. & Gupta, V. Oxide thin films (ZnO, TeO₂, SnO₂, and TiO₂) based surface acoustic wave (SAW) E-nose for the detection of chemical warfare agents. *Sensors and Actuators B: Chemical* **178**, 636–647 (2013).
123. Raj, V. B. *et al.* Origin and role of elasticity in the enhanced DMMP detection by ZnO/SAW sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **PA**, 375–382 (2015).
124. Ji, X. *et al.* Evaluation of Cu-ZSM-5 zeolites as QCM sensor coatings for DMMP detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **166–167**, 50–55 (2012).
125. Zhu, Y., Cheng, Z., Xiang, Q., Chen, X. & Xu, J. Synthesis of functionalized mesoporous TiO₂-SiO₂ with organic fluoroalcohol as high performance DMMP gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **248**, 785–792 (2017).
126. Boisen, A., Dohn, S., Keller, S. S., Schmid, S. & Tenje, M. Cantilever-like micromechanical sensors. *REP PROG PHYS* **74**, (2011).
127. Goeders, K. M., Colton, J. S. & Bottomley, L. A. Microcantilevers: sensing chemical interactions via mechanical motion. *Chem Rev* **108**, 522–542 (2008).
128. Debéda, H. & Dufour, I. Chapter 9 - Resonant microcantilever devices for gas sensing. in *Advanced Nanomaterials for Inexpensive Gas Microsensors* (ed. Llobet, E.) 161–188 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/B978-0-12-814827-3.00009-8.
129. T. Thundat, P. I. Oden & Warmack, R. J. Microcantilever Sensors. *Microscale Thermophysical Engineering* **1**, 185–199 (1997).
130. Dufour, I. & Lochon, F. Microcapteurs chimiques à base de micropoutres en silicium utilisées en régime dynamique. *Techniques de l'Ingenieur* **IN**, 84-1 84-12 (2008).
131. Finot, E., Passian, A. & Thundat, T. Measurement of Mechanical Properties of Cantilever Shaped Materials. *Sensors (Basel)* **8**, 3497–3541 (2008).
132. Lang, H. P., Hegner, M. & Gerber, C. Nanomechanical Cantilever Array Sensors. *Springer Handbook of Nanotechnology* 457–485 (2017) doi:10.1007/978-3-662-54357-3_15.
133. Al-Gawati, M. A., Alhazaa, A., Albrithen, H., Alnofiay, J. & Alodhayb, A. Effect of surface patterning using femtosecond laser on micromechanical and structural properties of micromechanical sensors. *Mater. Res. Express* **7**, 085904 (2020).
134. Ilic, B. *et al.* Attogram detection using nanoelectromechanical oscillators. *Journal of Applied Physics* **95**, 3694–3703 (2004).
135. Yang, Y. T., Callegari, C., Feng, X. L., Ekinici, K. L. & Roukes, M. L. Zeptogram-Scale Nanomechanical Mass Sensing. *Nano Lett.* **6**, 583–586 (2006).
136. Mertens, J. *et al.* Effects of temperature and pressure on microcantilever resonance response. *Ultramicroscopy* **97**, 119–126 (2003).
137. Ghatkesar, M. K. *et al.* Multi-parameter microcantilever sensor for comprehensive characterization of Newtonian fluids. *Sensors and Actuators B: Chemical* **135**, 133–138 (2008).

Références bibliographiques

138. Lang, H. P. *et al.* Sequential position readout from arrays of micromechanical cantilever sensors. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 383–385 (1998).
139. Thundat, T., Chen, G. Y., Warmack, R. J., Allison, D. P. & Wachter, E. A. Vapor Detection Using Resonating Microcantilevers. *Anal. Chem.* **67**, 519–521 (1995).
140. Chen, G. Y., Thundat, T., Wachter, E. A. & Warmack, R. J. Adsorption-induced surface stress and its effects on resonance frequency of microcantilevers. *Journal of Applied Physics* **77**, 3618–3622 (1995).
141. Wilfonger, R. J., Bardell, P. H. & Chhabra, D. S. The resonistor: a frequency selective device utilizing the mechanical resonance of a silicon substrate. *IBM J. Res. Dev.* **12**, 113–118 (1968).
142. Heng, T. M. S. Trimming of Microstrip Circuits Utilizing Microcantilever Air Gaps (Correspondence). *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **19**, 652–654 (1971).
143. Petersen, K. E. Micromechanical Membrane Switches on Silicon. *IBM Journal of Research and Development* **23**, 376–385 (1979).
144. Gan, Y. Atomic and subnanometer resolution in ambient conditions by atomic force microscopy. *Surface Science Reports* **64**, 99–121 (2009).
145. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, Ch. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
146. Cleveland, J. P., Manne, S., Bocek, D. & Hansma, P. K. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Res Sci Instrum* **64**, 403–405 (1993).
147. Itoh, T. & Suga, T. Scanning force microscope using a piezoelectric microcantilever. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **12**, 1581–1585 (1994).
148. Thundat, T., Warmack, R. J., Chen, G. Y. & Allison, D. P. Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2894–2896 (1994).
149. Timoshenko, S. Analysis of Bi-Metal Thermostats. *J. Opt. Soc. Am., JOS A* **11**, 233–255 (1925).
150. Gimzewski, J. K., Gerber, Ch., Meyer, E. & Schlittler, R. R. Observation of a chemical reaction using a micromechanical sensor. *Chemical Physics Letters* **217**, 589–594 (1994).
151. Chen, G. Y., Thundat, T., Wachter, E. A. & Warmack, R. J. Adsorption-induced surface stress and its effects on resonance frequency of microcantilevers. *Journal of Applied Physics* **77**, 3618–3622 (1995).
152. Hu, Z., Thundat, T. & Warmack, R. J. Investigation of adsorption and absorption-induced stresses using microcantilever sensors. *Journal of Applied Physics* **90**, 427–431 (2001).
153. Subhashini, S. & Juliet, A. V. Piezoresistive MemS Cantilever based CO₂ Gas Sensor.
154. Datskos, P. G., Lavrik, N. V. & Rajic, S. Performance of uncooled microcantilever thermal detectors. *Review of Scientific Instruments* **75**, 1134–1148 (2004).
155. Schmid, S., Wägli, P. & Hierold, C. All-Polymer Microstring Resonant Humidity Sensor with Enhanced Sensitivity Due to Change of Intrinsic Stress.
156. Liu, Y. *et al.* Hyper-branched sensing polymer directly constructed on a resonant micro-cantilever for the detection of trace chemical vapor. *J. Mater. Chem.* **22**, 18004–18009 (2012).
157. Cai, S. *et al.* In situ construction of metal–organic framework (MOF) UiO-66 film on Parylene-patterned resonant microcantilever for trace organophosphorus molecules detection. *Analyst* **144**, 3729–3735 (2019).
158. Biapo, U. *et al.* Functionalized TiO₂ Nanorods on a Microcantilever for the Detection of Organophosphorus Chemical Agents in Air. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 35122–35131 (2019).
159. Schlur, L. *et al.* Detection of Organophosphorous Chemical Agents with CuO-Nanorod-Modified Microcantilevers. *Sensors* **20**, 1061 (2020).
160. Thomas, G. *et al.* Double side nanostructuring of microcantilever sensors with TiO₂-NTs as a route to enhance their sensitivity. *Nanoscale* **12**, 13338–13345 (2020).
161. Krause, A. R., Van Neste, C., Senesac, L., Thundat, T. & Finot, E. Trace explosive detection using photothermal deflection spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **103**, 094906 (2008).
162. Hwang, K. S. *et al.* Peptide receptor-based selective dinitrotoluene detection using a microcantilever sensor. *Biosens Bioelectron* **30**, 249–254 (2011).
163. Pinnaduwege, L. A., Hai-Feng Ji & Thundat, T. Moore’s law in homeland defense: an integrated sensor platform based on silicon microcantilevers. *IEEE Sensors Journal* **5**, 774–785 (2005).
164. Zuo, G. *et al.* Detection of trace organophosphorus vapor with a self-assembled bilayer functionalized SiO₂ microcantilever piezoresistive sensor. *Analytica Chimica Acta* **580**, 123–127 (2006).
165. Liu, Y. *et al.* Hyper-branched sensing polymers self-assembled on resonant micro-cantilever sensors for ultra-low concentration DMMP vapor detection. in *TRANSDUCERS 2009 - 2009 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference* 987–990 (2009). doi:10.1109/SENSOR.2009.5285983.

Références bibliographiques

166. Spitzer, D. *et al.* Bio-Inspired Nanostructured Sensor for the Detection of Ultralow Concentrations of Explosives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5334–5338 (2012).
167. Yang, Y., Ji, H.-F. & Thundat, T. Nerve Agents Detection Using a Cu²⁺/l-Cysteine Bilayer-Coated Microcantilever. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1124–1125 (2003).
168. Ramos, D. *et al.* Detection of bacteria based on the thermomechanical noise of a nanomechanical resonator: origin of the response and detection limits. *Nanotechnology* **19**, 035503 (2008).
169. Ilic, B. *et al.* Single cell detection with micromechanical oscillators. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **19**, 2825–2828 (2001).
170. Naik, A. K., Hanay, M. S., Hiebert, W. K., Feng, X. L. & Roukes, M. L. Towards single-molecule nanomechanical mass spectrometry. *Nat Nanotechnol* **4**, 445–450 (2009).
171. Kalambe, J. & Patrikar, R. Design and Development of Microcantilever Based Detector. in *2014 International Conference on Electronic Systems, Signal Processing and Computing Technologies* 335–340 (2014). doi:10.1109/ICESC.2014.64.
172. Fricke, J. & Obermeier, E. Cantilever beam accelerometer based on surface micromachining technology. *J. Micromech. Microeng.* **3**, 190–192 (1993).
173. Design Optimization of Cantilever based MEMS Micro-accelerometer for High-g Applications - ProQuest. <https://www.proquest.com/openview/57c27084d4cfd4727f0a8555e29a8215/1?pq-origsite=gscholar&cbl=52938>.
174. Ibach, H. Adsorbate-induced surface stress. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **12**, 2240–2245 (1994).
175. Alvarez, M. & Lechuga, L. Microcantilever-based platforms as biosensing tools. *The Analyst* **135**, 827–36 (2010).
176. Stoney, G. G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **82**, 172–175 (1909).
177. Ardigo, M. R., AHMED, M. & Besnard, A. Stoney formula: Investigation of curvature measurements by optical profilometer. *Advanced Materials Research* **996**, 361–366 (2014).
178. von Preissig, F. J. Applicability of the classical curvature-stress relation for thin films on plate substrates. *Journal of Applied Physics* **66**, 4262–4268 (1989).
179. Sader, J. E. Surface stress induced deflections of cantilever plates with applications to the atomic force microscope: Rectangular plates. *Journal of Applied Physics* **89**, 2911–2921 (2001).
180. Lochon, F., Dufour, I. & Rebiere, D. An alternative solution to improve sensitivity of resonant microcantilever chemical sensors: comparison between using high-order modes and reducing dimensions. *Sensors and Actuators B: Chemical* **108**, 979–985 (2005).
181. Possas-Abreu, M. *et al.* Development of Diamond and Silicon MEMS Sensor Arrays with Integrated Readout for Vapor Detection. *Sensors* **17**, 1163 (2017).
182. Lee, J. *et al.* Electrical, Thermal, and Mechanical Characterization of Silicon Microcantilever Heaters. *Journal of Microelectromechanical Systems* **15**, 1644–1655 (2006).
183. Berger, R., Gerber, Ch., Gimzewski, J. K., Meyer, E. & Güntherodt, H. J. Thermal analysis using a micromechanical calorimeter. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 40–42 (1996).
184. Ganser, C. *et al.* Cantilever bending based on humidity-actuated mesoporous silica/silicon bilayers. *Beilstein J. Nanotechnol.* **7**, 637–644 (2016).
185. Kim, S. & Kihm, K. D. Effect of adsorption-induced surface stress change on the stiffness of a microcantilever used as a salinity detection sensor. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 081911 (2008).
186. Finot, E., Thundat, T., Lesniewska, E. & Goudonnet, J. P. Measuring magnetic susceptibilities of nanogram quantities of materials using microcantilevers. *Ultramicroscopy* **86**, 175–180 (2001).
187. Puers, R. & Lapadatu, D. Electrostatic forces and their effects on capacitive mechanical sensors. *Sensors and Actuators A: Physical* **56**, 203–210 (1996).
188. Singamaneni, S. *et al.* Bimaterial Microcantilevers as a Hybrid Sensing Platform. *Advanced Materials* **20**, 653–680 (2008).
189. Lavrik, N. V., Sepaniak, M. J. & Datskos, P. G. Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors. *Review of Scientific Instruments* **75**, 2229–2253 (2004).
190. Haouès, H. Etude d'un microlevier à Actionnement Electromagnétique. (Université de Batna 2, 2013).
191. Mastaniy, S. A. & Anithaz, V. R. MEMS Microcantilevers Sensor Modes of Operation and Transduction Principles. *undefined* (2015).

Références bibliographiques

192. Zhao, Q., Zhu, Q., Shih, W. & Shih, W.-H. Array adsorbent-coated lead zirconate titanate (PZT)/stainless steel cantilevers for dimethyl methylphosphonate (DMMP) detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **117**, 74–79 (2006).
193. Vashist, S. K. A Review of microcantilevers for sensing applications. *AZojono - Journal of Nanotechnology Online* **3**, 1–15 (2007).
194. Li, P. & Li, X. A single-sided micromachined piezoresistive SiO₂cantilever sensor for ultra-sensitive detection of gaseous chemicals. *J. Micromech. Microeng.* **16**, 2539–2546 (2006).
195. Zinoviev, K., Dominguez, C., Plaza, J. A., Busto, V. J. C. & Lechuga, L. M. A novel optical waveguide microcantilever sensor for the detection of nanomechanical forces. *Journal of Lightwave Technology* **24**, 2132–2138 (2006).
196. Jing, Y. *et al.* Analysis for an Improved Nanomechanical Microcantilever Sensor on Optical Waveguides. *IEEE Access* **8**, 63856–63861 (2020).
197. Ivaldi, P. *et al.* 50 nm thick AlN resonant micro-cantilever for gas sensing application. in *2010 IEEE International Frequency Control Symposium* 81–84 (2010). doi:10.1109/FREQ.2010.5556370.
198. Meesala, V. C., Hajj, M. R. & Abdel-Rahman, E. Bifurcation-based MEMS mass sensors. *International Journal of Mechanical Sciences* **180**, 105705 (2020).
199. Voiculescu, I., Zaghloul, M. E., McGill, R. A., Houser, E. J. & Fedder, G. K. Electrostatically actuated resonant microcantilever beam in CMOS technology for the detection of chemical weapons. *IEEE Sensors Journal* **5**, 641–647 (2005).
200. Ivaldi, P. *et al.* DMMP vapor detection with 50NM thick AlN films based microcantilevers. in 162–165 (2011). doi:10.1109/TRANSDUCERS.2011.5969288.
201. Lee, D., Kim, S., Chae, I., Jeon, S. & Thundat, T. Nanowell-patterned TiO₂ microcantilevers for calorimetric chemical sensing. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 141903 (2014).
202. Thomas, G. & Spitzer, D. 3D Core-Shell TiO₂@MnO₂ Nanorod Arrays on Microcantilevers for Enhancing the Detection Sensitivity of Chemical Warfare Agents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 47185–47197 (2021).
203. Xu, P., Yu, H. & Li, X. Optimized Detection to Organophosphorous Pesticide by Selecting the Most Appropriate Nano-Size of Sensing Nano-Material. in *2019 IEEE 32nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)* 492–495 (2019). doi:10.1109/MEMSYS.2019.8870659.
204. Cai, S., Yu, H., Xu, P. & Li, X. Regioselective Construction of Metal-Organic Framework (MoF) Sensing Film on Parylene-Patterned Resonant Microcantilever for Highly Toxic Molecules Detection. in *2019 IEEE 32nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)* 484–487 (2019). doi:10.1109/MEMSYS.2019.8870742.
205. Xu, P., Yu, H., Guo, S. & Li, X. Microgravimetric Thermodynamic Modeling for Optimization of Chemical Sensing Nanomaterials. *Anal. Chem.* **86**, 4178–4187 (2014).
206. Gerer, G. Nanostructuration et fonctionnalisation de microleviers pour la détection d'agents chimiques à l'état de traces. (Strasbourg, 2019).
207. Biapo Fankep, D. U. Nanostructuration et fonctionnalisation de microleviers pour la détection d'agents organophosphorés. (Strasbourg, 2019).
208. Sun, Z., Liao, T. & Kou, L. Strategies for designing metal oxide nanostructures. *Sci. China Mater.* **60**, 1–24 (2017).
209. Devan, R. S., Patil, R. A., Lin, J.-H. & Ma, Y.-R. One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures: Recent Developments in Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Functional Materials* **22**, 3326–3370 (2012).
210. Zhai, T. *et al.* A Comprehensive Review of One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructure Photodetectors. *Sensors (Basel)* **9**, 6504–6529 (2009).
211. Guo, T., Yao, M.-S., Lin, Y.-H. & Nan, C.-W. A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures. *CrystEngComm* **17**, 3551–3585 (2015).
212. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* **48**, 53–229 (2003).
213. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).
214. Feng, X., Zhai, J. & Jiang, L. The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO₂ Nanorod Films. *Angewandte Chemie* **117**, 5245–5248 (2005).
215. Jaroenworarluck, A., Sunsaneeyametha, W., Kosachan, N. & Stevens, R. Characteristics of silica-coated TiO₂ and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications. *Surface and Interface Analysis* **38**, 473–477 (2006).

Références bibliographiques

216. Pfaff, G. & Reynders, P. Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments. *Chem. Rev.* **99**, 1963–1982 (1999).
217. Fujishima, A., Rao, T. N. & Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **1**, 1–21 (2000).
218. Bai, Y., Mora-Seró, I., De Angelis, F., Bisquert, J. & Wang, P. Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications. *Chem. Rev.* **114**, 10095–10130 (2014).
219. Fehse, M. & Ventosa, E. Is TiO₂(B) the Future of Titanium-Based Battery Materials? *ChemPlusChem* **80**, 785–795 (2015).
220. Banerjee, S., Dionysiou, D. D. & Pillai, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **176–177**, 396–428 (2015).
221. Kanjer, A. De l'efficacité des procédés SMAT et de choc laser dans l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température d'alliages de titane. (Université Bourgogne Franche-Comté, 2017).
222. Ekuma, C. E. & Bagayoko, D. Ab-initio Electronic and Structural Properties of Rutile Titanium Dioxide. *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 101103 (2011).
223. Mohandas, K. S. & Fray, D. J. Electrochemical Deoxidation of Solid Zirconium Dioxide in Molten Calcium Chloride. *Metall Mater Trans B* **40**, 685–699 (2009).
224. Huang, L.-F. & Rondinelli, J. M. Accurate First-Principles Electrochemical Phase Diagrams for Ti Oxides from Density Functional Calculations. *Phys. Rev. B* **92**, 245126 (2015).
225. O'Shea, K. E. *et al.* Photocatalytic decomposition of organophosphonates in irradiated TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **107**, 221–226 (1997).
226. Kiselev, A., Mattson, A., Andersson, M., Palmqvist, A. E. C. & Österlund, L. Adsorption and photocatalytic degradation of diisopropyl fluorophosphate and dimethyl methylphosphonate over dry and wet rutile TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **184**, 125–134 (2006).
227. Moss, J. A., Szczepankiewicz, S. H., Park, E. & Hoffmann, M. R. Adsorption and Photodegradation of Dimethyl Methylphosphonate Vapor at TiO₂ Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **109**, 19779–19785 (2005).
228. Quintero, Y. C. & Nagarajan, R. Molecular and dissociative adsorption of DMMP, Sarin and Soman on dry and wet TiO₂(110) using density functional theory. *Surface Science* **675**, 26–35 (2018).
229. Trubitsyn, D. A. & Vorontsov, A. V. Experimental Study of Dimethyl Methylphosphonate Decomposition over Anatase TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **109**, 21884–21892 (2005).
230. Yang, L., Taylor, R., de Jong, W. A. & Hase, W. L. A Model DMMP/TiO₂ (110) Intermolecular Potential Energy Function Developed from ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem. C* **115**, 12403–12413 (2011).
231. Ash, T., Debnath, T., Ghosh, A. & Das, A. K. Mechanistic Insight into the Molecular TiO₂-Mediated Gas Phase Detoxication of DMMP: A Theoretical Approach. *Chem. Res. Toxicol.* **30**, 1177–1187 (2017).
232. Barrois, P. Textiles de protection fonctionnalisés auto-décontaminants vis-à-vis d'agents chimiques associant des propriétés photocatalytiques et d'adsorption/filtration. (Strasbourg, 2018).
233. Grandcolas, M. Étude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques. (Strasbourg, 2009).
234. Bullard, J. W. & Cima, M. J. Orientation Dependence of the Isoelectric Point of TiO₂ (Rutile) Surfaces. *Langmuir* **22**, 10264–10271 (2006).
235. Panayotov, D. A. & Morris, J. R. Uptake of a Chemical Warfare Agent Simulant (DMMP) on TiO₂: Reactive Adsorption and Active Site Poisoning. *Langmuir* **25**, 3652–3658 (2009).
236. Zhou, J., Varazo, K., Reddic, J. E., Myrick, M. L. & Chen, D. A. Decomposition of dimethyl methylphosphonate on TiO₂(110): principal component analysis applied to X-ray photoelectron spectroscopy. *Analytica Chimica Acta* **496**, 289–300 (2003).
237. Lee, J., Kim, D. H., Hong, S.-H. & Jho, J. Y. A hydrogen gas sensor employing vertically aligned TiO₂ nanotube arrays prepared by template-assisted method. *Sensors and Actuators B: Chemical* **160**, 1494–1498 (2011).
238. Wang, C.-C. & Ying, J. Y. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. *Chem. Mater.* **11**, 3113–3120 (1999).
239. Marchal, C. Synthèse et réactivité de nanocomposites Au / g-C₃N₄ / TiO₂ pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible. (Strasbourg, 2017).
240. Zwilling, V., Aucouturier, M. & Darque-Ceretti, E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. *Electrochimica Acta* **45**, 921–929 (1999).
241. Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K. & Grimes, C. A. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 2011–2075 (2006).

Références bibliographiques

242. Roy, P., Berger, S. & Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 2904–2939 (2011).
243. Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. & Niihara, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* **14**, 3160–3163 (1998).
244. Kolen'ko, Yu. V., Churagulov, B. R., Kunst, M., Mazerolles, L. & Colbeau-Justin, C. Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method. *Applied Catalysis B: Environmental* **54**, 51–58 (2004).
245. Byrappa, K. & Adschiri, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **53**, 117–166 (2007).
246. Jolivet Jean-Pierre. *De la solution à l'oxyde: condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes / Jean-Pierre Jolivet ; avec le concours de Marc Henry et de Jacques Livage*. (InterÉditions CNRS éditions EDP Sciences, 1994).
247. Boercker, J. E., Enache-Pommer, E. & Aydil, E. S. Growth mechanism of titanium dioxide nanowires for dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology* **19**, 095604 (2008).
248. Liu, B., Boercker, J. E. & Aydil, E. S. Oriented single crystalline titanium dioxide nanowires. *Nanotechnology* **19**, 505604 (2008).
249. Liu, B. & Aydil, E. S. Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3985–3990 (2009).
250. Feng, X., Zhu, K., Frank, A. J., Grimes, C. A. & Mallouk, T. E. Rapid Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells Made from Vertically Aligned Single-Crystal Rutile TiO₂ Nanowires. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2727–2730 (2012).
251. Dai, W. *et al.* Gas-Phase Photoelectrocatalytic Oxidation of NO via TiO₂ Nanorod Array/FTO Photoanodes. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 5902–5912 (2020).
252. Musa, M. Z. *et al.* Fabrication and structural properties of flower-like TiO₂ nanorod array films grown on glass substrate without FTO layer. *Materials Letters* **273**, 127902 (2020).
253. Wu, W.-Q. *et al.* Hydrothermal Fabrication of Hierarchically Anatase TiO₂ Nanowire arrays on FTO Glass for Dye-sensitized Solar Cells. *Sci Rep* **3**, 1352 (2013).
254. Favet, T. Conversion de l'énergie solaire en carburant H₂ par photoélectrolyse de l'eau sur des matériaux nanohybrides à base de TiO₂/nanoparticules. (Strasbourg, 2019).
255. Liu, J. *et al.* Length-independent charge transport of well-separated single-crystal TiO₂ long nanowire arrays. *Chem. Sci.* **9**, 7400–7404 (2018).
256. Wu, W.-Q. *et al.* Maximizing omnidirectional light harvesting in metal oxide hyperbranched array architectures. *Nat Commun* **5**, 3968 (2014).
257. Liu, N., Chen, X., Zhang, J. & Schwank, J. W. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today* **225**, 34–51 (2014).
258. Gross, P.-A. Modification de nanotubes de TiO₂ pour la production d'hydrogène par photodissociation de l'eau sous lumière solaire. (Strasbourg, 2014).
259. Gelb, F. Développement d'une méthode de caractérisation photoélectrochimique localisée pour déterminer l'impact de modifications morphologiques et électroniques sur l'efficacité de photoconversion des nanotubes de TiO₂. (Strasbourg, 2020).
260. Stock, N. & Biswas, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem Rev* **112**, 933–969 (2012).
261. James, S. L. Metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **32**, 276–288 (2003).
262. Winarta, J. *et al.* A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework. *Crystal Growth & Design* **20**, 1347–1362 (2020).
263. Lee, Y.-R., Kim, J. & Ahn, W.-S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean J. Chem. Eng.* **30**, 1667–1680 (2013).
264. Yaghi, O. M., Li, G. & Li, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. *Nature* **378**, 703–706 (1995).
265. Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. & Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **341**, (2013).
266. Li, J.-R., Kuppler, R. J. & Zhou, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1477–1504 (2009).

Références bibliographiques

267. Li, J.-R., Sculley, J. & Zhou, H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations. *Chem. Rev.* **112**, 869–932 (2012).
268. Remya, V. R. & Kurian, M. Synthesis and catalytic applications of metal–organic frameworks: a review on recent literature. *Int Nano Lett* **9**, 17–29 (2019).
269. Kreno, L. E. *et al.* Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem. Rev.* **112**, 1105–1125 (2012).
270. Mondloch, J. E. *et al.* Destruction of chemical warfare agents using metal–organic frameworks. *Nature Mater* **14**, 512–516 (2015).
271. Duan, C. *et al.* Water-based routes for synthesis of metal-organic frameworks: A review. *Sci. China Mater.* **63**, 667–685 (2020).
272. Cavka, J. H. *et al.* A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13850–13851 (2008).
273. Li, J., Musho, T., Bright, J. & Wu, N. Functionalization of a Metal–Organic Framework Semiconductor for Tuned Band Structure and Catalytic Activity. *Journal of The Electrochemical Society* **166**, H3029–H3034 (2019).
274. Kandiah, M. *et al.* Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chem. Mater.* **22**, 6632–6640 (2010).
275. DeCoste, J. B. *et al.* Stability and degradation mechanisms of metal–organic frameworks containing the $Zr_6O_4(OH)_4$ secondary building unit. *J. Mater. Chem. A* **1**, 5642–5650 (2013).
276. Ragon, F. *et al.* In situ energy-dispersive X-ray diffraction for the synthesis optimization and scale-up of the porous zirconium terephthalate UiO-66. *Inorg Chem* **53**, 2491–2500 (2014).
277. Hu, Z., Nalaparaju, A., Peng, Y., Jiang, J. & Zhao, D. Modulated Hydrothermal Synthesis of UiO-66(Hf)-Type Metal–Organic Frameworks for Optimal Carbon Dioxide Separation. *Inorg. Chem.* **55**, 1134–1141 (2016).
278. Lammert, M. *et al.* Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66 architecture: synthesis, properties and redox catalytic activity. *Chem. Commun.* **51**, 12578–12581 (2015).
279. Wang, A. *et al.* Titanium incorporated with UiO-66(Zr)-type Metal–Organic Framework (MOF) for photocatalytic application. *RSC Adv.* **6**, 3671–3679 (2016).
280. Biswas, S. & Voort, P. V. D. A General Strategy for the Synthesis of Functionalised UiO-66 Frameworks: Characterisation, Stability and CO₂ Adsorption Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 2154–2160 (2013).
281. Cunha, D. *et al.* Rationalization of the entrapping of bioactive molecules into a series of functionalized porous zirconium terephthalate MOFs. *J. Mater. Chem. B* **1**, 1101 (2013).
282. Bifunctionalized Metal Organic Frameworks, UiO-66-NO₂-N (N = -NH₂, -(OH)₂, -(COOH)₂), for Enhanced Adsorption and Selectivity of CO₂ and N₂. doi:10.1021/acs.jced.5b00229.
283. Katz, M. J. *et al.* A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. *Chem. Commun.* **49**, 9449–9451 (2013).
284. Øien-Ødegaard, S. Preparation, structure and reactivity of functionalized zirconium metal-organic frameworks. (2016).
285. Terban, M. W. *et al.* Atomic resolution tracking of nerve-agent simulant decomposition and host metal–organic framework response in real space. *Communications Chemistry* **4**, 1–10 (2021).
286. Yao, A., Jiao, X., Chen, D. & Li, C. Bio-Inspired Polydopamine-Mediated Zr-MOF Fabrics for Solar Photothermal-Driven Instantaneous Detoxification of Chemical Warfare Agent Simulants. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 18437–18445 (2020).
287. Liu, Y. *et al.* Catalytic degradation of chemical warfare agents and their simulants by metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **346**, 101–111 (2017).
288. Crake, A., Christoforidis, K. C., Kafizas, A., Zafeiratos, S. & Petit, C. CO₂ capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO₂/MOF nanocomposites under UV–vis irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **210**, 131–140 (2017).
289. Wu, J. *et al.* Growth of rutile TiO₂ nanorods on anatase TiO₂ thin films on Si-based substrates. *Journal of Materials Research* **26**, 1646–1652 (2011).
290. Kumar, A., Madaria, A. R. & Zhou, C. Growth of Aligned Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanowires on Arbitrary Substrates and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **114**, 7787–7792 (2010).
291. Tang, D. *et al.* TiO₂ nanorod films grown on Si wafers by a nanodot-assisted hydrothermal growth. *Thin Solid Films* **519**, 7644–7649 (2011).
292. Schlur, L., Calado, J. R. & Spitzer, D. Synthesis of zinc oxide nanorods or nanotubes on one side of a microcantilever. *R. Soc. open sci.* **5**, 180510 (2018).

Références bibliographiques

293. Yu, J. C., Lin, J., Lo, D. & Lam, S. K. Influence of Thermal Treatment on the Adsorption of Oxygen and Photocatalytic Activity of TiO₂. *Langmuir* **16**, 7304–7308 (2000).
294. Musić, S., Filipović-Vinceković, N. & Sekovanić, L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Braz. J. Chem. Eng.* **28**, 89–94 (2011).
295. Tayade, R. J., Suroliya, P. K., Kulkarni, R. G. & Jasra, R. V. Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂. *Science and Technology of Advanced Materials* **8**, 455–462 (2007).
296. Qin, D.-D. *et al.* Hydrothermal Growth and Photoelectrochemistry of Highly Oriented, Crystalline Anatase TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Electrodes. *Chem. Mater.* **27**, 4180–4183 (2015).
297. Mu, Q., Li, Y., Wang, H. & Zhang, Q. Self-organized TiO₂ nanorod arrays on glass substrate for self-cleaning antireflection coatings. *J Colloid Interface Sci* **365**, 308–313 (2012).
298. Liao, J.-Y. *et al.* Hydrothermal Fabrication of Quasi-One-Dimensional Single-Crystalline Anatase TiO₂ Nanostructures on FTO Glass and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry – A European Journal* **17**, 1352–1357 (2011).
299. Butburee, T., Bai, Y. & Wang, L. Unveiling general rules governing the dimensional evolution of branched TiO₂ and impacts on photoelectrochemical behaviors. *J. Mater. Chem. A* (2021) doi:10.1039/D1TA05218G.
300. Zárate, R. A., Fuentes, S., Wiff, J. P., Fuenzalida, V. M. & Cabrera, A. L. Chemical composition and phase identification of sodium titanate nanostructures grown from titania by hydrothermal processing. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68**, 628–637 (2007).
301. Mao, Y., Kanungo, M., Hemraj-Benny, T. & Wong, S. S. Synthesis and growth mechanism of titanate and titania one-dimensional nanostructures self-assembled into hollow micrometer-scale spherical aggregates. *J Phys Chem B* **110**, 702–710 (2006).
302. Chung, M.-H. & Liu, W.-J. Study of dye sensitized solar cell application of TiO₂ nanostructured films synthesis by hydrothermal process. in *2016 International Conference on Electronics Packaging (ICEP)* 669–672 (2016). doi:10.1109/ICEP.2016.7486915.
303. Lei, B.-X. *et al.* A novel hierarchical homogeneous nanoarchitecture of TiO₂ nanosheets branched TiO₂ nanosheet arrays for high efficiency dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **149**, 264–270 (2014).
304. Chu, L. *et al.* A General Method for Preparing Anatase TiO₂ Treelike-Nanoarrays on Various Metal Wires for Fiber Dye-Sensitized Solar Cells. *Sci Rep* **4**, 4420 (2014).
305. Roh, D. K., Chi, W. S., Jeon, H., Kim, S. J. & Kim, J. H. High Efficiency Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Assembled with Hierarchical Anatase Pine Tree-like TiO₂ Nanotubes. *Advanced Functional Materials* **24**, 379–386 (2014).
306. Wu, W.-Q. *et al.* Morphology-controlled cactus-like branched anatase TiO₂ arrays with high light-harvesting efficiency for dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* **260**, 6–11 (2014).
307. Roh, D. K., Chi, W. S., Ahn, S. H., Jeon, H. & Kim, J. H. One-step synthesis of vertically aligned anatase thornbush-like TiO₂ nanowire arrays on transparent conducting oxides for solid-state dye-sensitized solar cells. *ChemSusChem* **6**, 1384–1391 (2013).
308. Ma, R., Fukuda, K., Sasaki, T., Osada, M. & Bando, Y. Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations. *J Phys Chem B* **109**, 6210–6214 (2005).
309. Sasaki, T., Nakano, S., Yamauchi, S. & Watanabe, M. Fabrication of Titanium Dioxide Thin Flakes and Their Porous Aggregate. *Chem. Mater.* **9**, 602–608 (1997).
310. Ma, R., Bando, Y. & Sasaki, T. Directly Rolling Nanosheets into Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **108**, 2115–2119 (2004).
311. Tsai, C.-C. & Teng, H. Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO₂ with Different Post-Treatments. *Chem. Mater.* **18**, 367–373 (2006).
312. Viana, B. C., Ferreira, O. P., Souza Filho, A. G., Mendes Filho, J. & Alves, O. L. Structural, morphological and vibrational properties of titanate nanotubes and nanoribbons. *J. Braz. Chem. Soc.* **20**, 167–175 (2009).
313. Hosono, E., Fujihara, S., Kakiuchi, K. & Imai, H. Growth of Submicrometer-Scale Rectangular Parallelepiped Rutile TiO₂ Films in Aqueous TiCl₃ Solutions under Hydrothermal Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7790–7791 (2004).
314. Feng, X. *et al.* Vertically Aligned Single Crystal TiO₂ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications. *Nano Lett.* **8**, 3781–3786 (2008).
315. Li, J.-G., Ishigaki, T. & Sun, X. Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. C* **111**, 4969–4976 (2007).

Références bibliographiques

316. Xu, C. *et al.* Preparation and surface wettability of TiO₂ nanorod films modified with triethoxyoctylsilane. *Thin Solid Films* **531**, 255–260 (2013).
317. Li, Y., Guo, M., Zhang, M. & Wang, X. Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanorod arrays on glass substrates. *Materials Research Bulletin* **44**, 1232–1237 (2009).
318. Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z. & Qi, L. Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles. *Chemistry of Materials* (1995) doi:10.1021/cm00052a010.
319. Hartman, P., Perdok, W. G. & IUCr. On the relations between structure and morphology of crystals. I. *Acta Crystallographica* vol. 8 49–52 <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?s0365110x55000121> (1955).
320. Hartman, P. & Perdok, W. G. On the relations between structure and morphology of crystals. II. *Acta Cryst* **8**, 521–524 (1955).
321. Hartman, P. & Perdok, W. G. On the relations between structure and morphology of crystals. III. *Acta Cryst* **8**, 525–529 (1955).
322. Penn, R. L. & Banfield, J. F. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂. *American Mineralogist* **83**, 1077–1082 (1998).
323. Hamed, N. K. A. *et al.* Influence of hydrochloric acid volume on the growth of titanium dioxide (TiO₂) nanostructures by hydrothermal method. *undefined* (2016).
324. Zhou, J., Zhao, G., Song, B. & Han, G. Solvent-controlled synthesis of three-dimensional TiO₂ nanostructures via a one-step solvothermal route. *CrystEngComm* **13**, 2294–2302 (2011).
325. Shinto, H., Miyahara, M. & Higashitani, K. Interaction Forces between Colloidal Particles in Alcohol–Water Mixtures Evaluated by Simple Model Simulations. *Langmuir* **16**, 3361–3371 (2000).
326. Khushalani, D., Ozin, G. & Kuperman, A. Glycometallate surfactants. Part 1: Non-aqueous synthesis of mesoporous silica. *Journal of Materials Chemistry - J MATER CHEM* **9**, 1483–1489 (1999).
327. Jiang, X., Wang, Y., Herricks, T. & Xia, Y. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires. *J. Mater. Chem.* **14**, 695–703 (2004).
328. Das, K., Panda, S. K. & Chaudhuri, S. Solvent-controlled synthesis of TiO₂ 1D nanostructures: Growth mechanism and characterization. *Journal of Crystal Growth* **310**, 3792–3799 (2008).
329. Hoell, D. *et al.* 2-Butanone. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (American Cancer Society, 2009). doi:10.1002/14356007.a04_475.pub2.
330. Niederberger, M. & Garnweitner, G. Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles. *Chemistry – A European Journal* **12**, 7282–7302 (2006).
331. Wang, G. *et al.* Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. *Nano Lett.* **11**, 3026–3033 (2011).
332. Huang, Q., Zhou, G., Fang, L., Hu, L. & Wang, Z.-S. TiO₂ nanorod arrays grown from a mixed acid medium for efficient dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* **4**, 2145–2151 (2011).
333. Iraj, M., Nayeri, F. D., Asl-Soleimani, E. & Narimani, K. Controlled growth of vertically aligned TiO₂ nanorod arrays using the improved hydrothermal method and their application to dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds* **659**, 44–50 (2016).
334. Liu, B. & Aydil, E. S. Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 3985–3990 (2009).
335. Sun, Z. *et al.* Rational Design of 3D Dendritic TiO₂ Nanostructures with Favorable Architectures. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19314–19317 (2011).
336. Chen, D. & Caruso, R. A. Recent Progress in the Synthesis of Spherical Titania Nanostructures and Their Applications. *Advanced Functional Materials* **23**, 1356–1374 (2013).
337. Liu, Y. *et al.* Substrate-free, large-scale, free-standing and two-side oriented single crystal TiO₂ nanorod array films with photocatalytic properties. *Chem. Commun.* **47**, 3790–3792 (2011).
338. Babelon, P. *et al.* SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD. *Thin Solid Films* **322**, 63–67 (1998).
339. Laidani, N. *et al.* Intrinsic defects and their influence on the chemical and optical properties of TiO₂x films. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 485402 (2010).
340. Jensen, H., Soloviev, A., Li, Z. & Søgaard, E. G. XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. *Applied Surface Science* **246**, 239–249 (2005).
341. Yu, J., Zhao, X. & Zhao, Q. Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films* **379**, 7–14 (2000).
342. Ma, H. L. *et al.* Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Applied Surface Science* **253**, 7497–7500 (2007).

Références bibliographiques

343. Arsov, Lj. D., Kormann, C. & Plieth, W. Electrochemical synthesis and in situ Raman spectroscopy of thin films of titanium dioxide. *Journal of Raman Spectroscopy* **22**, 573–575 (1991).
344. Ohsaka, T., Izumi, F. & Fujiki, Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. *Journal of Raman Spectroscopy* **7**, 321–324 (1978).
345. Yan, J. *et al.* Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10978–10988 (2013).
346. Si raman spectrum | Raman for life. <https://ramanlife.com/library/silicon-raman/>.
347. Ryu, S. G. *et al.* Availability of Zr-Based MOFs for the degradation of nerve agents in all humidity conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* **274**, 9–16 (2019).
348. Momeni, M. R. & Cramer, C. J. Dual Role of Water in Heterogeneous Catalytic Hydrolysis of Sarin by Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks. *ACS Appl Mater Interfaces* **10**, 18435–18439 (2018).
349. Plonka, A. M. *et al.* In Situ Probes of Capture and Decomposition of Chemical Warfare Agent Simulants by Zr-Based Metal Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 599–602 (2017).
350. Troya, D. Reaction Mechanism of Nerve-Agent Decomposition with Zr-Based Metal Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **120**, 29312–29323 (2016).
351. Shearer, G. C. *et al.* Tuned to Perfection: Ironing Out the Defects in Metal–Organic Framework UiO-66. *Chem. Mater.* **26**, 4068–4071 (2014).
352. Shan, B. *et al.* Influences of Deprotonation and Modulation on Nucleation and Growth of UiO-66: Intergrowth and Orientation. *J. Phys. Chem. C* **122**, 2200–2206 (2018).
353. DeStefano, M. R., Islamoglu, T., Garibay, S. J., Hupp, J. T. & Farha, O. K. Room-Temperature Synthesis of UiO-66 and Thermal Modulation of Densities of Defect Sites. *Chem. Mater.* **29**, 1357–1361 (2017).
354. Zhao, J. *et al.* Ultra-Fast Degradation of Chemical Warfare Agents Using MOF–Nanofiber Kebabs. *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 13224–13228 (2016).
355. Lee, D. T., Zhao, J., Oldham, C. J., Peterson, G. W. & Parsons, G. N. UiO-66-NH₂ Metal–Organic Framework (MOF) Nucleation on TiO₂, ZnO, and Al₂O₃ Atomic Layer Deposition-Treated Polymer Fibers: Role of Metal Oxide on MOF Growth and Catalytic Hydrolysis of Chemical Warfare Agent Simulants. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 44847–44855 (2017).
356. Hu, Z. & Zhao, D. De facto methodologies toward the synthesis and scale-up production of UiO-66-type metal–organic frameworks and membrane materials. *Dalton Trans.* **44**, 19018–19040 (2015).
357. Zhao, Y., Zhang, Q., Li, Y., Zhang, R. & Lu, G. Large-Scale Synthesis of Monodisperse UiO-66 Crystals with Tunable Sizes and Missing Linker Defects via Acid/Base Co-Modulation. *ACS Appl Mater Interfaces* **9**, 15079–15085 (2017).
358. Schaate, A. *et al.* Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: from nano to single crystals. *Chemistry* **17**, 6643–6651 (2011).
359. Ren, J., Langmi, H. W., North, B. C., Mathe, M. K. & Bessarabov, D. Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications. (2014) doi:10.1016/j.ijhydene.2013.10.087.
360. Vermoortele, F. *et al.* Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr). *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11465–11468 (2013).
361. Shearer, G. C. *et al.* Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chem. Mater.* **28**, 3749–3761 (2016).
362. Feng, Y., Chen, Q., Jiang, M. & Yao, J. Tailoring the Properties of UiO-66 through Defect Engineering: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 17646–17659 (2019).
363. Valenzano, L. *et al.* Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chem. Mater.* **23**, 1700–1718 (2011).
364. Cliffe, M. J. *et al.* Correlated defect nanoregions in a metal-organic framework. *Nat Commun* **5**, 4176 (2014).
365. Vandichel, M. *et al.* Active site engineering in UiO-66 type metal–organic frameworks by intentional creation of defects: a theoretical rationalization. *CrystEngComm* **17**, 395–406 (2014).
366. Wu, H. *et al.* Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10525–10532 (2013).
367. Liu, Y., Klet, R. C., Hupp, J. T. & Farha, O. Probing the correlations between the defects in metal–organic frameworks and their catalytic activity by an epoxide ring-opening reaction. *Chem. Commun.* **52**, 7806–7809 (2016).
368. Wu, R. *et al.* Highly dispersed Au nanoparticles immobilized on Zr-based metal–organic frameworks as heterostructured catalyst for CO oxidation. *J. Mater. Chem. A* **1**, 14294–14299 (2013).

Références bibliographiques

369. Sadeghi, S., Jafarzadeh, M., Abbasi, A. R. & Daasbjerg, K. Incorporation of CuO NPs into modified UiO-66-NH₂ metal–organic frameworks (MOFs) with melamine for catalytic C–O coupling in the Ullmann condensation. *New J. Chem.* **41**, 12014–12027 (2017).
370. Shangkum, G. Y., Chamminkwan, P., Trinh, D. X. & Taniike, T. Design of a Semi-Continuous Selective Layer Based on Deposition of UiO-66 Nanoparticles for Nanofiltration. *Membranes* **8**, 129 (2018).
371. Shan, B., McIntyre, S. M., Armstrong, M. R., Shen, Y. & Mu, B. Investigation of Missing-Cluster Defects in UiO-66 and Ferrocene Deposition into Defect-Induced Cavities. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 14233–14241 (2018).
372. Kandiah, M. *et al.* Post-synthetic modification of the metal–organic framework compound UiO-66. *J. Mater. Chem.* **20**, 9848–9851 (2010).
373. Wang, Y. *et al.* Missing-node directed synthesis of hierarchical pores on a zirconium metal–organic framework with tunable porosity and enhanced surface acidity via a microdroplet flow reaction. *J. Mater. Chem. A* **5**, 22372–22379 (2017).
374. Schelling, M., Kim, M., Otal, E. & Hinestroza, J. Decoration of Cotton Fibers with a Water-Stable Metal–Organic Framework (UiO-66) for the Decomposition and Enhanced Adsorption of Micropollutants in Water. *Bioengineering* **5**, 14 (2018).
375. XiaoYe, M. *et al.* Ultra-high capacity of lanthanum-doped UiO-66 for phosphate capture: unusual doping of lanthanum by the reduction of coordination number. *Chemical Engineering Journal* **358**, 321–330 (2019).
376. Zhao, J. *et al.* Facile Conversion of Hydroxy Double Salts to Metal–Organic Frameworks Using Metal Oxide Particles and Atomic Layer Deposition Thin-Film Templates. *J Am Chem Soc* **137**, 13756–13759 (2015).
377. Zhao, J. *et al.* Conformal and highly adsorptive metal–organic framework thin films via layer-by-layer growth on ALD-coated fiber mats. *J. Mater. Chem. A* **3**, 1458–1464 (2014).
378. Elton, L. R. B. & Jackson, D. F. X-Ray Diffraction and the Bragg Law. *American Journal of Physics* **34**, 1036 (2005).
379. Liu, L., Zhang, D., Zhu, Y. & Han, Y. Bulk and local structures of metal–organic frameworks unravelled by high-resolution electron microscopy. *Commun Chem* **3**, 99 (2020).
380. Shen, B., Chen, X., Shen, K., Xiong, H. & Wei, F. Imaging the node-linker coordination in the bulk and local structures of metal-organic frameworks. *Nat Commun* **11**, 2692 (2020).
381. Haider, A. J., Jameel, Z. N. & Al-Hussaini, I. H. M. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia* **157**, 17–29 (2019).
382. C. Pérez León, *, L. Kador, †, B. Peng, ‡ and & Thelakkat‡, M. Characterization of the Adsorption of Ru-bpy Dyes on Mesoporous TiO₂ Films with UV–Vis, Raman, and FTIR Spectroscopies. *ACS Publications* <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp0561827> (2006) doi:10.1021/jp0561827.
383. Cheng, C. *et al.* Hierarchical Assembly of ZnO Nanostructures on SnO₂ Backbone Nanowires: Low-Temperature Hydrothermal Preparation and Optical Properties. *ACS nano* **3**, 3069–76 (2009).
384. Kuang, Q. *et al.* Tailoring the Optical Property by a Three-Dimensional Epitaxial Heterostructure: A Case of ZnO/SnO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11777–11784 (2005).
385. Fu, Q.-M. *et al.* Highly sensitive ultraviolet photodetectors based on ZnO/SnO₂ core-shell nanorod arrays. *Applied Surface Science* **527**, 146923 (2020).
386. XPS chemical shift and valence. *EAG Laboratories* <https://www.eag.com/resources/appnotes/xps-chemical-shift-and-valence/>.
387. What does a shift in XPS peaks mean? *ResearchGate* https://www.researchgate.net/post/What_does_a_shift_in_XPS_peaks_mean.
388. Stevie, F. A. & Donley, C. L. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **38**, 063204 (2020).
389. Watanabe, S., Ma, X. & Song, C. Characterization of Structural and Surface Properties of Nanocrystalline TiO₂–CeO₂ Mixed Oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD. *J. Phys. Chem. C* **113**, 14249–14257 (2009).
390. Mayer, J. T., Diebold, U., Madey, T. E. & Garfunkel, E. Titanium and reduced titania overlayers on titanium dioxide(110). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **73**, 1–11 (1995).
391. Carley, A. F., Chalker, P. R., Riviere, J. C. & Roberts, M. W. The identification and characterisation of mixed oxidation states at oxidised titanium surfaces by analysis of X-ray photoelectron spectra. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **83**, 351–370 (1987).
392. Dupin, J.-C., Gonbeau, D., Vinatier, P. & Levasseur, A. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1319–1324 (2000).

Références bibliographiques

393. Shankwitz, J., Speed, D., Sinanan, D. & Szulczewski, G. The Effects of Functional Groups and Missing Linkers on the Adsorption Capacity of Aromatic Hydrocarbons in UiO-66 Thin Films. *Inorganics* **9**, 1 (2020).
394. Cebeci-Maltaş, D., Alam, M. A., Wang, P. & Ben-Amotz, D. Photobleaching profile of Raman peaks and fluorescence background. *European Pharmaceutical Review* **22**, 18–21 (2017).
395. Li, H., Yang, W. & Pan, Q. Integration of fluorescent probes into metal–organic frameworks for improved performances. *RSC Advances* **10**, 33879–33893 (2020).
396. Lama, S. *et al.* Highly Sensitive Hybrid Nanostructures for Dimethyl Methyl Phosphonate Detection. *Micromachines (Basel)* **12**, 648 (2021).
397. Hersee, S. D. & Ballingall, J. M. The operation of metalorganic bubblers at reduced pressure. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **8**, 800–804 (1990).
398. Chen, W., Haslam, A. J., Macey, A., Shah, U. V. & Brechtelsbauer, C. Measuring Vapor Pressure with an Isotenoscope: A Hands-On Introduction to Thermodynamic Concepts. *J. Chem. Educ.* **93**, 920–926 (2016).
399. Butrow, A. B., Buchanan, J. H. & Tevault, D. E. Vapor Pressure of Organophosphorus Nerve Agent Simulant Compounds. *J. Chem. Eng. Data* **54**, 1876–1883 (2009).
400. Kim, Y. S., Ha, S.-C., Yang, H. & Kim, Y. T. Gas sensor measurement system capable of sampling volatile organic compounds (VOCs) in wide concentration range. *Sensors & Actuators: B. Chemical* **1**, 211–218 (2007).
401. Feng, F. & Qian, L. The flame retardant behaviors and synergistic effect of expandable graphite and dimethyl methylphosphonate in rigid polyurethane foams. *Polymer Composites* **35**, 301–309 (2014).
402. Sarma, B. K., Pal, A. R., Bailung, H. & Chutia, J. Growth of nanocrystalline TiO₂ thin films and crystal anisotropy of anatase phase deposited by direct current reactive magnetron sputtering. *Materials Chemistry and Physics* **139**, 979–987 (2013).
403. Niinomi, M. & Nakai, M. Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone. *International Journal of Biomaterials* **2011**, e836587 (2011).
404. Chiron, N., Guilet, R. & Deydier, E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. *Water Res* **37**, 3079–3086 (2003).
405. Tosun, İ. Ammonium Removal from Aqueous Solutions by Clinoptilolite: Determination of Isotherm and Thermodynamic Parameters and Comparison of Kinetics by the Double Exponential Model and Conventional Kinetic Models. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **9**, 970–984 (2012).
406. *Nonlinear Fitting Function: Curve Fitting Function in Origin Software, Nanoencryption* (<https://www.youtube.com/watch?v=zpu-yXkbMGM&t=336s>). (2020).
407. *How to fit the Non-linear Curve in the Langmuir Isotherm Model on experimental data via Origin Soft, Nanoencryption* (<https://www.youtube.com/watch?v=AzyicsN-xek&list=LL&index=2>). (2021).
408. Kumar, K. V., Porkodi, K. & Rocha, F. Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon. *J Hazard Mater* **150**, 158–165 (2008).
409. Li, X. Cantilever sensors equipped with nano sensing effects for ultra-sensitive detection of bio/chemical molecules. in 1620–1625 (2009). doi:10.1109/SENSOR.2009.5285770.
410. Yang, Y. *et al.* Cantilever-resonators integrated with a dual-functional heater for ultra-sensitive and rapid bio/chemical detection. *2010 IEEE 5th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, NEMS 2010* (2010) doi:10.1109/NEMS.2010.5592413.
411. Yu, H. *et al.* Resonant-cantilever bio/chemical sensors with an integrated heater for both resonance exciting optimization and sensing repeatability enhancement. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **19**, 045023 (2009).
412. Chen, G. Y., Thundat, T., Wachter, E. A. & Warmack, R. J. Adsorption-induced surface stress and its effects on resonance frequency of microcantilevers. *Journal of Applied Physics* **77**, 3618–3622 (1995).
413. Jung, M.-Y., Choi, S. S., Kang, C. J. & Kuk, Y. Fabrication of bimetallic cantilevers and its characterization. *Surf. Rev. Lett.* **06**, 1195–1199 (1999).
414. Biapo, U., Keller, V., Bazin, P. & Cottineau, T. Investigation of interactions between organophosphorus compounds and TiO₂ modified microcantilevers for molecule detection in air. *Materials Advances* **3**, 3609–3609 (2022).
415. Budiarti, H. A., Puspitasari, R. N., Hatta, A. M., Sekartedjo & Risanti, D. D. Synthesis and Characterization of TiO₂@SiO₂ and SiO₂@TiO₂ Core-Shell Structure Using Lapindo Mud Extract via Sol-Gel Method. *Procedia Engineering* **170**, 65–71 (2017).

Références bibliographiques

416. Salgado, B. C. B. & Valentini, A. EVALUATION OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF SiO₂@TiO₂ HYBRID SPHERES IN THE DEGRADATION OF METHYLENE BLUE AND HYDROXYLATION OF BENZENE: KINETIC AND MECHANISTIC STUDY. *Braz. J. Chem. Eng.* **36**, 1501–1518 (2020).
417. Asha, P., Sinha, M. & Mandal, S. Effective removal of chemical warfare agent simulants using water stable metal–organic frameworks: mechanistic study and structure–property correlation. *RSC Adv.* **7**, 6691–6696 (2017).
418. Mitchell, M. B., Sheinker, V. N. & Mintz, E. A. Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on Metal Oxides. *J. Phys. Chem. B* **101**, 11192–11203 (1997).
419. Mechanism and Kinetics for Reaction of the Chemical Warfare Agent Simulant, DMMP(g), with Zirconium(IV) MOFs: An Ultrahigh-Vacuum and DFT Study | The Journal of Physical Chemistry C. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b00070>.
420. Lee, M. W., Kim, M. S. & Kim, K. Infrared and Raman spectroscopic study of terephthalic acid adsorbed on silver surfaces. *Journal of Molecular Structure* **415**, 93–100 (1997).
421. Reva, I. D., Plokhhotnichenko, A. M., Radchenko, E. D., Sheina, G. G. & Blagoi, Yu. P. The IR spectrum of formic acid in an argon matrix. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **50**, 1107–1111 (1994).
422. Stepanian, S. G., Reva, I. D., Radchenko, E. D. & Sheina, G. G. VIBRATIONAL SPECTROSCOPY Infrared spectra of benzoic acid monomers and dimers in argon matrix. (1996).
423. Payam, A. F., Trewby, W. & Voitchovsky, K. Determining the spring constant of arbitrarily shaped cantilevers in viscous environments. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 083101 (2018).
424. Guide for the Selection of Chemical Detection Equipment for Emergency First Responders, 3rd Edition.
425. CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Blister Agent: SULFUR MUSTARD - NIOSH. https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750008.html (2018).
426. CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Blister Agent: NITROGEN MUSTARD HN-3 - NIOSH. https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750012.html (2018).
427. CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Blister Agent: LEWISITE (L) - NIOSH. https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750006.html (2018).
428. CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Blister Agent: PHOSGENE OXIME (CX) - NIOSH. https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750009.html (2018).
429. Charvolin, F. Mesurer l'air. Une fuite de phosgène à l'usine toulousaine Tolochimie en 1973. *Ethnologie française* Vol. **45**, 77–85 (2015).
430. CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Lung Damaging Agent: CHLORINE - NIOSH. https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750024.html (2018).
431. ICSC 1630 - DIPHOSGENE. https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fr&p_card_id=1630&p_version=2.
432. CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Systemic Agent: HYDROGEN CYANIDE (AC) - NIOSH. https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750038.html (2018).
433. CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Systemic Agent: CYANOGEN CHLORIDE (CK) - NIOSH. https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750039.html (2018).
434. CDC - The Emergency Response Safety and Health Database: Systemic Agent: ARSINE (SA) - NIOSH. https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/emergencyresponsecard_29750014.html (2018).
435. Gohlke, R. S. & McLafferty, F. W. Early gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **4**, 367–371 (1993).
436. History of the combination of gas chromatography and mass spectrometry. *American Chemical Society* <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/gas-chromatography-mass-spectrometry.html>.
437. Creasy, W. R. *et al.* Analysis of Chemical Weapons Decontamination Waste from Old Ton Containers from Johnston Atoll Using Multiple Analytical Methods. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2157–2162 (1999).
438. Witkiewicz, Z., Mazurek, M. & Szulc, J. Chromatographic analysis of chemical warfare agents. *J Chromatogr* **503**, 293–357 (1990).
439. Witkiewicz, Z. & Neffe, S. Chromatographic analysis of chemical warfare agents and their metabolites in biological samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **130**, 115960 (2020).
440. Borrett, V. T., Mathews, R. J. & Mattsson, E. R. Verification of the Chemical Weapons Convention: Mass Spectrometry of Alkyl Methylphosphonofluoridates. *Aust. J. Chem.* **47**, 2065–2074 (1994).
441. D'Agostino, P. A., Provost, L. R., Anacleto, J. F. & Brooks, P. W. Capillary column gas chromatography—mass spectrometry and gas chromatography—tandem mass spectrometry detection of chemical warfare agents in a complex airborne matrix. *Journal of Chromatography A* **504**, 259–268 (1990).

Références bibliographiques

442. Field Portable Gas Chromatograph Mass Spectrometers Assessment Report February 2020. 35.
443. Sekiguchi, H. *et al.* On-site determination of nerve and mustard gases using a field-portable gas chromatograph-mass spectrometer. *Forensic Toxicol* **24**, 17–22 (2006).
444. Stetter, J. R. & Li, J. Amperometric Gas Sensors - A Review. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr0681039> (2008) doi:10.1021/cr0681039.
445. Fan, S. *et al.* Challenges in Fluorescence Detection of Chemical Warfare Agent Vapors Using Solid-State Films. *Advanced Materials* **32**, 1905785 (2020).
446. Manai, R. Réseaux de biocapteurs de type MEMS en diamant pour la reconnaissance d'odeurs. (Paris 6, 2014).
447. Bielecki, M., Witkiewicz, Z. & Rogala, P. Sensors to Detect Sarin Simulant. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **0**, 1–13 (2020).
448. Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949–983 (2003).
449. BLANCHARD, C. R. Atomic Force Microscopy. *Chem. Educator* **1**, 1–8 (1996).
450. Zhou, W., Apkarian, R. P., Wang, Z. L. & Joy, D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy. 40.
451. Mohammed, A. & Abdullah, A. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW. 9.
452. Pope, C. G. X-Ray Diffraction and the Bragg Equation. *J. Chem. Educ.* **74**, 129 (1997).
453. Burghardt, R. C. & Droleskey, R. Transmission Electron Microscopy. *Current Protocols in Microbiology* **3**, 2B.1.1-2B.1.39 (2006).
454. Kohl, H. & Reimer, L. *Transmission Electron Microscopy*. doi:10.1007/978-0-387-40093-8.
455. Introduction, Basic Theory and Principles. in *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach* 1–21 (John Wiley & Sons, Ltd, 2004). doi:10.1002/0470011831.ch1.
456. Guide de la spectroscopie IRTF. <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>.
457. Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D. & Rahman, M. A. Chapter 1 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. in *Membrane Characterization* (eds. Hilal, N., Ismail, A. F., Matsuura, T. & Oatley-Radcliffe, D.) 3–29 (Elsevier, 2017). doi:10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2.
458. Mettler-Toledo International Inc all rights. Réflectance totale atténuée (ATR). https://www.mt.com/fr/fr/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/attenuated-total-reflectance-atr.html.
459. Coats, A. W. & Redfern, J. P. Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst* **88**, 906–924 (1963).
460. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
461. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051–1069 (2015).
462. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. & Thommes, M. Introduction. in *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density* (eds. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. & Thommes, M.) 1–4 (Springer Netherlands, 2004). doi:10.1007/978-1-4020-2303-3_1.
463. Naderi, M. Chapter Fourteen - Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). in *Progress in Filtration and Separation* (ed. Tarleton, S.) 585–608 (Academic Press, 2015). doi:10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8.
464. Hwang, N. & Barron, A. R. BET Surface Area Analysis of Nanoparticles. *Chemistry LibreTexts* [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles) (2011).
465. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. & Thommes, M. Mesopore Analysis. in *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density* (eds. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. & Thommes, M.) 101–128 (Springer Netherlands, 2004). doi:10.1007/978-1-4020-2303-3_8.
466. Kowalczyk, S. P., Ley, L., McFeely, F. R., Pollak, R. A. & Shirley, D. A. Relative effect of extra-atomic relaxation on Auger and binding-energy shifts in transition metals and salts. *Phys. Rev. B* **9**, 381–391 (1974).
467. Spectre IR H₂O — Site des ressources d'ACCES pour enseigner les Sciences de la Vie et de la Terre. <http://acces.ens-lyon.fr/acces/thematiques/CCCIC/ressources/irsph2o>.
468. Spectre IR CO₂ — Site des ressources d'ACCES pour enseigner les Sciences de la Vie et de la Terre. <http://acces.ens-lyon.fr/acces/thematiques/CCCIC/ressources/irspco2>.
469. Hung, W.-C., Wang, J.-C. & Wu, K.-H. Adsorption and decomposition of dimethyl methylphosphonate (DMMP) on expanded graphite/metal oxides. *Applied Surface Science* **444**, 330–335 (2018).

Références bibliographiques

470. Bowen, J. M., Powers, C. R., Ratcliffe, A. E., Rockley, M. G. & Hounslow, A. W. Fourier transform infrared and Raman spectra of dimethyl methylphosphonate adsorbed on montmorillonite. *ACS Publications* <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00175a008> (2002) doi:10.1021/es00175a008.

Élaboration de capteurs de type microleviers optiques avec des nanostructures multi-échelles pour la détection de composés organophosphorés

Résumé

La conception de systèmes de détection sensibles, sélectifs et fiables reste un défi majeur pour défendre les civils et militaires de menaces chimiques. Ce projet s'est porté sur l'usage de capteur de type microlevier pour répondre à la menace d'attaques aux agents neurotoxiques. Le principe de ces capteurs repose sur le changement de leur fréquence de résonance suite à l'adsorption d'analytes à leur surface. Cependant, l'élaboration de nanostructures à la surface du capteur présentant des interactions favorables avec les agents neurotoxiques est nécessaire pour améliorer leur sensibilité.

Ainsi, cette thèse rapporte l'élaboration de nanostructures multi-échelles à la surface des microleviers, afin d'améliorer leur surface de capture. Ces nanostructures ont été élaborées en deux étapes : (1) avec la croissance de nanofils de TiO_2 à la surface des microleviers, puis, (2) avec le greffage de nanoparticules de MOF UiO-66 à la surface des nanofils de TiO_2 . Les performances en détection des capteurs de type microlevier nanostructurés ont été évaluées avec un simulant du gaz Sarin, le Diméthylméthylphosphonate (DMMP).

Mots clés : Nanostructuration, TiO_2 , MOF UiO-66, microlevier, détection, composés organophosphorés, agents de guerre chimiques

Abstract

The design of detection systems which are sensitive, selective and reliable remains a major challenge to defend civilians and military from chemical threats. This project is focused on microcantilever-based sensors to answer the threat of attack with nerve agents. The principle of these sensors is based on the shift of their resonance frequency after the adsorption of analytes on their surface. However, the elaboration of nanostructures on the sensor's surface which has favorable interactions with the neurotoxic agents is necessary to improve their sensitivity.

Thus, this thesis reports on the elaboration of multi-scale nanostructures to the surface of the microcantilevers, in order to improve the surface capture of the microcantilevers. These nanostructures were developed in two steps: (1) with the growth of TiO_2 nanowires on the surface of the microcantilevers, then, (2) with the grafting of MOF UiO-66 nanoparticles on the surface of the TiO_2 nanowires. The detection performances of the resulting microcantilever-based sensors were evaluated with an analog of Sarin gas, dimethyl methylphosphonate (DMMP).

Keywords : Nanostructuring, TiO_2 , MOF UiO-66, microcantilever, detection, organophosphorus compounds, chemical warfare agents