



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



**Faculté des Sciences et Techniques**

UFR Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés (STMP)

Ecole Doctorale : SESAMES

Département de Formation Doctorale : Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I  
spécialité : Chimie et Electrochimie Analytiques

par

**Cyril DELACÔTE**

---

**Etudes électroanalytiques de processus de transfert de  
matière et de charge au sein de silices mésoporeuses  
organiquement modifiées**

---

Soutenue publiquement le 10 novembre 2005 devant le jury composé de :

Président :	Pr. Patrice Rubini	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
Rapporteurs :	Dr. Nabil El Murr	Directeur de Recherche, CNRS, Nantes
	Dr. Bénédicte Lebeau	Chargée de Recherche (HDR), CNRS, Mulhouse
Examineurs :	Pr. Marie-Joëlle Menu	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse
	Dr. Alain Walcarius	Directeur de Recherche, CNRS, Nancy



**Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME)**

Unité mixte de recherche – UMR 7564

405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy (France)

## Remerciements.

*Ce mémoire constitue la synthèse de trois années de recherches menées au sein de l'équipe de Chimie et Electrochimie Analytiques du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement. Mais c'est aussi le résultat des cinq années que j'ai passées au laboratoire (un stage de maîtrise et un stage de DEA). Cette longue histoire n'aurait pas pu se faire sans le soutien et toute la confiance que m'a accordés Alain Walcarius. Je n'ai pas de mots pouvant exprimer toute ma gratitude envers une personne qui malgré les responsabilités sait rester humaine.*

*- Ces qualités les plus remarquables sont sa rigueur scientifique et sa grande réactivité. Ceci nous a permis d'avoir des discussions toujours fructueuses. Je pense que je ne pouvais pas trouver meilleur guide pour me faire découvrir le milieu de la recherche.*

*- Outre un encadrant remarquable, j'ai fait la connaissance d'un homme toujours accessible, qui, à mon sens, connaît les valeurs de la vie. Je n'oublierai jamais la soirée passée en République Tchèque qui m'a permis de comprendre enfin l'homme que je côtoyais tous les jours.*

*La valeur d'un travail ne se juge pas à sa taille mais aux différentes discussions qu'il peut générer. Je tiens à remercier les deux rapporteurs de ce mémoire : Bénédicte Lebeau et Nabil El Murr mais aussi les Professeurs Marie-Joëlle Menu et Patrice Rubini pour avoir accepté de juger mon travail de thèse. Tous, par leurs critiques constructives, ont participé à l'élaboration de ce manuscrit.*

*Mes remerciements vont aussi vers une personne sans qui je n'aurai jamais fait de recherche : Monsieur le Professeur Jacques Bessière, qui m'a accueilli pour un stage de maîtrise. Qu'il soit remercié de la confiance et du soutien qu'il m'a accordé alors mais aussi pour avoir continué de suivre mes travaux et pour toutes les discussions que nous avons pu avoir.*

*Ce travail fait suite à deux autres thèses qui ont eu lieu au laboratoire. Je tiens à remercier Mathieu Etienne qui a gentiment accepté de m'encadrer pendant mon stage de maîtrise et Stéphanie Sayen pour les expériences que nous avons réalisées en commun. Leurs travaux constituent la base des miens, mais tous deux m'ont aussi accompagné dans mes premiers pas au laboratoire.*

*Mes pensées vont aussi vers mes deux compagnons Hugues et Fred. Plus que des collègues de travail, j'ai trouvé là deux véritables amis avec qui j'ai partagé de nombreux moments. Je crois que les trois années de thèse sont les plus fortes du point de vue émotionnel de toutes les années d'études. Il est important de pouvoir compter sur des gens sincères, qu'ils reçoivent toute ma reconnaissance.*

*Par ces quelques mots, je voudrais aussi remercier Cédric Lesaint (mon homologue thésard au LMPG de Mulhouse) pour la synthèse de matériaux qui ont servi à mes travaux, mais aussi pour les discussions que nous avons eues. Je regrette juste que nous n'ayons pas eu plus d'occasions pour nous rencontrer.*

*Par l'intermédiaire de J.J. Ehrhardt et J.C. Block (les deux directeurs successifs du laboratoire), je tiens à remercier toutes les personnes du laboratoire qui contribuent à la bonne ambiance qui règne au LCPME. J'y ai trouvé un lieu propice au travail, mais aussi et surtout un lieu à vivre.*

*Je pense en particulier à tous les thésards passés (Antoine, George, Manu, Marie-Camille et Rabba), mais aussi à tous ceux qui vont dans un avenir plus au moins proche présenter leurs travaux de recherche (Asfaw, Anne, Etienne, Emilie, Lucie, Lydie, Sébastien, et Stéphanie). Courage, vous aussi vous deviendrez des docteurs ...*

*Que C. Louis et C. Despas trouvent ici l'expression particulière de mon amitié. Je n'oublierai jamais les 'grandes' discussions que nous avons partagées. Je n'oublie pas M. Perdicakis et M. Hébrant dont les connaissances m'ont apporté des éclairages nouveaux sur mes résultats. Je garderai aussi toujours à l'esprit la gentillesse et la très grande disponibilité de J. Cortot qui a toujours répondu avec sérieux et célérité à mes innombrables demandes.*

*Ce travail n'aurait pas pu voir le jour grâce au concours technique de nombreuses personnes soit au sein du LCPME, soit au sein de l'UHP. Je citerai entre autres J. Lambert (XPS), J.P. Moulin et G. Paquot (atelier), D. Louber (électronique), P. Kissienne (informatique), C. Charbaut, M.R. Tempère et M. Tercier (secrétariat), J.P. Emeraux (DRX), J. Ghanbaja (MET), A. Kohler (MEB), Delphine et Marie-Pierre (les stagiaires que j'ai encadrées) mais aussi tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont permis de caractériser mes matériaux.*

*Pour finir, je tiens à tirer mon chapeau à tous : membres du laboratoire, collègues de l'université, membres de ma famille, amis, ..., pour m'avoir soutenu et supporté durant tout ce travail.*

*A*  
*Lucie et Emilien,*  
*mes parents et grand-parents,*  
*toi qui partage mon cœur.*

## Sommaire :

<b>Introduction générale.</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I : Données bibliographiques.</b>	<b>7</b>
I.1 Les silices pures : naturelles et de synthèse.	8
I.2 Fonctionnalisation des silices.	18
I.3 Fixation de mercure et transferts de matière dans les silices mésoporeuses organiquement modifiées par des fonctions thiols.	27
I.4 Implication des silices fonctionnalisées en électrochimie.	33
<b>Chapitre II : Méthodes analytiques et électroanalytiques pour la caractérisation des hybrides organo-minéraux.</b>	<b>39</b>
II.1 Analyse du solide et des solutions.	40
II.2 Méthodes électrochimiques.	49
II.3 Applications des méthodes électrochimiques.	56
<b>Chapitre III : Synthèse et caractérisation de silices fonctionnalisées par des groupements thiol.</b>	<b>69</b>
III.1 Introduction.	70
III.2 Matériaux obtenus en une étape par cocondensation.	72
III.3 Matériaux obtenus par greffage.	83
<b>Chapitre IV : Facteurs influençant la capacité de fixation des silices fonctionnalisées par des groupements thiol vis-à-vis de Hg<sup>(II)</sup>.</b>	<b>87</b>
IV.1 Introduction.	88
IV.2 Influence des propriétés des matériaux sur les processus de fixation.	90
IV.3 Influence du milieu d'accumulation sur l'accessibilité aux sites de fixation.	98

<b>IV.4 Désorption de Hg<sup>(II)</sup> et réutilisation des matériaux.</b>	<b>112</b>
<b>IV.5 Conclusion.</b>	<b>116</b>

**Chapitre V : Cinétique de fixation de Hg<sup>(II)</sup> et des processus de transfert de matière associés, au sein de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol : vers de nouveaux capteurs de Hg<sup>(II)</sup>.** \_\_\_\_\_ **119**

<b>V.1 Introduction.</b>	<b>120</b>
<b>V.2 Influence de la structure et du taux de fonctionnalisation sur les vitesses de fixation.</b>	<b>122</b>
<b>V.3 Capteur de Hg<sup>(II)</sup> à base de pâte de carbone modifiée par les silices fonctionnalisées.</b>	<b>135</b>
<b>V.4 Conclusion.</b>	<b>144</b>

**Chapitre VI : Réponse électrochimique de matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des groupements ferrocène.** \_\_\_\_\_ **147**

<b>VI.1 Introduction.</b>	<b>148</b>
<b>VI.2 Synthèses et caractérisation de matériaux fonctionnalisés par des groupements ferrocène.</b>	<b>150</b>
<b>VI.3 Etudes préliminaires.</b>	<b>155</b>
<b>VI.4 Etude du système électrochimique greffé sur silice.</b>	<b>166</b>
<b>VI.5 Conclusion.</b>	<b>184</b>

**Conclusion générale et perspectives.** \_\_\_\_\_ **187**

**Références bibliographiques.** \_\_\_\_\_ **193**

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique - BP 11  
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

Introduction générale.



## **Introduction générale.**

La pollution par les métaux lourds est une préoccupation de premier ordre de notre société moderne industrielle. La toxicité de ceux-ci, même à l'état de traces, est bien connue. Par exemple dans le cas du mercure, un des éléments les plus dangereux car il s'accumule dans la chaîne alimentaire, la concentration maximale admise dans une eau potable est de  $1\mu\text{g.L}^{-1}$ . La détection et la récupération de ces polluants requièrent l'utilisation de matériaux (résine, oxyde métallique, charbon actif, ...) capables de les concentrer et de les immobiliser. Des études précédemment menées au LCPME et par ailleurs ont montré que les matériaux hybrides organo-minéraux sont prometteurs, à la fois pour l'immobilisation durable des métaux lourds et pour leur détection au moyen d'électrodes modifiées par ces solides.

Une classe particulière d'hybrides organo-minéraux a retenu notre attention : les silices mésoporeuses à structure régulière et fonctionnalisées par des groupements organiques. Ces matériaux permettent de combiner en un seul solide les propriétés d'une charpente inorganique à base de silice dont la porosité est régulière, à la réactivité particulière de fonctions organiques. La synthèse d'édifices tridimensionnels à base de silice par le procédé sol-gel est connue depuis 1992, lors de leur découverte par Kresge *et col.* [1,2]. Elle se fait par hydrolyse puis condensation d'un alcoxysilane, en présence d'un tensioactif agissant comme agent directeur de structure. La fonctionnalisation de ces matériaux aux propriétés prometteuses et leur comportement en solution aqueuse ont été étudiés lors des thèses de M. Etienne [3] et S. Sayen [4]. Leurs propriétés de complexation et leurs potentialités en tant que matériaux d'électrodes ont également été considérées de manière préliminaire dans ces travaux de thèse. On sait notamment que ces matériaux hybrides présentent de grandes surfaces spécifiques, ce qui permet une fonctionnalisation plus importante, et donc une réactivité supérieure. Les capacités de fixations de ces matériaux sont largement plus élevées que celles observées avec la silice pure, ce qui permet de limiter le volume des résidus solides. D'autre part, du fait de leur porosité, ils présentent des vitesses d'accès aux sites réactionnels plus importantes que leurs homologues amorphes.

Le développement de ces matériaux en tant qu'agent de récupération des métaux lourds, ou en tant que capteur sélectif de ceux-ci nécessite de connaître et maîtriser davantage les processus de transfert de matière et la réactivité au sein de structures mésoporeuses fonctionnalisées. Le but de cette thèse est de comprendre et maîtriser l'influence de la

structure des matériaux ainsi que du nombre de fonctions organiques et de leur répartition sur leur réactivité. Les travaux ont été principalement menés sur la complexation des espèces du mercure(II) au sein de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol. D'un point de vue fondamental, nous avons visé la modélisation *in situ* des différents phénomènes pour pouvoir ensuite envisager des applications dans le domaine des capteurs et des procédés de dépollution. Deux facteurs principaux ont été considérés : la capacité de fixation et la vitesse de transfert au sein de ces matériaux. Enfin, compte tenu de la difficulté intrinsèque d'effectuer des réactions de transfert de charge au sein de solides poreux non conducteurs, nous avons initié une étude préliminaire de la réponse électrochimique de groupements ferrocène greffés dans des silices mésoporeuses organisées.

Le premier chapitre est une étude bibliographique dans laquelle nous avons décrit les différents types de matériaux à base de silice, notamment en ce qui concerne leur mode de synthèse par le procédé sol-gel. Leurs modes de fonctionnalisation ont ensuite été décrits, impliquant principalement deux voies différentes : le greffage post-synthèse par réaction de silylation, ou la formation d'hybrides en une étape, par réaction de cocondensation entre un alcoxysilane et un organoalcoxysilane. Plusieurs types de matériaux ont été décrits et leurs applications ont été présentées, notamment en ce qui concerne leur exploitation en extraction solide-liquide (complexation avec les métaux lourds) et en électrochimie analytique.

Les différentes techniques utilisées dans ce travail sont décrites dans le chapitre deux. Elles concernent à la fois des méthodes physico-chimiques de caractérisation du solide et des techniques d'analyse chimique en solution. Une attention particulière a été portée aux méthodes électrochimiques. Celles-ci ont notamment été appliquées à l'étude cinétique des réactions de transfert de matière dans les systèmes mésoporeux organisés et pour le dosage en routine des ions métalliques en solution.

Dans un troisième chapitre, nous avons présenté les différents matériaux utilisés lors de cette thèse ainsi que leur caractérisation physico-chimique.

Dans un premier temps, nous avons étendu un mode de synthèse mis au point au laboratoire lors de la thèse de M. Etienne [3], à la préparation de billes de silice monodisperses, mésoporeuses, à porosité régulière et fonctionnalisées par des quantités variables de groupements mercaptopropyle. Celle-ci s'effectue en une seule étape suivant une réaction de cocondensation entre le mercaptopropyl-triméthoxysilane (MPTMS) et le

tétraéthoxysilane (TEOS) en milieu hydroalcoolique et ammoniacal, en présence de bromure de cétyltriméthylammonium utilisé comme agent directeur de structure. L'utilisation de teneurs variables de MPTMS dans le sol de synthèse (de 0 à 100%) permet d'introduire des quantités variables de fonctions organiques dans les matériaux mais, en contrepartie, les matériaux perdent en organisation [5]. Ces solides ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques (DRX, analyse BET des isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub>, granulométrie laser, analyse élémentaire, microscopies électroniques à transmission et à balayage, ...).

Dans cette partie, sont également décrits d'autres matériaux apparentés, présentant des structures et porosités différentes, synthétisés au Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (de Mulhouse).

Le quatrième chapitre concerne les études de fixation de Hg<sup>(II)</sup> sur les matériaux fonctionnalisés par des groupements thiol en réacteur fermé. En effet, si l'on connaît les avantages apportés par l'organisation des matériaux notamment en termes d'accessibilité aux sites de complexation, l'influence du type d'organisation, du mode de fonctionnalisation (greffage post-synthèse ou cocondensation *in situ*) ou de la densité de groupements fonctionnels méritent d'être étudiés. Ceci a été réalisé en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux et en prenant en compte les différentes formes que peut prendre Hg<sup>(II)</sup> en fonction du pH (Hg<sup>2+</sup>, HgOH<sup>+</sup>, Hg(OH)<sub>2</sub>). L'influence de cette spéciation sur les processus de fixation sera discutée en fonction de la structure et de la composition de l'adsorbant. La présence de métaux potentiellement interférents sera également considérée.

Parallèlement nous avons considéré l'application potentielle de ces matériaux en tant qu'adsorbant de Hg<sup>(II)</sup> à grande capacité. La question de la régénération de ces matériaux a finalement été examinée en considérant deux paramètres majeurs : le caractère total de la désorption de Hg<sup>(II)</sup> (préalablement adsorbé) et la conservation des capacités de fixation lors de fixations ultérieures.

Dans le cinquième chapitre, nous avons présenté une approche originale pour l'étude des cinétiques de diffusion de Hg<sup>(II)</sup> dans les matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des groupements thiol. Cette étude n'étant pas possible par les méthodes classiques de mise en suspension puis prélèvement et dosage, l'électrochimie constitue une bonne alternative. Deux techniques complémentaires ont été développées et/ou adaptées à partir de procédures précédemment décrites [3] :

➤ La première consiste en un suivi *in situ* sur électrode tournante de carbone vitreux de la consommation de  $\text{Hg}^{(II)}$  par une suspension de matériaux fonctionnalisés par des groupements thiol. L'ajustement d'un modèle théorique de diffusion sphérique permet d'avoir accès au coefficient de diffusion apparent du mercure au sein des matériaux.

➤ Dans la seconde méthode, ces matériaux ont été dispersés dans une matrice conductrice afin de constituer une électrode à pâte de carbone modifiée. La réponse de cette électrode est dépendante de la cinétique de diffusion de  $\text{Hg}^{(II)}$  dans ces matériaux. Les deux approches seront comparées entre elles.

Parallèlement à cette étude cinétique, le fait de disposer de matériaux présentant des vitesses d'accès aux sites réactionnels rapides nous a permis de développer un nouveau capteur de  $\text{Hg}^{(II)}$ . Nous présentons ici les différentes étapes de son optimisation ainsi que l'évaluation de ses potentialités et notamment l'influence de la composition du milieu sur sa réponse (interférences).

Le chapitre six se distingue nettement des précédents. En effet, les réponses électrochimiques de  $\text{Hg}^{(II)}$  au sein des solides mésoporeux impliquaient toujours une désorption de l'analyte avant sa détection voltampérométrique (étant donné le caractère isolant du solide). Une question importante est de savoir si des réactions de transfert d'électrons dans un tel milieu confiné sont possibles, par exemple par saut d'électrons de sites redox en sites redox.

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons fonctionnalisé et caractérisé des silices mésoporeuses par des groupements ferrocène. Nous avons examiné la possibilité de fonctionnalisation par greffage post-synthèse ou *in situ* par le biais d'une réaction de cocondensation entre le TEOS et un précurseur portant la fonction ferrocène. Dans un second temps, la dispersion de ces matériaux dans des pâtes de carbone nous a permis de réaliser une première caractérisation électrochimique de ces systèmes en milieu aqueux. Un effort particulier a été apporté à la comparaison des matériaux à porosité régulière avec leurs homologues amorphes non organisés.

## Chapitre I :

Données bibliographiques.

---

---

# Chapitre I : Données bibliographiques.

<b>I.1 Les silices pures : naturelles et de synthèse.</b>	<b>8</b>
I.1.1 Silices naturelles.	8
I.1.2 Silices amorphes de synthèse.	9
I.1.3 Silices mésoporeuses à structure organisée (MCM).	11
I.1.4 Propriétés de surface des silices.	14
I.1.4.1 Groupements siloxane.	14
I.1.4.2 Groupements silanol.	14
I.1.4.3 Caractère acido-basique.	15
I.1.4.4 Stabilité en solution aqueuse.	16
<b>I.2 Fonctionnalisation des silices.</b>	<b>18</b>
I.2.1 Modes de fonctionnalisation.	18
I.2.1.1 Fonctionnalisation par greffage post-synthèse.	18
I.2.1.2 Fonctionnalisation <i>in situ</i> par cocondensation.	20
I.2.1.3 Contrôle de la morphologie des matériaux obtenus.	22
I.2.2 Types de groupements fonctionnels : applications des hybrides organique-inorganique à base de silice.	22
I.2.2.1 Fonctionnalisation par le groupement aminopropyle.	23
I.2.2.2 Fonctionnalisation par le groupement mercaptopropyle.	24
I.2.2.3 Fonctionnalisation par d'autres groupements complexants et par des chaînes carbonées.	24
I.2.2.4 Fonctionnalisation par des groupements électroactifs : exemple du ferrocène.	25
<b>I.3 Fixation de mercure et transferts de matière dans les silices mésoporeuses organiquement modifiées par des fonctions thiols.</b>	<b>27</b>
I.3.1 Le mercure.	27
I.3.2 Complexation de Hg <sup>(II)</sup> par des groupements thiols.	28
I.3.3 Accessibilité aux sites de fixation et diffusion de Hg <sup>(II)</sup> dans les matériaux mésoporeux.	30
<b>I.4 Implication des silices fonctionnalisées en électrochimie.</b>	<b>33</b>
I.4.1 Préparation d'électrodes modifiées par les silices.	33
I.4.1.1 Dispersion dans une pâte de carbone.	33
I.4.1.2 Dispersion de particules conductrices dans le sol de synthèse : électrodes composites céramique-carbone et électrodes imprimées.	34
I.4.1.3 Modification de la surface des électrodes par un film fin de silice.	35
I.4.2 Electrochimie et phénomènes de transport de matière et de transfert de charge dans les matériaux mésoporeux.	35
I.4.2.1 Transport de matière dans les matériaux mésoporeux, applications électrochimiques.	35
I.4.2.2 Comportement électrochimique et transferts de charge avec le ferrocène.	36

## **I.1 Les silices pures : naturelles et de synthèse.**

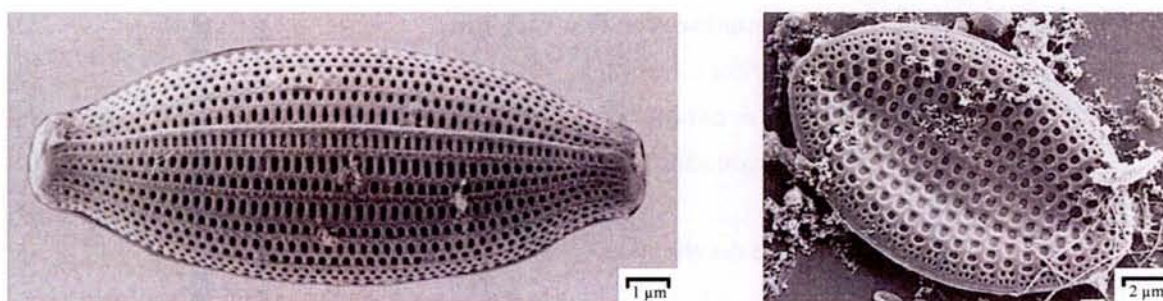
Le silicium ( $^{14}\text{Si}$ ) est un des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre, puisqu'il représente 27% de la composition de la lithosphère. On le trouve essentiellement sous forme de silicates ou de silice. La silice (oxyde de silicium de formule brute  $\text{SiO}_2$ ) est constituée d'un assemblage de tétraèdres de quatre atomes d'oxygène, au centre desquels on trouve un atome de silicium tétracoordiné. La multiplicité d'arrangement de ces tétraèdres ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) donne lieu à de nombreuses formes allotropiques.

### **I.1.1 Silices naturelles.**

La majorité des silices naturelles se trouvent sous forme cristalline comme le quartz, la cristoballite ou la tridymite, ... Mais il existe aussi quelques composés amorphes comme le verre de silice.

Les formes cristallines présentent des surfaces spécifiques assez faibles (de l'ordre du  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), ce qui peut limiter les processus d'interactions physiques et chimiques entre le solide et le milieu dans lequel il est dispersé.

Certains organismes vivants utilisent aussi la silice afin de se protéger. C'est le cas des diatomées (algues unicellulaires d'environ 0,1mm), qui construisent des carapaces de silice percées d'une multitude de trous réguliers et de taille macroscopique (environ 100nm), comme le montre la Figure 1. Cette carapace leur permet de se protéger des agressions extérieures tout en leur permettant de conserver des échanges vitaux avec le milieu, notamment pour se nourrir.



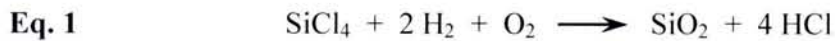
**Figure 1 :** Exemple de deux squelettes de diatomée photographiés par microscopie électronique à balayage (cliché A. Couté, S. Weinberg, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris).

### **I.1.2 Silices amorphes de synthèse.**

Le développement de procédés de synthèse de matériaux à base de silice permet de maîtriser les propriétés physico-chimiques de la silice en vue de son application dans des domaines aussi variés que le traitement des eaux (rétention de polluants ou de métaux lourds), phase stationnaire de chromatographie, support catalytique ou capteurs, ...

Il existe trois grandes voies de synthèse de la silice [6]:

➤ Synthèse en phase vapeur par pyrolyse d'un halogénure de silicium à 1000-1100°C:



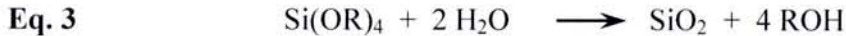
On obtient, en général, des matériaux très purs. On les appelle silices pyrogéniques.

➤ Synthèse par hydrolyse puis précipitation en milieu acide d'un silicate double :



On parle de silices de précipitation. Leurs propriétés sont très semblables aux silices préparées par hydrolyse puis condensation d'un alcoxysilane (voir ci dessous).

➤ Synthèse par hydrolyse puis condensation en phase liquide d'un alcoxysilane :



On obtient un réseau tridimensionnel cohérent et rigide formé de particules de silice colloïdales contiguës entre elles. On distingue les hydrogels dont les pores sont remplis par le solvant (en général de l'eau), des xérogels obtenus par évaporation du solvant en dessous de la température critique (ce qui conduit à un écrasement de la structure), des aérogels obtenus par évaporation du solvant au dessus de la température critique (on conserve alors la structure) et des cryogels obtenus par sublimation du liquide du gel de silice.

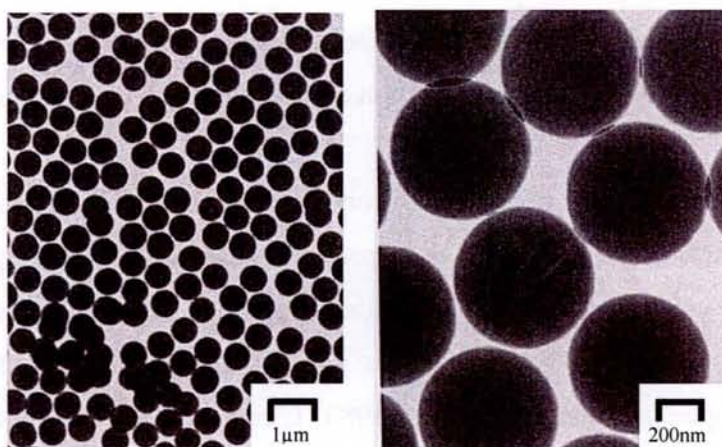
Les deux derniers modes de synthèse, conduisant à des matériaux assez semblables, sont souvent regroupés sous le vocable : 'procédé sol-gel', procédé qui consiste en l'hydrolyse puis la condensation d'un alkoxyde métallique ou d'un sel inorganique. La synthèse de silices, mais aussi d'autres oxydes non silicatés par le procédé sol-gel, a été abondamment développée au cours des années 1980. L'ensemble de ces développements est bien décrit dans l'ouvrage de Brinker et Scherer [7]. Les matériaux obtenus sont caractérisés par des surfaces spécifiques de l'ordre de quelques centaines de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Une photographie d'une silice commerciale (Merck, Kieselgel 40Å) est donnée en Figure 2.





**Figure 2 :** Photographie par Microscopie Electronique à Balayage d'une silice Merck, Kiesegel 40Å (d'après [3]).

Un type particulier de silice a été découvert en 1968, par Stöber, Fink et Bohn [8] : les silices dites de Stöber. Par hydrolyse et condensation de tétraéthoxysilane (TEOS) en milieu EtOH/H<sub>2</sub>O et en présence de NH<sub>3</sub>, comme catalyseur, il est possible d'obtenir des billes de silice amorphe, présentant une distribution de taille monodisperse (cf. Figure 3). Ces matériaux sont des particules denses de silice qui présentent une microporosité [9] qui a été exploitée comme tamis moléculaire vis-à-vis de bases de différentes tailles, en solution aqueuse [10]. Le plus grand intérêt de ces matériaux provient de leur régularité morphologique. En effet, ces billes de silices peuvent constituer des modèles pour, par exemple, la modélisation du comportement de particules colloïdales, la catalyse, ...



**Figure 3 :** Photographie par Microscopie Electronique à Transmission de silice de Stöber (d'après [9]).

Le mécanisme de formation de ces particules est encore à ce jour soumis à controverse. Deux modèles s'opposent. Le premier mécanisme, avancé par Matsoukas [11], consiste après l'étape d'hydrolyse de l'alkoxysilane, en la formation de monomères de silice qui viennent s'ajouter pour former de plus grosses particules qui vont à leur tour entrer en collision. Le second mécanisme, développé par Bogush [12], décrit un modèle d'agrégation de petites particules sur des germes déjà formés. En fait, il semblerait que la formation de ces matériaux soit une combinaison de ces deux mécanismes [13]. Ce procédé de synthèse a été bien illustré par S. Sayen dans le cadre des analogues mésostructurés fonctionnalisés [4].

Le challenge se situe, pour l'essentiel, au niveau de la maîtrise des conditions expérimentales afin de synthétiser les particules les plus régulières possibles avec une taille prédéfinie. Deux approches ont été développées : soit la réalisation de la croissance contrôlée des particules dans un procédé de synthèse en continu [14], soit en fixant les conditions expérimentales, et notamment la concentration en ammoniaque et en alkoxysilane [15]. Des particules monodisperses, jusqu'à 3,6 $\mu$ m de diamètres, ont ainsi pu être synthétisées [14].

### **I.1.3 Silices mésoporeuses à structure organisée (MCM).**

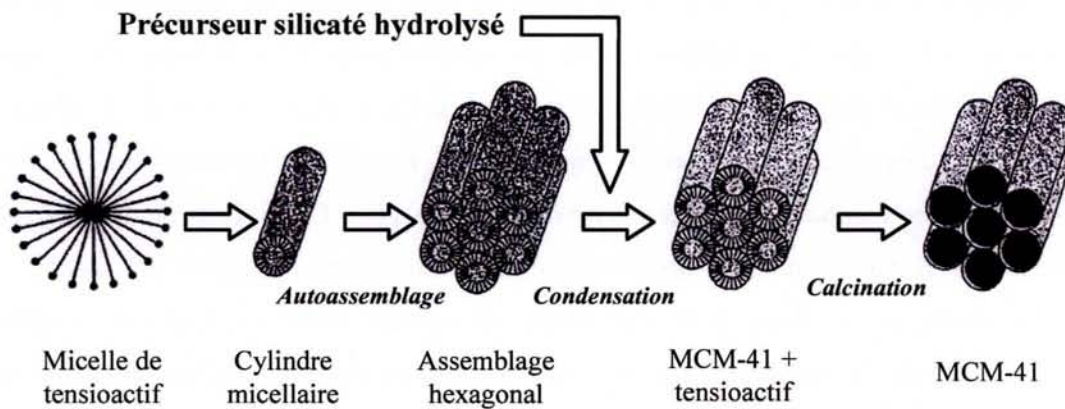
Afin d'augmenter la réactivité de surface des matériaux, il est intéressant de favoriser des structures qui soient les plus poreuses. Selon la nomenclature IUPAC, en fonction de la taille de pore des matériaux, on distingue :

- Les matériaux microporeux présentant des tailles de pore < 2nm.
- Les matériaux mésoporeux avec des tailles de pore comprises entre 2 et 50 nm.
- Les matériaux macroporeux dont les tailles de pore sont > 50nm.

En 1992, les chercheurs des laboratoires de la Mobil Oil Company mettent au point un mode de synthèse engageant un tensioactif comme agent directeur de structure : le bromure de cetyltriméthylamonium (CTABr) dans le procédé sol-gel [1,2]. Cette nouvelle famille de matériaux mésoporeux inorganique (M41S) est désignée sous le nom générique des produits de Mobil : MCM (Mobil Composition of Matter).

Le mécanisme de synthèse, avancé à l'époque par Kresge et aujourd'hui réfuté (cf. Figure 4), proposait une organisation du tensioactif dans le sol de synthèse sous forme de micelles, autour desquelles le précurseur silylé vient se condenser. Il en résulte la formation de murs de silice amorphes. L'organisation dans l'espace des micelles engendre un ordre de ces murs à longue distance.

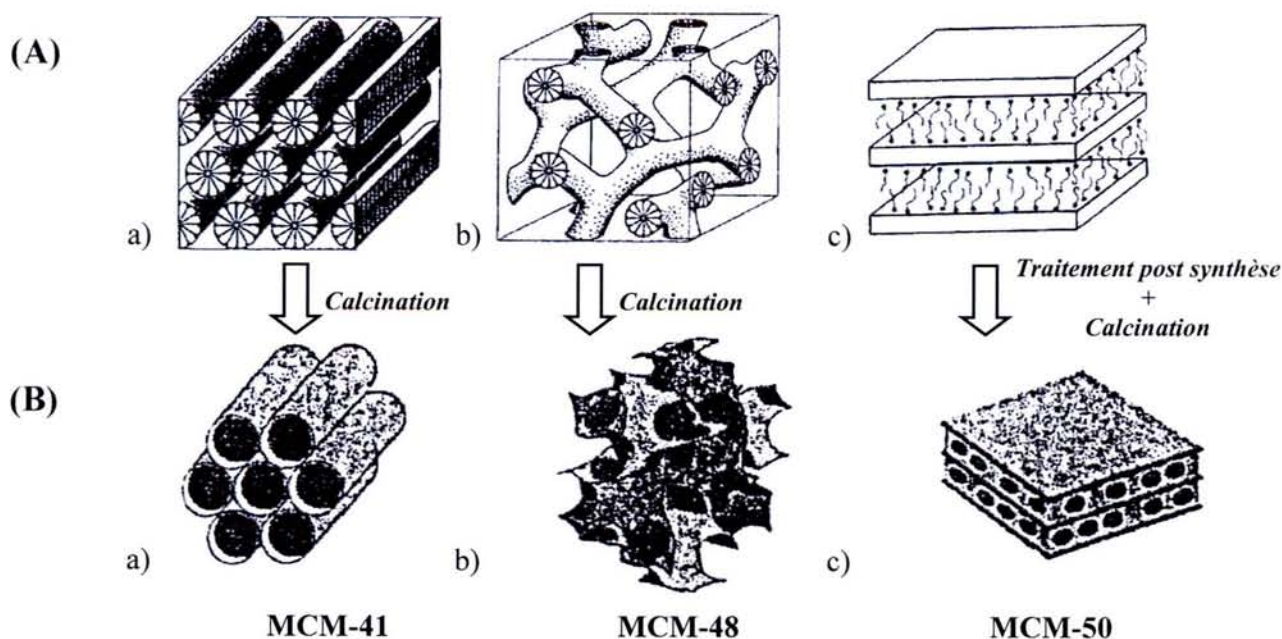
Après extraction de l'agent directeur de structure, on obtient des matériaux mésoporeux à base de silice, dont les pores sont organisés à longue distance.



**Figure 4 :** Principe simplifié de la synthèse de matériaux de type MCM-41 proposé par Kresge [2].

Le mécanisme de synthèse proposé à l'heure actuelle consisterait plutôt en un assemblage coopératif entre les micelles de tensioactif et le précurseur silicique [16]. Celui-ci n'est encore aujourd'hui pas complètement déterminé et n'est pas l'objectif de cette thèse. Néanmoins, le contrôle des conditions opératoires permet, à ce jour, de synthétiser différents types de matériaux :

- En fonction de la nature du tensioactif et des conditions opératoires, il est possible d'obtenir des matériaux dont la taille des mésopores peut aller de 2 à 30 nm [17-20].
- La teneur en agent structurant, mais aussi le rapport entre la concentration en celui-ci, et la concentration en précurseur silicique, permettent de contrôler l'organisation des pores [21]. On distingue (cf. Figure 5) :
  - Les silices de type MCM-41, qui présentent un arrangement hexagonal des pores [2,18].
  - Les silices de type MCM-48, dont l'arrangement tridimensionnel des pores se fait suivant une symétrie cubique [2,18,22].
  - Les silices de type MCM-50, qui se caractérisent par une structure lamellaire. En fait on construit un empilement de feuillets de silice, séparés par des bicouches de tensioactif [23].
  - Les silices à structures vermiculaires (non représentées dans la Figure 5), qui sont constituées d'un enchevêtrement tridimensionnel de pores tubulaires interconnectés entre eux, mais sans réelle organisation spatiale.



**Figure 5 :** Schématisation des différentes structures de silices mésoporeuses organisées : (A) avant extraction du tensioactif, (B) après extraction du tensioactif. On distingue : a) arrangement hexagonal : type MCM-41, b) arrangement cubique : type MCM-48, c) arrangement lamellaire : type MCM-50 (d'après [21,24])

Ces matériaux présentent de très grandes surfaces spécifiques, pouvant aller au delà de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [19,22]. De plus, du fait de l'organisation régulière de la porosité et de la monodispersité des tailles de pore, on obtient des matériaux très accessibles et donc possédant une très grande surface active. De nombreuses applications sont envisageables, et couvrent des domaines variés que ce soient la chromatographie sur support solide, la catalyse, ou les séparations solide/liquide, ... [25,26].

En 1999, Schumacher *et col.* proposent d'étendre l'approche de Stöber pour préparer des nouveaux matériaux qui combinent une structure mésoporeuse organisée au sein du matériau (type MCM-48, cubique) à une morphologie sphérique des particules [27,28]. Ils utilisent l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) comme catalyseur de la réaction de condensation du tétraéthoxysilane en milieu hydroalcoolique et en présence de tensioactif (CTABr). De nouvelles perspectives s'ouvrent alors, comme par exemple en chromatographie [29], du fait de la structure ouverte et de la forme régulière des particules.

### **I.1.4 Propriétés de surface des silices.**

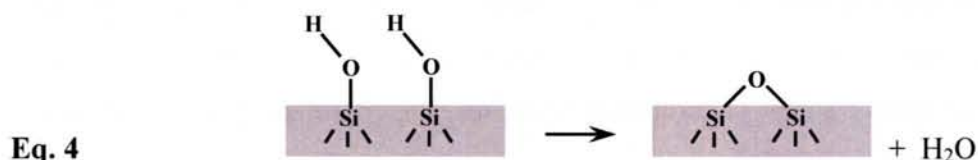
La réactivité des matériaux silicatés provient, pour l'essentiel, de leurs propriétés de surface. La connaissance de ces propriétés est primordiale pour pouvoir comprendre et maîtriser les réactions se produisant au contact de ces matériaux. On distingue deux grandes familles de groupements fonctionnels à la surface de la silice :

- Des groupements siloxane ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ).
- Des groupements silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ).

Une description détaillée de ces groupements et de leurs propriétés a été effectuée dans la thèse de C. Despas [30].

#### I.1.4.1 Groupements siloxane.

Les groupements siloxane sont des ponts  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ , résultant de la condensation de deux silanols voisins. Ils sont hydrophobes et peu réactifs. Leur formation est favorisée à haute température lors de la déshydratation de la silice (cf. Eq. 4). Cette réaction constitue une des méthodes pour la quantification des groupements silanol à partir de la mesure de la perte en masse de l'échantillon, rapportée à la surface spécifique de l'échantillon [30]. Par contre, la valeur obtenue doit être prise avec précaution, en effet, l'existence de groupements silanol isolés qui ne peuvent pas condenser entraîne une sous-estimation du nombre total de silanols.

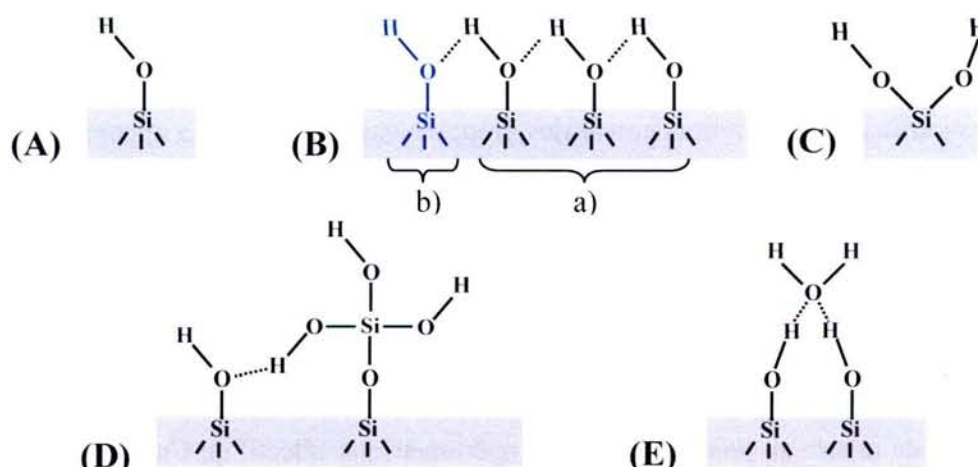


*Formation d'un pont siloxane par condensation de deux groupements silanol [30].*

Ces groupements peuvent intervenir pour la rétention de molécules non polaires, mais les proportions ainsi retenues sont trop faibles pour pouvoir envisager des applications en tant que phase stationnaire de chromatographie, par exemple.

#### I.1.4.2 Groupements silanol.

La réactivité des silices est en fait, pour l'essentiel, conditionnée par la présence de groupements silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ). La Figure 6 illustre les différents types de groupements qu'il est possible de rencontrer, en fonction de leur distribution sur la surface :



**Figure 6 :** Schématisation des principaux types de groupements silanol : (A) silanol isolé ; (B) silanols vicinaux, on distingue a) silanols associés par liaisons hydrogène b) silanol terminal ; (C) silanols géminés ; (D) silanol terminal ; (E) eau physisorbée.

Le nombre et la nature des groupements conditionnent la réactivité des silices. Il est établi que les groupements isolés sont de loin les plus réactifs [31-33]. Les groupements silanol libres sont ainsi capables d'intervenir dans l'adsorption de molécules aminées [33-35], mais aussi d'espèces métalliques comme  $Hg^{(II)}$  [36,37]. Une étude plus approfondie a été réalisée dans la thèse de C. Despas [30].

La densité de distribution des sites actifs, est très variable en fonction du type de silice considéré ou de son mode de préparation. La température et le degré d'hydratation du matériau ont aussi leur importance. De manière générale, la quantité de groupements silanol en surface semble comprise entre 4 et 8,5 Si-OH par  $nm^2$  ( $OH.nm^{-2}$ ) [38-43]. Carteret a déterminé  $7,5 OH.nm^{-2}$  pour le gel de silice Merck Kieselgel 60 [39]. Les quantités mesurées sur les matériaux type MCM sont généralement inférieures à celles mesurées sur leurs homologues amorphes [44,45]. On peut mesurer des taux de l'ordre de  $2 OH.nm^{-2}$  [45], mais ils dépendent du mode de synthèse. En effet, l'extraction du tensioactif par calcination conduit à la condensation d'un certain nombre de groupements silanol [46], alors qu'une extraction par reflux en milieu solvant limite ces condensations.

#### 1.1.4.3 Caractère acido-basique.

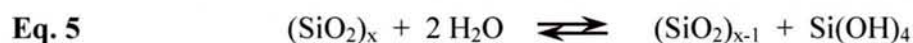
La réactivité des groupements silanol est essentiellement due à leur caractère amphotère, mais le couple  $\equiv Si-OH_2^+ / \equiv Si-OH$  n'intervient quasiment pas en milieu aqueux du fait de la valeur de son  $pK_a$  : -2 [40]. Par contre le couple  $\equiv Si-OH / \equiv Si-O^-$  doit être

considéré. La valeur de son pKa est soumise à de nombreuses études. Des valeurs comprises entre 6,5 et 9,2 sont reportées par plusieurs auteurs [40,47,48]. En fait, il faut considérer l'état de surface des particules et l'environnement des groupements. Ainsi le pKa apparent de ces groupements augmente si on augmente le degré d'ionisation (de déprotonation) des particules. Sonnefeld annonce une échelle comprise entre 6 et 10 en fonction de l'état d'ionisation de la surface [49].

Globalement, la silice présente une charge de surface négative à pH>2. Cet état de surface permet des interactions avec des espèces chargées positivement comme Cu<sup>2+</sup>, ce qui a d'ailleurs permis de mettre au point un capteur ampérométrique sélectif de Cu<sup>2+</sup> [50,51]. Les groupements silanol permettent aussi de réaliser des échanges avec des espèces hydroxylées et de fixer des métaux lourds comme Hg<sup>(II)</sup> [37,52,53].

#### 1.1.4.4 Stabilité en solution aqueuse.

L'utilisation de la silice en milieu aqueux est souvent limitée du fait de son manque de stabilité chimique, surtout en milieu basique. Ce manque de stabilité est lié à sa dissolution, via une réaction d'adsorption (Eq. 5), suivie d'une déshydratation (Eq. 6).



De pH 2 à pH 8, cette réaction n'est pas très rapide et on tend vers un équilibre en solution. Les teneurs en silicium dissout mesurées sont très différentes, car elles dépendent du type de silice utilisé et notamment de la surface spécifique du matériau [54,55].

Pour des pH>9, Si(OH)<sub>4</sub> (pKa=9,6 [40]) passe sous forme basique (Eq. 7). On a alors formation d'anions silicate, et ce d'autant plus qu'ils peuvent très facilement être complexés en solution, ce qui déplace d'avantage l'équilibre de dissolution (Eq. 5) vers la formation de l'acide monosilicique Si(OH)<sub>4</sub> [56]. On a donc une augmentation très importante de la dissolution de la silice, d'autant qu'elle est catalysée par les ions OH<sup>-</sup> [57].



D'autre part, l'acide monosilicique (Si(OH)<sub>4</sub>) se trouve en équilibre avec des acides polysiliciques (Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Si<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>3-</sup>, Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4-</sup>, ... [40,58]), ce qui déplace d'autant plus l'équilibre de dissolution, surtout pour des pH supérieurs à 10.

La diminution de la fraction volumique de l'eau permet de limiter la solubilisation de la silice [54], comme par exemple lorsque la silice est dispersée en milieu organique.

Les matériaux à porosité régulière (MCM-41, MCM-48, ...), de densité plus faible que les silices amorphes, subissent plus durement les effets de l'instabilité de la silice en présence d'eau, d'autant plus qu'elle engendre une déstructuration du matériau. Celle-ci a été mise en évidence en milieu basique [59,60], mais peut aussi simplement provenir de l'humidité de l'air [61]. C'est ainsi que la simple réhydratation d'une silice de type MCM-41 consécutivement à l'extraction du tensioactif peut engendrer une perte de structure [45].

Afin de limiter cette instabilité, il est possible d'ajouter des sels comme NaF dans le sol de synthèse [62]. Il est aussi possible d'augmenter l'hydrophobie de la silice soit par greffage d'un groupement triméthylsilyle [63] à la surface, soit en ajoutant un organoalkoxysilane hydrophobe dans la synthèse permettant une fonctionnalisation par cocondensation [64]. Nous reviendrons sur ces deux modes de fonctionnalisation dans le chapitre suivant (cf. I.2), mais il est important pour le développement d'applications en solution aqueuse de trouver la meilleure balance hydrophile-hydrophobe permettant de limiter la dégradation du matériau, tout en préservant les interactions avec les espèces présentes en solution.



## **I.2 Fonctionnalisation des silices.**

Les matériaux à base de silice se présentent donc sous forme de toute une gamme de charpentes minérales, plus ou moins organisées. Leur réactivité en solution est principalement gouvernée par les groupements silanol. Il est possible d'exploiter ces derniers pour modifier chimiquement la surface de la silice avec des groupements organiques possédant une réactivité intrinsèque. L'association d'une composante organique à une matrice inorganique poreuse, stable et rigide, permet le développement d'un grand nombre d'applications [65,66]. Nous reviendrons sur un certain nombre d'entre elles dans le chapitre I.3.

### **I.2.1 Modes de fonctionnalisation.**

Le couplage de la matrice inorganique à base de silice avec une fonction organique peut se faire suivant plusieurs méthodes :

- Par imprégnation du matériau par la molécule organique.
- Par encapsulation de la molécule choisie lors de la formation du réseau silicique par le procédé sol-gel.
- Par greffage post-synthèse d'un organoalkoxysilane sur la silice de départ.
- Par réaction de cocondensation entre un alkoxysilane et un organoalkoxysilane lors de la synthèse du matériau par le procédé sol-gel.

Dans les deux premiers cas, la molécule organique interagit faiblement avec la matrice silicique, via des liaisons hydrogène, ou par des interactions entre les micelles de tensioactif et les murs de silice. On parle d'hybrides de classe I [67]. Ces matériaux peuvent facilement perdre leurs groupements fonctionnels. Par contre les deux autres méthodes permettent la fixation de fonctions organiques via des liaisons covalentes beaucoup plus fortes. Il s'agit d'hybrides de classe II [67]. Dans cette thèse, nous ne nous intéresserons qu'à ces deux derniers types de fonctionnalisation.

#### **I.2.1.1 Fonctionnalisation par greffage post-synthèse.**

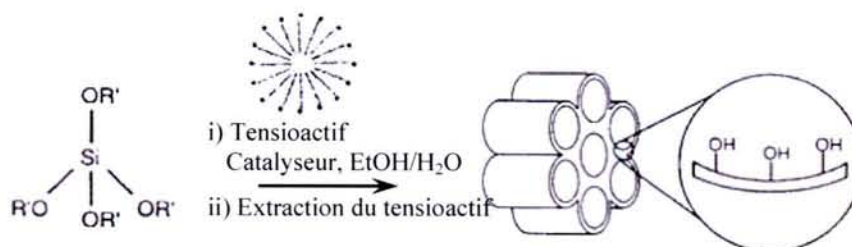
La fonctionnalisation par greffage est largement développée depuis de nombreuses années, puisqu'elle a permis de développer des applications, notamment en chromatographie [7]. L'équipe de Vansant a largement étudié les mécanismes de greffage [68], et en particulier le greffage de la fonction amine via l'utilisation de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

L'obtention d'hybrides organique-inorganiques à base de silice par greffage se fait en deux étapes :

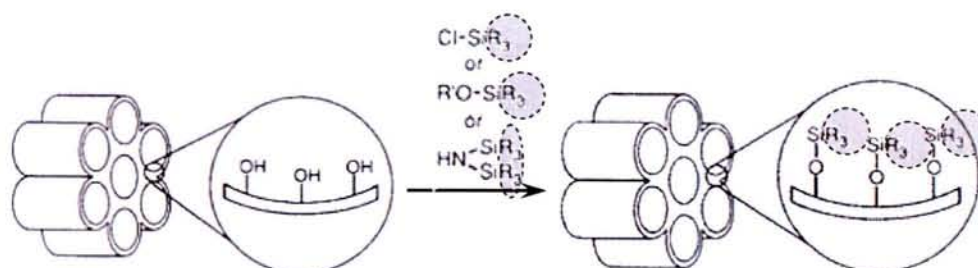
➤ Tout d'abord, la synthèse du squelette silylé comme par exemple via le procédé sol-gel par hydrolyse puis condensation d'un alkoxyasilane.

➤ La deuxième étape dite de silylation implique la condensation d'un silane réactif portant une ou des fonctions organiques sur les groupements silanol présents en surface. Ce silane peut-être soit un organochlorosilane ( $\text{ClSiR}_3$ ), un organoalkoxyasilane ( $\text{R}_3\text{SiOR}'$  ou  $\text{RSi}(\text{OR}')_3 \dots$ ) ou encore un organoaminosilane ( $\text{NH}(\text{SiR}_3)_2$ ). On obtient alors un squelette à base de silice fonctionnalisé par le groupement R.

La fonctionnalisation par greffage est possible sur support amorphe comme sur support ordonné [69]. Les Eq. 8 et Eq. 9 illustrent ce mode de fonctionnalisation dans le cas particulier des matériaux à structure ordonnée de type MCM.



Eq. 8



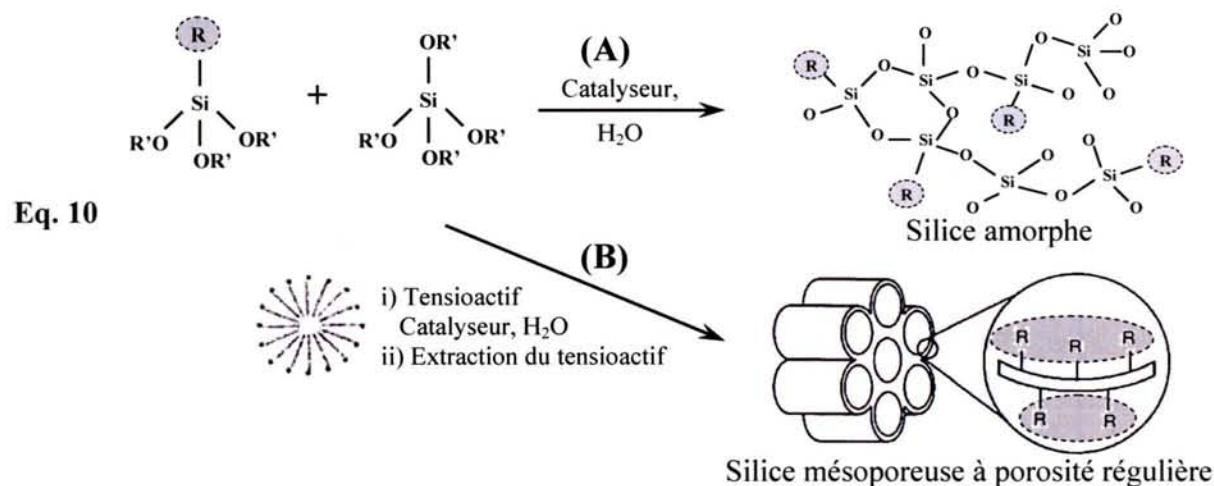
Eq. 9

Exemple de fonctionnalisation d'un matériau à base de silice à structure ordonnée par greffage post synthèse (d'après [65]).

Le greffage s'effectue plutôt sur les silanols libres et géminaux, que sur les silanols associés par des liaisons hydrogène qui sont moins disponibles [70]. Cette étape peut se faire en milieu aqueux, mais aboutit alors, en général, à une condensation anarchique des précurseurs, rendant tout contrôle impossible. L'utilisation d'un solvant organique anhydre, et la déshydratation préalable permet d'éviter ces problèmes. Le contrôle précis de la quantité d'eau, et de l'état d'hydratation de la silice, permet la formation d'une monocouche régulière et continue [65,71,72].

I.2.1.2 Fonctionnalisation *in situ* par cocondensation.

La seconde méthode consiste à faire réagir ensemble, après une première réaction d'hydrolyse, le précurseur silicique ( $\text{Si}(\text{OR}')_4$ ), et le précurseur organosilicique ( $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ ) dans une réaction de cocondensation. On forme donc directement le squelette silicique fonctionnalisé par le groupement R (Eq. 10, (A)) [4,68,73].



*Synthèse par cocondensation de silices fonctionnalisées (A) en absence de tensioactif, (B) en présence de tensioactif (d'après [65]).*

Par rapport au greffage, ce mode de fonctionnalisation apporte un certain nombre d'avantages [68]:

- De part l'incorporation et la réaction simultanée des deux précurseurs de silice, on a une distribution homogène des fonctions organiques dans tout le matériau, alors que dans le cadre d'un greffage post-synthèse, elles sont plutôt réparties sur la surface externe et à l'extrémités des pores [74].
- Il est possible de contrôler précisément la quantité de groupements organiques incorporés à l'intérieur du matériaux en faisant varier le taux d'organoalkoxysilane dans le milieu de synthèse [5,75].

On peut donc calculer la teneur maximale théorique en groupements organiques du produit de synthèse [76]. Soit, la réaction entre un alcoxysilane :  $\text{Si}(\text{OR}')_4$  et un organoalkoxysilane :  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  avec un taux de n% d'organoalkoxysilane. En supposant que tous les atomes de silicium participent à des liaisons siloxane ou à la liaison avec le groupement R (de masse molaire m), on peut calculer la masse molaire du produit obtenu :

**Eq. 11** 
$$M_{n\%} = \frac{n*(m+52)+(100-n)*60}{100} \quad (\text{mol.g}^{-1})$$

et donc la teneur (T) en groupements organiques devient :

**Eq. 12** 
$$T_{n\%} = \frac{n}{n*(m+52)+(100-n)*60} \quad (\text{mol.g}^{-1})$$

La teneur calculée ici n'est qu'une teneur maximale théorique. En effet, dans la mesure où il y a formation d'un certain nombre de groupements silanol, la masse molaire réelle sera un petit peu plus importante, et donc on aura un taux de fonctionnalisation réel légèrement plus faible.

Expérimentalement, on peut évaluer la quantité de groupements silanol par différentes techniques (thermogravimétrie, Résonance Magnétique Nucléaire, spectroscopie Infra Rouge, ...), mais les écarts engendrés en considérant ces groupements sont dérisoires en regard de la masse molaire totale.

L'ajout d'un tensioactif dans le milieu de synthèse (Eq. 10, (B)) permet d'obtenir en une seule étape un matériau fonctionnalisé et présentant une organisation des pores. Les premières synthèses de ce type ont été réalisées en 1996, par Mann [77] et Macquarrie [78]. L'utilisation de diverses conditions de synthèse a permis depuis de synthétiser toute une gamme de matériaux présentant des structures variables avec des fonctions organiques variées.

Par cette méthode on a pu aussi introduire plusieurs fonctions organiques en même temps [79,80], mais par contre, la distribution des groupements n'est alors pas contrôlée [65].

Par contre, le fait d'adjoindre un organoalkoxysilane dans la synthèse modifie l'organisation des micelles de tensioactif. Pinnavaia a ainsi observé que l'utilisation de proportions trop importantes d'organoalkoxysilane engendre une diminution de l'organisation des matériaux [5]. Il existe un compromis à trouver entre taux d'organoalkoxysilane dans la synthèse afin d'introduire le plus grand nombre de groupements organiques dans le matériau final et le degré d'organisation souhaité.

Il est donc possible de synthétiser en une seule étape des matériaux fonctionnalisés, à base de silice, possédant une structure amorphe ou ordonnée.

### I.2.1.3 Contrôle de la morphologie des matériaux obtenus.

En fonction des conditions de synthèse, il est possible de synthétiser des matériaux se présentant sous un grand nombre de formes. On peut ainsi former des films, des billes, des monolithes, des fibres ... [73]. Tout ceci est bien décrit dans les ouvrages de Brinker [7] et de Vansant [68], et est repris dans la thèse de S. Sayen [4].

La catalyse de la synthèse par  $\text{NH}_3$  permet l'obtention de billes sphériques présentant une distribution de taille monodisperse, selon la synthèse proposée par Stöber en 1968 [8].

En milieu ammoniacal, la réaction de cocondensation entre un alkoxy silane et un organoalkoxy silane permet l'obtention en une seule étape de billes de silice fonctionnalisées [75,81]

En 1999, en utilisant un tensioactif dans le sol de synthèse, Schumacher *et col.* sont parvenus à synthétiser des bille de silice mésoporeuses, à structure ordonnée [27,28].

M. Etienne, lors de sa thèse au LCPME [3], en combinant le mode opératoire de synthèse proposé par Schumacher avec une réaction de cocondensation, a réalisé la synthèse en une seule étape de billes de silices monodisperses, mésoporeuses à structure ordonnée, et fonctionnalisées [82]. La synthèse se réalise en faisant réagir par cocondensation en milieu hydroalcoolique, du TEOS et du MPTMS en présence de CTABr comme tensioactif, et en utilisant l'ammoniaque comme catalyseur de réaction. Ce mode de synthèse permet une distribution homogène des groupements organiques dans le matériau mais aussi, permet d'obtenir une régularité dans la structure, et une régularité morphologique. On peut alors envisager d'utiliser ces matériaux pour réaliser des études fondamentales, puisqu'on maîtrise alors parfaitement les caractéristiques du matériau obtenu.

## **I.2.2 Types de groupements fonctionnels : applications des hybrides organique-inorganique à base de silice.**

La variété des voies de synthèse et des groupements organiques utilisés permet de synthétiser tout une panoplie de matériaux aux propriétés de physiques et chimiques différentes. Cette souplesse ouvre aux matériaux hybrides organique-inorganiques des domaines d'applications très variés que ce soit en électrochimie [83,84], en catalyse, en chromatographie, pour la dépollution de milieux contaminés (fixation de cations ou d'anions), en optique ou même pour la synthèse de fibres de polymères [65].

Un grand nombre d'études portent sur la fonctionnalisation par les groupements aminopropyle et mercaptopropyle parce que les précurseurs organosilylés sont aisément disponibles commercialement (sous forme d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) ou de mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS)). Ces études ont permis de mieux comprendre mais surtout mieux maîtriser les mécanismes permettant la fonctionnalisation des matériaux à base de silice. Ces différents travaux sont largement repris et complétés dans les thèses de M. Etienne [3] et S. Sayen [4].

#### 1.2.2.1 Fonctionnalisation par le groupement aminopropyle.

La fonctionnalisation par greffage de groupements aminopropyle a été réalisée sur des matériaux amorphes commerciaux (Kieselgel, Merck) [85], sphériques de type Stöber [86] mais aussi des matériaux à porosité régulière (MCM-41, MCM-48, ...) [87,88]. La fonctionnalisation par ce groupement a aussi été réalisée par réaction de cocondensation [75,89].

La fonction aminopropyle peut aussi être utilisée en tant qu'agent de couplage pour fixer d'autres groupements organiques, comme par exemple des porphyrines [90].

Ces matériaux sont surtout utilisés pour leurs propriétés de sorption en particulier de  $\text{Cu}^{(II)}$ , mais aussi de  $\text{Cd}^{(II)}$ ,  $\text{Hg}^{(II)}$ ,  $\text{Ni}^{(II)}$  et  $\text{Co}^{(II)}$  [3,4,91-96].

La présence de ligands aminés hydrophiles et basiques tend à modifier la stabilité des hybrides siliciques obtenus [97]. En effet, les fonctions amines tendent à imposer un pH local basique (9-10), et sont susceptibles de catalyser la dissolution de la silice. La fonctionnalisation par ce groupement organique engendre donc une diminution de la stabilité de la charpente minérale lorsque le matériau est dispersé en milieu aqueux. M. Etienne a ainsi observé la libération d'amine lorsque des silices aminopropylées étaient dispersées en solution. L'équilibre est atteint en quelques heures jusqu'à quelques semaines pour des milieux acides (pH=2) [3,97]. Yang *et col.* ont mesuré une perte de 50% de ligands amine au bout de 154 heures [91].

L'utilisation de ces matériaux est donc limitée en milieu aqueux, mais on peut envisager leur utilisation en tant que modifiant d'électrodes pour des applications électroanalytiques [98], car ces approches n'impliquent que des temps courts de contact avec les solutions.

#### I.2.2.2 Fonctionnalisation par le groupement mercaptopropyle.

La fonctionnalisation par un groupement mercaptopropyle (hydrophobe et acide) permet de stabiliser la structure [97]. Etienne a ainsi mis en évidence qu'un gel de silice mercaptopropylé présente une plus faible dissolution en milieu aqueux, que le gel non modifié [3].

La fonctionnalisation a été obtenue par greffage de gels de silice amorphes [99-104], de silices à porosité régulière (MCM-41, MCM-48, ...) [46,69,72,105-109], et de silices de type Stöber [86], mais aussi via une réaction de cocondensation [3,89,110].

L'oxydation des thiols en groupements acide sulfonique (-SO<sub>3</sub>H) a été étudiée pour des applications en catalyse [71,108], mais aussi pour constituer un échangeur d'ions solide et acide [111-113]. L'adsorption de métaux a aussi été étudiée sur ces matériaux que ce soit en milieu aqueux ou non aqueux [104].

Les applications principales des hybrides organique-inorganiques fonctionnalisés par des groupements thiol exploitent leurs propriétés de complexation vis-à-vis des cations métalliques : Hg<sup>(II)</sup>, Cd<sup>(II)</sup>, Pb<sup>(II)</sup>, Zn<sup>(II)</sup>, Co<sup>(II)</sup>, Fe<sup>(III)</sup>, Cu<sup>(II)</sup>, Ni<sup>(II)</sup> et Ag<sup>(I)</sup> [3,4,46,69,72,100-107,111,114]. De toutes ces espèces, c'est le mercure qui est le plus fortement complexé par les groupements thiols [101,102,114], ce qui a permis d'obtenir des matériaux sélectifs de ce dernier [114]. La possibilité de fixer des métaux permet d'envisager des applications en extraction solide/liquide, à des fins de dépollution, ou dans le domaine des capteurs.

On peut aussi noter les récents travaux du groupe Pinnavia qui a mis en évidence la possible fixation d'arsénite (As<sup>(III)</sup>) par des silices mésoporeuses, fonctionnalisées par des groupements thiol sans prétraitement préalable de réoxydation de l'arsénite (As<sup>(III)</sup>) en arséniate (As<sup>(V)</sup>) classiquement utilisé dans les processus de dépollution [115].

#### I.2.2.3 Fonctionnalisation par d'autres groupements complexants et par des chaînes carbonées.

En fait une grande variété de groupements a été utilisée pour modifier la surface des silices, qu'elles soient à structure organisée ou amorphe.

Des chaînes alkyle ou alcène sont souvent utilisées afin de rendre le matériau plus hydrophobe et ainsi stabiliser la structure soit par greffage [63,70], soit par cocondensation [64,81,116,117].

On trouve aussi un grand nombre de molécules complexantes qui sont utilisées pour l'extraction de métaux lourds. Par exemple pour le mercure en solution aqueuse : dithioacétal [118], dithiocarbamate [119], dithizone [120]. L'utilisation du mercaptoimidazole permet la fixation de  $\text{Cu}^{(II)}$  et  $\text{Co}^{(II)}$  [121] et l'utilisation de mercaptobenzimidazole permet de fixer  $\text{Hg}^{(II)}$ ,  $\text{Cd}^{(II)}$ ,  $\text{Pb}^{(II)}$  et  $\text{Zn}^{(II)}$  [122]. Les fonctions thia-diazole-thiol, sont utilisées pour l'extraction de  $\text{Cd}^{(II)}$ ,  $\text{Co}^{(II)}$ ,  $\text{Cu}^{(II)}$ ,  $\text{Fe}^{(III)}$ ,  $\text{Ni}^{(II)}$ ,  $\text{Pb}^{(II)}$  et  $\text{Zn}^{(II)}$ , en milieu aqueux [123] et éthanolique [124], ainsi que pour l'extraction de  $\text{Cu}^{(II)}$  et  $\text{Co}^{(II)}$  dans l'acétone et l'éthanol [125]. Dans le cadre de la détection et du dosage de  $\text{Cu}^{(II)}$ , la carnosine (groupement très sélectif de  $\text{Cu}^{(II)}$ ) à été utilisé [126]. L'acide carbamoylphosphonique a permis la fixation et le dosage de  $\text{U}^{(VI)}$ ,  $\text{Cd}^{(II)}$ ,  $\text{Cu}^{(II)}$ ,  $\text{Pb}^{(II)}$  [127-129].

La qualité principale recherchée pour ces matériaux, est une grande capacité de fixation. Mais aussi une certaine stabilité afin de pouvoir les réutiliser plusieurs fois.

La fonctionnalisation par des groupements amine, halogénure d'alkyle, alcène, nitrile ou thiol, permet la fixation de groupements encore plus complexes par couplage ultérieur. De nombreuses applications ont ainsi été développées, comme par exemples, dans les domaines de la catalyse et de l'optique [65]. En catalyse, les matériaux mésoporeux sont très intéressants car le confinement du catalyseur dans la structure accroît la sélectivité de celui-ci et le turnover [130]. Par contre l'accessibilité aux groupements reste un élément limitatif et il est alors nécessaire d'utiliser des matériaux à large taille de pore (SBA-15 : 8,4nm) pour accroître de manière significative l'activité catalytique par rapport à des matériaux de petite taille de pore (MCM-41 : 2,3nm) [131,132]. En optique, les fibres mésoporeuses peuvent être utilisées comme guide de longueur d'onde [133]. La fonctionnalisation doit alors se faire de manière homogène suivant les pores, chose qu'il est possible d'obtenir par fonctionnalisation *in situ* via une réaction de cocondensation.

Accessibilité et homogénéité de distribution des groupements fonctionnels sont donc des paramètres importants conditionnant la viabilité des applications visées. L'organisation de la structure des matériaux permet un accès à l'ensemble des groupements réactionnels comme nous le verrons dans le paragraphe I.3.3.

#### I.2.2.4 Fonctionnalisation par des groupements électroactifs : exemple du ferrocène.

Audebert et le groupe de Corriu se sont attachés à la fonctionnalisation de gels de silice (en général sous forme de films sur électrode de platine) par le groupement ferrocène [134-136]. Les études électrochimiques dans différents milieux électrolytiques ont permis de



démontrer la réversibilité et la stabilité de la réponse électrochimique du ferrocène, permettant d'envisager l'utilisation de telles électrodes comme références [134,135].

Des études ont permis de mettre en évidence que la diffusion et la réponse électrochimiques d'espèces électroactives variaient en fonction du degré de condensation du sol lors d'une synthèse sol-gel [137]. Les dérivés silylés du ferrocène peuvent alors être utilisés pour caractériser les différentes transitions constituant le procédé sol-gel [138,139]. Plus récemment, Audebert a utilisé la cocondensation entre le triméthoxysilylferrocène et le tétraméthoxysilane afin de caractériser la nature fractale des silices organiquement modifiées [140].

Ces matériaux trouvent aussi de nombreuses applications dans le domaine des biocapteurs et plus particulièrement des biocapteurs électrochimiques [141,142].

Un biocapteur est constitué d'un système de détection biologique, d'un transducteur qui réagit à la reconnaissance biologique par la modification d'un paramètre physicochimique et enfin d'un système de mesure de l'information physicochimique. Les matériaux à base de silice peuvent jouer un rôle capital, puisqu'ils vont servir de support solide aux différents constituants chimiques et biochimiques du biocapteur, permettant leur mise en œuvre notamment en électrochimie. Les matériaux peuvent éventuellement supporter un catalyseur qui va augmenter la reconnaissance biochimique et/ou la réponse physicochimique.

La première génération de biocapteurs électrochimiques consistait en une détection directe d'une espèce électroactive produite ou consommée par l'activité biologique. Une seconde génération de biocapteurs a vu le jour par l'adjonction d'un médiateur qui joue le rôle de transfert de charge entre l'espèce électroactive produite ou consommée et la surface de l'électrode. Ce médiateur doit être une espèce électrochimique stable et rapide. Le groupement ferrocène est souvent utilisé comme, par exemple, dans le cas de la détection du glucose par la glucose oxidase [5,143,144].

Gun et Lev proposent la synthèse d'un hybride organique-inorganique dont la fonctionnalisation par le groupement ferrocène est obtenue via une réaction de cocondensation [145]. L'utilisation de groupements méthyle et aminopropyle permet d'ajuster la balance hydrophile-hydrophobe ainsi que la charge de surface afin de favoriser les interactions avec l'enzyme et le milieu.

### **I.3 Fixation de mercure et transferts de matière dans les silices mésoporeuses organiquement modifiées par des fonctions thiols.**

Le développement d'applications des matériaux mésoporeux nécessite une très bonne connaissance et une très bonne maîtrise des propriétés des hybrides organique-inorganiques, en relation avec leur structure. Pour ce faire nous avons choisi un système modèle afin de pouvoir réaliser sur ces matériaux des réactions de fixation par complexation qui impliquent un transfert de matière jusqu'au fonctions organiques.

Le système retenu est la fonction thiol en interaction avec le mercure(II) en raison de la très forte affinité entre le métal et la fonction organique.

La fixation du mercure par des fonctions thiol immobilisées a fait l'objet d'abondantes études notamment en vue du développement d'applications en extraction solide-liquide dans un but de dépollution ou de traitement d'effluents industriels, mais aussi pour le développement de capteurs électrochimiques de  $\text{Hg}^{(II)}$ . M. Etienne a d'ailleurs référencé un certain nombre de ces applications engageant des résines, mais aussi des hybrides mésoporeux organisés à base de silice [3].

#### **I.3.1 Le mercure.**

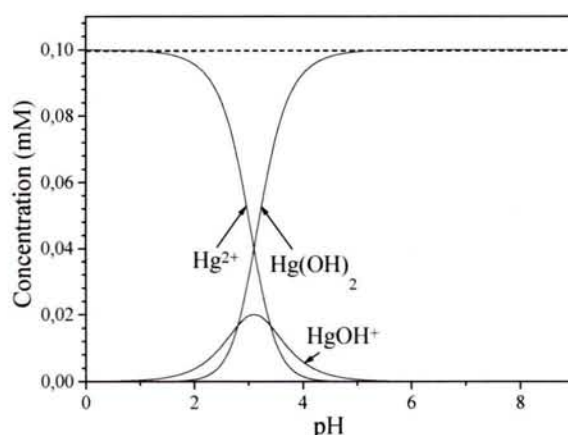
Le mercure est un des polluants les plus dangereux, car il s'accumule dans l'environnement et dans la chaîne alimentaire, et au final, touche l'homme. Ce processus d'accumulation en fait un agent toxique sournois, car de petites doses sur un temps très long aboutissent à une intoxication grave. Les normes européennes fixent à  $1\mu\text{g.L}^{-1}$  (soit  $5.10^{-9}\text{M}$ ), la teneur maximale admise en mercure dans une eau potable.

On trouve le mercure essentiellement sous forme métallique ( $\text{Hg}^{(0)}$ ) et sous forme oxydée ( $\text{Hg}^{(II)}$ ). Sa dangerosité se situe surtout lorsqu'il est sous forme d'organomercuriel, par exemple le méthyl-mercure. La récupération de  $\text{Hg}^{(II)}$  et son dosage, sont donc des préoccupations de premier ordre.

Le mercure constitue par ailleurs une excellente sonde chimique pour les analystes. En effet, en solution aqueuse, on trouve en plus du cation  $\text{Hg}^{2+}$  de nombreuses formes hydroxylées [141] : ( $\text{pK}_{\text{di}}$  : constante de dissociation globale du complexe i)

- $\text{HgOH}^+$   $\text{pK}_{d1}=10,6$
- $\text{Hg}(\text{OH})_2$   $\text{pK}_{d2}=21,8$
- $\text{Hg}(\text{OH})_3^{3-}$   $\text{pK}_{d3}=20,9$
- $\text{Hg}_2\text{OH}^{3+}$   $\text{pK}_{d4}=10,7$
- $\text{Hg}_3(\text{OH})_3^{3+}$   $\text{pK}_{d5}=35,6$

Globalement, pour des concentration  $< 2.10^{-4}\text{M}$ , on trouvera essentiellement les formes  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgOH}^+$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  [147] dont le diagramme de répartition des espèces en fonction du pH est donné dans la Figure 7. Pour des concentrations supérieures en  $\text{Hg}^{(II)}$ , on a précipitation du mercure en  $\text{HgO}$  ( $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{HgO}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}$ ) pour des pH supérieurs à 3 environ.



**Figure 7 :** Diagramme de répartition des espèces de  $\text{Hg}^{(II)}$  en fonction du pH pour une concentration en  $\text{Hg}^{(II)}=10^{-4}\text{M}$ . La ligne pointillée (---) correspond à la concentration totale en  $\text{Hg}^{(II)}$  présent en solution.

Il est donc possible, en fonction du pH, d'avoir des formes chargées ou non de  $\text{Hg}^{(II)}$  en solution. D'autres parts, en plus de cette variété d'espèces,  $\text{Hg}^{(II)}$  est électroactif en solution aqueuse, ce qui permet l'utilisation de l'électrochimie pour sa détection.

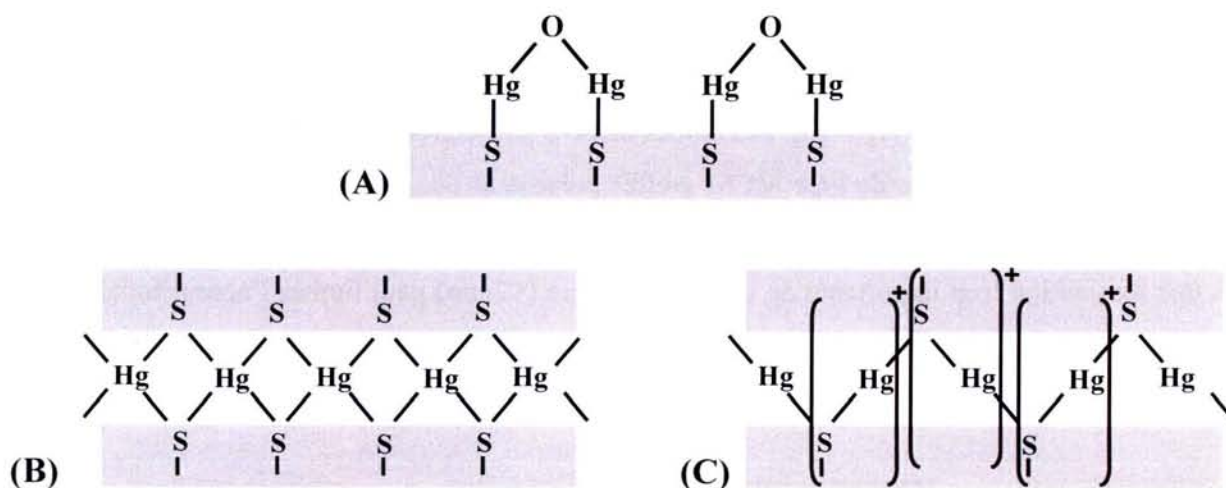
### **I.3.2 Complexation de $\text{Hg}^{(II)}$ par des groupements thiols.**

Les fonctions thiol présentent une forte affinité pour  $\text{Hg}^{(II)}$ . De nombreuses études ont porté sur la fixation de  $\text{Hg}^{(II)}$  par des matériaux à base de silice, fonctionnalisés par des fonctions thiol par greffage [46,69,72,101-103,105-107,109] ou par fonctionnalisation *in situ* via une réaction de cocondensation [75,111,112,114,148]. Airoidi *et col.* ont démontré la fixation préférentielle de  $\text{Hg}^{(II)}$  par rapport aux autres cations sur les matériaux à base de

silice, fonctionnalisés par greffage [102,103]. Le groupe de Fryxell a, quant à lui, démontré la fixation sélective de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  sur des silices mésoporeuses greffées à structure organisée [105,106]. Le groupe Pinnavaia a observé le même comportement sur des silices de type MCM fonctionnalisées in situ, via une réaction de cocondensation durant la synthèse [114].

Le complexe formé (Hg-S) est de type 1:1 [72,149]. C'est-à-dire qu'on fixe, au plus, un atome de mercure par fonction thiol. En 1997, Fryxell, suite à des analyses par EXAFS, propose la formation d'un pont oxo ce qui donne un complexe de type -S-Hg-O-Hg-S- (cf. Figure 8 partie (A)). Les dernières études menées par Pinnavaia en 2005, en utilisant une analyse PDF (atomic Pair Distribution Function) de données de diffraction de rayons X issus d'un synchrotron, n'arrivent pas à mettre en évidence la formation d'un tel type de complexe (moins de 10% des atomes de Hg seraient liés à des atomes d'oxygène), mais démontrent plutôt la formation de deux types de complexes en fonction de la quantité de mercure mise en contact avec le solide et où chaque atome de soufre est relié à deux atomes de Hg :

- Lorsque le rapport  $\text{Hg/S} < 0,5$ , un complexe neutre de type 1:2 ( $\text{Hg}(\text{S}-)_2$ ) (cf. Figure 8 partie (B)).
- Pour des teneurs plus fortes en mercure jusqu'à un rapport  $\text{Hg/S}$  de 1, un complexe chargé de type 1:1 ( $\text{Hg-S}^-$ ) (cf. Figure 8 partie (C))



**Figure 8 :** Représentation du complexe Hg-S sur les silices mésoporeuses (A) d'après Fryxell [72] (B) et (C) d'après Pinnavaia [149] ((B) rapport  $\text{Hg/S} < 0,5$ , (C)  $\text{Hg/S} > 0,5$ ).

Pinnavaia suggèrent aussi, pour des teneurs supérieures en Hg, la formation éventuelle de complexes où le mercure serait coordonné à trois atomes de soufre ce qui expliquerait le

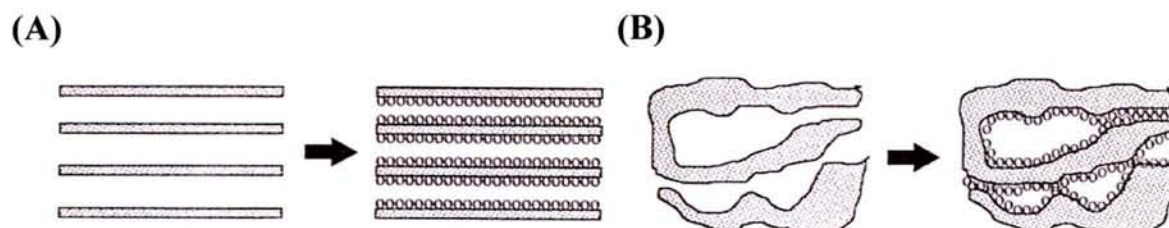
rapport Hg/S mesuré de 1,3, mais le calcul n'a pas permis de le démontrer de manière tangible.

Par contre, dans ces études, il n'est nullement tenu compte de la spéciation de  $\text{Hg}^{(II)}$ , les formes hydroxylées ( $\text{HgOH}^+$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ) pouvant interagir différemment avec les fonctions thiol que la forme cationique  $\text{Hg}^{2+}$  et pourquoi pas donner lieu à la formation de liaisons Hg-O à pH élevé (<3). D'ailleurs, dans le cas de la fixation de  $\text{Hg}^{(II)}$  sur des silices pures (non fonctionnalisées), Walcarius a démontré que  $\text{Hg}^{2+}$ , contrairement aux deux autres formes, ne se fixait pas sur les groupements silanol de surface et propose la formation de complexes :  $\equiv\text{Si-O-Hg-OH}$  (pour l'adsorption de  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ) et  $\equiv\text{Si-O-Hg}^+$  (pour l'adsorption de  $\text{HgOH}^+$ ) [53].

### **I.3.3 Accessibilité aux sites de fixation et diffusion de $\text{Hg}^{(II)}$ dans les matériaux mésoporeux.**

Le développement d'applications en extraction solide-liquide de  $\text{Hg}^{(II)}$  nécessite de pouvoir disposer de matériaux présentant des capacités de fixation maximales. C'est à dire des matériaux les plus fortement fonctionnalisés possible, mais ceci implique aussi que les fonctions organiques doivent être accessibles après immobilisation.

M. Etienne a mis en évidence des limitations d'accès aux fonctions organiques de matériaux amorphes greffés du fait du "bouchage" de certains pores lors du greffage, ce qui limite la fixation des espèces  $\text{Hg}^{(II)}$  [3]. Les études menées par le groupe Pinnavaia ont permis de montrer que les matériaux de type MCM greffés présentent une accessibilité quasi totale aux fonctions organiques par rapport à leurs homologues amorphes [46,69,109] (cf. Figure 9), mais une diminution trop importante de la taille de pores (<2nm) peut limiter l'accessibilité [46].



**Figure 9 :** Silice (A) à structure organisée, (B) amorphe, avant et après greffage d'un ligand. Comparaison de l'accessibilité aux sites actifs (d'après [69]).

De la même manière, S. Sayen a démontré dans sa thèse que l'utilisation de matériaux obtenus par cocondensation à structure ordonnée et à pores suffisamment grands permettait une accessibilité à tous les sites de fixations contrairement à leurs homologues amorphes [4].

La synthèse par cocondensation permet aussi d'obtenir des matériaux très fortement fonctionnalisés, mais l'augmentation de la teneur en alkoxy silane aboutit à une réduction de la taille des pores ainsi qu'à une diminution de l'organisation des pores et donc à une chute de l'accessibilité [5]. Un compromis optimal doit donc être trouvé entre taux de fonctionnalisation et accessibilité. Pinnavaia, le situe à 50% de précurseur organosilylé dans la synthèse [5].

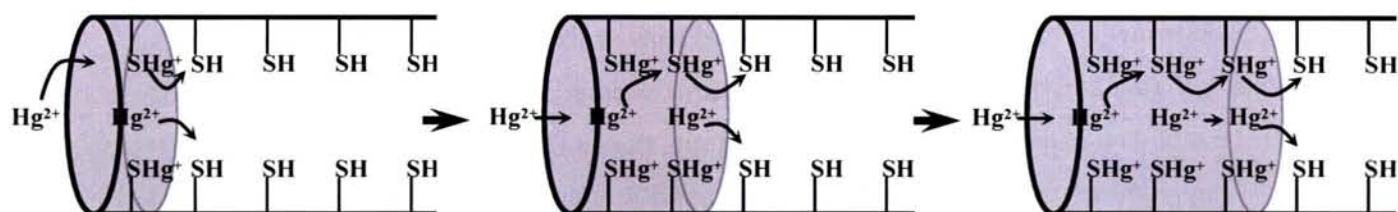
Là encore, dans toutes ces études, l'influence du pH, et donc la spéciation de  $\text{Hg}^{(II)}$  ne sont pas pris en compte.

Comme nous le verrons dans le chapitre 1.4, le développement de capteurs électrochimiques nécessite des matériaux présentant des vitesses d'accès aux groupements fonctionnels rapides. Assez peu d'études concernent la cinétique de diffusion de  $\text{Hg}^{(II)}$  dans les matériaux mésoporeux organisés.

Le groupe de Fryxell a, le premier, mis en évidence la vitesse élevée de fixation de  $\text{Hg}^{(II)}$  par ces matériaux [106], mais il n'a utilisé qu'une équation empirique de cinétique caractérisant les cinétiques de chimisorption. Il ne tient d'ailleurs pas compte de la taille des particules qui joue un rôle sur la vitesse de diffusion de  $\text{Hg}^{(II)}$  dans ces matériaux mésoporeux [46].

Le groupe de Mercier a utilisé un modèle de diffusion sphérique dans des matériaux homogènes obtenus par cocondensation inspiré d'un modèle classiquement utilisé pour étudier la diffusion dans les zéolithes [148]. Il observe alors un effet synergique au fur et à mesure du remplissage des mésopores par le mercure. Il attribue ce phénomène à la progression du mercure suivant deux modes. Tout d'abord par diffusion du gradient de concentration de  $\text{Hg}^{2+}_{\text{libre}}$  de l'extérieur jusqu'au fond des mésopores. Puis par une progression de proche en proche par saut de fonctions organiques en fonctions organiques (cf. Figure 10).

Mais son étude s'est limitée à des taux de 6% d'organoalkoxy silane dans la synthèse et met en évidence des vitesses de diffusion relativement lentes. Par contre, ces vitesses augmentent avec la densité de fonctions organiques dans les mésopores.



**Figure 10 :** Schématisation de la diffusion de  $Hg^{2+}$  dans des pores réguliers fonctionnalisés par des groupements mercaptopropyle (d'après [148]).

M. Etienne a étudié la cinétique de protonation de silices greffées par des groupements amine, mais aussi les cinétiques de fixation de  $Cu^{(II)}$  et  $Hg^{(II)}$  par des silices greffées par des groupements respectivement aminopropyle et mercaptopropyle. Ces études ont été menées sur des matériaux à structures amorphes [150] et ordonnées [151]. Les cinétiques observées sont limitées par la diffusion des protons ou des métaux lourds à l'intérieur des matériaux, et donc sont dépendantes des caractéristiques structurales de ceux-ci.

Avec les matériaux amorphes, il a mis en évidence des vitesses de diffusion plus importantes dans les matériaux présentant des tailles de pore plus grandes, un plus faible taux de fonctionnalisation, et surtout une plus petite taille de particule. Par contre, il n'observe pas de phénomène de synergie comme Mercier, mais plutôt une diminution de la vitesse de diffusion, au fur et à mesure du remplissage progressif des sites de fixation.

Les matériaux à structure ordonnée mettent en évidence des vitesses de diffusion plus rapides que leurs homologues amorphes. Si cet effet est incontestable dans le cadre de la fixation des métaux lourds ( $Cu^{(II)}$  et  $Hg^{(II)}$ ), il est à nuancer dans le cas de la protonation des silices aminées. En effet, dans ce dernier cas, la vitesse de diffusion chute rapidement au fur et à mesure du remplissage des sites de protonation et de plus rapide devient plus lente dans les matériaux à structure ordonnée par rapport à leurs homologues amorphes. Ces limitations de la vitesse de progression des cations sont attribuées à l'apparition de charges sur les groupements organiques situés dans un environnement structuré.

Le type de structure (hexagonale ou cubique), la distribution des groupements fonctionnels (fonctionnalisation par greffage ou par cocondensation), ..., doivent aussi jouer un rôle sur la diffusion. Ces derniers points méritent d'être examinés de manière plus approfondie.

## **I.4 Implication des silices fonctionnalisées en électrochimie.**

La silice est un isolant électrique. Mais ses propriétés (stabilité mécanique, structure rigide à 2 ou 3 dimensions, ...), les différentes formes sous lesquelles on peut la trouver (film, poudre, monolithe, fibre, ....) ainsi que la variété de modification de sa surface en font un matériau de choix pour le développement de nouvelles applications électrochimiques [5,73,83,84,142,152,153].

### **I.4.1 Préparation d'électrodes modifiées par les silices.**

L'exploitation des silices en électrochimie n'est pas directement possible, elle nécessite de les coupler avec un matériau conducteur afin de constituer une électrode modifiée.

L'obtention d'électrodes chimiquement modifiées par des matériaux à base de silice implique soit leur dispersion au sein d'une matrice composite conductrice, soit le dépôt d'un film sol-gel à la surface d'une électrode solide [154]. Le développement d'un certains nombres de procédures basées sur ces deux méthodes a permis d'obtenir une très grande variété d'électrodes. Dans la suite de ce chapitre, sont repris les principaux types d'électrodes ayant donné lieu à de nombreuses applications. Une mise au point plus précise de tous ces développements a été effectuée par Walcarius [83,153]

#### I.4.1.1 Dispersion dans une pâte de carbone.

Une des méthodes les plus directe consiste à disperser intimement la silice dans une matrice conductrice constituée de poudre de carbone qui assure la conduction du courant électrique et d'un liant inerte qui assure la cohésion de l'ensemble [155]. Depuis leur découverte en 1958 par Adams [156], ce type d'électrodes à base de pâtes de carbone a fait l'objet de nombreux développements [155,157].

Une des principales applications électrochimiques des électrodes modifiées est l'électroanalyse pour la détection ou la quantification d'espèces électroactives en solution, comme les métaux. Cette méthode consiste en une première étape de préconcentration de l'analyte à l'interface électrode-solution qui exploite l'affinité particulière de la silice pour l'analyte. Le groupement fonctionnel doit être judicieusement choisi en fonction de l'analyte. Cette étape engendre une augmentation localisée (à l'interface électrode/solution) de la



concentration de l'analyte, qui peut ensuite être plus facilement détecté électrochimiquement par l'électrode.

Par exemple, la détection de  $\text{Cu}^{(\text{II})}$  a ainsi pu être réalisée par des électrodes à pâte de carbone modifiées par des silices fonctionnalisées par des groupements amine [93,98] ou carnosine [126]. La détection simultanée de  $\text{Cd}^{(\text{II})}$ ,  $\text{Co}^{(\text{II})}$ ,  $\text{Pb}^{(\text{II})}$  a été obtenue en utilisant des électrodes à pâte de carbone modifiées par des silices fonctionnalisées par l'acide carbamoylphosphonique [128].

La fixation et la détection de  $\text{Hg}^{(\text{II})}$  est possible via le recours à des silices fonctionnalisées par des groupements thiol [158,159] et engagées dans des électrodes à pâte de carbone modifiées. Sa détection est possible jusqu'à des concentrations de  $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'utilisation de silices modifiées par des groupements aminés permet la fixation sélective de certaines espèces du mercure [96]. En effet, le cation  $\text{Hg}^{2+}$  ainsi que les espèces hydroxylées ( $\text{HgOH}^+$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgOHCl}$ ) peuvent se fixer suivant un mécanisme de complexation, les espèces anioniques (comme  $\text{HgCl}_3^-$  ou  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , en présence de  $\text{Cl}^-$ ) se fixent suivant un mécanisme d'échange d'ion sur les groupements aminés. De même, les gels de silice purs permettent la fixation du mercure, mais uniquement sous sa forme hydroxylée ( $\text{HgOH}^+$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HgOHCl}$ ) [37,53]. Ainsi l'utilisation successive de ces trois types d'électrodes modifiées permet la détermination par électrochimie de la concentration totale en mercure(II) ainsi que des concentrations des différentes espèces du mercure(II) en solution.

#### 1.4.1.2 Dispersion de particules conductrices dans le sol de synthèse : électrodes composites céramique-carbone et électrodes imprimées.

Dans le but de s'affranchir du liant des pâtes de carbone, entre autres, le procédé sol-gel a permis le développement d'un nouveau type d'électrodes : les électrodes composites céramique-carbone. Celles-ci sont obtenues en dispersant de la poudre de carbone dans le sol de synthèse avant gélification. On obtient alors directement un squelette robuste de silice dans lequel des particules de carbone interconnectées sont immobilisées. La souplesse du procédé sol-gel permet d'obtenir des électrodes présentant des caractéristiques ainsi que des géométries variées [160].

De petites électrodes composites ont aussi été développées sous la forme d'électrodes imprimées [161]. La fabrication de ces capteurs se fait par dispersion du sol de synthèse dans une encre conductrice (constituée de particules de carbones ou d'or dans une solution

d'hydroxypropyl-cellulose) qui est ensuite déposée sur un support plat permettant de réaliser une connexion électrique. L'utilisation d'un tensioactif dans le sol de synthèse permet même la synthèse d'électrodes en dispersant simplement ce sol dans les particules conductrices, sans cosolvant (comme dans l'encre) [162].

#### I.4.1.3 Modification de la surface des électrodes par un film fin de silice.

Le passage par un état visqueux du mélange de synthèse permet, au procédé sol-gel, un grand nombre de mise en œuvre du matériau final, comme le dépôt de films fins sur une surface.

Ce dépôt peut-être obtenu par « spin-coating » (dépôt puis centrifugation rapide du support afin d'évaporer le solvant), « dip-coating » (le substrat est trempé dans le mélange sol-gel, retiré à vitesse contrôlée puis soumis à l'évaporation) ou « dropping » (simple dépôt suivi de l'évaporation du solvant) [4]. La modification du film peut se faire suivant différentes méthodes comme par greffage, ou par réaction de cocondensation avec des organoalkoxysilanes, mais aussi par encapsulation, comme par exemple des molécules biologiquement actives (enzymes, ...). Une très grande variété de films peut-être obtenue, que ce soit du point de vue de la modification, ou de la structure, ce qui permet d'envisager un grand nombre d'applications, notamment dans le domaine des biocapteurs [83,153].

Lors de sa thèse, S. Sayen [4] a mis au point la formation électro-assistée de films sol-gel à base de silice modifiée par des groupements mercaptopropyle. Cette technique a permis entre autre de développer un nouveau capteur de Hg<sup>(II)</sup> sous la forme d'un film fin de silice fonctionnalisé par des groupements thiol.

### **I.4.2 Electrochimie et phénomènes de transport de matière et de transfert de charge dans les matériaux mésoporeux.**

#### I.4.2.1 Transport de matière dans les matériaux mésoporeux, applications électrochimiques.

De manière générale, les phénomènes de diffusion à l'intérieur des matériaux mésoporeux à base de silice sont relativement rapides, et ce d'autant plus qu'ils possèdent de larges pores. Les méthodes classiques d'étude de ces phénomènes cinétiques par mise en suspension, prélèvement puis dosage sont inappropriées. L'électrochimie présente une bonne

alternative pour ce type d'étude, car elle permet d'obtenir un échantillonnage suffisamment serré.

Le principe est d'utiliser une sonde électrochimiquement active et de suivre sa consommation au cours du temps. C'est la procédure mise au point par M. Etienne [150], où la consommation du mercure(II) par une suspension de silices fonctionnalisées par des groupements thiol est suivie au moyen d'une électrode tournante de carbone vitreux.

Une des applications majeures des silices en électrochimie, est l'électroanalyse (capteurs de métaux lourds, biocapteurs, ...). La qualité de la préconcentration constitue un paramètre clef dans l'efficacité du capteur. Nous avons vu que les vitesses de diffusion étaient plus importantes dans les matériaux mésoporeux à structure ordonnée que dans leurs homologues amorphes. (cf. I.3.3). La structure des matériaux est donc un paramètre important pour le développement de nouveaux capteurs, ce qui fait l'objet d'un bon nombre d'études [84] et les matériaux mésoporeux à structure ordonnée sont donc des candidats de choix pour la modification d'électrodes.

Ainsi Sayen *et col.* ont démontré que les conditions de synthèse des hybrides organique-inorganique à base de silice influent sur le matériaux final, ce qui engendre une modification de la réponse électrochimique lorsque cet hybride est engagé dans une électrode à pâte de carbone [163]. Cette modification de la réponse électrochimique peut-être reliée à l'évolution des vitesses de diffusion de l'analyte (en l'occurrence  $Hg^{2+}$ , dans le cas présent) dans les matériaux mésoporeux. Ainsi l'utilisation de pâtes de carbone modifiées par des silices mésoporeuses fonctionnalisées permettrait de comparer les vitesses de diffusion dans ces matériaux. Ce dernier point mérite d'être approfondi et sera traité dans le chapitre V.

#### 1.4.2.2 Comportement électrochimique et transferts de charge avec le ferrocène.

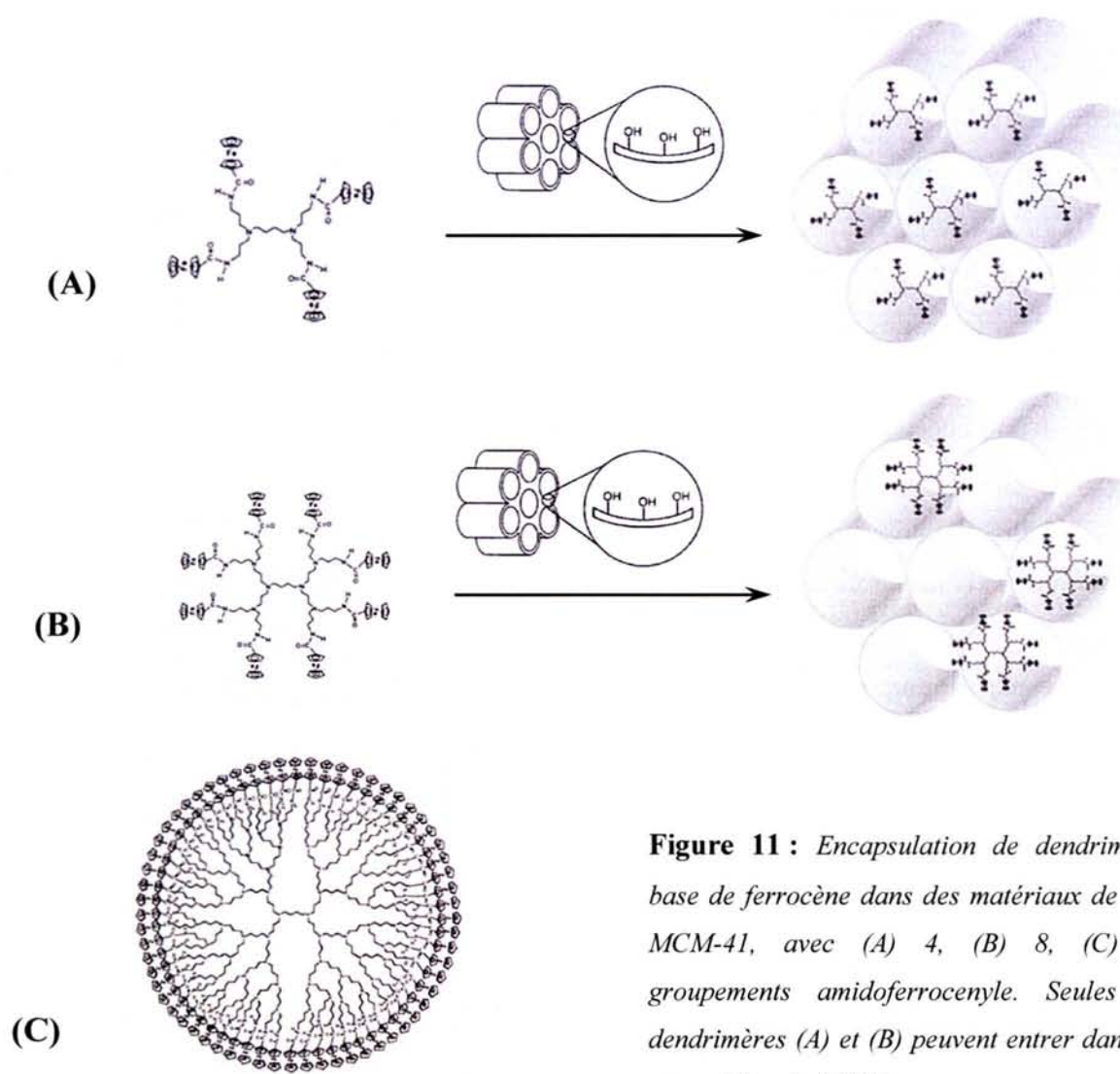
L'association par une liaison covalente d'une espèce électroactive dans un réseau tridimensionnel rigide (polysiloxane par exemple) constitue ce que l'on appelle un polymère redox [164]. L'utilisation de ces polymères fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs années notamment en ce qui concerne l'exploitation des propriétés électrochimiques de ces matériaux [154,164,165]. Le ferrocène, par exemple, est très souvent utilisé en tant qu'agent médiateur assurant le transfert de charge dans les biocapteurs [83].

Collinson a récemment réalisé la caractérisation électrochimique en milieu aqueux de films hybrides organique-inorganiques à base de silice, fonctionnalisés par des groupements ferrocène [166]. La stabilité de ces systèmes où le ferrocène est lié de manière covalente est meilleure que celle observée avec des gels où le ferrocène est encapsulé.

La conduction électronique au sein de ces matériaux s'effectue par saut d'électrons de fonctions organiques en fonctions organiques. Si la réponse électrochimique de ces systèmes dépend de la vitesse de 'pseudo diffusion' des électrons dans ces matériaux, il faut aussi prendre en compte la diffusion des ions compensateurs de charges [154,164]. Ceci peut se traduire par une dépendance de l'intensité en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage [167]. Leech a observé une modification du potentiel électrochimique en fonction de la nature (taille) de l'anion, mais aussi de sa concentration (augmentation du potentiel avec la diminution de la concentration) [168]. Pour être complet, il faut considérer l'anion, le cation, mais aussi le solvant bougeant simultanément au travers du polymère conducteur influant sur la réponse électrochimique du ferrocène [168,169]. Ces observations ont permis, par exemple, la mise au point d'un capteur potentiométrique des ions  $H^+$  en milieux fortement concentrés en acide sulfurique tels qu'on peut les rencontrer dans les batteries au plomb [170].

L'utilisation de matériaux mésoporeux à structure régulière et organisée devrait permettre une meilleure diffusion des espèces chargées, compensatrices de charges. Le contrôle de la structure doit aussi permettre de contrôler les différents processus électrochimiques. Le groupe de Diaz *et col.* a réussi à mettre en évidence le premier exemple de transfert électronique au travers d'un matériau mésoporeux par saut d'électrons en utilisant des dendrimères à base de ferrocène encapsulés dans des matériaux mésoporeux [171] (cf. Figure 11)

La plupart des études sont réalisées en milieu organique ( $CH_3CN$ ,  $CH_2Cl_2$ , ...). Il n'existe pas ou très peu d'études réalisées en milieu aqueux. Nous n'avons recensé qu'une seule étude traitant des transferts électroniques par sauts d'électrons dans des matériaux de type MCM-41 dont les groupements fonctionnels sont fixés par une liaison covalente [172]. Celle-ci se base sur des groupements de type viologène.



**Figure 11 :** Encapsulation de dendrimères base de ferrocène dans des matériaux de type MCM-41, avec (A) 4, (B) 8, (C) 64 groupements amidoferrocenyle. Seules les dendrimères (A) et (B) peuvent entrer dans les pores (d'après [171]).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique - BP 11  
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

## Chapitre II :

Méthodes analytiques et électroanalytiques pour la  
caractérisation des hybrides organo-minéraux.

---

---

## **Chapitre II : Méthodes analytiques et électroanalytiques** **pour la caractérisation des hybrides organo-** **minéraux.**

<b>II.1 Analyse du solide et des solutions.</b>	<b>40</b>
II.1.1 Granulométrie laser.	40
II.1.2 Analyse BET des isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> à 77K.	41
II.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).	44
II.1.4 Microscopie Electronique à Transmission (MET).	44
II.1.5 Diffraction des rayons X (DRX).	45
II.1.6 Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES).	46
II.1.7 Analyse élémentaire.	48
<b>II.2 Méthodes électrochimiques.</b>	<b>49</b>
II.2.1 Voltampérométrie cyclique.	50
II.2.1.1 Cas de systèmes électrochimiques en solution.	51
II.2.1.2 Cas de systèmes électrochimiques immobilisés.	52
II.2.2 Voltampérométrie différentielle impulsionnelle.	53
II.2.3 Ampérométrie (en régime de diffusion stationnaire).	54
<b>II.3 Applications des méthodes électrochimiques.</b>	<b>56</b>
II.3.1 Dosage de Hg <sup>(II)</sup> et Ag <sup>(I)</sup> en solution sur électrodes tournantes d'or, de carbone vitreux et de platine.	56
II.3.1.1 Dosage de Hg <sup>(II)</sup> sur électrode tournante d'or.	56
II.3.1.2 Dosage de Hg <sup>(II)</sup> sur électrode tournante de carbone vitreux.	59
II.3.1.3 Dosage de Ag <sup>(I)</sup> sur électrode tournante de platine.	60
II.3.2 Suivi cinétique de la fixation de Hg <sup>(II)</sup> sur des matériaux fonctionnalisés : l'exemple d'une terre à Diatomée, modifiée par des groupements thiol.	60
II.3.2.1 Domaine de linéarité, calibration.	61
II.3.2.2 Illustration de la méthode via l'utilisation d'un adsorbant de type terre à Diatomée fonctionnalisée par des groupements thiol.	62
II.3.3 Utilisation des pâtes de carbone dans en mode accumulation-détection.	64

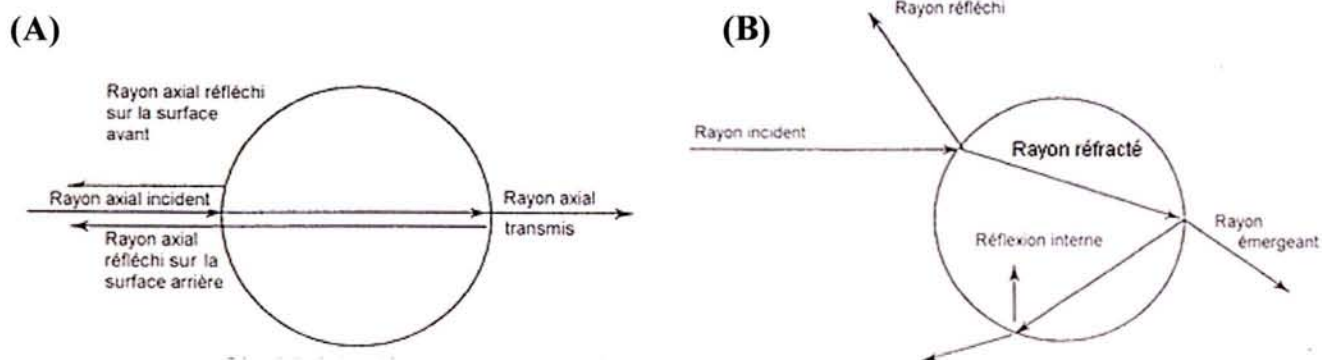
## II.1 Analyse du solide et des solutions.

Un certain nombre de techniques ont été mises en œuvre afin de caractériser les matériaux, notamment en ce qui concerne leurs caractéristiques physico-chimiques et leur composition.

### II.1.1 Granulométrie laser.

La distribution des tailles de particules dispersées en solution a été mesurée par un granulomètre laser (Horiba LA 920) équipé de deux sources de lumière : un laser He-Ne ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ , 1 mW) et une lampe au tungstène filtrée ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ , 50 W).

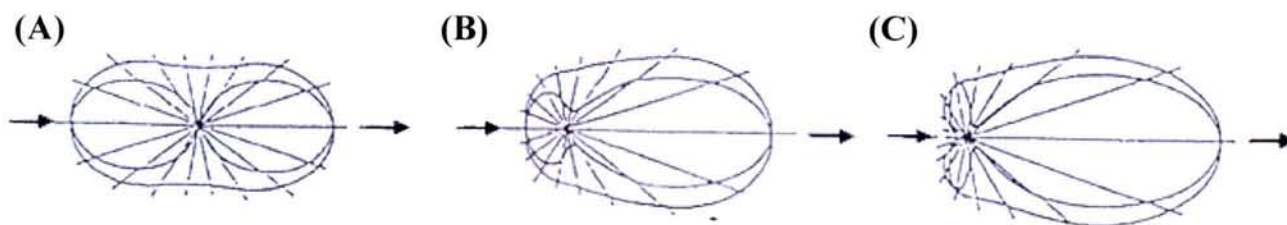
La mesure se base sur la théorie de Mie, de diffusion de la lumière par des particules qui présentent un indice de réfraction différent de celui du milieu dans lequel elles se trouvent. Lorsqu'une particule sphérique, homogène, isotrope et d'indice de réfraction  $n$ , est éclairée par un faisceau de lumière incident, la lumière n'est pas seulement réfléchi par la particule, mais elle peut être diffusée et réfracté ou encore diffusée et subir une réflexion interne (cf. Figure 12)



**Figure 12 :** Illustration de la déviation de la lumière par une particule sphérique sous (A) une incidence normale à la surface ou (B) une incidence quelconque (d'après [173]).

La théorie de Mie se base sur les équations de l'électromagnétisme de Maxwell, et son développement est extrêmement lourd. Pour simplifier, on extrait deux termes : un premier, relatif à la diffusion de Rayleigh qui est prédominant pour décrire la diffusion des petites particules (par rapport à la longueur d'onde incidente,  $\lambda$ ) ; un second terme relatif à la diffraction de Fraunhofer qui devient prépondérant pour les grosses particules (cf. Figure 13).





**Figure 13 :** Variation de l'angle de diffusion-réfraction de la lumière par des particules suivant la théorie de Mie, pour (A) des petites particules, (B) des particules de taille proche de  $\lambda$ , (C) des grosses particules (d'après [174]).

Ainsi pour les grosses particules on a essentiellement une diffusion presque entièrement focalisée dans la direction frontale avec une relation linéaire entre la distribution de l'intensité et la distribution des tailles de particules. La mesure est effectuée au moyen du laser He-Ne (632,8 nm).

Par contre, pour les petites particules, on a en plus une diffusion latérale et une rétrodiffusion. Globalement, la diffusion se fait dans toutes les directions de l'espace avec des angles de plus en plus grands au fur et à mesure que la taille des particules diminue. La mesure de ces grands angles est limitée avec simplement le laser He-Ne. On couple alors à la mesure avec le laser, la mesure de la diffusion de la lumière issue de la lampe tungstène (filtrée à 405 nm).

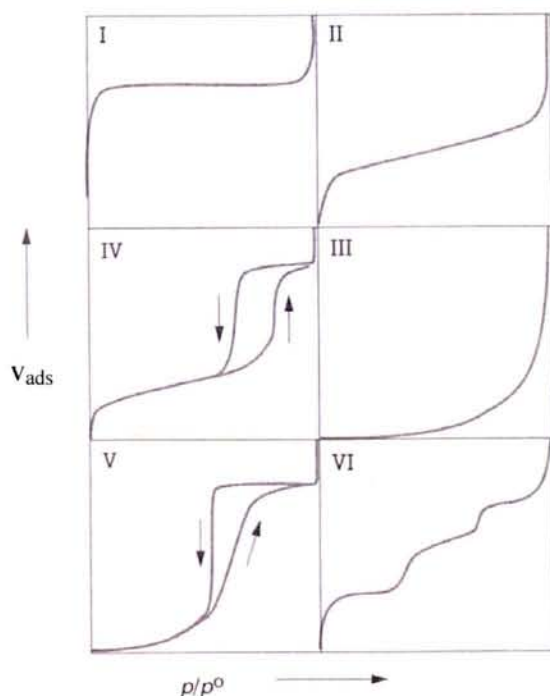
Cette analyse nous permet d'obtenir la distribution de taille des particules comprises entre 20 nm et 2 mm avec une fréquence volumique, massique ou en nombre. Toutes les mesures de cette thèse ont été effectuées dans l'eau distillée.

### **II.1.2 Analyse BET des isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77K.**

La détermination des surfaces spécifiques et des volumes de pores a été réalisée par la méthode BET (Brauner, Emmett et Teller) d'analyse des isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77K. Cette méthode se base sur la physisorption de molécules gazeuses sur un support solide. C'est une réaction exothermique qui est due à des interactions de type Van der Waals, ou à des liaisons hydrogènes entre les molécules gazeuses et le solide. Elle est favorisée à basse température et réversible à basse pression.

L'appareil utilisé au laboratoire est un Coulter SA3100, qui permet la mesure automatique par manométrie d'adsorption des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote. L'échantillon est tout d'abord dégazé sous vide pendant douze heures à 50°C (323K), puis (toujours sous vide) la cellule est plongée dans un Dewar rempli d'azote liquide (77K). L'injection progressive d'hélium (gazeux à 77K) permet dans un premier temps, grâce à la loi des gaz parfaits, de mesurer le volume de la cellule d'analyse non occupé par l'échantillon. Dans un second temps, après avoir remis l'échantillon sous vide, de l'azote est progressivement injecté dans la cellule. L'isotherme est tracée en représentant la quantité de gaz adsorbée ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) en fonction de la pression relative du gaz par rapport à la pression de vapeur saturante à la température considérée ( $P/P^\circ$ ).

Selon la nomenclature IUPAC [175], il existe six types d'isothermes (cf. Figure 14).



**Figure 14 :** Représentation des six types d'isothermes d'adsorption physique selon les nomenclatures IUPAC (d'après [176]).

➤ L'isotherme réversible de type I est caractéristique des matériaux microporeux. Elle se traduit par une adsorption initiale rapide puis par une stabilisation vers une valeur limite qui traduit la saturation de l'adsorbant.

➤ L'isotherme de type II est obtenue pour des matériaux non poreux ou présentant une macroporosité hétérogène. On observe une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre due à un épaissement progressif de la couche adsorbée.

➤ L'isotherme de type IV se rencontre lorsqu'il y a un phénomène de condensation capillaire après la formation de la monocouche, ce qui se traduit par la présence d'une hystérèse avec un petit écart entre les courbes d'adsorption et de désorption. Cette isotherme est typique des matériaux mésoporeux, c'est celle que nous avons le plus souvent rencontrée durant cette thèse.

➤ Les isothermes de type III et V sont relativement rares. Elles traduisent une faible interaction entre adsorbant et adsorbé. Elles peuvent être observées, par exemple, lors de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe.

➤ L'isotherme de type VI représente une adsorption multicouche sur un substrat homogène non poreux, chaque marche correspondant à une couche adsorbée.

Il s'agit là d'une classification des isothermes pour des adsorbants types. Les isothermes expérimentales observées sont souvent la combinaison de plusieurs types d'isothermes, révélant ainsi la complexité des surfaces observées.

En 1938, Brauner, Emmett et Teller développent un modèle pour décrire les isothermes d'adsorption-désorption [177], en s'appuyant sur le concept de couches monomoléculaires développé par Langmuir. Ils considèrent l'adsorption de l'adsorbant sous forme de couches monomoléculaires successives sur la surface du matériau. Un certain nombre d'hypothèses permettent le développement mathématique. Tout d'abord, le nombre total de sites d'adsorption est identique pour toutes les couches et au sein d'une même couche, tous les sites sont équivalents, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'interactions adsorbant-adsorbant (pas d'interactions latérales). Ils font aussi l'hypothèse qu'au-delà de la première couche, l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbant.

En appliquant ce modèle mathématique aux isothermes expérimentales, il est possible de calculer la surface spécifique des matériaux (ou surface BET) ainsi que de déterminer le volume poreux. Il faut tout de fois être prudent avec ces mesures, car elles ne tiennent pas compte de la microporosité et peuvent varier en fonction de la molécule sonde utilisée (on peut utiliser du Kr à la place de N<sub>2</sub>, par exemple). Mais cette mesure, toujours réalisée dans les mêmes conditions, reste valable pour la comparaison des matériaux entre eux.

### **II.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).**

En complément de la mesure des tailles de particule par granulométrie laser (cf. II.1.1), la microscopie électronique à balayage fournit une vision de la surface des particules macroscopiques. Cette technique a pour principe le balayage de la surface des particules par un faisceau d'électrons de haute énergie, ce qui a pour effet l'émission d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ceux-ci, issus d'une faible profondeur, sont collectés et permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface.

Ainsi, il est possible de visualiser directement la morphologie (forme, taille) des particules, leur rugosité de surface éventuelle ainsi que la présence, la taille et l'étendue de macropores ou macrocanaux.

Les clichés ont été obtenus au Service Commun de Microscopie Electronique à Balayage de l'Université Henri Poincaré de Nancy I, à l'aide d'un microscope Philips XL30. L'échantillon est préparé en déposant la poudre sur un adhésif recouvert d'une fine couche de graphite. L'excès de matière est enlevé avec de l'air comprimé. L'échantillon est ensuite métallisé, sous vide, par pulvérisation cathodique d'une couche d'or ou de carbone.

### **II.1.4 Microscopie Electronique à Transmission (MET).**

La microscopie électronique en transmission permet l'observation d'un objet en volume. Un faisceau d'électrons est condensé sur l'échantillon par un système de lentilles. Les électrons transmis par l'échantillon passent au travers d'un second système de lentilles afin de former une image agrandie de l'objet. Le contraste de l'image est fonction de la diffusion des électrons, c'est-à-dire qu'il dépend de la proportion du nombre d'électrons transmis et diffusés entre les différentes zones de l'échantillon.

Cette microscopie permet l'étude de la structure locale des matériaux ainsi que de leurs défauts. Elle fournit par exemple des informations sur les déformations et les modifications locales de structure.

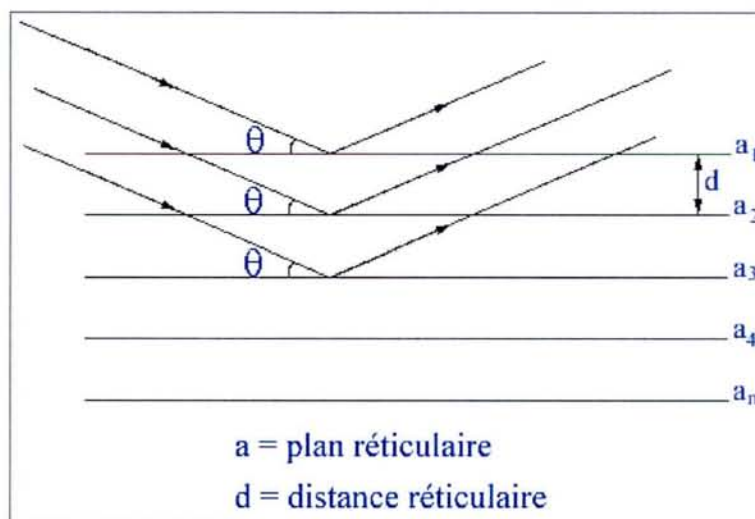
Les expériences ont été réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique en Transmission de l'Université Henri Poincaré de Nancy I, sur un appareil Philips CM20 opérant à 200 keV. L'échantillon est préparé par dispersion sous ultrasons dans une solution d'éthanol à 95%, puis une goutte est déposée sur une grille d'analyse en cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe. Après séchage, l'échantillon est prêt et est introduit dans l'appareil, sous vide.

L'analyse des silices est rendue difficile par la possible destruction du réseau par le faisceau incident. D'autres parts, le maintien des particules sur la grille se fait par de simples interactions de Van der Waals. Les petites particules, sous l'effet du bombardement d'électrons, ont tendance à bouger, ce qui rend difficile la formation d'une image nette.

En complément de la formation d'une image, l'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) permet d'obtenir une composition localisée de l'échantillon. L'absorption de photoélectrons par les atomes du solide observé donne lieu à une émission fluorescente de désexcitation d'un photon X, d'énergie  $E=h\nu$ . Chaque élément émet une ou plusieurs raies de longueur d'onde différentes qui lui sont caractéristiques et constituent sa signature. L'analyse de ce rayonnement fluorescent permet d'obtenir une cartographie de l'échantillon en fonction de sa composition.

### **II.1.5 Diffraction des rayons X (DRX).**

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser l'organisation des matériaux mésoporeux. Elle se base sur les interactions entre les rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  et la matière organisée avec des distances du même ordre de grandeur que  $\lambda$ . L'irradiation d'un matériau par un faisceau de rayons X engendre un phénomène de diffusion cohérente et élastique autour des atomes. Les interférences entre les ondes diffusées par chaque atome entraînent la formation d'ondes diffractées (cf. Figure 15).



**Figure 15 :** Illustration de la diffraction des rayons X selon la loi de Wulff-Bragg.

Les familles de plans de diffraction sont indexées selon les indices de Miller (hkl). La longueur d'onde ( $\lambda$ ), la distance entre les plans du réseau cristallin ( $d_{hkl}$ ) et l'angle de diffraction ( $\theta$ ) sont corrélés par la relation de Bragg (cf. Eq. 13)

Eq. 13 
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$$

Les mesures ont été effectuées par un appareil Philips X'PERT PRO en utilisant une cathode de Cu ( $\lambda_{K\alpha}=1,5406 \text{ \AA}$ ), par le Service Commun de Microscopie de diffraction des rayons X de l'Université Henri Poincaré de Nancy I.

Dans le cadre de l'étude des matériaux mésoporeux à base de silice, on a des murs de silice amorphes, mais il peut exister une organisation à longue distance de ces murs entre eux, lorsqu'ils sont synthétisés en présence de tensioactif. Cette organisation est visible par diffraction des rayons X, aux bas angles. La Figure 16 reprend les diffractogrammes obtenus pour deux silices mésoporeuses organisées suivant une périodicité hexagonale, ou cubique. Les pics (position et intensité) obtenus pour chaque plan réticulaire sont propres à une structure [19,21].

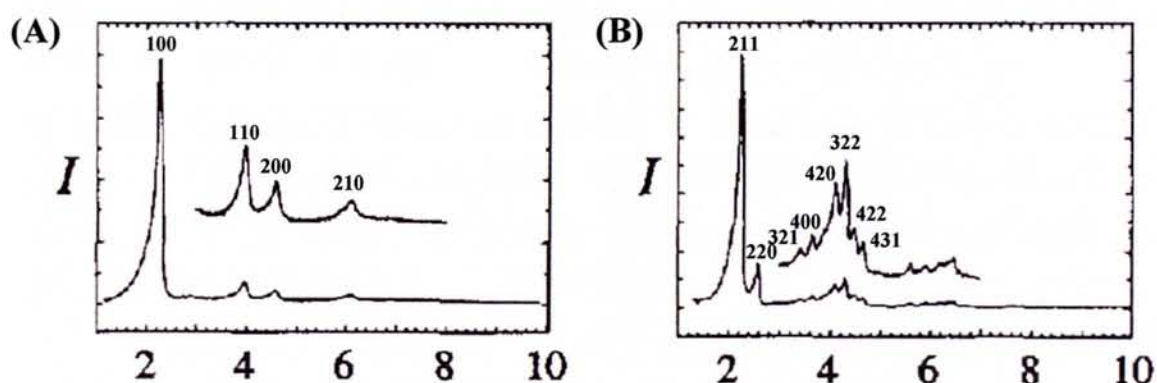


Figure 16 : Exemples de diffractogrammes des rayons X obtenus pour des structures types (A) MCM-41 (hexagonale) (B) MCM-48 (cubique) (d'après [21]).

### II.1.6 Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES).

La torche à plasma ou "Inductive Coupled Plasma by Atomic Emission Spectrometry" (ICP-AES) a été utilisée pour mesurer les concentrations de mercure et de fer en solution aqueuse. Cette technique se base sur l'émission de photons par les atomes préalablement excités. Les longueurs d'ondes des photons émis sont propres à chaque élément, l'intensité est proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément.

Tout d'abord, on forme un plasma d'argon. Il s'agit d'argon gazeux auquel on applique des décharges électriques. Il y a alors émission d'électrons et création d'ions  $\text{Ar}^+$ . Les électrons sont accélérés dans un champ électromagnétique, ce qui accroît leur énergie. La collision entre ces électrons et les autres atomes d'argon, entraîne l'ionisation en chaîne du gaz, ce qui constitue un plasma, dont la température peut atteindre  $6000^\circ\text{C}$ .

L'échantillon est ensuite introduit dans ce plasma. Il est alors solvato, vaporisé, dissocié sous forme d'atomes, puis ionisé. Ce mécanisme n'est pas encore totalement élucidé, mais on peut supposer que la majorité de l'ionisation et de l'excitation résulte de collisions entre les atomes de l'échantillon et les électrons énergétiques du plasma [178]. Après une collision, les atomes gagnent de l'énergie, mais se trouvent dans un état instable. Le retour rapide à un niveau de plus basse énergie (plus stable) s'accompagne de l'émission d'un photon.

L'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner une longueur d'onde qui sera caractéristique de l'élément à doser. Après avoir tracé une droite de calibration par rapport à une gamme étalon, on peut directement, à partir de l'intensité mesurée, calculer la concentration de l'élément considéré.

Cette technique permet d'apporter des informations précises sur les concentrations des espèces atomiques (moins de  $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), mais sans renseignement sur leur environnement chimique.

Cette technique est très sensible aux effets de matrice, notamment la présence de sodium. En effet, le sodium est un élément qui donne lieu à une forte réponse, ce qui peut modifier la réponse de l'analyte. De même, d'autres éléments présents peuvent émettre à des longueurs d'ondes proches de celle de l'analyte et ainsi écranter ou augmenter le signal observé. Il est donc important de vérifier avant tout dosage qu'aucun élément présent ne vienne interférer sur la réponse de l'élément que l'on souhaite doser.

De plus, la gamme étalon doit être réalisée dans le même milieu que celui utilisé pour l'échantillon afin de minimiser tout effet de matrice. Malgré tout, entre deux échantillons, il peut subsister des différences qui vont d'une mesure à l'autre être à l'origine d'erreurs plus ou moins importantes. Pour palier à tout effet de matrice, on peut réaliser un dosage suivant la méthode des ajouts dosés. Cette méthode consiste, après un premier dosage grossier, de rajouter une petite quantité connue et précise de l'élément à doser. Cet ajout doit être fait de façon à augmenter la quantité de l'élément à doser de 10 à 50%, sans pour autant diluer

l'échantillon. On conserve ainsi la même matrice avant et après ajout. La comparaison des réponses avant et après ajout permet de calculer la concentration initiale de l'échantillon

### **II.1.7 Analyse élémentaire.**

Des analyses élémentaires de la composition chimique du solide ont été effectuées :

➤ au Service Centrale d'Analyse du CNRS à Lyon sur les matériaux obtenus par cocondensation avec des quantités variables (de 0 à 100%) de MPTMS dans la synthèse. Nous avons ainsi pu déterminer la charge en groupements thiol de tous ces matériaux, mais aussi vérifier la quantité de mercure(II) adsorbé après une expérience d'adsorption.

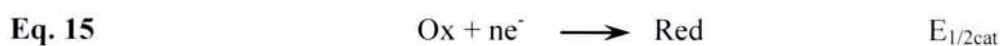
➤ à l'IUT de Chimie de l'université Robert Schuman de Strasbourg, par analyse organique élémentaire (CHNS-O) [179], pour déterminer les charges exactes en groupements thiol des matériaux synthétisés par le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse.



## **II.2 Méthodes électrochimiques.**

L'électrochimie a été largement employée pour caractériser les silices mésoporeuses, mais aussi pour développer des applications comme des capteurs à base de pâtes de carbone modifiées.

Plusieurs techniques ont été mises en œuvre. Toutes se basent soit sur une réaction d'oxydation qui aboutit à la perte d'un ou plusieurs électrons (cf. Eq. 14) ou bien une réaction de réduction qui se traduit par le gain d'un ou plusieurs électrons (cf. Eq. 15).



A chaque réaction est associé un potentiel électrochimique caractéristique de la réaction considérée.

Les techniques électrochimiques développées dans cette thèse, nécessitent un montage à trois électrodes relié à un potentiostat. Le montage à trois électrodes est constitué d'une électrode de travail, d'une électrode de référence, et d'une contre-électrode :

➤ L'électrode de référence (Ag/AgCl ; électrolyte : KCl 3M, AgCl<sub>sat</sub> ; E<sup>0</sup>=0,222 V) permet d'imposer ou de mesurer le potentiel de l'électrode de travail.

➤ La contre-électrode de platine permet d'assurer la circulation du courant électrique.

➤ L'électrode de travail constitue la partie sensible du dispositif. En fonction du but recherché, on peut trouver différents types d'électrodes, comme des électrodes de platine, d'or ou de carbone vitreux. Ces électrodes peuvent être utilisées telles quelles ou bien subir une modification chimique de leur surface (par exemple dépôt de film, ...), ce qui leur confère des propriétés particulières.

Nous avons aussi été amenés à utiliser des électrodes à pâtes de carbone, qui sont constituées d'un mélange de carbone et d'un liant chimiquement et électrochimiquement inerte (huile minérale ou paraffine). La dispersion d'un modifiant (par exemple un gel de silice fonctionnalisé) permet de modifier les propriétés chimiques de ces électrodes.

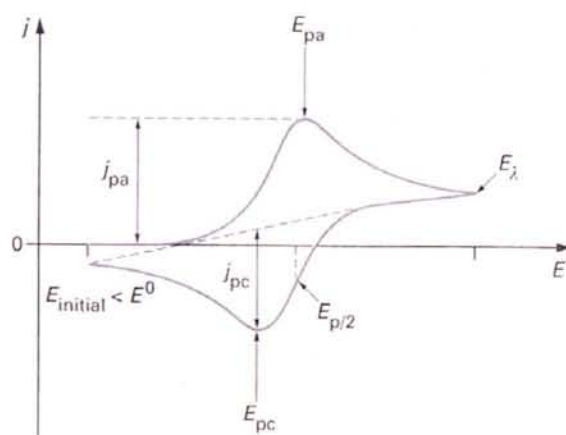
Dans cette thèse, la partie active de l'électrode de travail est constituée par un disque plan de diamètre 4mm en contact avec la solution étudiée.

Les potentiostats utilisés sont Autolab et  $\mu$ -Autolab, GPES electrochemical analysis system (Eco Chemie), ainsi qu'un potentiostat/galvanostat, model 273, EGG Instruments, Princeton Applied Research.

### II.2.1 Voltampérométrie cyclique.

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage triangulaire de potentiels en fonction du temps et de mesurer le courant qui en résulte. C'est-à-dire une progression à vitesse constante  $v$  ( $V.s^{-1}$ ) de  $E_i$  (potentiel initial (en V)) à  $E_\lambda$  (potentiel de demi-tour) puis un retour à  $E_i$ .

Lorsque le potentiel est à une valeur supérieure à  $E_{1/2an}$ , on observe l'oxydation de Red en Ox. Ceci se traduit par une augmentation de  $j$  (densité de courant). Par contre, lorsque le potentiel prend une valeur inférieure à  $E_{1/2cat}$ , on observe cette fois-ci la réduction de Ox en Red, et ceci se traduit par un courant  $j$ , de plus en plus négatif. La courbe  $j=f(E)$  (voltampérogramme) est représentée dans par la Figure 17, dans le cas d'un couple Ox/Red.



**Figure 17 :** Exemple d'un voltampérogramme cyclique entre  $E_i$  et  $E_\lambda$ .

$j_{pa}$ =densité de courant anodique ( $A.cm^{-2}$ ) ;  $j_{pc}$ =densité de courant cathodique ; ( $A.cm^{-2}$ )  
 $E_{pa}$ =potentiel d'oxydation anodique (V) ;  $E_{pc}$ =potentiel de réduction cathodique (V).

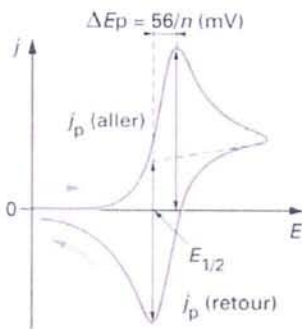
L'allure du voltampérogramme (la hauteur et la position des pics) dépend de la valeur des différentes concentrations des espèces Ox et Red, de la nature du système électrochimique considéré (vitesse de transfert de charge : rapide, quasi-rapide, lent), ainsi que du coefficient de diffusion des espèces.

II.2.1.1 Cas de systèmes électrochimiques en solution.

Lorsque les différentes espèces Ox et Red sont dissoutes en solution, la valeur de la densité de courant ( $j$ ) dépend de la vitesse de transfert de charge au niveau de l'électrode (système rapide ou lent), mais aussi de la vitesse de diffusion des espèces de la solution vers l'électrode ou de l'électrode, vers la solution. L'intégration des lois de diffusion de Fick conduit à l'expression de la concentration des espèces en solution au niveau de la surface de l'électrode. L'application de la loi du type de Nernst (pour un système rapide) ou de la loi de Butler-Volmer (pour un système quasi-rapide ou lent) permet d'aboutir à l'expression de  $j=f(E)$ .

Nous n'allons pas décrire, ici, les développements mathématiques qui conduisent à l'établissement de ces lois (cf. [180]). Par contre, il est important, en fonction du type de système considéré, de bien garder à l'esprit les différentes conclusions de ces développements :

➤ Système rapide (réversible) :



-  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n}$  (mV)  $n$  : nombre d'électrons échangés.

-  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  sont indépendants de la vitesse de balayage  $v$ .

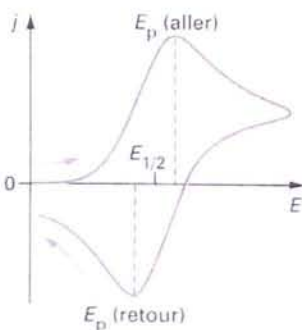
-  $j_{pa}/j_{pc}=1$ .

-  $j_p$  est proportionnel à  $v^{1/2}$  :

$j_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} (Dv)^{1/2} C^*$  (relation de Randles-Sevcik)

avec :  $C^*$  : concentration de l'espèce électroactive dans la solution (mmol.L<sup>-1</sup>).

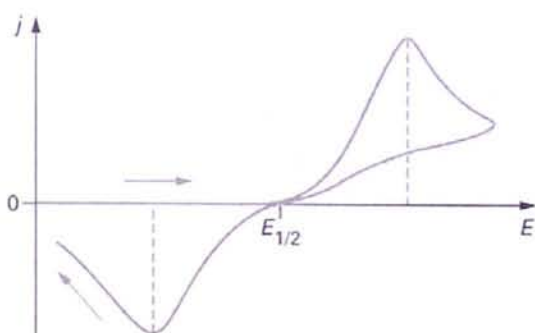
$D$  : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).



➤ Système quasi-rapide :

-  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} > \frac{59}{n}$  (mV) et augmente avec  $v$ , vitesse de balayage.

-  $j_p$  augmente avec  $v^{1/2}$ .



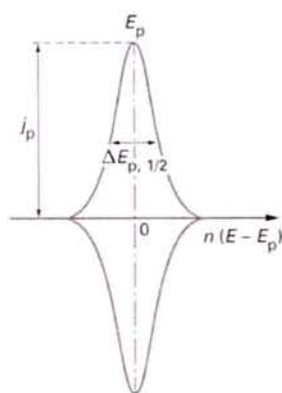
➤ Système lent :

- $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  varient en fonction de  $v$ , vitesse de balayage.
- $\Delta E_p$  augmente avec  $v$ .
- $j_{pa}/j_{pc} \neq 1$ .
- $j_p$  varie en  $v^{1/2}$ .

II.2.1.2 Cas de systèmes électrochimiques immobilisés.

Si les espèces Ox ou Red sont immobilisées à la surface de l'électrode (adsorption, électrode composite à base de pâte de carbone par exemple, ...), la diffusion des espèces électroactives n'intervient plus dans les processus électrochimiques. L'évolution de  $j$  en fonction de  $E$  ne nécessite plus de développer les équations de Fick [181].

➤ Système rapide :



- Les pics d'oxydation et de réduction sont l'image miroir l'un de l'autre par rapport à l'axe des potentiels.

-  $E_{pa} = E_{pc}$  et  $\Delta E_{p, 1/2} = 3,53 \frac{RT}{n\mathfrak{F}}$

avec :  $\Delta E_{p, 1/2}$  : largeur de pic à mi hauteur (mV)

$\mathfrak{F}$  : constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>)

-  $j_{pa} = j_{pc}$  et  $j_p = \frac{n^2 \mathfrak{F}^2}{4RT} v \Gamma^*$

avec :  $\Gamma^*$  : concentration surfacique de l'espèce considérée (mol.cm<sup>-2</sup>).

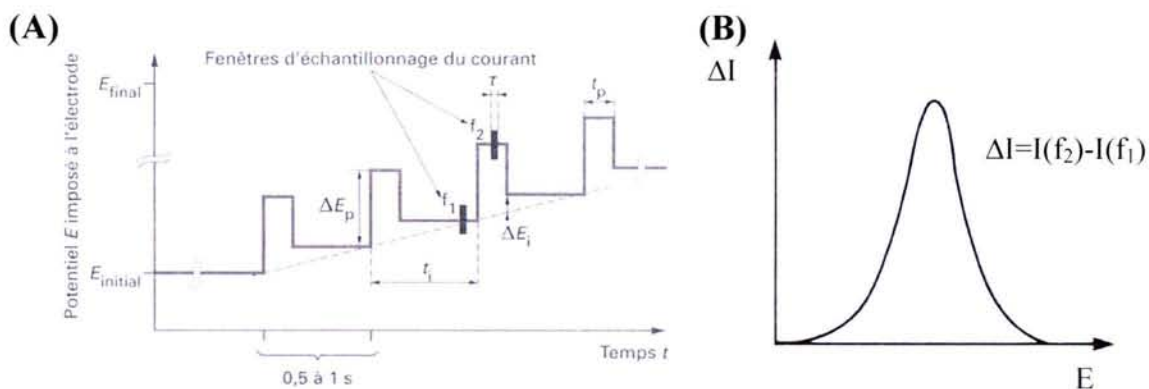
➤ Systèmes quasi-rapide et lent :

- Les pics d'oxydation et de réduction ont tendance à s'écarter ( $E_{pa} \neq E_{pc}$ ). On retrouve des voltampérogrammes présentant le même comportement que ceux rencontrés lorsque les systèmes sont dissous en solution.
- $j_p$  varie toujours en fonction de  $v$  (vitesse de balayage).

Globalement, le suivi de l'évolution de  $j_p$  (ou  $i_p$  pour une même électrode) en fonction de la vitesse de balayage ( $v$ ) permet de mettre en évidence s'il y a un contrôle diffusionnel ( $i_p = f(v^{1/2})$ ) ou non ( $i_p = f(v)$ ) de la transformation électrochimique.

### II.2.2 Voltampérométrie différentielle impulsionnelle.

La voltampérométrie différentielle impulsionnelle consiste à appliquer une série d'impulsions de potentiel ( $\Delta E_p$ ), régulières (pendant  $t_p$ ), au cours du balayage en potentiel (augmentation de  $\Delta E_i$  tout les  $t_i$ , de  $E_{\text{initial}}$  à  $E_{\text{final}}$ ) (cf. Figure 18 partie (A)).



**Figure 18 :** Schéma de principe de la voltampérométrie différentielle impulsionnelle.

(A) Signal d'excitation en potentiel. (B) Pic de courant résultant.

L'application brutale d'un changement de potentiel donne naissance à deux types de courants [182] :

- Un courant capacitif du à la modification de la charge de la double couche électronique, à l'interface électrode/solution. Il évolue rapidement pour quasiment s'annuler suivant les lois de l'électrocinétique en fonction de  $e^{-\frac{t}{RC}}$  ( $C$  : capacité de double couche de l'électrode).

- Un courant faradique provenant de la réaction électrochimique même. Ce courant suit la loi de Cottrell (évolution en fonction de  $\frac{1}{\sqrt{\pi t}}$ ) et se stabilise à une valeur limite.

L'échantillonnage du courant juste avant, et juste à la fin de l'impulsion ( $f_1 \rightarrow i(f_1)$  et  $f_2 \rightarrow i(f_2)$  de la Figure 18 partie (A)), permet de limiter le courant capacitif. Pour chaque valeur de potentiel ( $E_n = E_{\text{initial}} + n \Delta E_i$ ), on représente la valeur  $\Delta I = I(f_2) - I(f_1)$ , afin de suivre

l'évolution du courant faradique (cf. Figure 18 partie (B)). Cette technique, par rapport à la voltampérométrie linéaire, permet d'augmenter la sensibilité de la mesure en limitant les effets du courant capacitif (meilleur rapport signal/bruit). Nous l'avons notamment utilisée pour la détection électrochimique de  $\text{Hg}^{(II)}$  par redissolution anodique. Nous reviendrons sur ces applications dans les chapitres II.3.1 et II.3.3.

### **II.2.3 Ampérométrie (en régime de diffusion stationnaire).**

L'ampérométrie consiste à appliquer un potentiel à une électrode et de suivre au cours du temps l'évolution du courant. Lorsqu'on a un système électrochimique dissout en solution, donnant lieu à une réaction électrochimique au potentiel de l'électrode, on a apparition d'un courant électrique. Ce courant est fonction de la concentration des espèces en solution et à la surface de l'électrode.

En imposant une vitesse de rotation constante ( $\omega$ , en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) à l'électrode, on peut contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion ( $\delta$ , en cm), suivant l'Eq. 16 [180] :

$$\text{Eq. 16} \quad \delta = \frac{1,62\sqrt[3]{\nu D}}{\sqrt{\omega}}$$

Avec :  $\nu$  : viscosité cinématique du milieu ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )

$D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )

Si on se place dans un régime de diffusion stationnaire des espèces entre la surface de l'électrode et la solution, la résolution des équations de diffusion de Fick permet de définir des densités de courants limites de diffusion suivant les relations de Levich [180] :

$$\text{Eq. 17} \quad j_{la} = \frac{n\mathfrak{F}D_{red}C_{red}^*}{\delta}$$

$$\text{Eq. 18} \quad j_{lc} = \frac{n\mathfrak{F}D_{ox}C_{ox}^*}{\delta}$$

Avec :  $n$  : nombre d'électrons échangés

$\mathfrak{F}$  : constante de Faraday ( $96485 \text{ C.mol}^{-1}$ )

$C^*$  : concentration de l'espèce électroactive dans la solution ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )

Ainsi pour des conditions expérimentales données (taille et vitesse de rotation de l'électrode, milieu utilisé, ...), l'intensité du courant mesuré peut être directement reliée à la concentration de l'espèce électroactive considérée.

Cette technique a été utilisée notamment pour le suivi au cours du temps de la concentration en  $\text{Hg}^{(II)}$  d'une solution dans laquelle des matériaux fonctionnalisés par des groupements thiol ont été dispersés. Nous détaillons ce protocole expérimental dans le chapitre II.3.2.

### **II.3 Applications des méthodes électrochimiques.**

Les techniques électrochimiques présentées précédemment ont été utilisées dans le cadre de l'étude des matériaux mésoporeux à base de silice, fonctionnalisés par des groupements thiol.  $\text{Hg}^{(II)}$  en raison de son affinité pour les matériaux, de la diversité des formes sous lesquelles il est possible de le rencontrer en solution mais aussi de son activité électrochimique bien connue, a été utilisé comme sonde moléculaire. Les différents protocoles expérimentaux, présentés ici, ont été développés pour :

- doser le mercure résiduel après des expériences d'adsorption ou désorption en réacteur fermé.
- doser le mercure de manière *in situ*, pour des temps courts afin de suivre les cinétiques de fixation de  $\text{Hg}^{2+}$  par les silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol.
- détecter le mercure adsorbé sur des particules de silices mésoporeuses immobilisées dans une électrode à pâte de carbone modifiée par ces solides.

#### **II.3.1 Dosage de $\text{Hg}^{(II)}$ et $\text{Ag}^{(I)}$ en solution sur électrodes tournantes d'or, de carbone vitreux et de platine.**

La réalisation d'expériences d'accumulation en réacteur fermé implique le dosage de solutions présentant de faibles concentrations de  $\text{Hg}^{(II)}$  ou  $\text{Ag}^{(I)}$ . Les conditions expérimentales, notamment la présence de  $\text{Na}^+$  à des concentrations variables, ne permettent pas le dosage classique par ICP-AES. Il a donc été nécessaire de développer et de mettre en œuvre des protocoles de dosage par électrochimie pour pallier à cet effet de matrice.

##### **II.3.1.1 Dosage de $\text{Hg}^{(II)}$ sur électrode tournante d'or.**

Le dosage de faibles concentrations de mercure(II) sur électrode tournante d'or par redissolution anodique est connu dans la littérature [183,184] et nous avons suivi ce protocole optimisé.

Une solution mère est préparée avec 4,212g de NaCl, 4,47g de EDTANa<sub>2</sub>, 240mL HClO<sub>4</sub> (70%), le tout est complété à 1L avec de l'eau distillée (soit  $[\text{NaCl}]=7,2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $[\text{EDTANa}_2]=1,2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $[\text{HClO}_4]=0,28\text{M}$ ). Cette solution mère est diluée 10 fois avec de l'eau distillée dans une fiole de 100mL, ce qui constitue la solution électrolytique.



L'échantillon à doser est ensuite introduit dans la solution électrolytique en faibles proportions (< 1%). Le mercure(II) présent est alors complexé avec l'EDTA ( $\text{Hg}^{(II)}_{\text{EDTA}}$ ).

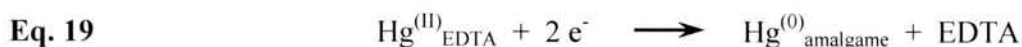
Un montage à trois électrodes est immergé dans cette solution avec une électrode tournante d'or en tant qu'électrode de travail. La surface d'or de l'électrode a un diamètre de 4mm, et on lui impose une vitesse de rotation de  $500 \text{ tr.min}^{-1}$ . La surface est préalablement polie sur alumine ( $0,05\mu\text{m}$ , Buehler), puis rincée à l'eau distillée et à l'éthanol sous ultrasons.

Dans un tel milieu, on a présence, au niveau de l'électrode, du couple  $\text{Hg}^{(II)}_{\text{EDTA}}/\text{Hg}^{(0)}_{\text{amalgame}}$  avec un potentiel d'oxydo-réduction apparent situé entre +0,5 et +0,6V.

La détection et le dosage électrochimique du mercure en solution se fait en trois étapes :

➤ 1<sup>ère</sup> étape : prétraitement de l'électrode pendant 30s à +1V. Cette étape a pour but de nettoyer la surface de l'électrode et notamment d'ôter toutes traces résiduelles de mercure issues de manipulations précédentes.

➤ 2<sup>nd</sup> étape : préconcentration électrochimique du mercure. Celle-ci se fait par l'application d'un potentiel réducteur de +0,3V durant 30s. Le mercure(II) en solution est alors réduit à la surface de l'électrode pour former un amalgame avec la surface d'or, suivant la réaction :



Le mercure est déposé en régime de diffusion stationnaire. Sa quantité est donc directement proportionnelle à la concentration en  $\text{Hg}^{(II)}$  en solution.

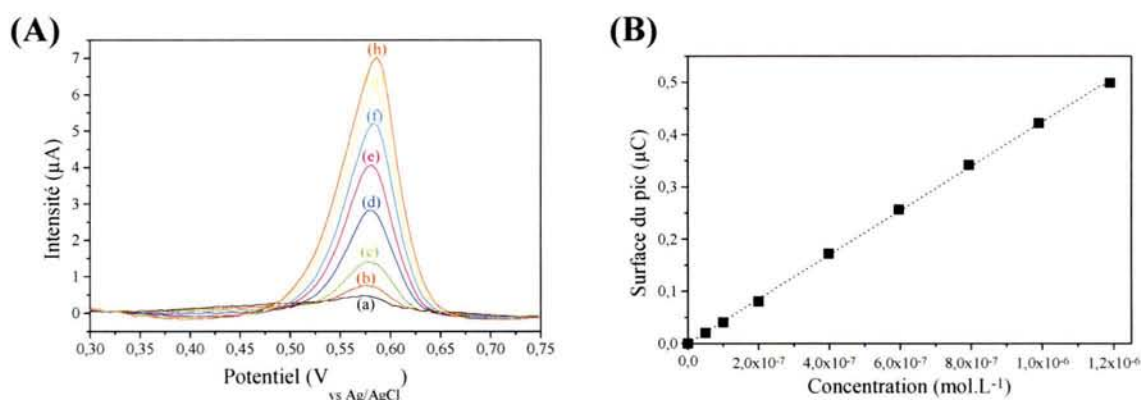
➤ 3<sup>ème</sup> étape : un balayage en voltampérométrie différentielle impulsionnelle permet de réaliser une redissolution anodique. La mesure du courant entre +0,3V et +1V révèle la présence d'un pic à environ +0,59V (cf. Figure 19). Ce pic marque l'oxydation de  $\text{Hg}^{(0)}$  amalgamé en  $\text{Hg}^{(II)}$  complexé à l'EDTA, suivant la réaction :



La surface du pic correspond à la quantité de mercure initialement amalgamé, elle est donc proportionnelle à la concentration en  $\text{Hg}^{(II)}$  dans la solution électrolytique.

Dans un premier temps, ces trois étapes sont effectuées dans le milieu électrolytique en l'absence de mercure afin de réaliser un bruit de fond qui sera ensuite soustrait au signal de détection. Les mesures sont ensuite effectuées trois fois afin de limiter les incertitudes sur la détection électrochimique, et la solution électrolytique est renouvelée avant chaque mesure.

Une première série de mesures est réalisée par ajouts de quantités croissantes d'une solution standard commerciale diluée d'ions mercuriques à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  (soit  $10^{-4} \text{ M}$ ). On réalise ainsi un étalonnage de  $5.10^{-8} \text{ M}$  à  $1,2.10^{-6} \text{ M}$  (cf. Figure 19, partie (A)). L'intégration des pics observés permet de réaliser une droite de calibration (cf. Figure 19, partie (B)).



**Figure 19 :** (A) Voltampérogrammes correspondant à la détection par redissolution anodique sur électrode tournante d'or de quantités croissantes de mercure(II). Les concentrations de la solution électrolytique varient de  $5.10^{-8} \text{ M}$  à  $1,2.10^{-6} \text{ M}$ . (B) Droite de calibration obtenue en reportant la surface des pics en fonction de la concentration en mercure(II).

Concentrations utilisées : a)  $5.10^{-8} \text{ M}$     b)  $1.10^{-7} \text{ M}$     c)  $2.10^{-7} \text{ M}$     d)  $4.10^{-7} \text{ M}$   
e)  $6.10^{-7} \text{ M}$     f)  $8.10^{-7} \text{ M}$     g)  $9,9.10^{-7} \text{ M}$     h)  $1,19.10^{-6} \text{ M}$ .

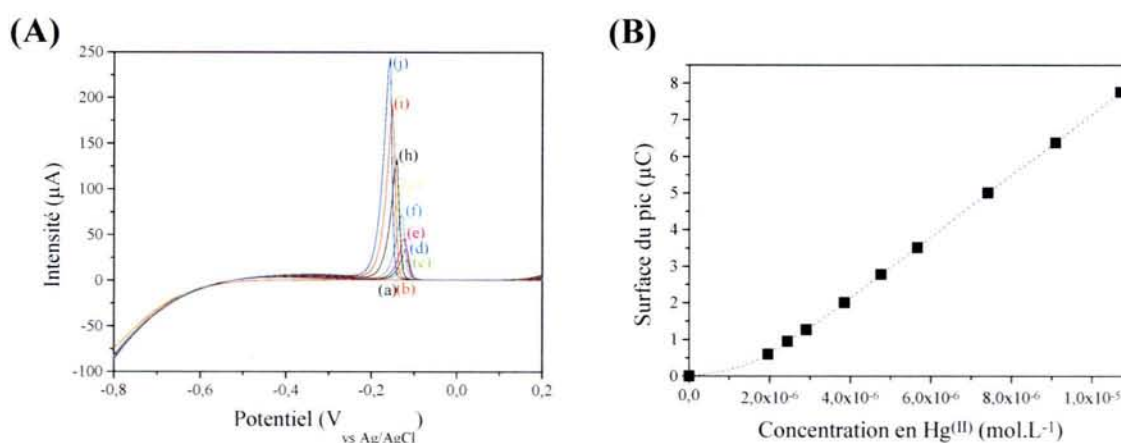
Pour chaque échantillon, la quantité introduite dans l'électrolyte est ajustée pour obtenir un pic dont la surface est comprise dans le domaine de calibration. La comparaison entre la mesure de la surface du pic et la droite de calibration, permet de déterminer la concentration de l'électrolyte comportant l'ajout de solution initiale. Il est donc possible de connaître la concentration de la solution initiale. Compte tenu des dilutions (entre 0,02% et 1%), les concentrations mesurées peuvent se situer dans une fourchette :  $5.10^{-6} \text{ M} < [\text{Hg}^{(II)}] < 5.10^{-3} \text{ M}$ .

### II.3.1.2 Dosage de $Hg^{(II)}$ sur électrode tournante de carbone vitreux.

Lors de cette thèse, nous avons été amenés à doser des solutions de  $Hg^{(II)}$  contenant de la thiourée en grande concentration (5% en masse). C'est un fort complexant de  $Hg^{(II)}$  et il interfère sur la formation de l'amalgame avec l'électrode d'or. Le dosage de telles solutions est alors apparu impossible sur électrode d'or.

Nous avons donc adapté le protocole expérimental précédemment appliqué sur Au pour doser  $Hg^{(II)}$  sur une électrode de carbone vitreux. Sur la base du même électrolyte, le conditionnement a lieu pendant 30s à +1V, l'étape de préconcentration s'effectue à -1V durant 30s, et la redissolution anodique est faite de -0,8V à +0,25 V avec les mêmes paramètres que précédemment.

Les différents voltampérogrammes sont rassemblés dans la Figure 20, partie (A).



**Figure 20 :** (A) Voltampérogrammes correspondant à la détection par redissolution anodique sur électrode tournante de carbone vitreux de quantités croissantes de mercure(II). Les concentrations de la solution électrolytique varient de  $2.10^{-6}M$  à  $1,1.10^{-5}M$ . (B) Droite de calibration obtenue en reportant la surface des pics en fonction de la concentration en mercure(II).

Concentrations utilisées : a)  $1,96.10^{-6}M$  b)  $2,44.10^{-6}M$  c)  $2,91.10^{-6}M$  d)  $3,85.10^{-6}M$   
e)  $4,76.10^{-6}M$  f)  $5,66.10^{-6}M$  g)  $7,41.10^{-6}M$  h)  $9,09.10^{-6}M$   
i)  $1,07.10^{-5}M$ .

Nous observons la croissance d'un pic entre -0,2V et -0,1V avec l'augmentation de la concentration en mercure(II). La surface de ce pic est proportionnelle à la concentration, comme le montre la Figure 20, partie (B). Nous avons donc une droite de calibration pour le dosage de  $Hg^{(II)}$  pour une gamme de concentration de  $2.10^{-6}M$  à  $1,1.10^{-5}M$  dans la solution électrolytique. Compte tenu des dilutions (0,02% à 1%), il est possible de réaliser le dosage de solutions présentant initialement des concentrations comprises dans une gamme  $2.10^{-4}M$  à  $5,5.10^{-2}M$ .

Cette technique est beaucoup moins performante que le dosage sur électrode d'or, mais elle permet le dosage de solutions de désorption de  $\text{Hg}^{(II)}$ , contenant de la thiourée.

### II.3.1.3 Dosage de $\text{Ag}^{(I)}$ sur électrode tournante de platine.

L'argent(I) présente aussi une affinité élevée pour les groupements thiol. Par contre sa chimie en solution est beaucoup plus simple que celle de  $\text{Hg}^{(II)}$ , puisqu'on ne le trouve dissous (en absence de tout complexant) que sous la forme  $\text{Ag}^+$ . Afin de résoudre les mécanismes de fixation de  $\text{Hg}^{(II)}$  sur ces matériaux, nous avons été amené à réaliser des expériences d'accumulation de  $\text{Ag}^{(I)}$  en réacteur fermé, et donc à réaliser son dosage.

La détection de  $\text{Ag}^{(I)}$  par redissolution anodique sur électrode de platine a déjà été décrite [185]. Nous avons développé une méthodologie pour son dosage, similaire à celle employée pour  $\text{Hg}^{(II)}$ .

L'électrolyte est une solution  $[\text{KSCN}]=0,1\text{M}$ ,  $[\text{HCl}]=1\text{M}$ . Prétraitement : 30s à  $+0,75\text{V}$  ; préconcentration : 1min à  $-0,4\text{V}$  ; balayage en voltampérométrie différentielle pulsée de  $-0,2\text{V}$  à  $+0,4\text{V}$ . La limite de détection se situe à une concentration :  $[\text{Ag}^+]=1,5 \cdot 10^{-6}\text{M}$  et nous avons réussi à établir un domaine linéaire de calibration de  $4 \cdot 10^{-6}\text{M}$  à  $3 \cdot 10^{-5}\text{M}$ .

## **II.3.2 Suivi cinétique de la fixation de $\text{Hg}^{(II)}$ sur des matériaux fonctionnalisés : l'exemple d'une terre à Diatomée, modifiée par des groupements thiol.**

Comme il a été souligné dans le chapitre I.4.2.1, la vitesse de fixation des ions mercuriques sur des silices mercaptopropylées en suspension est trop rapide pour pouvoir être suivie par la méthode classique de mise en suspension puis prélèvements réguliers et dosage de la suspension. Nous avons donc adapté la méthode électrochimique développée par M. Etienne [3,150,151], qui permet de suivre la consommation de  $\text{Hg}^{2+}$  par des mesures *in situ*, réalisées en continu.

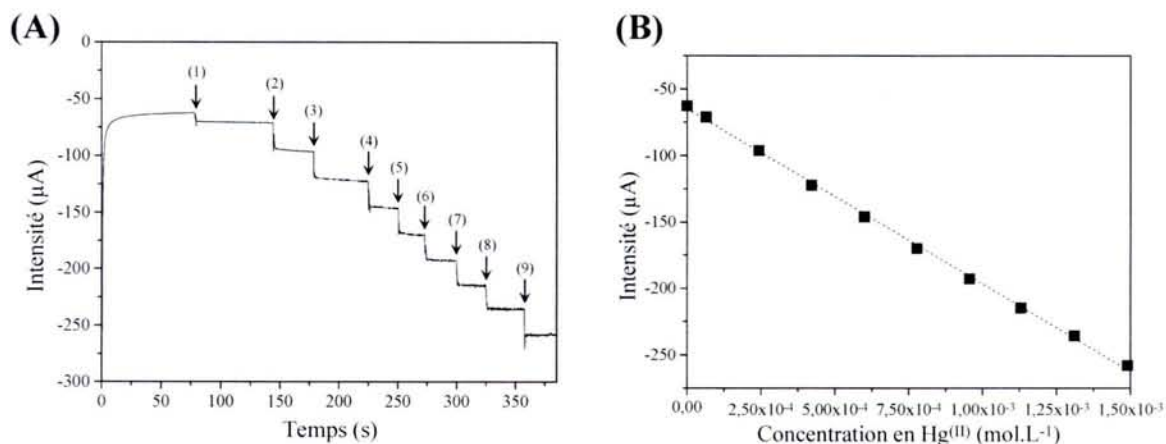
Cette technique se base sur la relation de proportionnalité qui existe entre  $i$  et la concentration de  $\text{Hg}^{2+}$ , lorsqu'on se place à un potentiel réducteur et que l'on est en régime de diffusion stationnaire (cf. le chapitre II.2.3). Nous avons vérifié que cette relation restait valable en présence de matière en suspension. Ainsi il est possible de relier, en tout point de l'expérience  $i$  et  $[\text{Hg}^{2+}]$ . Maintenant, si les matériaux en suspension consomment  $\text{Hg}^{2+}$ , il en résulte une diminution de sa concentration entraînant une diminution du courant mesuré. Il est

alors possible de relier directement l'évolution de  $i$  à la consommation de  $\text{Hg}^{2+}$  par la matière en suspension.

La cellule électrochimique est constituée d'une électrode tournante de carbone vitreux ( $2000\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ) en tant qu'électrode de travail, d'une référence  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  et d'une contre-électrode de platine. L'électrode de carbone vitreux est polie avec de l'alumine  $0,05\mu\text{m}$  et rincée à l'eau distillée. L'électrolyte support est une solution  $[\text{NaNO}_3]=0,1\text{M}$ ,  $[\text{HNO}_3]=10^{-2}\text{M}$ , dans laquelle des quantités variables de  $\text{Hg}^{(\text{II})}$  sont introduites. L'imposition d'un potentiel réducteur ( $-0,5\text{V}$ ) à l'électrode de travail permet d'enregistrer un courant stationnaire négatif, qui correspond à la réduction de  $\text{Hg}^{(\text{II})}$  en  $\text{Hg}^{(0)}$ .

### II.3.2.1 Domaine de linéarité, calibration.

Dans un premier temps, on a réalisé l'ajout de quantités connues et croissantes d'une solution commerciale de mercure(II) ( $1000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). La Figure 21, partie (A) reprend l'enregistrement du chronoampérogramme correspondant et montre une succession de paliers correspondant aux ajouts successifs de  $\text{Hg}^{2+}$ .



**Figure 21 :** (A) Suivi de la réponse d'une électrode de carbone vitreux lors de l'ajout de quantités croissantes de  $\text{Hg}^{2+}$ , en milieu  $[\text{NaNO}_3]=0,1\text{M}$ ,  $[\text{HNO}_3]=10^{-2}\text{M}$ . Les flèches indiquent les ajouts successifs de mercure(II), chaque palier correspond à une concentration. (B) Droite de calibration obtenue en reportant la valeur du courant stationnaire mesuré sur chaque palier en fonction de la concentration en  $\text{Hg}^{2+}$  correspondante.

Concentrations utilisées : 1)  $6,42\cdot 10^{-5}\text{M}$  2)  $2,43\cdot 10^{-4}\text{M}$  3)  $4,21\cdot 10^{-4}\text{M}$  4)  $5,99\cdot 10^{-4}\text{M}$   
5)  $7,78\cdot 10^{-4}\text{M}$  6)  $9,56\cdot 10^{-4}\text{M}$  7)  $1,13\cdot 10^{-3}\text{M}$  8)  $1,31\cdot 10^{-3}\text{M}$   
9)  $1,49\cdot 10^{-3}\text{M}$ .

La mesure des différents courants de palier permet de connaître la valeur du courant stationnaire en fonction de la concentration de  $\text{Hg}^{2+}$  du milieu. La Figure 21, partie (B) met en évidence une évolution linéaire du courant en fonction de la concentration pour une gamme de concentrations allant de  $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$  à  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . Ainsi en mesurant le courant traversant cette électrode, il est possible d'en déduire, à tout instant la concentration de  $\text{Hg}^{2+}$  de la solution.

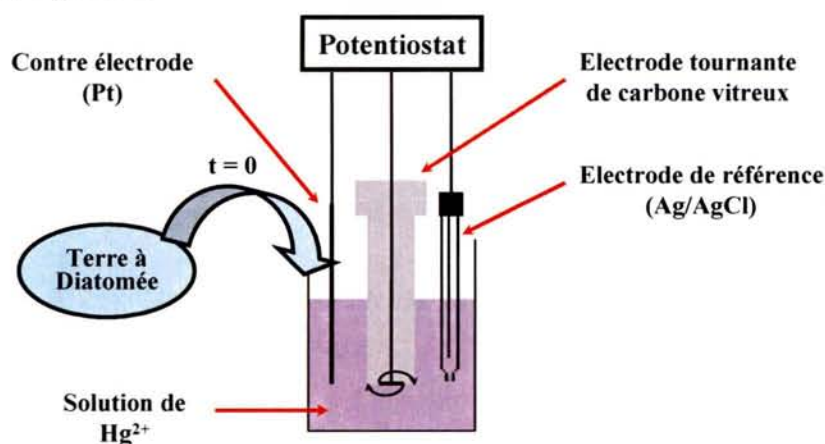
En fin d'analyse, l'électrode subit un traitement électrochimique de 1min à +1V afin d'éliminer toute trace de mercure(0) sur la surface.

### II.3.2.2 Illustration de la méthode via l'utilisation d'un adsorbant de type terre à Diatomée fonctionnalisée par des groupements thiol.

Pour réaliser le suivi de la cinétique de consommation de  $\text{Hg}^{2+}$ , on place, dans un premier temps, le système à trois électrodes dans 30mL de solution électrolytique ( $[\text{NaNO}_3]=0,1\text{M}$ ,  $[\text{HNO}_3]=10^{-2}\text{M}$ ) contenant une concentration connue et précise de  $\text{Hg}^{2+}$  (en général, une quantité proche de la quantité de groupements thiol apportés par le matériau). La mesure du courant au bout de 1 à 2 minute montre un palier représentatif de la concentration initiale en  $\text{Hg}^{2+}$ .

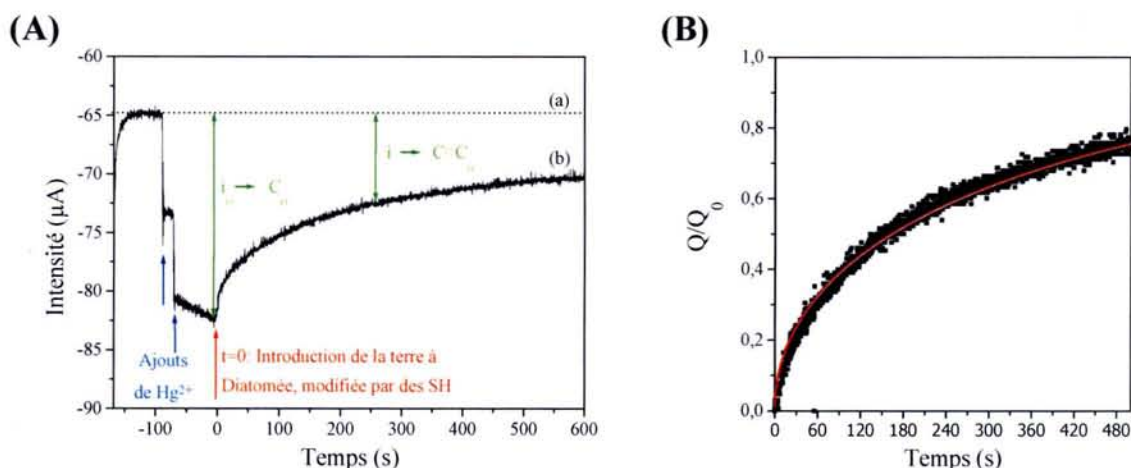
Pendant ce temps, 20mg de solide à étudier sont mis en suspension dans 5mL de solution électrolytique. Afin d'obtenir une bonne dispersion et de limiter les agrégats, la suspension subit un traitement de 2 min sous ultrasons.

A un instant  $t=0$ , la suspension est introduite dans la cellule électrochimique, comme le représente la Figure 22.



**Figure 22 :** Schéma de principe du suivi in situ de la cinétique de consommation de  $\text{Hg}^{2+}$  au moyen d'une électrode tournante de carbone vitreux. Composition de l'électrolyte :  $[\text{NaNO}_3]=0,1\text{M}$ ,  $[\text{HNO}_3]=10^{-2}\text{M}$ . A l'instant  $t=0$ , une suspension de 20mg de solide, dans 5mL d'électrolyte est ajoutée aux 30mL de la solution électrolytique contenant le mercure.

Sur la Figure 23, partie (A), nous pouvons constater, dans le cas d'une terre à Diatomée modifiée par des groupements thiol, une chute brutale puis une diminution progressive du courant. La première chute (quasi instantanée) est due à la dilution de la solution de mercure, ensuite, on observe la consommation progressive du mercure par le matériau.



**Figure 23 :** (A) Suivi de la réponse de l'électrode de carbone vitreux après ajout, à  $t=0$ , de 20 mg de terre à Diatomée modifiée par des groupements thiol. La solution initiale contient :  $[NaNO_3]=0,1M$ ;  $[HNO_3]=10^{-2}M$ ;  $[Hg^{2+}]=8,08.10^{-5} M$ . (a) courant de fond (b) courant mesuré.

(B) Evolution du rapport  $Q/Q_0$  au cours de la fixation de  $Hg^{2+}$  sur une terre à Diatomée modifiée par des groupements thiol. Les points correspondent aux valeurs expérimentales calculées par rapport aux données de la figure (A). La courbe continue est une simulation utilisant l'Eq. 21 avec  $a=7,5.10^{-4} cm$  et  $D=1,2.10^{-10} cm^2.s^{-1}$ .

A la fin de l'expérience (au bout de 500 à 1000s), une partie de la solution est prélevée et filtrée afin de réaliser le dosage précis (sur électrode d'or) de la quantité résiduelle de  $Hg^{2+}$  en solution (cf. II.3.1.1), l'autre partie est immédiatement analysée par granulométrie laser (cf. II.1.1) afin de connaître la distribution en taille des particules.

La connaissance des concentrations initiale et finale en  $Hg^{2+}$ , et des courants correspondant permet d'étalonner l'électrode. On peut alors, pour chaque instant, calculer la concentration en  $Hg^{2+}$  et ainsi suivre son évolution au cours de l'expérience. Afin de pouvoir exploiter les résultats, on représente l'évolution du rapport de la quantité de  $Hg^{2+}$  adsorbé (Q) sur la quantité maximale qu'il est possible d'adsorber  $Q_0$  (cf. Figure 23, partie (B)). Cette dernière pouvant être la quantité initiale de  $Hg^{2+}$  ou la capacité maximale de fixation expérimentale, suivant si on se trouve en défaut ou en excès de mercure(II).

Maintenant, en première approximation, on peut faire l'hypothèse que l'on a une diffusion de  $Hg^{(II)}$  dans des particules sphériques. En fonction de la taille des sphères, le mercure va diffuser dans les particules plus ou moins rapidement et donc être consommé plus ou moins rapidement. La cinétique globale observée est la somme des contributions cinétiques de chaque taille de particule. Pour simplifier l'expression théorique, on peut assimiler les particules à une population présentant une taille unique en se basant sur la valeur moyenne calculée par rapport à la distribution en volume des tailles de particules [186]. La mise en équation du rapport  $Q/Q_0$  en fonction du temps devient alors (Eq. 21) [187] :

$$\text{Eq. 21} \quad \frac{Q}{Q_0} = 6 \left( \frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{na}{\sqrt{Dt}} \right\} - 3 \frac{Dt}{a^2}$$

Avec : D : coefficient de diffusion ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ).

a : rayon de particule (cm) (valeur moyenne sur la base d'une distribution en volume).

Par un ajustement approprié de la courbe expérimentale en tenant compte de la taille des particules, il est possible d'évaluer la valeur du coefficient de diffusion apparent. Il se peut que celui-ci évolue au cours du remplissage des sites de fixation (augmentation de  $Q/Q_0$ ).

Dans le cas de la terre à Diatomée modifiée par des groupements thiol, une valeur unique de  $D_{app} = 1,2 \cdot 10^{-10} cm^2 \cdot s^{-1}$ , a été obtenue pour des taux de remplissage allant jusqu'à 75% ( $Q/Q_0 = 0,75$ ) (cf. Figure 23, partie (B)).

Une autre méthode d'analyse des données consiste à représenter  $Q/Q_0$  en fonction de  $\sqrt{t}$ . D'après, l'Eq. 21, on peut écrire :

$$\text{Eq. 22} \quad \lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{\partial(Q/Q_0)}{\partial(\sqrt{t})} \right) = 6 \sqrt{\frac{D}{\pi a^2}}$$

Donc pour des temps suffisamment petits,  $Q/Q_0 = f(\sqrt{t})$  tend vers une droite de pente :  $6 \sqrt{\frac{D}{\pi a^2}}$ .

Connaissant a par la mesure granulométrique, il est ainsi possible de calculer rapidement une valeur de coefficient de diffusion apparent initial ( $D_{app,ini}$ ).

### **II.3.3 Utilisation des pâtes de carbone dans en mode accumulation-détection.**

Depuis leur découverte en 1958 par Adams [156], les électrodes à pâtes de carbone sont l'objet de nombreux développements [155,157].



Lorsque la pâte est modifiée par un composé présentant des propriétés particulières, la surface de l'électrode acquiert une réactivité particulière, en fonction de la nature du modifiant. Les électrodes à pâte de carbone modifiée sont constituées de trois composants :

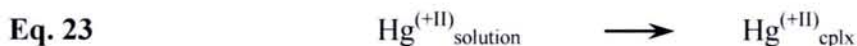
- Des particules de graphite, qui permettent d'assurer la conduction du courant électrique.
- Un modifiant qui va apporter sa réactivité chimique et/ou électrochimique.
- Un liant électrochimiquement et chimiquement neutre qui assure la cohésion de l'ensemble.

Il est possible, avec des pâtes de carbone modifiées, entre autre, d'étudier par électrochimie des matériaux non-conducteurs. Nous n'envisagerons, au cours de cette thèse, que la modification de la pâte de carbone par des silices fonctionnalisées par des groupements organiques.

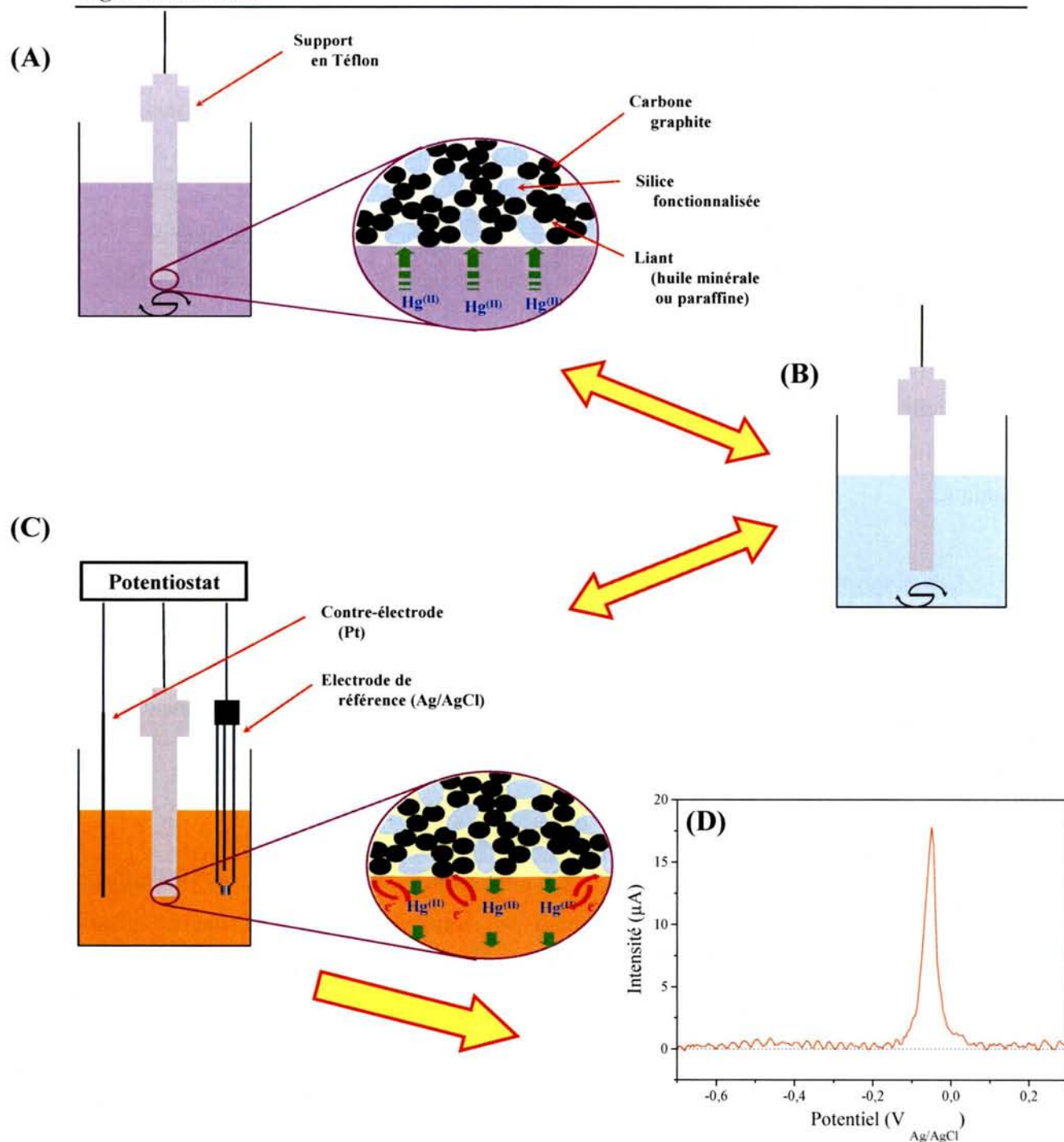
Une application intéressante en électroanalyse consiste à réaliser une préconcentration chimique de l'analyte par adsorption sur les particules de modifiant présentes à la surface de l'électrode, avant de le détecter électrochimiquement par redissolution anodique. C'est le principe d'accumulation-détection, présenté ici. Cette méthode a été utilisée notamment pour la mise au point d'un capteur du mercure(+II) dans le cadre de cette thèse.

Elle se déroule en trois étapes successives comme l'illustre la Figure 24 :

➤ 1<sup>ère</sup> étape : L'électrode, en circuit ouvert, est plongée dans le milieu d'accumulation contenant  $\text{Hg}^{(+II)}$ , durant un temps déterminé, sous une agitation constante. S'il existe une interaction entre la silice fonctionnalisée et le mercure, on a réaction de ce dernier sur les sites actifs (Eq. 23), ce qui conduit à l'augmentation de sa concentration locale au niveau de la surface (cf. Figure 24, partie (A)). L'agitation régulière de la solution permet un apport constant de  $\text{Hg}^{(II)}$  au niveau de la surface de l'électrode. On parle d'une étape de préconcentration.



➤ 2<sup>nde</sup> étape : L'électrode est rincée dans de l'eau distillée de manière à ne conserver, à la surface de l'électrode, que le mercure chimiquement fixé, et éliminer les éventuelles traces de mercure imprégnées dans la pâte de carbone (cf. Figure 24, partie (B)).



**Figure 24 :** Schématisation d'un protocole d'accumulation–détection dans le cas de la détection de  $Hg^{(II)}$  par une électrode à pâte de carbone modifiée par de la silice fonctionnalisée.

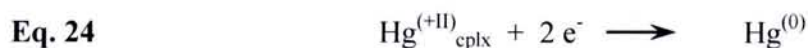
(A) Accumulation chimique dans une solution de  $Hg^{(II)}$ .

(B) Rinçage à l'eau distillée.

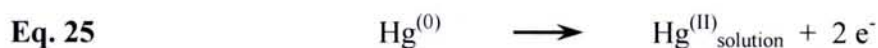
(C) Détection électrochimique en milieu électrolytique complexant.

(D) Exemple de voltampérogramme obtenu avec une électrode modifiée par MPS-5%, après 2min d'accumulation dans une solution  $[Hg^{(II)}]=10^{-5}M$ ,  $[HNO_3]=0,1M$ , détection dans une solution  $[HCl]=3M$ .

➤ 3<sup>ème</sup> étape : L'électrode est plongée dans un milieu complexant. Le mercure est alors désorbé des particules de silice. Parallèlement, l'application d'un potentiel réducteur  $-0,7V_{vs Ag/AgCl}$ , pendant 1 min, permet la réduction de ce mercure en  $Hg^{(0)}$  à la surface de l'électrode (Eq. 24).



Dans un second temps, le mercure précédemment réduit est détecté par redissolution anodique en appliquant un balayage de potentiel de  $-0,7V_{vs Ag/AgCl}$  à  $+0,3V_{vs Ag/AgCl}$  en voltampérométrie différentielle impulsionnelle.



Cette étape est représentée dans la Figure 24, partie (C). Le voltampérogramme correspondant (cf. Figure 24, partie (D)) met en évidence un pic traduisant l'oxydation du mercure. La mesure de sa surface permet de quantifier le mercure adsorbé et, par un étalonnage approprié, la concentration de la solution de départ.

Une détection électrochimique est réalisée en préambule de toute expérience afin d'enregistrer le signal résiduel, qui sera ensuite soustrait au voltampérogramme mesuré. Une autre détection est aussi réalisée après l'expérience afin de s'assurer que la surface de l'électrode est régénérée, ce qui permet de réengager la même surface d'électrode dans un nouveau cycle de mesure.

Une optimisation de ce capteur du mercure(+II), sur la base d'une modification de la pâte de carbone par une silice mésoporeuse fonctionnalisée par des groupements thiol est présentée dans le chapitre V.3.

Parrallèlement à l'optimisation du capteur, les électrodes à pâtes de carbones peuvent aussi être utilisées pour le suivi cinétique de la fixation de  $Hg^{(II)}$ .

Dans ce processus d'accumulation-détection, l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de préconcentration. Sauf aux très faibles concentrations, l'étape de préconcentration peut être limitée non pas par la diffusion de  $Hg^{(II)}$  en solution (une agitation régulière permet de contrôler et de limiter le gradient de concentration), mais par la diffusion à l'intérieur des particules. Dans ces conditions de limitation diffusionnelle, en travaillant à une concentration de  $Hg^{(II)}$  fixe, et à un temps donné, la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixée et donc la réponse électrochimique, va dépendre de sa vitesse de diffusion dans les particules. Ainsi la

comparaison des réponses électrochimiques obtenues dans les mêmes conditions devrait permettre de caractériser les vitesses de transfert de matière dans les matériaux.

Au préalable il est important de vérifier, que d'une part la concentration en  $\text{Hg}^{(II)}$  est suffisamment basse afin de ne pas saturer les sites de fixation présents à la surface de l'électrode, auquel cas la réponse électrochimique serait restreinte par le nombre de sites de fixation. D'autres parts, elle doit être suffisamment importante afin de permettre la mesure d'un signal électrochimique exploitable (dont la hauteur de pic est au moins trois fois supérieure au bruit de fond).

Pour réaliser cette vérification, on mesure la réponse de l'électrode pour différents temps d'accumulations. Une augmentation linéaire du signal avec le temps d'accumulation indique un contrôle cinétique de l'accumulation, alors qu'un palier traduirait une saturation des sites de fixation.

Tout ceci fait l'objet de l'étude du chapitre V.2.3., au sujet de l'étude de la diffusion de  $\text{Hg}^{2+}$  dans des matériaux synthétisés avec des taux variables de MPTMS dans le sol de départ.

## Chapitre III :

Synthèse et caractérisation de silices fonctionnalisées  
par des groupements thiol.

---

---

## **Chapitre III : Synthèse et caractérisation de silices fonctionnalisées par des groupements thiol.**

<b>III.1 Introduction.</b>	<b>70</b>
<b>III.2 Matériaux obtenus en une étape par cocondensation.</b>	<b>72</b>
III.2.1 Synthèse de particules sphériques à divers taux de fonctionnalisation.	72
III.2.1.1 Réaction de cocondensation.	72
III.2.1.2 Extraction du tensioactif.	72
III.2.2 Influence du taux d'organoalkoxysilane sur la structure de matériaux fonctionnalisés par des groupements thiol.	73
III.2.2.1 Quantification des groupements réactionnels.	74
III.2.2.2 Morphologie et tailles de particules.	75
III.2.2.3 Porosité et organisation.	76
III.2.2.4 Classification des matériaux sur la base du taux de MPTMS dans la synthèse.	80
III.2.3 Caractérisation de matériaux cocondensés de différentes structures.	80
<b>III.3 Matériaux obtenus par greffage.</b>	<b>83</b>
III.3.1 Greffage de gels de silice mésoporeux.	83
III.3.2 Caractérisation avant et après greffage des matériaux.	84

### **III.1 Introduction.**

En 2002, M. Etienne a mis au point un mode de synthèse original permettant l'obtention en une seule étape, de billes de silice présentant une dispersion de taille étroite, une structure mésoporeuse avec un arrangement hexagonal des pores (MCM-41), et fonctionnalisées par des groupements amine ou thiol [82].

La synthèse de ce type de matériaux fonctionnalisés par des groupements thiol ou amine est basée sur une réaction de cocondensation entre un organoalkoxysilane : le mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) ou l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et un alcoxysilane : le tétraéthoxysilane (TEOS). Jusqu'à présent, cette synthèse n'avait été réalisée qu'avec un taux de 10% de MPTMS. Nous proposons, dans un premier temps, d'étendre le domaine de synthèse en utilisant des taux variables de MPTMS allant de 0 à 100 %.

Cependant on sait que l'accroissement du taux d'organoalkoxysilane peut limiter le degré d'organisation de la structure des matériaux [5]. Avant d'envisager une quelconque application, il est donc important de caractériser cette série de matériaux, du point de vue de leurs propriétés structurales, et de leur composition.

Dans ce chapitre, les modes opératoires utilisés pour la synthèse de ces matériaux, ainsi que leurs caractérisations seront présentées.

Les synthèses de silices à structures organisées, qu'elles soient hexagonales (MCM-41 [188], SBA-15 [20]) ou cubiques (MCM-48 [28], SBA-16 [189]), sont connues. Comme dans le mode de synthèse développé au laboratoire, la fonctionnalisation de ces matériaux par des groupements thiol peut-être obtenue par réaction de cocondensation entre le tétraéthoxysilane (TEOS) et le mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES). Celles-ci ont été étudiées par C. Lesaint du Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse. Il a ainsi pu nous fournir une grande variété de matériaux pour lesquels nous disposons d'un certain nombre d'informations qui sont résumées ici.

Dans le même temps, nous avons réalisé le greffage de différents types de structures : soit des silices mésoporeuses commerciales amorphes (non organisées) (Merck : Geduran 60 Å (G60) et Kieselgel 40 Å (K40)) soit des billes de silices présentant une structure organisée de type MCM-41.

Le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse, par l'intermédiaire de C. Lesaint, sous la direction de B. Lebeau, nous a gracieusement fourni des échantillons de silice présentant des structures variées (MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16) et fonctionnalisés par greffage post-synthèse.

Les données relatives à la fonctionnalisation de tous ces matériaux sont reprises dans ce chapitre.



### **III.2 Matériaux obtenus en une étape par cocondensation.**

Dans ce chapitre est développé le mode de fonctionnalisation *in situ* des matériaux, par réaction de cocondensation. Ils sont obtenus en faisant réagir des proportions variables de MPTMS par rapport à la quantité totale de précurseurs silylés (MPTMS+TEOS). Les matériaux synthétisés au laboratoire sont appelés MPS-n%, où n représente le taux de MPTMS dans la synthèse.

#### **III.2.1 Synthèse de particules sphériques à divers taux de fonctionnalisation.**

##### III.2.1.1 Réaction de cocondensation.

La synthèse se fait en une seule étape, à température ambiante, dans un flacon fermé, sous agitation magnétique.

Dans un premier temps, on mélange 50mL d'eau avec 45mL d'éthanol (96°) et 2,4g de bromure de cetyltriméthylammonium (CTABr) ( $6,58.10^{-3}$ mol). Après dissolution complète du tensioactif, on ajoute 13mL d'ammoniaque à 28% (soit 0,19mol). Parallèlement, le TEOS et le MPTMS ( $1,6.10^{-2}$ mol au total) sont mélangés dans 5mL d'éthanol, puis ajoutés progressivement dans le flacon, toujours sous agitation. Après 2min environ, un précipité blanc se forme progressivement et on laisse le mélange sous agitation durant environ 2 heures. Ensuite, le mélange est filtré sur büchner muni d'un filtre de diamètre de pores de 0,45 $\mu$ m. Le solide obtenu est abondamment rincé avec de l'eau et de l'éthanol afin d'éliminer l'ammoniaque et le tensioactif résiduel. Enfin le solide est mis à sécher 24 heures dans un dessiccateur, sous vide.

Les matériaux synthétisés contiennent : 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 70 et 100% (molaire) de MPTMS, exprimé par rapport à la quantité totale de précurseurs silylés (MPTMS+TEOS= $1,6.10^{-2}$ mol).

##### III.2.1.2 Extraction du tensioactif.

La présence de fonctions organiques dans la structure ne permet pas de calciner le gel de silice pour retirer le tensioactif. Nous avons donc choisi une extraction douce par voie chimique, qui s'effectue dans un monocol de 250mL avec 100mL d'éthanol (96°) / HCl 1M, sur environ 1g de silice. Le mélange est mis à reflux, sous argon, durant une nuit, avec une

agitation magnétique. Après refroidissement, le solide est filtré, lavé à l'éthanol puis mis à sécher sous vide dans un dessiccateur durant 24 heures.

Les analyses élémentaires effectuées sur les solides après extraction du tensioactif ne mettent en évidence que des traces d'azote, ce qui permet de confirmer qu'on a bien retiré tout le tensioactif. Par contre, la corrélation entre la quantité de carbone et de soufre s'écarte de la valeur théorique (un atome de soufre pour trois de carbone), du fait de la formation de groupements éthoxy sur les groupements silanol libres.

### **III.2.2 Influence du taux d'organoalkoxysilane sur la structure de matériaux fonctionnalisés par des groupements thiol.**

Les matériaux issus de la synthèse par cocondensation avec des quantités variables de MPTMS (0 à 100%) ont été caractérisés par différentes techniques. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. Dans cette partie, on s'attachera tout particulièrement à montrer l'influence de la quantité de MPTMS sur les propriétés des matériaux obtenus, notamment en terme de structure.

**Tableau 1 :** *Récapitulatif des caractéristiques physicochimiques des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements mercaptopropyle, obtenues par cocondensation, après extraction du tensioactif. (n.m. : non mesurable ; les tailles de particule sont obtenues sur trois mesures)*

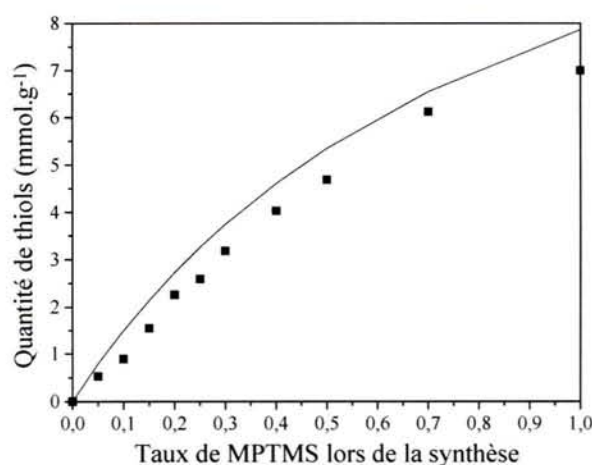
Type de matériaux	DRX	Adsorption d'azote		Granulométrie laser		Quantité de groupements thiol (mmol.g <sup>-1</sup> )
	Distance inter réticulaire du pic [100] (d) (Å)	Surface spécifique (BET) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume poreux total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tailles des particules isolées (µm)	Tailles des particules agrégées (µm)	
MPS-0%	35	1264	0,87	0,56	5,8 (±1,4)	0,00
MPS-5%	34	1431	0,81	0,59	5,5 (±1,2)	0,53
MPS-10%	33	1598	0,76	0,62	6,5 (±1,9)	0,89
MPS-15%	31	1269	0,58	0,61	5,4 (±1,1)	1,55
MPS-20%	29	1073	0,50	0,58	6,4 (±1,1)	2,26
MPS-25%	29	819	0,41	0,56	6,7 (±0,5)	2,59
MPS-30%	28	757	0,38	0,55	9,3 (±1,4)	3,18
MPS-40%	27	474	0,25	0,52	12,4 (±1,2)	4,03
MPS-50%	25	340	0,18	0,5	15,9 (±1,1)	4,69
MPS-70%	n.m.	3,4	0,01	0,51	14,8 (±0,7)	6,10
MPS-100%	n.m.	2,5	0,01	0,44	22 (±2)	7,00

### III.2.2.1 Quantification des groupements réactionnels.

La première question qui se pose, est de savoir si tout le MPTMS a bien réagi avec le TEOS, à savoir si on a bien la présence des groupements mercaptopropyle dans les matériaux. Nous avons donc fait réaliser une analyse élémentaire des matériaux par le Laboratoire Centrale d'Analyse de Lyon.

Dans la Figure 25, nous avons comparé la quantité de groupements thiol ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ) mesurée par rapport à la quantité théorique de groupements thiol obtenue par la relation

établie chapitre I.2.1) (Eq. 12 page 21) :  $T_{n\%} = \frac{n}{(100-n)60+122n}$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) d'après [76].



**Figure 25 :** Evolution de la quantité de groupements thiol présents dans des matériaux obtenus par cocondensation du MPTMS et du TEOS. Comparaison des valeurs mesurées (■) et des valeurs maximales théoriques (—), obtenues par le calcul.

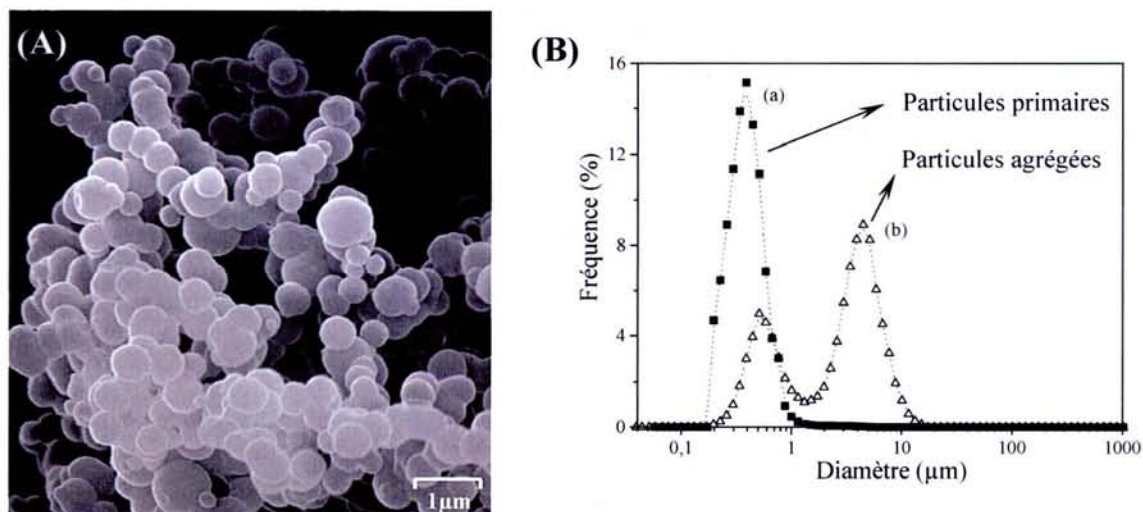
On remarque un léger écart entre les deux courbes, ce qui indique que la majeure partie du MPTMS a réagi avec le TEOS. Même dans le cas de matériaux très fortement fonctionnalisés (50%, 70%), l'écart est compris entre 10 et 20%.

L'écart que l'on pourrait attribuer à la formation de groupements silanol lors de ce type de synthèse est vraisemblablement dérisoire en regard de la quantité de MPTMS qui ne réagit pas avec le TEOS et donnerait des écarts beaucoup plus faibles [76].

Globalement, on peut en conclure que les différentes synthèses engageant des taux variables de MPTMS, ont bien permis la formation d'une série de matériaux présentant des taux variables de groupements organiques.

### III.2.2.2 Morphologie et tailles de particules.

Les photographies obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et les mesures par granulométrie laser nous ont permis de caractériser la forme et la taille des particules. Un exemple est donné dans la Figure 26, pour le cas de MPS-5%.



**Figure 26 :** Morphologie d'une silice obtenue par cocondensation (MPS-5%) : (A) Image obtenue par Microscopie Electronique à Balayage, (B) courbe de distribution des tailles de particules après 2min d'ultrasons : courbe a) distribution en nombre (valeur moyenne :  $0,59\mu\text{m}$ ), courbe b) distribution en volume (valeur moyenne :  $5,5\mu\text{m}$ ).

La photographie MEB met bien en évidence le caractère sphérique des particules, et ce pour toutes les proportions de MPTMS utilisées, et également leur agglomération en de plus gros agrégats.

Les tailles de particules mesurées sur les photographies MEB, mais aussi par granulométrie laser (Figure 26 partie (A) et partie (B), courbe a)) mettent en évidence une distribution monomodale avec 90% des particules mesurant entre 200 et 700 nm et une taille moyenne en nombre de 590 nm.

Par contre, la distribution en volume (Figure 26, partie (B), courbe b)), met en évidence une distribution bimodale des particules. En fait, ce type de représentation favorise les plus grosses particules, et traduit la formation d'agrégats de particules de plusieurs microns de taille. Ces agrégats peuvent être partiellement cassés par l'application d'ultrasons, contrairement aux particules isolées, ce qui indique qu'ils sont plutôt dus à la présence d'interactions de type physique, plutôt que par la présence de liaisons chimiques.

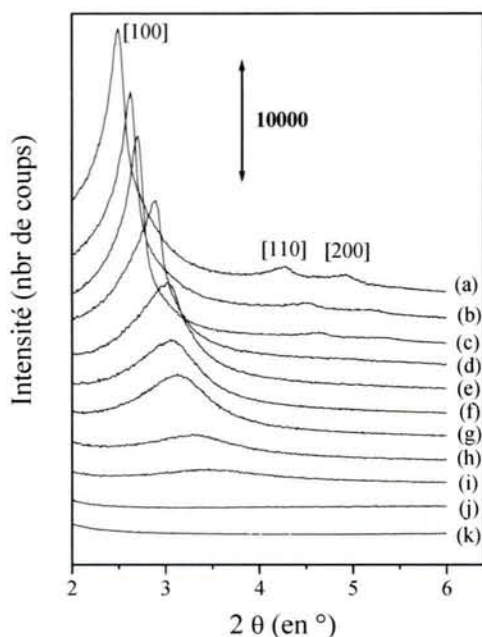
La mesure de la taille moyenne en volume des particules sera utilisée pour réaliser les calculs de modélisation de diffusion de  $\text{Hg}^{(II)}$  dans les matériaux mésoporeux. Cette mesure

sera effectuée juste en fin d'expérience afin de tenir compte notamment du degré d'agrégation des particules en fonction des conditions expérimentales appliquées.

L'utilisation de quantités croissantes de MPTMS dans la synthèse, n'entraîne pas de modifications significatives au niveau de la taille des particules isolées, comme le montre le Tableau 1. Par contre, on assiste à une augmentation de la taille des agrégats au fur et à mesure qu'on augmente le taux de MPTMS dans le milieu de synthèse. Ceci est en fait lié à la nature hydrophobe des groupements mercaptopropyle. En effet, en augmentant le taux de MPTMS dans la synthèse, on augmente la quantité de groupements mercaptopropyle, et donc on augmente l'hydrophobie du matériau ainsi formé. Cette augmentation d'hydrophobie se traduit par une dispersion beaucoup plus difficile en milieu aqueux, et à la formation de plus gros agrégats.

### III.2.2.3 Porosité et organisation.

Nous avons aussi caractérisé ces matériaux par diffraction de rayons X (Figure 27) et adsorption d'azote à 77K (Figure 28).



**Figure 27 :** *Diffractogrammes de rayons X de différentes silices mercaptopropylées obtenues par cocondensation après extraction du tensioactif.*

- a) MPS-0%, b) MPS-5%, c) MPS-10%,  
d) MPS-15%, e) MPS-20%, f) MPS-25%,  
g) MPS-30%, h) MPS-40%, i) MPS-50%,  
j) MPS-70%, k) MPS-100%.

Les diffractogrammes de la Figure 27, mettent en évidence le caractère organisé des pores des matériaux suivant une disposition hexagonale. Ceci est surtout visible pour MPS-0%, MPS-5%, et MPS-10%, où en plus du plan [100], on distingue les pics relatifs aux plans [110] et [200] entre 4 et 6°.

On observe une chute du signal avec l'augmentation du taux de MPTMS dans la synthèse. Ceci confirme la perte de structure que mentionne notamment Pinnavaia [5]. L'augmentation du taux de MPTMS dans le sol de synthèse entraîne le passage progressif d'une structure hexagonale bien définie à une structure vermiculaire, puis à une désorganisation complète de la structure. On observe aussi un décalage du pic [100] vers des plus hautes valeurs de  $2\theta$ , ce qui dénote une diminution du paramètre de maille. On retrouve cette observation dans le Tableau 1.

Une explication possible de ces observations se situe au niveau des interactions entre la charpente silicique en cours de formation chargée négativement et les micelles de tensioactif chargées positivement. L'utilisation d'organoalkoxysilane à la place d'alkoxysilane engendre localement une diminution de la charge négative et donc en compensation une diminution de la concentration locale en tensioactif. Il en résulte une diminution de l'organisation des micelles.

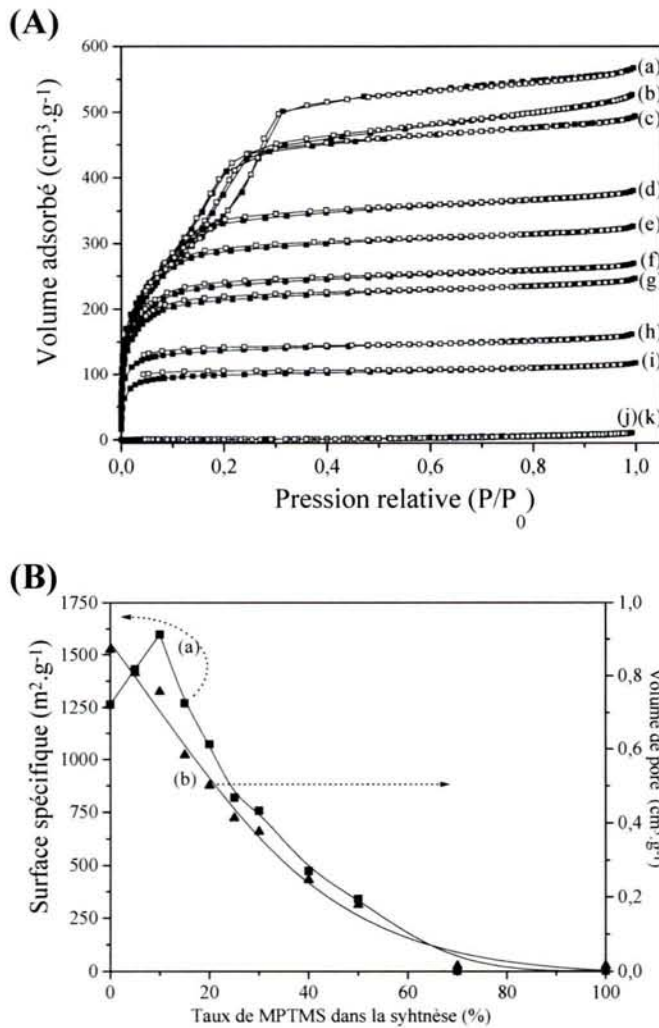
Les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  à 77K, représentées dans la Figure 28, partie (A), nous ont permis d'évaluer la surface spécifique et le volume poreux (Figure 28, partie (B)), des matériaux obtenus, après retrait du tensioactif.

Les isothermes de MPS-0%, MPS-5% et MPS-10%, sont de type IV (caractéristiques des matériaux mésoporeux). En augmentant la proportion de MPTMS dans la synthèse, on passe à des isothermes de type I (caractéristiques des matériaux microporeux), traduisant une diminution de la taille des pores et de la porosité avec l'augmentation du taux de MPTMS.

Cette diminution de la taille de pore s'accompagne d'une diminution du volume poreux, comme le montre la Figure 28, partie (B). L'augmentation de la quantité de groupements organiques tend donc à boucher de plus en plus les pores des matériaux.

Au niveau de la surface spécifique, celle-ci reste stable, voire augmente légèrement, pour des faibles taux de MPTMS dans la synthèse (jusque 20%), alors que le volume poreux diminue. En fait, les matériaux synthétisés conservent une structure mésoporeuse, mais l'organisation des pores, au lieu de se faire jusqu'au cœur des particules, ne s'établit qu'à la surface de celles-ci. On passe donc d'une organisation à longue distance, à une organisation à plus courte distance, d'où la chute du volume poreux et la conservation de la surface spécifique.

Pour des taux plus important de MPTMS, la surface spécifique décroît de la même façon que le volume poreux, traduisant cette fois ci une perte complète de structure.



**Figure 28 :** Evaluation des surfaces spécifiques et des volumes poreux par analyse BET des isothermes d'adsorption de  $N_2$  à 77K.

(A) Isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  à 77K, pour les différentes silices fonctionnalisées par des groupements thiols.

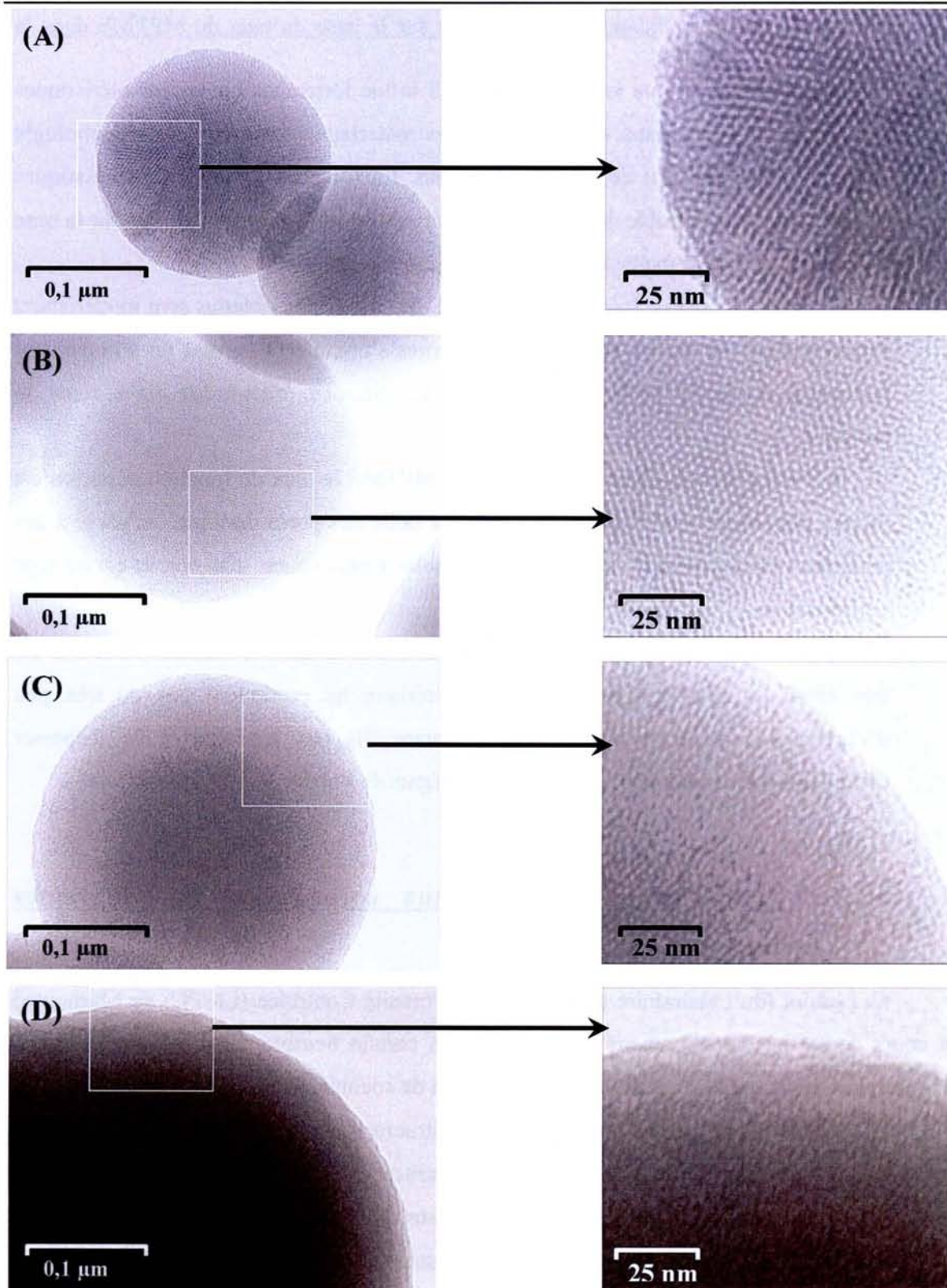
- a) MPS-0%, b) MPS-5%,
- c) MPS-10%, d) MPS-15%,
- e) MPS-20%, f) MPS-25%,
- g) MPS-30%, h) MPS-40%,
- i) MPS-50%, j) MPS-70%,
- k) MPS-100%.

(B) Variation de la surface spécifique (courbe a) et du volume poreux (courbe b) en fonction du taux de MPTMS engagé dans la synthèse.

Pour compléter ces observations, nous avons réalisé des photographies par Microscopie Electronique à Transmission (MET) de quatre échantillons caractéristiques, qui sont reprises dans la Figure 29.

On observe aisément la forme sphérique des particules. En analysant plus finement les images, on peut observer la mésostructure des particules.

Pour les matériaux MPS-0% et MPS-5%, on a une organisation hexagonale des pores très visible. Par contre pour MPS-20%, cette organisation se fait beaucoup moins bien, on observe une organisation de type vermiculaire des pores, essentiellement au niveau de la surface des matériaux. Enfin pour MPS-40%, on n'arrive plus à observer une quelconque organisation des pores du matériaux. Tout ceci confirme bien le fait que l'augmentation du taux de MPTMS dans la synthèse tend à diminuer l'organisation du matériau.



**Figure 29 :** Photographies obtenues par Microscopie Electronique à Transmission de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements mercaptopropyle, obtenues par cocondensation, après extraction du tensioactif : (A) MPS-0%, (B) MPS-5%, (C) MPS-20%, (D) MPS-40%.



#### III.2.2.4 Classification des matériaux sur la base du taux de MPTMS dans la synthèse.

Nous venons de voir que le taux de MPTMS influe fortement sur les caractéristiques physico-chimiques des matériaux obtenus. Tous les matériaux présentent une morphologie sphérique dont le diamètre est de l'ordre de 500nm. En fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques, il est possible de classer les matériaux en trois grandes familles sur la base de la quantité de MPTMS engagée lors de leur synthèse :

➤ Pour des taux de 0 à 15% de MPTMS, les matériaux obtenus sont modérément fonctionnalisés ( $\approx$  de 0 à  $2\text{mmol.g}^{-1}$ ). Les pores s'organisent suivant un arrangement hexagonal (type MCM-41), défini à longue distance, c'est-à-dire dans toute la particule.

➤ Pour des taux allant de 20 à 30% de MPTMS le taux de fonctionnalisation est un peu plus élevé ( $\approx$  de 2,5 à  $4\text{mmol.g}^{-1}$ ). La taille des pores diminue, on passe à des matériaux microporeux. L'organisation s'établit à plus courte distance, et est de type vermiculaire.

➤ Pour des taux de 40 à 100% de MPTMS, si le taux de fonctionnalisation est très élevé ( $\approx$  de 4 à  $8\text{mmol.g}^{-1}$ ), les matériaux ne présentent pas ou très peu d'organisation. Leur hydrophobie augmentant, ils ont tendance à se disperser difficilement en solution, et à former des agrégats de l'ordre de 10 à  $20\mu\text{m}$ .

### III.2.3 Caractérisation de matériaux cocondensés de différentes structures.

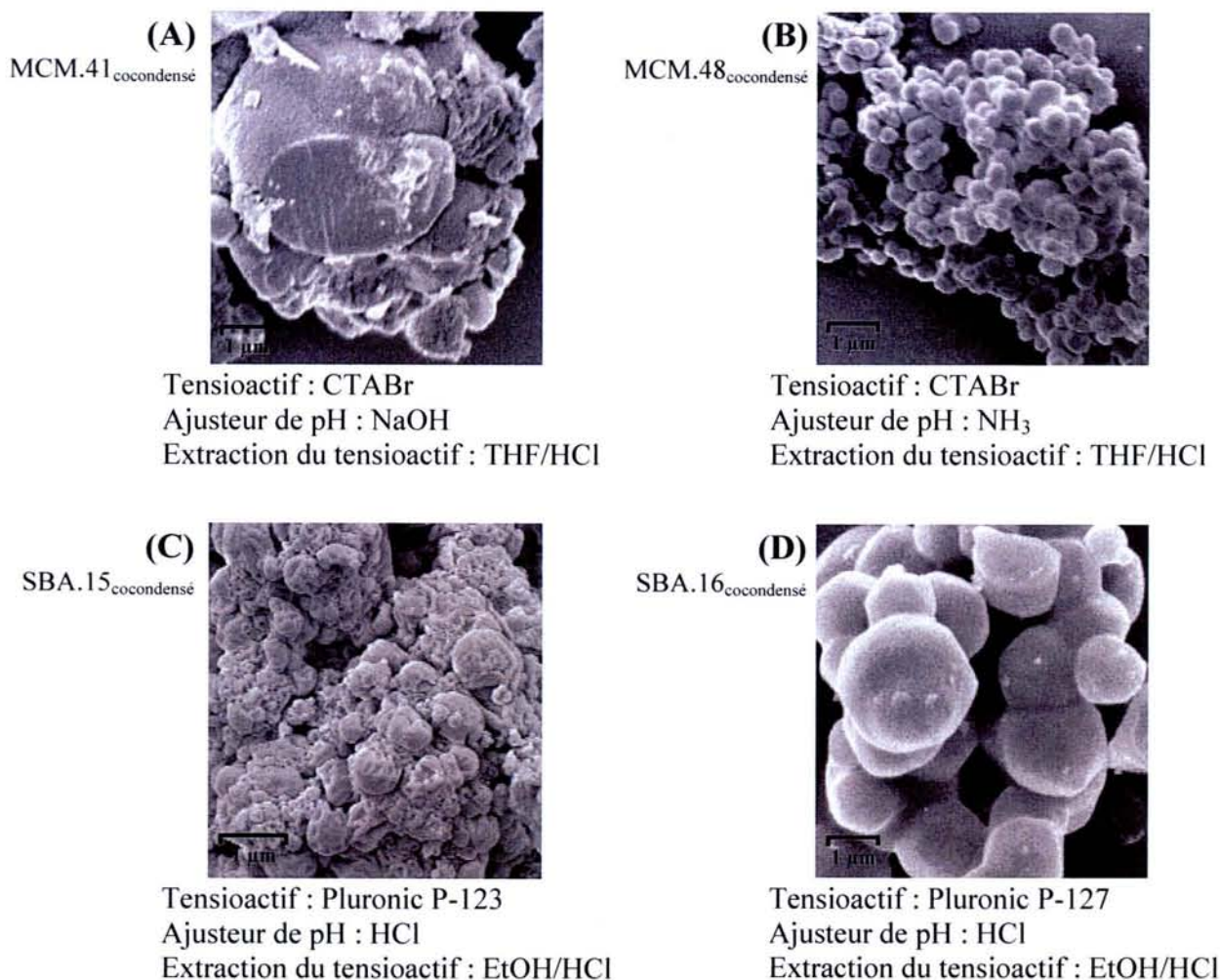
C. Lesaint (du Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (LMPC) de Mulhouse) au cours de sa thèse a été amené à synthétiser un certain nombre d'hybrides organiques-inorganiques, fonctionnalisés soit *in situ* par réaction de cocondensation :

- Matériaux à petits pores ( $\approx 3\text{nm}$ ) et à structure hexagonale : MCM.41<sub>cocondensé</sub>.
- Matériaux à petits pores ( $\approx 3\text{nm}$ ) et à structure cubique : MCM.48<sub>cocondensé</sub>.
- Matériaux à larges pores ( $\approx 5\text{nm}$ ) et à structure hexagonale : SBA.15<sub>cocondensé</sub>.
- Matériaux à larges pores ( $\approx 5\text{nm}$ ) et à structure cubique : SBA.16<sub>cocondensé</sub>.

Le principe des synthèses est similaire à celui développé au laboratoire. Le tétraéthoxysilane (TEOS) est utilisé en tant qu'alkoxysilane. La fonction mercaptopropyle est apportée par le mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTES). L'utilisation de différents

tensioactifs avec des concentrations particulières permet d'obtenir des structures bien définies. L'extraction du tensioactif a été faite par voie chimique en milieu EtOH/HCl ou THF/HCl.

La Figure 30 regroupe les photographies obtenues par MEB des différents échantillons ainsi que les conditions opératoires utilisées pour les obtenir.



**Figure 30** : Photographies obtenues par Microscopie Electronique à Balayage et conditions de synthèse de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol, obtenues par cocondensation et synthétisées par C. Lesaint du LMPC de Mulhouse.

(A) MCM.41<sub>cocondensé</sub>, (B) MCM.48<sub>cocondensé</sub>, (C) SBA.15<sub>cocondensé</sub>, (D) SBA.16<sub>cocondensé</sub>.

Sur ces photographies, on peut observer les différences de morphologie des particules obtenues, en fonction des conditions de synthèse.

Si la synthèse en présence de NH<sub>3</sub> (MCM.48<sub>cocondensé</sub>) permet l'obtention de particules sphériques (tailles de l'ordre de 0,5µm) similaires à celles obtenues dans les synthèses réalisées au laboratoire (cf. Figure 26 partie (A)), l'utilisation de NaOH comme catalyseur de

réaction (MCM.41<sub>cocondensé</sub>) entraîne la formation de plus grosses particules dont la taille est supérieur à 5µm.

Les synthèses de SBA.15<sub>cocondensé</sub> et SBA.16<sub>cocondensé</sub> ont été réalisées en milieu acide en utilisant HCl comme catalyseur de réaction. Les particules obtenues possèdent là encore une géométrie sphérique. Les tailles observées sur les photographies sont de l'ordre de 0,5µm dans le cas de SBA.15<sub>cocondensé</sub> et 1 à 2µm dans le cas de SBA.16<sub>cocondensé</sub>.

Toutes ces particules ont tendance à former des agrégats. Des mesures précises ont été réalisées par granulométrie laser. Afin d'obtenir une valeur moyenne de la taille des particules, correspondant le plus fidèlement possible à celles rencontrées lors du suivi de la consommation de Hg<sup>2+</sup>, cette mesure est effectuée juste en fin d'expérience.

La diffraction de rayons X a permis de confirmer la structure des matériaux obtenus. La qualité de la fonctionnalisation a été confirmée par Résonance Magnétique Nucléaire du <sup>29</sup>Si. La présence d'unités T (caractéristiques des liaisons Si-C) permet notamment de quantifier les groupements organiques. Une mesure précise de la quantité de groupements thiol dans les matériaux a été réalisée par analyse organique élémentaire (CHNS-O) à l'IUT de chimie de l'Université Robert Schuman de Strasbourg. La mesure et l'analyse BET des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K ont permis la détermination de la surface spécifique, du volume poreux des matériaux et de la taille des pores des matériaux.

Le Tableau 2 regroupe les différentes caractéristiques de ces matériaux.

**Tableau 2 :** *Caractéristiques physicochimiques de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol, synthétisées par C. Lesaint du LMPC de Mulhouse. <sup>(a)</sup> mesures réalisées au LMPC, <sup>(b)</sup> mesures réalisées au LCPME, <sup>(c)</sup> mesures réalisées à l'IUT de chimie de l'Université Robert Schuman de Strasbourg)*

Type de matériaux	Adsorption d'azote <sup>(a)</sup>			Granulométrie laser <sup>(b)</sup>		Quantité de groupements thiol <sup>(c)</sup> (mmol.g <sup>-1</sup> )
	Taille de pore (BJH) (Å)	Surface spécifique (BET) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume poreux total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tailles des particules isolées (µm)	Tailles des particules agrégées (µm)	
MCM.41 <sub>cocondensé</sub>	30,5	1048	0,616	7,10	12,4	1,02
MCM.48 <sub>cocondensé</sub>	29	939	0,534	0,40	5,9	0,89
SBA.15 <sub>cocondensé</sub>	51	326	0,415	0,31	15,4	1,02
SBA.16 <sub>cocondensé</sub>	37,5	450	0,292	0,57	9,1	1,18

### **III.3 Matériaux obtenus par greffage.**

La fonctionnalisation par greffage consiste à faire réagir le MPTMS (ou le MPTES) sur les silices déjà formées. Nous avons réalisé cette opération sur des gels de silice amorphe, mais aussi sur une silice à structure ordonnée, synthétisée au laboratoire. On les appellera MCM41-SH, G60-SH, K40-SH, en fonction du support utilisé pour le greffage.

Par ailleurs, C. Lesaint nous a aussi fournis des matériaux présentant des structures variées, qu'il a fonctionnalisés par greffage :

- Matériaux à petits pores ( $\approx 3\text{nm}$ ) et à structure hexagonale : MCM.41<sub>greffé</sub>.
- Matériaux à petits pores ( $\approx 3\text{nm}$ ) et à structure cubique : MCM.48<sub>greffé</sub>.
- Matériaux à larges pores ( $\approx 5\text{nm}$ ) et à structure hexagonale : SBA.15<sub>greffé</sub>.
- Matériaux à larges pores ( $\approx 5\text{nm}$ ) et à structure cubique : SBA.16<sub>greffé</sub>.

Le protocole de greffage utilisé au LCPME est présenté ici ainsi que les caractérisations des matériaux réalisées avant et après la fonctionnalisation.

Des conditions de greffage similaires ont été utilisées par C. Lesaint, mais l'agent de fonctionnalisation est le MPTES à la place du MPTMS.

#### **III.3.1 Greffage de gels de silice mésoporeux.**

Le greffage s'effectue sous argon à reflux de toluène. La silice est préalablement étuvée sous vide à  $50^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, afin de limiter les traces d'eau en surface et ainsi mieux contrôler le degré d'hydratation des matériaux.

- Dans le cas de silices commerciales amorphes, 5g de solide sont mélangés à 4mL de MPTMS dans 50mL de toluène.
- Dans le cas de silices à porosité régulière (MCM-41), on travaille sur 1g de silice avec 0,8mL de MPTMS, toujours dans 50mL de toluène.

On a toujours un rapport de 0,8mL de MPTMS ( $\approx 4\text{mmol}$ ) pour un gramme de silice. Il s'agit de conditions d'excès, comme l'a mesuré M. Etienne, lors de sa thèse [3]. On fixe alors la quantité maximale de groupements thiol qu'il est possible de greffer sur ces matériaux.

Le mélange est mis à chauffer à reflux du toluène ( $\approx 110^\circ\text{C}$ ) durant 24 heures. Il est ensuite filtré sur büchner. Le solide est rincé au toluène, séché, puis chauffé à  $60^\circ\text{C}$  sous vide durant 24 heures afin de compléter les réactions de condensation.

### III.3.2 Caractérisation avant et après greffage des matériaux.

Les matériaux (ceux synthétisés au LCPME et ceux synthétisés au LMPC) ont été caractérisés par diffraction des rayons X, par analyse BET des isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77K, par granulométrie laser, et par analyse élémentaire du solide.

Les différentes caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 3.

**Tableau 3 :** Caractéristiques physicochimiques de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol, synthétisées par greffage.

Type de matériaux	Adsorption d'azote					
	Taille de pore (BJH)		Surface spécifique (BET)		Volume poreux total	
	avant greffage (Å)	après greffage (Å)	avant greffage (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Après greffage (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Avant greffage (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	après greffage (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
K40-SH	45	36	552	355	0,630	0,320
G60-SH	75	56	404	314	0,760	0,440
MCM41-SH	35	23	1264	1015	0,870	0,600
MCM.41 <sub>greffé</sub>	25	28	792	782	0,626	0,412
MCM.48 <sub>greffé</sub>	23	23	1028	958	0,684	0,692
SBA.15 <sub>greffé</sub>	61	56	740	335	1,028	0,483
SBA.16 <sub>greffé</sub>	36	40	833	220	0,477	0,150

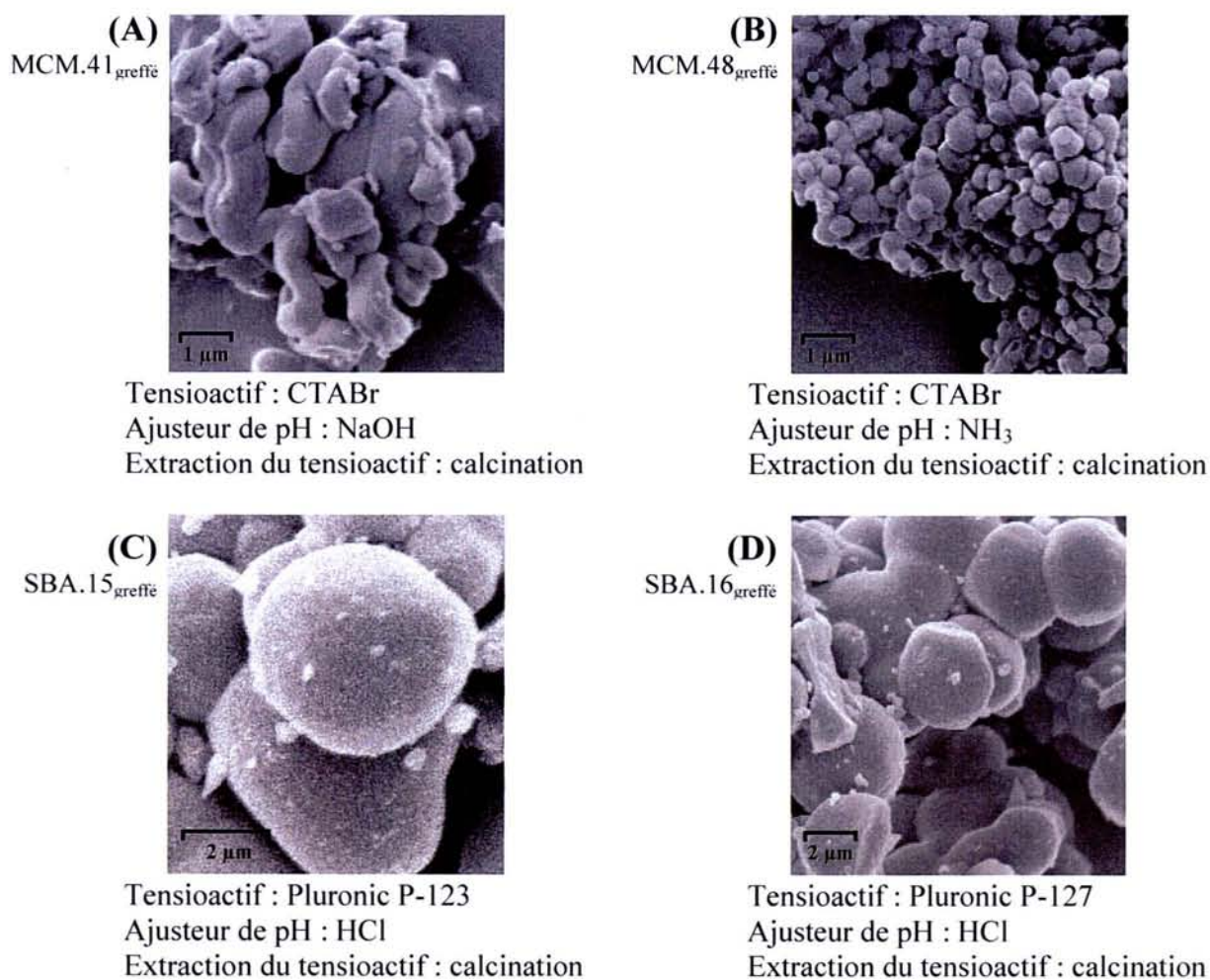
  

Type de matériaux	Granulométrie laser		Quantité de groupements thiol (mmol.g <sup>-1</sup> )
	Tailles des particules isolées (µm)	Tailles des particules agrégées (µm)	
K40-SH	8,14	172	1,5
G60-SH	10,33	69,7	1,45
MCM41-SH	0,56	5,8	0,84
MCM.41 <sub>greffé</sub>	0,45	7,3	1,13
MCM.48 <sub>greffé</sub>	0,39	4,6	1,57
SBA.15 <sub>greffé</sub>	0,33	15,3	0,17
SBA.16 <sub>greffé</sub>	3,82	6,7	0,35

Dans le Tableau 3 on observe pour tous les matériaux une diminution de la taille de pore, du volume poreux et de la surface spécifique des matériaux engendrées par le greffage. (excepté pour MCM.48<sub>greffé</sub>). La fixation d'organoalkoxysilane sur les matériaux mésoporeux diminue l'espace disponible dans les pores. Ceci a fait l'objet d'une étude approfondie lors de la thèse de M. Etienne [3].

On notera que pour les matériaux  $SBA.15_{\text{greffé}}$  et  $SBA.16_{\text{greffé}}$ , les quantités de groupements thiols sont 4 à 10 fois plus petites que celles mesurées sur les autres matériaux.

Nous disposons aussi des photographies obtenues par MEB des différents échantillons synthétisés par C. Lesaint ainsi que les conditions opératoires utilisées pour les obtenir. Elles sont regroupées dans la Figure 31.



**Figure 31 :** Photographies obtenues par Microscopie Electronique à Balayage et conditions de synthèse de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol, fonctionnalisées par greffage post-synthèse et synthétisées par C. Lesaint du LMPC de Mulhouse.

(A)  $MCM.41_{\text{greffé}}$ , (B)  $MCM.48_{\text{greffé}}$ , (C)  $SBA.15_{\text{greffé}}$ , (D)  $SBA.16_{\text{greffé}}$ .

Les particules obtenues présentent des morphologies et des tailles similaires à celles observées dans le cas des synthèses réalisées par réaction de cocondensation (Figure 30), excepté pour  $MCM.41_{\text{greffé}}$ , où on a des particules qui sont plutôt vermiformes. La mesure par granulométrie laser de la taille de ses dernières particules donne d'ailleurs une valeur plus petite :  $0,45\mu\text{m}$  pour les particules isolées.



## Chapitre IV :

Facteurs influençant la capacité de fixation des silices  
fonctionnalisées par des groupements thiol vis-à-vis de  
 $\text{Hg}^{(\text{II})}$ .



---

---

## **Chapitre IV : Facteurs influençant la capacité de fixation** **des silices fonctionnalisées par des groupements thiol** **vis-à-vis de Hg<sup>(II)</sup>.**

<b>IV.1 Introduction.</b>	<b>88</b>
<b>IV.2 Influence des propriétés des matériaux sur les processus de fixation.</b>	<b>90</b>
IV.2.1 Procédure expérimentale d'évaluation de l'accessibilité aux sites de fixation.	90
IV.2.2 Matériaux obtenus par greffage.	91
IV.2.3 Matériaux obtenus par cocondensation.	93
IV.2.3.1 Influence du taux de fonctionnalisation sur la fixation de Hg <sup>(II)</sup> .	93
IV.2.3.2 Influence de la structure des matériaux. (cubique ou hexagonale)	95
IV.2.3.3 Isothermes d'adsorption de Hg <sup>(II)</sup> .	96
<b>IV.3 Influence du milieu d'accumulation sur l'accessibilité aux sites de fixation.</b>	<b>98</b>
IV.3.1 Etude préliminaire.	98
IV.3.2 Influence du pH et de cations interférents sur la fixation de Hg <sup>(II)</sup> .	100
IV.3.2.1 Choix des matériaux et des conditions expérimentales.	100
IV.3.2.2 Résultats expérimentaux : Isothermes d'adsorption de Hg <sup>(II)</sup> en fonction du pH.	101
IV.3.2.3 Interprétation des résultats : proposition d'un mécanisme de fixation.	106
IV.3.3 Relation entre limitation de l'accessibilité par le pH et structure des matériaux.	109
<b>IV.4 Désorption de Hg<sup>(II)</sup> et réutilisation des matériaux.</b>	<b>112</b>
IV.4.1 Evolution de la capacité de fixation au cours de cycles successifs accumulation - désorption.	112
IV.4.2 Evaluation des potentialités d'autres milieux désorbants.	114
<b>IV.5 Conclusion.</b>	<b>116</b>

### **IV.1 Introduction.**

Etant donnée la forte affinité des fonctions thiol pour les espèces du mercure(II), les silices fonctionnalisées par des groupements mercaptopropyle sont donc des matériaux de choix pour la récupération sélective de quantités importantes de mercure [105]. Dans le but d'envisager de futures applications dans le domaine de l'extraction de  $Hg^{(II)}$  à des fins de recyclage ou de dépollution, il est important de mettre en évidence les paramètres influençant la fixation de  $Hg^{(II)}$  par ces matériaux.

De par leurs grandes surfaces spécifiques, les matériaux mésoporeux sont compatibles avec des taux de fonctionnalisation élevés. De plus, leur structure régulière leur confère une très bonne accessibilité du mercure aux groupements fonctionnels présents (Le terme d'accessibilité fait référence à l'accès des molécules de  $Hg^{(II)}$  aux sites de fixation.). Ceci a été mis en évidence par les groupes de Mercier et Pinnavaia [46,69,109], Fryxell *et col.* [105,107] et au sein de notre laboratoire [3,4]. Ces études mettent en évidence que les matériaux structurés peuvent présenter, contrairement aux matériaux amorphes correspondants, une accessibilité totale aux sites de fixation. Outre la structure, il faut vraisemblablement tenir compte d'autres paramètres, qui n'ont pas encore ou peu été considérés.

Si jusqu'à présent on a comparé des gels de silices amorphes avec leurs homologues structurés, on n'a encore jamais envisagé le cas de matériaux très fortement fonctionnalisés, comme on peut le rencontrer avec des hybrides obtenus par cocondensation. Afin de pouvoir envisager l'utilisation de matériaux présentant un grand nombre de groupements thiol, il est nécessaire d'évaluer l'impact du taux de fonctionnalisation sur la capacité de fixation de  $Hg^{(II)}$  par ces matériaux.

D'autre part, en fonction du pH, le mercure peut être présent en solution sous des formes différentes ( $Hg^{2+}$ ,  $HgOH^+$ ,  $Hg(OH)_2$ ). Dans les études réalisées jusqu'à maintenant, le pH n'est soit pas pris en compte, ou bien fixé à 4. La spéciation du mercure(II) n'a donc pas encore été considérée. Dans le cadre de l'étude des mécanismes de fixations de  $Hg^{(II)}$  par des matériaux fonctionnalisés par des groupements thiol, nous avons choisi d'étudier l'influence du pH et donc de la spéciation de  $Hg^{(II)}$  sur les capacités de fixation des matériaux.

Dans l'optique d'une utilisation à des fins de récupération sélective de  $Hg^{(II)}$ , il est aussi important d'étudier les effets de la présence d'autres cations métalliques, qui vont vraisemblablement entrer en compétition avec  $Hg^{(II)}$ .

Enfin, il faut aussi examiner la question de la désorption du mercure(II) afin de régénérer les matériaux dans le but de pouvoir les réutiliser plusieurs fois. L'objectif de cette partie est de trouver le milieu le plus performant de désorption du mercure(II) initialement fixé sur ces matériaux, tout en préservant la capacité ultérieure de fixation du mercure(II) des matériaux. Nous examinerons donc l'évolution de leur capacité de fixation, après plusieurs cycles accumulation-désorption du mercure(II).

Dans cette partie, nous allons mesurer les capacités de fixation des différents matériaux caractérisés dans le chapitre III, dans différentes conditions expérimentales (pH, présence de métaux interférents, après un premier cycle d'accumulation-désorption).

## **IV.2 Influence des propriétés des matériaux sur les processus de fixation.**

### **IV.2.1 Procédure expérimentale d'évaluation de l'accessibilité aux sites de fixation.**

Le terme d'accessibilité fait référence à l'accès des molécules de  $Hg^{(II)}$  aux sites de fixation. Frixell *et col.* [72] ont démontré la formation d'un complexe 1:1 entre le mercure(II) et les fonctions thiol présentes. Il est donc théoriquement possible de fixer un atome de  $Hg^{(II)}$  par atome de S. En comparant la quantité de fonctions thiol dans les matériaux avec la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixée par ces matériaux, on peut évaluer le taux d'accessibilité.

On se propose ici de suivre l'accessibilité aux sites de fixation en fonction de la nature et des propriétés des matériaux (structure, taux de fonctionnalisation, matériaux greffés ou cocondensés).

La procédure expérimentale consiste en une mise en suspension d'une quantité précise d'échantillon, durant 48 heures, sous agitation, dans une solution contenant une quantité connue de mercure(II). Après filtration, le dosage de la teneur résiduelle en  $Hg^{(II)}$ , au moyen d'une électrode tournante d'or, permet, par différence, de connaître la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixée.

Deux cas de figures peuvent se présenter en fonction des conditions expérimentales :

➤ Soit on se situe dans des conditions de défaut de  $Hg^{(II)}$  par rapport aux fonctions thiol. Dans ce cas, le mercure lui-même est l'espèce limitante. La persistance de  $Hg^{(II)}$  dans le milieu va alors être un indicateur de l'inaccessibilité à certaines fonctions organiques.

➤ Soit on dispose dans le milieu de plus de mercure que de fonctions thiol, et il est alors possible de saturer totalement le matériau. Les groupements -SH seront dans ce cas le facteur limitant et outre la visualisation de l'accessibilité ou pas à tous les sites de fixation, on sera en mesure de déterminer la capacité maximale expérimentale de fixation pour chacun des matériaux.

#### IV.2.2 Matériaux obtenus par greffage.

Au laboratoire, nous avons greffé des silices amorphes (G60-SH et K40-SH) ainsi qu'une silice à porosité régulière (MCM41-SH).

Nous avons réalisé l'adsorption de  $Hg^{(II)}$  sur ces matériaux dans des conditions de léger défaut de  $Hg^{(II)}$  par rapport à la quantité de groupements thiol apportés par les matériaux. Les mesures sont reprises dans le Tableau 4. Dans ces conditions, le mercure étant l'espèce limitante, si toutes les fonctions organiques sont accessibles, on devrait fixer tout le mercure suivant un complexe 1:1 ( $Hg^{(II)}$ : thiol), comme l'a aussi récemment démontré Pinnavaia [149].

La silice MCM-SH permet d'adsorber 90% du mercure en solution, contrairement aux matériaux amorphes (K40-SH et G60-SH) qui ne fixent que 70 à 80% du mercure initialement présent en solution. Ceci est d'autant plus remarquable que les silices K40-SH et G60-SH présentent des tailles de pores importantes (36 et 56Å) comparées à celle de MCM-SH (23Å).

Ces observations rejoignent celles déjà effectuées par M. Etienne durant sa thèse [3] qui avait conclu sur une limitation de l'accessibilité du mercure(II) au sites de fixation dans les matériaux amorphes par rapport aux matériaux organisés.

**Tableau 4:** Mesure de la fixation de  $Hg^{(II)}$  par différentes silices greffées mises en suspension ( $1g.L^{-1}$ ) dans des solutions à  $pH=4$ . Les quantités de  $Hg^{(II)}$  sont ajustées pour être légèrement en dessous de la capacité théorique maximale d'adsorption (quantité de groupements thiol apportés par les matériaux) et ne pas avoir de précipitation de  $Hg(OH)_2$ ↓.

Type de Matériaux	Quantité de ligands thiol ( $mmol.g^{-1}$ )	$[Hg^{(II)}]_{initiale}$ ( $mmol.L^{-1}$ )	$[Hg^{(II)}]_{finale}$ ( $mmol.L^{-1}$ )	Taux de fixation de $Hg^{(II)}$ (%)
K40-SH	1,5	1,23	0,35	71
G60-SH	1,45	1,19	0,22	81
MCM41-SH	0,86	0,86	0,08	90

Les mesures suivantes ont impliqué les matériaux mésoporeux à porosité régulière fournis par le LMPC de Mulhouse. Nous disposons de matériaux à structure hexagonale avec de petits pores ( $MCM.41_{greffé}$  : 28Å) ou de larges pores ( $SBA.15_{greffé}$  : 56Å) ou de matériaux à structure cubique avec de petits pores ( $MCM.48_{greffé}$  : 23Å) ou de larges pores ( $SBA.16_{greffé}$  : 40Å). Tous ces matériaux ont été mis en présence d'un large excès de mercure(II), les mesures effectuées après 48h de mise en suspension sont rassemblées dans le Tableau 5.

**Tableau 5:** Mesure de la capacité maximale de fixation de silices mésoporeuses à porosité régulière après mise en suspension des solides ( $0,1g.L^{-1}$ ) dans une solution  $[Hg^{(II)}]=2.10^{-4}M$  à  $pH=4$ , durant 48h sous agitation.

Type de Matériaux	Quantité de ligands thiol	$[Hg^{(II)}]_{finale}$	Capacité max. de fixation	Taux de remplissage des sites de fixation
	( $mmol.g^{-1}$ )	( $\times 10^{-4}mol.L^{-1}$ )	( $mmol.g^{-1}$ )	(%)
MCM.41 <sub>greffé</sub>	1,13	0,70	1,30	115
MCM.48 <sub>greffé</sub>	1,57	0,40	1,60	102
SBA.15 <sub>greffé</sub>	0,17	1,73	0,27	159
SBA.16 <sub>greffé</sub>	0,35	1,58	0,42	120

Il faut nuancer la valeur de 159% obtenue pour la silice SBA.15<sub>greffé</sub>. En effet, le fort excès de mercure par rapport à la faible quantité de groupements thiol apportés par le matériau (plus de 10 fois plus de  $Hg^{(II)}$ ) implique une plus grande incertitude sur le résultat que pour les autres matériaux. Mais globalement, on peut remarquer qu'on fixe plus d'un atome de mercure par site de fixation présent sur les matériaux.

Nous avons ici des matériaux structurés. On peut estimer, en première approximation, que tous les sites de fixation sont accessibles au mercure(II), quelque soit la structure. Dans le cas de la formation d'un complexe 1:1, on devrait fixer un atome de  $Hg^{(II)}$  par atome de soufre présent dans les matériaux. Or, on constate qu'on fixe plus de mercure. Deux explications peuvent être avancées (cf. pages 29-30) :

➤ Soit la fixation de  $Hg(OH)_2$  (on est à  $pH=4$ ) sur les groupements silanol libres de la silice [53]. Cette fixation serait d'autant plus significative sur le résultat que le taux de fonctionnalisation du matériau est faible (SBA.15<sub>greffé</sub> et SBA.16<sub>greffé</sub>).

➤ Soit la formation d'un complexe tel que le suggère Pinnavaia [149] pouvant aboutir à un taux de remplissage de 130% en présence d'un grand excès de mercure.

Si on considère cette dernière hypothèse, on observe que plus la taille de pore est importante, plus il est possible de dépasser le taux de remplissage des sites de fixation par  $Hg^{(II)}$  de 100%. La formation d'un complexe où chaque atome de  $Hg^{(II)}$  est coordonné avec trois atomes de S, serait donc favorisée dans des matériaux présentant de grandes tailles de pores.

Concernant la structure des matériaux, on remarque qu'une structure hexagonale permet un dépassement plus important du taux de remplissage de 100% par rapport à une structure cubique, il faut toutefois rester prudent sur cette observation réalisée ici, car les différents matériaux présentent des tailles de pore trop différentes pour pouvoir conclure catégoriquement sur un effet de la structure sur la fixation de  $Hg^{(II)}$ . Nous reviendrons sur ce dernier point en examinant le cas des matériaux obtenus par cocondensation.

### IV.2.3 Matériaux obtenus par cocondensation.

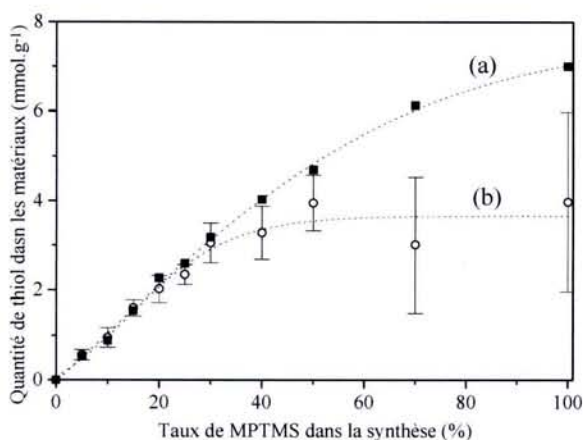
Si les comparaisons entre matériaux amorphes et matériaux structurés ont fait l'objet de nombreuses études, l'influence de la structure fine ainsi que du taux de fonctionnalisation, sur la capacité de fixation et l'accessibilité n'ont été jusqu'ici qu'incomplètement décrites.

De par le mode de synthèse par cocodensation, utilisé au laboratoire, nous pouvons disposer de toute une série de matériaux caractérisés par des taux de fonctionnalisation variables, allant de 0 (MPS-0%) à  $7\text{mmol.g}^{-1}$  (MPS-100%). Ces matériaux présentent en outre des structures allant d'une organisation hexagonale des mésopores, à des systèmes plus ou moins amorphes. Nous disposons aussi de matériaux fonctionnalisés par cocondensation et dont la structure présente une organisation hexagonale ou cubique des pores.

Nous proposons donc de suivre l'influence de ces paramètres sur la fixation de  $Hg^{(II)}$  sur ces matériaux.

#### IV.2.3.1 Influence du taux de fonctionnalisation sur la fixation de $Hg^{(II)}$ .

Dans un premier temps, nous avons mesuré la capacité de fixation de  $Hg^{(II)}$  de la série de matériaux MPS-0% à MPS-100%. C'est-à-dire que nous avons mesuré pour tous ces matériaux le nombre de groupements thiol accessibles au mercure(II). Ces mesures sont effectuées en mettant en présence les matériaux avec un large excès de mercure. La Figure 32 reprend les résultats obtenus que l'on compare à la capacité théorique maximale, à savoir la quantité totale de groupements thiol présents dans les matériaux.



**Figure 32 :** Variation de la quantité de groupements mercaptopropyle dans les matériaux de types MPS, en fonction du taux de MPTMS introduit lors de la synthèse, exprimé en (a) quantité totale de thiol présents (b) quantité de thiol accessibles au mercure(II). Mesures effectuées à  $pH=1$  ( $[HNO_3]=0,1M$ ), pour des suspensions de  $1\text{g.L}^{-1}$  (20mL) avec une quantité de  $Hg^{(II)}$  initiale égale à deux fois la capacité théorique maximale.

Jusqu'à des taux de fonctionnalisation de 30%, il est possible de fixer autant de Hg<sup>(II)</sup> qu'il y a de sites de fixation apportés par les matériaux, ce qui démontre une accessibilité totale à tous les sites de fixation. Ceci est essentiellement dû à l'organisation de la porosité des matériaux, comme on l'a souligné précédemment. D'autre part, on peut observer que cette accessibilité totale n'est pas liée au type d'organisation, que ce soit pour des structures de type hexagonal (MPS-5% et MPS-10%) ou des structures de type vermiculaire (MPS-15% à MPS-30%).

Pour des taux de fonctionnalisation au-delà de 30% de MPTMS dans le milieu de synthèse, les capacités de fixation sont encore plus élevées. On a ainsi pu mesurer des capacités proches de 750mg de Hg<sup>(II)</sup> par g d'adsorbant initial, pour MPS-40% et MPS-50% (on a alors 43% du poids du système Hg<sup>(II)</sup>-MPS qui est dû à l'espèce métallique, un record à l'heure actuelle !!!). Parallèlement à cette charge en Hg<sup>(II)</sup> plus élevée, on observe une diminution de l'accessibilité (écart entre capacité mesurée et capacité théorique maximale) qui chute jusqu'à 50% pour MPS-100%. On peut avancer plusieurs explications à cela :

➤ L'augmentation du taux de MPTMS entraîne une déstructuration des matériaux. Il en résulte un colmatage des pores (comme dans le cas des matériaux amorphes greffés), ce qui aboutit à l'existence d'un certain nombre de sites de fixation devenus inaccessibles pour Hg<sup>(II)</sup>.

➤ Une autre conséquence de l'augmentation du taux de MPTMS est le rapprochement des groupements thiol les uns des autres. Ceci rend possible l'oxydation de deux groupements adjacents en pont disulfure non complexant, bien que ces derniers n'aient pas été mis en évidence par spectroscopie Raman.

➤ Finalement, les matériaux fortement fonctionnalisés (MPS-70% et MPS-100%), parce qu'ils portent un grand nombre de fonctions organiques, sont très hydrophobes. L'hydrophobie de ces matériaux rend beaucoup plus difficile leur dispersion en solution aqueuse. L'existence d'agrégats massifs limite les contacts solide-solution, et donc l'accès de Hg<sup>(II)</sup> à un certain nombre de sites de fixation.

L'élément le plus marquant parmi tous ces résultats se situe au niveau des capacités exceptionnelles mesurées pour les matériaux MPS-40% et MPS-50% (jusqu'à 750mg.g<sup>-1</sup>). Ces valeurs sont les plus grandes mesurées jusqu'à présent (le "record" précédent, décrit par Fryxell [72] était de 512mg.g<sup>-1</sup>). Ceci laisse augurer de bonnes potentialités de ces matériaux dans le cadre de la récupération de Hg<sup>(II)</sup> à partir de milieux fortement pollués.



IV.2.3.2 Influence de la structure des matériaux. (cubique ou hexagonale)

Les capacités de fixation de matériaux présentant des structures bien définies (hexagonales ou cubiques) ont été mesurées après mise en suspension dans une solution présentant un grand excès de Hg<sup>(II)</sup> par rapport à la quantité de groupements thiols apportés par les matériaux. Les différentes mesures sont regroupées dans le Tableau 6.

**Tableau 6:** Mesure de la capacité maximale de fixation de silices mésoporeuses à porosité régulière, après mise en suspension des solides (0,1g.L<sup>-1</sup>) dans une solution [Hg<sup>(II)</sup>]=2.10<sup>-4</sup>M à pH=4, durant 48h sous agitation.

Type de Matériaux	Quantité de ligands thiol (mmol.g <sup>-1</sup> )	[Hg <sup>(II)</sup> ] <sub>finale</sub> (x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	Capacité max. de fixation (mmol.g <sup>-1</sup> )	Taux de remplissage des sites de fixation (%)
MCM.41 <sub>cocondensé</sub>	1,02	1,02	0,98	96
MCM.48 <sub>cocondensé</sub>	0,89	1,40	0,60	67
SBA.15 <sub>cocondensé</sub>	1,02	0,85	1,15	112
SBA.16 <sub>cocondensé</sub>	1,18	0,63	1,37	116

On remarque que tous les matériaux, sauf MCM.48<sub>cocondensé</sub>, présentent une accessibilité totale aux sites de fixation. La fixation d'une plus grande quantité de mercure(II) que de groupements thiol apportés par les matériaux peut s'expliquer, comme dans le cas des matériaux greffés, par la formation d'un complexe où chaque atome de mercure est coordonné à trois atomes de soufre (cf. IV.2.2).

Pour les matériaux à larges pores (SBA.15<sub>cocondensé</sub> (51Å) et SBA.16<sub>cocondensé</sub> (37,5Å)), malgré les différences de tailles de pores et de structure, on n'observe pas de différences significatives au niveau des taux de fixation de Hg<sup>(II)</sup> et l'accessibilité reste totale, que la structure soit cubique ou hexagonale.

Par contre, si on s'intéresse maintenant à comparer les taux de fixation de Hg<sup>(II)</sup> sur des matériaux à petits pores de même taille (MCM.41<sub>cocondensé</sub> (30,5Å) et MCM.48<sub>cocondensé</sub> (29Å)), on constate une accessibilité partielle (60%) aux sites de fixation pour les matériaux à structure cubique, alors qu'elle est totale pour les matériaux à structure hexagonale.

L'accessibilité aux groupements fonctionnels dans les matériaux à porosité régulière est donc dépendante de la taille des pores comme l'avait déjà mis en évidence M. Etienne lors de sa thèse [3]. Il faut aussi ajouter que lorsque ces pores sont petits (≤30 Å), elle est favorisée par une organisation hexagonale des pores par rapport à une organisation cubique.

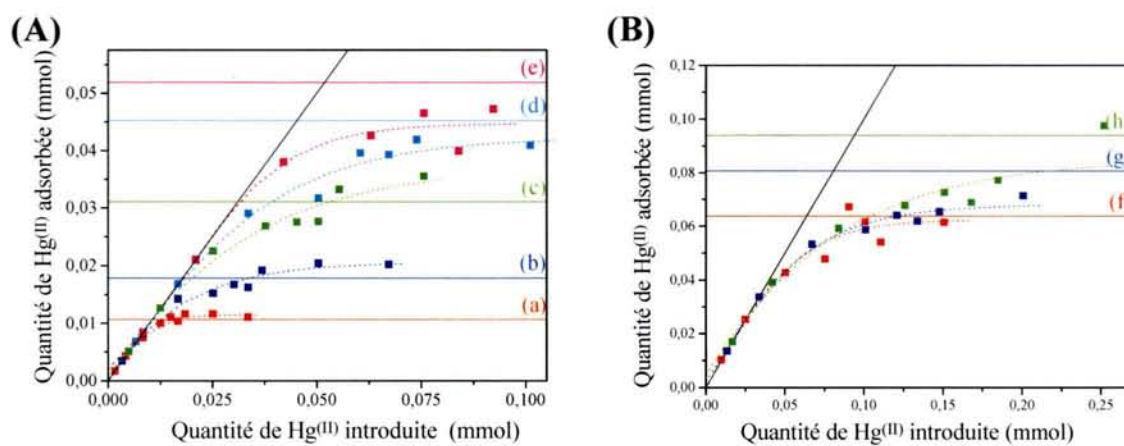
IV.2.3.3 Isothermes d'adsorption de  $Hg^{(II)}$ .

Pour aller plus loin, nous avons suivi la fixation progressive du mercure(II) par les matériaux en les mettant en présence de quantités croissantes de mercure(II), allant de 0,1 fois, à 2 fois la capacité maximale théorique. On peut ainsi observer l'occupation progressive des sites de fixation en fonction de la quantité initiale de  $Hg^{(II)}$  introduite.

Les différentes données sont regroupées dans les Figures 33, parties (A) et (B), où on a suivi la quantité de  $Hg^{(II)}$  immobilisée par les différents matériaux MPS-n% en fonction de la quantité de  $Hg^{(II)}$  initialement introduite.

La ligne transversale noire, représente l'adsorption de la totalité de  $Hg^{(II)}$  initialement en solution, elle ne peut donc pas être dépassée. Chaque isotherme est comparée à la capacité maximale théorique (lignes horizontales de couleurs) de chaque matériau qui correspond à la formation d'un complexe 1:1 entre le mercure et les groupements thiol, donc à la quantité de groupements thiol apportés par les matériaux. L'intersection entre la ligne noire et les lignes horizontales se définit par un rapport  $\frac{Hg_{initial}^{(II)}}{S} = 1$ . En dessous de ce point, on est en défaut de  $Hg^{(II)}$ , au delà, on se trouve dans des conditions d'excès d' $Hg^{(II)}$ .

Nous avons écarté de cette figure, les matériaux MPS-70% et MPS-100% à cause de leur trop grande hydrophobie et de l'inaccessibilité du mercure(II) aux sites de fixation.



**Figures 33 :** Suivi de l'adsorption de  $Hg^{(II)}$  sur différents matériaux type MPS pour différentes quantités initiales de  $Hg^{(II)}$ . Expériences réalisées à  $pH=1$  ( $[HNO_3]=0,1M$ ), avec des suspensions à  $1g.L^{-1}$  (20 mL).  
 — capacité maximale théorique      ■ quantité de  $Hg^{II}$  fixée  
 ... interpolation des valeurs expérimentales

(A) a) MPS-5%, b) MPS-10%, c) MPS-15%, d) MPS-20%, e) MPS-25%.

(B) f) MPS-30%, g) MPS-40%, h) MPS-50%.

Sur toutes les courbes, on peut observer que lorsqu'on est en défaut de Hg<sup>(II)</sup> (rapport  $\frac{Hg^{(II)}}{S} < 1$ ), la quantité de Hg<sup>(II)</sup> fixée augmente avec la quantité de Hg<sup>(II)</sup> initialement introduite. On peut même observer l'immobilisation de la quasi-totalité du Hg<sup>(II)</sup> pour des rapports petits (<0,5) et voir même jusque 1 pour les matériaux synthétisés avec de faibles taux de MPTMS (MPS-5% à MPS-20%).

Lorsqu'on est en excès de Hg<sup>(II)</sup> (rapport  $\frac{Hg^{(II)}}{S} > 1$ ), la quantité de Hg<sup>(II)</sup> fixée atteint une valeur seuil qui correspond à la capacité expérimentale de fixation. C'est celle-ci qui est observée dans le paragraphe précédent (cf. Figure 32).

Pour un rapport  $\frac{Hg^{(II)}}{S} = 1$ , si pour les matériaux faiblement fonctionnalisés (MPS-5%), on atteint déjà la valeur seuil de la capacité de fixation des matériaux, pour les matériaux plus fortement fonctionnalisés, on fixe des quantités de mercure de plus en plus petite que cette valeur. Ainsi pour les matériaux MPS-40% et MPS-50%, on n'atteint que 70 à 80% de la capacité maximale expérimentale. Ce phénomène, observé pour des matériaux présentant des taux croissants de groupements thiol, met en évidence la difficulté de Hg<sup>(II)</sup> d'atteindre des sites de fixation lorsqu'il y a déjà un grand nombre d'espèces métalliques déjà fixées.

Ainsi l'utilisation de matériaux synthétisés avec des quantités de plus en plus importantes de MPTMS permet d'obtenir des matériaux dont les capacités de fixation du Hg<sup>(II)</sup> sont de plus en plus importantes (on peut ainsi avoir des capacités records, jusqu'à 750mg.g<sup>-1</sup>). Par contre, la fixation de Hg<sup>(II)</sup> devient plus difficile au fur et à mesure que les matériaux sont déjà chargés en espèce métallique, d'autant plus que la capacité maximale de fixation est importante.

### **IV.3 Influence du milieu d'accumulation sur l'accessibilité aux sites de fixation.**

Dans le cadre du développement d'applications en extraction solide-liquide, il est intéressant de pouvoir utiliser ces matériaux dans des conditions variées.

Nous avons vu dans le chapitre I.3.1 qu'en fonction du pH le mercure pouvait exister sous différentes formes. Ainsi pour des pH < 2, on le trouve majoritairement sous la forme Hg<sup>2+</sup> ; pour des pH compris entre 2 et 4, on peut trouver la forme HgOH<sup>+</sup> ; et lorsque le pH est supérieur à 4, on le trouve essentiellement sous la forme Hg(OH)<sub>2</sub>.

Il est déjà connu que ces différentes formes interagissent de manière différente avec les groupements silanol [37,53] ou bien aminés [96]. Il est donc possible que ces différentes formes interagissent de manière différente avec les fonctions thiol, lorsque celles-ci se trouvent en milieu confiné. Les études réalisées jusqu'à présent ne tiennent pas compte du pH ou le fixent à une valeur prédéterminée. Le développement d'applications en extraction solide-liquide implique donc d'étudier l'influence du pH sur les capacités de fixation en Hg<sup>(II)</sup> par ces matériaux.

La sélectivité de fixation du mercure(II) par ces matériaux fonctionnalisés par des fonctions thiol vis-à-vis d'autres cations métalliques compétitifs est connue [101,102,114]. Mais là encore, l'influence du pH n'a pas été étudiée.

Nous disposons de toute une gamme de matériaux présentant des structures variables, des taux de fonctionnalisations variables, ... Nous proposons donc de suivre la capacité de fixation des matériaux en fonction du pH et évaluer l'impact des différentes caractéristiques des matériaux sur l'évolution des capacités de fixation.

#### **IV.3.1 Etude préliminaire.**

Dans un premier temps, nous avons cherché à faire un rapide état des lieux concernant l'influence du pH et de la présence de cations métalliques interférents sur la fixation de Hg<sup>(II)</sup> sur des matériaux fonctionnalisés.

*Chapitre IV : Facteurs influençant la capacité de fixation des silices fonctionnalisées par des groupements thiol vis-à-vis de Hg<sup>(II)</sup>.*

Dans le Tableau 7, sont rassemblées les quantités de Hg<sup>(II)</sup> fixé sur tout un ensemble de matériaux (amorphes greffés, ordonnés greffés, ordonnés cocondensés faiblement et fortement fonctionnalisés) en présence d'espèces partiellement interférentes, après 48h de mise en suspension. Deux valeurs de pH ont été sélectionnées : pH=1 et pH=4, c'est-à-dire avec prédominance du mercure en solution sous la forme Hg<sup>2+</sup> ou sous la forme Hg(OH)<sub>2</sub>. De même, nous nous sommes focalisés sur 5 cations métalliques (Cu<sup>(II)</sup>, Ni<sup>(II)</sup>, Zn<sup>(II)</sup>, Cd<sup>(II)</sup>, Bi<sup>(III)</sup>) pouvant réaliser des complexes avec les groupements thiols. La mesure de la quantité de Hg<sup>(II)</sup> fixé en présence de ces cations a été comparée à la quantité fixée lorsque le mercure est seul, ce qui a permis de calculer un taux d'interférence pour chacun des cas considéré.

**Tableau 7 :** Comparaison de la fixation de Hg<sup>(II)</sup> par différents matériaux à base de silice (1g.L<sup>-1</sup>) dans des solutions contenant Hg<sup>(II)</sup> à pH=1 ou pH=4 et en présence ou non de métaux interférents à la même concentration que Hg<sup>(II)</sup>. Les quantités de Hg<sup>(II)</sup> sont ajustées pour avoir un léger défaut d'Hg<sup>(II)</sup> par rapport à la quantité de groupements thiol apportés par les matériaux (capacité théorique maximale d'adsorption) et ne pas avoir de précipitation de Hg(OH)<sub>2</sub>.

Entre parenthèse est calculé le taux d'interférence (%), c'est-à-dire le rapport entre la quantité de Hg<sup>(II)</sup> fixé en présence d'interférents et la quantité de Hg<sup>(II)</sup> fixé en absence de cations interférents.

Type de matériaux	Quantité de thiols (mmol.g <sup>-1</sup> )	[Hg <sup>(II)</sup> ] <sub>initiale</sub> (mmol.L <sup>-1</sup> )	Hg <sup>(II)</sup> fixé sur le matériau à l'équilibre (mmol.g <sup>-1</sup> )					
			Hg <sup>(II)</sup> seul		Hg <sup>(II)</sup> + Cu <sup>(II)</sup>		Hg <sup>(II)</sup> + Ni <sup>(II)</sup>	
			pH 1	pH 4	pH 1	pH 4	pH 1	pH 4
K40-SH	1,5	1,23	0,79	0,88	0,67 (85)	0,82 (93)	0,69 (87)	0,82 (93)
G60-SH	1,45	1,19	0,93	0,97	0,90 (97)	0,93 (96)	0,90 (97)	0,91 (94)
MCM41-SH	0,86	0,86	0,58	0,78	0,50 (86)	0,76 (97)	0,55 (95)	0,75 (96)
MPS-10%	0,95	0,92	0,72	0,92	0,68 (94)	0,88 (96)	0,69 (96)	0,92 (100)
MPS-20%	2,26	1,45	1,41	1,45	1,39 (99)	1,44 (99)	1,40 (99)	1,44 (99)
MPS-40%	4,03	2,4	0,30	2,39	0,20 (67)	2,40 (100)	0,21 (70)	2,40 (100)

Type de matériaux	Hg <sup>(II)</sup> fixé sur le matériau à l'équilibre (mmol.g <sup>-1</sup> )					
	Hg <sup>(II)</sup> + Zn <sup>(II)</sup>		Hg <sup>(II)</sup> + Cd <sup>(II)</sup>		Hg <sup>(II)</sup> + Bi <sup>(III)</sup>	
	pH 1	pH 4	pH 1	pH 4	pH 1	pH 4
K40-SH	0,69 (87)	0,81 (92)	0,70 (89)	0,84 (95)	0,68 (86)	0,78 (89)
G60-SH	0,92 (99)	0,96 (99)	0,89 (96)	0,90 (93)	0,90 (97)	0,95 (98)
MCM41-SH	0,56 (96)	0,75 (96)	0,55 (95)	0,77 (99)	0,57 (98)	0,77 (99)
MPS-10%	0,70 (97)	0,91 (99)	0,69 (96)	0,91 (99)	0,70 (97)	0,90 (98)
MPS-20%	1,38 (98)	1,45 (100)	1,40 (99)	1,45 (100)	1,40 (99)	1,45 (100)
MPS-40%	0,20 (67)	2,40 (100)	0,22 (73)	2,40 (100)	0,20 (67)	2,40 (100)

Les observations faites à pH=4 correspondent à celles réalisées précédemment, à savoir une fixation totale du mercure pour les matériaux à porosité régulière mais une fixation partielle du mercure pour les matériaux amorphes. Cette fixation partielle provient de l'accessibilité incomplète de Hg<sup>(II)</sup> à certains sites de complexation dans les matériaux amorphes greffés [69].

Lorsqu'on se place à pH=1, on remarque une baisse globale de la capacité de fixation des matériaux, qui est plus marquée pour les matériaux fortement chargés. Par exemple, à pH=1, seulement 15% du mercure d'une solution de  $[Hg^{(II)}]=2,4.10^{-3}mol.L^{-1}$ , est fixé par les matériaux MPS-40%, alors que tout est fixé à pH=4. Ceci peut s'expliquer par la formation de différents complexes sur les matériaux en fonction du pH, et donc de la forme que présente alors Hg<sup>(II)</sup> en solution. Nous reviendrons sur ces hypothèses dans le chapitre IV.3.2.3.

D'autres parts, la présence de cations métalliques interférents semble jouer aussi un rôle variable suivant le pH. On observe ainsi une plus grande diminution de la capacité de fixation des matériaux à pH=1 qu'à pH=4. Le taux de fonctionnalisation semble là aussi jouer un rôle important.

Tous ces paramètres et plus particulièrement le pH méritent d'être étudiés plus en détail. Afin de limiter le nombre de variables, il est important de restreindre le choix des matériaux, mais par contre, on pourra utiliser un plus grand nombre de valeurs de pH.

### **IV.3.2 Influence du pH et de cations interférents sur la fixation de Hg<sup>(II)</sup>.**

#### IV.3.2.1 Choix des matériaux et des conditions expérimentales.

Nous nous sommes restreints à l'étude de trois matériaux différents :

➤ Un matériau amorphe : K40-SH, dont la taille de pore est proche de celle des matériaux à porosité régulière, synthétisés au laboratoire par réaction de cocondensation. Son taux de fonctionnalisation est de  $1,50mmol.g^{-1}$ .

➤ Un matériau dont les pores sont organisés, présentant le même taux de fonctionnalisation que son homologue amorphe : MPS-15% ( $1,55mmol.g^{-1}$ ).

➤ Un matériau moins bien structuré, mais qui présente un taux de fonctionnalisation largement plus élevé que les deux matériaux précédents : MPS-40% ( $4,03mmol.g^{-1}$ ).

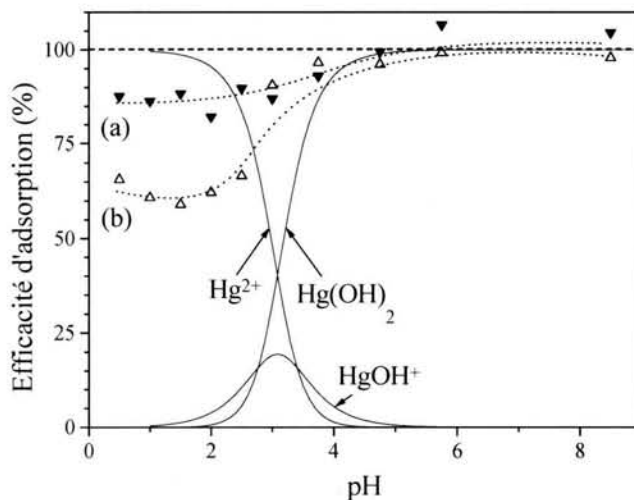
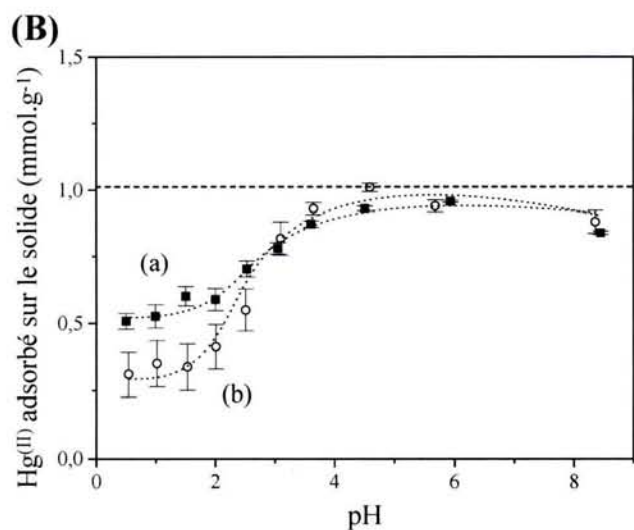
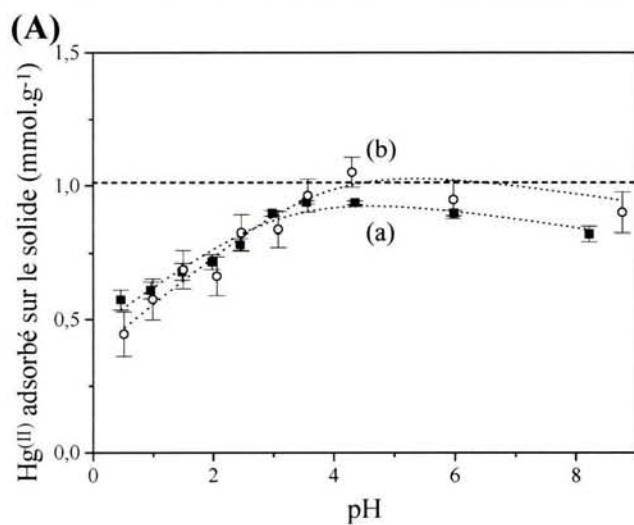
D'un point de vue expérimental, les matériaux sont placés en suspension durant 48h dans un milieu contenant Hg<sup>(II)</sup> à une concentration initiale de  $2.10^{-4}$ M. Le rapport solide/solution est ajusté de manière à être en condition de léger excès ou de léger défaut de Hg<sup>(II)</sup> par rapport à la capacité maximale théorique de fixation (rapport  $\frac{Hg^{(II)}_{initial}}{S} = 1$ ). Nous avons ainsi réalisé des suspensions de 0,2 ou 0,08g.L<sup>-1</sup> (soit 1mmol ou 2,5mmol de Hg<sup>(II)</sup> par gramme de matériau) pour les deux premiers matériaux ou 0,08 ou 0,032 g.L<sup>-1</sup> (soit 2,5mmol ou 6,25mmol de Hg<sup>(II)</sup> par gramme de matériau) pour MPS-40%.

Pour chaque hybride et dans chaque condition (défaut ou excès de Hg<sup>(II)</sup>), nous avons fait varier le pH de 0,5 à 8 afin d'avoir dans le milieu les différentes espèces : Hg<sup>2+</sup>, HgOH<sup>+</sup>, et Hg(OH)<sub>2</sub>, sans pour autant avoir la précipitation de Hg(OH)<sub>2</sub>↓. Le pH est fixé par neutralisation par une solution de soude concentrée ou acidification par une solution d'acide nitrique concentré (commerciale) d'une solution [Hg<sup>(II)</sup>]= $2.10^{-4}$ M, [HNO<sub>3</sub>]=0,1M. Une fois le milieu d'accumulation prêt, la silice est alors ajoutée.

Dans un second temps, nous avons répété la même expérience, à la différence cette fois ci que le mercure n'est plus seul mais mélangé avec d'autres cations métalliques (Cu<sup>(II)</sup>, Ni<sup>(II)</sup>, Zn<sup>(II)</sup>, Cd<sup>(II)</sup>, Bi<sup>(III)</sup>) à des concentrations 5 fois plus élevées que celle de Hg<sup>(II)</sup> ( $10^{-3}$ M chacun). Ces cations sont capables d'interférer sur la fixation de Hg<sup>(II)</sup>, comme on a pu le mettre en évidence lors de l'étude préliminaire. La comparaison avec les valeurs obtenues en l'absence d'interférents va nous permettre d'évaluer le taux d'interférence pour chaque valeur de pH, et ce pour les trois matériaux, en passant par un paramètre quantifiable.

#### IV.3.2.2 Résultats expérimentaux : Isothermes d'adsorption de Hg<sup>(II)</sup> en fonction du pH.

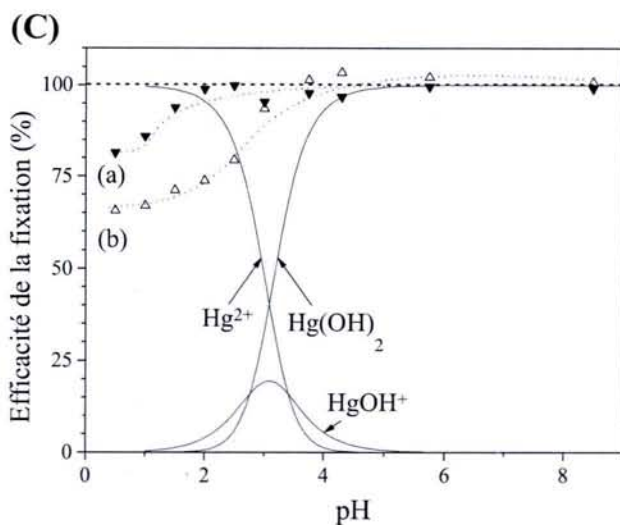
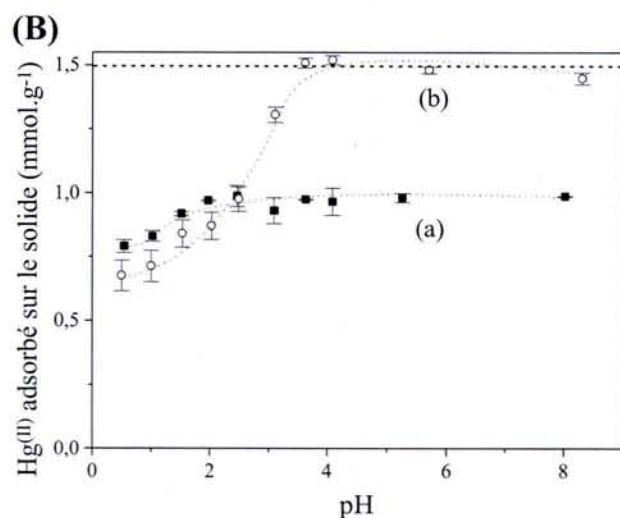
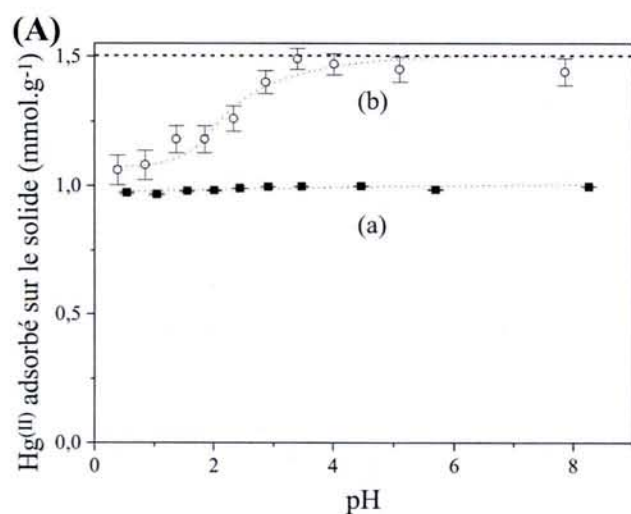
Les Figures 34 illustrent les isothermes obtenues pour chacun des matériaux.



**Figures 34.1 :** Isothermes d'adsorption en fonction du pH sur K40-SH à partir d'une solution 0,2mM  $Hg^{(II)}$  (A) seul ou (B) en présence de cations métalliques en mélange et à la concentration de 1mM chacun ( $Cu^{(II)}$ ,  $Ni^{(II)}$ ,  $Zn^{(II)}$ ,  $Cd^{(II)}$ ,  $Bi^{(III)}$ ). Les expériences sont effectuées à partir de 100mL de solution, dans laquelle ((■) courbe (a)) 20mg de solide sont dispersés (soit  $1mmol.g^{-1}$  de  $Hg^{(II)}$ , conditions de défaut) ou ((○) courbe (b)) 8mg de solide sont dispersés (soit  $2,5mmol.g^{-1}$  de  $Hg^{(II)}$ , conditions d'excès). La ligne horizontale (- -) représente la capacité maximale de fixation observée, le maximum de l'axe-y étant ajusté à la capacité théorique maximale (i.e. la quantité de groupements thiol,  $1,50mmol.g^{-1}$ ).

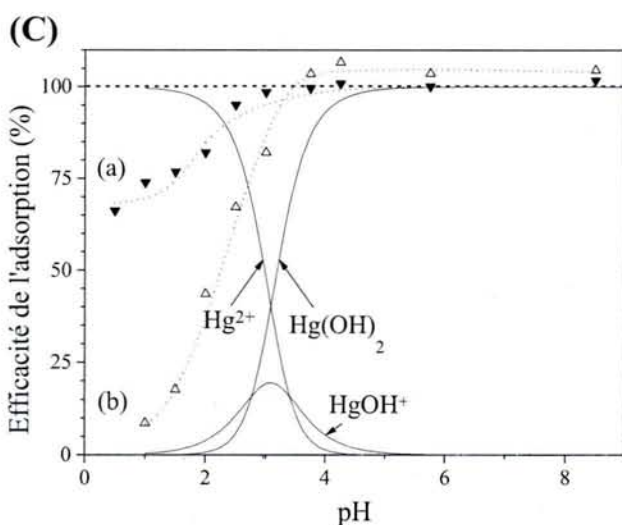
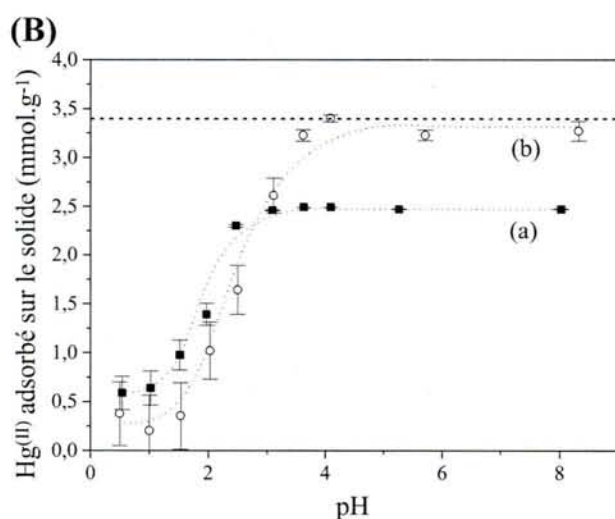
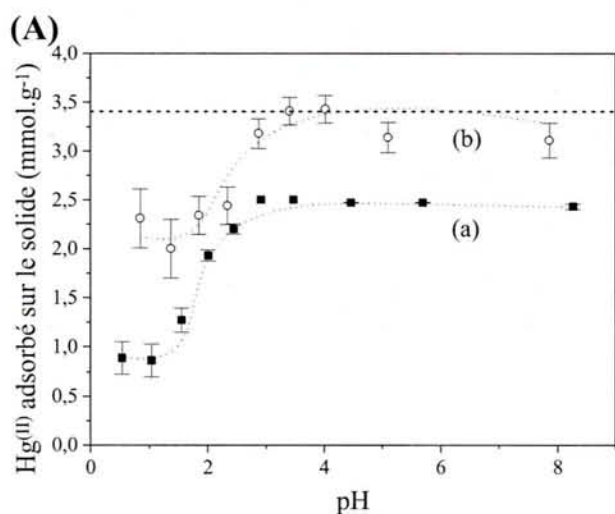
(C) Variation de l'effet d'interférences en fonction du pH pour K40-SH, exprimé par le rapport de la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixé sur le matériau en présence de cations métalliques divisée par la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixé en absence de ces cations pour une même valeur de pH. Les valeurs sont données pour des expériences réalisées ((▼) courbe (a) en défaut de  $Hg^{(II)}$  ou ((Δ) courbe (b) en excès de  $Hg^{(II)}$ ). Le diagramme de distribution indique la forme chimique de  $Hg^{(II)}$ , obtenu par calcul thermodynamique en utilisant le programme de simulation PSEQUAD.





**Figures 34.2 :** Isothermes d'adsorption en fonction du pH sur MPS-15% à partir d'une solution 0,2mM  $Hg^{(II)}$  (A) seul ou (B) en présence de cations métalliques en mélange et à la concentration de 1mM chacun ( $Cu^{(II)}$ ,  $Ni^{(II)}$ ,  $Zn^{(II)}$ ,  $Cd^{(II)}$ ,  $Bi^{(III)}$ ). Les expériences sont effectuées à partir de 100mL de solution, dans laquelle ((■) courbe (a)) 20mg de solide sont dispersés (soit  $1mmol.g^{-1}$  de  $Hg^{(II)}$ , conditions de défaut) ou ((○) courbe (b)) 8mg de solide sont dispersés (soit  $2,5mmol.g^{-1}$  de  $Hg^{(II)}$ , conditions d'excès). La ligne horizontale (- -) représente la capacité maximale de fixation observée, le maximum de l'axe-y étant ajusté à la capacité théorique maximale (i.e. la quantité de groupements thiol,  $1,55mmol.g^{-1}$ ).

(C) Variation de l'effet d'interférences en fonction du pH pour MPS-15%, exprimé par le rapport de la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixé sur le matériau en présence de cations métalliques divisée par la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixé en absence de ces cations pour une même valeur de pH. Les valeurs sont données pour des expériences réalisées ((▼) courbe (a)) en défaut de  $Hg^{(II)}$  ou ((Δ) courbe (b)) en excès de  $Hg^{(II)}$ . Le diagramme de distribution indique la forme chimique de  $Hg^{(II)}$ , obtenu par calcul thermodynamique en utilisant le programme de simulation PSEQUAD.



**Figures 34.3:** Isothermes d'adsorption en fonction du pH sur MPS-40% à partir d'une solution 0,2mM  $Hg^{(II)}$  (A) seul ou (B) en présence de cations métalliques en mélange et à la concentration de 1mM chacun ( $Cu^{(II)}$ ,  $Ni^{(II)}$ ,  $Zn^{(II)}$ ,  $Cd^{(II)}$ ,  $Bi^{(III)}$ ). Les expériences sont effectuées à partir de 250mL de solution, dans laquelle ((■) courbe (a)) 20mg de solide sont dispersés (soit  $2,5mmol.g^{-1}$  de  $Hg^{(II)}$ , conditions de défaut) ou ((○) courbe (b)) 8mg de solide sont dispersés (soit  $6,5mmol.g^{-1}$  de  $Hg^{(II)}$ , conditions d'excès). La ligne horizontale (--) représente la capacité maximale de fixation observée, le maximum de l'axe-y étant ajusté à la capacité théorique maximale (i.e. la quantité de groupements thiol,  $4,03mmol.g^{-1}$ ).

(C) Variation de l'effet d'interférences en fonction du pH pour MPS-40%, exprimé par le rapport de la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixé sur le matériau en présence de cations métalliques divisée par la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixé en absence de ces cations pour une même valeur de pH. Les valeurs sont données pour des expériences réalisées ((▼) courbe (a)) en défaut de  $Hg^{(II)}$  ou ((Δ) courbe (b)) en excès de  $Hg^{(II)}$ . Le diagramme de distribution indique la forme chimique de  $Hg^{(II)}$ , obtenu par calcul thermodynamique en utilisant le programme de simulation PSEQUAD.

Dans un premier temps, considérons le mercure seul (en absence de d'interférents) à savoir les Figures 34, partie (A). On remarque que le pH joue un rôle déterminant sur les quantités de Hg<sup>(II)</sup> fixées :

➤ Pour des pH compris entre 4 et 7, la fixation de Hg<sup>(II)</sup> atteint un maximum qui correspond à la capacité maximale expérimentale de fixation, à savoir 1,02mmol.g<sup>-1</sup> pour K40-SH (soit 68% d'accessibilité), 1,50mmol.g<sup>-1</sup> pour MPS-15% (soit 97% d'accessibilité) et 3,38mmol.g<sup>-1</sup> pour MPS-40% (soit 84% d'accessibilité). Ces résultats sont conformes à ceux observés dans le chapitre IV.2, à savoir une accessibilité totale pour les matériaux à porosité régulière, et une accessibilité partielle pour les matériaux dont les pores ne sont pas organisés.

➤ A des pH inférieurs à 4, les courbes (b) des Figures 34, partie (A), montrent de manière très nette une chute des capacités de fixation observées (diminution de 50% pour K40-SH, 30% pour MPS-15% et 40% pour MPS-40%). Si on se place dans des conditions de défaut de Hg<sup>(II)</sup> (courbes (a)), on peut observer la fixation quasi-totale de Hg<sup>(II)</sup> avec MPS-15%, contrairement à ce observé avec K40-SH. L'organisation de la structure des hybrides apporte, là encore un très net avantage pour la fixation de Hg<sup>(II)</sup>. Par contre, dans ces conditions, on observe aussi un effet fortement défavorable de la diminution du pH avec MPS-40%, matériau fortement chargé en groupements thiol. La densité de groupements organiques joue donc aussi un rôle important sur les effets de pH. Ainsi des matériaux faiblement chargés et possédant une structure bien définie subiront moins les effets du pH.

Dans un second temps, nous avons mis les matériaux en présence de Hg<sup>(II)</sup> (0,2mM) en mélange avec des cations métalliques interférents, à des concentrations 5 fois plus importantes (Cu<sup>(II)</sup> (1mM) + Ni<sup>(II)</sup> (1mM) + Zn<sup>(II)</sup> (1mM) + Cd<sup>(II)</sup> (1mM) + Bi<sup>(III)</sup> (1mM)). Les isothermes sont représentées dans les Figures 34, partie (B) et mettent en évidence, comme en absence de cations métalliques interférents, une diminution des capacités de fixation des matériaux avec la diminution du pH.

Nous avons alors évalué, pour chaque matériau, le taux d'interférence en calculant le taux de fixation relative de Hg<sup>(II)</sup> : il s'agit du rapport de la quantité de Hg<sup>(II)</sup> fixé en présence d'espèces compétitives sur la quantité de Hg<sup>(II)</sup> fixé lorsqu'il est seul, dans les mêmes conditions (excès ou défaut de Hg<sup>(II)</sup>, pH) (Figures 34, partie (C)). Ainsi un taux de fixation relative de 100% signifie que l'on fixe autant de Hg<sup>(II)</sup> que l'on soit ou non en présence d'espèces interférentes, donc un taux d'interférences nul (0%). A l'inverse, un taux de

fixation relative de 0% met en évidence un taux d'interférences de 100%, on ne fixe plus de Hg<sup>(II)</sup>, lorsqu'il est en présence d'autres cations métalliques.

➤ Ainsi pour des pH supérieurs à 4, on n'a pas d'effet d'interférences comme l'indique le taux de fixation relative de 100%. On mesure ainsi dans les Figures 34, partie (B), les mêmes capacités de fixation que celles mesurées en l'absence de métaux compétiteurs dans les Figures 34, partie (A).

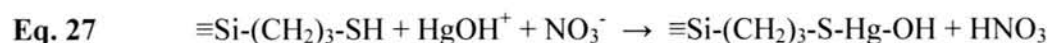
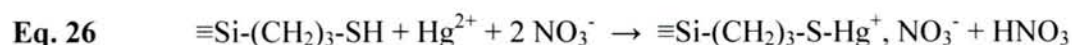
➤ En revanche, une diminution du pH en dessous de 4, engendre une chute très prononcée des capacités de fixation, surtout dans le cas de MPS-40%. Si pour les matériaux MPS-15% et K40-SH, la capacité de fixation chute de 80% (conditions de défaut en Hg<sup>(II)</sup>, courbes (a)) jusqu'à 60% (conditions d'excès en Hg<sup>(II)</sup>, courbes (b)), dans le cas de MPS-40%, on observe une diminution de 75% (conditions de défaut en Hg<sup>(II)</sup>, courbe (a)) jusqu'à 10% (conditions d'excès en Hg<sup>(II)</sup>, courbe (b)) de la capacité de fixation des matériaux.

La présence de cations métalliques potentiellement interférents entraîne donc une diminution des capacités de fixation des matériaux qui se manifeste pour des bas pH (<4), qui n'est pas liée à l'organisation de la structure des matériaux (même effet pour K40-SH et MPS-15%), mais qui dépend surtout de la densité en fonctions organiques, et de la charge en Hg<sup>(II)</sup>, puisque plus on fixe de Hg<sup>(II)</sup>, plus l'effet est marqué.

#### IV.3.2.3 Interprétation des résultats : proposition d'un mécanisme de fixation.

Nous observons donc une restriction de la fixation de Hg<sup>(II)</sup> d'autant plus marquée que le pH décroît de 4 à 1 et également plus importante lorsque les matériaux sont fortement chargés en mercure. Cet effet est encore plus important lorsqu'on a des cations compétitifs présents dans le milieu.

On ne peut pas expliquer ceci uniquement sur la base de contraintes stériques, les mêmes phénomènes se produisant pour des matériaux ordonnés ou non et présentant des tailles de pore différentes. Il faut plutôt examiner les mécanismes de fixation qui impliquent différentes formes du mercure (Hg<sup>2+</sup>, HgOH<sup>+</sup>, Hg(OH)<sub>2</sub>) en fonction du pH. Il est possible d'écrire les réactions de complexation suivantes, en fonction de l'espèce considérée :



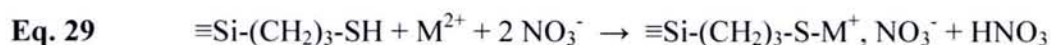
Suivant l'hypothèse des 3 équations précédentes, deux cas distincts peuvent alors se présenter en fonction de la forme de Hg<sup>(II)</sup> en solution, et donc du pH :

- Pour les espèces HgOH<sup>+</sup> et Hg(OH)<sub>2</sub>, le complexe thiol-mercure aboutit à la formation d'une espèce non chargée : -S-Hg-OH [190]
- Lorsque Hg<sup>(II)</sup> est sous la forme du dication Hg<sup>2+</sup>, le complexe formé est une espèce chargée : -S-Hg<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Si on couple les observations effectuées précédemment concernant la variation des capacités de fixation en fonction du pH, avec le diagramme de spéciation de Hg<sup>(II)</sup> (Cf. Figures 34, partie (C)), on remarque que seule l'espèce Hg<sup>2+</sup> présente une limitation de fixation. En fait, on peut supposer que la formation de complexes chargés -S-Hg<sup>+</sup> à l'intérieur des mésopores agit comme une barrière électrostatique limitant l'approche d'autres molécules chargées positivement (Hg<sup>2+</sup>) et donc entraînant une limitation à leur fixation. Ainsi au fur et à mesure qu'on fixe du mercure (II) (en milieu acide), on a une limitation de l'accessibilité de Hg<sup>2+</sup> aux sites de fixation. Les interactions étant plus fortes au fur et à mesure qu'on fixe des quantités croissantes de mercure, cet effet est plus marqué pour les matériaux fortement fonctionnalisés. Ceci explique aussi en partie, les accessibilités partielles mesurées avec les matériaux fortement fonctionnalisés (au-delà de 30% de MPTMS dans le sol de synthèse) (Cf. IV.2.3.1).

En revanche, la formation de l'espèce neutre -S-Hg-OH (issue de HgOH<sup>+</sup> et Hg(OH)<sub>2</sub>) n'entraîne aucune limitation de type électrostatique.

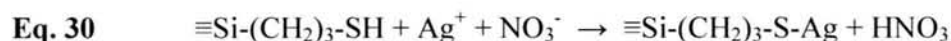
Pour les cations métalliques, on peut écrire le même type de réaction :



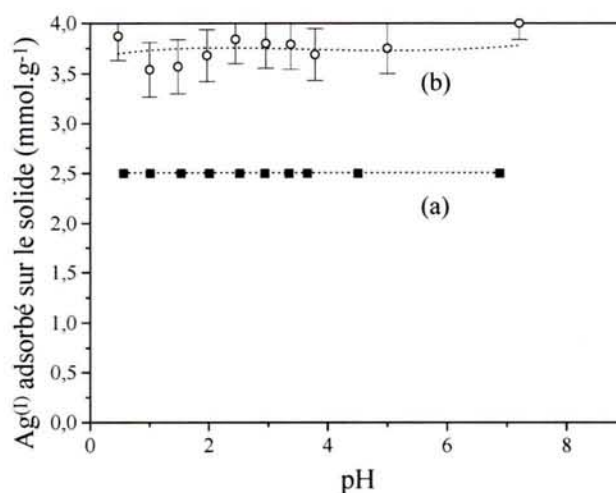
La formation de ce complexe métallique chargé va lui aussi donner naissance à un effet de répulsion électrostatique, ce qui explique l'effet limitatif plus marqué en présence de ces espèces. Par contre Hg(OH)<sup>+</sup> et Hg(OH)<sub>2</sub> ne vont pas être soumis à ces limitations comme le montre bien les Figures 34, partie (C).

Pour confirmer, le modèle de fixation proposé et notamment la présence de limitations électrostatiques lors de la fixation de Hg<sup>2+</sup>, nous avons suivi la fixation d'un cation monovalent sur toute la gamme de pH : Ag<sup>+</sup>, sur MPS-40%, matériau pour lequel les

limitations sont les plus fortes. L'équation associée à la fixation de  $Ag^+$  peut être écrite comme suit :



Sur la Figure 35, on peut suivre les isothermes de fixation de  $Ag^+$  en fonction du pH.



**Figure 35 :** Isothermes d'adsorption de  $Ag^+$  en fonction du pH sur MPS-40% à partir d'une solution 0,2mM  $Ag^+$ . Les expériences sont effectuées à partir de 250mL de solution, dans laquelle ((■) courbe (a)) 20mg de solide sont dispersés (soit 2,5mmol.g<sup>-1</sup> de  $Ag^{(I)}$ , conditions de défaut) ou ((○) courbe (b)) 8mg de solide sont dispersés (soit 6,5mmol.g<sup>-1</sup> de  $Ag^{(I)}$ , conditions d'excès).

Pour des conditions de défaut (courbe (a)), la quantité de  $Ag^+$  en solution n'est pas mesurable même avec la technique électrochimique développée pour cette expérience (Cf. II.3.1.3), on fixe donc la totalité (plus de 99%) de l'argent(I) sur les matériaux. Si on se place dans des conditions d'excès d' $Ag^+$  (courbe (b)), on mesure une adsorption de  $Ag^+$  à  $93 \pm 2\%$  de la capacité théorique maximale de fixation, constante pour toute la gamme de pH.

La fixation de  $Ag^+$ , en fonction du pH, ne montre pas de limitations en fonction du pH, contrairement à ce qui a été observé avec  $Hg^{(II)}$ . Les limitations à la fixation de  $Hg^{(II)}$  observées lorsque le pH diminue ont donc bien pour origine la formation d'un complexe chargé qui empêche l'accès de  $Hg^{2+}$  à l'ensemble des sites réactionnels.

### **IV.3.3 Relation entre limitation de l'accessibilité par le pH et structure des matériaux.**

Comme nous l'avons souligné, l'organisation des matériaux joue un rôle important sur l'accessibilité du mercure(II) aux fonctions organiques. Par contre, on observe toujours, que les matériaux soient organisés ou non, un effet limitatif de la diminution du pH, d'autant plus important que les matériaux sont fortement fonctionnalisés. En fait, l'utilisation de matériaux présentant un plus fort taux de fonctionnalisation engendre une plus grande proximité des groupements réactionnels, ce qui entraîne une plus forte limitation de l'approche (et donc de la fixation) de  $Hg^{(II)}$ , en milieu acide.

Sur ce même principe, on peut supposer que la taille des pores et le type de structure jouent aussi un rôle sur la diminution de la capacité de fixation consécutive à la diminution du pH.

Nous avons donc suivi la fixation de  $Hg^{(II)}$  sur des matériaux à structure bien définie à deux pH distincts : 4 et 2. Dans un premier temps nous avons observé des matériaux à larges pores ( $>40\text{\AA}$ ) avec une organisation hexagonale (SBA.15) ou cubique (SBA.16) des pores. Dans un second temps, des matériaux à pores plus petits (compris entre 20 et  $40\text{\AA}$ ) avec toujours les deux types d'organisation (hexagonale (MCM.41) ou cubique (MCM.48)) des mésopores. Tous ces matériaux étant fonctionnalisés soit par greffage post-synthèse, soit préparés *in situ* par réaction de cocondensation lors de la synthèse. Nous définirons comme étant taux de "limitation" : la différence entre la capacité de fixation mesurée à pH=4 et la capacité de fixation mesurée à pH=2, le tout divisé par la capacité de fixation mesurée à pH=4. Ce taux varie de 0%, lorsque la diminution du pH du milieu d'accumulation n'entraîne pas de diminution des capacités de fixation des matériaux, à 100% lorsque la diminution de la capacité de fixation est totale (on ne fixe alors plus de  $Hg^{(II)}$  à pH=2).

Dans la première partie du Tableau 8, ont été regroupées les valeurs de capacités de fixation mesurées à pH=2 et à pH=4 pour les matériaux à larges pores (40 à  $60\text{\AA}$ ) de type SBA, lorsque ceux-ci sont mis en présence d'un très large excès de  $Hg^{(II)}$  :

➤ Pour les matériaux SBA.15, on observe une influence moins marquée de la diminution du pH par rapport aux matériaux SBA.16. Entre ces deux matériaux, le facteur prépondérant n'est pas la différence de structure, mais plutôt la taille des pores. Ainsi avec des matériaux présentant de plus grandes tailles de pores (SBA.15), on

observe moins de limitations dans la fixation de  $Hg^{(II)}$  à bas pH (<4) par rapport à des matériaux avec des pores plus petits (SBA.16).

➤ Dans un second temps, on peut noter que les matériaux fonctionnalisés *in situ* subissent moins l'effet du pH que les matériaux greffés. En fait, le greffage conduit à une distribution préférentielle des fonctions organiques à l'entrée des pores, alors que la fonctionnalisation *in situ* engendre une distribution plus homogène des groupements thiol à l'intérieur des mésopores [74]. Ainsi le greffage induit une plus grande proximité des fonctions entre elles, et donc, des effets de répulsion plus importants lors de la fixation de  $Hg^{2+}$ . Mais cet effet reste faible, puisque la différence observée entre les taux de "limitation" mesurés avec les matériaux greffés et ceux mesurés avec les matériaux obtenus par cocondensation n'est que de 3 à 4%. On est alors à la limite de la sensibilité de la méthode.

**Tableau 8 :** Mesures des capacités de fixation de  $Hg^{(II)}$  à pH=2 et à pH=4 pour deux structures différentes de matériaux (hexagonale ou cubique) présentant des porosités distinctes. Les matériaux sont à larges pores (SBA) ou à petits pores (MCM) et mis en suspension de  $0.1g.L^{-1}$  avec  $[Hg^{(II)}]_{im}=2.10^{-4} M$ . Le taux de "limitation" est évalué par la différence entre la capacité de fixation mesurée à pH=4 et celle mesurée à pH=2, le tout divisé par la capacité de fixation mesurée à pH=4.

Type de matériaux	Taille de pores (Å)	Capacité de fixation de $Hg^{(II)}$ mesurée		Taux de "limitations" (%)
		pH=2 (mmol.g <sup>-1</sup> )	pH=4 (mmol.g <sup>-1</sup> )	
SBA.15 <sub>greffé</sub>	56	0,26	0,27	<b>3</b>
SBA.15 <sub>cocondensé</sub>	51	1,15	1,15	<b>0</b>
SBA.16 <sub>greffé</sub>	40	0,38	0,42	<b>10</b>
SBA.16 <sub>cocondensé</sub>	37,5	1,29	1,37	<b>6</b>
MCM.41 <sub>greffé</sub>	28	1,18	1,3	<b>10</b>
MCM.41 <sub>cocondensé</sub>	30,5	0,74	0,98	<b>25</b>
MCM.48 <sub>greffé</sub>	23	1,33	1,60	<b>17</b>
MCM.48 <sub>cocondensé</sub>	29	0,43	0,60	<b>28</b>

Dans la deuxième partie du Tableau 8 les mêmes mesures ont été effectuées sur des matériaux de type MCM, présentant des tailles de pores plus petites (de l'ordre de 20 à 30 Å).



➤ Globalement, suite à la diminution du pH, on observe une valeur du taux de "limitation" des capacités de fixation plus importante pour les matériaux de type MCM que pour les matériaux de type SBA, ce qui montre, là encore de manière très nette, l'influence de la taille des pores sur la fixation de  $Hg^{2+}$ .

➤ Par contre, cette fois ci, les matériaux fonctionnalisés *in situ* présentent une plus forte diminution de leur capacité de fixation de  $Hg^{2+}$  que les matériaux greffés, contrairement à ce qui a été observé avec les matériaux à larges pores de type SBA. En effet, le fait d'avoir des canaux plus petits rapproche les groupements fonctionnels présents au cœur des particules. On a donc un effet de confinement des sites de fixation au cœur des canaux et donc des interactions plus fortes. Les matériaux fonctionnalisés *in situ* par une réaction de cocondensation, présentent donc un plus fort taux de "limitation" à la fixation de  $Hg^{2+}$  (pH<4) que les matériaux fonctionnalisés par greffage, qui présentent une distribution préférentielle des sites de fixation en sortie des pores. Cet effet est beaucoup plus significatif que celui observé avec les matériaux à larges pores, qui était simplement basé sur la différence de densité des sites de fixation.

Si on reprend toutes les mesures du Tableau 8 entre elles, on remarque aussi que les matériaux à structure hexagonale (SBA.15, MCM.41) présentent des taux de limitations à la fixation de  $Hg^{2+}$  (pH<4) plus petits que ceux observés pour les matériaux à structure cubique (SBA.16, MCM.48).

La limitation observée pour la fixation de  $Hg^{2+}$  (pour des pH<4) est influencée par un certain nombre de paramètres que nous avons étudiés, comme par exemple : le type de structure, le mode de fonctionnalisation, ... Mais les paramètres les plus importants semblent être la densité de groupements fonctionnels et la taille des pores.

#### **IV.4 Désorption de Hg<sup>(II)</sup> et réutilisation des matériaux.**

Dans le cadre de la récupération de métaux lourds, la régénération des matériaux en vue de leur réutilisation est une préoccupation de premier ordre.

La désorption de Hg<sup>(II)</sup> de silices type MCM fonctionnalisées par des groupements thiol a été proposée en milieu acide complexant fortement concentré ([HCl]=12M) par les groupes de Fryxell [72], et Mercier [191]. A chaque fois, une diminution de 40 à 60% de la capacité de fixation de Hg<sup>(II)</sup> sur le second cycle, a été observée. Celle-ci est attribuée à la possible oxydation des groupements thiol ou bien à l'attaque de la structure par le milieu acide [72].

Dans ces études, il n'est nullement tenu compte de la structure des matériaux ou de la densité de fonctionnalisation. Dans un premier temps, nous proposons donc de suivre l'évolution de la capacité de fixation des différents matériaux (amorphes greffés, ordonnés greffés ou fonctionnalisés par cocondensation avec différents taux de groupements thiol) au cours de cycles successifs accumulation-désorption.

Dans un second temps, dans l'optique d'utiliser un milieu plus respectueux vis-à-vis des matériaux, nous avons aussi testé d'autres milieux complexants.

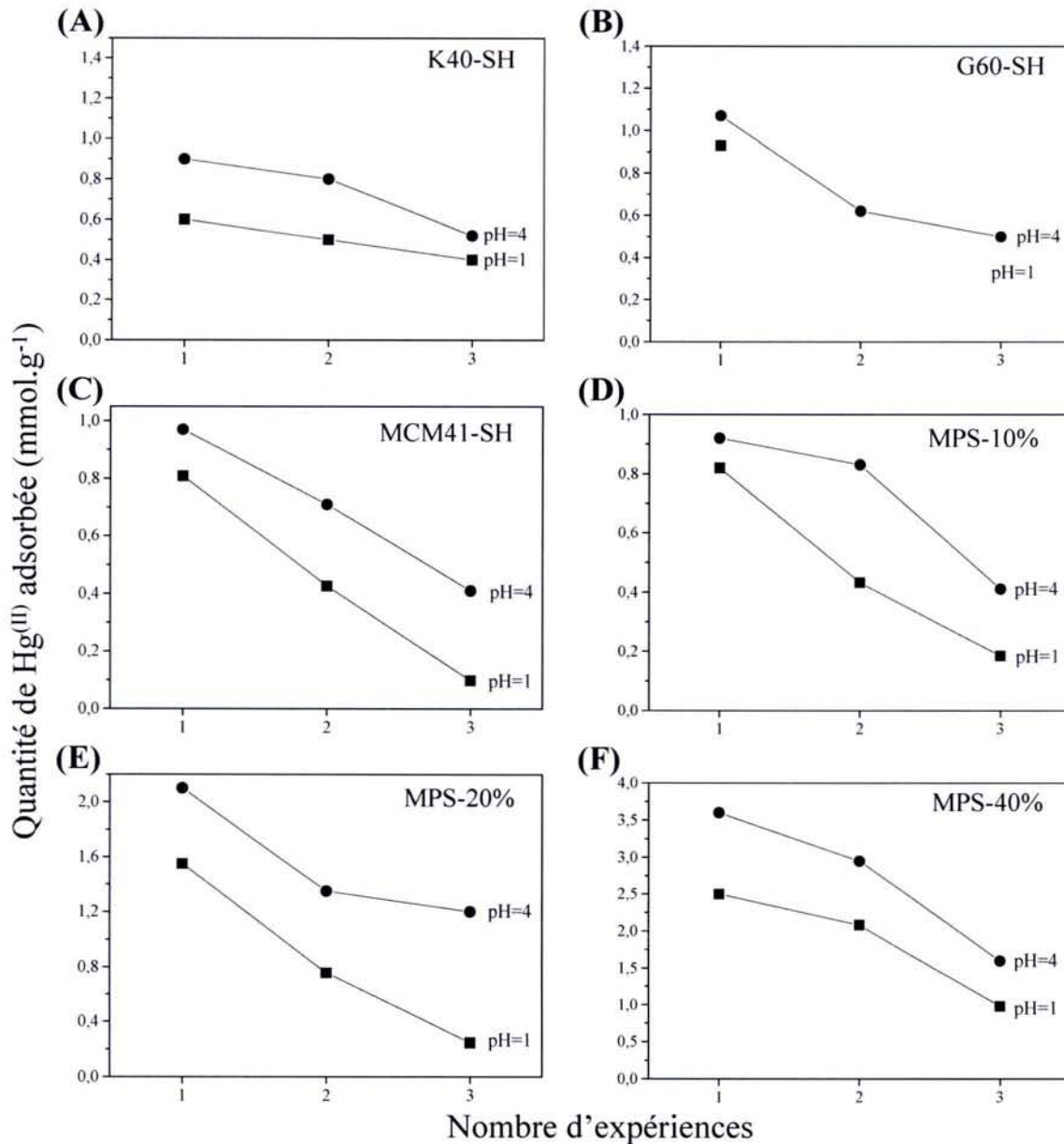
##### **IV.4.1 Evolution de la capacité de fixation au cours de cycles successifs accumulation - désorption.**

La procédure expérimentale mise en place se décompose en deux phases :

➤ Une phase d'accumulation, identique à celles réalisées précédemment, où on se place dans des conditions d'excès de Hg<sup>(II)</sup> (c'est-à-dire, qu'on met plus de Hg<sup>(II)</sup> en solution qu'on a de groupements thiol apportés par les matériaux (Cf. IV.2.1)). Le dosage du mercure résiduel en solution sur électrode tournante d'or (Cf. II.3.1.1), nous permet d'évaluer la quantité d'Hg<sup>(II)</sup> disparu, ce qui par différence donne la capacité de fixation de Hg<sup>(II)</sup> lors de cette étape.

➤ Une phase de désorption, où on réalise une suspension avec les matériaux précédemment chargés en Hg<sup>(II)</sup> par dispersion dans une solution [HCl]=12M. Après 48h d'agitation, le solide est filtré et le mercure en solution est dosé afin de mesurer les quantités désorbées, ce qui permet de s'assurer que l'étape de désorption est bien effective.

Nous avons effectué successivement trois fois le cycle : accumulation-désorption sur les différents matériaux. Pour chaque hybride l'étape d'accumulation a été effectuée à 2 valeurs de pH différentes : 1 et 4 ; afin de suivre la fixation de  $Hg^{2+}$  (à pH=1) ou de  $Hg(OH)_2$  (à pH=4). Les capacités successives mesurées sont représentées dans la Figure 36.



**Figure 36** : Evolution de la capacité de fixation de  $Hg^{(II)}$  au cours de trois cycles accumulation - désorption successifs pour les matériaux : (A) K40-SH, (B) G60-SH, (C) MCM41-SH, (D) MPS-10%, (E) MPS-20%, (F) MPS-40%. Les accumulations sont réalisées en large excès de  $Hg^{(II)}$  ( $2$  à  $4 \cdot 10^{-3} M$ ) pour des suspensions d'adsorbant de  $1g.L^{-1}$  à pH=1 (■) ou à pH=4 (●). La désorption a lieu en milieu  $[HCl]=12M$  avec toujours des suspensions de  $1g.L^{-1}$ .

On remarque, pour tous les matériaux, une chute de la capacité de l'ordre de 25 à 50% sur le deuxième cycle, puis de 50 à 80% pour le dernier. Cette chute est un peu plus marquée pour les matériaux ordonnés, comparé aux gels amorphes, mais n'est pas influencée par le taux de fonctionnalisation. Ceci rejoint les observations de Fryxell [72], qui attribue cette diminution des capacités de fixation soit à un probable effondrement partiel de la mésostructure en milieu acide qui aboutit à la diminution du nombre de groupements thiol accessibles, ou bien à une possible oxydation des groupements thiol.

Enfin, on peut noter qu'on a toujours une diminution entre les capacités de fixation de Hg<sup>(II)</sup> à pH=4 et celles mesurées à pH=1, même au bout de trois cycles. On conserve donc toujours l'effet de limitation électrostatique même après une série d'accumulation-désorption en milieu très fortement acide.

Malgré tout, ces matériaux conservent des propriétés de complexation intéressantes en vue d'une utilisation pour des processus d'extraction liquide-solide. C'est notamment le cas pour MPS-40% qui, à la troisième accumulation, conserve une capacité de fixation d'environ 1,6mmol.g<sup>-1</sup>, ce qui est encore très important.

#### **IV.4.2 Evaluation des potentialités d'autres milieux désorbants.**

L'utilisation d'un milieu [HCl]=12M impose des conditions très dures qui tendent visiblement à détruire la structure des matériaux.

Nous avons testé différents milieux complexant et de suivi le taux de désorption, c'est-à-dire le rapport de la quantité de Hg<sup>(II)</sup> désorbé sur la quantité de Hg<sup>(II)</sup> initialement fixé. Les quantités adsorbées et désorbées étant obtenues par un dosage approprié des surnageants sur électrode tournante d'or, ou sur électrode tournante de carbone vitreux en cas de présence de thiourée (Cf. II.3.1.2).

Le Tableau 9 reprend les valeurs mesurées pour ces différents milieux : [HCl]=12M, [HCl]=3M, [HCl]=3M + 5% de thiourée, [HCl]=0,1M + 5% de thiourée.

**Tableau 9 :** Evolution de l'efficacité de désorption du mercure fixé sur des hybrides à base de silice, fonctionnalisés par des groupements mercaptopropyle par différents milieux. Les expériences sont menées avec des suspensions de 1g.L<sup>-1</sup> de matériaux.

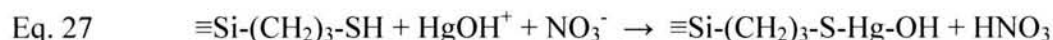
Type de matériaux	Taux de désorption en fonction du milieu (%)			
	[HCl]=12M	[HCl]=3M	[HCl]=3M + 5% thiourée	[HCl]=0,1M + 5% thiourée
K40-SH	81	25	65	76
G60-SH	99	19	73	91
MCM41-SH	70	36	81	86
MPS-10%	64	31	87	93
MPS-20%	49	31	86	83
MPS-40%	89	9	84	86

Dans un premier temps nous avons diminué la concentration en HCl à 3M, ce qui donne une désorption beaucoup moins efficace. Nous avons ensuite combiné à HCl, un fort complexant du mercure(II), la thiourée. Ceci permet d'augmenter le taux de désorption et plus encore lorsque la concentration en HCl est plus basse (0,1M). On arrive alors à atteindre des taux de désorption de l'ordre de 83 à 93%, comparables à ceux observés avec [HCl]=12M, mais dans des conditions beaucoup plus douces.

L'utilisation de ce milieu de désorption dans trois cycles successifs d'accumulation-désorption, n'a pas mis en évidence une perte significative de la capacité de fixation, mais ce dernier point nécessite une étude beaucoup plus approfondie, notamment en ce qui concerne les interactions de la thiourée avec les matériaux.

### **IV.5 Conclusion.**

Au cours de cette partie, nous avons suivi les capacités de fixation en mercure(II) de différents hybrides organique-inorganiques dans différentes conditions. Il en ressort que le mercure peut se fixer sur les fonctions thiol suivant trois mécanismes, en fonction de sa forme chimique :



Ceci aboutit à la formation d'un complexe chargé ou non, en fonction du degré d'hydrolyse du mercure(II), et donc du pH. Le complexe chargé obtenu à bas pH (<3) engendre des limitations de type électrostatique qui vont faire chuter la capacité de fixation des matériaux. Cette limitation est d'autant plus marquée que les matériaux sont fortement fonctionnalisés et déjà chargés en mercure (ou d'autres cations métalliques). Notons que dans le cadre d'applications environnementales, le fait de travailler sur des échantillons naturels dont les pH sont souvent supérieurs à 4, permettrait d'éviter ces limitations.

La taille des pores ainsi que le type de structures sont aussi des paramètres influant sur la diminution de la capacité de fixation lorsqu'on utilise des pH plus petits (passage de pH=4 à pH=2). Ainsi les matériaux à petits pores présentent des limitations à la fixation de Hg<sup>(II)</sup> plus importantes que les matériaux à larges pores. De même une structure de type cubique est plus limitative qu'une structure de type hexagonale.

Nous avons aussi pu mettre en évidence les performances exceptionnelles des matériaux obtenus par cocodensation (MPS-40% et MPS-50%) qui présentent des capacités de fixation pouvant aller jusqu'à 750mg de Hg<sup>(II)</sup> par gramme de matériau initial.

La sélectivité de ces matériaux pour la fixation de Hg<sup>(II)</sup> a aussi été mise en évidence. Ainsi même dans des conditions extrêmes (plus de 5 fois plus de cations compétitifs que de mercure(II)), on n'observe pas de phénomènes d'interférences pour des pH>4 (c'est-à-dire qu'il est possible de fixer une quantité de mercure(II) équivalente à la capacité maximale expérimentale de fixation).

Enfin, la synthèse de ces matériaux nécessite l'utilisation de précurseurs à base de silice coûteux. La possibilité d'utiliser plusieurs fois de suite ces adsorbants présente donc un

intérêt capital. Le milieu [HCl]=0,1M + 5% de thiourée permet une désorption quasi-totale du mercure(II) initialement fixé. Contrairement au milieu [HCl]=12M, l'utilisation de ces conditions 'acides douces' n'a pas mis en évidence une perte significative de la capacité de fixation.

Il reste encore à s'assurer que la structure des matériaux est bien maintenue au cours de cycles successifs d'accumulation-désorption et que la capacité de fixation observée n'est pas simplement due à l'imprégnation de complexant dans le matériau, mais bien à la conservation des sites de fixation sur le matériau.





## Chapitre V :

Cinétique de fixation de  $\text{Hg}^{(\text{II})}$  et des processus de transfert de matière associés, au sein de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol : vers de nouveaux capteurs de  $\text{Hg}^{(\text{II})}$ .

---

---

## **Chapitre V : Cinétique de fixation de Hg<sup>(II)</sup> et des processus de transfert de matière associés, au sein de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol: vers de nouveaux capteurs de Hg<sup>(II)</sup>.**

<b>V.1 Introduction.</b>	<b>120</b>
<b>V.2 Influence de la structure et du taux de fonctionnalisation sur les vitesses de fixation.</b>	<b>122</b>
V.2.1 Silices mésoporeuses greffées ou cocondensées.	122
V.2.2 Matériaux hybrides obtenus par cocondensation et à capacités variables.	125
V.2.2.1 Variation du coefficient apparent de diffusion de Hg <sup>2+</sup> en fonction du taux de fonctionnalisation.	127
V.2.2.2 Variation du coefficient apparent de diffusion de Hg <sup>2+</sup> au cours du remplissage des sites de fixation.	129
V.2.3 Utilisation des pâtes de carbone modifiées par des silices mésoporeuses fonctionnalisées.	131
<b>V.3 Capteur de Hg<sup>(II)</sup> à base de pâte de carbone modifiée par les silices fonctionnalisées.</b>	<b>135</b>
V.3.1 Optimisation de la composition de la pâte – Caractéristiques du capteur.	135
V.3.1.1 Choix du modifiant.	136
V.3.1.2 Optimisation des quantités relatives des constituants.	137
V.3.1.3 Choix du type de liant - Caractérisation et potentialités du capteur.	138
V.3.2 Influence de la composition du milieu sur les processus diffusionnels.	139
V.3.2.1 Influence de la présence de cations interférents.	140
V.3.2.2 Influence du pH.	142
<b>V.4 Conclusion.</b>	<b>144</b>

## **V.1 Introduction.**

La réactivité des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol vis-à-vis de  $Hg^{(II)}$  a été largement traitée dans la littérature en ce qui concerne l'accès aux sites de fixation [3,4,5,46,69,109]. En revanche, peu d'informations d'ordre cinétique sont disponibles. Pourtant c'est un paramètre essentiel à prendre en compte en vue du développement de capteurs ou de nouveaux catalyseurs.

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique (Cf. I.3.2), que les premières observations du groupe de Fryxell [46,106] ont permis de mettre en évidence la vitesse élevée de fixation de  $Hg^{(II)}$  par les matériaux mésoporeux. Le groupe de Mercier a développé les premiers modèle de diffusion de  $Hg^{(II)}$  dans les matériaux mésoporeux, en tenant compte de la taille des particules [148]. Mais toutes ces études sont incomplètes et se sont limitées à des matériaux faiblement fonctionnalisés. Les études menées par M. Etienne [3,150,151], ont permis de mettre en évidence l'avantage des matériaux mésoporeux par rapport à leur homologues amorphes, ainsi que le rôle joué par la taille des particules et la taille des pores. Mais ces études se sont essentiellement focalisées sur les matériaux fonctionnalisés par greffage post-synthèse.

Il est donc important d'examiner comment le type de structure (hexagonale ou cubique), le mode de fonctionnalisation (fonctionnalisation par greffage ou par copolymérisation), ..., peuvent jouer un rôle sur la diffusion de molécules dans les mésopores.

Ces cinétiques étant très rapides, il n'est pas possible de les suivre par les méthodes classiques de mise en suspension, prélèvement et dosage. Au niveau du laboratoire, nous avons développé deux méthodes électrochimiques afin d'étudier ces cinétiques de diffusion dans le cadre de la fixation de  $Hg^{(II)}$  sur des matériaux fonctionnalisés par des groupements thiol.

➤ La première technique consiste en un suivi *in situ*, par électrochimie sur électrode tournante de carbone vitreux dans des conditions de diffusion stationnaire, de la concentration en  $Hg^{(II)}$  d'une suspension au cours du temps. On peut alors connaître à tout instant la quantité de  $Hg^{(II)}$  résiduelle en solution et calculer la quantité fixée et donc évaluer sa vitesse de fixation.

➤ La seconde méthode consiste à exploiter la réponse d'électrodes à pâtes de carbone modifiées par les matériaux, en conditions de contrôle diffusionnel. Les mesures réalisées avec ces électrodes se font en deux étapes : une accumulation chimique dans un milieu contenant  $Hg^{(II)}$ , puis une détection électrochimique dans un milieu complexant. Cette méthode permet de suivre la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixé au bout d'un temps déterminé. On peut donc avoir accès à la cinétique de fixation.

Ces deux méthodes sont plus précisément décrites dans les chapitres II.3.2 et II.3.3.

Dans cette partie, nous proposons, dans un premier temps, d'examiner comment la structure, le taux ainsi que le mode de fonctionnalisation, peuvent influencer sur la diffusion et la fixation de  $Hg^{(II)}$  dans les matériaux mésoporeux.

Du fait de la forte affinité entre  $Hg^{(II)}$  et les fonctions thiol, nous allons mettre à profit cette étude pour, dans un second temps, concevoir et développer un capteur sélectif et performant (capable de détecter et doser de faibles concentrations) de  $Hg^{(II)}$ .

## **V.2 Influence de la structure et du taux de fonctionnalisation sur les vitesses de fixation.**

La fonctionnalisation des matériaux peut se faire soit par greffage, soit par réaction de cocondensation lors de la synthèse. Nous disposons donc de toute une gamme de matériaux avec des structures, des distributions et des taux de fonctions organiques variés, que l'on a déjà caractérisés par ailleurs (Cf. Chapitre III).

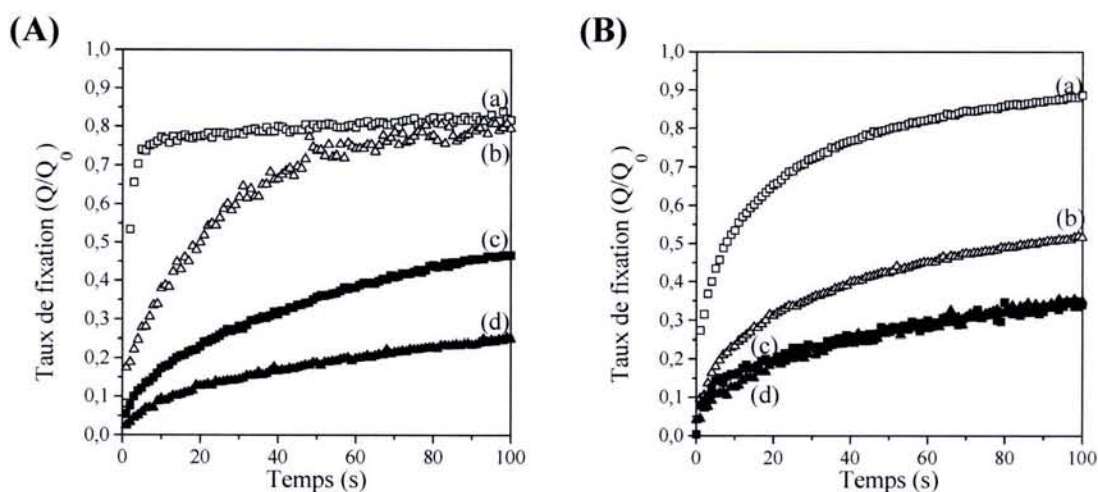
L'hypothèse de base est que l'on est en présence de cinétiques diffusionnelles limitantes (en comparaison de la cinétique chimique, considérée comme rapide). Ces processus dépendent donc des caractéristiques des matériaux.

Au travers de ce chapitre, nous proposons de suivre la cinétique de fixation de Hg<sup>(II)</sup> sur les différents hybrides organique-inorganiques, au moyen d'une électrode tournante de carbone vitreux. En effet, l'application d'un potentiel réducteur (-0,5V) entraîne l'apparition d'un courant électrique lié à la réduction de Hg<sup>(II)</sup> en Hg<sup>(0)</sup>. Ce courant, dans les conditions de diffusions stationnaires, est directement proportionnel à la concentration en Hg<sup>(II)</sup> en solution. On va donc pouvoir suivre sa consommation à tout instant et donc par différence suivre la quantité adsorbée par le solide. Ensuite, par ajustement approprié d'un modèle théorique de diffusion sphérique (Cf. II.3.2.2) aux données expérimentales, on pourra estimer le coefficient de diffusion apparent de Hg<sup>(II)</sup> dans les matériaux. En comparant les valeurs obtenues pour chacun des matériaux, on pourra évaluer l'impact des caractéristiques des matériaux (structure, mode et taux de fonctionnalisation, taille de pores, ...) sur la cinétique de fixation de Hg<sup>(II)</sup>.

### **V.2.1 Silices mésoporeuses greffées ou cocondensées.**

Nous disposons de quatre matériaux à larges pores fonctionnalisés par greffage ou cocondensation et présentant soit une structure cubique (SBA.16<sub>greffé</sub> et SBA.16<sub>cocondensé</sub>), soit une structure hexagonale (SBA.15<sub>greffé</sub> et SBA.15<sub>cocondensé</sub>), mais aussi de leurs analogues à plus petits pores à structure cubique (MCM.48<sub>greffé</sub> et MCM.48<sub>cocondensé</sub>) ou hexagonale (MCM.41<sub>greffé</sub> et MCM.41<sub>cocondensé</sub>), pour lesquels nous avons déjà évalué les capacités de fixation en Hg<sup>2+</sup> à l'équilibre à pH=2 (Cf. chapitres IV.2.2 et IV.2.3.2).

Après dispersion des matériaux dans une solution contenant un défaut d' $Hg^{(II)}$  (80% de la capacité maximale expérimentale de fixation), nous avons suivi la disparition du mercure(II) au moyen d'une électrode tournante de carbone vitreux. Nous pouvons alors, à tout moment, connaître la quantité  $Q$  de  $Hg^{(II)}$  fixé sur le matériau et donc calculer le rapport  $Q/Q_0$  où  $Q_0$  représente la quantité maximale de  $Hg^{(II)}$  que l'on peut fixer (ici quantité totale de  $Hg^{(II)}$  introduit). Ce rapport va varier de 0 au départ (pas de mercure fixé) à 1 à l'équilibre pour un temps suffisamment long, lorsqu'il n'y a plus de mercure en solution. La Figure 37 reprend cette évolution pour tous les matériaux.



**Figure 37 :** Suivi de la consommation de  $Hg^{(II)}$  au moyen d'une électrode de carbone vitreux par les matériaux : (A) a)  $SBA.15_{greffé}$ , b)  $SBA.16_{greffé}$ , c)  $SBA.15_{cocondensé}$ , d)  $SBA.16_{cocondensé}$ ; (B) a)  $MCM.48_{greffé}$ , b)  $MCM.41_{greffé}$ , c)  $MCM.48_{cocondensé}$ , d)  $MCM.41_{cocondensé}$ , après mise en suspension (à  $t=0$ ) de 5mg de solide dans 35mL de solution  $Hg^{2+} \cdot 10^{-4}M$  (80% de la capacité maximale de fixation),  $HNO_3=10^{-2}M$  (pH=2),  $NaNO_3=0,1M$ .

On peut assimiler les particules, en première approximation, à des sphères. L'application d'un modèle de diffusion sphérique à ces courbes expérimentales, la pente à l'origine ( $t \rightarrow 0$ ) de  $Q/Q_0=f(t^{1/2})$  peut s'exprimer sous la forme  $6\sqrt{\frac{D}{\pi a^2}}$  où  $a$  est la taille des particules et  $D_{app}$  un coefficient apparent de diffusion de  $Hg^{2+}$  dans les différents matériaux (Cf. II.3.2.2).

Dans les Tableau 10 et le Tableau 11 nous avons rassemblés les valeurs de  $D_{app}$  obtenues, avec la taille de pore ainsi que la taille de particule des matériaux. Cette dernière a été mesurée juste à la fin de l'expérience et est exprimée en volume.

Chapitre V : Cinétique de fixation de  $Hg^{(II)}$  et des processus de transfert de matière associés, au sein de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol : vers de nouveaux capteurs de  $Hg^{(II)}$ .

**Tableau 10 :** Comparaison entre taille de pore et coefficient apparent de diffusion ( $D_{app}$ ) de  $Hg^{2+}$ , obtenu à partir des courbes expérimentales de la Figure 37 partie (A) et de la taille de particule (en volume) pour les matériaux à larges pores (40 à 60 Å) de type SBA.

Type de matériaux	Taille de pores	Taille de particules	$D_{app}$
	(Å)	( $\mu m$ )	( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )
SBA.15 <sub>greffé</sub>	56	15,3	$7,4 \cdot 10^{-9}$
SBA.15 <sub>cocondensé</sub>	51	15,4	$1,5 \cdot 10^{-10}$
SBA.16 <sub>greffé</sub>	40	6,7	$1,6 \cdot 10^{-10}$
SBA.16 <sub>cocondensé</sub>	37,5	9,1	$1,3 \cdot 10^{-11}$

La Figure 37 partie (A) et le Tableau 10 mettent en évidence un certain nombre d'observations :

➤ Pour un même type de fonctionnalisation (greffage ou cocondensation *in situ*), la diminution de la taille de pore limite la diffusion de  $Hg^{2+}$ .

➤ Pour des matériaux à même structure et tailles de pore voisines, la fonctionnalisation par greffage engendre une diffusion plus rapide de  $Hg^{2+}$  que celle observée dans le cas d'une fonctionnalisation *in situ* par réaction de cocondensation lors de la synthèse. En fait, la première voie de fonctionnalisation entraîne une répartition inhomogène des groupements plus proches de l'entrée des mésopores comparée à la distribution homogène obtenue par la deuxième voie de synthèse. On a donc plus de sites plus rapidement accessibles, d'où un  $D_{app}$  plus élevé.

**Tableau 11 :** Comparaison entre taille de pore et coefficient apparent de diffusion ( $D_{app}$ ) de  $Hg^{2+}$ , obtenu à partir des courbes expérimentales de la Figure 37 partie (B) et de la taille de particule (en volume) pour les matériaux à petits pores (20 à 30 Å) de type MCM.

Type de matériaux	Taille de pores	Taille de particules	$D_{app}$
	(Å)	( $\mu m$ )	( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )
MCM.41 <sub>greffé</sub>	28	7,3	$7,2 \cdot 10^{-11}$
MCM.41 <sub>cocondensé</sub>	30,5	12,4	$6,0 \cdot 10^{-11}$
MCM.48 <sub>greffé</sub>	23	4,6	$2,2 \cdot 10^{-10}$
MCM.48 <sub>cocondensé</sub>	29	5,9	$3,1 \cdot 10^{-11}$

Dans la Figure 37 partie (B) et le Tableau 11, on a des matériaux présentant des petites tailles de pore. Celles-ci étant relativement proches, il est donc possible d'évaluer l'influence du type de structure sur la diffusion de Hg<sup>2+</sup> :

➤ Dans le cas de matériaux greffés, on observe que le mercure(II) va trois fois plus vite dans une structure où les pores sont organisés de manière cubique (MCM.48) ou par rapport à une organisation hexagonale (MCM.41). La fonctionnalisation par greffage se fait majoritairement en sortie des pores. Le mercure, dans un premier temps, est essentiellement fixé par les groupements thiol présents à proximité de la surface des matériaux, et pas à l'intérieur. On peut supposer qu'une structure ouverte va dans ce cas permettre un accès beaucoup plus rapide aux groupements thiol.

➤ Dans le cas de matériaux obtenus par cocondensation, on a des matériaux dont les tailles de pore sont quasiment identiques. On observe alors que Hg<sup>2+</sup> diffuse deux fois plus vite dans une structure hexagonale que dans une structure cubique. Les groupements organiques sont, cette fois ci, distribués de manière homogène à l'intérieur des matériaux. La présence de longs tubes indépendants semble favoriser la pénétration de Hg<sup>2+</sup> par rapport à une structure plus ouverte de type cubique.

Tailles de pore, mode de fonctionnalisation et structure jouent donc un rôle très important sur la vitesse de fixation de Hg<sup>(II)</sup>. On notera que celle-ci est très rapide et dans le meilleur des cas, on peut atteindre jusqu'à 70% de la fixation totale au bout de seulement 3s. Le coefficient de diffusion de Hg<sup>2+</sup> alors mesuré dans ces matériaux est environ 1000 fois plus faible que celui observé dans l'eau pure ( $\approx 9.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) [192].

Le paramètre le plus sensible semble cependant être la taille des pores, puis le mode de fonctionnalisation et la structure.

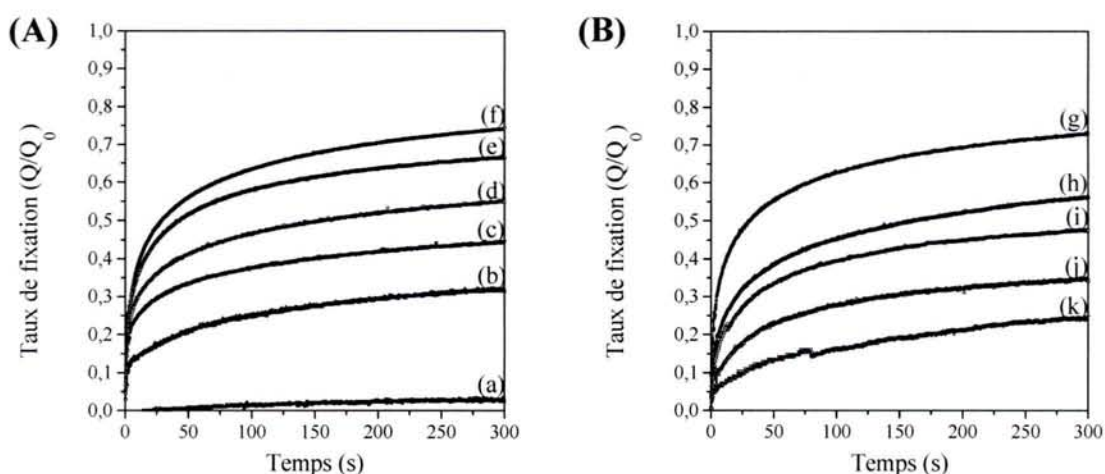
### **V.2.2 Matériaux hybrides obtenus par cocondensation et à capacités variables.**

Le mode de synthèse par cocondensation développé au sein du laboratoire à permis d'obtenir toute une série de matériaux MPS-n%, où n représente le taux de MPMS dans le milieu de synthèse. Nous avons vu qu'en fonction de ce taux, on pouvait moduler la densité en groupements organiques présents ainsi que la structure de ces matériaux (Cf. chapitre III.2.2).



Du fait de leur géométrie sphérique avec des tailles de particule monodisperses d'une part, et de la distribution homogène des groupements fonctionnels au sein des structures d'autre part, ces matériaux sont bien adaptés à la modélisation de la progression de  $Hg^{2+}$  au sein des mésopores. Nous proposons, en utilisant un modèle de diffusion sphérique, de suivre le coefficient apparent de diffusion de  $Hg^{2+}$  au cours du remplissage des matériaux. En utilisant toute la gamme de matériaux, on peut faire varier les caractéristiques structurales et surtout la densité de fonctions thiol.

Nous avons donc suivi la fixation de  $Hg^{2+}$  sur chacun des matériaux de la série. Les courbes  $Q/Q_0$  obtenues, sont reprises dans la Figure 38 (A) et (B). Nous nous sommes placés dans des conditions de défaut de  $Hg^{2+}$  (50% de la capacité expérimentale maximale de fixation). Ces figures montrent le remplissage progressif des sites de fixation au cours du temps. Au bout de 24h, le rapport  $Q/Q_0$  va tendre vers 1 (à savoir le remplissage de 50% des sites de fixation, et la disparition totale du mercure en solution), sauf pour le matériau MPS-0% (quantité de mercure analogue à MPS-5%), pour lequel on n'observe pas de fixation de mercure.



**Figure 38 :** Evolution de la fixation de  $Hg^{(II)}$  sur les matériaux : (A) a) MPS-0% b) MPS-5% c) MPS-10% d) MPS-15% e) MPS-20% f) MPS-25% (B) g) MPS-30% h) MPS-40% i) MPS-50% j) MPS-70% k) MPS-100%. Les mesures sont effectuées par suivi in situ de la concentration en  $Hg^{2+}$  au moyen d'une électrode tournante de carbone vitreux dans une suspension de 5mg de solide pour 35mL de solution  $HNO_3=10^{-2}M$  ( $pH=2$ ),  $NaNO_3=0,1M$ . Les quantités initiales de  $Hg^{2+}$  sont ajustées à 50% de la capacité maximale de fixation ( $5.10^{-4} < [Hg^{2+}]_{mi} < 3.10^{-3}M$ ).

On remarque que la cinétique de fixation de Hg<sup>(II)</sup> est très dépendante du matériau considéré et qu'elle semble atteindre un maximum pour les matériaux MPS-25% et MPS-30%. Par contre les matériaux les plus fortement fonctionnalisés et donc les moins bien structurés (MPS-70% et MPS-100%) présentent des vitesses de fixation plus faibles.

Pour pouvoir comparer l'ensemble des matériaux entre eux, nous avons utilisé deux méthodes d'analyse des courbes expérimentales :

➤ Soit évaluer  $D_{app}$  en mesurant  $\lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{\partial(Q/Q_0)}{\partial(\sqrt{t})} \right)$ , comme dans le paragraphe

précédent afin de réaliser un suivi comparatif simple de la diffusion de Hg<sup>2+</sup> au sein des matériaux pour toute la série d'hybrides organique-inorganiques.

➤ Soit prendre quelques matériaux caractéristiques et ajuster le modèle de diffusion théorique aux courbes expérimentales. Ceci va permettre d'avoir accès au coefficient de diffusion apparent de Hg<sup>2+</sup> dans ces matériaux à tout instant. On pourra donc suivre l'évolution de ce coefficient au cours du remplissage des sites de fixation (au cours de l'augmentation de  $Q/Q_0$ ). Nous pourrons ainsi observer et comparer le déroulement de la fixation de Hg<sup>2+</sup> pour chacune des familles de matériaux.

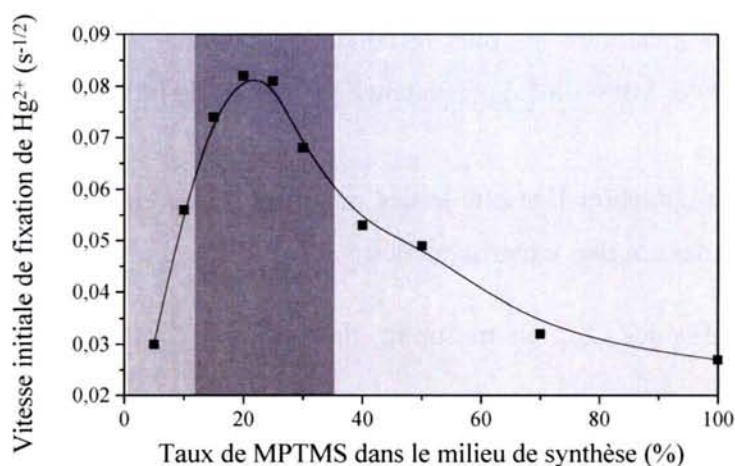
#### V.2.2.1 Variation du coefficient apparent de diffusion de Hg<sup>2+</sup> en fonction du taux de fonctionnalisation.

Comme nous l'avons vu précédemment, si on considère que l'on a des sphères homogènes, il est possible de modéliser la diffusion de Hg<sup>2+</sup> au sein des particules. Pour des temps très courts, on peut estimer que l'on a une loi cinétique du type :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{\partial(Q/Q_0)}{\partial(\sqrt{t})} \right) = 6 \sqrt{\frac{D}{\pi a^2}}$$

Or les particules sont ici toutes de taille comparable, donc en comparant les valeurs des pentes à l'origine des courbes de  $Q/Q_0=f(t^{1/2})$ , on compare directement le coefficient de diffusion de Hg<sup>2+</sup> dans les différents matériaux.

Dans la Figure 39, nous avons regroupé les valeurs mesurées sur les courbes expérimentales obtenues pour les différents matériaux. On observe une variation passant par un optimum pour MPS-20% et pour MPS-25%. Ces résultats sont couplés à la classification des matériaux en fonction de leur composition et de leurs propriétés structurales (Cf. III.2.2).



**Figure 39 :** Variation du coefficient de diffusion de  $Hg^{2+}$  dans des sphères mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol en fonction du taux de MPTMS introduit lors de la synthèse. La vitesse initiale est obtenue par la dérivée de  $(Q/Q_0)_{t \rightarrow 0} = f(\sqrt{t})$ . Les zones reprennent les différentes familles de matériaux, sur la base de leur composition et de leurs caractéristiques structurales.

Un certain nombre d'observations peuvent être réalisées :

➤ Pour les matériaux faiblement fonctionnalisés (MPS-5%, MPS-10%) présentant une structure hexagonale, organisée à longue distance, on a une relativement faible diffusion de  $Hg^{2+}$ .

➤ Si on augmente le taux de fonctionnalisation (MPS-15% à MPS-30%), la vitesse de fixation augmente. Ceci est dû au passage d'une organisation hexagonale, définie à longue distance à une organisation vermiculaire, définie à plus courte distance. En effet, on n'a plus de longs tubes indépendants, mais un ensemble de canaux interconnectés, ce qui facilite la progression de  $Hg^{2+}$  au sein des matériaux, et donc accélère sa diffusion.

➤ Dans le cas des matériaux fortement fonctionnalisés (MPS-40% à MPS-100%), on observe une chute de la vitesse de diffusion. Ces matériaux subissent en fait les conséquences de la perte de structure liée à l'utilisation de taux importants de MPTMS dans la synthèse, mais aussi de l'augmentation de l'hydrophobie du système.

Ainsi les matériaux MPS-20% et MPS-25% présentent, d'un point de vue diffusionnel, le meilleur compromis entre taux de fonctionnalisation, organisation des matériaux et balance hydrophile-hydrophobe du système.

#### V.2.2.2 Variation du coefficient apparent de diffusion de $Hg^{2+}$ au cours du remplissage des sites de fixation.

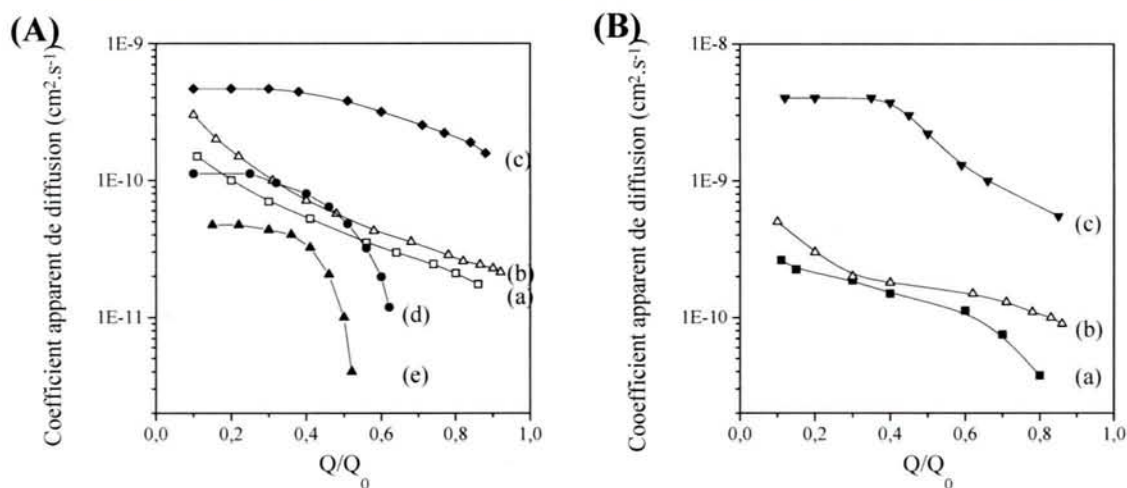
Nous avons vu qu'en fonction de leurs propriétés, les matériaux peuvent être classés en trois familles. Pour pouvoir analyser plus précisément l'influence de la structure et du taux de fonctionnalisation sur la diffusion de  $Hg^{(II)}$ , nous avons choisi cinq matériaux représentatifs des trois familles :

- Tout d'abord MPS-5% et MPS-10%, qui présentent de faibles taux de fonctionnalisation, mais une organisation à longue distance des mésopores et de petites vitesses initiales de fixation.
- MPS-25% à structure vermiculaire avec un taux moyen de fonctionnalisation et une vitesse initiale de fixation optimale.
- MPS-40% et MPS-70% qui n'ont pas ou peu d'organisation mais par contre un très fort taux de groupements thiol, ce qui entraîne une faible vitesse de diffusion.

Pour chacun de ces matériaux, sur la base des données expérimentales (Figure 38), nous avons calculé les coefficients de diffusion apparents de  $Hg^{2+}$  au cours du remplissage des sites de fixation (pour des valeurs de  $Q/Q_0$  croissantes) en utilisant un modèle de diffusion sphérique. Ces données ont été rassemblées dans la Figure 40 partie (A).

Dans la Figure 40 partie (B), pour comparaison, nous avons rappelé les valeurs obtenues pour différents systèmes greffés lors de la thèse de M. Etienne [3] :

- Un système amorphe : G60-SH.
- Un système hexagonal à petits pores (20-30 Å) : MCM41-SH.
- Un système hexagonal à larges pores (50-60 Å) : SBA15-SH.



**Figure 40 :** Variation du coefficient de diffusion de  $Hg^{2+}$  dans les systèmes mésoporeux à base de silice, fonctionnalisés, au cours du remplissage des matériaux : (A) a) MPS-5% b) MPS-10% c) MPS-25% d) MPS-40% e) MPS-70% (B) a) G60-SH b) MCM41-SH c) SBA15-SH. Les valeurs sont obtenues par ajustement approprié d'un modèle de diffusion sphérique aux courbes expérimentales obtenues (Cf. Figure 38 pour la partie (A) et [151] pour la partie (B)).

Un certain nombre d'observations ressortent de la Figure 40 :

- Les matériaux faiblement fonctionnalisés (MPS-5% et MPS-10% courbes a) et b) Figure 40 (A)) présentent une diminution régulière du coefficient de diffusion mais pas de blocage des pores. Ceci est lié à la diminution de l'espace libre consécutivement au remplissage des sites de fixation, mais aussi à la formation d'espèces chargées à la surface des matériaux ( $-S-Hg^+$ ) qui vont limiter de plus en plus la pénétration de  $Hg^{2+}$ .

- Cette évolution est comparable avec celles des courbes b) et c) de la Figure 40 (B), obtenues sur des matériaux bien organisés greffés (MCM.41-SH et SBA.15-SH). La différence provient de la distribution inhomogène des fonctions thiol, d'où une diminution rapide dans un premier temps ( $Q/Q_0 < 0,5$ ), puis une diminution progressive (comme pour MPS-5% et MPS-10%), consécutive à la progression de  $Hg^{2+}$ .

- Si on augmente le taux de MPTMS dans la synthèse 25% (courbe c) Figure 40 (A)) mais surtout 40 et 70% (courbes d) et e) Figure 40 (A)), on observe une chute importante de  $D_{app}$  au fur et à mesure que les sites de fixation sont remplis par  $Hg^{2+}$ . Cette chute est d'autant plus marquée que le taux de fonctionnalisation est élevé. En effet, la diminution de la taille des pores et la fixation de quantités de plus en plus

grandes de Hg<sup>2+</sup> engendre un espace disponible d'autant plus faible et une diffusion d'autant moins rapide de Hg<sup>2+</sup>.

➤ Cette chute de D<sub>app</sub> est aussi observée pour les matériaux amorphes greffés (courbe a) Figure 40, partie (B)). Du fait du manque d'organisation de la structure (comme pour MPS-40% et MPS-70%), l'accès aux sites de fixation est plus difficile, ce qui fait chuter D<sub>app</sub> de manière brutale.

Le suivi de la variation de D<sub>app</sub> met, une fois de plus, en évidence le rôle apporté par l'organisation des matériaux. Dans les matériaux à porosité régulière, la diffusion des molécules ne présente pas de restrictions fortes lorsqu'une partie des sites de fixations sont remplis, contrairement aux matériaux amorphes. Par contre, on observe aussi que des structures organisées à courte distance comme MPS-25% permettent une meilleure diffusion de Hg<sup>2+</sup> que des structures ordonnées à longue distance comme MPS-5% ou MPS-10%. Ainsi une diminution partielle de l'ordre dans la structure des matériaux est bénéfique à la diffusion dans les mésopores.

### **V.2.3 Utilisation des pâtes de carbone modifiées par des silices mésoporeuses fonctionnalisées.**

La technique de mise en suspension et de suivi *in situ*, par électrochimie, de la consommation de Hg<sup>2+</sup> en solution est très bien adaptée pour l'étude des matériaux à base de silice, fonctionnalisés par des groupements thiol. En effet, on a alors affaire à un système stable en solution aqueuse, avec des groupements organiques fixés via une liaison covalente solide et des particules facilement dispersables.

L'augmentation du taux de MPTMS dans la synthèse au-delà de 50% commence à poser quelques petits problèmes. En effet, l'hydrophobie des particules augmentant, elles ont tendance à s'agréger entre elles. Outre les difficultés expérimentales liées à la dispersion, l'utilisation d'un modèle de diffusion sphérique pour le calcul de D<sub>app</sub> trouve là sa limite.

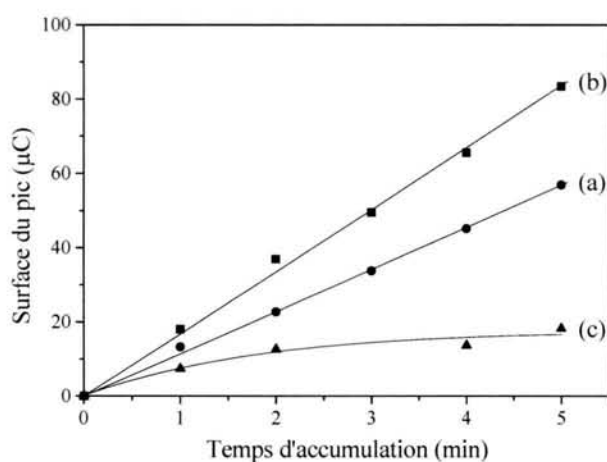
Des contraintes supplémentaires peuvent être rencontrées lors de la caractérisation de matériaux moins stables en solution aqueuse (comme les matériaux aminés), mais aussi du fait de l'utilisation de groupements organiques plus gros et plus hydrophobes. Nous avons donc développé une autre méthode électrochimique d'évaluation de la cinétique de fixation de Hg<sup>(II)</sup> en utilisant des électrodes à pâte de carbone modifiée.

Cette méthode consiste en une accumulation chimique (à circuit ouvert) dans une solution contenant  $Hg^{(II)}$ , puis une désorption en milieu HCl (3M) accompagnée d'une détection électrochimique de ce  $Hg^{(II)}$  précédemment fixé sur l'électrode. L'ensemble de la méthode a été développé plus précisément dans le chapitre II.3.3. Globalement, on va mesurer la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixé par les matériaux après un temps d'accumulation donné. Dans ces conditions, la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixé va dépendre de la cinétique de fixation de  $Hg^{(II)}$  par les matériaux. Il est alors important de bien choisir les conditions expérimentales, afin d'être dans des conditions de contrôle diffusionnel des processus de fixation de  $Hg^{(II)}$  :

➤ La concentration en  $Hg^{(II)}$  doit être suffisamment élevée afin d'avoir une réponse électrochimique mesurable, mais elle ne doit pas être trop élevée, afin de ne pas saturer les matériaux, ce qui induirait une restriction supplémentaire dans la fixation de  $Hg^{(II)}$ .

➤ La solution est agitée afin de maintenir constant les gradients de concentration à l'interface électrode-solution.

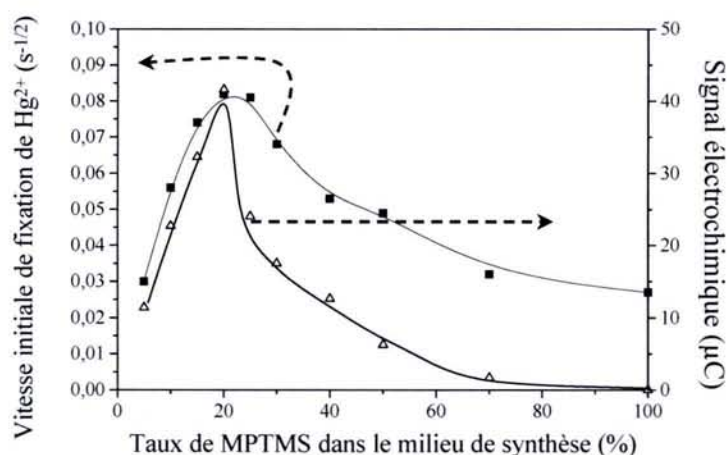
Nous avons donc choisi de travailler à une concentration de  $[Hg^{(II)}]=10^{-5}M$ , et nous avons suivi la réponse de l'électrode modifiée par 3 matériaux fonctionnalisés avec des taux variables de MPS dans le sol de synthèse (MPS-10%, MPS-20%, MPS-40%), en fonction du temps d'accumulation. Ces résultats sont compilés dans la Figure 41.



**Figure 41 :** Evolution de la réponse électrochimique en fonction du temps d'accumulation pour des électrodes à pâte de carbone modifiée par des matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des groupements thiol : a) MPS-10%, b) MPS-20%, c) MPS-40%. Accumulation dans un milieu  $[Hg^{(II)}]=10^{-5}M$ ,  $[HNO_3]=0,1M$  ( $pH=1$ ). Détection en milieu  $[HCl]=3M$ .

La réponse électrochimique suit une évolution quasi linéaire dans la gamme 0-5min, quelque soit le degré de fonctionnalisation, ce qui montre que la mesure est dépendante de processus diffusionnels durant la phase d'accumulation. Les différences de pentes entre les matériaux proviennent des différences de vitesses de diffusion dans les matériaux. En se plaçant à 2min, il est donc possible de faire un comparatif entre les matériaux.

La Figure 42 reprend cette mesure pour tous les matériaux MPS-n% que l'on compare à la valeur de vitesse initiale de consommation de  $Hg^{(II)}$  déterminée précédemment (Cf. V.2.2.1 Figure 39).



**Figure 42 :** Comparaison des variations du coefficient apparent de diffusion de  $Hg^{2+}$  dans les matériaux MPS-n%, en fonction du taux de MPTMS, obtenus suivant 2 méthodes :

(■) suivi *in situ* sur électrode tournante de carbone vitreux de la consommation de  $Hg^{2+}$  par une suspension de MPS-n%. (5mg pour 35mL,  $5 \cdot 10^{-4} M < [Hg^{2+}] < 3 \cdot 10^{-3} M$ ) (Cf. Figure 39).

( $\Delta$ ) Mesure de  $Hg^{(II)}$  adsorbé sur les matériaux à la surface d'une électrode à pâte de carbone modifiée. (2 min d'accumulation dans  $[Hg^{2+}] = 10^{-5} M$ ,  $[HNO_3] = 0,1 M$  puis désorption et analyse dans  $HCl = 3 M$ , la pâte est composée à 10% de silice, 50% de carbone 40% de paraffine).

On observe la même variation entre les deux méthodes, à savoir :

- Une diffusion limitée pour les faibles taux de fonctionnalisation (MPS-5% et MPS-10%)
- Une diffusion optimale pour des taux de 15 à 30% de MPTMS dans la synthèse.
- Une diffusion fortement restreinte dans les matériaux MPS-40% à MPS-100%.



L'utilisation des pâtes de carbone en vue du suivi et de l'étude des cinétiques de réaction dans les matériaux mésoporeux, et donc une bonne alternative à la mesure *in situ*, sur électrode tournante de carbone vitreux, de la consommation de Hg<sup>(II)</sup> par une suspension. Cette méthode permet de limiter les temps de contact des matériaux avec la solution et évite les problèmes liés à la réalisation d'une suspension de particules non agrégées.

Si les deux courbes se superposent bien pour les matériaux faiblement et moyennement fonctionnalisés (MPS-5% à MPS-25%), on peut remarquer une différence entre les deux courbes au niveau des valeurs obtenues pour les matériaux fortement fonctionnalisés (MPS-30% à MPS-100%). L'information donnée par les pâtes de carbone est sous estimée par rapport à celle donnée par l'approche de l'électrode tournante de carbone vitreux. Cette différence est probablement liée à la nature hydrophobe des particules, combinée à la différence d'hydrophobie du milieu de dispersion. Si dans l'approche du suivi *in situ* de la consommation de Hg<sup>(II)</sup>, les particules sont libres en solution, avec les pâtes de carbone, les particules sont dispersées dans de la paraffine solide, hydrophobe. Dans ce deuxième cas, les particules de MPS auraient tendance à être plus enveloppées dans la pâte ce qui limiterait leurs contacts avec la solution, et donc la fixation de Hg<sup>(II)</sup>. Un tel effet de diminution de la réponse d'électrodes à pâte de carbone du fait de l'hydrophobie des particules a déjà été mis en évidence sur des zéolithes [193], mais n'est pas observé avec des particules modifiées par des groupements amine hydrophiles [194].

Cette méthode permet donc d'étudier des composés instables en solution car elle limite les contacts solide-solution, mais elle ne permet d'avoir qu'un simple aperçu de l'évolution du coefficient initial de diffusion, et ne permet pas de suivre et calculer le véritable coefficient de diffusion, au cours du remplissage des sites de fixation, comme avec l'autre méthode.

### **V.3 Capteur de $Hg^{(II)}$ à base de pâte de carbone modifiée par les silices fonctionnalisées.**

Nous venons de voir comment l'utilisation des électrodes à pâte de carbone modifiée permet l'étude et le suivi des processus diffusionnels au sein de matériaux mésoporeux. En effet, lors de l'étape d'accumulation, la quantité de  $Hg^{(II)}$  fixé est fonction de la cinétique de fixation de ce dernier, mais outre la diffusion au sein des matériaux, la concentration en  $Hg^{(II)}$  influe aussi sur la quantité fixée, donc sur l'intensité de la réponse électrochimique.

Le but de cette partie, est l'élaboration d'un capteur de  $Hg^{(II)}$  en vue de sa détection électrochimique et de son dosage.

2 études sont à envisager :

- Tout d'abord, l'optimisation du capteur, avec le type de matériaux employé mais aussi la composition de la pâte, ceci afin d'obtenir une réponse la plus reproductible possible, tout en abaissant au maximum la limite de détection.
- Enfin on envisagera les potentialités de ce capteur en terme de sélectivité, mais aussi d'influence de la composition du milieu d'accumulation sur sa réponse.

#### **V.3.1 Optimisation de la composition de la pâte – Caractéristiques du capteur.**

La pâte de carbone est composée de trois constituants :

- Des particules de graphite qui permettent d'assurer la conduction électrique.
- Un liant inerte chimiquement et électrochimiquement qui va assurer la cohésion de l'ensemble du système.
- Le modifiant, ici un des matériaux à base de silice fonctionnalisés par des groupements thiol, qui va permettre la préconcentration, puis la détection et l'analyse de  $Hg^{(II)}$ .

Outre les quantités employées, on peut modifier la nature de chacun des constituants afin d'obtenir un optimum : le meilleur capteur pour la détection de  $Hg^{(II)}$ .

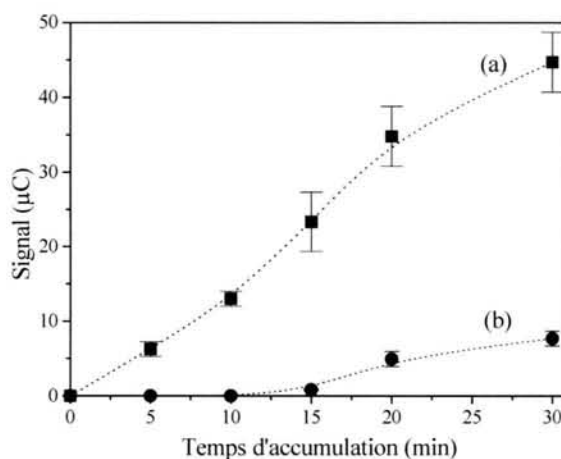
### V.3.1.1 Choix du modifiant.

Le choix du matériau est relativement aisé. Il nous faut utiliser celui qui présente le plus grand coefficient apparent de diffusion, à savoir celui qui permettra la fixation d'une plus grande quantité de  $Hg^{(II)}$ , le plus rapidement possible.

Au niveau du laboratoire, nous sommes capables de greffer des matériaux amorphes, mais aussi de synthétiser par cocondensation des matériaux à base de silice fonctionnalisés *in situ* dont on peut maîtriser aisément le taux de groupements organiques. Pour ces derniers, l'exploration cinétique réalisée précédemment (Cf.V.2.3 Figure 42) montre que le matériau MPS-20% présente le meilleur compromis en terme de taux de fonctionnalisation et degré d'organisation pour l'utilisation en tant que capteur de  $Hg^{(II)}$ .

Les matériaux type SBA15 présentent des meilleurs vitesses de diffusion, et présentent à ce titre de meilleures potentialités pour leur utilisation en vue du développement de capteurs de  $Hg^{(II)}$ . Nous avons tout de même utilisé le matériau MPS-20%, car il est possible de le synthétiser directement au laboratoire et donc d'en disposer d'une quantité plus importante, nécessaire pour cette étude. Mais cette étude reste transposable aux matériaux de type SBA15.

Dans un premier temps, nous avons confronté le matériau choisi (MPS-20%) à une silice amorphe greffée (G60-SH), en réalisant des mesures électrochimiques (Cf. chapitre II.3.3) à différents temps d'accumulation, pour une faible concentration en  $Hg^{(II)}$  ( $5.10^{-7}M$ ).



**Figure 43 :** Comparaison des réponses électrochimiques d'électrodes à pâte de carbone modifiée par : a) MPS-20%, b) G.60-SH. Influence du temps d'accumulation. (milieu d'accumulation :  $[Hg^{(II)}]=5.10^{-7}M$ ,  $[HNO_3]=0,1M$ ; milieu de détection :  $[HCl]=3M$ ; composition de la pâte : 20% de silice, 38% de carbone, 42% de paraffine)

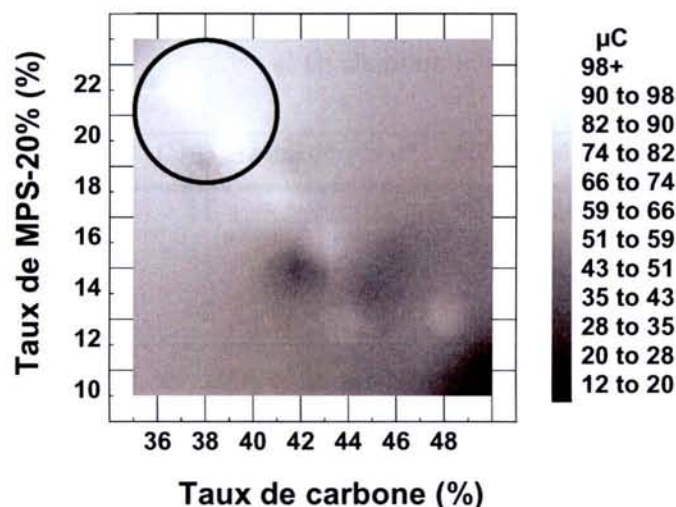
Les résultats de la Figure 43 montrent bien l'avantage incontesté des matériaux mésoporeux par rapport à leurs homologues amorphes. Là où il faut attendre 20min avec G60-SH pour obtenir un signal interprétable, il ne faut que 5min avec MPS-20% pour obtenir un signal équivalent. En conséquence, avec MPS-20%, et 20min, d'accumulation, on obtient un signal incomparablement plus important, ce qui doit permettre par la suite de pouvoir détecter des concentrations en  $Hg^{(II)}$  beaucoup plus petites.

### V.3.1.2 Optimisation des quantités relatives des constituants.

En fonction, de la nature du liant (paraffine, huile minérale, résine époxy), on obtient une pâte plus ou moins solide et plus ou moins hydrophobe. Pour chacun de ces liants, il convient de déterminer, la composition optimale des trois constituants de la pâte.

Pour ce faire, nous avons réalisé l'optimisation de la composition de la pâte en utilisant la méthode du simplex. La comparaison de trois réponses électrochimiques obtenues avec trois pâtes fabriquées à partir de quantités variables des trois éléments, permet de sélectionner une quatrième composition sur laquelle une mesure est réalisée. La comparaison de trois nouvelles meilleurs réponses permet de sélectionner une nouvelle composition et ainsi de suite. Au fur et à mesure des comparaisons, la composition de la pâte tend vers une valeur optimale en terme de réponse électrochimique.

La Figure 44 reprend ces mesures dans le cas de la paraffine.



**Figure 44 :** Optimisation de la composition de la pâte de carbone à base de paraffine, modifiée par MPS-20%. Les teneurs en carbone et en silice sont fixées en utilisant la méthode du simplex, le complément étant constitué de paraffine. Accumulation réalisée durant 2min, dans une solution  $[Hg^{(II)}]=2.10^{-5}M$ ,  $[HNO_3]=0,1M$ . La détection se fait en milieu  $[HCl]=3M$ .

Au final, on voit nettement apparaître un optimum de la réponse électrochimique pour une composition de : 20% en MPS-20% ; 38% en carbone ; 42% en paraffine.

La même étude a été réalisée avec les autres liants. On obtient les résultats suivants :

- 20% MPS-20% ; 35% carbone ; 45% résine époxy.
- 20% MPS-20% ; 50% carbone ; 30% huile minérale.

Nous disposons donc pour chacun des liants d'une composition optimale de la pâte de carbone en vue de la détection de Hg<sup>(II)</sup> par préconcentration sur MPS-20% puis redissolution anodique. Il convient maintenant de choisir le type de pâte le plus adapté au développement du capteur.

### V.3.1.3 Choix du type de liant - Caractérisation et potentialités du capteur.

Dans le but de choisir le meilleur liant pour le capteur, nous avons comparé les performances des différents types d'électrodes (à base de résine époxy, d'huile minérale, ou de paraffine) lorsqu'elles sont utilisées dans une solution diluée de Hg<sup>(II)</sup> ( $2.10^{-6}$  M). Les résultats sont repris dans le Tableau 12.

**Tableau 12 :** Comparaison de différentes électrodes en termes de réponse électrochimique et de reproductibilité de la mesure. Accumulation durant 5min dans  $[Hg^{(II)}]=2.10^{-6}M$ ,  $[HNO_3]=0,1M$ ; détection dans  $[HCl]=3M$ . La variabilité est évaluée par comparaison de 12 mesures sur 12 nouvelles surfaces.

Type de liant	Composition optimale de la pâte	Surface du pic ( $\mu C$ )	Variabilité (%)
	(% MPS-20% - % C - % liant)		
résine époxy	20 - 35 - 45	32	50
huile minérale	20 - 50 - 30	35	10
paraffine solide	20 - 38 - 42	24	5

La réponse électrochimique (en terme de surface de pic, Cf. chapitre II.3.3) reste comparable dans les trois cas, avec un petit avantage pour la pâte à base d'huile minérale. D'autre part, quelque soit le modifiant, on observe une chute de la réponse (de 30 à 40% après 10 mesures) lorsqu'on réutilise la même électrode pour faire des analyses successives. Cette diminution peut s'expliquer par la chute de la capacité de fixation des matériaux qu'on a déjà observé lors des cycles successifs d'accumulation désorption (Cf. IV.D). Pour pallier à ce

problème, nous avons choisi de toujours travailler sur une surface neuve et nous avons comparé les réponses obtenues entre ces surfaces.

Cette fois-ci en fonction du liant utilisé, des différences significatives apparaissent. La résine époxy est totalement inadaptée à ce mode de mesure, par contre la paraffine permet d'obtenir la meilleure reproductibilité entre les mesures.

Nous avons choisi d'utiliser la pâte de carbone à base de paraffine, mais pour s'assurer de la validité des mesures, chacune est réalisée trois fois avec trois surfaces neuves à chaque fois.

Les performances de ce capteur, sur la base de MPS-20% ont été évaluées en réalisant des mesures pour des concentrations de plus en plus faibles en Hg<sup>(II)</sup>. Pour des accumulations de 20min, nous avons observé une relation linéaire entre la concentration en Hg<sup>(II)</sup> et la réponse de l'électrode pour une gamme de  $2 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$ M. La limite de détection (rapport signal sur bruit de 3) se situe à  $1 \cdot 10^{-8}$ . Par comparaison, Fryxell *et col.* ont observé une limite de détection de  $1,5 \cdot 10^{-8}$ M avec des électrodes à pâte de carbone modifiées par des silices mésoporeuses greffées par une monocouche autoassemblée de groupements mercaptopropyle (SAMMS) [159].

### **V.3.2 Influence de la composition du milieu sur les processus diffusionnels.**

L'intérêt d'un capteur réside non seulement dans ses performances en termes de limite de détection et de gamme de calibration, mais aussi et surtout dans la variété des milieux dans lesquels on peut l'utiliser. En effet, le milieu d'accumulation peut présenter des pH différents mais aussi des compositions (présence de cations compétitifs, ...) variées.

Nous avons donc évalué l'influence de ces différents paramètres sur la réponse du capteur. Du fait de la limitation de l'étape d'accumulation par la diffusion dans les matériaux (Cf. V.2.3), cette étude va aussi permettre de caractériser l'influence de ces paramètres sur les processus diffusionnels au sein des matériaux mésoporeux à base de silice.

V.3.2.1 Influence de la présence de cations interférents.

Le principe d'évaluation est simple. On réalise une première mesure dans une solution ne contenant que du mercure, puis on réalise de nouvelles mesures dans la même solution, à la différence, qu'on y a ajouté en plus un cation susceptible d'entrer en compétition avec Hg<sup>(II)</sup>, en proportions de plus en plus importantes. La variation du signal met en évidence l'influence de la présence de ce cation sur la réponse électrochimique de Hg<sup>(II)</sup>.

Cette expérience a été menée pour différents cations métalliques susceptibles d'interagir avec les groupements thiol mais aussi avec Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> en quantités très importantes (2M) afin d'augmenter de manière sensible la force ionique du milieu.

Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau 13.

**Tableau 13 :** Influence de la présence d'espèces potentiellement interférentes sur la réponse électrochimique d'électrode à pâte de carbone modifiée par MPS-20%, après 5 min d'accumulation dans [Hg<sup>(II)</sup>]=2.10<sup>-6</sup>M, [HNO<sub>3</sub>]=0,1M seuls ou avec en plus 1(2.10<sup>-6</sup>M), 10(2.10<sup>-5</sup>M), 100(2.10<sup>-4</sup>M) ou 1000000(2M) équivalents de cations compétitifs.

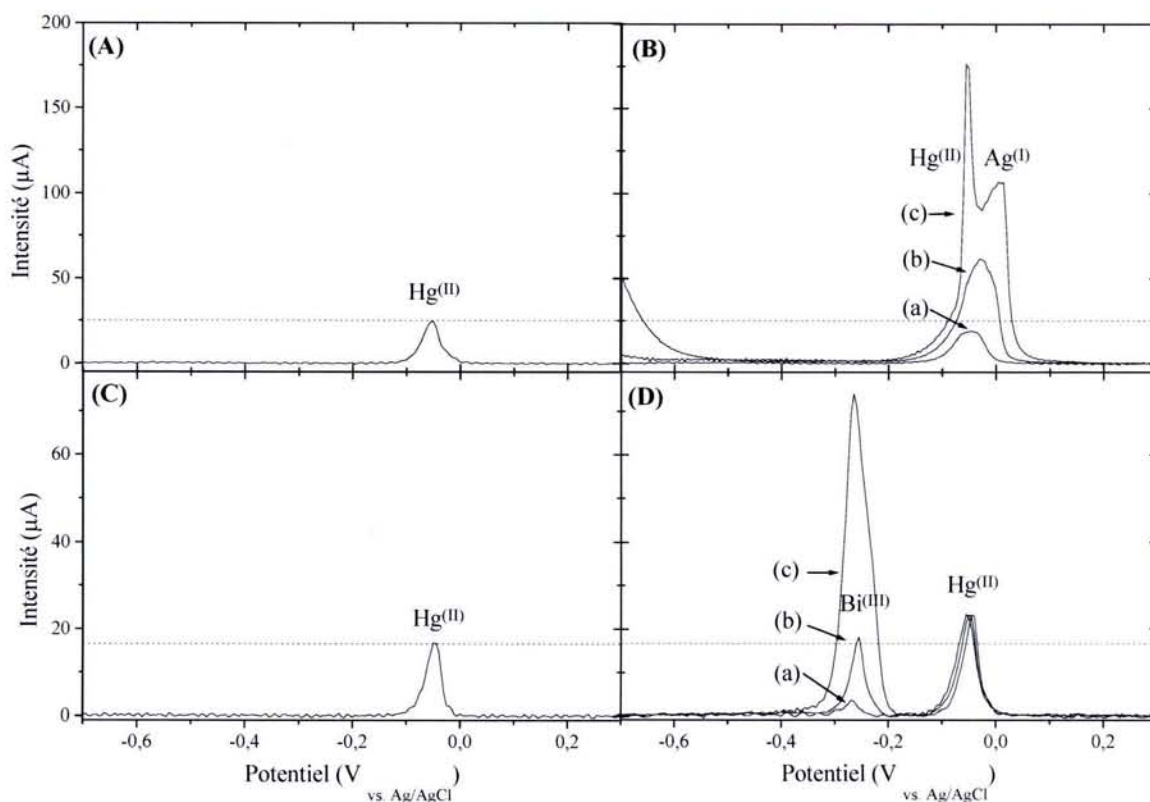
Espèce interférente	Concentration vs Hg <sup>(II)</sup>	Signal relatif	Espèce interférente	Concentration vs Hg <sup>(II)</sup>	Signal relatif	
		(%)			(%)	
Ni <sup>(II)</sup>	100 x	102	Cd <sup>(II)</sup>	1 x	95	
Mn <sup>(II)</sup>	100 x	111		10 x	99	
Cu <sup>(II)</sup>	100 x	101		100 x	68	
Pb <sup>(II)</sup>	100 x	99		1 x	126	
Co <sup>(II)</sup>	100 x	97		Ag <sup>(I)</sup>	10 x	325
Cr <sup>(III)</sup>	100 x	102			100 x	1700
Tl <sup>(I)</sup>	100 x	87		1 x	111	
Fe <sup>(III)</sup>	100 x	106		Bi <sup>(III)</sup>	10 x	127
Zn <sup>(II)</sup>	100 x	106			100 x	130
Ca <sup>(II)</sup>	1000000 x	102				
Mg <sup>(II)</sup>	1000000 x	103				

Globalement, pour la majorité des cations (Ni<sup>(II)</sup>, Mn<sup>(II)</sup>, Pb<sup>(II)</sup>, Cu<sup>(II)</sup>, Co<sup>(II)</sup>, Cr<sup>(III)</sup>, Tl<sup>(I)</sup>, Fe<sup>(III)</sup> ou Zn<sup>(II)</sup>), à des concentrations 100 fois supérieures à celle de Hg<sup>(II)</sup>, on n'observe pas d'effet d'interférence, sauf peut-être pour Tl<sup>(I)</sup>, où on mesure un signal relatif de 87%, mais cela reste relativement petit en regard des écarts de concentration.

En revanche  $Cd^{(II)}$ ,  $Ag^{(I)}$  et  $Bi^{(III)}$  interfèrent de manière significative sur la réponse de  $Hg^{(II)}$ .

➤ Pour  $Cd^{(II)}$ , on a affaire à un élément aux propriétés très voisines de celles de  $Hg^{(II)}$  (même colonne dans la classification périodique des éléments) et donc on a une réelle compétition entre la fixation de  $Hg^{(II)}$  et celle de  $Cd^{(II)}$ . Mais cet effet de compétition n'est significatif qu'à partir de concentrations 100 fois plus grandes en cadmium qu'en mercure, et on observe alors une chute de 32% de la réponse.

➤ Dans le cas de  $Ag^{(I)}$ , le problème provient des propriétés électrochimiques similaires, entre l'argent et le mercure. La Figure 45 parties (A) et (B) montre clairement que le signal de  $Hg^{(II)}$  est noyé dans celui de  $Ag^{(I)}$ . Il n'est pas possible de les distinguer, ce qui entraîne l'importante augmentation observée dans le Tableau 13.



**Figure 45 :** Influence de la présence de  $Ag^{(I)}$  et  $Bi^{(III)}$  sur la détection de  $Hg^{(II)}$  par des électrodes à pâte de carbone modifiée par MPS-20%. Les voltampérogrammes sont obtenus après 5min d'accumulation en milieu  $[Hg^{(II)}]=2.10^{-6}M$ ,  $[HNO_3]=0,1M$ : (A) et (C)  $Hg^{(II)}$  seul, (B)  $Hg^{(II)}$  avec en plus (a) 1, (b) 10 et (c) 100 équivalents de  $Ag^{(I)}$  (D) avec en plus (a) 1, (b) 10 et (c) 100 équivalents de  $Bi^{(III)}$ .

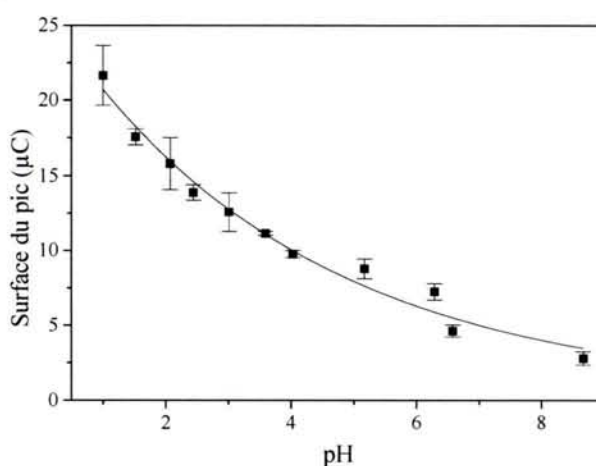


➤ Le cas de  $Bi^{(III)}$  est encore différent. Cette fois-ci le bismuth possède des propriétés électrochimiques bien distinctes de celles du mercure, et sur la Figure 45 parties (C) et (D), on peut observer les pics relatifs à chacun de ces éléments (à -0,27V pour Bi et -0,05V pour Hg). Par contre le pic du mercure est exacerbé (jusqu'à 30% de plus pour des concentrations 100 fois supérieures en  $Bi^{(III)}$  à celles en  $Hg^{(II)}$ ). Ceci peut s'expliquer par la formation d'un amalgame entre le bismuth et le mercure lors de l'étape de réduction par électrolyse, amalgame qui se redissout en même temps que  $Hg^{(II)}$  [195].

D'une manière générale, ce capteur reste sélectif vis-à-vis de  $Hg^{(II)}$  puisqu'à des concentrations équivalentes en cations métalliques et en  $Hg^{(II)}$ , la réponse électrochimique n'est pas affectée. De même pour des forces ioniques importantes ( $[Mg^{2+}]$  ou  $[Ca^{2+}]=2M$ ), on n'observe pas de modifications du signal.

#### V.3.2.2 Influence du pH.

Sur le même principe, en partant d'une solution à pH=1, contenant  $[Hg^{(II)}]=2.10^{-6}M$ , on a fait varier le pH par ajouts de soude et on a relevé, à chaque fois, la réponse électrochimique. Ces mesures sont représentées dans la Figure 46.



**Figure 46 :** Influence du pH sur la détection de  $Hg^{(II)}$  par des électrodes à pâte de carbone modifiée par MPS-20%. Les différents points sont obtenus à partir de 5min d'accumulation dans une solution  $[Hg^{(II)}]=2.10^{-6}M$ ,  $[HNO_3]=0,1M$ , qui est successivement basifiée par NaOH ou acidifiée par  $HNO_3$ .

Cette figure, met clairement en évidence une diminution de la réponse de l'électrode avec l'augmentation du pH. Ceci paraît, aux premiers abords, contraire à la limitation des capacités maximales de fixation observées à bas pH (<4) (Cf. chapitre IV.3.2). Mais il faut garder à l'esprit que la réponse de l'électrode est essentiellement limitée par les processus diffusionnels au sein des matériaux mésoporeux. Ici, avec l'augmentation du pH, on passe successivement de Hg<sup>2+</sup> à HgOH<sup>+</sup> puis à Hg(OH)<sub>2</sub>. Il semblerait que ces différentes espèces migrent de moins en moins rapidement avec l'augmentation du pH, ce qui entraîne une diminution des quantités fixées, et donc une diminution de la réponse électrochimique.

Dans le cadre de la détection et du dosage de Hg<sup>(II)</sup>, cette limitation peut toutefois être contournée puisque le prélèvement d'échantillons naturels impose souvent une acidification à des fins de préservation des espèces en solution. L'analyse peut alors se faire dans des conditions optimales de réponse électrochimique.

#### **V.4 Conclusion.**

L'utilisation de l'électrochimie au travers de deux approches complémentaires (suivi *in situ* de la consommation de Hg<sup>(II)</sup> en solution par une électrode tournante de carbone vitreux ou suivi de la quantité de Hg<sup>(II)</sup> fixé au moyen d'une électrode à pâte de carbone modifiée) permet la caractérisation semi-quantitative des processus de transfert de matière au sein des matériaux mésoporeux à porosité régulière à base de silice, fonctionnalisés par des groupements organiques.

Si la première approche permet une caractérisation complète de la cinétique de fixation de Hg<sup>(II)</sup> en suivant l'évolution de  $D_{app}$  au cours du remplissage des sites de fixation (augmentation de  $Q/Q_0$ ). L'utilisation des pâtes de carbone est une bonne alternative pour obtenir une comparaison rapide entre les matériaux. En outre, elle permet de limiter les contacts du solide avec la solution, ce qui permet l'étude de matériaux peu stables en solution ou difficilement dispersables du fait de leur trop grande hydrophobie.

Nous avons mis en évidence que, outre la taille de pore, le taux et la distribution des groupements organiques, ainsi que la structure et l'organisation des pores entre eux influent de manière significative sur la diffusion de Hg<sup>2+</sup> dans les matériaux hybrides portant des fonctions thiol. Le paramètre le plus sensible semble cependant être la taille des pores, puis le mode de fonctionnalisation, puis enfin la structure.

Un résultat particulièrement original concerne l'influence du degré d'organisation des matériaux. Si celle-ci permet d'augmenter sensiblement la diffusion dans les mésopores, un ordre à courte distance permet une diffusion plus rapide des ions Hg<sup>2+</sup> qu'un ordre à plus longue distance. Ainsi, Hg<sup>2+</sup> diffuse mieux dans les silices obtenues avec des taux de 15 à 30% de MPTMS dans le sol de synthèse, que pour des silices obtenues à partir de taux inférieurs en MPTMS, mais nettement plus vite que pour des matériaux hautement fonctionnalisés.

L'utilisation des pâtes de carbone a aussi permis de mettre en évidence que la diffusion de Hg<sup>(II)</sup> dans les matériaux mésoporeux n'est pas perturbée par des changements de forces ioniques du milieu, ou par la présence d'espèces compétitives. Par contre, il semblerait que le pH (et donc la spéciation de Hg<sup>(II)</sup>) tend à faire diminuer la cinétique de fixation de Hg<sup>(II)</sup>, lorsqu'on va vers des milieux plus basiques. Ce dernier point requière une étude complémentaire, afin d'établir exactement comment le type de structure, le mode et le taux de fonctionnalisation vont influencer sur ces limitations liées au pH.

La modification d'une pâte de carbone à base de paraffine par MPS-20%, a permis la réalisation d'un capteur sélectif de Hg<sup>(II)</sup> (limite de détection 10<sup>-8</sup>M et relation linéaire entre concentration et surface de pic pour une gamme 2.10<sup>-8</sup> – 10<sup>-7</sup>M, après 20min d'accumulation). Ce capteur possède des performances comparables à ceux déjà connus [158,159]. L'utilisation de matériaux de type SBA présentant de plus grands pores et des vitesses de diffusions plus importantes que les MCM devrait permettre d'augmenter encore les potentialités de l'utilisation des matériaux mésoporeux pour la détection de Hg<sup>(II)</sup>.



## Chapitre VI :

Réponse électrochimique de matériaux mésoporeux  
fonctionnalisés par des groupements ferrocène.

---

---

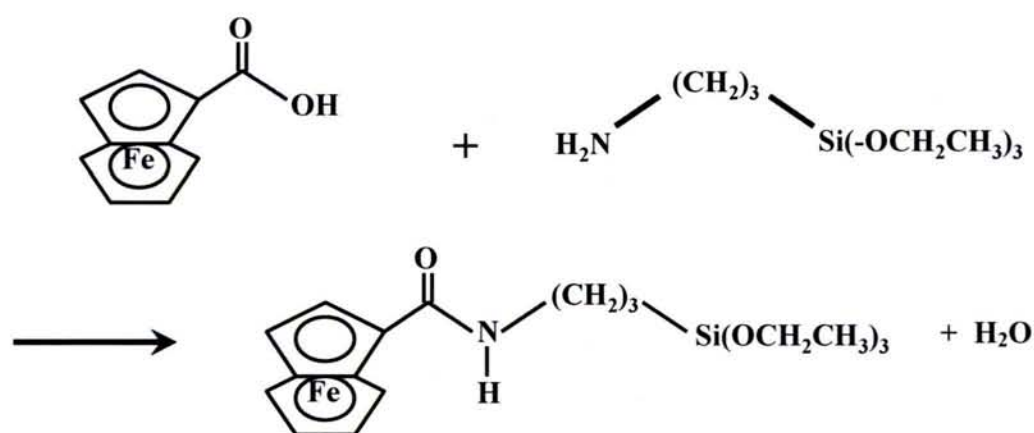
# **Chapitre VI : Réponse électrochimique de matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des groupements ferrocène.**

<b>VI.1 Introduction.</b>	<b>148</b>
<b>VI.2 Synthèses et caractérisation de matériaux fonctionnalisés par des groupements ferrocène.</b>	<b>150</b>
VI.2.1 Fonctionnalisation par réaction de cocondensation.	150
VI.2.2 Fonctionnalisation par greffage.	152
<b>VI.3 Etudes préliminaires.</b>	<b>155</b>
VI.3.1 Procédure expérimentale – Choix du type de pâte de carbone.	155
VI.3.2 Etude du système électrochimique libre.	157
VI.3.2.1 Système dissout en solution.	158
VI.3.2.2 Système dispersé dans la pâte de carbone : influence de la nature de la chaîne organique portée par le ferrocène.	159
VI.3.2.3 Système dispersé dans la pâte de carbone : influence de la composition de la solution.	165
<b>VI.4 Etude électrochimique du système greffé sur silice.</b>	<b>166</b>
VI.4.1 Comparaison des réponses électrochimiques de silices mésoporeuses organisées, fonctionnalisées par des groupements ferrocène.	167
VI.4.2 Influence du taux de ferrocène sur la réponse électrochimique de silice mésoporeuses greffées.	169
VI.4.3 Evolution de la réponse électrochimique au cours de balayages successifs.	170
VI.4.4 Variation de la réponse électrochimique en fonction de la vitesse de balayage.	177
VI.4.5 Influence de la composition du milieu sur la réponse électrochimique des électrodes modifiées.	178
VI.4.5.1 Influence de la nature de l'anion.	179
VI.4.5.2 Influence de la concentration de l'anion	182
<b>VI.5 Conclusion.</b>	<b>184</b>

## VI.1 Introduction.

Dans les chapitre précédents, nous avons exploité la réponse électrochimique de  $Hg^{(II)}$  au sein des solides mésoporeux afin de caractériser sa cinétique de diffusion. La réaction électrochimique impliquait toujours une désorption de l'analyte avant sa détection voltampérométrique (étant donné le caractère isolant du solide). Une question importante est de savoir si des réactions de transfert d'électrons dans un tel milieu confiné sont possibles, par exemple par saut d'électrons.

Pour ce faire, nous partons d'un précurseur silylé portant la fonction ferrocène : le N-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide. Celui-ci a été synthétisé par J.P. Bouillon, Chargé de Recherche à Reims (actuellement professeur à l'Université de Rouen) par couplage via une liaison amide entre l'acide ferrocène monocarboxylique et l'aminopropyl-triéthoxysilane :



Nous avons examiné la possibilité de fonctionnalisation par greffage post-synthèse ou *in situ* par le biais d'une réaction de cocondensation entre le TEOS et le précurseur portant la fonction ferrocène. Les matériaux obtenus ont ensuite été caractérisés par DRX, MET et adsorption de N<sub>2</sub> à 77K.

Le système électrochimique modèle choisi : ferrocène (-Fc) / ferricinium (-Fc<sup>+</sup>), est connu pour être rapide et réversible. La réaction associée est :



Cette réaction nécessite d'une part l'apport ou le départ d'un électron, mais aussi l'apport ou le départ d'un anion compensateur de charge.



Le transfert électronique peut se faire par saut d'électron de fonctions organiques en fonctions organiques [164].

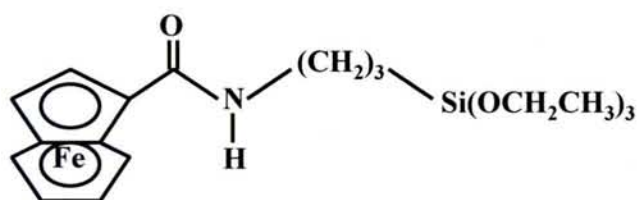
Des études menées sur les polymères redox fonctionnalisés par des groupements ferrocène ont montré que la réponse électrochimique est contrôlée par la pseudo-diffusion des électrons ou par la diffusion de l'anion à l'intérieur du polymère (variation de  $i$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage). En outre, la diffusion de l'anion se fait concomitamment avec son cation et le solvant et chacun peuvent influencer sur la valeur du potentiel électrochimique du couple  $fc/fc^+$  [166,168,169].

Les données bibliographiques font état de l'électrochimie du ferrocène lorsqu'il est imprégné dans des systèmes mésoporeux, mais pas lorsqu'il est immobilisé via des liaisons covalentes (cf. Chapitre I). L'électrochimie de gels de silice fonctionnalisés par des groupements ferrocène est connue, mais leurs pores n'étaient pas ordonnés et les études ont été réalisées en milieu organique.

Dans cette partie, nous nous proposons de caractériser, d'un point de vue électrochimique ce système original. Un effort particulier a été apporté à la comparaison des matériaux dont les pores sont organisés avec leurs homologues non organisés et à la mise en évidence de l'influence de la composition du milieu sur le comportement électrochimique de ces matériaux.

## **VI.2 Synthèses et caractérisation de matériaux fonctionnalisés par des groupements ferrocène.**

Nous disposons d'un précurseur silylé portant la fonction ferrocène, via une liaison amide : le N-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide.



Ce précurseur a été utilisé pour fonctionnaliser différents matériaux par réaction de cocondensation *in situ*, ou par greffage post-synthèse.

### **VI.2.1 Fonctionnalisation par réaction de cocondensation.**

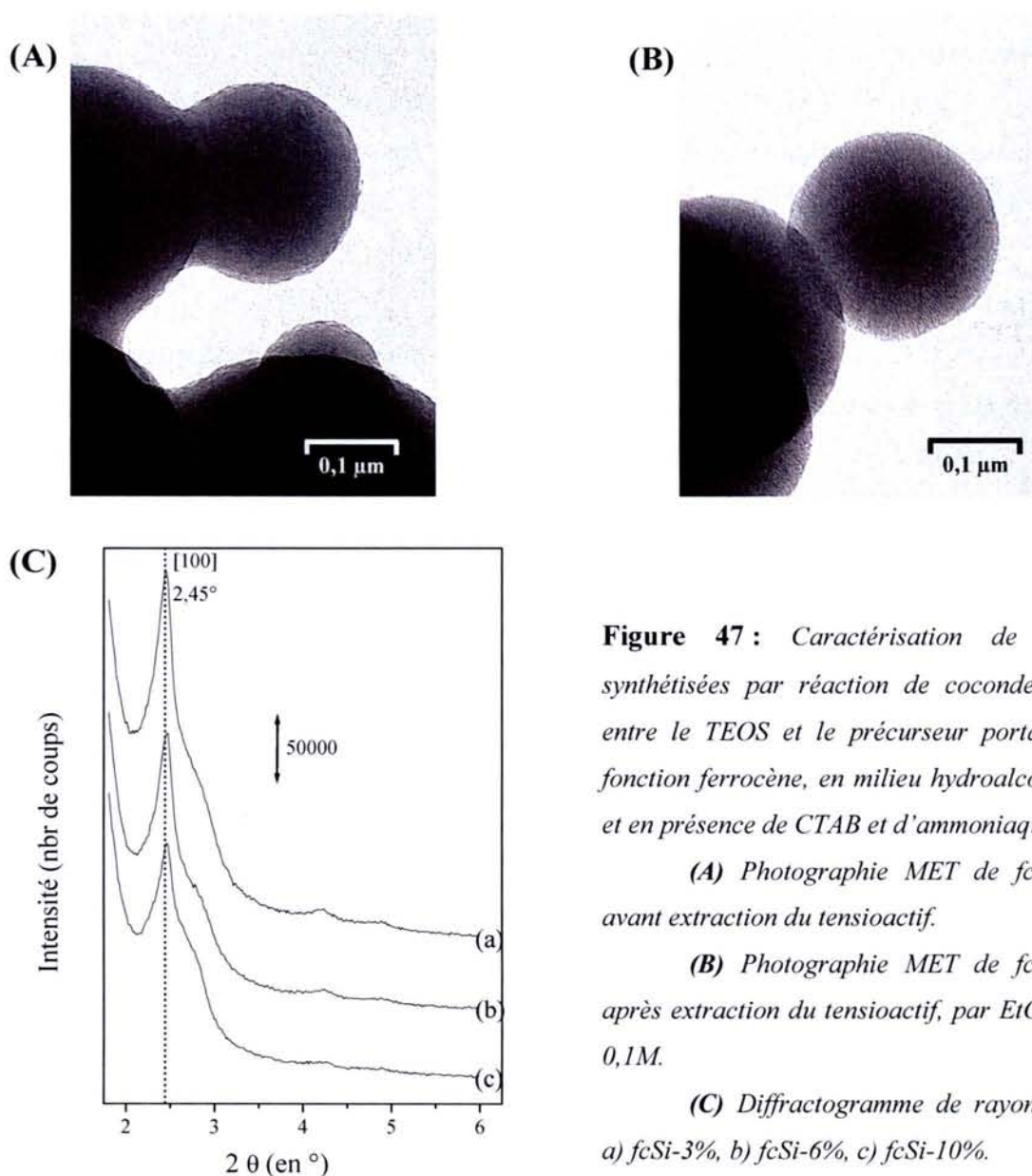
Une procédure similaire à celle mise en œuvre pour la formation des matériaux MPS-n% a été utilisée (cf. chapitre III.2.1). Nous avons ainsi mélangé une quantité précise de précurseur de silice portant la fonction ferrocène au TEOS, en milieu hydroalcoolique, en présence de CTABr et d'ammoniaque. Les matériaux obtenus sont appelés fcSi-n% avec n, la proportion d'organoalkoxysilane utilisé dans la synthèse.

Les proportions utilisées sont 3%, 6% et 10% de précurseur silylé portant la fonction ferrocène. L'extraction du tensioactif se réalise aussi en milieu EtOH/HCl 0,1M, à reflux durant une nuit.

Les matériaux ont été caractérisés par DRX et MET (Figure 47). Les diffractogrammes de rayons X (réalisés avant extraction du tensioactif) mettent en évidence un épaulement du pic [100], ce qui laisse supposer l'existence de deux phases mésoporeuses. Les photographies MET, réalisées avant et après l'extraction du tensioactif de fcSi-10%, permettent de distinguer ces deux phases. Une analyse EDX complète ces observations en donnant les proportions relatives des différents éléments les uns par rapport aux autres (notamment Si et Fe) :

➤ Sur la Figure 47, partie (A), on observe des billes de silice emprisonnées dans une gangue. Cet ensemble (gangue+bille) possède un taux de 8 % d'atomes de Fe par rapport au Si.

➤ Sur la Figure 47, partie (B), après extraction du tensioactif, on observe des billes bien distinctes. On peut même observer l'organisation des mésopores. L'analyse EDX ne met cette fois plus en évidence la présence de Fe. On a en fait des billes de silice mésoporeuses, comme celles observées lors d'une synthèse avec du TEOS seul.



**Figure 47 :** Caractérisation de silices synthétisées par réaction de cocondensation entre le TEOS et le précurseur portant une fonction ferrocène, en milieu hydroalcoolique, et en présence de CTAB et d'ammoniaque :

(A) Photographie MET de fcSi-10% avant extraction du tensioactif.

(B) Photographie MET de fcSi-10% après extraction du tensioactif, par EtOH/HCl 0,1M.

(C) Diffractogramme de rayons X de a) fcSi-3%, b) fcSi-6%, c) fcSi-10%.

La cocondensation telle qu'elle a été réalisée ici, n'a pas donc pu permettre l'obtention de matériaux fonctionnalisés. Il semblerait que les deux précurseurs siliciques ne réagissent pas ensemble. Pour pallier à ce problème, une hydrolyse préalable serait peut-être nécessaire, mais elle ne pourrait pas se faire en milieu acide car on risquerait d'oxyder le ferrocène. Cette piste n'a pas encore été exploitée à ce jour.

### **VI.2.2 Fonctionnalisation par greffage.**

Le greffage du précurseur portant la fonction ferrocène a été réalisé sur différents matériaux mésoporeux organisés ou non, suivant le même protocole que celui utilisé pour le greffage du MPTMS.

Les matériaux retenus présentent une organisation hexagonale des pores (sauf pour K40 qui est amorphe) :

- Une silice MCM-41 (HUD) à structure hexagonale très bien ordonnée, qui est constituée de particules de taille d'environ de 1 à 2 $\mu$ m et qui possèdent des pores de diamètre moyen de 34Å.
- Une silice à larges pores (65Å) de type SBA-15. Les particules mesurent  $\approx$  1 $\mu$ m de diamètre.
- Une silice type MCM-41 sous forme de petites billes monodisperses (500nm de taille de particules) et dont la taille des pores est de 27Å.
- Une silice commerciale amorphe Merck, Kieselgel 40 (K40), avec de grosses particules de l'ordre de 150 $\mu$ m, et un diamètre de pore moyen de 45Å.

Selon les matériaux, nous avons utilisé différentes quantités d'organoalkoxysilane :

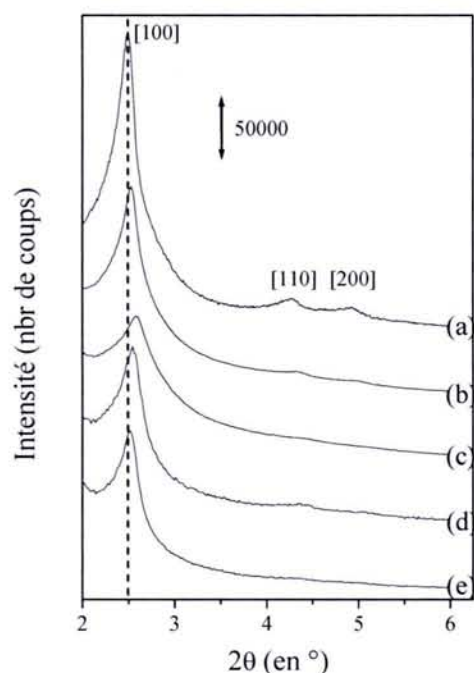
- Soit on place 200 mg de silice en présence d'un excès de précurseur (130mg soit 1,5mmol.g<sup>-1</sup>), dans 50mL de toluène. Après filtration, la quantité de ferrocène fixé est évaluée par différence, en dosant par UV-visible (absorbance à 438 nm) la quantité de précurseur non greffé, restant en solution.
- Soit on mélange une plus faible quantité de précurseur avec la silice. Dans ce cas, en supposant une réaction de greffage totale, on peut contrôler la quantité de ferrocène fixée. On a ensuite vérifié que la totalité des groupements réactifs a bien réagi par mesure de l'absorbance à 438 nm de la solution de greffage.

Des mesures d'adsorption-désorption d'azote sont ensuite réalisées sur ces matériaux. Le Tableau 14 reprend l'analyse BET de ces isothermes, ainsi que la quantité de ferrocène fixé. Globalement le greffage conduit à une diminution du volume poreux et de la surface spécifique, ce qui est conforme à ce déjà observé lors du greffage de fonctions mercaptopropyle ou propylamine [3].

**Tableau 14 :** Caractéristiques physicochimiques de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements ferrocène, obtenues par greffage.

Matériaux	Adsorption d'azote à 77K				Quantité de ferrocène fixé (mmol.g <sup>-1</sup> )
	Surface spécifique (BET)		Volume poreux total		
	avant greffage (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	après greffage (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	avant greffage (mL.g <sup>-1</sup> )	après greffage (mL.g <sup>-1</sup> )	
HUD-fc	957	577	0,81	0,30	1,48
SBA-15-fc	630	322	1,02	0,48	1,07
MCM-fc1,18	1353	519	1,02	0,27	1,18
MCM-fc0,87	1353	863	1,02	0,44	0,87
MCM-fc0,17	1353	1153	1,02	0,74	0,17
MCM-fc0,04	1353	1024	1,02	0,62	0,035
MCM-fc0,01	1353	1170	1,02	0,78	0,009
K40-fc0,87	535	347	0,63	0,32	0,87
K40-fc0,17	535	484	0,63	0,55	0,17
K40-fc0,04	535	519	0,63	0,62	0,035

Des analyses par diffraction de rayons X (cf. Figure 48, pour le cas des MCM) montrent que l'on conserve l'organisation des mésopores après greffage. On notera un léger décalage du pic correspondant au plan [100], dû à une contraction du réseau [3].



**Figure 48 :** Diffractogrammes des rayons X de silices types MCM-41 greffées par des quantités variables de précurseur portant une fonction ferrocène :

- a) MCM-41, b) MCM-fc0,01,
- c) MCM-fc0,04, d) MCM-fc0,17,
- e) MCM-fc0,87.

Les mêmes observations ont été réalisées avec les silices Hudson, et SBA-15.

Le comportement en solution de ces silices a aussi été évalué. Nous avons contrôlé par ICP-AES le relargage éventuel du ferrocène en solution. Ainsi la mise en suspension de la silice MCM-fc0,17 ( $0,5\text{g.L}^{-1}$ ) au bout de 2 heures entraîne la libération en solution de 17% des groupements ferrocène. Ceci correspondrait à des groupements organiques non fixés par des liaisons covalentes. Mais globalement, ce taux indique qu'on n'a pas une dégradation trop importante du matériau greffé en solution aqueuse.

Nous avons aussi mesuré le pH de suspensions réalisées avec ces silices. Toutes les mesures sont regroupées dans le Tableau 15.

**Tableau 15 :** *Mesure du pH de suspensions ( $2\text{g.L}^{-1}$ ) de différentes silices, modifiées ou non par des groupements ferrocène. La mesure est effectuée après une à deux minutes de mise en suspension.*

Matériaux	pH mesuré		Matériaux	pH mesuré	
	Quantité de ferrocène fixé ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )			Quantité de ferrocène fixé ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )	
Hudson	0	5,42	SBA-15	0	5,80
	1,48	4,22		1,07	4,48
K40	0	8,08	MCM41	0	5,29
	0,04	5,80		0,04	5,26
	0,17	5,52		1,18	4,20
	0,87	5,32			

Ces mesures mettent en évidence une légère diminution du pH, contrairement à ce qui a été observé avec des amines [3]. Ainsi le doublet électronique libre de l'azote de la fonction amide n'entraîne pas une élévation du pH de la suspension, et donc ne provoque pas de dissolution de la silice, ce qui rendrait instable la structure. Les matériaux ainsi greffés par des groupements ferrocène peuvent donc être utilisés en milieu aqueux.

### **VI.3 Etudes préliminaires.**

La voltampérométrie cyclique va nous permettre de caractériser le système électrochimique présent, c'est-à-dire des groupements ferrocène fixés via une liaison covalente sur un réseau à base de silice. Ce dernier étant isolant, nous proposons d'inclure les matériaux dans une matrice conductrice du type pâte de carbone. En effet les électrodes à pâtes de carbone modifiées permettent d'une part un contact électrique et donc d'assurer l'apport ou le départ d'électrons à proximité des particules de silice, mais aussi d'autre part, la diffusion d'espèces ioniques au sein des particules qui se trouvent au niveau de la surface de l'électrode.

Dans un premier temps, il importe de choisir un type de pâte de carbone avec lequel il est possible de visualiser la réponse électrochimique du système.

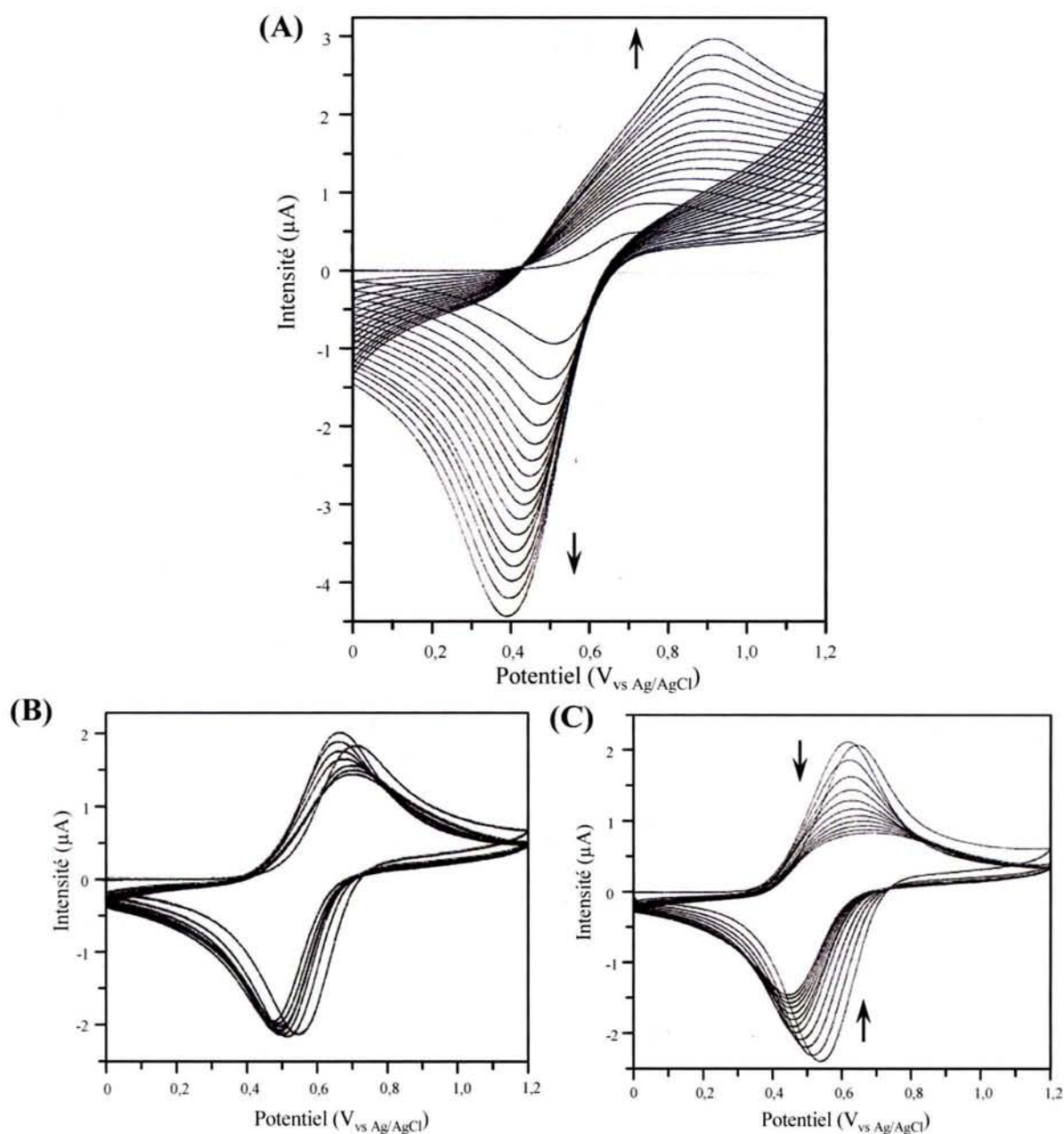
Les propriétés électrochimiques en milieu aqueux du N-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide sont assez mal connues. On dispose tout de même de quelques informations concernant le comportement électrochimique de l'acide ferrocène monocarboxylique [196]. Dans un second temps, nous proposons donc d'examiner le comportement électrochimique de ce monomère portant la fonction ferrocène, dans les conditions opératoires utilisées ici (c'est-à-dire lorsqu'il est inclus dans une pâte de carbone).

#### **VI.3.1 Procédure expérimentale – Choix du type de pâte de carbone.**

Nous avons d'abord testé différents types de matrices conductrices :

- Des pâtes de carbone à base d'huile minérale.
- Des pâtes de carbone à base de paraffine que l'on peut prétraiter ou non par de l'éthanol afin d'enlever ou non une petite couche de paraffine à la surface de l'électrode.

Ces matrices additionnées d'une silice mésoporeuse greffée (MCM-fc1,18) ont été testées en milieu  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$  en effectuant une série de balayages voltampérométriques à  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  de 0 à  $1,2\text{V}_{\text{vs Ag/AgCl}}$ . Les cycles successifs sont repris dans la Figure 49 parties (A), (B) et (C).



**Figure 49 :** Réponse électrochimique obtenue par voltampérométrie cyclique (vitesse de balayage  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , de  $0\text{V}$  à  $1,2V_{\text{vs Ag/AgCl}}$ ) de trois électrodes à pâte de carbone modifiées par une silice mésoporeuse greffée par des groupements ferrocène (MCM-fc1,18), en milieu  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$ . Composition de la pâte :

(A) 20% silice, 50% carbone, 30% huile minérale ;

(B) 20% silice, 38% carbone, 42% paraffine, sans prétraitement dans l'éthanol ;

(C) 20% silice, 38% carbone, 42% paraffine, après un prétraitement de 10min dans l'éthanol.

Les flèches donnent l'évolution de la réponse électrochimique au cours des différents cycles successifs.



Dans les trois cas, on parvient bien à observer un signal électrochimique, donc l'utilisation de la pâte de carbone permet bien l'étude de ces systèmes.

Maintenant, en fonction du type de pâte, la Figure 49 montre une évolution des cycles successifs différente. Ainsi, pour l'huile minérale (partie **(A)**), on observe un accroissement continu de la réponse électrochimique. Par contre avec la paraffine, soit la réponse se stabilise lorsqu'il n'y a pas de prétraitement à l'éthanol (partie **(B)**) soit elle diminue s'il y a eu un prétraitement à l'éthanol (partie **(C)**).

Ces évolutions peuvent s'expliquer de la façon suivante : Dans le cas de l'huile minérale, on a une imprégnation continue de la pâte par la solution, et donc un accès des ions chlorure à un nombre croissant de particules de silice fonctionnalisée. L'utilisation de la paraffine, beaucoup plus hydrophobe que l'huile permet d'éviter ce phénomène.

Dans les chapitres précédents, lorsqu'on utilisait la paraffine pour l'accumulation et la détection de  $Hg^{(II)}$ , on réalisait un prétraitement à l'éthanol afin de dissoudre une fine couche de paraffine à la surface de l'électrode et rendre ainsi les particules de silice plus accessibles. Ici ce prétraitement n'est pas nécessaire, puisque même sans, on arrive à observer une réponse électrochimique. Il est même néfaste, puisqu'en dégageant les particules de la paraffine, ce traitement engendre une diminution du signal au cours des balayages successifs.

Pour réaliser l'étude du comportement électrochimique de ces systèmes, nous allons donc utiliser des pâtes de carbone à base de paraffine, sans leur appliquer de prétraitement à l'éthanol.

### **VI.3.2 Etude du système électrochimique libre.**

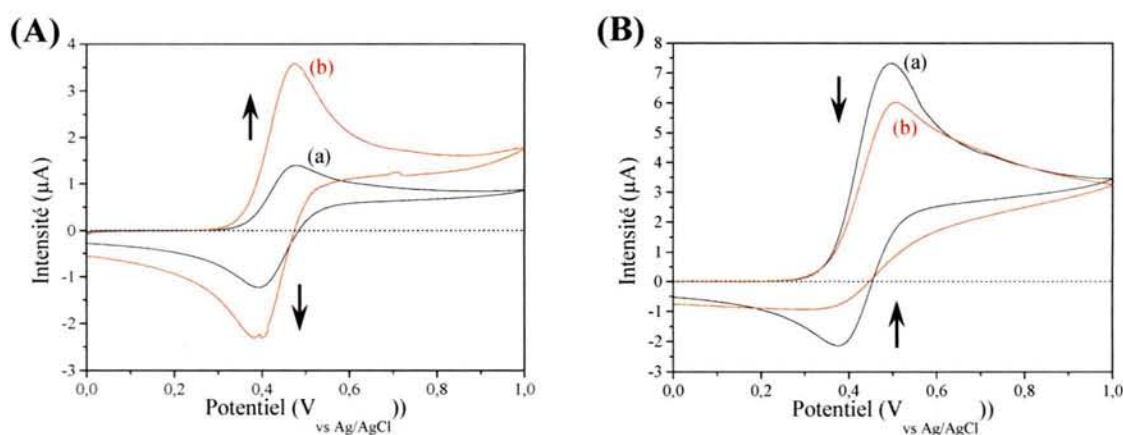
Avant d'aller plus loin dans l'étude du comportement électrochimique du ferrocène lorsqu'il est immobilisé sur des matériaux, nous avons caractérisé son comportement lorsqu'il est libre (c'est-à-dire, lorsqu'il n'est pas fixé sur le réseau silicique).

### VI.3.2.1 Système dissout en solution.

Dans un premier temps, nous avons dissout un peu de N-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide ( $10^{-4}M$ ) dans une solution  $[NaCl]=0,1M$ . Et nous avons réalisé une série de balayages voltampérométriques sur une électrode à pâte de carbone non modifiée. Deux cas ont été envisagés :

- pH=3 où l'alkoxysilane subit une hydrolyse puis reste stable en solution.
- pH=9 où l'alkoxysilane subit une hydrolyse puis est susceptible de se condenser.

Nous avons réalisé une mesure sur une solution fraîche à pH=3, puis une mesure une heure après. La solution est ensuite basifiée, une mesure est faite immédiatement puis une seconde une heure après. Les résultats sont repris dans la Figure 50.



**Figure 50 :** Comportement électrochimique (voltampérométrie cyclique à  $20mV.s^{-1}$ ) du monomère à base de silice portant un groupement ferrocène, dissout en milieu aqueux ( $\approx 10^{-4}M$ ,  $[NaCl]=0,1M$ ) sur pâte de carbone à base de paraffine (48% C, 52% paraffine), à (A) pH=3, (B) pH=9. Influence du temps de vieillissement de la solution : a) immédiatement, b) après 1h.

Dans tous les cas, les voltampérogrammes mettent en évidence un pic d'oxydation à 480mV. A pH=3, ce signal est réversible et augmente au bout d'une heure. Par contre à pH=9, on a un signal qui perd en réversibilité et au bout d'une heure on constate que cette fois il diminue et devient irréversible.

En fait, à pH=3, l'alkoxysilane subit une lente hydrolyse puis reste stable en solution. On a une augmentation progressive des espèces hydrolysées en solution qui se traduit par une augmentation du signal. Le passage de pH=3 à pH=9 permet d'hydrolyser totalement l'alkoxysilane, ce qui pourrait expliquer l'augmentation du signal.

On peut avancer deux hypothèses pour tenter d'expliquer la diminution et l'irréversibilité du signal observé à pH=9 :

➤ Le silane hydrolysé ne reste pas stable en solution et se condense sur lui-même, ce qui se traduit par un signal électrochimique non réversible et une diminution de son intensité par rapport à sa valeur initiale.

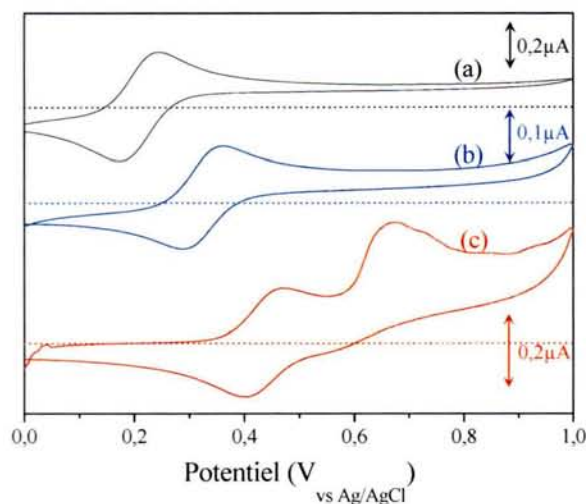
➤ La molécule hydrolysée est un hydroxysilane ( $R-Si(OH)_3$ ) qui peut se déprotonner en fonction du pH. Cette déprotonation est d'autant plus forte qu'on est à pH basique. Il est envisageable que cette charge négative, par des interactions intramoléculaires, stabilise l'espèce oxydée, puisqu'on forme l'espèce  $Fc^+$ . Cette dernière hypothèse souffre du fait que la modification de pH (passage de 3 à 9), n'entraîne pas de modification dans les potentiels des pics d'oxydation et de réduction.

On retiendra que l'alkoxysilane couplé à une fonction ferrocène via une liaison amide présente une activité électrochimique lorsqu'il est placé en solution, qui se manifeste par un pic anodique au potentiel de  $480mV_{vs Ag/AgCl}$ . Cette valeur de potentiel n'est pas affectée par le pH de la solution, par contre la réversibilité du processus électrochimique en est dépendante, lié à la condensation ou non de l'alkoxysilane hydrolysé.

#### VI.3.2.2 Système dispersé dans la pâte de carbone : influence de la nature de la chaîne organique portée par le ferrocène.

Nous disposons d'une série de trois molécules à base de ferrocène allant du ferrocène seul, à l'acide ferrocène monocarboxylique, puis enfin le dérivé ferrocénylacétamide.

Nous avons modifié (0,5%) des pâtes de carbone par ces molécules et nous avons examiné la réponse de ces électrodes en voltampérométrie cyclique dans une solution  $[NaCl]=0,1M$ . La Figure 51 reprend ces mesures.

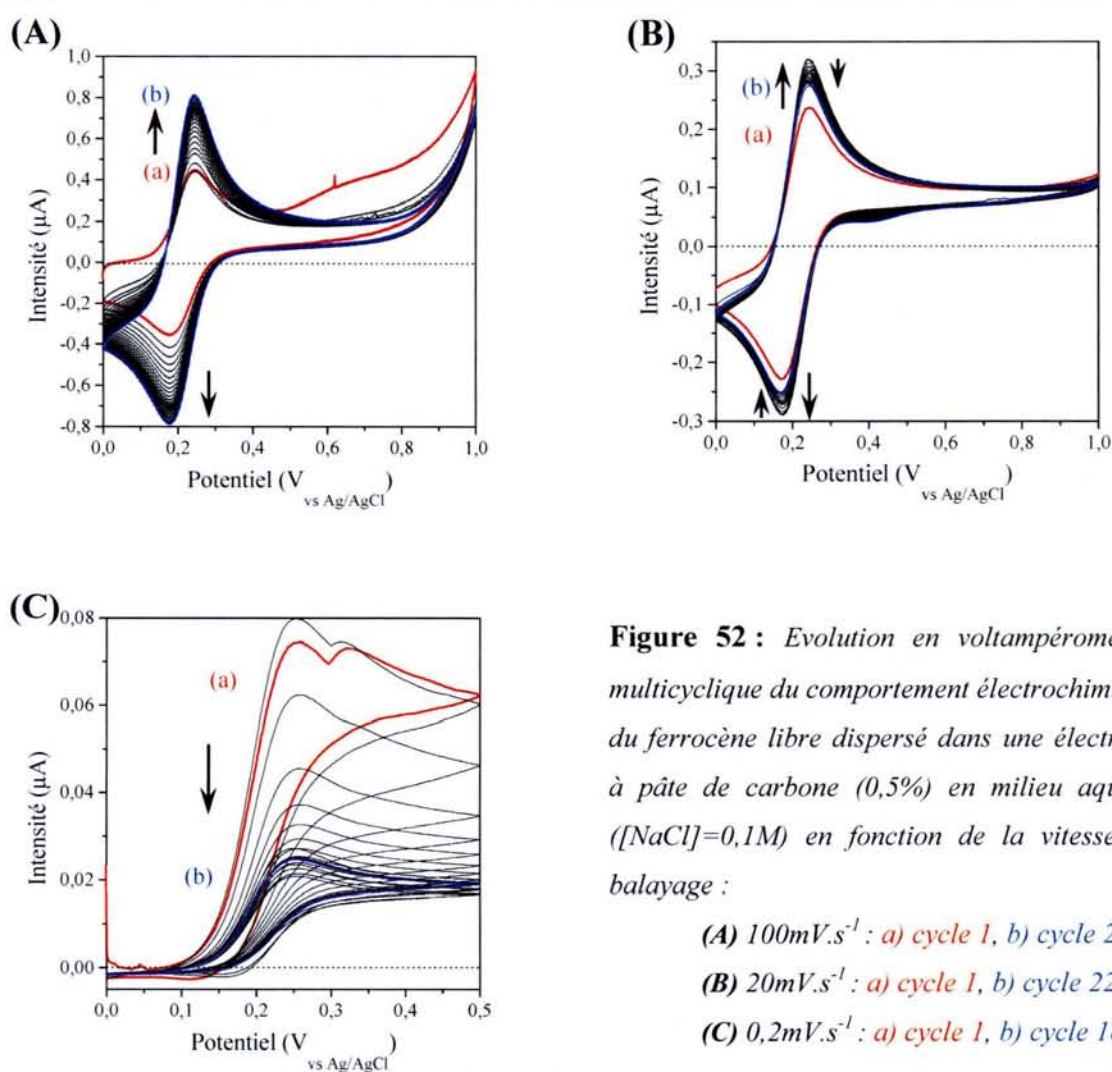


**Figure 51 :** Réponse en voltampérométrie cyclique (vitesse de balayage =  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) de la suite : (a) ferrocène, (b) acide ferrocène monocarboxylique (c) *N*-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide, lorsque ceux-ci sont introduits dans une pâte de carbone (0,5% d'analyte dans le mélange 48% C, 52% paraffine), en solution aqueuse ( $\text{NaCl}=0,1\text{M}$ ).

Nous remarquons, en première observation, un déplacement du potentiel d'oxydation du ferrocène vers les potentiels anodiques au fur et à mesure qu'on passe du ferrocène ( $E_{\text{ox}}=245\text{mV}_{\text{vs Ag/AgCl}}$ ), à l'acide ferrocène monocarboxylique ( $E_{\text{ox}}=290\text{mV}_{\text{vs Ag/AgCl}}$ ), puis au dérivé ferrocénylacétamide ( $E_{\text{ox}}=480\text{mV}_{\text{vs Ag/AgCl}}$ ). Pour ce dernier, on retrouve d'ailleurs la valeur de potentiel mesurée avec la molécule dissoute (Cf. Figure 50). Ce déplacement est lié à la nature attractrice du groupement acide carboxylique fixé sur la molécule [196]

Le voltampérogramme du *N*-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide est un peu plus compliqué, puisqu'il présente un deuxième pic assez large au delà de  $700\text{mV}_{\text{vs Ag/AgCl}}$ . Ce système lorsqu'il est inclus dans une pâte de carbone, présente donc deux processus électrochimiques distincts.

Pour compléter cette étude et essayer de mieux comprendre l'origine de ces deux pics, nous avons réalisé des cycles successifs à des vitesses variables ( $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0,2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) pour chacun des composés successifs de la série.

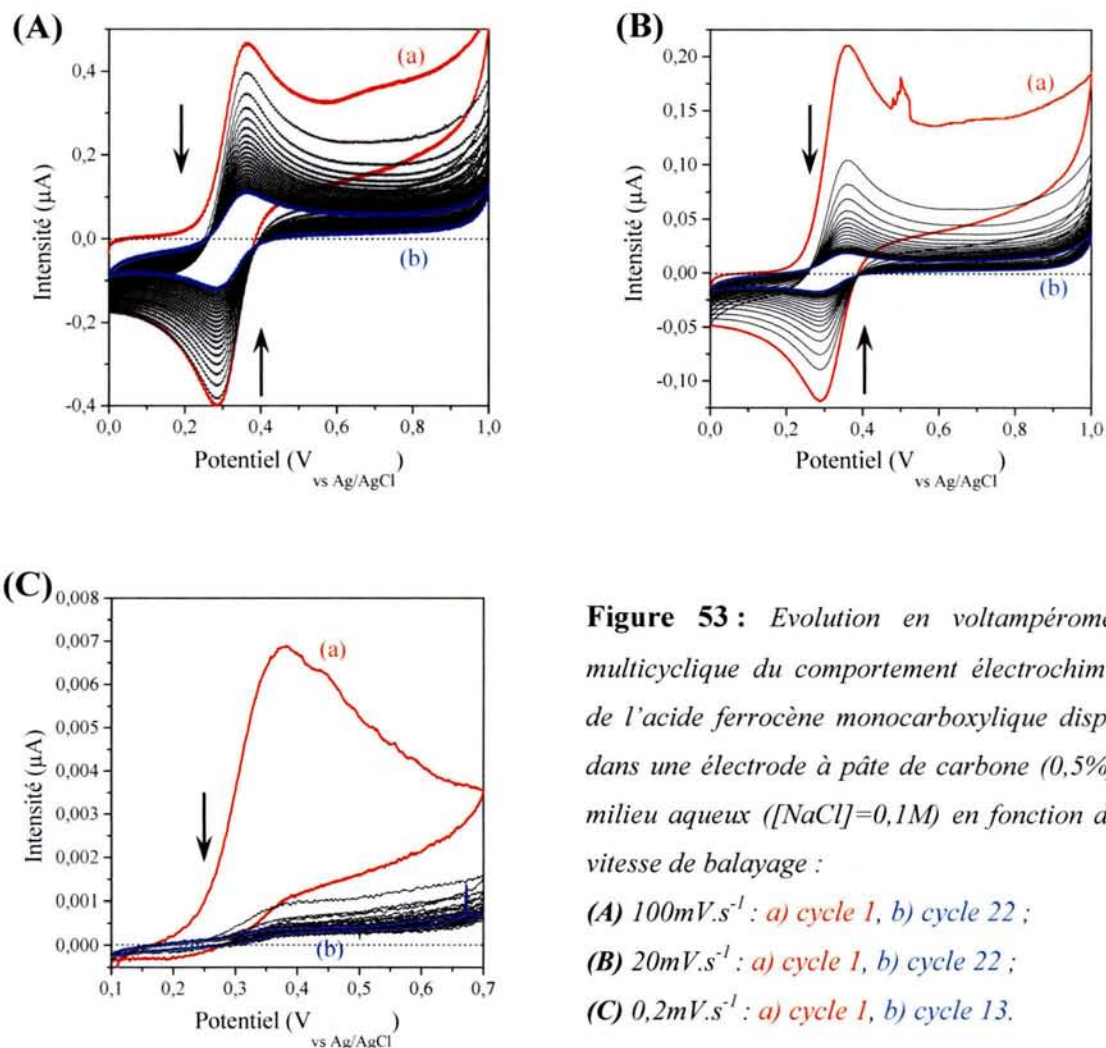


**Figure 52 :** Evolution en voltampérométrie multicyclique du comportement électrochimique du ferrocène libre dispersé dans une électrode à pâte de carbone (0,5%) en milieu aqueux ([NaCl]=0,1M) en fonction de la vitesse de balayage :

- (A) 100mV.s<sup>-1</sup> : a) cycle 1, b) cycle 22 ;
- (B) 20mV.s<sup>-1</sup> : a) cycle 1, b) cycle 22 ;
- (C) 0,2mV.s<sup>-1</sup> : a) cycle 1, b) cycle 18.

La Figure 52 montre le comportement du ferrocène lorsqu'il modifie une pâte de carbone, au cours de cycles successifs.

A 100 et 20mV.s<sup>-1</sup>, on observe un système réversible qui augmente légèrement au fur et à mesure des cycles. Par contre, à 0,2mV.s<sup>-1</sup>, le système électrochimique est irréversible et le signal décroît. En fait, le pic d'oxydation correspond à la transformation du ferrocène (Fc) en ion ferricinium (Fc<sup>+</sup>). Si le premier est relativement peu soluble et reste bien fixé sur l'électrode, le second l'est beaucoup plus. En fait, on a deux effets antagonistes de la vitesse de balayage, qui expliquent ces évolutions. Ainsi à 100mV.s<sup>-1</sup>, la dissolution du ferricinium entraîne une augmentation locale de sa concentration à l'interface électrode-solution, et donc une augmentation du signal électrochimique au fur et à mesure des cycles. Par contre, en diminuant la vitesse de balayage, le ferricinium a le temps de diffuser en solution, il est alors "perdu", et la réponse électrochimique diminue.



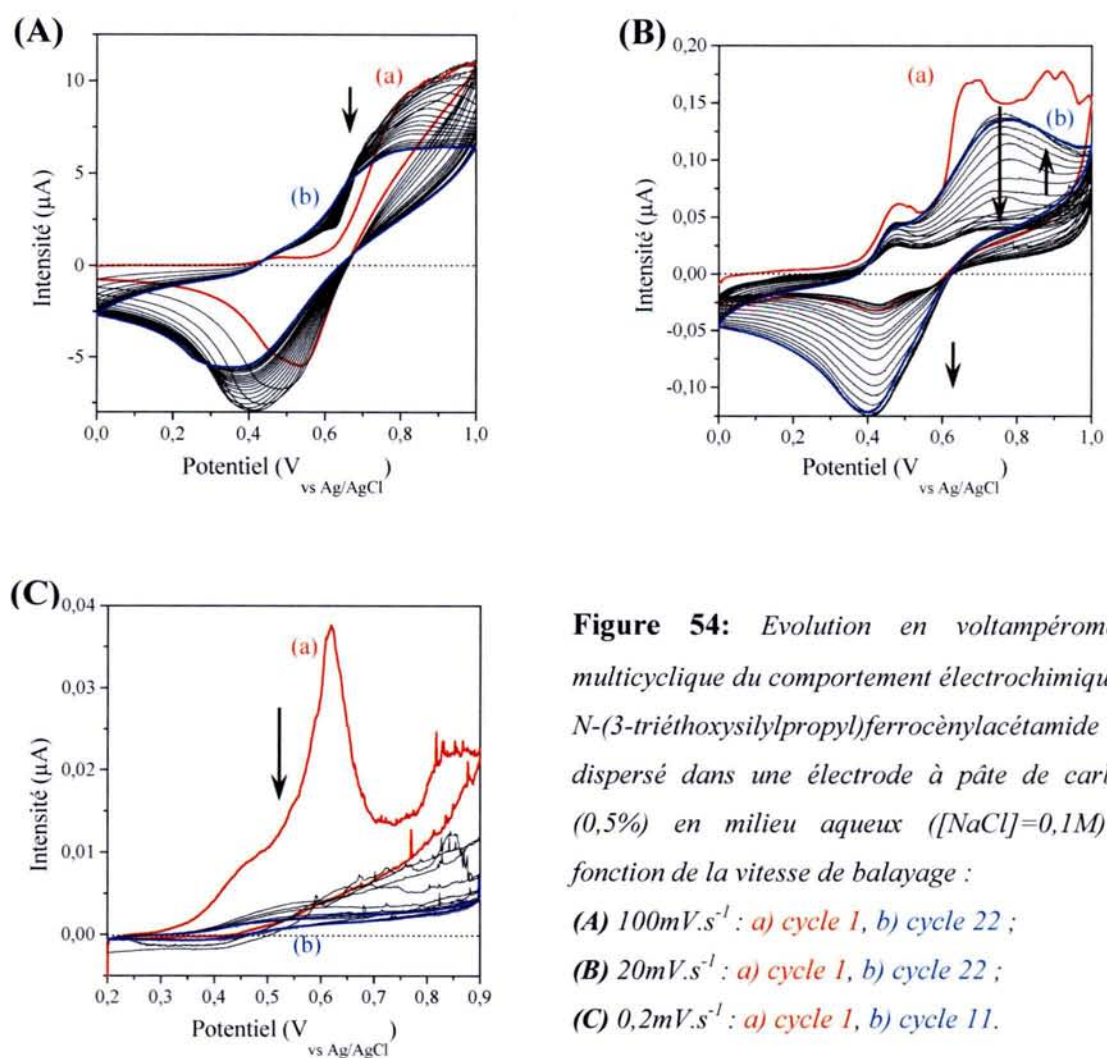
**Figure 53 :** Evolution en voltampérométrie multicyclique du comportement électrochimique de l'acide ferrocène monocarboxylique dispersé dans une électrode à pâte de carbone (0,5%) en milieu aqueux ( $[NaCl]=0,1M$ ) en fonction de la vitesse de balayage :

(A)  $100mV.s^{-1}$  : a) cycle 1, b) cycle 22 ;

(B)  $20mV.s^{-1}$  : a) cycle 1, b) cycle 22 ;

(C)  $0,2mV.s^{-1}$  : a) cycle 1, b) cycle 13.

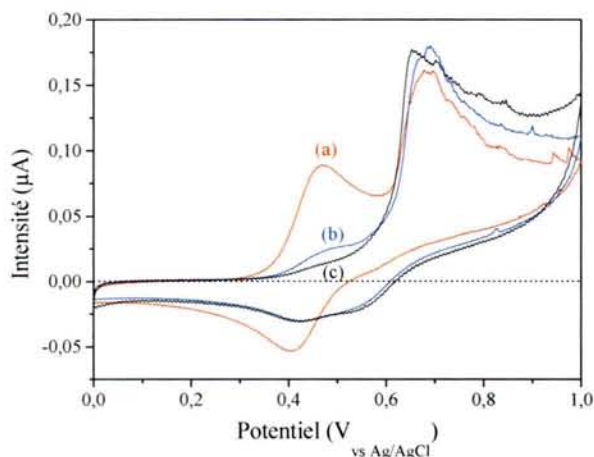
La Figure 53 concerne le comportement électrochimique de l'acide ferrocène monocarboxylique. Elle montre aussi un signal réversible à 100 et à 20  $mV.s^{-1}$ . Par contre les signaux ont tendances à diminuer contrairement au cas précédent. Ceci est vraisemblablement lié à une solubilisation lente de l'acide carboxylique présent à la surface de l'électrode. A 0,2  $mV.s^{-1}$ , on retrouve un signal irréversible qui chute de manière plus brutale au fur et à mesure des cycles. En fait, en plus de la lente solubilisation de l'acide ferrocène monocarboxylique, on a toujours la solubilisation de l'espèce oxydée (dérivée du ferricinium).



**Figure 54:** Evolution en voltampérométrie multicyclique du comportement électrochimique du *N*-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide dispersé dans une électrode à pâte de carbone (0,5%) en milieu aqueux ([NaCl]=0,1M) en fonction de la vitesse de balayage :  
 (A) 100mV.s<sup>-1</sup> : a) cycle 1, b) cycle 22 ;  
 (B) 20mV.s<sup>-1</sup> : a) cycle 1, b) cycle 22 ;  
 (C) 0,2mV.s<sup>-1</sup> : a) cycle 1, b) cycle 11.

Les voltampérogrammes correspondants au dérivé silylé ferrocénylacétamide sont repris dans la Figure 54. A grande vitesse (100mV.s<sup>-1</sup>), on ne distingue pratiquement que le deuxième signal au delà de 700mV<sub>vsAg/AgCl</sub>, qui diminue au fur et à mesure des cycles. A 20mV.s<sup>-1</sup>, on a les deux signaux. Entre le premier et le second cycle, on observe une chute brutale de l'intensité des signaux, puis elle augmente jusqu'au 22<sup>ème</sup> cycle. A vitesse lente (0,2mV.s<sup>-1</sup>), le premier pic (entre 0,45 et 0,5V<sub>vs Ag/AgCl</sub>) est très faible par rapport au second (≈0,65V<sub>vs Ag/AgCl</sub>), par contre, l'intensité des signaux au cours des cycles successifs diminue fortement dans ce dernier cas.

Nous avons réalisé une autre expérience en examinant l'influence du temps de séjour de l'électrode modifiée par le silane couplé au ferrocène, dans la solution  $[NaCl]=0,1M$ , avant de réaliser toute transformation électrochimique.



**Figure 55 :** Influence du temps d'immersion sur le signal en voltampérométrie cyclique (1<sup>er</sup> cycle, vitesse de balayage=20mV.s<sup>-1</sup>) d'une électrode de carbone modifiée par le N-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide (0,5%), en solution aqueuse ([NaCl]=0,1M) : (a) immédiatement, (b) t=1h (sans agiter), (c) t=1h (sous agitation).

La Figure 55 reprend les trois voltampérogrammes obtenus en réalisant l'expérience immédiatement ou après avoir attendu une heure en solution. Les deux pics d'oxydations évoluent de manières totalement différentes. Au bout d'une heure, que la solution soit agité ou non, le premier pic diminue fortement. En revanche, le second pic augmente d'autant, de telle manière que l'intensité du pic observé reste la même. En fait, on distingue deux types de processus électrochimiques :

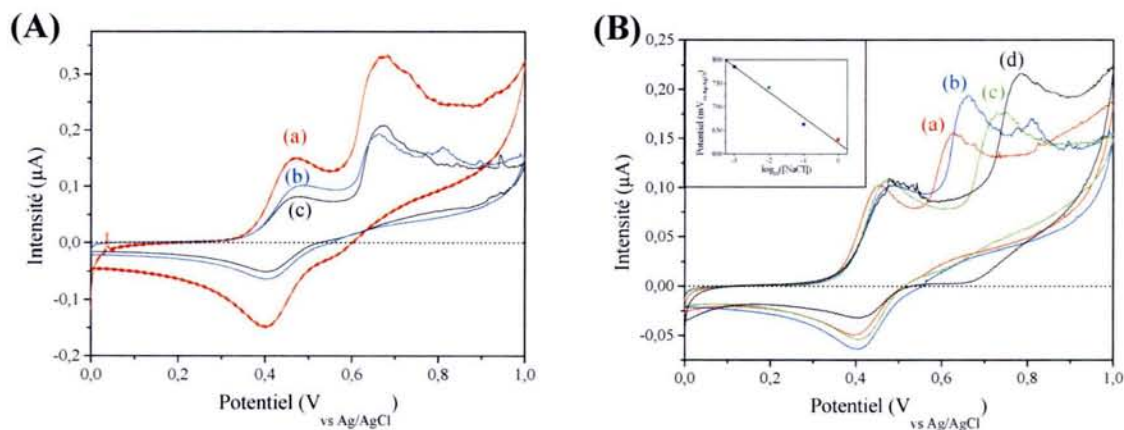
➤ Un processus à 480mV<sub>vs Ag/AgCl</sub>, qui concernerait une partie du monomère qui se situe juste au niveau de l'interface entre l'électrode et la solution. On retrouve là le comportement du monomère lorsqu'il est dissout en solution. Mais si on attend un peu le monomère se dissout alors lentement dans la solution et on a une diminution du pic correspondant.

➤ Un processus au delà de 700mV<sub>vs Ag/AgCl</sub>, lié aux molécules présentes un peu plus en profondeur dans la pâte de carbone (vraisemblablement sous forme solubilisée dans la paraffine). La réaction d'oxydation implique un apport d'ions chlorure de manière à compenser la charge positive formée. Comme la pâte de carbone est hydrophobe, la difficulté pour des espèces chargées d'atteindre ces groupements organiques induirait un déplacement du potentiel vers des valeurs plus anodiques.



VI.3.2.3 Système dispersé dans la pâte de carbone : influence de la composition de la solution.

Nous avons aussi voulu connaître les paramètres de la solution pouvant modifier l'allure des voltampérogrammes. Dans la Figure 56, nous avons présenté des balayages voltampérométriques réalisés avec des milieux électrolytiques de composition différente. Nous avons fait varier le pH de la solution, de 3 à 9, et nous avons fait varier la concentration en chlorure de sodium de 1M à  $10^{-3}$ M.



**Figure 56 :** Influence de la composition du milieu sur le signal en voltampérométrie cyclique (1<sup>er</sup> cycle, vitesse de balayage= $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) d'une électrode de carbone modifiée par du N-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide. (A) Influence du pH: a) 3, b) 5, c) 9 en milieu  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$ ; (B) Influence de la concentration en NaCl a) 1M, b) 0,1M, c) 0,01M, d) 0,001M. En encart des voltampérogrammes de la partie (B) est représentée la variation du potentiel d'oxydation du second pic en fonction de  $\log([\text{NaCl}])$ .

Dans la partie (A), quelque soit le pH, on n'observe pas de modification majeure de l'allure du voltampérogramme, si ce n'est une légère diminution de l'intensité avec l'augmentation du pH. Mais ceci ne semble significatif que pour le passage de  $\text{pH}=3$  à des pH supérieurs.

Dans la partie (B), les voltampérogrammes mettent en évidence une très nette influence de la concentration de l'électrolyte. Si le premier pic à  $480\text{mV}_{\text{vs Ag/AgCl}}$  n'est pas affecté par une modification de la concentration en NaCl, par contre, le second est fortement affecté. En effet, on remarque un déplacement du pic vers les potentiels anodiques, lorsqu'on diminue la concentration en électrolyte. Cette évolution est linéaire avec le  $\log([\text{NaCl}])$ . Ceci est comparable aux observations faites avec les polymères redox [164,169] et traduit l'implication de l'anion compensateur de charge dans la loi de Nernst, lorsque celui-ci doit migrer dans un environnement hydrophobe.

#### **VI.4 Etude électrochimique du système greffé sur silice.**

Nous disposons de différents matériaux à base de silice, fonctionnalisés par des groupements ferrocène :

- Une silice amorphe avec une taille de pore moyenne de 40Å : K-40.
- Une silice mésoporeuse faite de particules sphériques de petite taille (500nm) à porosité organisée avec une taille de pore de l'ordre de 27Å : MCM-41.
- Une silice MCM-41 (HUD) à structure hexagonale très bien ordonnée, qui est constituée de particules en bâtonnet de taille d'environ de 1 à 2µm et qui possèdent des pores de diamètre moyen de 34Å.
- Une silice à larges pores (65Å) de type SBA-15. Les particules mesurent  $\approx$  1µm de diamètre.

Les deux premiers matériaux ont été greffés par des quantités variables d'alkoxysilane couplé à la fonction ferrocène, allant de 0,009 mmol.g<sup>-1</sup> à 1,18 mmol.g<sup>-1</sup>. Pour simplifier les notations, ces matériaux sont appelés K40-fcn ou MCM-fcn où n représente la quantité de groupements ferrocène greffés. Les autres sont appelés HUD-fc et SBA-15-fc. Tous ces matériaux ont été caractérisés avant et après greffage (Cf. VI.2.2)

Nous avons vu comment le ferrocène et ses dérivés (acide carboxylique et acide couplé à un alkoxysilane via une liaison amide) se comportaient d'un point de vue électrochimique en solution aqueuse lorsqu'ils sont dispersés dans une pâte de carbone. Nous avons déjà vu, qu'il était possible d'obtenir une réponse électrochimique en dispersant les matériaux greffés par le groupement ferrocène dans ce même type de pâte de carbone (cf. VI.3.1). Le but de cette partie est de mettre en évidence l'influence de l'organisation des matériaux sur leur réponse électrochimique, lorsqu'ils sont greffés par des groupements ferrocène.

Dans un premier temps, nous allons comparer la réponse électrochimique des trois systèmes organisés dont nous disposons (HUD-fc, SBA-15-fc et MCM-fc1,18). Ensuite, nous nous proposons de comparer le comportement électrochimique d'un système organisé (MCM-fcn) avec celui d'un système amorphe non ordonné (K40-fcn), en fonction de la quantité de ferrocène, de la nature du support employé (porosité organisée ou non) et de l'électrolyte (nature, concentration).

#### **VI.4.1 Comparaison des réponses électrochimiques de silices mésoporeuses organisées, fonctionnalisées par des groupements ferrocène.**

Nous avons dispersé dans des pâtes de carbone les trois silices mésoporeuses organisées (MCM-fc1,18, SBA-15-fc, HUD-fc). Rappelons que pour ces matériaux, le greffage a été effectué dans des conditions d'excès de précurseur portant la fonction ferrocène, et que les quantités fixées se situent entre 1 et 1,5mmol.g<sup>-1</sup> (cf. Tableau 14).

Les voltampérogrammes obtenus sont regroupés dans la Figure 57.

Tous les matériaux présentent un pic d'oxydation au-delà de 0,6V<sub>vs Ag/AgCl</sub>. Ce pic correspond aux fonctions ferrocène dans la pâte de carbone avec un processus électrochimique limité par la diffusion de l'anion compensateur de charge (Cl<sup>-</sup>) dans un milieu hydrophobe. (cf. VI.3.2.3)

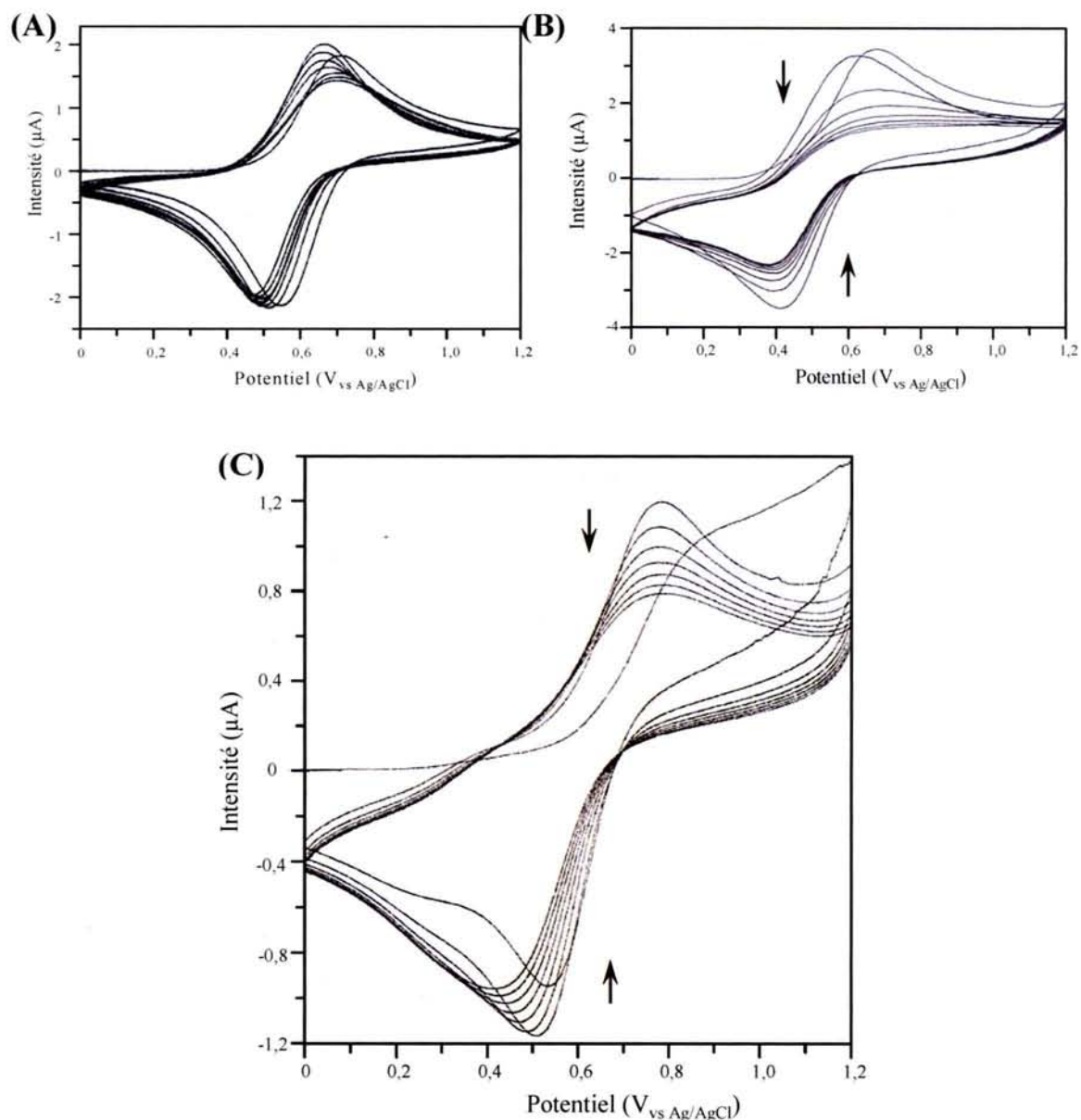
Si pour le matériau MCM-fc1,18, le signal décroît faiblement voir même à tendance à se stabiliser au fur et à mesure qu'on réalise des cycles successifs, il en va autrement avec les matériaux HUD-fc et SBA-15-fc. En effet, dans ces deux derniers cas, on observe une diminution franche du signal.

Dans le cas de SBA-15-fc, on peut supposer que la taille de pores relativement importante (par rapport à celle de MCM-fc1,18) ne permet pas un transfert de charge par saut d'électron efficace. La réponse électrochimique diminue rapidement.

Pour HUD-fc, on observe aussi une forte diminution du signal électrochimique. Dans ce cas, on peut l'attribuer à la grande taille des particules par rapport à MCM-fc1,18, qui ne permettrait pas de conserver la réversibilité électrochimique des groupements ferrocène.

Dans tous les cas, la réalisation de balayages à différentes vitesses, montre une relation de proportionnalité entre le signal et la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui traduit un contrôle diffusionnel des processus électrochimiques, vraisemblablement lié à la diffusion des ions chlorure dans le système.

Dans la suite de cette étude, nous nous sommes focalisés sur la comparaison du comportement électrochimique de la silice de type MCM à petits pores (27Å) et petite taille de particules (500nm), avec la silice à structure amorphe (K40), ces deux matériaux étant greffés avec des quantités variables de N-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide.

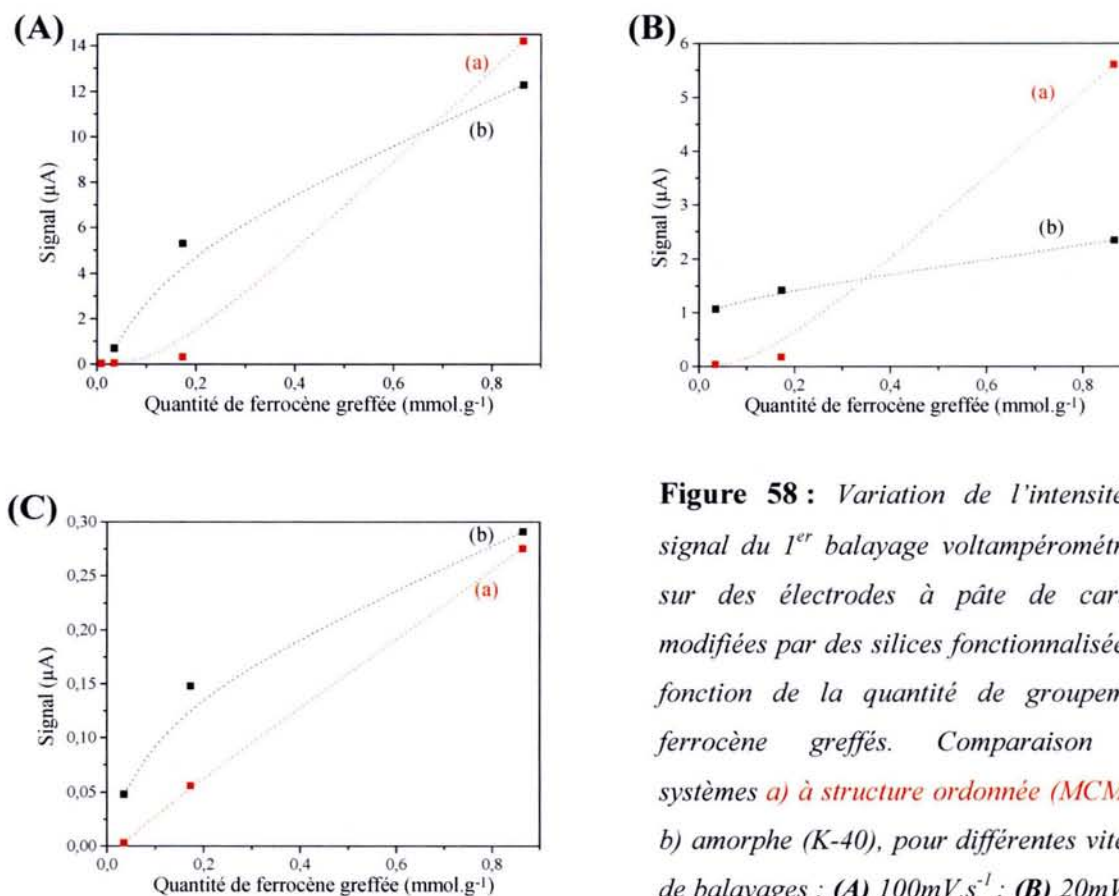


**Figure 57 :** Réponse électrochimique obtenue par voltampérométrie cyclique (vitesse de balayage  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , de  $0\text{V}$  à  $1,2\text{V}_{\text{vs Ag/AgCl}}$ ) de trois électrodes à pâte de carbone (20% silice, 38% carbone, 42% paraffine) modifiées par des silices mésoporeuses à porosité régulière, greffées par des groupements ferrocène, en milieu,  $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$  : (A) MCM-fc1,18 ; (B) SBA-15-fc ; (C) HUD-fc.

Les flèches donnent l'évolution de la réponse électrochimique au cours des différents cycles successifs.

### VI.4.2 Influence du taux de ferrocène sur la réponse électrochimique de silice mésoporeuses greffées.

Nous avons mesuré l'intensité du premier pic d'oxydation obtenue pour différentes silices mésoporeuses (MCM-fcn et K40fcn) greffées avec des quantités variables de ferrocène allant de 0,009 à 0,9 mmol.g<sup>-1</sup>. La Figure 58 reprend les données obtenues.



**Figure 58 :** Variation de l'intensité du signal du 1<sup>er</sup> balayage voltampérométrique sur des électrodes à pâte de carbone modifiées par des silices fonctionnalisées en fonction de la quantité de groupements ferrocène greffés. Comparaison des systèmes a) à structure ordonnée (MCM-41) b) amorphe (K-40), pour différentes vitesses de balayages : (A) 100mV.s<sup>-1</sup> ; (B) 20mV.s<sup>-1</sup> ; (C) 0,2mV.s<sup>-1</sup>.

Dans tous les cas, le signal augmente avec la charge en ferrocène.

Pour 0,2mV.s<sup>-1</sup> (balayage très lent), les intensités mesurées s'alignent suivant une droite laissant suggérer la possibilité d'une transformation électrochimique de tous les groupements réactionnels présents, que le système soit organisé ou amorphe.

A 20mV.s<sup>-1</sup>, mais surtout à 100mV.s<sup>-1</sup>, pour les systèmes organisés, on observe qu'il faut une certaine quantité de groupements organiques pour obtenir un signal suffisamment important pour être significatif. Il nous faudrait d'ailleurs quelques points supplémentaires entre 0,2 et 0,8mmol.g<sup>-1</sup> pour pouvoir confirmer cette tendance.

Globalement, on peut dire que, pour les matériaux à porosité régulière, la transformation électrochimique des groupements ferrocène est plus difficile dans le cas des faibles taux de fonctionnalisation.

Une explication possible pourrait être une plus grande dispersion des groupements ferrocène dans le système ordonné, ce qui, pour des faibles taux de fonctionnalisation, rendrait plus difficile les transferts d'électrons par saut. Mais là encore, il faudrait réaliser des mesures supplémentaires sur un plus grand nombre de matériaux pour pouvoir conclure de manière irréfutable.

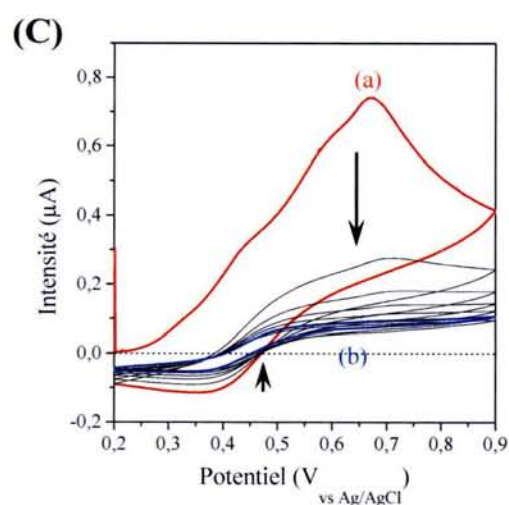
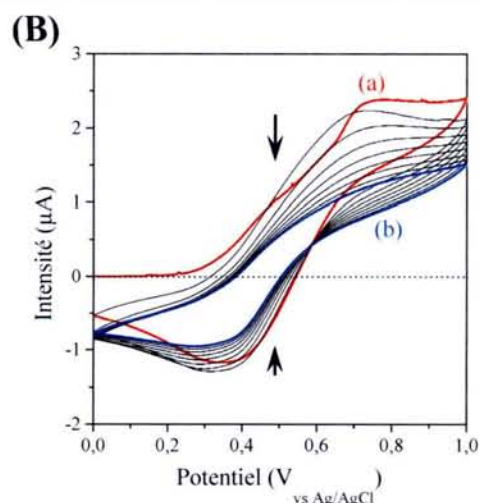
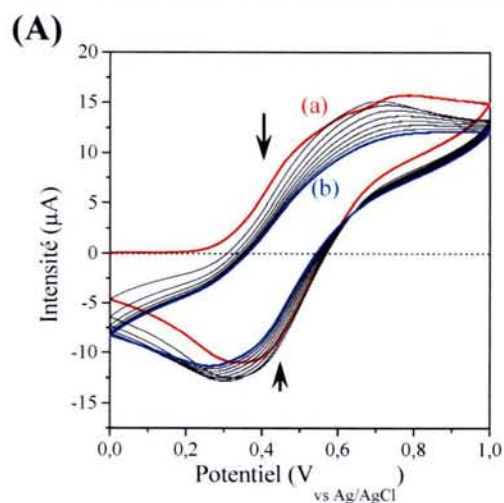
### **VI.4.3 Evolution de la réponse électrochimique au cours de balayages successifs.**

Nous avons réalisé une étude systématique pour les matériaux MCM-fcn et K40-fcn en suivant en voltampérométrie multicycle la réponse des différents matériaux à différentes vitesses de balayage.

Dans la Figure 59 à la Figure 64, nous avons représenté les voltampérogrammes successifs obtenus pour différentes vitesses de balayage (0,2, 20 et 100mV.s<sup>-1</sup>).

Globalement, dans l'ensemble des figures, on retrouve les deux signaux identifiés avec le N-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide simplement dispersé dans la pâte de carbone (cf. Figure 54 à Figure 56). Soit un pic vers 480mV traduisant l'activité du ferrocène proche de la solution, soit un pic au-delà de 600mV traduisant l'activité de groupements ferrocène en milieu plus hydrophobe.

Maintenant en fonction du type de matériaux, ces deux pics n'ont pas la même importance relative, et n'évoluent pas de la même manière au cours des balayages successifs.



**Figure 59 :** Suivi du signal électrochimique en milieu aqueux ( $[NaCl]=0,1M$ ) de pâtes de carbones modifiées par K40-fc0,87 au cours : a) du 1<sup>er</sup> cycle ; b) du 9<sup>ème</sup> cycle.

Influence de la vitesse de balayage :

(A)  $100mV.s^{-1}$ .

(B)  $20mV.s^{-1}$ .

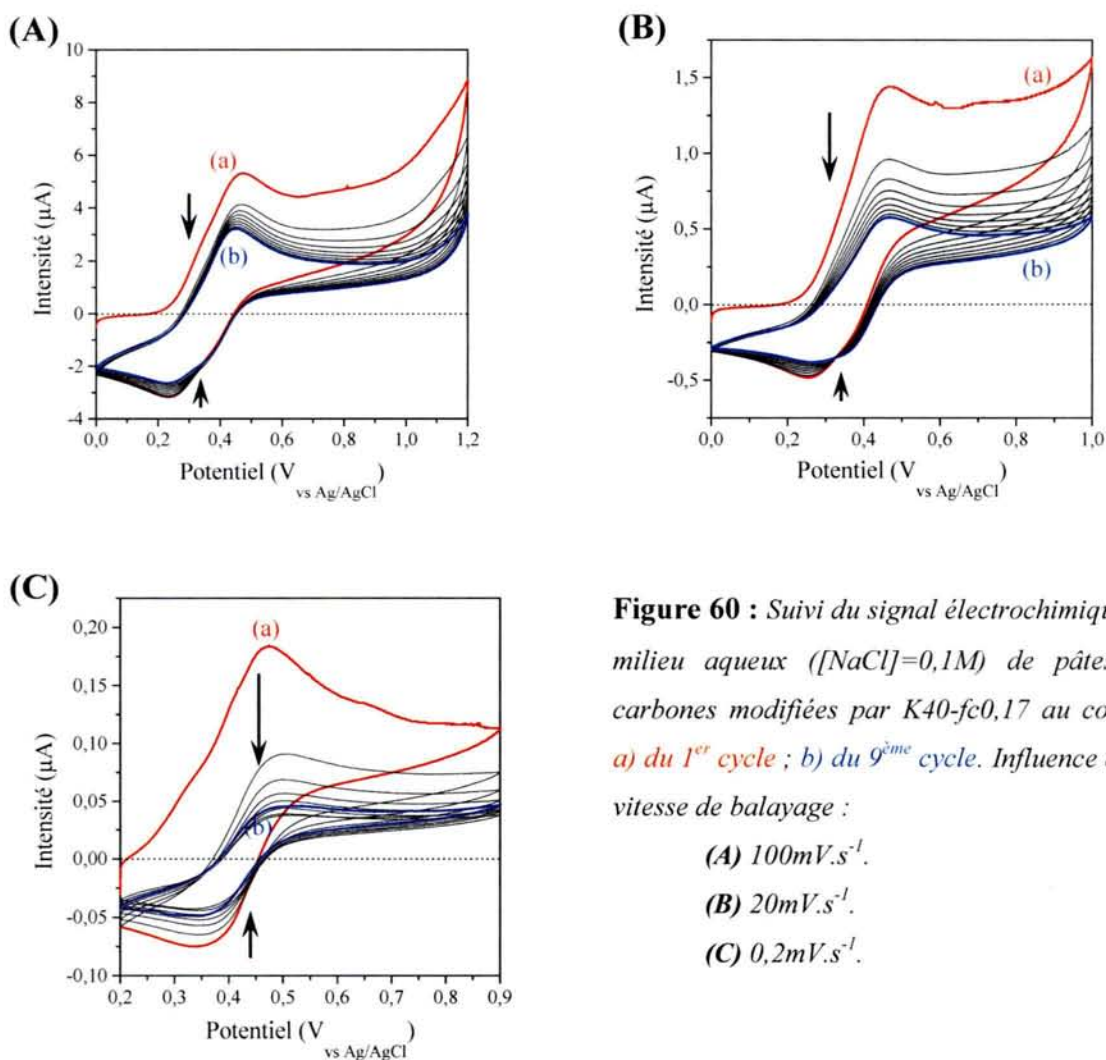
(C)  $0,2mV.s^{-1}$ .

La Figure 59 reprend les cycles 1 et 9 mesurés pour K40-fc0,87.

Sur le premier cycle, on observe les deux processus, mais il est difficile de les distinguer l'un de l'autre.

Au cours des balayages successifs, on observe une diminution de l'intensité, quelque soit la vitesse de balayage, et les deux signaux se transforment progressivement sous la forme d'une vague.

Université de Lorraine  
 Laboratoire de Chimie des Matériaux  
 54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex



**Figure 60** : Suivi du signal électrochimique en milieu aqueux ( $[NaCl]=0,1M$ ) de pâtes de carbones modifiées par K40-fc0,17 au cours : a) du 1<sup>er</sup> cycle ; b) du 9<sup>ème</sup> cycle. Influence de la vitesse de balayage :

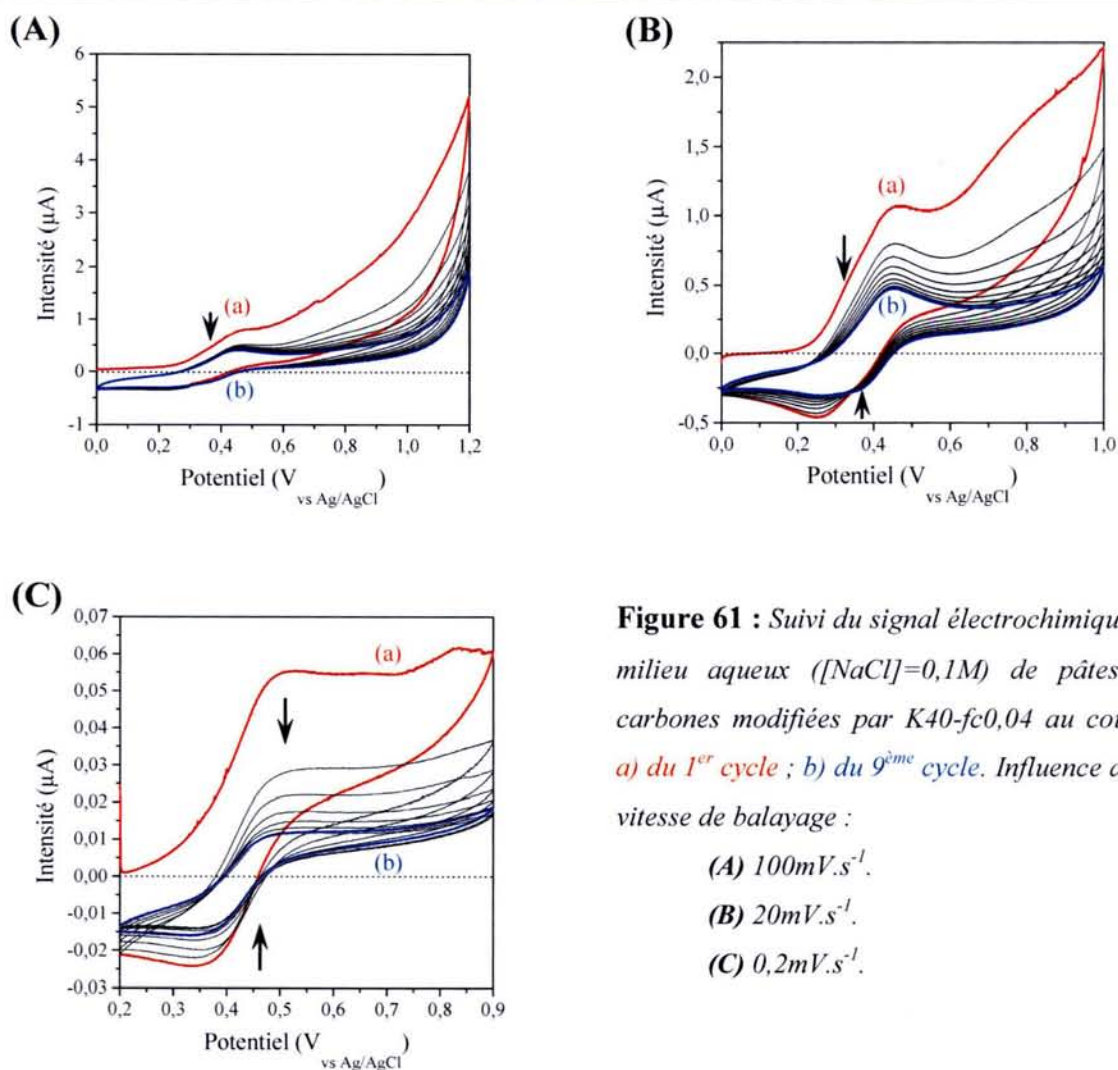
(A)  $100mV.s^{-1}$ .

(B)  $20mV.s^{-1}$ .

(C)  $0,2mV.s^{-1}$ .

Dans le cas de K40-fc0,17 (Figure 60), on observe principalement une réponse du ferrocène proche de celle caractéristique de l'espèce en solution. Cette réponse décroît continuellement au cours des cycles successifs, d'autant plus rapidement que la vitesse de balayage est lente.





**Figure 61** : Suivi du signal électrochimique en milieu aqueux ( $[\text{NaCl}]=0,1\text{M}$ ) de pâtes de carbones modifiées par K40-fc0,04 au cours : a) du 1<sup>er</sup> cycle ; b) du 9<sup>ème</sup> cycle. Influence de la vitesse de balayage :

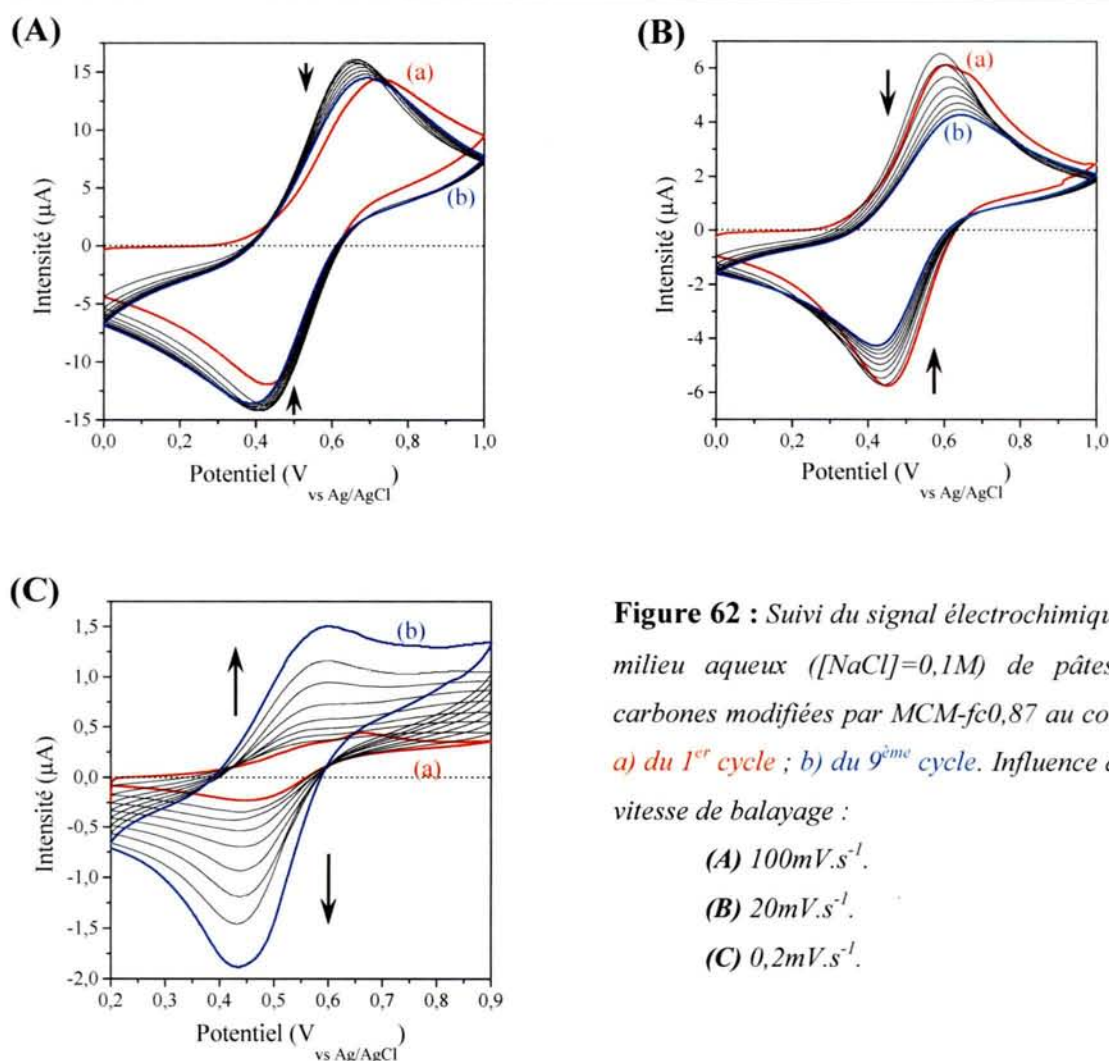
(A)  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

(B)  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

(C)  $0,2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La Figure 61, concernant le comportement électrochimique de K40-fc0,04, met en évidence les mêmes évolutions que la Figure 60 concernant K40-fc0,17.

Globalement, la réponse électrochimique de silices amorphes (K-40) greffées par des groupements ferrocène chute lorsqu'on réalise des balayages voltampérométriques successifs, et ce quelque soit la vitesse de balayage.



**Figure 62 :** Suivi du signal électrochimique en milieu aqueux ( $[NaCl]=0,1M$ ) de pâtes de carbones modifiées par MCM-fc0,87 au cours : a) du 1<sup>er</sup> cycle ; b) du 9<sup>ème</sup> cycle. Influence de la vitesse de balayage :

(A)  $100mV.s^{-1}$ .

(B)  $20mV.s^{-1}$ .

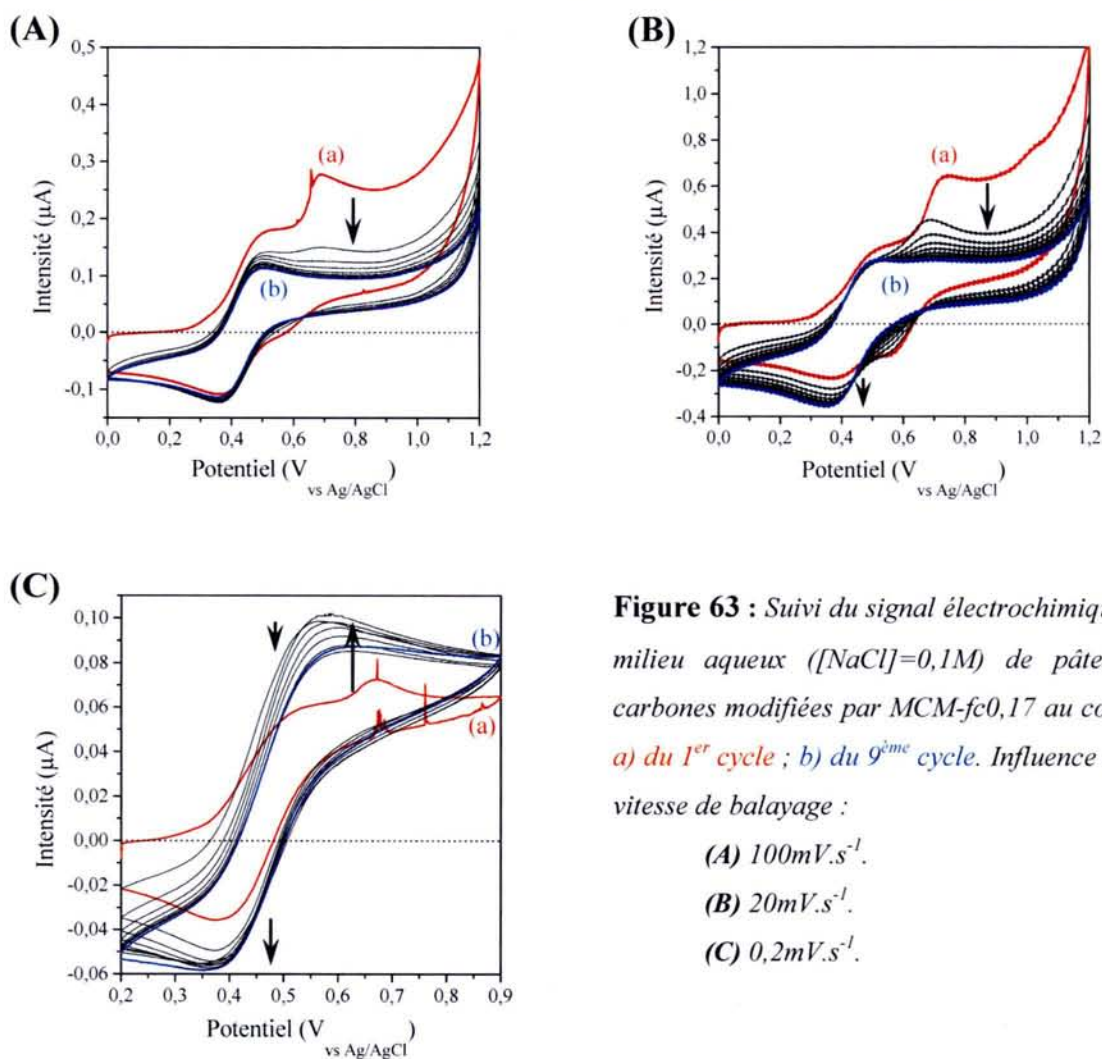
(C)  $0,2mV.s^{-1}$ .

Dans la Figure 62, nous avons représenté les voltampérommes obtenus à différentes vitesses de balayage pour MCM-fc0,87. Contrairement à K40-fc0,87 (cf. Figure 59), on observe des signaux bien définis, situés à des potentiels très légèrement supérieurs à ceux caractéristiques du ferrocène en solution.

Pour des vitesses de balayages de 100 ou 20  $mV.s^{-1}$ , au cours des balayages successifs, on constate un petit déplacement du potentiel vers des valeurs inférieures, et une faible diminution de l'intensité des pics.

Par contre, à faible vitesse de balayage (0,2  $mV.s^{-1}$ ), contrairement à ce qui a été observé jusqu'à présent pour les matériaux amorphes (Figure 59 à Figure 61), on observe une augmentation de l'intensité du signal électrochimique au cours des balayages successifs.

Globalement, on finit, pour toutes les vitesses de balayage, par observer un pic d'oxydation aux alentours de 0,6  $V_{vs Ag/AgCl}$ , et une réduction en balayage retour vers 0,45  $V_{vs Ag/AgCl}$ .



**Figure 63 :** Suivi du signal électrochimique en milieu aqueux ( $[NaCl]=0,1M$ ) de pâtes de carbones modifiées par MCM-fc0,17 au cours : a) du 1<sup>er</sup> cycle ; b) du 9<sup>ème</sup> cycle. Influence de la vitesse de balayage :

(A)  $100mV.s^{-1}$ .

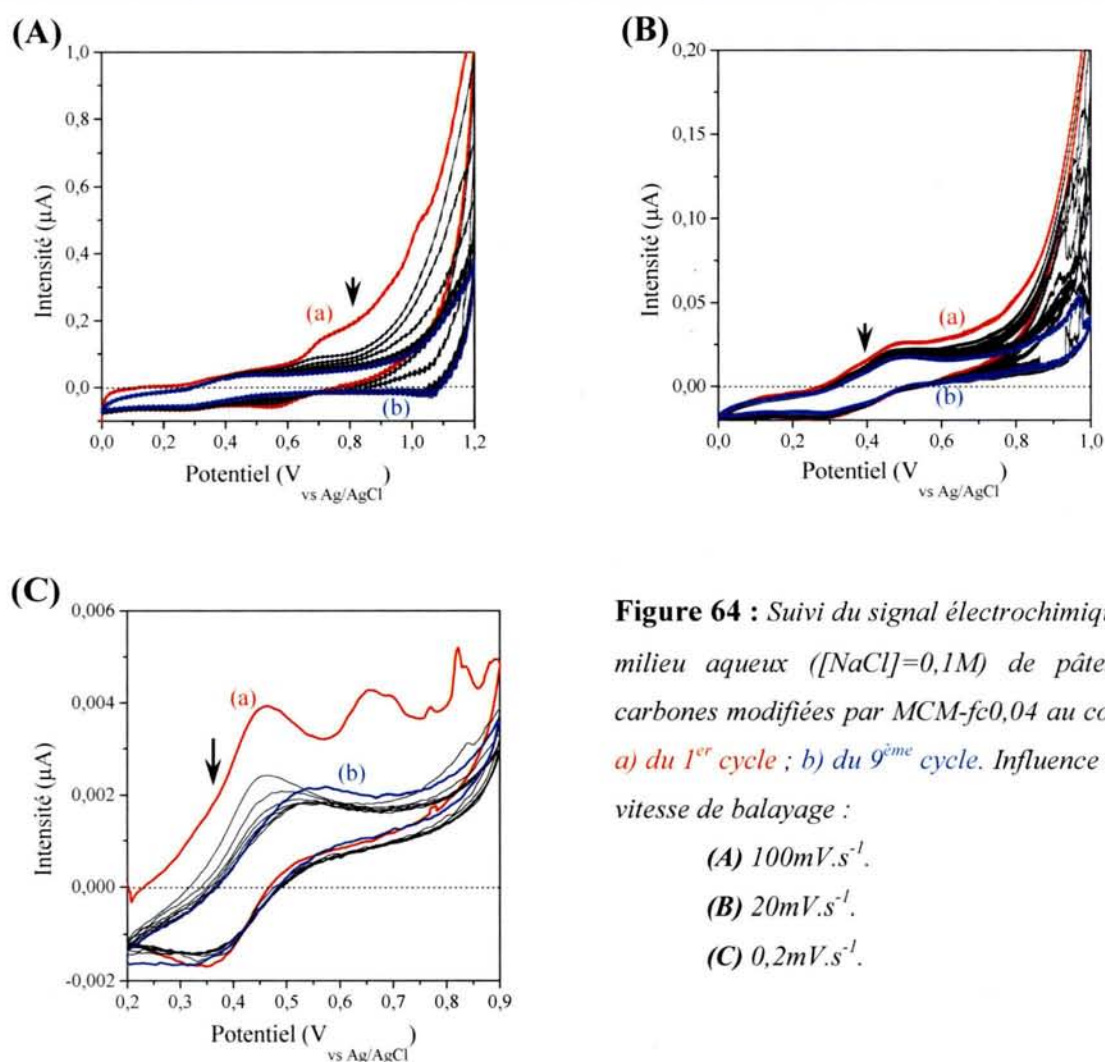
(B)  $20mV.s^{-1}$ .

(C)  $0,2mV.s^{-1}$ .

Les courbes relatives à MCM-fc0,17 sont reprises dans la Figure 63.

A 20 et  $100mV.s^{-1}$ , on distingue nettement les deux processus électrochimiques du ferrocène sur le premier cycle, mais le second signal ( $\approx 0,7V_{vs Ag/AgCl}$ ) décroît et disparaît rapidement au cours des cycles ultérieurs. Le premier pic ( $\approx 0,4V_{vs Ag/AgCl}$ ) reste quasiment le même, voire diminue très faiblement.

A  $0,2mV.s^{-1}$ , de deux signaux distincts, on passe à une vague située à un potentiel intermédiaire entre les deux premiers sauts. Son intensité augmente significativement sur le second cycle puis diminue lentement au fur et à mesure des cycles.



**Figure 64 :** Suivi du signal électrochimique en milieu aqueux ( $[NaCl]=0,1M$ ) de pâtes de carbones modifiées par MCM-fc0,04 au cours : a) du 1<sup>er</sup> cycle ; b) du 9<sup>ème</sup> cycle. Influence de la vitesse de balayage :

- (A)  $100mV.s^{-1}$ .
- (B)  $20mV.s^{-1}$ .
- (C)  $0,2mV.s^{-1}$ .

Dans la Figure 64, les voltampérogrammes relatifs à MCM-fc0,04, à 20 et 100  $mV.s^{-1}$ , mettent en évidence un comportement similaire à celui observé dans le cas de MCM-fc0,17 (Figure 63).

A  $0,2mV.s^{-1}$ , on voit nettement le passage de deux pics à un seul pic intermédiaire à  $\approx 0,55V_{vs Ag/AgCl}$ . Par contre, on n'observe pas d'augmentation du signal, mais une diminution progressive, jusqu'à une stabilisation du signal.

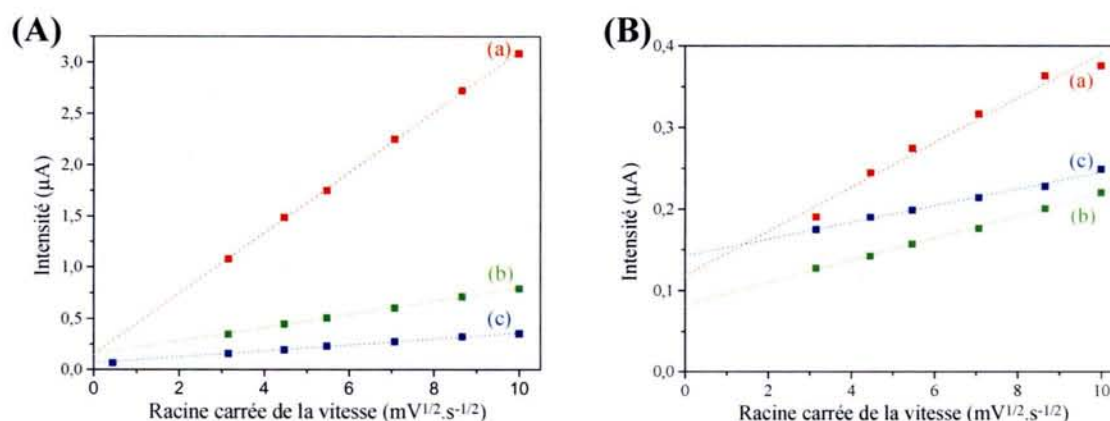
Les mesures effectuées sur MCM-fc0,01, du fait de la très faible teneur en groupements électroactifs, ne permettent pas une caractérisation électrochimique.

D'une manière générale, les silices à structures ordonnées greffées par le ferrocène, mettent en avant un comportement électrochimique différent par rapport à celui observé avec leurs homologues amorphes.

Sur le premier cycle, on retrouve la réponse électrochimique du monomère portant la fonction ferrocène, simplement dispersée dans la pâte de carbone. Cette réponse est caractérisée par deux pics à 0,4 et à 0,7V<sub>vs Ag/AgCl</sub>. Par contre sur les cycles suivants, on s'achemine vers un signal intermédiaire (entre 0,55 et 0,6V<sub>vs Ag/AgCl</sub>) qui a tendance à augmenter au fur et à mesure des cycles, surtout à faible vitesse de balayage. (0,2mV.s<sup>-1</sup>).

#### VI.4.4 Variation de la réponse électrochimique en fonction de la vitesse de balayage.

Après un grand nombre de cycles (>20), la plupart des systèmes se stabilisent, c'est-à-dire qu'on n'observe que très peu, voir pas du tout, de différence entre les voltampérogrammes. C'est dans ces conditions de situation stationnaire que nous avons évalué l'influence de la vitesse de balayage en potentiel.



**Figure 65 :** Variation de l'intensité de la réponse électrochimique en milieu aqueux ([NaCl]=0,1M), en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $\sqrt{v}$ ), d'électrodes à pâte de carbone modifiées par : (A) K40-fc0,17 ; (B) MCM-fc0,17. La réponse électrochimique des électrodes a été préalablement stabilisée par un grand nombre de cycles (>20, sauf pour c) qui a subi 10 cycles). Les vitesses utilisées pour la stabilisation sont : a) 100mV.s<sup>-1</sup>, b) 20mV.s<sup>-1</sup>, c) 0,2mV.s<sup>-1</sup>.

La Figure 65 met en évidence une relation de proportionnalité entre I et  $\sqrt{v}$ . Ceci caractérise un contrôle des processus électrochimiques par des phénomènes de diffusion.

Dans la Figure 65, partie (A), on observe que la variation de  $i$  en fonction de  $\sqrt{v}$  pour les matériaux amorphes (K40-fc0,17) passe par l'origine. On observe aussi une différence en fonction de la vitesse de balayage utilisée lors du prétraitement, puisque plus les premiers cycles ont été réalisés à une vitesse importante, plus la pente de la droite est élevée.

Lorsqu'on utilise des matériaux dont les pores sont ordonnés (MCM-fc0,17) (Figure 65, partie (B)), les observations sont similaires, à la différence que l'ordonnée à l'origine des droites s'écarte de 0.

Mais là encore, des points supplémentaires sont nécessaires afin de pouvoir expliquer ces différences.

#### **VI.4.5 Influence de la composition du milieu sur la réponse électrochimique des électrodes modifiées.**

Nous avons cherché à caractériser l'influence de la composition du milieu sur la réponse voltampérométrique de pâtes de carbone modifiées par des silices fonctionnalisées par des groupements ferrocène.

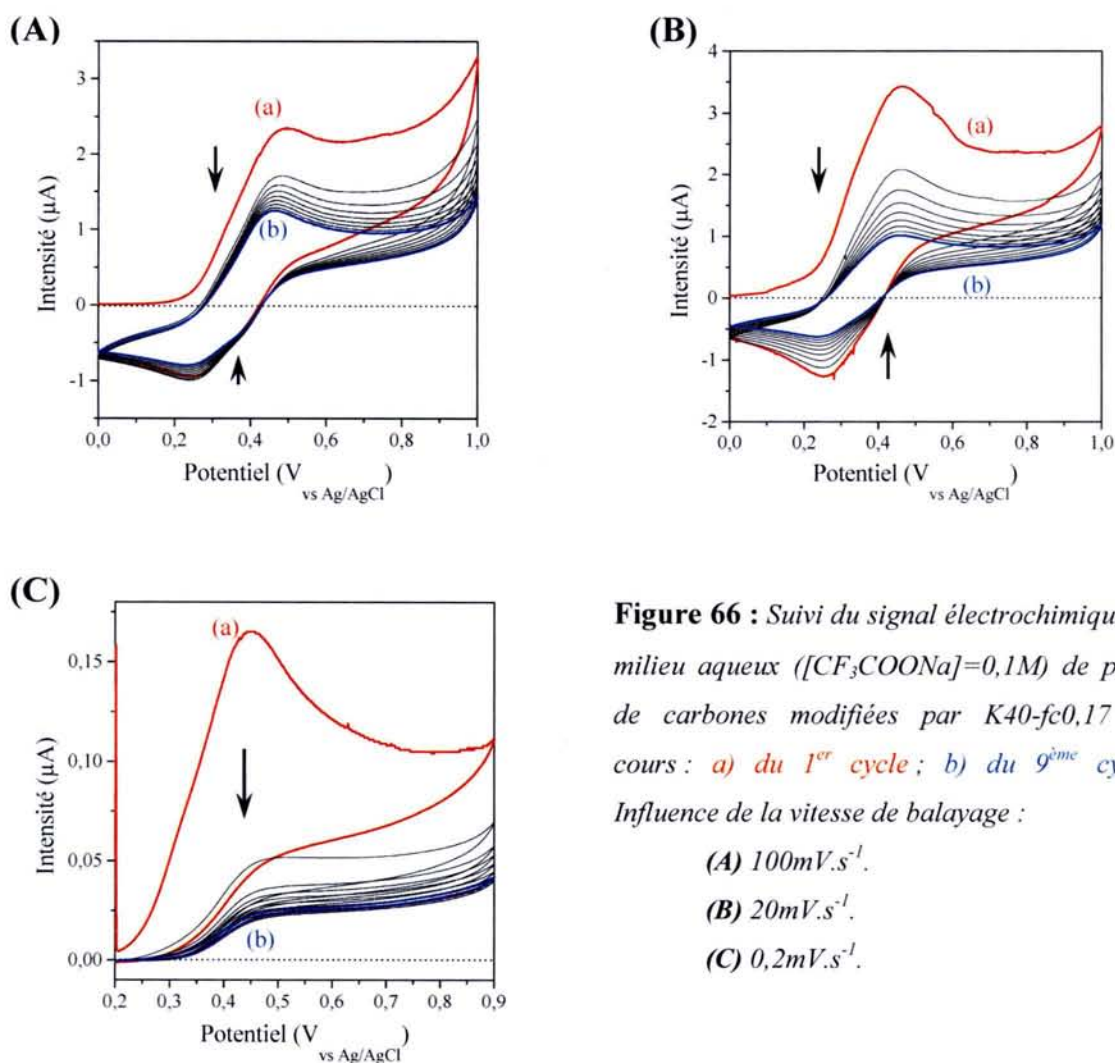
Deux axes ont été privilégiés :

➤ La nature de l'anion, en effet, la réaction électrochimique impliquant la fonction ferrocène, fait intervenir un anion compensateur de charge. La progression de celui-ci dans les matériaux doit donc influencer sur la réponse électrochimique de l'électrode modifiée.

➤ La concentration de cet anion doit aussi jouer un rôle. Nous avons d'ailleurs mis en évidence (cf. VI.3.2.3) une modification de potentiel dans le cas de la modification de la pâte de carbone par le monomère à base de silice portant la fonction ferrocène, en fonction de la concentration en NaCl.

VI.4.5.1 Influence de la nature de l'anion.

Nous avons, dans un premier temps, remplacé NaCl par du fluoroacétate de sodium, puis par du picrate de sodium, afin d'examiner l'influence de la taille de l'anion compensateur de charge sur la réponse électrochimique du ferrocène greffé sur support à base de silice, dont les pores sont organisés ou non.

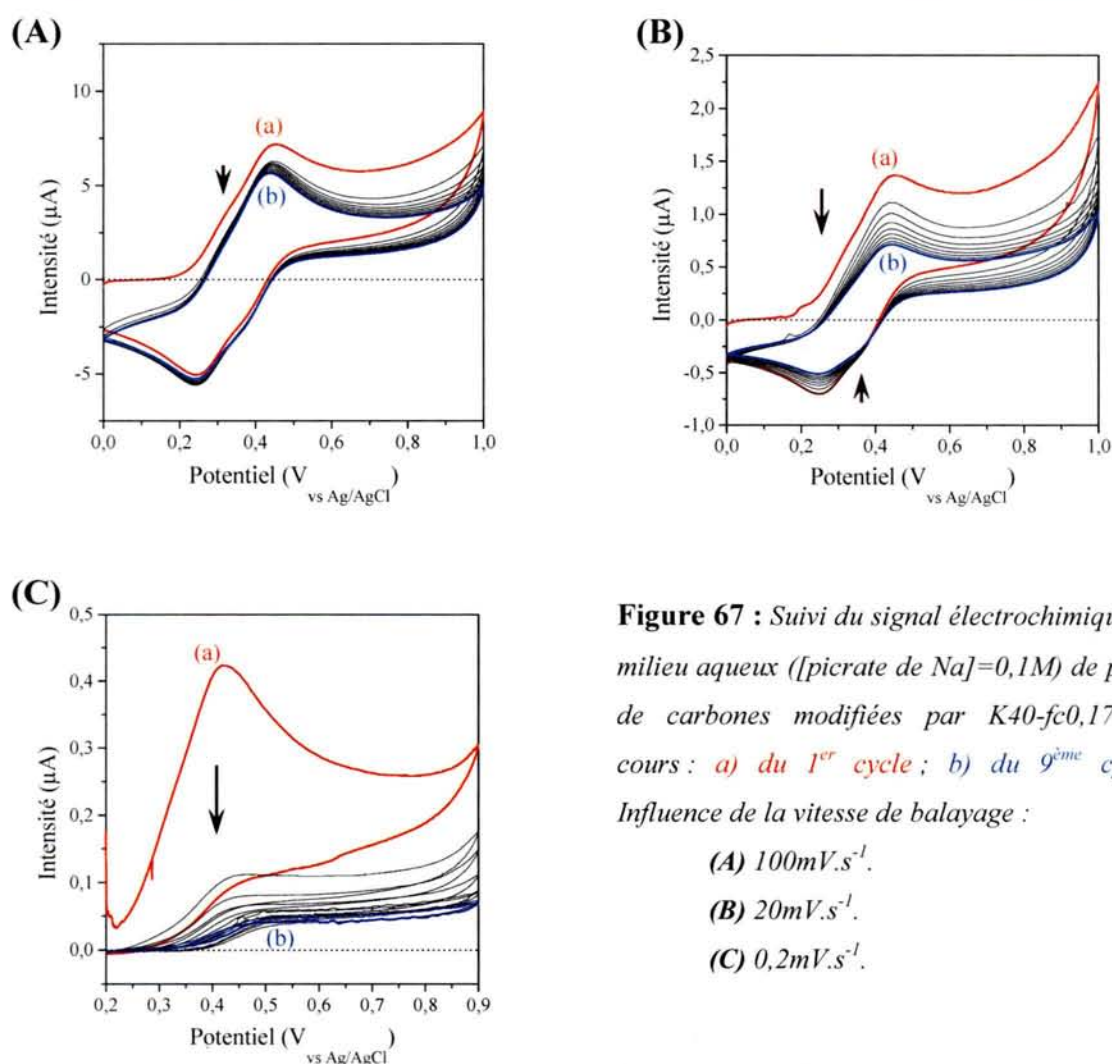


**Figure 66 :** Suivi du signal électrochimique en milieu aqueux ( $[\text{CF}_3\text{COONa}] = 0,1\text{M}$ ) de pâtes de carbones modifiées par K40-fc0,17 au cours : a) du 1<sup>er</sup> cycle ; b) du 9<sup>ème</sup> cycle. Influence de la vitesse de balayage :

(A)  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

(B)  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

(C)  $0,2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figure 67 :** Suivi du signal électrochimique en milieu aqueux ( $[picrate\ de\ Na]=0,1M$ ) de pâtes de carbones modifiées par K40-fc0,17 au cours : a) du 1<sup>er</sup> cycle ; b) du 9<sup>ème</sup> cycle. Influence de la vitesse de balayage :

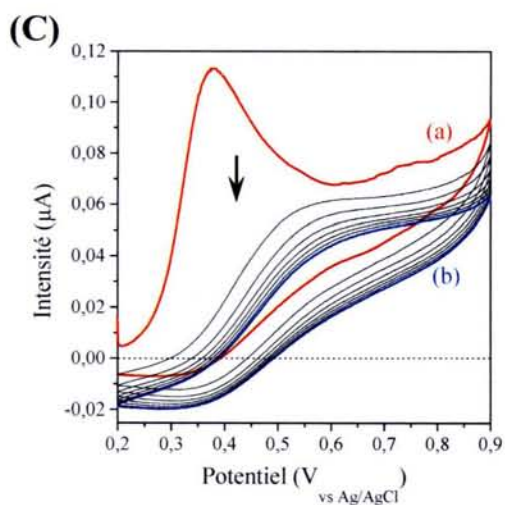
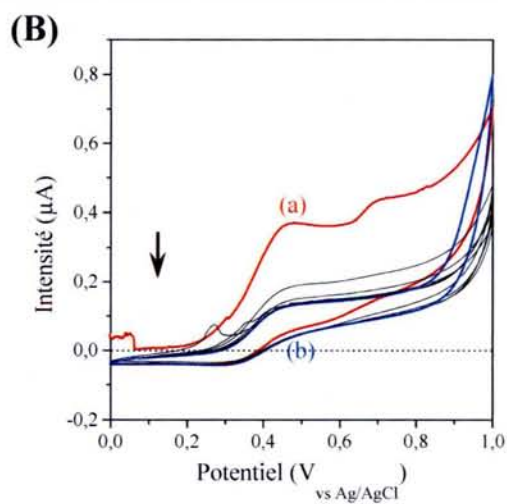
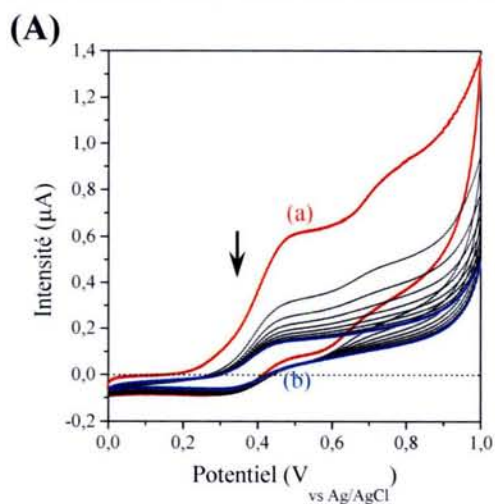
- (A)  $100mV.s^{-1}$ .
- (B)  $20mV.s^{-1}$ .
- (C)  $0,2mV.s^{-1}$ .

Les Figure 66 et Figure 67 montrent l'évolution de la réponse électrochimique d'électrodes à pâtes de carbones modifiées par une silice amorphe fonctionnalisée par un groupement ferrocène (K40-fc0,17), en milieu aqueux avec soit du fluoroacétate de sodium, ou du picrate de sodium comme électrolyte support.

Les données ne sont pas très différentes de celles observées en milieu NaCl (cf. Figure 60), si ce n'est un signal moins réversible à  $0,2mV.s^{-1}$  (il diminue rapidement au cours des cycles successifs).

Les Figure 68 et Figure 69 reprennent les voltampérogrammes mesurés dans les mêmes conditions, mais avec des matériaux présentant des mésopores organisés : MCM-fc0,17.





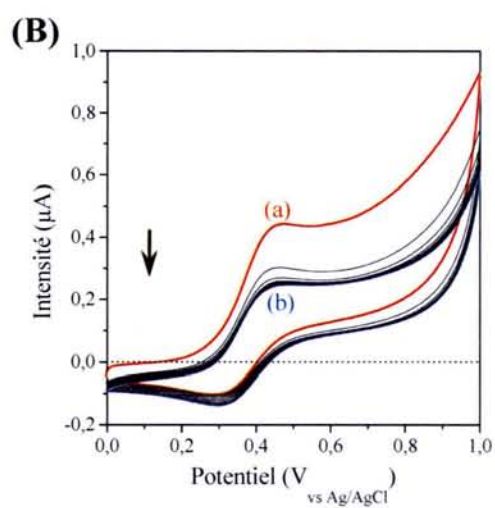
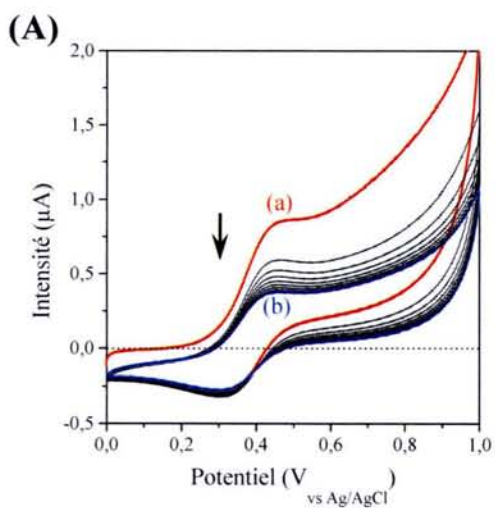
**Figure 68 :** Suivi du signal électrochimique en milieu aqueux ( $[CF_3COONa]=0,1M$ ) de pâtes de carbones modifiées par MCM-fc0,17 au cours : a) du 1<sup>er</sup> cycle ; b) du 9<sup>ème</sup> cycle.

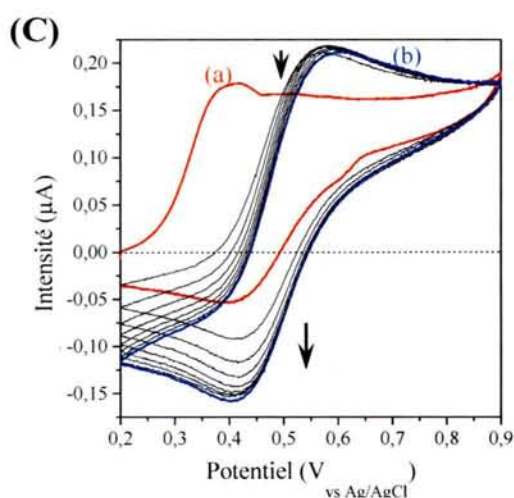
Influence de la vitesse de balayage :

(A)  $100mV.s^{-1}$ .

(B)  $20mV.s^{-1}$ .

(C)  $0,2mV.s^{-1}$ .





**Figure 69 :** Suivi du signal électrochimique en milieu aqueux ( $[picrate\ de\ Na]=0,1M$ ) de pâtes de carbones modifiées par MCM-fc0,17 au cours : a) du 1<sup>er</sup> cycle ; b) du 9<sup>ème</sup> cycle.

Influence de la vitesse de balayage :

(A)  $100mV.s^{-1}$ .

(B)  $20mV.s^{-1}$ .

(C)  $0,2mV.s^{-1}$ .

Là encore, comme avec les matériaux amorphes (K40-fc0,17), les voltampérogrammes obtenus en milieu fluoroacétate de sodium et picrate de sodium diffèrent peu de ceux observés en milieu NaCl, si ce n'est une diminution un peu plus rapide de l'intensité des signaux.

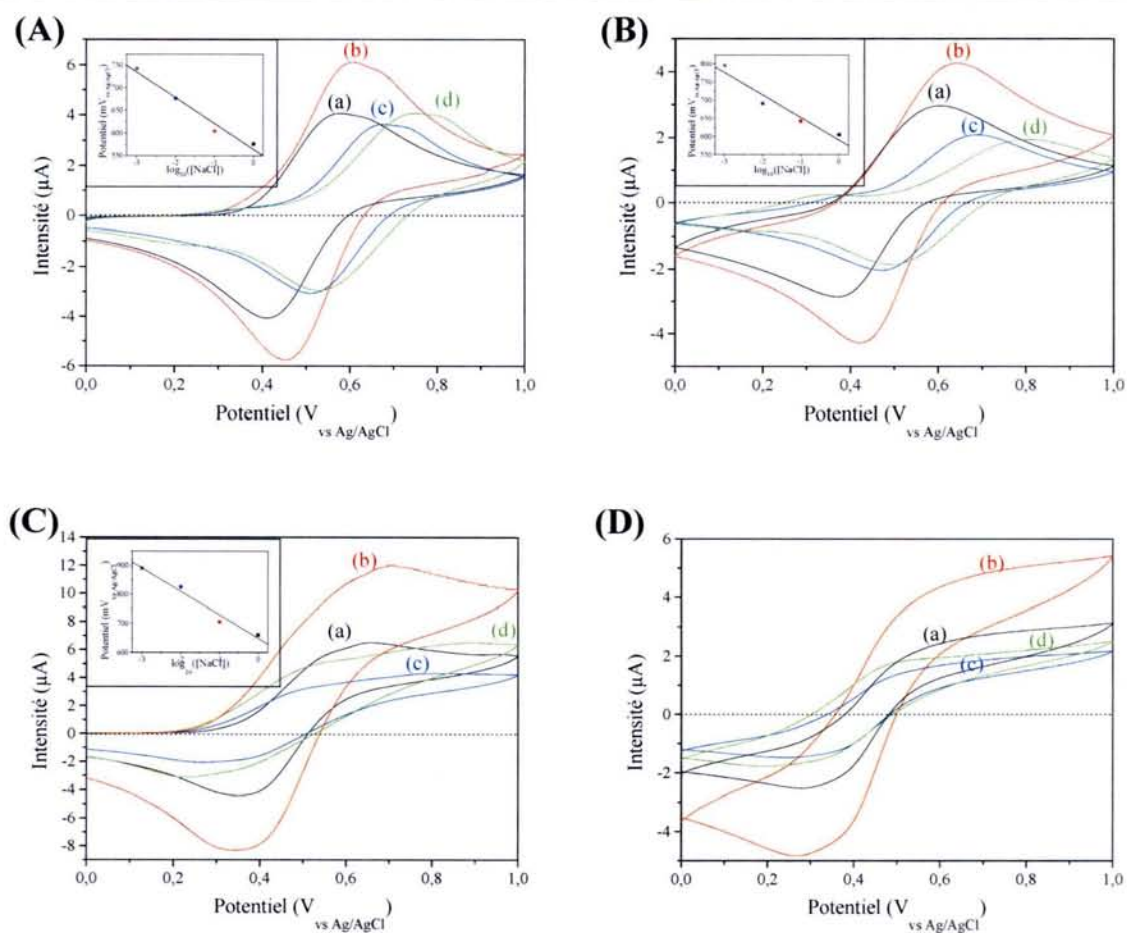
Globalement, l'utilisation d'ions picrate et fluorure n'a pas permis de mettre en évidence une influence notable de la taille de l'anion sur la réponse électrochimique des matériaux. Il semblerait que le transfert d'électrons soit le principal phénomène limitatif à la transformation électrochimique des groupements ferrocène, la nature de l'anion intervenant probablement de manière très atténuée.

#### VI.4.5.2 Influence de la concentration de l'anion

Dans un second temps, nous avons observé l'influence de la concentration en NaCl sur la réponse électrochimique des matériaux. Cette étude a été menée sur les matériaux K40fc-0,87 et MCM-fc0,87.

Nous avons plus particulièrement suivi la valeur du potentiel du pic d'oxydation. Celui-ci est obtenu lorsque  $\frac{\partial(i(E))}{\partial(E)}=0$ . Cette valeur est facilement mesurée pour les voltampérogrammes correspondant à MCM-fc0,87, par contre dans le cas du gel amorphe K40-fc0,87, le pic étant moins bien défini, la détermination des potentiels peut être soumise à controverse.

La Figure 70 reprend les voltampérogrammes.



**Figure 70 :** Influence de la concentration en NaCl du milieu sur le signal en voltampérométrie cyclique (vitesse de balayage :  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) d'une électrode de carbone modifiée par MCM-fc0,87. (A) 1<sup>er</sup> cycle (B) 9<sup>em</sup> cycle ; [NaCl]= a) 1M, b) 0,1M, c) 0,01M, d) 0,001M et par K40-fc0,87. (C) 1<sup>er</sup> cycle (D) 9<sup>em</sup> cycle ; [NaCl]= a) 1M, b) 0,1M, c) 0,01M, d) 0,001M. En encart des voltampérogrammes est représentée la valeur du potentiel du pic d'oxydation en fonction de  $\log_{10}([\text{NaCl}])$ .

Que ce soit pour le premier cycle, ou pour le neuvième cycle, la concentration en ions chlorure ne semble pas influencer l'intensité du signal. Les différences proviennent essentiellement de l'hétérogénéité du système pâte de carbone + modifiant.

Dans le cas des matériaux mésoporeux à porosité régulière (MCM-fc0,87), on remarque un déplacement du pic d'oxydation vers les potentiels anodiques lorsqu'on diminue la concentration en NaCl. Cette augmentation est proportionnelle au  $\log_{10}$  de la concentration en sel de fond (NaCl), comme le montrent les trois encarts. On retrouve alors le comportement du monomère lorsqu'il est simplement dispersé dans la pâte de carbone (cf. VI.3.2.3). Ce phénomène est plus difficilement mesurable sur les gels amorphes du fait de la moins bonne définition du pic.

### **VI.5 Conclusion.**

Au cours de cette partie, le recours à des électrodes à pâte de carbone modifiée, nous a permis de caractériser de manière préliminaire le comportement électrochimique du ferrocène en milieu aqueux, lorsque celui-ci est :

- Libre, substitué par une fonction acide carboxylique ou couplé à un alkoxy silane via une liaison amide.
- Greffé sur des matériaux mésoporeux à base de silice, présentant ou non, une organisation de leur structure.

L'étude de la série de molécules non greffées a permis de mettre en évidence les potentiels caractéristiques de ces molécules :

- $E_{ox}=245\text{mV}_{vs Ag/AgCl}$  pour le ferrocène.
- $E_{ox}=290\text{mV}_{vs Ag/AgCl}$  pour l'acide ferrocène monocarboxylique.
- $E_{ox}=480\text{mV}_{vs Ag/AgCl}$  pour le N-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide.

Pour ce dernier, nous avons mis en évidence deux processus électrochimiques :

- Un premier semblable au monomère en solution ( $E_{ox}=480\text{mV}_{vs Ag/AgCl}$ ).
- Un second qui serait lié au monomère dans la pâte de carbone, ce qui implique la diffusion d'anions compensateurs de charge en milieu hydrophobe ( $E_{ox}>600\text{mV}_{vs Ag/AgCl}$ ). Pour ce dernier processus, la concentration en anions influe sur le potentiel redox. Plus la concentration est faible, plus le potentiel est déplacé vers les potentiels anodiques.

Lorsque le monomère est fixé sur des matériaux, nous avons pu retrouver les deux signaux observés avec le précurseur à base de silice portant la fonction ferrocène (le N-(3-triéthoxysilylpropyl)ferrocénylacétamide). En fonction de la structure des matériaux, nous avons observé différents comportements :

- Pour les matériaux amorphes non ordonnés, le signal diminue continûment au cours des cycles successifs.
- Pour les matériaux à porosité régulière (type MCM-41), on observe globalement une stabilisation de l'intensité du signal. Cependant, à basse vitesse de balayage ( $0,2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), on peut observer une augmentation de l'intensité du signal, témoignant vraisemblablement d'une transformation électrochimique de groupements ferrocène situés plus en profondeur au sein des mésopores.

De la même manière que pour le monomère dispersé dans la pâte, la concentration de l'anion influe sur le potentiel du pic d'oxydation. Nous avons pu mesurer une augmentation du potentiel avec la diminution de la concentration en ions chlorure dans le cas des systèmes mésoporeux organisés, mais ceci est difficilement mesurable dans le cas des gels amorphes.

Par contre, nous n'avons pas pu mettre en évidence une influence nette de la nature de l'anion sur le signal électrochimique des matériaux mésoporeux fonctionnalisés par le ferrocène, dispersé dans une pâte de carbone.

Des expériences complémentaires sont nécessaires afin de pouvoir mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Il serait notamment intéressant d'étendre le greffage des matériaux à une plus grande gamme de teneurs en groupements ferrocène.



S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique - BP 11  
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

Conclusion générale et perspectives.

## **Conclusion générale et perspectives.**

Au cours de la majeure partie de notre thèse, nous avons étudié les interactions entre  $\text{Hg}^{(\text{II})}$  et des silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol. Les deux directions principales de recherche concernaient : d'une part l'étude de la fixation de  $\text{Hg}^{(\text{II})}$  à l'équilibre en réacteur fermé, en fonction de sa spéciation ; et d'autre part, la cinétique de fixation de  $\text{Hg}^{(\text{II})}$  par les matériaux, avec le souci de montrer l'influence de la structure et de la composition des solides sur ces réactions. Ces aspects débouchent directement sur des applications de type environnemental : de nouveaux matériaux d'extraction solide-liquide à des fins de dépollution et le développement d'un capteur sélectif de  $\text{Hg}^{(\text{II})}$ . Préalablement, il a été nécessaire de synthétiser mais surtout de caractériser ces matériaux.

La dernière partie de la thèse concerne l'étude préliminaire du comportement électrochimique en milieu aqueux de silices fonctionnalisées par un groupement électroactif : le ferrocène.

### 1. Synthèse et caractérisation de matériaux fonctionnalisés par des groupements thiol.

L'utilisation de quantités variables de MPMTS a permis la synthèse par cocondensation avec le TEOS de toute une série de silices mésoporeuses dont la porosité est plus ou moins organisée et présentant des taux de fonctionnalisation variables (MPS-n%). Ces matériaux se présentent sous la forme de billes d'environ 500nm de diamètre, et leur caractérisation a permis de les classer en trois familles en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, sur la base du taux de MPMTS engagé dans la synthèse.

Ainsi, l'accroissement du taux de MPMTS limite le degré d'organisation des pores des matériaux (on passe d'une structure hexagonale définie à longue distance à une structure vermiculaire définie à plus courte distance, pour finalement ne plus avoir d'organisation). Parallèlement, l'augmentation du nombre de groupements organiques introduits entraîne une diminution de la taille des pores et une augmentation de l'hydrophobie des particules.

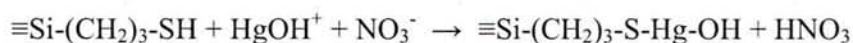
### 2. Fixation de $\text{Hg}^{(\text{II})}$ à l'équilibre, sur des silices mercaptopropyliées.

Le suivi de la fixation de  $\text{Hg}^{(\text{II})}$  en réacteur fermé a montré que les matériaux à porosité régulière présentaient une accessibilité totale (on fixe un atome de Hg par atome de S) alors que les matériaux non organisés ou à structure mal définie induisent des accessibilités



partielles. Ainsi les matériaux synthétisés par cocondensation avec des quantités variables de MPTMS présentent une accessibilité totale jusqu'à des taux de 30% de MPTMS dans le sol de synthèse ; pour des taux supérieurs, l'accessibilité est alors inférieure. On retiendra tout de même les capacités exceptionnelles mesurées avec MPS-40% et MPS-50% qui présentent des valeurs pouvant aller jusqu'à 750mg de Hg<sup>(II)</sup> par gramme de matériau initial (alors que le précédent 'record' décrit par Fryxell [72] n'était que de 512mg.g<sup>-1</sup>).

La modification du pH du milieu d'accumulation entraîne un changement de forme chimique de Hg<sup>(II)</sup> : une diminution progressive du pH fait passer Hg<sup>(II)</sup> d'une espèce neutre Hg(OH)<sub>2</sub> (pH>4) à une espèce chargée HgOH<sup>+</sup> puis à Hg<sup>2+</sup> (pH<2). Cette évolution se traduit par une diminution des capacités de fixation observées qui s'explique par l'existence de différents mécanismes de fixation de Hg<sup>(II)</sup>, en fonction de sa forme chimique en solution :



La création d'un complexe chargé est à l'origine d'interactions électrostatiques défavorables à la fixation de grandes quantités de Hg<sup>2+</sup>, ce qui explique les limitations observées à bas pH.

La taille des pores ainsi que le type de structures sont aussi des paramètres influant sur la diminution de la capacité de fixation lorsqu'on utilise des milieux très acides (passage de pH=4 à pH=2). Ainsi les matériaux à petits pores souffrent de limitations plus importantes (capacités de Hg<sup>(II)</sup> plus faibles) que les matériaux à larges pores. De même, une structure de type cubique semble plus limitative qu'une structure de type hexagonale.

Finalement, dans le cadre de la régénération des matériaux pour des utilisations successives, nous proposons pour la désorption de Hg<sup>(II)</sup> l'utilisation d'un milieu [HCl]=0,1M/thiourée 5% comme alternative au milieu agressif [HCl]=12M.

### 3. Cinétique de fixation de Hg<sup>(II)</sup>, sur des silices fonctionnalisées par des groupements thiol.

Les méthodes électrochimiques ont montré, lors de cette étude, leur réelle adaptation à l'étude des cinétiques de transfert de matière au sein des matériaux mésoporeux fonctionnalisés. Deux méthodes complémentaires ont été développées. La première est le suivi *in situ* de la consommation de Hg<sup>(II)</sup> par une suspension de particules adsorbantes via l'utilisation d'une électrode tournante de carbone vitreux en régime de diffusion stationnaire. La seconde concerne le suivi électrochimique de l'accumulation de Hg<sup>(II)</sup> sur une électrode à pâte de carbone modifiée par des particules adsorbantes.

La cinétique de fixation de  $\text{Hg}^{(II)}$  est limitée par la diffusion dans les matériaux mésoporeux. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un certain nombre de relations structure des matériaux – cinétique de fixation. Outre la taille de pores, le taux et la distribution des groupements organiques, ainsi que la structure et l'organisation des pores entre eux influent de manière significative sur la diffusion de  $\text{Hg}^{2+}$  dans les matériaux hybrides portant des fonctions thiol. Le paramètre le plus sensible semble cependant être la taille des pores, puis le mode de fonctionnalisation, et enfin la structure. Un résultat particulièrement original concerne l'influence du degré d'organisation des matériaux. S'il est clair que des matériaux organisés induisent des processus diffusionnels moins limités que dans des gels amorphes non organisés, un ordre à courte distance permet une diffusion plus rapide des ions  $\text{Hg}^{2+}$  qu'un ordre à plus longue distance. Ainsi,  $\text{Hg}^{2+}$  diffuse mieux dans les silices obtenues avec des taux de 15 à 30% de MPTMS dans le sol de synthèse (structure vermiculaire), que dans des silices obtenues à partir de taux inférieurs en MPTMS (structure hexagonale bien ordonnée), mais nettement plus vite que dans des matériaux hautement fonctionnalisés (non organisés, hydrophobes).

L'incorporation de la série de matériaux MPS-n% dans des électrodes à pâtes de carbone a permis de déterminer que le solide préparé à partir d'un taux de 20% de MPTMS dans le sol de synthèse présente le meilleur compromis entre structure et densité de groupements fonctionnels, se traduisant par les signaux électrochimiques les plus intenses. Ce matériau présente donc de très bonnes potentialités pour la réalisation d'un capteur sensible de  $\text{Hg}^{(II)}$ . Sur la base d'une électrode à pâte de carbone modifiée, dont le liant est la paraffine solide, nous avons obtenu une limite de détection  $10^{-8}\text{M}$  et une relation linéaire entre la concentration et la réponse électrochimique dans la gamme  $2 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}\text{M}$ , après 20min d'accumulation. Pas ou peu d'interférences ont été observées lorsque le mercure est en mélange avec d'autres cations métalliques, potentiellement interférents (sauf pour  $\text{Cd}^{(II)}$ ,  $\text{Ag}^{(I)}$  et  $\text{Bi}^{(III)}$ ).

#### 4. Comportement électrochimique de silices fonctionnalisées par des groupements ferrocène.

Parallèlement, par greffage, nous avons réussi à fonctionnaliser des silices mésoporeuses amorphes (K40) ainsi que des silices possédant une organisation des mésopores (MCM41) avec des groupements ferrocène.

L'incorporation de ces silices greffées dans des pâtes de carbone a permis de caractériser la réponse électrochimique du ferrocène immobilisé au sein des mésopores. Les opérations ont été menées par voltampérométrie cyclique en milieu aqueux. Les réponses sont limitées par la diffusion (variation de l'intensité proportionnellement à  $\sqrt{t}$ ) et les voltampérogrammes sont caractérisés par deux signaux différents :

➤ Un premier signal ( $E_{ox}=480\text{mV}_{vs Ag/AgCl}$ ) attribuable à la transformation électrochimique du ferrocène semblable à l'espèce en solution. Le potentiel de ce signal n'est pas affecté par des modifications de la concentration du sel de fond.

➤ Un deuxième signal ( $E_{ox}>600\text{mV}_{vs Ag/AgCl}$ ) qui impliquerait une limitation due à la diffusion des anions compensateurs de charge dans un milieu hydrophobe. Le potentiel de ce signal augmente lorsqu'on diminue la concentration du sel de fond.

Sur les matériaux amorphes on n'observe quasiment que le premier signal, par contre les deux signaux sont bien distinctement visibles sur les matériaux ordonnés. D'autre part, sur les silices à porosité régulière, le balayage multicyclique à faible vitesse ( $0,2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) entraîne une augmentation du signal qu'on n'observe pas avec les matériaux amorphes. La diffusion des anions compensateurs de charges au fond des mésopores ainsi que le transfert électronique nécessaire à la réaction sont des phénomènes lents. L'organisation des matériaux mésoporeux semble avoir un effet bénéfique sur le transfert de charge par saut d'électrons.

Au niveau des perspectives, concernant la régénération des matériaux suite à l'adsorption de  $\text{Hg}^{(II)}$ , il reste encore à s'assurer du maintien de la structure des matériaux ainsi que de la conservation des sites de fixation observés au cours de différents cycles successifs d'accumulation-désorption. On obtiendrait ainsi un matériau aux capacités de fixation importantes et réutilisable plusieurs fois.

L'étude du capteur de  $\text{Hg}^{(II)}$  mériterait d'être transposée en utilisant un matériau à larges pores de type SBA15, par exemple, qui présente des vitesses de diffusion de  $\text{Hg}^{(II)}$  plus importante que son homologue à petits pores (MCM41) utilisé ici. Ceci permettrait d'augmenter la sensibilité du capteur et, peut-être, d'abaisser la limite de détection.

Contrairement aux observations faites en réacteur fermé, la vitesse de consommation de  $\text{Hg}^{(II)}$  semble diminuer avec l'augmentation du pH. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour comprendre l'origine exacte de ce phénomène. Est-ce simplement un artefact de la méthode électrochimique, consécutif à l'utilisation de milieux d'accumulation dont le

pH est plus élevé ? Ou est-ce réellement une diminution de la diffusion de  $\text{Hg}^{(II)}$  lié à la modification de son degré d'hydroxylation ?

Des études complémentaires sont aussi nécessaires afin d'identifier clairement les phénomènes gouvernant la réponse électrochimique du ferrocène, lorsqu'il est fixé sur des matériaux mésoporeux. Le greffage de quantités variables de groupements ferrocène, sur une large gamme, permettrait de montrer à partir de quand le transfert d'électrons de proche en proche est optimal.

La fonctionnalisation *in situ* par réaction de cocondensation n'a pas été possible dans les conditions utilisées ici. Le développement d'un protocole de synthèse plus adapté est nécessaire. La fonctionnalisation par cocondensation devrait permettre une répartition plus homogène des fonctions ferrocène dans la structure, ce qui permettrait d'identifier plus clairement le rôle de la structure sur la réponse électrochimique des matériaux.



S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique - BP 11  
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

## Références bibliographiques.

## Références bibliographiques.

- [1] Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* (1992), **359**(6397), 710-712.
- [2] A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid-crystal templates, J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* (1992), **114**(27), 10834-10843.
- [3] Approches analytique et électrochimique du comportement en solution de silices mésoporeuses organiquement modifiées, Mathieu Etienne, *thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I*, 2001.
- [4] Réactivité de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux à base de silice en solution aqueuse: applications électrochimiques, Stéphanie Sayen, *thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I*, 2003.
- [5] Optimizing organic functionality in mesostructured silica : direct assembly of mercaptopropyl groups in wormhole framework structures, Y. Mori, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* (2001), **13**(6), 2173-2178.
- [6] The surface properties of silicas, A.D. Legrand, *Wiley Chichester, UK*, 1998.
- [7] Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing., C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Academic Press, New York*, 1990.
- [8] Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interf. Sci.* (1968), **26**(1), 62-69.
- [9] Characterization of porosity of ammonia catalysed alkoxysilane silica, A. Labrosse, A. Burneau, *J. Non-Cryst. Solids* (1997), **221**(2-3), 107-124.
- [10] Molecular sieving with amorphous monodisperse silica beads, A. Walcarius, C. Despas, J. Bessiere, *Micropor. Mesopor. Mat.* (1998), **23**(5-6), 309-313.
- [11] Monomer-addition growth with a slow initiation step: a growth model for silica particles from alkoxides, T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid. Interf. Sci.* (1989), **132**(1), 13-21.
- [12] Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction, G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids* (1988), **104**(1), 95-106.

- [13] Synthesis of monodispersed silica powders : I. Particule properties and reaction kinetics, H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.* (1994), **14**(3), 189-204.
- [14] Synthesis of monodispersed silica powders : II. Controlled growth reaction and continuous production process, H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.* (1994), **14**(3), 205-214.
- [15] Preparation of large monodispersed spherical particles using seed particle growth, C. Sank Mok, L. Minhyung, K. Woo-Sik, *J. Colloid. Interf. Sci.* (2005), **286**(2), 536-542.
- [16] Synthesis and application of supramolecular-templated mesoporous materials, J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem. Int. Edit.* (1999), **38**(1-2), 56-77.
- [17] Molecular or supramolecular templating: Defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves, J.S. Beck, J.C. Vartuli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.E. Schramm, *Chem. Mater.* (1994), **6**(10), 1816-1821.
- [18] Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications, J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. Mc Cullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *Chem. Mater.* (1994), **6**(10), 2317-2326.
- [19] Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* (1998), **120**(24), 6024-6036.
- [20] Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores, D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* (1998), **279**(5360), 548-552.
- [21] Structure-directed materials syntheses : Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas, P. Behrens, A. Glaue, C. Haggemüller, G. Schechner, *Solid State Ionics* (1997), **101-103**(Pt. 1), 255-260.
- [22] Characterization of MCM-48 materials, K. Schumacher, P.I. Ravikovitch, A. du Chesne, A.V. Neimark, K.K. Unger, *Langmuir* (2000), **16**(10), 4648-4654.
- [23] Designed synthesis of mesopore molecular sieve systems using surfactant-directing agents, J.C. Vartuli, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.B. Mc Cullen, J.S. Beck, K.D. Schmitt, M.E. Leonowicz, J.D. Lutner, E.W. Sheppard, *Proceedings of the 209<sup>th</sup> ACS National Meeting*, Division of Petroleum Chemistry (1995), **40**(1), 21-25.



- [24] Designed synthesis of mesoporous molecular sieve systems using surfactant-directing agents, J.C. Vartuli, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.B. Mc Cullen, J.S. Beck, K.D. Schmitt, M.E. Leonowicz, J.D. Lutner, E.W. Sheppard, *Advanced catalyst and nanostructured materials* (1996), 1-19 (ed.: Moser W.R.; *Academic Press, New York*).
- [25] Potential applications for M41S type mesoporous molecular sieves, J.C. Vartuli, S.S. Shih, C.T. Kresge, J.S. Beck, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1998), **117**(Mesoporous Molecular Sieves), 13-21.
- [26] Evaluation of mesoporous silicas as stationary phases for high performance liquid chromatography (HPLC), L. Sierra, B. Lopez, A. Ramirez, J.-L. Guth, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2001), **135**(Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century), 2975-2982.
- [27] Novel synthesis of spherical MCM-48, K. Schumacher, M. Grün, K.K. Unger, *Micropor Mesopor Mat.* (1999), **27**(2-3), 201-206.
- [28] The synthesis of spherical mesoporous molecular sieves MCM-48 with heteroatoms incorporated into the silica framework, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, K.K. Unger, R. Ulrich, A. du Chesne, U. Wiesner, H.W. Spiess, *Adv. Mater.* (1999), **11**(14), 1194-1198.
- [29] Synthesis of spherical porous silicas in the micron and submicron size range : challenges and opportunities for miniaturized high-resolution chromatographic and electrokinetic separations, K.K. Unger, D. Kumar, M. Grün, G. Büchel, S. Lüdtkke, Th. Adam, K. Schumacher, S. Renker, *J. Chromatogr. A* (2000), **892**(1-2), 47-55.
- [30] Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par des méthodes diélectriques et électrochimiques, Christelle Despas, *thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I*, 1998.
- [31] The properties of silica surfaces treated at high pH, S. Kondo, M. Igarashi, K. Nakai, *Colloid. Surface* (1992), **63**(1-2), 33-37.
- [32] Adsorption on hydroxylated silica surfaces, M.L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.* (1969), **73**(12), 4269-4276.
- [33] IR spectroscopic study of silica-triethylamine interaction, T.I. Titova, L.S. Kosheleva, *Colloid. Surface* (1992), **63**(1-2), 97-101.
- [34] Heat of adsorption from spectroscopic measurements, M.L. Hair, *J. Colloid Interf. Sci.* (1977), **59**(3), 532-540.

- [35] IR spectroscopic study of the adsorption of amines on the A-type and B-type hydroxyls of aerosil silica gel, F.H. Van Cauwelaert, F. Vermoortele, J.B. Uytterhoeven, *Discuss. Faraday Soc.* (1971), **52**, 66-76.
- [36] Modeling the adsorption of mercury(II) on (hydr)oxides I. Amorphous iron oxide and  $\alpha$ -quartz, C. Tiffreau, J. Lutzenkirchen, P. Behra, *J. Colloid Interf. Sci.* (1995), **172**(1), 82-93.
- [37] Electrochemical recognition of selective mercury adsorption on minerals, A. Walcarius, J. Devoy, J. Bessiere, *Environ. Sci. Technol.* (1999), **33**(23), 4278-4284.
- [38] Développements expérimentaux et théoriques en spectrométries infrarouge et Raman - Application à l'étude de silices divisées, Bernard Humbert, *thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I*, 1991.
- [39] Etude par spectroscopie dans le proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes, Cédric Carteret, *thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I*, 1999.
- [40] The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry, R.K. Iler, *Wiley Chichester, UK*, 1979.
- [41] A convenient determination of surface hydroxyl group on silica gel by conversion of silanol hydrogen to dimethylsilyl group with diffuse reflectance FTIR spectroscopy, K. Yoshinaga, H. Yoshida, Y. Yamamoto, K. Takakura, M. Komatsu, *J. Colloid Interf. Sci.* (1992), **153**(1), 207-211.
- [42] Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface, R.F. de Farias, C. Airoidi, *J. Therm. Anal. Calorim.* (1998), **53**(3), 751-756.
- [43] Detection of local density distribution of isolated silanol groups on planar silica surfaces using nonlinear optical molecular probes, Y. Dong, S.V. Pappu, Z. Xu, *Anal. Chem.* (1998), **70**(22), 4730-4735.
- [44] Surface silanol groups of mesoporous silica FSM-16, T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kandori, S. Inagaki, T. Fukushima, S. Kondo, *J. Chem. Soc., Faraday T.* (1996), **92**(11), 1985-1989.
- [45] MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents : their synthesis and characterisation, D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün, K. K. Unger, *Colloid Surface A* (2001), **187-188**, 109-116.
- [46] Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves : factor affecting Hg<sup>(II)</sup> uptake, L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.* (1998), **32**(18), 2749-2754.

- [47] Die acidität von silanolgruppen, P. Schindler, H.R. Kamber, *Helv. Chim. Acta* (1968), **51**(7), 1781-1786.
- [48] IR study of hydroxylated silica, S.P. Zhdanov, L.S. Kosheleva, T.I. Titova, *Langmuir* (1987), **3**(6), 960-967.
- [49] An analytic expression for the particle size dependence of the surface acidity of colloidal silica, J. Sonnefeld, *J. Colloid Interf. Sci.* (1993), **155**(1), 191-199.
- [50] Silica-modified carbon paste electrode for copper determination in ammoniacal medium, A. Walcarius, J. Bessiere, *Electroanal.* (1997), **9**(9), 707-713.
- [51] Selective monitoring of Cu<sup>(II)</sup> species using a silica modified carbon paste electrode, A. Walcarius, C. Despas, J. Bessiere, *Anal. Chim. Acta* (1999), **385**(1-3), 79-89.
- [52] Modeling the adsorption of metals on natural surface oxides, C. Tiffreau, J. Lutzenkirchen, Ph. Behra, *Transp. React. Processes Aquifers, Proceedings of IAHR/AIRH Symp.* (1994), Balkema, Rotterdam, 419-424.
- [53] Electrochemistry with mesoporous silica: selective mercury(II) binding, A. Walcarius, J. Bessiere, *Chem. Mater.* (1999), **11**(11), 3009-3011.
- [54] Chromatographie sur gels de silicates de métaux de transition : échange de ligands et partage, F. Guyon, *thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI*, 1983.
- [55] The solubility of amorphous silica in water, G.B. Alexander, W. M. Heston, R.K. Iler, *J. Phys. Chem.* (1954), **58**, 453-455.
- [56] The kinetics of silica water reactions, J.D. Rimstidt, H.L. Barnes, *Geochim. Cosmochim. Acta* (1980), **44**(11), 1683-1699.
- [57] Nonspecific, specific, molecular and chemical adsorption of tetrahydrofuran on progressively dehydroxylated aerosilogel, A.V. Kiselev, V.V. Khopina, *Trans. Faraday Soc.* (1969), **65**(5), 1936-1386-93.
- [58] Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid, M. Dietzel, *Geochim. Cosmochim. Acta* (2000), **64**(19), 3275-3281.
- [59] Wetting stability of Si-MCM-41 mesoporous material in neutral, acidic and basic solutions, M.V. Landau, S.P. Varkey, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen, Z. Luz, *Micropor. Mesopor. Mat.* (1999), **33**(1-3), 149-163.
- [60] Stability of mesoporous aluminosilicate MCM-41 under vapor treatment, acidic and basic conditions, O.D. Trong, S.M.J. Zaidi, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mat.* (1998), **22**(1-3), 211-224.

- [61] Irreversible change of pore structure of MCM-41 upon hydration at room temperature, X.S. Zhao, F. Audsley, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* (1998), **102**(21), 4143-4146.
- [62] Synthesis of hydrothermally stable MCM-41 with initial adjustment of pH and direct addition of NaF, W.J. Kim, J.C. Yoo, D.T. Hayhurst, *Micropor. Mesopor. Mat.* (2000), **39**(1-2), 177-186.
- [63] Stabilization of mesoporous sieves by trimethylsilylation, K.A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nataka, *J. Phys. Chem. B* (1997), **101**(46), 9436-9440.
- [64] Increased stability of organically modified MCM-41 synthesized by a one step procedure, N. Igarashi, Y. Tanaka, S.I. Nakata, T. Tatsumi, *Chem. Lett.* (1999), (1), 1-2.
- [65] Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates – Nanoscopic reactors coming of age, A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, *Adv. Mater.* (2000), **12**(19), 1403-1419.
- [66] Analytical applications of silica-modified electrodes – A comprehensive review, A. Walcarius, *Electroanal.* (1998), **10**(18), 1217-1235.
- [67] Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, C. Sanchez, F. Ribot, *New. J. Chem.* (1994), **18**(10), 1007-1047.
- [68] Characterization and chemical modification of the silica surface, E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, *Stud. in Surf. Sci. Catal.*, **93**, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1995.
- [69] Access in mesoporous materials: advantage of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation, L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* (1997), **9**(6), 500-503.
- [70] Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study, X.S. Zhao, G.Q. Lu, *J. Phys. Chem. B* (1998), **102**(9), 1556-1561.
- [71] Sulfonic acid bearing mesoporous materials as catalyst in furan and polyol derivatization, W. Van Rhijn, D. De Vos, W. Bossaert, J. Bullen, B. Wouters, P. Grobet, P. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1998), **117** (Mesoporous Molecular Sieves), 183-190.
- [72] Functionalized monolayers and ordered mesoporous supports, X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemmer, *Science* (1997), **276**(5314), 923-926.
- [73] Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials, M.M. Collinson, *Trends in Analytical Chemistry* (2002), **21**(1), 30-38.
- [74] Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic-organic Hybrid mesoporous materials, M.H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.* (1999), **11**(11), 3285-3295.

- [75] Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres, A. Van Blaaderen, A. Vrij, *J. Colloid Interf. Sci.* (1993), **156**(1), 1-18.
- [76] Synthèse et caractérisation de silices pures et organiquement modifiées. Propriétés complexantes en milieu aqueux, Arnaud Labrosse, *thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I*, 1998.
- [77] Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors, S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.* (1996), (11), 1367-1368.
- [78] Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterization of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM, D.J. Macquarrie, *Chem. Commun.* (1996), (16), 1961-1962.
- [79] Template-directed synthesis of bi-fonctionalized organo-MCM-41 and phenyl-MCM-48 silica mesophases, S.R. Hall, C.E. Fowler, S. Mann, B. Lebeau, *Chem. Commun.* (1999), (2), 201-202.
- [80] Organically modified hexagonal mesoporous silicas, D.J. Macquarrie, *Green Chem.* (1999), **1**(4), 195-198.
- [81] Formation and characterization of monodisperse, spherical organo-silica powders from organo-alkoxysilane-water system, J.J. Choi, C.H. Kim, D.K. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* (1998), **81**(5), 1184-1188.
- [82] Organically-modified mesoporous silica spheres with MCM-41 architecture, M. Etienne, B. Lebeau, A. Walcarius, *New J. Chem.* (2002), **26**(4), 384-386.
- [83] Electrochemical applications of silica-based organic-inorganic hybrid materials, A. Walcarius, *Chem. Mater.* (2001), **13**(10), 3351-3372.
- [84] Impact of mesoporous silica-based materials on electrochemistry and feedback from electrochemical science to the characterization of these ordered materials, A. Walcarius, *C. R. Chimie* (2005), **8**(3-4), 693-712.
- [85] Modification of the silica surface with aminosilanes, P. Van der Voort, E.F. Vansant, *Pol. J. Chem.* (1997), **71**(5), 550-567.
- [86] Surface modification of colloidal silica, R.D. Badley, W.T. Ford, F.J. McEnroe, R.A. Assink, *Langmuir* (1990), **6**(4), 792-801.
- [87] Electrochemical evaluation of polysiloxane-immobilized amine ligands for the accumulation of copper(II) species, A. Walcarius, N. Lüthi, J.L. Blin, B.L. Su, L. Lamberts, *Electrochim. Acta* (1999), **44**(25), 4601-4610.

- [88] Tailoring surface and structural properties of MCM-41 silicas by bonding organosilanes, C.P. Jaroniec, M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B* (1998), **102**(28), 5503-5510.
- [89] Synthesis and characterization of ordered organosilica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture, C.E. Fowler, S.L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.* (1997), (18), 1769-1770.
- [90] Ruthenium porphyrin encapsulated in modified mesoporous molecular sieve MCM-41 for alkene oxidation, C.J. Liu, S.G. Li, W.Q. Pang, C.M. Che, *Chem. Commun.* (1997), (1), 65-66.
- [91] Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligands and their metal complexes, J.J. Yang, I.M. El-Nahhal, I.S. Chuang, G.E. Maciel, *J. Non-Cryst. Solids* (1997), **209** (1,2), 19-39.
- [92] Copper(II) complexes in organically modified silicate gels, A.M. Klonkowski, C.W. Schlaepfer, *J. Non-Cryst. Solids* (1991), **129** (1-3), 101-108.
- [93] Voltammetric response of a copper(II) complex incorporated silica modified carbon-paste electrode, C.A. Borgo, R.T. Ferrari, L.M.S. Colpini, C.M.M. Costa, M.L. Baesso, A.C. Bento, *Anal. Chim. Acta* (1999), **385**(1-3), 103-109.
- [94] Amine-functionalized periodic mesoporous organosilica, M.C. Burleigh, M.A. Markowitz, M.S. Spector, B.P. Gaber, *Chem. Mater.* (2001), **13**(12), 4760-4766.
- [95] Thermochemical investigation on the adsorption of some divalent cations on modified silicas obtained from sol-gel process, A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, J.deA. Simoni, C. Airoidi, *Thermochimica Acta* (2000), **348**(1-2), 25-31.
- [96] Uptake of inorganic Hg<sup>II</sup> by organically modified silicates: influence of pH and chloride concentration on the binding pathways and electrochemical monitoring of the processes. A. Walcarius, M. Etienne, C. Delacôte, *Anal. Chim. Acta* (2004), **508**(1), 87-98.
- [97] Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium, M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta* (2003), **59**(6), 1173-1188.
- [98] Voltammetric detection of copper (II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica, M. Etienne, J. Bessiere, A. Walcarius, *Sensor. Actuat. B-Chem.* (2001), **B76**(1-3), 531-538.
- [99] Selective pre-concentration of arsenite on mercapto-modified silica gel, A.G. Howard, M. Volkan, Y Ataman, *Analyst* (1987), **112**(2), 159-162.

- [100] 3-(trimethoxysilyl)-1-propanethiol supported on silica gel for the separation and preconcentration of copper and cadmium in water, S. Akman, H. Ince, Ü. Köklü, *Anal. Sci.* (1991), **7**(5), 799-802.
- [101] Some metal ion adsorptions on thiol-modified silica, A. Aydin, Ü. Köklü, S. Tascioglu, *Chim. Acta Turc.* (1987), **15**(1), 91-96.
- [102] Interaction of cations with SH-modified silica gel: thermochemical study through calorimetric titration and direct extent of reaction determination, E.F.S. Vieira, J.deA. Simoni, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.* (1997), **7**(11), 2249-2252.
- [103] Chemisorption on thiol-silicas: divalent cations as a function of pH and primary amines on thiol-mercury adsorbed, A.R. Cestari, C. Airoidi, *J. Colloid Interf. Sci.* (1997), **195**(2), 338-348.
- [104] Thiol-anchored silica and its oxidized form – some divalent cations chemisorbed in aqueous and non-aqueous solvent, A.R. Cestari, C. Airoidi, *J. Brazil Chem. Soc.* (1995), **6**(3), 291-296.
- [105] Mercury separation and immobilization using self-assembled monolayers on mesoporous supports (SAMMS), X. Cheng, X. Feng, J. Liu, G.E. Fryxell, M. Gong, *Separ. Sci. Technol.* (1999), **34**(6-7), 1121-1132.
- [106] Separation of complexed mercury from aqueous wastes using self-assembled mercaptan on mesoporous silica, S.V. Mattigod, X. Feng, G.E. Fryxell, J. Liu, M. Gong, *Separ. Sci. Technol.* (1999), **34**(12), 2329-2345.
- [107] Hybrid mesoporous materials with functionalized monolayers, J. Liu, X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.* (1998) **10**(2), 161-165.
- [108] Sulfonic acid functionalized ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions, W. Van Rhijn, D.E. De Vos, B.F. Sels, W.D. Bossaert, P.A. Jacobs, *Chem. Commun.* (1998), (3), 317-318.
- [109] A functionalized porous clay heterostructure for heavy metal ion ( $Hg^{++}$ ) trapping, L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor. Mat.* (1998), **20**(1-3), 101-106.
- [110] Direct synthesis of functionalized mesoporous silica by nonionic alkylpolyethylene oxide surfactant assembly, R. Richer, *Chem. Commun.* (1998), (16), 1775-1777.
- [111] Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their applications as solid acid catalysts, M.H. Lim, C.F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* (1998), **10**(2), 467-470.

- [112] Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups, D. Margolese, J.A. Mlero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* (2000), **12**(18), 2448-2459.
- [113] Surfactant templated sulfonic acid functionalized silica microspheres as new efficient ion exchangers and electrode modifiers, V. Ganesan, A. Walcarius, *Langmuir* (2004), **20**(9), 3632-3640.
- [114] Selective adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  by thiol-functionalized nanoporous silica, J. Brown, L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1999), (1), 69-70.
- [115] Trapping of arsenite by mercaptopropyl-functionalized mesostructured silica with a wormhole framework, E. McKimmy, J. Dulebohn, J. Shah, T.J. Pinnavaia, *Chem. Com.* (2005), (29), 3697-3699.
- [116] Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks, S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Oshuma, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* (1999), **121**(41), 9611-9614.
- [117] Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks, B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* (1999), **11**(11), 3302-3308.
- [118] Silica gel-immobilized-dithioacetal derivatives as potential solid phase extractors for mercury(II), M.E. Mahmoud, G.A. Gohar, *Talanta* (2000), **51**(1), 77-87.
- [119] Selective solid phase extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives, M.E. Mahmoud, *Anal. Chim. Acta.* (1999), **398**(2-3), 297-304.
- [120] Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases, M.E. Mahmoud, M.M. Osman, M.E. Amer, *Anal. Chim. Acta.* (2000), **415**(1-2), 33-40.
- [121] Adsorption of  $\text{Cu}^{(II)}$  and  $\text{Co}^{(II)}$  complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-mercaptoimidazole, N.L. Dias Filho, *Mikrochim. Acta* (1999), **130**(4), 233-240.
- [122] Adsorption of copper(II), zinc(II), cadmium(II), mercury(II) and lead(II) from aqueous solutions on a 2-mercaptobenzimidazole-modified silica gel, J.C. Moreira, L.C. Pavan, Y. Gushikem, *Mikrochim. Acta* (1990), **3**(1-3), 107-115.
- [123] Determination of metal ions in natural waters by flame-AAS after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel, P. deM. Padilha, L.A. de Melo Gomes, C.C.F. Padilha, J.C. Moreira, N.L. Dias Filho, *Anal. Lett.* (1999), **32**(9), 1807-1820.



- [124] Determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel, L.A. de Melo Gomes, P. deM. Padilha, J.C. Moreira, N.L. Dias Filho, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.* (1998), **9**(5), 494-498.
- [125] Study of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol, N.L. Dias Filho, *J. Colloid Interf. Sci.* (1998), **206**(1), 131-137.
- [126] Electrochemical detection of copper(II) at an electrode modified by a carnosine-silica hybrid material, S. Sayen, C. Gérardin, L. Rodehüser, A. Walcarius, *Electroanal.* (2003), **15**(5-6), 422-430.
- [127] Removal of heavy metals from aqueous solution using novel nanoengineered sorbents: self-assembled carbamoylphosphonic acids on mesoporous silica, W. Yantasee, Y. Lin, X. Li, G.E. Fryxell, B.J. Busche, J.C. Birnbaum, *Separ. Sci. Technol.* (2003), **38**(15), 3809-3825.
- [128] Simultaneous detection of cadmium, copper and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS), W. Yantasee, Y. Lin, X. Li, G.E. Fryxell, B.J. Busche, *Anal. Chim. Acta* (2004), **502**(2), 207-212.
- [129] Carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid functionalized mesoporous silica: a new mercury-free sensor for uranium detection, W. Yantasee, Y. Lin, G.E. Fryxell, Z. Wang, *Electroanal* (2004), **16**(10), 870-873.
- [130] Aminopropylated MCMs as base catalysts: a comparison with aminopropylated silica, D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, *Chem. Commun.* (1997), (18), 1781-1782.
- [131] New chiral heterogeneous catalysts based on mesoporous silica: asymmetric diethylzinc addition to benzaldehyde, S.J. Bae, S.W. Kim, T. Hyeon, B.M. Kim, *Chem. Commun.* (2000), (1), 31-32.
- [132] Mesoporous SBA-15 material functionalized with ferrocene group and its use as heterogeneous catalyst for benzene hydroxylation, L. Li, J.L. Shi, J.N. Yan, X.G. Zhao, H.G. Chen, *Appl. Catal. A-Gen.* (2004), **263**(2), 213-217.
- [133] Room-temperature growth of mesoporous silica fibers. A new high-surface-area optical waveguide, Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S.K. Buratto, G.D. Stucky, S. Schacht, F. Schüth, *Adv. Mater.* (1997), **9**(12), 974-978.
- [134] Organic-inorganic hybrid materials : hydrolysis and polycondensation of 1,1'-bis-silylated ferrocene derivatives, G. Cerveau, R.J.P. Corriu, N. Costa, *J. Non-Cryst. Solids* (1993), **163**(3), 226-235.

- [135] Modified electrodes from organic-inorganic hybrid gels containing ferrocene units covalently bonded inside a silica network, P. Audebert, P. Calas, G. Cerveau, R.J.P. Corriu, N. Costa, *J. Electroanal. Chem.* (1994), **372**(1-2), 275-277.
- [136] Modified electrodes from organic-inorganic hybrid gels formed by hydrolysis-polycondensation of some trimethoxysilylferrocenes, Pierre Audebert, Geneviève Cerveau, Robert J. P. Corriu, Nathalie Costa, *J. Electroanal. Chem.* (1996), **413**(1-2), 89-96.
- [137] Biosensor Technology: Fundamentals and Applications, B.N. Olivier, L.A. Coury, J.O. Egekeze, C.S. Sosnoff, Y. Zhang, R.W. Murray, C. Keller, M.X. Umana, *Marcel Dekker, New York*, 1990.
- [138] Electrochemical probing of the sol-gel-xerogel evolution, P. Audebert, P. Griesmar, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* (1991), **1**(4), 699-700.
- [139] Sol-gel-xerogel evolution investigated by electroactive probes in silica and transition-metal oxide based gels, P. Audebert, P. Griesmar, P. Hapiot, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* (1992), **2**(12), 1293-1300.
- [140] Electron transfer through a modified electrode with a fractal structure: cyclic voltammetry and chronoamperometry responses, C. P. Andrieux, P. Audebert, *J. Phys. Chem. B* (2001), **105**(2), 444-445.
- [141] Sol-gel materials for electrochemical biosensors, J. Wang, *Anal. Chim. Acta* (1999), **399**(1-2), 21-27.
- [142] Electrochemistry of silicate-based nanomaterials, A. Walcarius, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (ed. H. S. Nalwa) (2004), **2**, 857-893.
- [143] Studies on the electrochemical performance of glucose biosensor based on ferrocene encapsulated ORMOSIL and glucose oxidase modified graphite paste electrode, P. C. Panday, S. Upadhyay, N. K. Shukla, S. Sharma, *Biosensors and Bioelectronics* (2003), **18**(10), 1257-1268.
- [144] Simultaneous determination of glucose and ascorbic acid by using gold electrode modified with ferrocenylundecanethiol monolayer, Y. Sato, D. Kato, O. Niwa, F. Mizutani, *Sensor. Actuat. B* (2005), **B108**(1-2), 617-621.
- [145] Sol-gel derived ferrocenyl-modified silicate-graphite composite electrode: Wiring of glucose oxidase, J. Gun, O. Lev, *Anal. Chim. Acta* (1996), **336**, 95-106.
- [146] Critical stability constants, vol.5: first supplement, R.M. Smith, A.E. Martel, *Plenum Press, New York*, 1982.

- [147] The hydrolysis of cations, C.F. Baes, R.E. Messmer, *Wiley Interscience, New York*, 1976.
- [148] Mercury (II) ion adsorption behavior in thiol-functionalized mesoporous silica microspheres, A. Bibby, L. Mercier, *Chem. Mater.* (2002), **14**(4), 1591-1597.
- [149] Mercury binding sites in thiol-functionalized mesoporous silica, S.J.L. Billinge, E.J. McKimmy, M. Shatnawi, H. Kim, V. Petkov, D. Vermeille, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* (2005), **127**(23), 8492-8498.
- [150] Rate of access to the binding sites in organically modified silicates : part 1. Amorphous silica gels grafted with amine or thiol groups, A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessiere, *Chem. Mater.* (2002), **14**(6), 2757-2766.
- [151] Rate of access to the binding sites in organically modified silicates : part 2. Ordered mesoporous silicas grafted with amine or thiol groups, A. Walcarius, M. Etienne, B. Lebeau, *Chem. Mater.* (2003), **15**(11), 2161-2173.
- [152] Sol-gel materials in electrochemistry, O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, S. Sampah, *Chem. Mater.* (1997), **9**(11), 2354-2375.
- [153] Electroanalysis with pure, chemically modified and sol-gel-derived silica-based materials, A. Walcarius, *Electroanal.* (2001), **13**(8-9), 701-717.
- [154] Molecular design of electrode surfaces (Techniques of Chemistry vol. **XXII**), R.W. Murray, *Wiley Interscience, New York*, 1992.
- [155] Heterogeneous carbon electrochemical sensors, K. Kalcher, I. Svancara, R. Metelka, K. Vytras, A. Walcarius, *Encyclopedia of Sensors* (ed. C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko), 2006, *in press*.
- [156] Carbon paste electrodes, R.N. Adams, *Anal. Chem.* (1958), **30**, 1576.
- [157] Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: a review with particular emphasis on the period 1990-1993, K. Kalcher, J.M. Kauffmann, J. Wang, I. Svancara, K. Vytras, C. Neuhold, Z. Yang, *Electroanal.*, 1995, **7**(1), 5-22.
- [158] Voltammetric quantification and speciation of mercury compounds, R. Agraz, M.T. Sevilla, L. Hernandez, *J. Electroanal. Chem.* (1995), **390**(1-2), 47-57.
- [159] Voltammetric detection of lead(II) and mercury(II) using a carbon paste electrode modified with thiol self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS), W. Yantasee, Y. Lin, T.S. Zemanian, G.E. Fryxell, *Analyst* (2003), **128**(5), 467-472.
- [160] Voltammetric studies of composite ceramic carbon working electrodes, G. Gun, M. Tsionsky, O. Lev, *Anal. Chim. Acta.* (1994), **294**(3), 261-270.

- [161] Tailoring the macroporosity and performance of sol-gel derived carbon composite glucose sensors, J. Wang, D.S. Park, P.V.A. Pamidi, *J. Electroanal. Chem.* (1997), **434**(1-2), 185-189.
- [162] Screen-printable surfactant-induced sol-gel graphite composites for electrochemical sensors, Y. Guo, A.R. Guadalupe, *Sensor. Actuat. B* (1998), **B46**(3), 213-219.
- [163] Tuning the sensitivity of electrodes modified with an organic-inorganic hybrid by tailoring the structure of the nanocomposite material, S. Sayen, M. Etienne, J. Bessière, A. Walcarius, *Electroanalysis* (2002), **14**(21), 1521-1525.
- [164] Chemical and mechanical properties of redox polymer-modified electrodes. <sup>(a)</sup> Part I: a mechanical/electrochemical model, <sup>(b)</sup> Part II.: redox thermodynamics of plasma polymerized vinylferrocene electrodes, <sup>(c)</sup> Part III.: redox thermodynamics of linear polyvinylferrocene electrodes, E.F. Bowden, M.F. Dautartas, J.F. Evans, *J. Electroanal. Chem.* (1987), **219**(1-2), 49-115.
- [165] Redox-active ferrocenyl dendrimers and polymers in solution and immobilised on electrode surfaces, C.M. Casado, I. Cuadrado, M. Moran, B. Alonso, B. Garcia, B. Gonzalez, J. Losada, *Coordin. Chem. Rev.* (1999), **185-186**, 53-79.
- [166] Electrochemical characterization of inorganic/organic hybrid films prepared from ferrocene modified silanes, J. Wang, M.M. Collinson, *J. Electroanal. Chem.* (1998), **455**(1-2), 127-137.
- [167] Syntheses and electrochemical properties of siloxane polymers containing ferrocene and dimethylferrocene, T. Inagaki, H.S. Lee, T.A. Skotheim, Y. Okamoto, *Chem. Commun.* (1989), (16), 1181-1183.
- [168] Effect of electrolytes on the electrochemical behaviour of 11-(ferrocenylcarbonyloxy)undecanethiol SAMs on gold disk electrodes, H. Ju, D. Leech, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (1999), **1**(7), 1549-1554.
- [169] Investigation of electrochemical behaviour and mass-transfer process of ferrocene-siloxane polymer film using quartz crystal electrode method, S. Ikeda, N. Oyama, *Anal. Chem.* (1993), **65**(14), 1910-1915.
- [170] 1,1'-bis(11-mercaptoundecyl)ferrocene for potentiometric sensing of H<sup>+</sup> ion in sulfuric acid media simulating lead acid battery electrolyte, T.B. Issa, P. Singh, M. Baker, B.S. Verma, *Journal of Applied Electrochemistry* (2001), **31**(8), 921-924.

- [171] Ferrocenyl dendrimers incorporated into mesoporous silica: new hybrid redox-active materials, I. Diaz, B. Garcia, B. Alonso, C.M. Casado, M. Moran, J. Losada, J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.* (2003), **15**(5), 1073-1079.
- [172] Electrochemistry of mesoporous organosilica of MCM-41 type containing 4,4'-bipyridinium units: voltammetric response and electrocatalytic effect on 1,4-dihydrobenzoquinone oxidation, A. Domenech, M. Alvaro, B. Ferrer, H. Garcia, *J. Phys. Chem. B* (2003), **107**(46), 12781-12788.
- [173] The scattering of light and other electromagnetic radiation, M. Kerker, *Physical Chemistry: a Series of Monographs*, vol. **16**, Academic Press, 1969.
- [174] Contributions to the optics of turbid media, especially colloidal metal solutions, G. Mie, *Ann. de Physik* (1908), **25**, 377-445.
- [175] Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouqu erol and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* (1985), **57**(4), 603-619.
- [176] Texture des matériaux pulv rulents ou poreux, F. Rouquerol, L. Luciani, P Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Techniques de l'Ingénieur, trait  Analyse et Caractérisation*, vol **P2**, P-1050 (03-2003).
- [177] Adsorption of gases in multimolecular layers, S. Brauner, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* (1938), **60**, 309-319.
- [178] Fundamental properties of inductively coupled plasmas, "Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry", T. Hasegawa, H. Haraguchi, A. Montaser, D.W. Golightly, *Eds. VCH Publishers, New York*, 1987.
- [179] Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes, F. Rouessac, A. Rouessac, 5<sup> me</sup>  dition, *Ed. DUNOD*, 2000.
- [180] Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale, F. Bedioui, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*, vol **P3**, P-2126 (03-1999).
- [181] Voltampérométrie. Phénomènes couplés au transfert électronique, F. Bedioui, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*, vol **P3**, P-2127 (03-1999).
- [182] Voltampérométrie. Perfectionnement des techniques, F. Bedioui, *Techniques de l'Ingénieur, trait  Analyse et Caractérisation*, vol **P3**, P-2128 (03-1999).

- [183] Determination of sub- $\mu\text{g.L}^{-1}$  concentrations of copper by anodic stripping voltammetry at the gold electrode, Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim. Acta* (1999), **387**(1), 85-95.
- [184] Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode, Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim. Acta* (2000), **424**(1), 65-76.
- [185] Coulometric determination of trace silver in surfactant-containing solution, A.M. Demkin, *J. Anal. Chem.* (2003), **58**(3), 271-276.
- [186] Rate of access to the binding sites in organically modified silicates : part I. Amorphous silica gels grafted with amine or thiol groups, A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessiere, *Chem. Mater.* (2002), **14**(6), 2757-2766, *supporting information*.
- [187] The Mathematics of diffusion (2<sup>nd</sup> edition), J. Crank, *Clarendon Press, Oxford*, 1975.
- [188] Covalent coupling of an organic chromophore into functionalized MCM-41 mesophases by template-directed co-condensation, C.E. Fowler, B. Lebeau, S. Mann, *Chem. Commun.* (1998), (17), 1825-1826.
- [189] Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates, T. Yamada, H. Zhou, I. Honma, K. Asai, *Mater. Lett.* (2002), **56**(1-2), 93-96.
- [190] XAS study of mercury(II) ions trapped in mercaptan-functionalized mesostructured silicate with a wormhole framework structure, C.C. Chen, E.J. McKimmy, T.J. Pinnavaia, K.F. Haynes, *Environ. Sci. Technol.* (2004), **38**(18), 4758-4762.
- [191] One-step synthesis of high capacity mesoporous  $\text{Hg}^{2+}$  adsorbents by non-ionic surfactant assembly, J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Micropor. Mesopor. Mat.* (2000), **37**(1-2), 41-48.
- [192] Handbook of chemistry and physics, 76<sup>th</sup> edition, D.R. Lide, *CRC Press, New-York*, 1996.
- [193] Effect of HY-zeolites on the performance of tyrosinase-modified carbon paste electrodes, G. Marko-Varga, E. Burestedt, C.J. Svensson, J. Emneus, L. Gorton, T. Ruzgas, M. Lutz, K. Unger, *Electroanal* (1996), **8**(12), 1121-1126.
- [194] Electrochemical probing of mass transfer rates in mesoporous silica-based organic-inorganic hybrids, A. Walcarius, C. Delacôte, S. Sayen, *Electrochim. Acta* (2004), **49**(22-23), 3775-3783.
- [195] Anodic stripping voltammetric determination of bismuth(III) using a Tosflex-coated mercury film electrode, Y Hao-Yun, C. Wen-Yin, S. I. Wen, *Talanta* (1999), **50**(5), 977-984.

[196] pH and redox switches based on metal centres, G. De Santis, M. Di Casa, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, C. Mangano, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, D. Sacchi, A. Taglietti, *Nato ASI Series, Serie C : Mathematical and Physical Sciences* (1994), **448**, 133-152.

Monsieur DELACOTE Cyril

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1

en CHIMIE & ELECTROCHIMIE ANALYTIQUES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER N° 11176

Nancy, le 21 Novembre 2005

Le Président de l'Université





L'étude des processus de transfert de matière et de charge au sein de silices mésoporeuses organiquement modifiées a été menée dans le but de comprendre et maîtriser l'influence de la structure des matériaux ainsi que du nombre de fonctions organiques et de leur répartition sur leur réactivité. Les travaux ont principalement porté sur la complexation des espèces du mercure(II) au sein de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des groupements thiol ainsi que sur l'étude du comportement électrochimique de solides apparentés fonctionnalisés par des groupements ferrocène.

Dans un premier temps, des silices à structure ordonnée (hexagonale : type MCM-41, cubique : type MCM-48) ou des gels de silice dont la structure ne présente pas d'organisation structural, ont été fonctionnalisés avec des groupements mercaptopropyle par greffage post-synthèse ou par fonctionnalisation *in situ*, via une réaction de co-condensation entre un alkoxysilane et un organoalkoxysilane en présence de tensioactif en tant qu'agent structurant. La caractérisation physico-chimique de ces matériaux (MEB, MET, DRX, isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub>, granulométrie laser, analyse élémentaire) a été réalisée. Il a ainsi été possible de mettre en évidence que lors de la fonctionnalisation *in situ* par réaction de co-condensation, l'utilisation de quantités croissantes de mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) dans le sol de synthèse entraînait une augmentation du taux de fonctionnalisation des matériaux, mais aussi une diminution progressive de l'organisation des pores pour aboutir (pour des taux de MPTMS supérieurs à 40%) à une absence d'ordre, ainsi qu'à une augmentation de l'hydrophobie des particules.

La fixation de Hg<sup>(II)</sup> par ces matériaux mis en suspension a été étudiée dans différentes conditions (quantité de Hg<sup>(II)</sup>, pH, cations métalliques potentiellement interférents, ...). La mesure des différentes capacités de fixation de Hg<sup>(II)</sup> des matériaux a permis de discuter de l'influence de la taille des pores, du type de structure, du mode de fonctionnalisation et du taux de fonctionnalisation sur l'accessibilité de Hg<sup>(II)</sup> aux groupements organiques situés dans des mésopores. La comparaison des capacités de fixation de ces matériaux avec le degré d'hydroxylation de Hg<sup>(II)</sup> (Hg<sup>2+</sup>, HgOH<sup>+</sup>, Hg(OH)<sub>2</sub>) a permis de différencier plusieurs mécanismes de fixation. Les très grandes capacités de fixation mesurées (jusqu'à 750 mg.g<sup>-1</sup>) permettent d'envisager des applications en extraction solide-liquide.

L'étude des vitesses de diffusion de Hg<sup>2+</sup> dans ces matériaux mésoporeux a été réalisée par deux méthodes électrochimiques complémentaires : soit par un suivi *in situ* de la consommation de Hg<sup>(II)</sup> (dans une suspension contenant des particules adsorbantes) au moyen d'une électrode tournante de carbone vitreux, soit par la mesure des quantités de Hg<sup>(II)</sup> fixé sur des particules immobilisées dans une électrode à pâte de carbone. Là encore, l'influence des caractéristiques physico-chimiques des matériaux ont été prises en compte. Le résultat le plus original concerne l'influence du degré d'organisation des matériaux. S'il est clair que des matériaux organisés induisent des processus diffusionnels moins limités que dans des gels amorphes non organisés, un ordre à courte distance permet une diffusion plus rapide des ions Hg<sup>2+</sup> qu'un ordre à plus longue distance. L'utilisation de ces matériaux a été envisagée dans le cadre du développement de capteurs ampérométriques de Hg<sup>(II)</sup>.

Enfin, l'étude prospective du comportement électrochimique en solution aqueuse de matériaux greffés par des groupements ferrocène a été réalisée en utilisant des électrodes à pâte de carbone modifiée. Les réactions de transfert électronique au sein de ces systèmes impliquent vraisemblablement un mécanisme par saut d'électrons.

#### Mots clés :

Silices mésoporeuses, MCM-41, MCM-48, greffage, co-condensation, thiol, mercure(II), spéciation, pH, capacité de fixation, accessibilité, cinétique de diffusion, capteur ampérométrique, analyses en solution, électrodes modifiées, ferrocène.