

ADS DE CHIMIE

THÈME : FILMS SOL GEL

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel », p 1 à 6, Les techniques de l'ingénieur, mars 2007.

Article n°2 : « La chimie sol-gel au service du textile », p 32 à 33, l'Actualité Chimique n°360-361, février 2012.

Article n°3 : « Mésostructuration d'interfaces et immobilisation de protéines et de bactéries par électrogénération sol-gel pour des applications analytiques », p 56 à 57, l'Actualité Chimique n°400-401, octobre-novembre 2015.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « la synthèse de films sol-gels et leurs applications » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel

par **François-Xavier PERRIN**

Ingénieur de l'École nationale supérieure de synthèses de procédés et d'ingénierie chimiques d'Aix-Marseille (ENSSPICAM)

Maître de conférences au Laboratoire matériaux à finalités spécifiques (MFS) de l'université du Sud Toulon-Var

1. Chimie du procédé sol-gel	M 1 722 – 2
2. Réactivité alcoxyde de silicium/alcoxyde des métaux de transition	– 2
3. Formation des films	– 3
3.1 Méthodes de dépôt	– 3
3.2 Conditions de dépôt : influences sur la structure des films	– 3
4. Modes d'action des traitements sol-gel	– 4
5. Revêtements hybrides organique/inorganique	– 4
5.1 Classification des hybrides organique/inorganique	– 4
5.2 Hybrides de classe I	– 4
5.3 Hybrides de classe II	– 5
Pour en savoir plus	Doc. M 1 722

L'utilisation du chrome hexavalent étant maintenant fortement réglementée, les chercheurs et les industriels se sont tournés vers de nouvelles voies d'obtention de revêtements anticorrosion sur substrats métalliques.

La formation de films par voie sol-gel permet de réaliser, à partir de précurseurs moléculaires en solution, des réseaux d'oxydes à température modérée par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation.

C'est ce procédé qui est présenté dans ce dossier.

Le lecteur intéressé par le développement de nouvelles technologies de traitements de surface sans chromatation pourra aussi consulter le dossier [M 1 720] du même auteur : [M 1 720], *Revêtement anticorrosion obtenu par polymérisation électrochimique* paru dans cette base documentaire.

1. Chimie du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode dite de « chimie douce » permettant d'obtenir des céramiques par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution [14] [15]. Ces précurseurs peuvent être des sels inorganiques ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, par exemple), mais sont le plus souvent des alcoxydes de métaux de transition ou de silicium de formule générale $\text{M}(\text{OR})_4$ avec $\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr} \dots$

La formation d'un réseau d'oxydes à partir d'alcoxydes implique des réactions d'hydrolyse et de condensation décrites dans la figure 1.

Les réactions de condensation conduisent à la formation soit de pont oxo par départ de molécule d'alcool (alcoxolation) ou d'eau (oxolation), soit de pont hydroxy (olation) lorsque la coordinence maximale N du métal n'est pas satisfaite dans l'alcoxyde ($N > z$, degré d'oxydation du métal). La contribution de chacune de ces réactions à la formation du réseau d'oxydes dépend à la fois de paramètres internes (nature des atomes métalliques et des groupements alkyles, structure du précurseur) et externes (rapport eau/alcoxyde, catalyse, solvant, température). L'influence de chacun de ces paramètres a été abondamment décrite dans la littérature [1] [2].

2. Réactivité alcoxyde de silicium/alcoxyde des métaux de transition

Les alcoxydes des métaux de transition (Ti, Zr, Al...) sont nettement plus réactifs que les alcoxydes de silicium vis-à-vis des attaques nucléophiles et donc, en particulier, des réactions d'hydrolyse et de condensation, en raison :

- du caractère plus électropositif des métaux de transition comparé à celui de l'atome de silicium ;
- de la possibilité d'expansion de la sphère de coordination des alcoxydes métalliques contrairement aux alcoxydes de silicium (tableau 1).

Tableau 1 – Charge partielle δ sur le métal et coordinence maximale N de quelques alcoxydes tétravalents ($z = 4$)

Alcoxyde	δ	N
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	+ 0,32	4
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	+ 0,63	6
$\text{Zr}(\text{OEt})_4$	+ 0,65	7
$\text{Ce}(\text{OPr}^i)_4$	+ 0,75	8

La différence de réactivité entre alcoxydes de silicium et alcoxydes des métaux de transition a plusieurs conséquences importantes quant au choix des conditions expérimentales.

■ Complexité moléculaire des alcoxydes

La possibilité de coordinence supplémentaire propre à certains alcoxydes se traduit par leur tendance à s'associer sous forme d'oligomères via des ponts alcoxy par un mécanisme d'addition nucléophile :

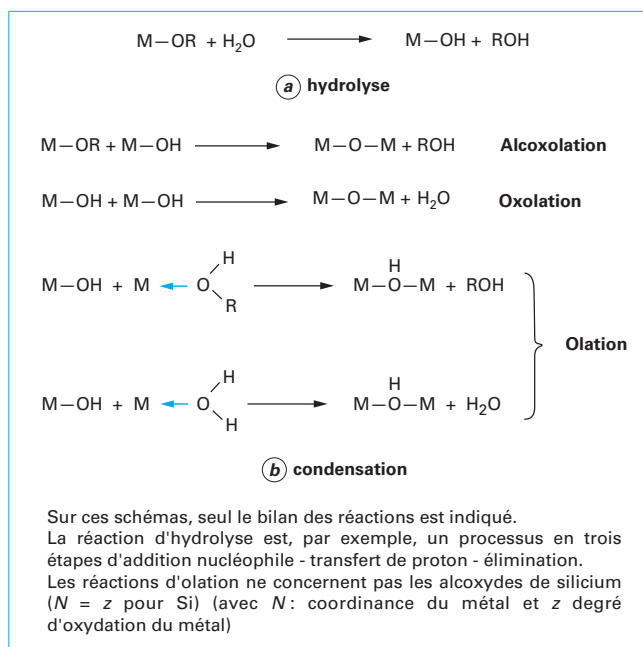
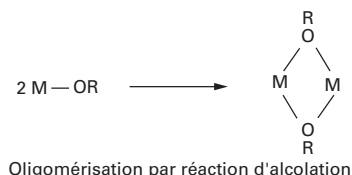
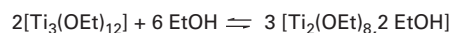


Figure 1 – Réactions d'hydrolyse-condensation des alcoxydes de métaux de transition et de silicium ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr} \dots$)

L'encombrement stérique du ligand organique peut entraver cette tendance à l'oligomérisation : par exemple, le tétraisopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) est sous forme monomère alors que le tétraéthoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$) se présente essentiellement sous forme trimère à l'état pur ou dilué dans un solvant non polaire [2].

Dans un solvant polaire tel qu'un alcool, les molécules de solvant peuvent également s'associer à l'élément métallique du précurseur. Cela explique que la complexité moléculaire d'un alcoxyde en solution dans un solvant parent est en général plus faible que dans un solvant inerte apolaire :



Réaction de dissociation et de solvation du $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ trimère dans l'éthanol

Les ponts alcoxy étant plus stables vis-à-vis de l'hydrolyse que les liaisons solvatées, il peut, dans certains cas, être préférable de diluer le précurseur alcoxyde dans un solvant inerte plutôt que dans l'alcool parent afin d'éviter la formation instantanée d'un précipité (cas de l'hydrolyse partielle de $\text{Zr}(\text{OnPr})_4$ en solution dans le n -propanol).

La complexité moléculaire de l'alcoxyde et la nature des liaisons dans ces complexes (liaisons —OR terminales ou pontantes, liaisons de solvation) conditionnent donc également la réactivité des alcoxydes et la structure des oxydes obtenus.

■ Précautions d'utilisation

Les alcoxydes de silicium peuvent être manipulés sans précaution particulière alors que les alcoxydes des autres métaux doivent être conservés à l'abri de l'humidité.

■ Facilité d'hydrolyse

L'hydrolyse des alcoxydes de silicium est en général effectuée en ajoutant directement une quantité stœchiométrique ($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}} = 2$), voire un excès d'eau, à une solution du précurseur. Au contraire, l'hydrolyse des alcoxydes des métaux de transition est souvent effectuée au contact de l'humidité de l'air.

Les vitesses de condensation et d'évaporation peuvent être ajustées en modifiant le pH du bain de dépôt et en contrôlant la pression de vapeur du solvant au voisinage de la surface du film.

Exemple : un film formé à partir d'un précurseur polymère fortement branché, de dimension fractale 2,4 à pH 3,2, a une porosité globale voisine de 30 %. La diminution du pH par addition d'une solution aqueuse de HCl 2M juste avant dépôt diminue la vitesse de condensation et conduit à des films moins poreux (porosité de l'ordre de 3 % à pH 1,2) [3].

4. Modes d'action des traitements sol-gel

Les films d'oxyde obtenus par voie sol-gel ont un intérêt potentiel pour la protection des métaux contre la corrosion en raison :

- de l'inertie chimique et thermique du réseau d'oxyde minéral ;
- de l'effet barrière du dépôt sol-gel qui limite l'accès des espèces agressives de l'environnement (H_2O , ions...) sur le substrat métallique ;
- des interactions fortes entre la couche d'oxyde du métal et la couche inorganique, qui sont notamment liées à la formation de liaisons covalentes de type $M-O-M'$ au cours de la formation du film où M est le métal à protéger ($M = Fe, Al...$) et M' est l'élément constitutif du réseau minéral ($M' = Si, Ti, Zr...$).

Nota : la structure et l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique développée à la surface du substrat lors de son prétraitement (alcalinisation, anodisation... pour l'aluminium, par exemple) conditionnent en partie l'adhérence du film sol-gel ;

- de la structure poreuse des films sol-gel combinée à la présence de groupements $M'-OH$ non condensés qui facilitent à la fois l'interpénétration des chaînes d'un liant de peinture appliqué à la suite du film sol-gel ainsi que les interactions chimiques (liaisons hydrogène et/ou de covalence) entre le liant et le réseau minéral.

Nota : la concentration en groupement hydroxy de surface diminue lors du traitement de traitement du film augmente (déshydroxylation thermique).

Ces deux derniers points sont, sans conteste, les moins sujets à controverse et justifient l'utilisation des films sol-gel comme prétraitement de métaux promoteurs d'adhérence dans des systèmes multicouches.

Le tableau 2 regroupe quelques exemples illustrant ces différents aspects.

Les propriétés d'anticorrosion sont cependant limitées par l'épaisseur réduite des couches obtenues. Au-delà d'une épaisseur critique

(de l'ordre de 1 μm), les fortes contraintes de retrait générées lors de la formation et du séchage du film provoquent, en effet, la fissuration du film. La voie hybride organique/inorganique développée dans le paragraphe 5 offre alors des perspectives intéressantes.

5. Revêtements hybrides organique/inorganique

5.1 Classification des hybrides organique/inorganique

La chimie douce mise en jeu dans les procédés sol-gel est compatible avec les réactions de la chimie organique. Il devient ainsi possible d'associer, au sein du même matériau, des espèces minérales et organiques. Un matériau hybride est un système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième et la dizaine de nanomètres. Ces matériaux connaissent un développement important et portent des noms variés tels que ORMOSIL (*OR*ganically *MO*dified *SIL*icate), ORMOCER (*OR*ganically *MO*dified *CER*amics), CERAMER (*CER*amic *polyMER*) ou POLYCERAM (*POLY*mer *CER*AMic). On peut les différencier selon la nature des interactions entre la partie organique et la partie inorganique [7] : les hybrides de classe I et de classe II sont associés respectivement à des interactions faibles (de Van der Waals, liaisons hydrogène) et fortes (liaisons iono-covalentes ou covalentes) entre les composantes organique et minérale.

5.2 Hybrides de classe I

Pour la protection anticorrosion, des gels de classe I ont été obtenus en incorporant des inhibiteurs organiques anticorrosion lors de la fabrication du gel [8]. L'efficacité de cette stratégie repose sur une libération contrôlée de l'inhibiteur vers les sites actifs du métal lors de la pénétration de l'eau au sein du revêtement.

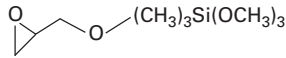
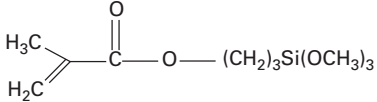
Nota : cette stratégie peut être combinée aux stratégies générant des hybrides de classe II (utilisation de précurseurs organoalcoxy-silanes).

Tableau 2 – Réseaux d'oxyde minéral obtenu par voie sol-gel

Substrat	Précurseur	Catalyse/agent de chélation	n_{H_2O}/n_M	Épaisseur (1) (μm)	Durée du traitement thermique	Environnement corrosif	Effets démontrés	Référence
Acier doux	Zr(OBu) ₄	Acétylacétone ou acide acétique	Air (70 % HR)	0,3 à 0,6	150 à 200 °C (30 min)	Brouillard salin Na ₂ SO ₄ (0,3 %)	Promoteur d'adhérence	[4]
Acier doux	Zr(OPr) ₄	Acétylacétone	2	0,2	400 °C (15 min) + 600 °C (60 min) sous argon	Oxydation thermique à l'air (450 à 550 °C)	Résistance à l'oxydation thermique	[5]
Acier inoxydable 316	Zr(OPr) ⁱ ₄ Ti(OEt) ₄ + Si(OEt) ₄	Acide acétique	> 4	0,4 à 0,6	800 °C (120 min)	H ₂ SO ₄ (15 %) NaCl (3 %)	Protection anticorrosion	[6]

(1) Les films ont été obtenus par *dip-coating* en effectuant plusieurs dépôts successifs.

Tableau 3 – Exemples de précurseurs organoalcooxysilanes

Nom	Formule	Abréviation	Rôle du groupement organique
Octyltriéthoxysilane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	C_8TES	Modificateur (hydrophobie)
3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane		GPS	Formateur
3-Aminopropyltriméthoxysilane	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	APS	Formateur
3-Isocyanatopropyltriéthoxysilane	$\text{N}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	IPS	Formateur
3-(triméthoxysilyl)propylméthacrylate		MPS	Formateur
Vinyltriméthoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	VTMOS	Formateur

5.3 Hybrides de classe II

Des films hybrides de classe II sont en général obtenus à partir de précurseurs mixtes tels que les organoalcooxysilanes de formule générale $\text{R}'_{4-x}\text{Si}(\text{OR})_x$ (tableau 3). Selon sa nature, le groupement organique peut jouer le rôle de **modificateur**, conférant au réseau d'oxyde de silicium des propriétés nouvelles (hydrophobie par exemple dans le cas du C_8TES), ou de **formateur**. Dans ce dernier cas, le groupement R' peut être, par exemple, un groupement vinylique permettant la génération d'un polymère organique simultanément ou ultérieurement au réseau minéral (cas du MPS) ou porteur d'une fonction réactive assurant la compatibilité avec un réseau polymère de type époxyde (GPS ou APS) ou polyuréthane (APS ou IPS).

Des films hybrides épais ($> 10 \mu\text{m}$) et sans défauts peuvent être aisément obtenus. De telles épaisseurs sont atteintes grâce à la

composante organique de ces films qui diminue la densité du réseau inorganique (liaisons $\text{Si}-\text{C}$ non hydrolysables) et qui, par sa flexibilité, améliore la ténacité du revêtement.

La compatibilité entre le liant organique et la charge minérale peut également être assurée par des liaisons iono-covalentes COOM résultant de la réaction entre les groupements acide carboxylique d'un polymère et un alcoxyde métallique ($\text{M}(\text{OR})_4$ où $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \dots$) [9]. La figure 3 illustre l'impact de ces interactions sur la morphologie des films formés par hydrolyse de tétra-*n*-butoxyde de titane dans une matrice polymère acrylique : en l'absence d'interactions COOTi , les charges TiO_2 ont une dimension de l'ordre de 500 nm à $1 \mu\text{m}$ et les films formés sont opaques. Les trous observés sur la micrographie traduisent le faible degré d'interactions des charges inorganiques avec le polymère. Au contraire, une proportion même faible en motifs acide méthacrylique dans le polymère acrylique conduit à une meilleure dispersion des charges et à des films transparents.

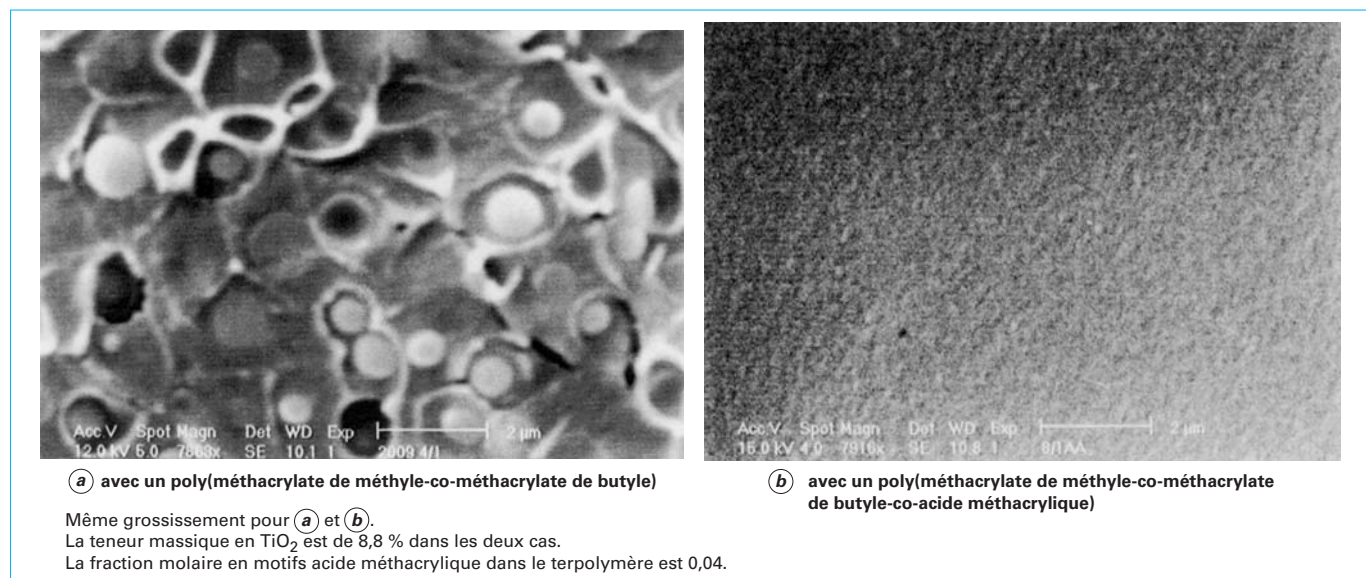


Figure 3 – Morphologie de films composites obtenus à partir du tétra-*n*-butoxyde de titane en mélange avec deux matrices polymères acryliques différentes

L'état de dispersion des charges de TiO_2 influe grandement sur les propriétés mécaniques et thermomécaniques des films formés [10].

Le tableau 4 illustre d'autres exemples de films hybrides utilisés comme revêtements protecteurs de métaux.

Nota : les températures maximales admissibles lors des traitements thermiques de ces films sont de l'ordre de 300 °C, afin d'éviter la dégradation de la composante organique.

Tableau 4 – Hybrides organique/inorganique par voie sol-gel

Substrat	Précurseur (1)	Catalyse/ agent de chélation	n_{H_2O}/n_M	Épaisseur (μm)	Durée du traitement thermique	Environnement corrosif	Référence
Al 2024-T3	GPS + $Si(OEt)_4$	HNO_3	1 à 10	Non déterminée	Non déterminée	Brouillard salin (NaCl 5 %)	[11]
Al 2024-T3	MPS + VTMOs + $Si(OEt)_4$	HNO_3	Non déterminé	10 à 20 μm	25 °C (> 24 h)	Brouillard salin (NaCl 5 %)	[12]
Acier inoxydable 316	MPS + $Si(OEt)_4$	HCl	5	0,2 μm	300 °C (30 min)	Immersion NaCl (32 %) (solution saturée)	[13]

(1) Cf. tableau 3.

La chimie sol-gel au service du textile

Hélène Blas

Résumé La chimie sol-gel est actuellement envisagée comme une alternative innovante aux traitements textiles traditionnels, souvent polluants et gourmands en eau et en énergie. Les traitements sol-gel peuvent par exemple conférer au textile des propriétés de résistance à l'abrasion ou au feu, des propriétés photocatalytiques ou encore de déperlance à l'eau, tout en conservant le toucher ou la souplesse des matériaux textiles fonctionnalisés de manière durable.

Mots-clés Textiles, sol-gel, foulardage, fonctionnalisation, hydrophobie.

Abstract Sol-gel chemistry for textile

Sol-gel chemistry sets a new alternative to traditional textile treatments which are often polluting, energy consuming and generate important water waste. Sol-gel treatments may confer to textiles properties such as resistance to fire or abrasion, photocatalytic properties or water repellency, while preserving the touch and flexibility of these functionalized textile materials in a sustainable manner.

Keywords Textiles, sol-gel, padding, functionalization, hydrophobicity.

La chimie sol-gel permet la synthèse d'oxydes métalliques ou du dioxyde de silicium à partir de précurseurs liquides en solution, sans passer par une étape de fusion. Les matériaux obtenus peuvent revêtir une grande variété de formes : particules denses ou poreuses, monolithes ou encore films minces. Après avoir trouvé des applications dans des domaines aussi différents que l'optique, les céramiques de hautes performances, l'électronique ou encore le biomédical, la chimie sol-gel investit maintenant les procédés de traitement des textiles [1].

Le procédé sol-gel

Le matériau final est généralement obtenu en partant d'une solution hydro-alcoolique de précurseurs inorganiques de type alcoxydes métalliques [2] (figure 1). Son faible coût fait du dioxyde de silicium (ou silice) le plus utilisé ; il est préparé à partir d'un précurseur comme le tétraéthoxysilane.

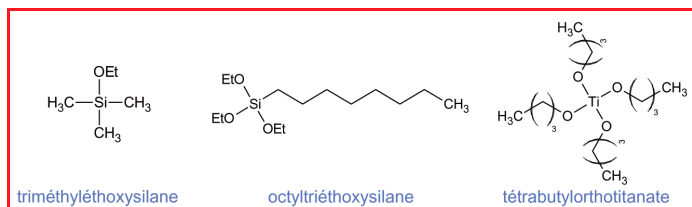


Figure 1 - Exemples de précurseurs utilisés en chimie sol-gel.

Le précurseur inorganique subit plusieurs réactions d'hydrolyse, puis de condensation, pour former des oligomères de silice (figure 2). À ce stade de la réaction, le milieu réactionnel est constitué d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'oligomères de silice de quelques nanomètres de diamètre et est appelé un *sol*. La réaction d'hydrolyse-condensation du précurseur peut être catalysée en milieu acide ou basique, dans des conditions de

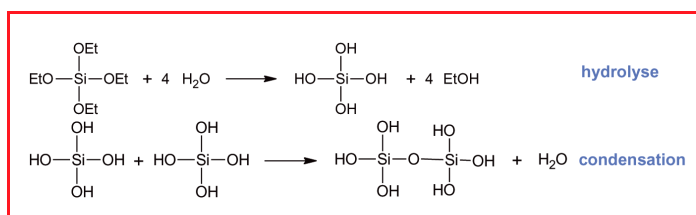


Figure 2 - Principe de la réaction d'hydrolyse et de la condensation du tétraéthoxysilane.

température et de pression proches de l'ambiante. La variation des paramètres expérimentaux comme la température, la concentration en précurseur ou la composition du solvant permet de moduler la structure finale du matériau. La condensation se poursuit pour former un *gel* polymère de silice chargé en solvant : c'est la *transition sol-gel*. La mise en forme du matériau s'effectue lors de cette étape, par exemple sous la forme de particules sphériques ou de film mince (figure 3). Le solvant est alors éliminé du matériau par une étape de séchage, suivie éventuellement d'une étape de cuisson.

Des matériaux *sol-gel hybrides* possédant une composante organique et une composante inorganique [3] peuvent être synthétisés à partir de précurseurs partiellement fonctionnalisés par des groupes spécifiques qui ne sont pas hydrolysables. Les matériaux sol-gel hybrides combinent alors les propriétés spécifiques dues aux groupements organiques à celles de la matrice inorganique, par exemple en lui apportant de la souplesse ou des propriétés optiques.

Transposition au textile

La transposition de la chimie sol-gel à des procédés textiles est actuellement envisagée [4] afin de conférer des propriétés innovantes au textile ou de remplacer des

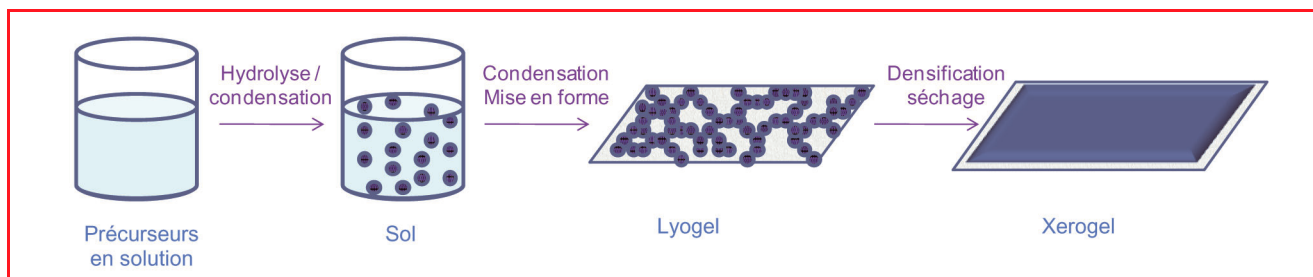


Figure 3 - Principe de la fonctionnalisation de surfaces par chimie sol-gel.

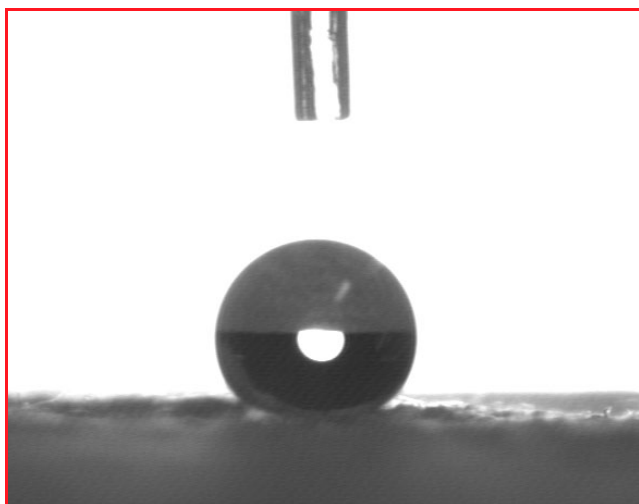


Figure 4 - Mesure de l'angle de contact (138°) d'une goutte d'eau sur du coton ayant subi un traitement hydrophobe sol-gel à l'IFTH.

procédés devenus trop coûteux ou polluants. La majorité des traitements sol-gel utilisés actuellement forment un film très mince à la surface des fibres (quelques nanomètres d'épaisseur), ce qui permet de conserver avantagement la souplesse, le toucher et l'aspect général du textile initial, tout en lui apportant de nouvelles propriétés.

Si un traitement sol-gel permet d'améliorer la résistance à l'abrasion du textile, l'incorporation de fonctions spécifiques à la formulation de départ apporte de nouvelles propriétés au matériau final. Ainsi l'emploi de silanes fluorés ou munis de longues chaînes alkyles améliore l'hydrophobie ou l'oléophobie du support [5], un sol incorporant du dioxyde de titane permettra d'assurer une protection anti-UV ou une action photocatalytique. Enfin, les traitements sol-gels peuvent aussi apporter une résistance au feu ou à la chaleur.

Du fait de leur faible viscosité, les sols de précurseurs se prêtent à une application traditionnelle par foulardage⁽¹⁾ ou spray, suivi d'un séchage plus ou moins prolongé. Les sols classiques comprennent souvent un alcool volatil et de l'eau, du fait de l'hydrolyse du précurseur qui libère de l'alcool, et les installations doivent alors être équipées pour travailler avec des vapeurs volatiles. Des solutions sont actuellement à l'étude pour contourner ce problème.

Conclusion

Peu gourmande en énergie, potentiellement réalisable en milieu aqueux, faiblement polluante et économe en réactifs chimiques, la chimie sol-gel représente une alternative aux

traitements actuels [6]. Cependant, quelques contraintes s'imposent du fait de la nature du support textile. L'incorporation de fonctions chimiques compatibles avec le support favorise une bonne accroche de la couche sol-gel. Par exemple, des précurseurs inorganiques portant des fonctions époxy ou amines peuvent être introduits dans une formulation sol-gel visant à fonctionnaliser du coton. La bonne compatibilisation du traitement avec le support textile est essentielle pour améliorer la durabilité du matériau. De plus, la condensation complète d'un film sol-gel est favorisée par un traitement thermique à la fin de la réaction, alors que les matériaux textiles ne supportent généralement pas une température trop élevée. Afin d'assurer une bonne durabilité au traitement, la condensation de la formulation sol-gel destinée au textile doit être optimale et la formation de défauts dans le film lors du séchage doit être limitée. L'emploi de sols hybrides est la solution généralement employée pour répondre à ces problématiques.

Note et références

- [1] Foulardage : méthode dont le principe est d'insérer les composés à valeur ajoutée dans le bain de finition alors que l'étoffe doit y circuler au travers. Le tissu absorbe une quantité déterminée à l'avance qui est contrôlée par la vitesse de passage du matériau dans le liquide et par la concentration du produit dans la solution aqueuse.
- [2] Collignon F., *Cahier technologique - Sol-Gel*, CERTECH, 2008 (www.certech.be/files/FileLibraryFile.php?ID=2924).
- [3] Jolivet J.P., Henry M., Livage J., *De la Solution à l'Oxyde*, EDP Sciences/CNRS Éditions, 1994.
- [4] Soler-Ilia G.J.A.A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chem. Rev.*, 2002, 102, p. 4093.
- [5] Mahltig B., Haufe H., Böttcher H., Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, p. 4385.
- [6] Bahners T., Textor T., Opwis K., Schollmeyer E., Recent approaches to highly hydrophobic textile surfaces, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2008, 22, p. 285.
- [7] Mahltig B., Textor T., *Nanosols and Textiles*, World Scientific, 2008.



Hélène Blas

est chef de projets R & D à l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH)*.

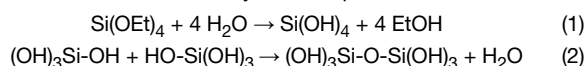
* Institut Français du Textile et de l'Habillement, Direction régionale Rhône-Alpes, Avenue Guy de Collongue, F-69134 Écully Cedex.
Courriel : hblas@ifth.org

Mésosstructuration d'interfaces et immobilisation de protéines et de bactéries par électrogénération sol-gel pour des applications analytiques

Mathieu Etienne et Grégoire Herzog

- Résumé** Le principe de l'électrogénération sol-gel est présenté. Ce procédé a été appliqué à la mésosstructuration de surfaces d'électrodes et de micro-interfaces liquide-liquide, à la modification d'électrodes nanostructurées, à l'immobilisation de protéines redox et de bactéries. Des applications analytiques ont été considérées à ces différentes étapes de développement, pour la détection d'ions de métaux lourds et de molécules biologiques en milieu aqueux.
- Mots-clés** Silice mésoporeuse, protéine redox, bactérie, capteur, biocapteur, biosenseur, interface liquide-liquide.
- Abstract** **Mesostructuring of interfaces and protein and bacteria immobilization by sol-gel electrogeneration for analytical applications**
The principle of sol-gel electrogeneration is described. This process has been applied to electrode surfaces and liquid-liquid interfaces mesostructuring, to the immobilization of redox proteins and bacteria. Analytical applications have been considered at these different stages of research, for the detection of heavy metals ions and biological molecules in aqueous media.
- Keywords** **Mesoporous silica, redox proteins, bacteria, sensor, biosensor, liquid-liquid interface.**

La synthèse de silice par voie sol-gel est largement basée sur des précurseurs synthétiques, les alcoxydes de silicium, en particulier parce qu'ils permettent la fabrication de matériaux hybrides organiques-inorganiques en utilisant des molécules dérivées de type organoalcoxyasilane [1]. Cette réaction sol-gel est représentée de façon schématisée dans les équations suivantes en prenant l'exemple de la réaction du tétraéthoxysilane en présence d'eau :



L'équation (1) décrit la réaction d'hydrolyse qui se produit dans ce sol, conduisant à la formation d'acide silicique et d'éthanol. Cette espèce peut ensuite réagir selon l'équation (2) par formation d'une liaison siloxane et libération d'une molécule d'eau. La succession de ces réactions de condensation conduit alors à une gélification. La réaction d'hydrolyse est rapide en milieu légèrement acide (pH 3). Mais dans ces mêmes conditions, la réaction de condensation est lente. Il est alors possible d'accélérer cette phase de gélification en augmentant le pH à une valeur supérieure à 9.

Ce changement de pH peut être obtenu par électrochimie [2]. En effet, les ions OH^- peuvent être générés par électrolyse cathodique du sol à un potentiel suffisamment réducteur. Cette production locale du catalyseur de gélification par réaction électrochimique permet alors de confiner la transition sol-gel sur une épaisseur limitée à proximité de la surface d'électrode. D'un point de vue pratique, cette électrolyse est conduite pendant quelques secondes ou dizaines de secondes seulement. La *figure 1* présente différents développements menés au Laboratoire de chimie physique et microbiologie pour l'environnement sur la base de ce dépôt électrochimique de silice par voie sol-gel. Il s'agissait d'introduire des motifs de tailles de l'ordre du nm, de la dizaine de nm et enfin de la centaine de nm, pour donner une fonction analytique à ce film déposé sur électrode.

Mésosstructuration induite par électrogénération sol-gel

Les travaux ont été initiés par l'électrogénération de la couche de silice en présence de tensioactifs de type alkylammonium [3].

Cette molécule était introduite dans un milieu hydro-alcoolique à une concentration suffisante pour former des micelles. Par application du potentiel d'électrolyse pendant quelques secondes ou dizaines de secondes, le sol préparé en milieu acide et constitué d'oligomères de silice va rapidement gélifier. Dans le même temps, la tension appliquée à l'électrode, typiquement -1,3 V vs Ag/AgCl, induit une orientation préférentielle du système micellaire et conduit par auto-organisation à la formation d'un film hybride mésoporeux à la surface de l'électrode. L'épaisseur du film dépend du temps d'électrolyse et de la concentration en précurseur de silice. Après stabilisation de la matrice, l'extraction du tensioactif permet de libérer des mésopores dont la taille varie entre 1,3 et 3,3 nm en fonction du tensioactif utilisé [4]. L'incorporation de fonctions amine par co-condensation entre le tétraéthoxysilane et l'aminopropyltriéthoxysilane conduit à un matériau poreux et fonctionnel applicable à la préconcentration chimique des ions Cu^{II} d'une solution aqueuse avant leur détection électrochimique jusqu'à une limite de détection de 3×10^{-9} M [5].

Immobilisation de protéines redox et modification d'électrodes nanostructurées

La taille des protéines redox qui ont ensuite été immobilisées par ce procédé d'électrogénération sol-gel est de l'ordre d'une dizaine de nm. L'objet de cette étude était d'abord de montrer que la protéine redox conservait, après son immobilisation par électrogénération dans un gel de silice, une activité catalytique utilisable pour l'élaboration d'un capteur ou d'un bioprocédé d'électrosynthèse. Nous voulions ensuite montrer que l'électrochimie pouvait autoriser un contrôle très fin de la croissance du film pour modifier de façon optimale une électrode nanostructurée. Un exemple est donné dans la *figure 1* pour l'obtention d'une électrode biofonctionnelle composée de fibres de platine ayant un diamètre d'environ 60 nm qui ont été recouvertes d'une couche mince de silice contenant la glucose oxydase. Cette protéine redox catalyse l'oxydation du β -D-glucose en D-glucono-1,5-lactone en produisant du H_2O_2 qui peut alors être détecté par les nanofibres de platine pour former un capteur glucose

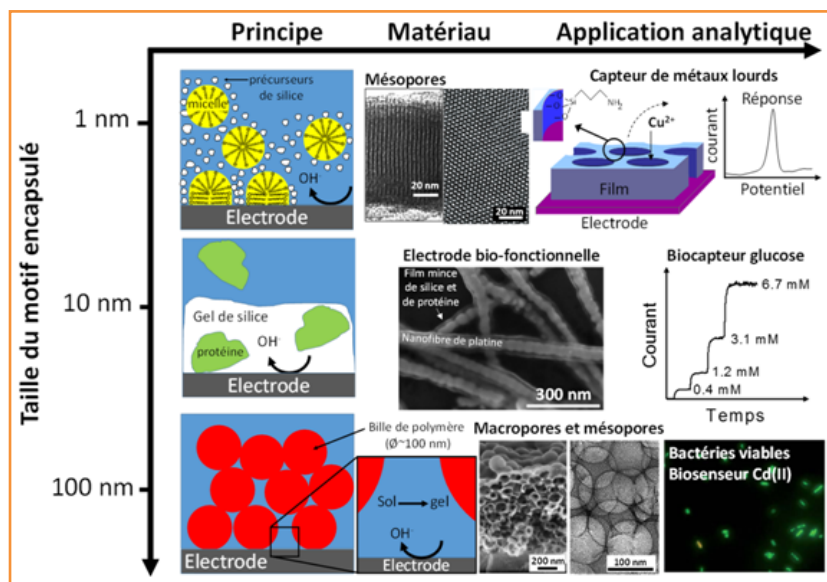


Figure 1 - Illustrations du principe d'électrogénération sol-gel, du matériau obtenu et de l'application analytique en fonction de la taille du motif encapsulé (micelles, protéines, particules ou bactéries). Les applications analytiques sont la détection de métaux lourds par redissolution anodique (Cu^{II}, en haut) ou par bioluminescence (Cd^{II}, en bas) et la détection de glucose (milieu).

dont la réponse en courant est ici dépendante de la concentration en glucose de 0,4 à 6,7 mM [6].

Macrostructuration et immobilisation de bactéries

Des objets plus grands, de l'ordre de la centaine de nm, peuvent enfin être recouverts ou immobilisés par la silice électrogénérée. Si l'électrogénération sol-gel est conduite en présence de tensioactifs et de billes de polystyrène, la calcination de ces agents texturants produit une double porosité, macroporeuse (~ 100 nm) et mésoporeuse (~ 3 nm) [7]. Si des bactéries viables sont utilisées, l'électrogénération sol-gel menée en présence de silicate de sodium conduit à la formation sur l'électrode d'un matériau hybride dans lequel les bactéries conservent une viabilité et sont utilisées comme biosenseur environnemental [8]. Les bactéries expriment dans cet exemple une fluorescence en présence de 10⁻⁶ M d'ions Cd^{II}.

Modification de l'interface liquide-liquide par de la silice mésoporeuse

La silice mésoporeuse peut aussi être générée par électrochimie à l'interface formée entre deux solutions non miscibles. Pour ce type d'électrochimie inhabituelle, l'électrode de travail, où d'ordinaire ont lieu les transferts d'électrons, est remplacée par l'interface formée entre une phase organique et une phase aqueuse. Les événements électrochimiques à l'interface liquide-liquide sont les transferts d'ions, contrôlés par la différence de potentiel appliquée entre les deux phases et donnant lieu à des variations de courant [9]. En appliquant le potentiel adéquat, le tensioactif est transféré de la phase organique vers la phase aqueuse, catalysant la condensation de la silice autour des micelles de tensioactif. Les conditions de dépôts telles que la concentration initiale de tensioactif dans la phase organique et la quantité de tensioactif transférée influent sur la morphologie du dépôt tant à l'échelle microscopique qu'à l'échelle mésoscopique [10]. Les dépôts de silice ont été caractérisés en étudiant le transfert à l'interface liquide-liquide modifiée de six ions modèles. L'impact de la présence de la silice mésoporeuse à l'interface liquide-liquide varie en fonction de la taille et de la charge des ions étudiés,

offrant la possibilité future d'utiliser ces dépôts de silices comme filtres moléculaires à des fins analytiques.

Conclusion

L'orientation remarquable des pores obtenue sous potentiel électrolytique par auto-assemblage de micelles tensioactives et de précurseurs de silice est un bon exemple de l'apport de l'électrochimie dans ce monde des matériaux nanostructurés. La richesse de la chimie sol-gel vient de la grande diversité des matériaux hybrides pouvant être préparés et nous avons voulu montrer ici que des protéines ou même des cellules vivantes pouvaient être immobilisées par électrogénération sol-gel, ouvrant la voie à l'élaboration de dispositifs bioélectrochimiques pour l'analyse ou l'électrosynthèse enzymatique ou microbienne. Enfin, l'extension de ces différents concepts pour conduire des expériences à l'interface liquide-liquide contribuera certainement dans les années à venir à la dynamique de ce domaine de recherche.

Références

- [1] Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissière C., Nicole L., "Chimie douce": a land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials, *Comptes Rendus Chimie*, **2010**, *13*, p. 3.
- [2] Shacham R., Avnir D., Mandler D., Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, p. 384.
- [3] Walcarius A., Sibottier E., Etienne M., Ghanbaja J., Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, p. 602.
- [4] Etienne M., Guillemin Y., Grosso D., Walcarius A., Electrochemical approaches for the fabrication and/or characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films: a review, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, *405*, p. 1497.
- [5] Etienne M., Goux A., Sibottier E., Walcarius A., Oriented mesoporous organosilica films on electrode: a new class of nanomaterials for sensing, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2009**, *9*, p. 2398.
- [6] Mazurenko I., Etienne M., Ostermann R., Smarsly B.M., Tananaiko O., Zaitsev V., Walcarius A., Controlled electrochemically-assisted deposition of sol-gel biocomposite on electrospun platinum nanofibers, *Langmuir*, **2011**, *27*, p. 7140.
- [7] Etienne M., Sallard S., Schröder M., Guillemin Y., Mascotto S., Smarsly B.M., Walcarius A., Electrochemical generation of thin silica films with hierarchical porosity, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, p. 3426.
- [8] Ghach W., Etienne M., Billard P., Jorand F.P.A., Walcarius A., Electrochemically assisted bacteria encapsulation in thin hybrid sol-gel films, *J. Mater. Chem. B*, **2013**, *1*, p. 1052.
- [9] Arrigan D.W.M., Herzog G., Scanlon M.D., Strutwolf J., Bioanalytical applications of electrochemistry at liquid-liquid micro-interfaces, In *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 25, A.J. Bard, C.G. Zoski (eds), CRC Press, **2013**, p. 105-178.
- [10] Poltorak L., Herzog G., Walcarius A., Electrochemically assisted generation of silica deposits using a surfactant template at liquid/liquid micro-interfaces, *Langmuir*, **2014**, *30*, p. 11453.



M. Etienne

Mathieu Etienne (auteur correspondant) et **Grégoire Herzog** sont chargés de recherche au CNRS, Laboratoire de chimie physique et microbiologie pour l'environnement, UMR 7564 CNRS, Université de Lorraine*.



G. Herzog

* Laboratoire de chimie physique et microbiologie pour l'environnement, UMR 7564 CNRS, Université de Lorraine, 405 rue de Vandœuvre, F-54600 Villers-lès-Nancy.
Courriels : mathieu.etienne@univ-lorraine.fr ;
gregoire.herzog@univ-lorraine.fr

Classification Périodique

légende

masse atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

symbole (2)

nom

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																													
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium																													
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon																													
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon																													
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton																													
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon																													
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon																													
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 Ce Cérium</td> <td>59 140,9 Pr Praséodyme</td> <td>60 144,2 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150,4 Sm Samarium</td> <td>63 152,0 Eu Europium</td> <td>64 157,3 Gd Gadolinium</td> <td>65 158,9 Tb Terbium</td> <td>66 162,5 Dy Dysprosium</td> <td>67 164,9 Ho Holmium</td> <td>68 167,3 Er Erbium</td> <td>69 168,9 Tm Thulium</td> <td>70 173,0 Yb Ytterbium</td> <td>71 175,0 Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 Th Thorium</td> <td>91 231,0 Pa Protactinium</td> <td>92 238,0 U Uranium</td> <td>93 237,0 Np Neptunium</td> <td>94 242 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 254 Es Einsteinium</td> <td>100 253 Fm Fermium</td> <td>101 256 Md Mendélévium</td> <td>102 254 No Nobélium</td> <td>103 257 Lr Lawrencium</td> </tr> </table>																58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium
58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium																																		
90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium																																		

(H Bépa, chimie PCSI)