L'essor des films de silice mésoporeuse en électrochimie

Résumé Des films de silice organisés à l'échelle nanométrique et présentant une structure mésoporeuse verticalement orientée peuvent être obtenus en combinant la chimie sol-gel, la physico-chimie des tensioactifs et la polarisation d'électrode, selon un mécanisme d'auto-assemblage induit par électrochimie. La méthode est basée sur une polarisation cathodique conduisant à la formation transitoire d'hémi-micelles de tensioactif cationique à la surface de l'électrode et induisant une montée de pH à l'interface électrode/solution initiant la polycondensation des précurseurs inorganiques autour du porogène, résultant en une croissance orthogonale d'un film mésostructuré. Il est également possible de combiner cette approche avec la « chimie clic » pour générer des films mésoporeux fonctionnalisés à propriétés dédiées, donnant naissance à de véritables nanoréacteurs incorporant un grand nombre de groupements fonctionnels aisément accessibles. Le contrôle de l'orientation et la souplesse de fonctionnalisation ouvrent de nouvelles voies d'application dans des domaines tels que les capteurs, les membranes à perméabilité sélective et les nanotechnologies.

Mots-clés **Électrochimie, procédé sol-gel, matériaux mésoporeux, films minces.**

Abstract **The rise of mesoporous silica films in electrochemistry**
Ordered mesoporous silica films exhibiting vertically-aligned nanopore channels can be obtained by combining sol-gel chemistry, surfactant physico-chemical properties and electrode polarization, according to an electrochemically induced self-assembly mechanism. The method is based on the application of a cathodic potential likely to organize transient hemi-micelles of cationic surfactant onto the electrode surface and to induce simultaneously a pH increase inducing the polycondensation of silica precursors around the surfactant template at the electrode/solution interface, generating thereby the vertical growth of a mesoporous film. One can also combine this approach with "click chemistry" in order to generate functionalized mesoporous silica films with well-defined properties, giving rise to nanoscale reactors bearing a high number of easily accessible organo-functional groups. The accurate control of orientation and the versatility of the functionalization process open new avenues in applied fields such as sensors, semi-permeable membranes and nanotechnologies.

Keywords **Electrochemistry, sol-gel process, mesoporous materials, thin films.**

Pourquoi des films mésoporeux ?

Depuis leur découverte au début des années 1990 [1], les matériaux mésoporeux à structure régulière générés à l'aide de porogènes supramoléculaires (tels que les assemblages de tensioactifs ou les copolymères à blocs) ont connu un essor extraordinaire en science des matériaux et possèdent un fort potentiel d'application dans des domaines comme l'énergie, les capteurs, l'environnement ou encore la santé. Ils présentent en effet des architectures de pore fascinantes, caractérisées par une structure tridimensionnelle régulière de canaux mésoporeux de taille monodisperse (contrôlable de 2 à 10 nm et au-delà), des aires spécifiques extrêmement grandes (pouvant être supérieures à 1 000 m^2/g), et la possibilité de les élaborer dans différentes morphologies. Les films minces constituent une morphologie particulièrement attrayante pour bon nombre d'applications et diverses stratégies de synthèse ont été développées afin d'obtenir des dépôts mésoporeux à caractéristiques reproductibles et à propriétés dédiées [2-3]. Les films de silice mésoporeuse sont généralement obtenus par un procédé d'auto-assemblage induit par évaporation permettant le contrôle de la structure finale (hexagonale, cubique ou lamellaire) [4].

En dépit des avancées considérables réalisées dans le domaine des films mésoporeux ordonnés, le contrôle précis de l'orientation des structures hexagonales 2D est un sujet qui a beaucoup occupé la communauté aux cours de la dernière décennie [5]. En particulier, l'accès à un arrangement hexagonal compact de canaux 1D tous orientés orthogonalement au support est hautement désirable pour des applications de type capteur, membrane ou stockage de l'énergie, car cette configuration est optimale en termes d'efficience des processus de transport, mais cela constitue un véritable défi d'un point de vue méthodologie de synthèse [6]. Pour des raisons thermodynamiques, cette configuration est cependant difficilement accessible par les méthodes conventionnelles.

Des stratégies palliatives ont donc été proposées, telles que la croissance dans des matrices confinées (membranes poreuses), le recours à des substrats à motifs prédéfinis, la croissance par épitaxie, l'usage de champ magnétique pour orienter la croissance du film, l'auto-assemblage induit par électrochimie ou la croissance en solution (selon la méthode de Stöber) [6]. Cependant, parmi toutes ces approches, seules les deux dernières – l'auto-assemblage induit par électrochimie [7] et la croissance en solution Stöber [8] – ont été reproduites par des groupes indépendants, soulignant leur robustesse. Une étude comparative indique même une plus grande souplesse de la méthode électrochimique qui est plus rapide et plus simple à mettre en œuvre (elle opère à température ambiante), mais qui est évidemment restreinte aux supports conducteurs électroniques [9].

Obtention de films mésoporeux orientés par voie électrochimique

Le principe de la méthode d'auto-assemblage induit par électrochimie (« electrochemically assisted self-assembly », EASA) est illustré à la *figure 1*. Il est basé sur l'application d'un

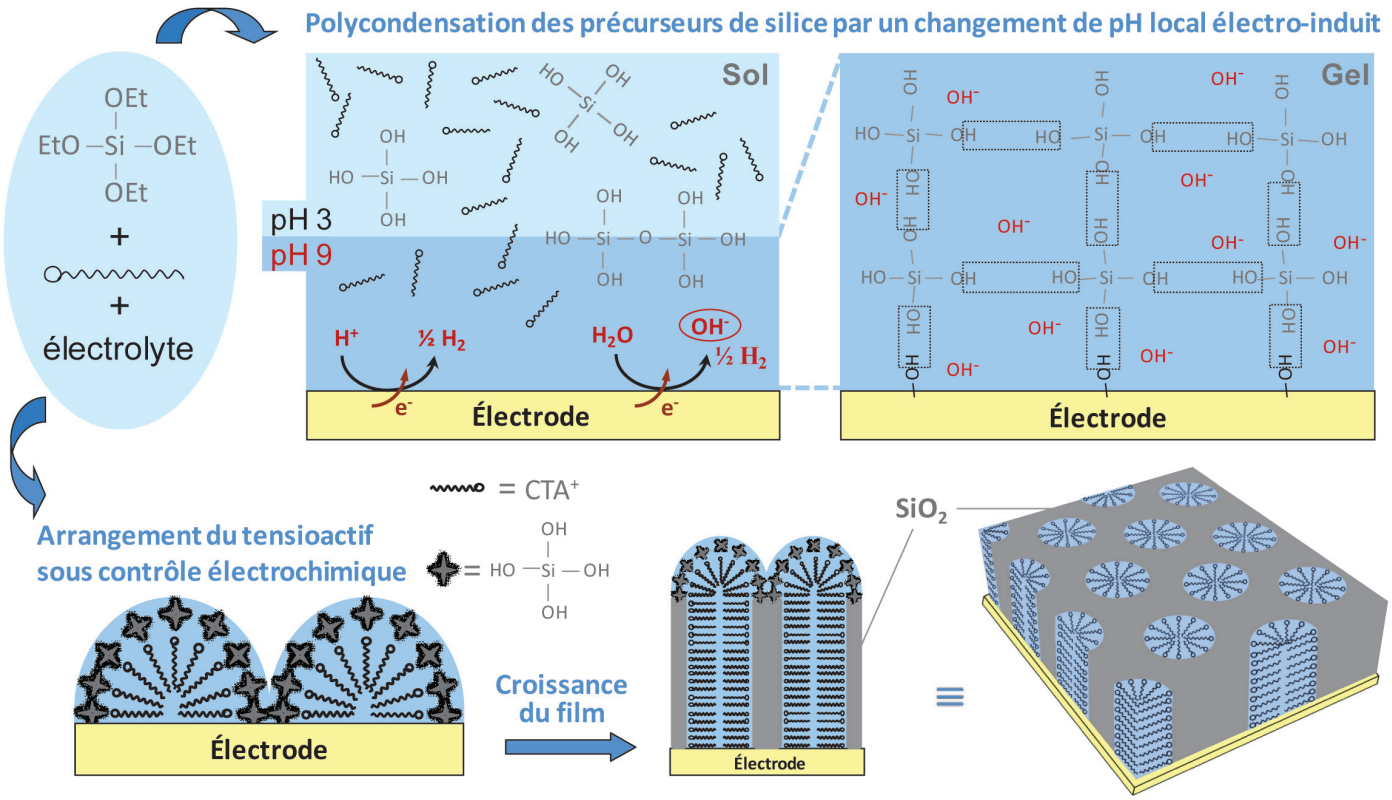

Figure 1 - Schéma illustrant la méthode électrochimique de préparation d'un film de silice mésoporeuse dont les canaux sont orientés verticalement par rapport à l'électrode.

potentiel cathodique adéquat à une électrode plongée dans un sol contenant un précurseur de type tétraalcoxysilane (tétraéthoxysilane, TEOS, par exemple) et un agent directeur de structure de type tensioactif cationique (bromure de cétyltriméthylammonium, CTAB), ainsi qu'un électrolyte-support, de sorte à générer le catalyseur de polycondensation. Le pH du sol est fixé à 3, correspondant à une situation où les précurseurs silylés sont hydrolysés. Sous l'effet du potentiel appliqué, l'interface électrode/solution voit son pH augmenter à des valeurs autour de 9-10, ce qui induit la polycondensation des précurseurs inorganiques autour des assemblages de tensioactif. Le rôle du potentiel négatif ne se limite pas qu'à générer des ions hydroxyle induisant la formation du réseau silicaté, mais il conduit également à former de manière transitoire des hémi-micelles du tensioactif cationique à la surface de l'électrode négative, qui est à l'origine de la croissance orthogonale du film de silice mésoporeuse. La méthode EASA résulte donc d'un auto-assemblage de tensioactif sous contrôle de potentiel avec un dépôt sol-gel induit par voie électrochimique. Ce mécanisme de croissance d'un film à partir de la surface du support (une électrode dans ce cas) est donc conceptuellement différent des techniques de formation de films mésoporeux par évaporation, et permet d'expliquer l'alignement vertical des canaux de silice. La concentration de tensioactif permettant l'obtention de la mésostructure régulière correspond à des valeurs proches de la concentration micellaire critique et la modulation de la teneur en précurseurs silylés dans le sol de départ et du temps de dépôt permet d'ajuster l'épaisseur des films formés (dans une gamme allant de 25 à 150 nm) [10]. L'obtention de films plus épais (jusqu'à 400 nm) est possible *via* des électrodépôts successifs [11], avec une étape de lavage entre chaque dépôt afin d'éviter la formation d'agrégats issus d'une gélification de masse [10]. Les clichés de microscopie électronique (à balayage et en transmission) permettent de confirmer la formation d'un film

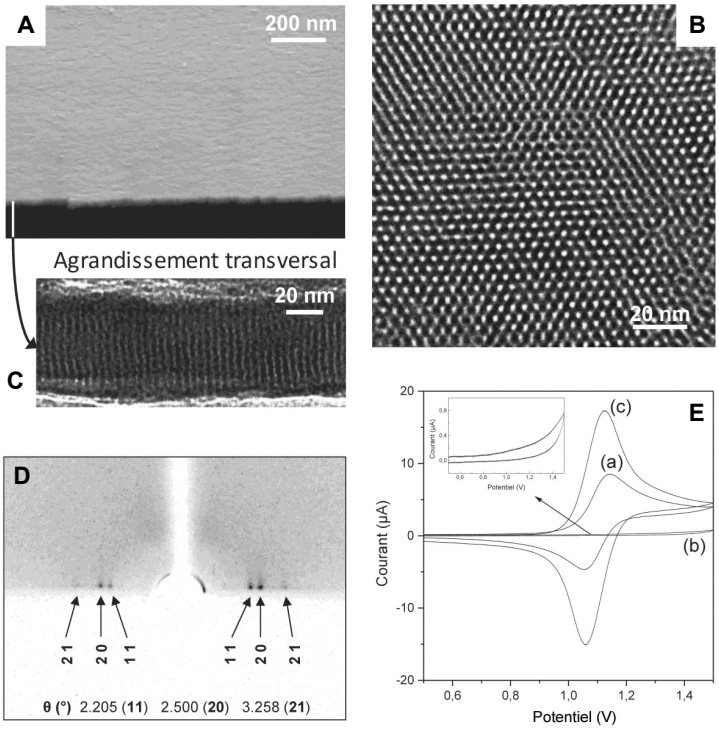

Figure 2 - (A-D) Images MEB à effet de champ (A) et MET (vues du dessus (B) et en coupe (C)), et diffractogramme X obtenu en incidence rasante (D) d'un film de silice mésoporeuse généré sur électrode d'ITO (« indium-tin oxide ») en présence d'un tensioactif (bromure de cétyltriméthylammonium). (E) Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans 0,5 mM $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ sur ITO nu (a) et sur ITO recouvert du film (b, c), respectivement avant (b) et après (c) extraction du tensioactif.

uniforme à la surface de l'électrode (*figure 2A*) et de mettre en évidence une grande qualité d'organisation sous la forme d'un réseau hexagonal régulier de canaux mésoporeux (*figure 2B*) tous orientés orthogonalement par rapport au plan du film (*figure 2C*). Ces observations microscopiques sont confortées par la diffraction des rayons X en incidence rasante

(*figure 2D*) démontrant un arrangement hexagonal compact des canaux avec un paramètre de maille de l'ordre de 4 nm, en cohérence avec une taille de pore de 2 nm.
Ces films de silice ordonnés à porosité orientée peuvent être déposés en mode potentiostatique ou galvanostatique sur différents supports conducteurs (ITO, carbone, platine, or, cuivre, silicium). Afin de pouvoir profiter pleinement des propriétés de ces films minces, il convient de leur assurer une bonne adhésion à la surface du support. Ceci est facilement obtenu pour des surfaces d'électrode porteuses de fonctions hydroxyle susceptibles de former des liaisons covalentes avec la silice (comme l'ITO par exemple), mais peut nécessiter l'usage d'une « colle moléculaire » pour d'autres substrats (le carbone par exemple) [12]. Des films uniformes et d'épaisseur constante peuvent être formés sur des surfaces présentant une hétérogénéité morphologique ou de composition [7], contrairement aux méthodes de dépôt par évaporation qui sont le plus souvent limitées à des supports plans. Il est également possible de les déposer sous forme de motifs à l'échelle de quelques microns, au moyen de la microscopie électrochimique à balayage [13]. En plus de son apport en synthèse, l'électrochimie offre un moyen simple et efficace de contrôler la bonne qualité des dépôts. En utilisant une sonde redox en solution, une absence totale de signal voltampérométrique avant extraction du tensioactif (voir courbe b et insert à la *figure 2E*) démontre un dépôt continu et sans craquelure à la surface de l'électrode. *A contrario*, après avoir enlevé le porogène, un signal très bien défini (voir courbe c à la *figure 2E*) témoigne d'une excellente perméabilité du film mésoporeux orienté.

Des propriétés remarquables de perméabilité sélective

De nombreuses applications dans le domaine des capteurs électrochimiques nécessitent de pouvoir reconnaitre sélectivement l'analyte cible en présence d'interférents potentiels. Des films minces à perméabilité sélective sont susceptibles de relever ce défi. Les films orientés obtenus par EASA présentent une densité de canaux mésoporeux extrêmement élevée (environ 10^{13} pores par cm^2). Leur faible diamètre (2 nm), sur une longueur de plusieurs dizaines de microns et selon un arrangement compact, laisse présager des effets de taille et de confinement. Ceux-ci se traduisent par des propriétés de sélectivité de taille et de charge à l'échelle moléculaire.
La *figure 3* illustre les propriétés de sélectivité de charge sur base d'un schéma simplifié (partie A) et de courbes voltampérométriques caractéristiques (partie B). Comme évoqué plus haut pour les cations (*figure 2E*), toute espèce chargée ne peut atteindre la surface d'électrode avant extraction du tensioactif, celui-ci imposant une barrière hydrophobe imperméable (voir les courbes en rouge des parties B_1 et B_3 de la *figure 3* indiquant une absence de réponse pour $Ru(NH_3)_6^{3+}$ et $Fe(CN)_6^{3-}$). Par contre, des sondes redox neutres (comme le ferrocène-diméthanol, $Fc(MeOH)_2$), susceptibles d'être dissoutes au sein du cristal liquide formé par le tensioactif confiné dans les canaux mésoporeux, peuvent diffuser jusqu'à la surface de l'électrode et donner une réponse voltampérométrique bien définie mais décalée vers des potentiels anodiques (courbe en rouge de la partie B_2 de la *figure 3*) pour des raisons de stabilité différente dans ce milieu qu'en solution aqueuse.
Après avoir extrait le tensioactif, les films deviennent poreux vis-à-vis de toutes les espèces, mais des différences

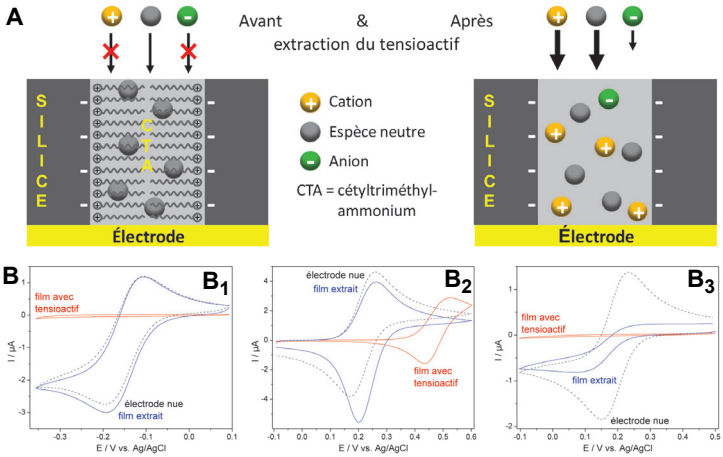

Figure 3 - (A) Schémas illustratifs et (B) voltampérogrammes cycliques enregistrés au moyen d'une électrode d'ITO nue (pointillés noirs) ou recouverte d'un film de silice mésoporeuse orienté, respectivement avant (rouge) et après (bleu) extraction du tensioactif, dans une solution aqueuse contenant 0,1 mM $Ru(NH_3)_6^{3+}$ (B_1), $Fc(MeOH)_2$ (B_2) ou $Fe(CN)_6^{3-}$ (B_3).

importantes apparaissent : alors que les cations et molécules neutres donnent des réponses intenses, du même ordre de grandeur que sur électrode nue, la réponse des anions est très nettement moindre (courbes en bleu, *figure 3B*). La réponse des sondes cationiques est même légèrement plus intense que celle enregistrée sur électrode nue. Cette sélectivité de charge s'explique par des effets électrostatiques liés à la charge négative des murs de silice (à pH supérieur à 3, la surface de la silice est négative, les groupements silanol sont déprotonés et des fonctions silanolate apparaissent), conduisant à la répulsion des anions et une possible accumulation des cations. L'effet est bien marqué à cause du confinement imposé par des pores réguliers de très petit diamètre. La grande intensité des courants observés (sondes positives et neutre) témoigne d'une faible résistance au transport de matière au travers du film, grâce à l'orientation optimale (verticale) des canaux mésoporeux. Notons également la possibilité de modulation/amplification de la réponse des espèces anioniques, soit par variation de force ionique, soit par l'usage d'un médiateur électrochimique [14].
Si des espèces de petite taille peuvent facilement traverser le film mésoporeux, celles présentant des dimensions plus grandes que le diamètre des pores s'en trouvent exclues, conférant à ce type de membrane une sélectivité de taille. Ceci a d'abord été démontré pour des protéines redox (absence de réponse de l'hémoglobine [15], par exemple), mais les résultats les plus spectaculaires ont été obtenus pour des films caractérisés par des diamètres de pore distincts mais relativement proches (2,0 et 2,9 nm) et l'usage d'une sonde redox de type nanoferrocényle de taille intermédiaire (*figure 4*). Les résultats montrent clairement la propriété de tamis moléculaire du film mésoporeux orienté à l'échelle du nanomètre, ce qui est un comportement rare pour un dépôt constitué de murs de silice amorphe [16].

Stratégies de fonctionnalisation pour améliorer la réactivité

Afin de pouvoir moduler la réactivité de ces films de silice mésoporeuse orientés, il est souhaitable de pouvoir les fonctionnaliser avec différents types de groupements organiques susceptibles d'induire des propriétés dédiées. Il a cependant vite été montré que les méthodes conventionnelles de fonctionnalisation de surface des silices (greffage post-synthèse

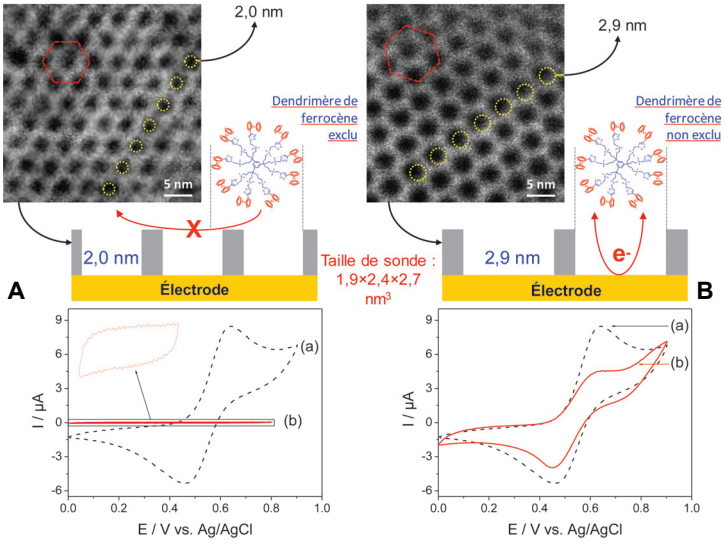

Figure 4 - Micrographies MET à balayage, schémas simplifiés et voltampérogrammes cycliques illustrant la propriété de tamis moléculaire de films mésoporeux orientés présentant des diamètres de pore de 2,0 nm (A) et 2,9 nm (B). Les courbes voltampérométriques ont été obtenues sur électrode d'ITO nue (a) ou recouverte du film de silice mésoporeuse (b) en présence de 0,12 mM d'un dendrimère nanoferrocényle (dans THF + 0,2 M $TBABF_4$). Les films ont été préparés en utilisant les tensioactifs de bromure de cétyltriméthylammonium (A) et d'octadécyltriméthylammonium (B), démontrant une sélectivité de taille parfaite (sonde exclue dans le premier cas et film perméable dans le second).

et co-condensation) présentaient des limites. Le greffage post-synthèse au moyen d'organosilanes conduisait à boucher les canaux mésoporeux [17] et la synthèse en une étape par co-condensation de précurseurs de type tétraalcoxysilane et organosilane n'était applicable qu'à des groupements fonctionnels simples (amine, thiol) et en quantité limitée [18-19].

C'est pourquoi nous avons développé une autre approche basée sur une combinaison de l'EASA et de la « chimie clic » (*figure 5*). La méthode EASA implique ici le recours à un sol hydroalcoolique contenant à la fois TEOS et un organosilane porteur de groupements azoture ((3-azidopropyle)triméthoxysilane, AzPTMS), dont la co-condensation électro-induite en présence de CTAB donne lieu à la formation de films de silice mésoporeuse très ordonnée, orientée et fonctionnalisée par des groupements azoture (*figure 5A*), et ce jusqu'à 40 % molaire d'AzPTMS dans le sol de départ [17]. La fonction azoture est ensuite exploitée en « chimie clic » pour fixer des molécules organiques porteuses d'un groupe alcyne (comme le propargyle-ferrocène, *figure 5B₁*), avec un excellent rendement grâce à la bonne accessibilité des groupements azoture au sein de la mésostructure organisée. Le succès de la fonctionnalisation par le ferrocène se traduit par des courbes voltampérométriques bien définies (*figure 5B₂*), dont les courants de pic augmentent continuellement avec la teneur en azoture (dans la gamme des rapports AzPTMS/TEOS allant de 2,5/97,5 à 40/60), avec une bonne stabilité en condition de multicycles de potentiel. Compte tenu du caractère non conducteur électronique de la silice et de la fixation covalente du ferrocène, le transfert de charge s'opère *via* un mécanisme de saut d'électrons entre sites redox adjacents [20], ce qui explique qu'en deçà d'un seuil minimal de fonctionnalisation (2,5 %), aucun signal ne peut être détecté (groupes ferrocène trop éloignés les uns des autres). Cette approche constitue une réelle plateforme d'ingénierie moléculaire pour la fonctionnalisation de films mésoporeux car il existe de nombreuses molécules porteuses de groupement alcyne susceptibles de réagir de la sorte.

Il est possible d'aller un peu plus loin dans le développement de l'approche en rajoutant un précurseur supplémentaire (le mercaptopropyle-triméthoxysilane, MPTMS) dans le sol de synthèse, de manière à former des films porteurs à la fois de groupements azoture et thiol exploitables successivement et sélectivement dans deux types de réactions « clic » (azoture-alcyne et thiol-ène), donnant ainsi naissance à des films bifonctionnels [21]. La faisabilité a été démontrée au moyen de groupements électroactifs, permettant notamment de

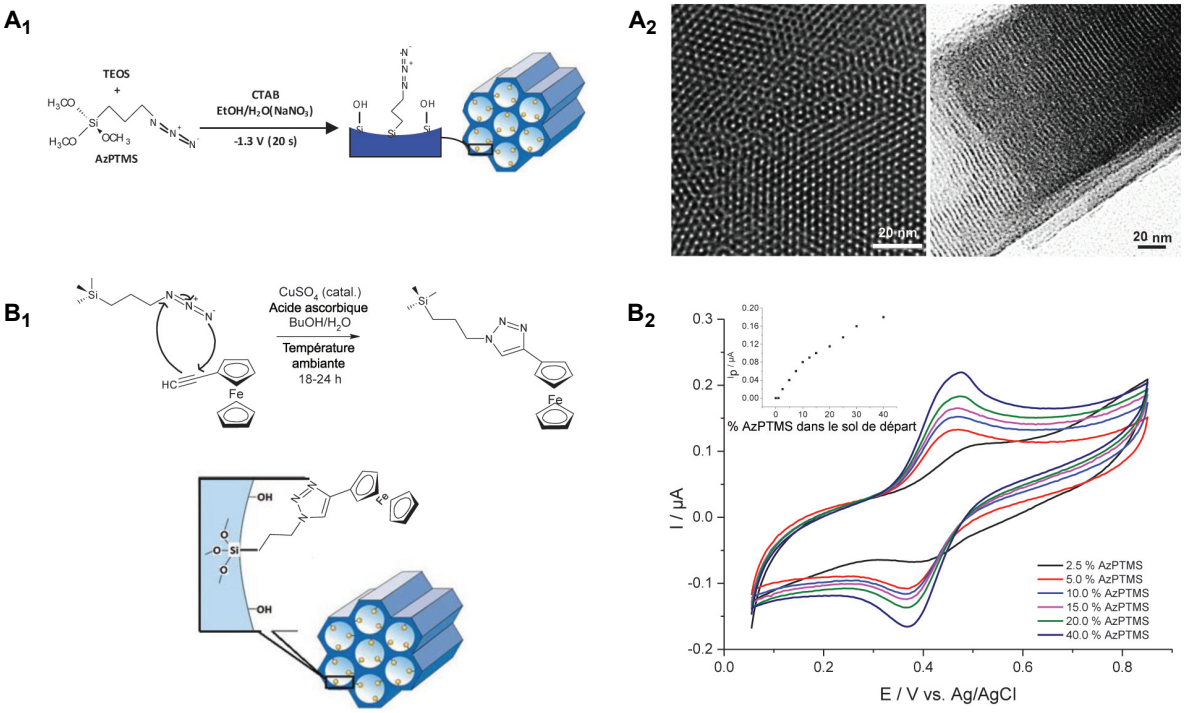

Figure 5 - (A) Schéma illustratif (A_1) et micrographies MET (A_2) d'un film électrogénéré de silice mésoporeuse fonctionnalisée par des groupements azoture. (B) Schéma illustratif de la post-fonctionnalisation par chimie clic de groupements ferrocène (B_1) et voltampérogrammes cycliques enregistrés au moyen de ces films contenant des quantités croissantes de ferrocène (B_2), exprimées par rapport à la teneur en organosilane azoturé (AzPTMS) dans le sol.

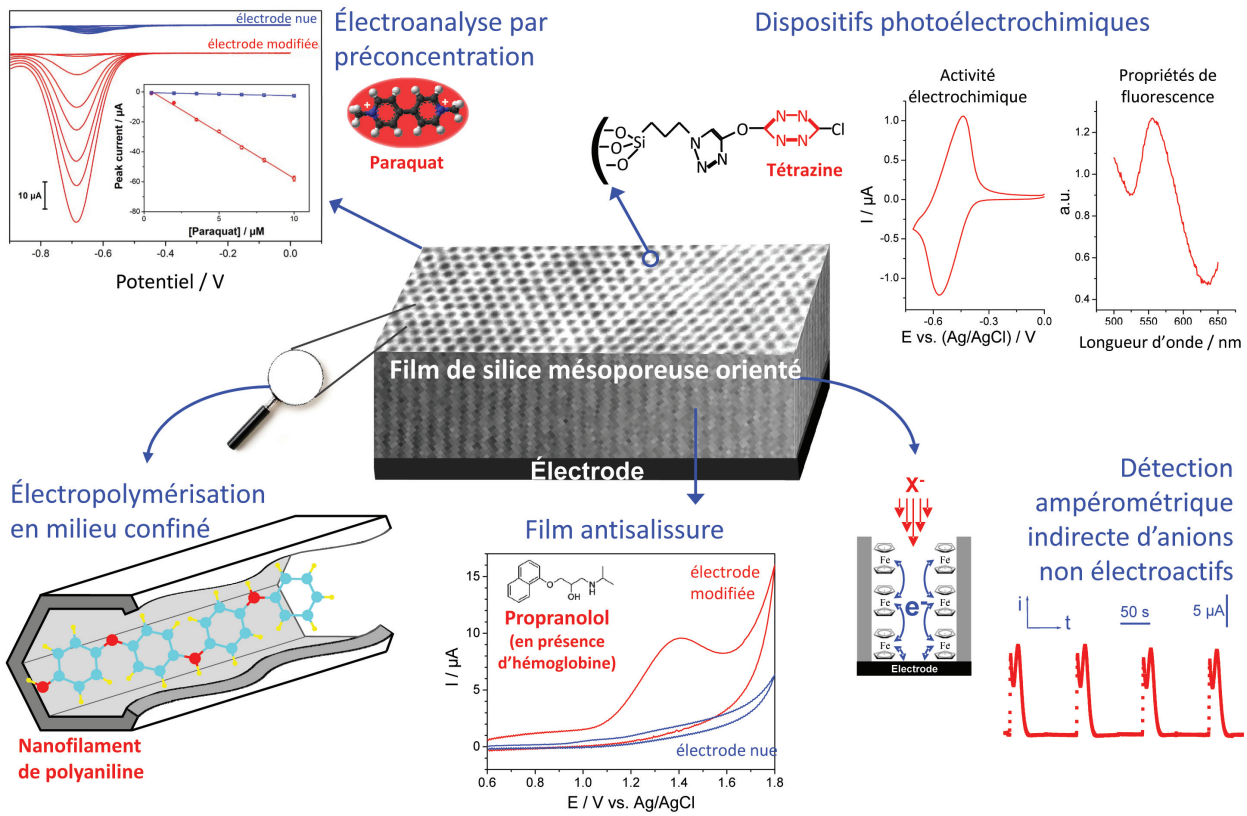

Figure 6 - Exemples d'application des films de silice mésoporeuse orientés en électrochimie.

réaliser des transferts de charge à longue distance au travers d'une membrane isolante [16], mais la stratégie est applicable à bien d'autres entités porteuses de groupement alcyne ou alcène. Ces films multifonctionnels offrent de réelles perspectives pour l'élaboration de systèmes supramoléculaires en milieu confiné (chaines de transfert d'électrons, photosynthèse artificielle, photo-électrochromisme).

Domaines d'application

Les matériaux mésoporeux à structure régulière trouvent de nombreuses applications en électrochimie, notamment pour le stockage de l'énergie ou les capteurs [22]. La *figure 6* illustre au travers de quelques exemples l'intérêt des films mésoporeux orientés pour des applications potentielles, principalement dans le domaine de l'électroanalyse. Les propriétés de tamis moléculaire peuvent être mises à profit pour l'élaboration de membranes « anti-encrassement », autorisant par exemple la détection de l'agent β-bloquant propranolol en présence d'hémoglobine (impossible sur électrode nue en raison de l'adsorption de la protéine, mais possible en présence du « filtre » mésoporeux) [15]. La sélectivité de charge a été exploitée pour la détection de l'herbicide paraquat (une espèce électroactive dicationique) à l'état de traces dans des eaux naturelles jusqu'à une concentration minimale de 12 nM [23]. Ce type d'électroanalyse par préconcentration est aussi applicable à la détection de cations métalliques après accumulation au sein de films mésoporeux fonctionnalisés par des ligands organiques [18-19]. Les grandes sensibilités obtenues sont dues au transport de matière extrêmement rapide au sein de ces canaux réguliers orientés verticalement à la surface de l'électrode [18, 24]. Les films minces fonctionnalisés par des groupements ferrocène sont applicables à la détection ampérométrique indirecte d'anions non électroactifs sur la base de leur action de neutralisation de charge lors de l'oxydation des entités ferrocéniques ; ceci a d'ailleurs été étendu à l'analyse d'anions en mélange après séparation par chromatographie ionique [25]. La fixation covalente de tétrazine au sein des films a conduit à l'élaboration de systèmes photoélectrochimiques présentant des réponses électrochimique et en fluorescence particulièrement stables [26]. On peut également envisager l'usage des canaux mésoporeux comme moule pour faire croitre des nanofils moléculaires tels que des polymères conducteurs [27]. Une fois enlevées de leur support, ces membranes autoportantes sont prometteuses pour des applications dans le domaine des séparations moléculaires [28].

[1] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **1992**, *359*, p. 710.

[2] Sanchez C., Boissière C., Grosso D., Laberty C., Nicole L., Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 682.

[3] Feng D., Wei J., Wang M., Yue Q., Deng Y., Asiri A.M., Zhao D., Advances in mesoporous thin films via self-assembly process, *Adv. Porous Mater.*, **2013**, *1*, p. 164.

[4] Grosso D., Cagnol F., Soler-Illia G.J.D.A.A., Crepaldi E.L., Amenitsch H., Brunet-Bruneau A., Bourgeois A., Sanchez C., Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, p. 309.

[5] Wu K.C., Jiang X., Yamauchi Y., New trend on mesoporous films: precise controls of one-dimensional (1D) mesochannels toward innovative applications, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, p. 8934.

[6] Urbanova V., Walcarius A., Vertically-aligned mesoporous silica films, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2014**, *640*, p. 537.

[7] Walcarius A., Sibottier E., Etienne M., Ghanbaja J., Electrochemically-assisted self-assembly of mesoporous silica thin films, *Nature Mater.*, **2007**, *6*, p. 602.

[8] Teng Z., Zheng G., Dou Y., Li W., Mou C.Y., Zhang X., Asiri A.M., Zhao D., Highly ordered mesoporous silica films with perpendicular mesochannels by a simple Stöber-solution growth approach, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 2173.

[9] Robertson C., Beanland R., Boden S.A., Hector A.L., Kashtiban R.J., Sloan J., Smith D.C., Walcarius A., Ordered mesoporous silica films with pores oriented perpendicular to a titanium nitride substrate, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, p. 4763.

[10] Goux A., Etienne M., Aubert E., Lecomte C., Ghanbaja J., Walcarius A., Oriented mesoporous silica films obtained by electro-assisted self-assembly (EASA), *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, p. 731.
[11] Giordano G., Vilà N., Aubert E., Ghanbaja J., Walcarius A., Multi-layered, vertically-aligned and functionalized mesoporous silica films generated by sequential electrochemically assisted self-assembly, *Electrochim. Acta*, **2017**, *237*, p. 227.
[12] Nasir T., Zhang L., Vilà N., Herzog G., Walcarius A., Electrografting of 3-aminopropyltriethoxysilane on glassy carbon electrode for the improved adhesion of vertically oriented mesoporous silica thin films, *Langmuir*, **2016**, *32*, p. 4323.
[13] Guillemin Y., Etienne M., Sibottier E., Walcarius A., Micro-scale controlled electrogeneration of patterned mesoporous silica thin films, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, p. 5313.
[14] Karman C., Vilà N., Walcarius A., Amplified charge transfer for anionic redox probes through oriented mesoporous silica thin films, *ChemElectroChem*, **2016**, *3*, p. 2130.
[15] Serrano M.B., Despas C., Herzog G., Walcarius A., Mesoporous silica thin films for molecular sieving and electrode surface protection against biofouling, *Electrochem. Commun.*, **2015**, *52*, p. 34.
[16] Vilà N., André E., Ciganda R., Ruiz J., Astruc D., Walcarius A., Molecular sieving with vertically-aligned mesoporous silica films and electronic wiring through isolating nanochannels, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, p. 2511.
[17] Vilà N., Ghanbaja J., Aubert E., Walcarius A., Electrochemically assisted generation of highly ordered azide-functionalized mesoporous silica for oriented hybrid films, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 2945.
[18] 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.
[19] Herzog G., Vodolazkaya N.A., Walcarius A., Platinum ultramicroelectrodes modified with electrogenerated surfactant-templated mesoporous organosilica films: effect of film formation conditions on its performance in preconcentration electroanalysis, *Electroanalysis*, **2013**, *25*, p. 2595.
[20] Vilà N., Walcarius A., Electrochemical response of vertically-aligned, ferrocene-functionalized mesoporous silica films: effect of supporting electrolyte, *Electrochim. Acta*, **2015**, *179*, p. 304.
[21] Vilà N., Ghanbaja J., Walcarius A., Clickable bifunctional and vertically-aligned mesoporous silica films, *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**, *3*, p. 1500440.
[22] Walcarius A., Mesoporous materials and electrochemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, p. 4098.
[23] Nasir T., Herzog G., Liu L., Hébrant M., Despas C., Walcarius A., Mesoporous silica thin films for improved electrochemical detection of paraquat, *ACS Sensors*, **2018**, *3*, p. 484.
[24] Etienne M., Guillemin Y., Grosso D., Walcarius A., Electrochemical approaches for the fabrication and/or the characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films: a review, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, *405*, p. 1497.
[25] Karman C., Vilà N., Despas C., Walcarius A., Indirect amperometric detection of non-redox ions using a ferrocene-functionalized and oriented mesoporous silica thin film on electrode, *Electrochim. Acta*, **2017**, *228*, p. 659.
[26] Vilà N., Allain C., Audebert P., Walcarius A., Tetrazine-functionalized and vertically-aligned mesoporous silica films with electrochemical activity and fluorescence properties, *Electrochem. Commun.*, **2015**, *59*, p. 9.
[27] Gamero-Quijano A., Karman C., Vilà N., Herzog G., Walcarius A., Vertically aligned and ordered one-dimensional mesoscale polyaniline, *Langmuir*, **2017**, *33*, p. 4224.
[28] Yan F., Lin X., Su B., Vertically ordered silica mesochannel films: electrochemistry and analytical applications, *Analyst*, **2016**, *141*, p. 3482.

Alain WALCARIUS,
est directeur de recherche au CNRS et directeur du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME, UMR 7564 CNRS, Université de Lorraine, Villers-lès-Nancy), où il anime l'équipe de Chimie et électrochimie analytiques.
Il est notamment lauréat du Prix Chercheur confirmé 2015 de la division Chimie physique de la Société Chimique de France.

* alain.walcarius@univ-lorraine.fr

UNION DES PROFESSEURS DE PHYSIQUE ET CHIMIE
udppc

L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les *Bup* de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle avec impression papier trimestrielle

Consultation du *Bup* en ligne par articles et par numéro avec BupDoc

- Pour tous : 1907 → 2013
- Pour les abonnés : 2014 → 2018

Un congrès organisé chaque année par une académie différente

Le site : http://www.udppc.asso.fr

Espace Labo	Espace Collège	Espace Lycée	Documents thématiques
Textes statutaires et documents	Programmes	Enquêtes	Autour de la classification périodique
Gestion du laboratoire…	Liens intéressants	Programmes…	Métrologie…

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr