

# UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

Ecole doctorale 251 : Sciences de l'environnement

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : Géosciences de l'environnement

**Cyprien MAUROY**

Films multicouches nanocristaux de cellulose/Ge-imogolite pour  
l'élaboration de nouveaux matériaux nanoporeux

Soutenue le 06/11/2017 devant le jury :

**Madame Bénédicte PRELOT**

Chargée de Recherche, Université de Montpellier, Rapporteur

**Monsieur Bruno JEAN**

Chargé de Recherche, Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, Rapporteur

**Madame Corinne CHANEAC**

Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Examineur

**Monsieur Clément LEVARD**

Chargé de Recherche, CEREGE, Directeur de thèse

**Monsieur Jérôme ROSE**

Directeur de Recherche, CEREGE, Directeur de thèse

**Monsieur Bernard CATHALA**

Directeur de Recherche, INRA, Directeur de thèse



## *Remerciements*

Voici donc le moment tant attendu par le thésard ! L'écriture des remerciements ! Eh oui, enfin la période de rédaction est terminée ! Je suis néanmoins ravi et fier d'avoir l'occasion de remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de cette aventure hors norme.

Je commence tout d'abord par remercier les membres du jury qui ont évalué ce travail. Merci aux rapporteurs, Madame Bénédicte PRELOT et Monsieur Bruno JEAN ; ainsi qu'à l'examinatrice Corinne CHANEAC d'avoir lu mes travaux et d'y avoir apporté leurs commentaires constructifs. Je remercie également le Labex SERENADE pour avoir financé ce travail.

Mes remerciements vont ensuite à mes directeurs. Mes 3 directeurs !

Je remercie tout d'abord Clément pour ton encadrement continu. Je peux dire aujourd'hui grâce à toi (et pour te faire plaisir ;-)) que les imogolites sont d'intérêt scientifique majeur même si elles ne sont pas reconnues à leur juste valeur. Merci pour ton écoute amicale et ta bienveillance. Mes remerciements vont ensuite à Jérôme pour ta disponibilité malgré ton emploi du temps hors normes, ainsi que pour tes conseils avisés lors de mes différentes prises de décision et pour ta transmission de la rigueur scientifique. Je remercie également Bernard pour ton encadrement sans faille malgré la distance qui nous sépare, pour avoir organisé mes venues à Nantes qui ont grandement participé à ce que ce travail soit une réussite, et surtout pour ta grande capacité à transmettre rapidement et efficacement tes connaissances. Je vous remercie maintenant tous les trois pour vos savoir-faire, savoir-être et votre accessibilité notamment pour votre dialogue lors de mes moments de doute.

Je remercie ensuite toute l'équipe interface et transferts. Merci tout d'abord à Jérôme L., Danielle et Arnaud pour les moments de détente lors des pauses cafés quotidiennes de midi. Merci de m'avoir toujours encouragé dans cette aventure. Je remercie également Armand pour nos discussions passées à refaire le monde et le système éducatif français. Merci à Daniel, Perrine, Mélanie, Vladimir, Lorette, Yuliya, Maureen, Clément L., Fabienne, Camille, Morgane et Emmanuel de m'avoir accordé de travailler dans ces conditions de travail qui en feraient rêver plus d'un et de m'avoir également transmis vos connaissances. Merci à Bernard A., Isabelle G., Hélène et Jean-Paul pour les séances ICP, et surtout de m'avoir supporté lors de mes venues incessantes pour changer les cartouches d'eau Milli-Q !

Je remercie aussi toute l'équipe nantaise et plus particulièrement Céline et Nadège. Merci à vous de m'avoir formé, encadré et de m'avoir apporté votre aide lors des séances de manipulations intensives à Nantes. Merci également d'avoir toujours été disponibles pour m'aider.

Une petite phrase pour les doctorants sans qui les moments au labo n'auraient pas été les mêmes. Je pense particulièrement à Wuhib, et Ricardo.

J'en viens maintenant à remercier ma famille et ma belle-famille. Merci de tout ce que vous avez fait pour moi, pour votre amour, votre soutien dans toutes mes épreuves, et votre bienveillance. Si j'en suis là, c'est en grande partie grâce à vous. Enfin je remercie Myriam pour avoir toujours cru en mes projets, pour m'avoir supporté pendant ces trois ans d'ascenseur émotionnel, pour ton oreille attentive et pour tout ton amour.

Cyprien

Aix-En-Provence, le 25/08/2017

## Liste des abréviations utilisées dans le manuscrit

### Composés chimiques utilisés :

BC : Cellulose bactérienne,  
BCN : Nanocristaux de cellulose bactérienne,  
CNF : Cellulose Nanofibrillée,  
NCC : Nanocristaux de Cellulose,  
PAH : Polyallylamine Hydrochloride,  
PDDA : Poly(DiallylDimethylAmmoniumchloride),  
PEI : Polyéthylénimine,  
PSS : Poly(styrène sulfonate) de sodium,  
TEOS : Tetraéthylorthosilicate,  
TEOG : Germanium (IV) Ethoxide,  
XG : Xyloglucane.

### Techniques de caractérisation :

AFM : Microscopie à Force Atomique,  
DLS : Diffusion dynamique de la lumière,  
DRX : Diffraction des Rayons X,  
EXAFS : Spectrométrie d'absorption des rayons X,  
ICP –AES : Spectrométrie à plasma à couplage inductif- spectrométrie d'émission optique,  
MEB : Microscopie Electronique à Balayage,  
MET : Microscopie Electronique à Transmission,  
QCM-D : Microbalance à Cristal de quartz-Dissipation,  
SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles.

### Autres :

AR : Antireflet,  
DW : Double-feuillet,  
LbL : Layer-by-Layer, couche-par-couche,  
SW : Mono-feuillet.



# Sommaire



<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Etude bibliographique.....</b>	<b>7</b>
<b>1) Les nanoparticules utilisées : l'imogolite et les nanocristaux de cellulose .....</b>	<b>9</b>
1-1) L'imogolite.....	9
1-1-1) De la fibre au matériau tubulaire .....	9
1-1-2) Synthèse de la Si-imogolite, influence des paramètres expérimentaux .....	11
1-1-3) Analogues aux imogolites : les imogolites dopées en Germanium ou Ge-Imogolites .....	13
1-1-4) Origine de la charge de surface de l'imogolite.....	19
1-2) La cellulose .....	20
1-3) Les nanocelluloses.....	23
1-3-1) Les nanocristaux de cellulose bactérienne.....	24
1-3-2) La cellulose nanofibrillée.....	25
1-4) Les nanocristaux de cellulose .....	26
<b>2) Les films multicouches .....</b>	<b>29</b>
2-1) La méthode du couche par couche ou Layer-by-Layer .....	29
2-2) Les principales méthodes de dépôt par voie chimique.....	31
<b>3) Les films multicouches à base de polymère et de nanocristaux de cellulose .....</b>	<b>33</b>
3-1) Croissance des films .....	33
3-2) Influence du facteur de forme sur la topographie des films .....	35
3-3) Influence du type de polymère utilisé.....	36
3-4) Influence de la force ionique.....	37
3-5) Influence de l'étape de séchage.....	39
3-6) Influence du temps d'immersion .....	40
3-7) Influence de la concentration en NCC.....	41
3-8) Propriétés optiques des films (polymère/NCC).....	41
<b>4) Films multicouches à base d'imogolites.....</b>	<b>45</b>
<b>5) Associations Nanocristaux de Cellulose/imogolite en films multicouches .....</b>	<b>46</b>
<b>Chapitre II : .....</b>	<b>49</b>
<b>Matériel et Méthode.....</b>	<b>49</b>
<b>1) Synthèse des nanoparticules et fabrication des films multicouches.....</b>	<b>51</b>
1-1) Synthèse des Ge-imogolites courtes .....	51
1-2) Synthèse des Ge-imogolites longues.....	52

1-3) Synthèse des nanocristaux de cellulose .....	52
1-4) Informations sur les polymères utilisés.....	53
1-5) Fabrication des films multicouches (PAH/NCC) <sub>n</sub> et (Ge-imogolite courtes et longues/PSS) <sub>n</sub> .....	54
1-6) Fabrication des films multicouches (NCC/Ge-imogolite courtes et longues) <sub>n</sub> .....	55
<b>2) Caractérisation des nanoparticules et des films multicouches .....</b>	<b>55</b>
2-1) Détermination de la concentration et du rapport Al/Ge des Ge-imogolites .....	55
2-2) Détermination de la concentration de la suspension de NCC.....	56
2-3) Dosage des groupements ester-sulfates par conductimétrie .....	57
2-4) Mesure du potentiel zêta des nanoparticules .....	57
2-5) Microscopie à Force Atomique (AFM).....	59
2-5-1) Préparation des échantillons de nanoparticules seules et des films multicouches .....	59
2-5-2) Principe de fonctionnement de l'appareil.....	60
2-5-3) Obtention d'images.....	62
2-5-4) Traitement d'image .....	63
2-5-5) Artefacts de mesure .....	63
2-6) Ellipsométrie .....	64
2-7) Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	67
2-8) Spectrophotométrie UV-Visible .....	68
2-9) La microbalance à cristal de quartz avec dissipation (QCM-D) .....	69
2-9-1) Principe de fonctionnement de l'appareil.....	69
2-9-2) Détermination de la masse surfacique des films secs.....	71
2-9-3) Echange air-H <sub>2</sub> O .....	72
2-9-4) Echange H <sub>2</sub> O-D <sub>2</sub> O .....	72
2-9-5) Construction de films multicouches par adsorptions successives .....	73
<b>Chapitre III :.....</b>	<b>75</b>
<b>Caractérisation des nanoparticules utilisées .....</b>	<b>75</b>
<b>1) Caractérisation des Nanocristaux de Cellulose.....</b>	<b>77</b>
1-1) Histogrammes des distributions en longueurs et en hauteurs .....	77
1-2) Détermination de la densité de charge de surface .....	79
<b>2) Caractérisation des Ge-imogolites.....</b>	<b>81</b>
2-1) Histogrammes des distributions en longueurs et en hauteurs .....	81
2-2) Calcul de la surface spécifique et la densité de la Ge-imogolite double feuillet.....	83
<b>3) Conclusion.....</b>	<b>84</b>
<b>Chapitre IV :.....</b>	<b>87</b>

***Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur la croissance des films multicouches..... 87***

<b>1) Croissances des différents films multicouches .....</b>	<b>89</b>
1-1) Films multicouches à base de polyélectrolyte et de nanoparticules .....	89
1-2) Films multicouches à base de deux nanoparticules .....	92
<b>2) Variation des paramètres de dépôt lors de l'association des NCC et des Ge-imogolites en films multicouches.....</b>	<b>95</b>
2-1) Modification du temps d'immersion dans les suspensions de Ge-imogolites .....	96
2-2) Modification de la force ionique dans les suspensions de Ge-imogolites .....	96
2-3) Variation de la fréquence d'immersion dans la suspension de Ge-imogolites .....	98
<b>3) Compréhension du mécanisme d'adsorption de nanoparticules sur une couche rigide .....</b>	<b>100</b>
<b>4) Etude de la morphologie de surface des films multicouches.....</b>	<b>101</b>
<b>5) Conclusion.....</b>	<b>104</b>

***Chapitre V :.....107***

***Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches .....107***

<b>1) Etude de la porosité des films à l'air .....</b>	<b>111</b>
1-1) Cas des films polyélectrolyte/nanoparticule.....	112
1-2) Cas des films nanoparticule/nanoparticule.....	113
<b>2) Propriétés optiques des films multicouches.....</b>	<b>115</b>
2-1) Cas des films polyélectrolyte/nanoparticule.....	116
2-2) Cas des films nanoparticule/nanoparticule.....	118
<b>3) Etude du gonflement des films.....</b>	<b>119</b>
3-1) Influence de la couche d'accroche de PAH .....	119
3-2) Film polyélectrolyte/nanoparticule.....	121
3-3) Film nanoparticule/nanoparticule .....	124
<b>4) Etude de la teneur massique totale en eau des films .....</b>	<b>127</b>
4-1) Film polyélectrolyte/nanoparticule.....	129
4-2) Film polyélectrolyte/nanoparticule.....	131
<b>5) Etude des propriétés viscoélastiques des films au cours de l'adsorption.....</b>	<b>133</b>
5-1) Changement de fréquence et de dissipation pour chaque adsorption.....	133
5-2) Viscoélasticité des films au cours de l'adsorption.....	136

6) Conclusion.....	138
<i>Conclusion générale et perspectives</i> .....	141
<i>Références bibliographiques</i> .....	149

# Introduction



Lors des dernières décennies, la nanotechnologie est apparue comme l'un des domaines scientifiques les plus prometteurs. En effet, les améliorations et modifications apportées à l'échelle du nanomètre à des matériaux, apparaissent comme une stratégie économique majeure, et un challenge technologique dans l'amélioration de notre quotidien. Néanmoins, l'engouement pour cette jeune science a provoqué un développement exponentiel des nanomatériaux, ce qui suscite de nombreux débats concernant les risques encourus lors d'une exposition prolongée ou non. Ces débats ont fortement diminué l'éloge fait à ces nouveaux produits. La nanotechnologie doit donc faire face à un défi majeur : être acceptée par le grand public, non seulement comme une science assurant la sécurité de l'homme, mais également celle de l'environnement. C'est dans ce contexte que le projet SERENADE (Safe(r) Ecodesign Research and Education applied to NANomaterial DEVELOPMENT) propose une approche scientifique et éducative pour développer de nouveaux concepts et outils de fabrication et de production de nanomatériaux plus sûrs, et plus écologiques, sur l'intégralité de leur cycle de vie. Dans cette étude, les nanomatériaux fabriqués seront des films minces.

Les matériaux fonctionnels nanostructurés tels que les films minces, ont été largement utilisés par les scientifiques car ils ont permis d'ouvrir la voie du développement de nouvelles structures 2D et 3D aux propriétés innovantes, telles que des propriétés optiques, thermiques, électriques, catalytiques, etc. Principalement basés sur le dépôt d'une couche unique de particules métalliques, polymères, ou encore des tensioactifs, ces différents films se sont retrouvés rapidement handicapés par leurs procédés de synthèse trop coûteux, tant sur le point financier que sur le point énergétique, et difficile à adapter à l'échelle industrielle. Néanmoins, ces dernières décennies, les scientifiques se sont attelés à découvrir de nouvelles méthodes de synthèse simples, peu coûteuses, respectueuses de l'environnement, robustes et polyvalentes. C'est dans ce contexte que la méthode du couche par couche, ou layer-by-layer (LbL) s'est distinguée de ses concurrentes.

Le LbL a vraiment été décrit et popularisé par Gero Decher dans les années 1990.<sup>1,2</sup> En général, cette méthode consiste à déposer séquentiellement deux polyélectrolytes chargés sur un substrat. La première bicouche polyélectrolyte/polyélectrolyte a une épaisseur de l'ordre du nanomètre et peut être répétée autant de fois que nécessaire, ce qui permet un contrôle de l'épaisseur, et la création de films multicouches. Différentes voies d'assemblage peuvent être

utilisées, notamment l'immersion (dipping), qui consiste à tremper le substrat dans les solutions à déposer. La force de cette technique et de pouvoir utiliser tout type de substrat (surfaces planes ou non, membranes, fibres, etc.), et de déposer tout type de composé chimique (polymère, protéine, etc.). Parmi tous les composés chimiques, les nanoparticules ont suscité un intérêt majeur, car leur incorporation au sein des films multicouches permet l'obtention de films multifonctionnels (possédant plusieurs propriétés). Parmi ces nanoparticules, les nanoparticules biosourcées, et plus particulièrement à base de cellulose, se sont révélées très prometteuses.

La cellulose est l'un des bio-polysaccharides les plus abondants sur terre, et peut être extraite de différentes sources végétales, telles que les arbres et les plantes, mais également au sein de certaines bactéries, ou de carapace d'animaux marins. Ces sources donnent à la cellulose un caractère abondant et renouvelable. Les nanoparticules à base de cellulose sont de 3 types : la cellulose bactérienne (BC), la cellulose nanofibrillée (CNF), et les nanocristaux de cellulose (NCC). C'est cette dernière catégorie qui sera décrite dans cette étude. Les NCC sont des cristallites en forme d'aiguilles, possédant une hauteur comprise entre 3nm et 20nm, et une longueur comprise entre 100nm et 1 $\mu$ m. Les NCC, reconnus comme étant non-toxiques,<sup>3, 4</sup> sont des nanoparticules anisotropes capables de former des phases cristal liquide.<sup>5, 6, 7</sup> Leur incorporation au sein des films multicouches, associés à des polycations synthétiques (PAH, PEI) ou des biopolymères neutres (xyloglucane) ont donné lieu à des structures biosourcées,<sup>8</sup> qui possèdent des propriétés mécaniques,<sup>9, 10</sup> et optiques telles que l'antireflet et la coloration structurale.<sup>11, 12</sup> De plus, ces films ont été utilisés comme biocapteur visuel permettant de détecter l'activité enzymatique dégradant la biomasse.<sup>13</sup> Tous ces systèmes voient leurs épaisseurs varier linéairement en fonction du nombre de couches déposées, où la densité de couverture de la surface par les NCC, et la valeur de l'incrément par bicouches peuvent être modulée en fonction des paramètres physico-chimiques (force ionique, temps d'immersion, etc.) et du facteur d'aspect des NCC (modifiable selon la source de cellulose utilisée pour l'extraction).

Plus récemment, et largement moins étudiés, des films multicouches constitués de deux nanoparticules ont été synthétisés.<sup>14, 15</sup> L'avantage de ce type de film est de pouvoir coupler les propriétés des deux nanoparticules utilisées, et de voir en émerger de nouvelles par le biais de leur association.<sup>16</sup> Ce type de film fait l'objet de peu d'études dans la littérature. Dans cette

étude, les films multicouches seront construits en alternant des couches de NCC et d'imogolites.

L'imogolite est un nanotube inorganique mono paroi, à base d'aluminium et de silicium, que l'on peut trouver dans certains sols volcaniques.<sup>17, 18</sup> L'imogolite peut également être synthétisée par hydrolyse basique d'un précurseur inorganique d'aluminium et d'un précurseur organique de silicium en milieux aqueux, suivie d'une phase de croissance à une température de 90°C.<sup>19</sup> Le nanotube obtenu possède un diamètre très monodisperse de  $2.0 \pm 0.3$  nm, et une longueur comprise entre 50 nm et 200 nm. Un analogue des imogolites naturelles (Si-imogolites) peut être obtenu en substituant le Si par du Ge (Ge-imogolite). Cette substitution permet d'augmenter les quantités produites par synthèse<sup>20</sup> et permet de faire varier le facteur de forme en modifiant les paramètres de synthèse, comme la concentration initiale des réactifs ou le rapport d'hydrolyse.<sup>21, 22</sup> A ce jour, une étude semble montrer que les Si-imogolites sont faiblement toxiques, ce qui ne semble pas le cas pour les Ge-imogolites.<sup>23, 24, 25, 26</sup>

**L'objectif global de ce travail de thèse est de créer un film bio/géo-inspiré par immersion en associant des NCC et des Ge-imogolites, et de générer des propriétés optiques par le biais de l'assemblage.**

Le premier axe de recherche a été d'étudier la faisabilité d'associer les NCC et les Ge-imogolites par immersion en comparant ce système à ceux plus connus dans la littérature, à savoir, les films multicouches à base de NCC ou d'imogolites associés à des polyélectrolytes de charges opposées. Ce premier axe permettrait une première étude comparative des films polyélectrolyte/nanoparticule avec des films nanoparticule/nanoparticule. De plus, par cette comparaison nous espérons mettre en avant des différences d'adsorption des nanoparticules lorsque la rigidité de la couche n-1 est modifiée (passage d'un polymère à une nanoparticule). Pour cela, on modifiera le facteur de forme des Ge-imogolites. De plus, l'association des NCC et des Ge-imogolites n'a jamais été reportée dans la littérature scientifique. Toujours par cette même comparaison, le second axe de recherche a été de comparer l'impact de la substitution d'une couche polymère par une couche nanoparticule sur la porosité de l'assemblage. Par cette comparaison, nous espérons mettre en avant des différences de propriétés antireflets entre les différents systèmes. En outre, par des études d'exposition à l'eau, nous comparerons

le gonflement de ces deux types de films. Ici encore, le facteur de forme de la Ge-imogolite sera modifié afin de mettre en avant une éventuelle modulation des propriétés optiques et de gonflement des films. L'innovation de ce second axe de recherche serait de créer un film nanoparticule/nanoparticule bio-géo inspiré, à porosité modulable.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'état de l'art sur les deux nanoparticules utilisées, sur la méthode LbL ainsi que sur les films multicouches en général. Nous donnerons ensuite un aperçu des travaux déjà réalisés dans la littérature sur les films multicouches associant des NCC et des imogolites sur des polyélectrolytes de charge opposée. Nous détaillerons l'évolution de l'épaisseur de ces différents films en fonction de nombre de couches déposées, ainsi que l'influence des différents paramètres d'immersion (type de polymère utilisé, force ionique, concentration, temps de trempage, etc.) sur l'architecture des films et sur le type d'interaction mis en jeu. Nous terminerons ce chapitre par une description des systèmes nanoparticule/nanoparticule présents dans la littérature, en nous axant sur l'avantage du film créé par rapport à un film associant les nanoparticules utilisées à un polyélectrolyte de charge opposée.

Le second chapitre sera consacré à la description des protocoles expérimentaux et aux techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre décrira les caractérisations des deux types de nanoparticules utilisées. Y seront présentés, leurs dimensions déterminées par microscopie ainsi que différents paramètres physico-chimiques, comme la densité de charges de surface, ou encore la concentration.

Le quatrième chapitre sera consacré à la faisabilité de construire un film multicouche à base de CNC et de Ge-imogolites. Tout d'abord, l'évolution de l'épaisseur des films nanoparticule/nanoparticule sera comparée par ellipsométrie à celle d'un film nanoparticule/polyélectrolyte. Par la suite, l'influence des paramètres de dépôt sera étudiée en faisant varier un par un le temps de trempage, la force ionique et la fréquence d'immersion dans la suspension de Ge-imogolites. Une étude par microscopie à force atomique conclura ce chapitre en proposant un mécanisme d'adsorption des Ge-imogolites sur une couche de NCC.

Le cinquième chapitre ce proposera d'étudier la porosité à l'air des différents films par microbalance à cristal de quartz et dissipation (QCM-D) ainsi que leurs propriétés optiques par mesure de transmittance. Toujours grâce à la QCM-D, les phénomènes de gonflement seront mis en évidence en immergeant les films dans l'eau, et en utilisant la méthode d'échange de solvant.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale des différents résultats obtenus, suivie de propositions d'éventuelles perspectives envisageables à la suite de ce travail.



# **Chapitre I :**

## **Etude bibliographique**



Dans ce chapitre, nous proposons de rappeler les connaissances essentielles à la compréhension de ce travail par une étude de la bibliographie existante. Dans une première partie, nous présenterons les deux nanoparticules utilisées, à savoir, les imogolites et les nanocristaux de cellulose (NCC). Une seconde et dernière partie sera consacrée à la méthode du couche par couche ou layer-by-layer (LbL) : la description de la technique, les films multicouches à base de NCC, à base d'imogolite, et à base de NCC et d'imogolites.

## **1) Les nanoparticules utilisées : l'imogolite et les nanocristaux de cellulose**

### 1-1) L'imogolite

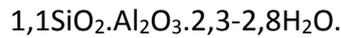
#### 1-1-1) De la fibre au matériau tubulaire

Découverte au Japon en 1962 par Yoshinaga et Aomine,<sup>27, 28</sup> l'imogolite, ou Si-imogolite, est un nanotube inorganique mono paroi ; ou Single Wall (SW), que l'on peut trouver à l'état naturel dans les sols volcaniques.<sup>17</sup>

Après avoir été « isolée » par traitement chimique, à partir d'une fraction d'andosol, la microscopie électronique la révèle sous la forme d'un matériau fibreux. Malheureusement, sa caractérisation structurale par Diffraction des Rayons X (DRX), et Spectroscopie Infrarouge, se révèle difficile par la présence d'autres phases plus amorphes, comme l'allophane.

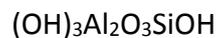
En 1966, Miyauchi et Aomine mettent en évidence les bandes de diffraction caractéristiques des Si-imogolites, notamment celles correspondant à des distances de 8Å et 14Å.<sup>29</sup> Ces bandes resteront malheureusement non-attribuées dans cette étude.

C'est trois ans plus tard (1969), que Wada et Yoshinaga ont estimé le diamètre des fibres de Si-imogolites, par microscopie électronique. Celui-ci varie entre 10nm et 30nm.<sup>30</sup> Encore une fois, les bandes de diffraction caractéristiques apparaissent, les valeurs étant toutefois légèrement décalées : 8.4Å au lieu de 8Å, et 17.4Å au lieu de 14Å. Une première formule brute est alors proposée :

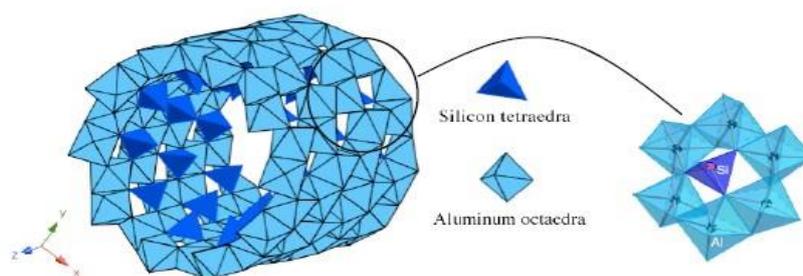


C'est un an plus tard que Wada et al. montrent par diffraction électronique que ces fibres forment en réalité un faisceaux de tubes unitaires de  $19 \pm 2 \text{Å}$  de diamètre.<sup>31</sup> Cette valeur est cohérente avec la bande de diffraction observée en DRX à  $17,4 \text{Å}$ . La diffraction électronique montre également une distance de  $22-23 \text{Å}$ , qui a été attribuée à la distance centre/centre de deux tubes accolés latéralement.<sup>32</sup>

En se basant sur l'intégralité de ces résultats, Cradwick et al. (1972) deviennent les premiers à proposer un modèle structural de la Si-imogolite (Figure 1).<sup>33</sup> Ils proposent donc une structure de cylindre creux, de 2nm de diamètre, et d'une centaine de nanomètres en longueur. Sa surface externe est composée d'octaèdres d'aluminium arrangés selon un feuillet de type gibbsite (en relation avec la bande de diffraction à  $8,4 \text{Å}$ ), alors que la couche interne est constituée de tétraèdres de silicium isolés, et adsorbés sur les lacunes de la couche d'aluminium. La couche externe d'aluminium est dite dioctaédrique, c'est-à-dire, que deux sites octaédriques sur trois sont occupés par un octaèdre d'aluminium. Cette structure confère à la Si-imogolite la formule brute suivante :



Cette formule est relativement proche de la composition proposée par Wada et Yoshinaga, et toujours utilisée de nos jours.<sup>30</sup>



**Figure 1 : Structure de la Si-imogolite selon les critères de Cradwick et al. (1972).<sup>18</sup>**

Le point manquant de cette étude est notamment le nombre d'atomes d'aluminium qui compose l'anneau. Cradwick attribut l'appartenance de la structure au groupe de symétrie de type  $C_{nh}$ . N'ayant pas accès au nombre d'atomes d'aluminium, il est dans l'incapacité de

déterminer la valeur exacte de  $n$ , c'est-à-dire, l'ordre de opérations de symétrie qui permettent l'attribution à ce groupe.

1-1-2) Synthèse de la Si-imogolite, influence des paramètres expérimentaux

- Synthèse :

La synthèse de la Si-imogolite a été décrite par Farmer et Fraser en 1977.<sup>19</sup>

Elle consiste en un procédé sol-gel, basé sur une co-hydrolyse basique d'un précurseur d'aluminium ( $AlCl_3$ ) et d'un précurseur de silicium ( $Si(OH)_4$ ). Cette étape de synthèse est suivie d'une phase de croissance à  $95^\circ C$  pendant 5 jours. La synthèse de la Si-imogolite s'effectue dans des conditions diluées (concentrations en précurseurs millimolaires) et à pH acide (pH de l'ordre de 4). Le rapport molaire initial Al/Si est de 1,6667.

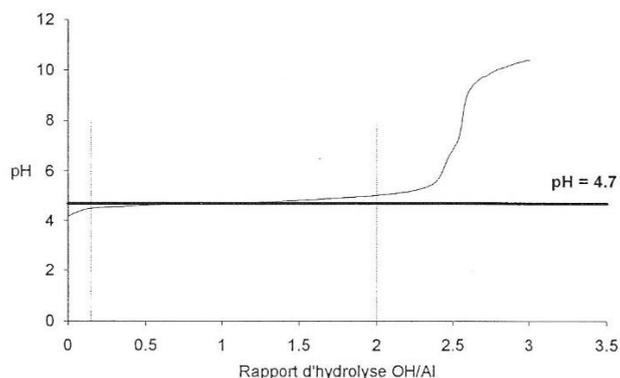
Lors de l'hydrolyse, les tétraèdres de silicium vont se fixer dans les lacunes de la couche dioctaédrique d'aluminium. La distance de la liaison O-O du tétraèdre de Si étant plus faible que la distance de la liaison O-O autour du site vacant, les tétraèdres de silicium vont contraindre le système en raccourcissant les liaisons O-O autour du site vacant. Cette contrainte s'applique jusqu'à ce que la distance de la liaison O-O autour du site vacant corresponde à la distance de la liaison O-O du tétraèdre de Si. Ce phénomène est à l'origine de la courbure de la couche gibbsite.<sup>33</sup>

Les auteurs mettent en évidence des précurseurs de Si-imogolites stables après hydrolyse et avant croissance. Ils les nomment « proto-imogolites ». Le chauffage de la suspension permet alors d'accélérer la croissance des proto-imogolites en Si-imogolites. Dans ces conditions, les auteurs observent la formation de particule tubulaire dès le premier jour de croissance.

- Influences des paramètres de synthèse :

Laurence Denaix reprend le protocole de Farmer pour synthétiser les Si-imogolites, mais étudie l'impact du ratio d'hydrolyse, c'est-à-dire, le rapport molaire initial  $OH^-/Al$  qui donne la

proportion de soude utilisée pour l'hydrolyse.<sup>34</sup> Lorsque le rapport d'hydrolyse est compris entre 0,15 à 2,7, on observe un palier (Figure 2). Ce palier correspond à la consommation des groupements hydroxyles (OH<sup>-</sup>) due à la polymérisation des précurseurs d'aluminium et de silicium. Cette étude détermine le seuil d'hydrolyse critique (ratio molaire d'hydrolyse OH<sup>-</sup>/Al = 2,7 et pH=4.7), au-delà duquel, la formation d'imogolites n'a pas lieu. En général, le ratio molaire d'hydrolyse majoritairement choisi lors des synthèses est de 2.



**Figure 2 : Evolution du pH en fonction du ratio d'hydrolyse pour un ratio molaire Al/Si = 2, et une concentration initiale en aluminium de 0,002mol.L<sup>-1</sup>.<sup>34</sup>**

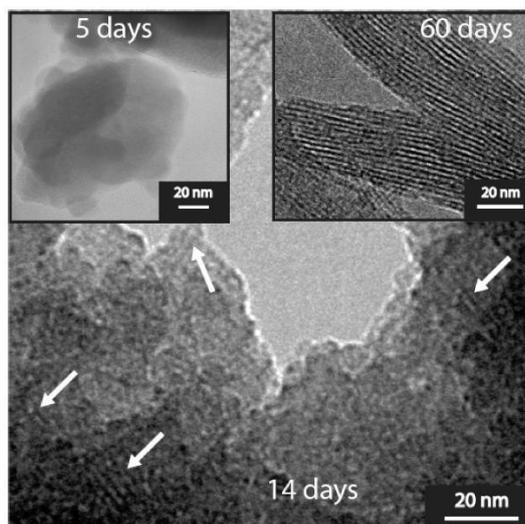
Yang et al. ont quant à eux étudié l'impact du temps de chauffe sur la croissance des tubes par Microscopie Electronique à Transmission (MET).<sup>35</sup> La structure tubulaire apparait très rapidement au bout d'une heure à 98°C mais les particules cohabitent avec d'autres objets amorphes. Dans les premières 24h, la concentration en tubes ainsi que leur longueur augmentent très rapidement. Au bout de 24h, les tubes ont atteint leur longueur maximale (environ 90nm) pour un indice de polydispersité de 1.45. Après 24h, la longueur médiane ne fait que stagner alors que la concentration en tubes ne cesse de croître. Au bout de 120h, la concentration en tubes augmente toujours ainsi que l'indice de polydispersité (1.52). Les auteurs avancent l'hypothèse que l'encombrement stérique au sein de la suspension finit par stopper la synthèse.

- Un rendement de synthèse limité par le précurseur de silicium :

Afin d'augmenter la quantité finale de Si-imogolites synthétisées, des études ont été menées sur la modification de la concentration initiale des précurseurs d'Al et Si. Initialement décrite pour des concentrations millimolaires en réactifs, des travaux ont été effectués en partant de concentrations initiales d'aluminium centimolaires<sup>36</sup> et décimolaires.<sup>37</sup> Les Si-imogolites obtenues sont dans la plupart du temps très mal cristallisées, ou bien, contiennent une part importante d'impuretés.

En effet, le principal précurseur de silicium utilisé est le  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , ou TEOS (tetraethylorthosilicate). Cette espèce a tendance à polymériser au contact de l'eau sous forme de silice lorsqu'il est utilisé en concentration supérieure de  $2\text{mmol.L}^{-1}$ . Si la concentration est plus faible que cette limite, la silice est entièrement dissoute.

Mais récemment, la possibilité de synthétiser des Si-imogolites en concentration décimolaire a été démontrée par Levard et al.<sup>18</sup> La phase tubulaire n'apparaît clairement qu'au bout de plusieurs mois (Figure 3) et est probablement liée à la faible cinétique de dissolution de la silice au profit de la formation de Si-imogolites.



**Figure 3 : Suivi cinétique de la croissance d'imogolites à partir de concentrations initiales décimolaires en réactifs.<sup>18</sup>**

1-1-3) Analogues aux imogolites : les imogolites dopées en Germanium ou Ge-Imogolites

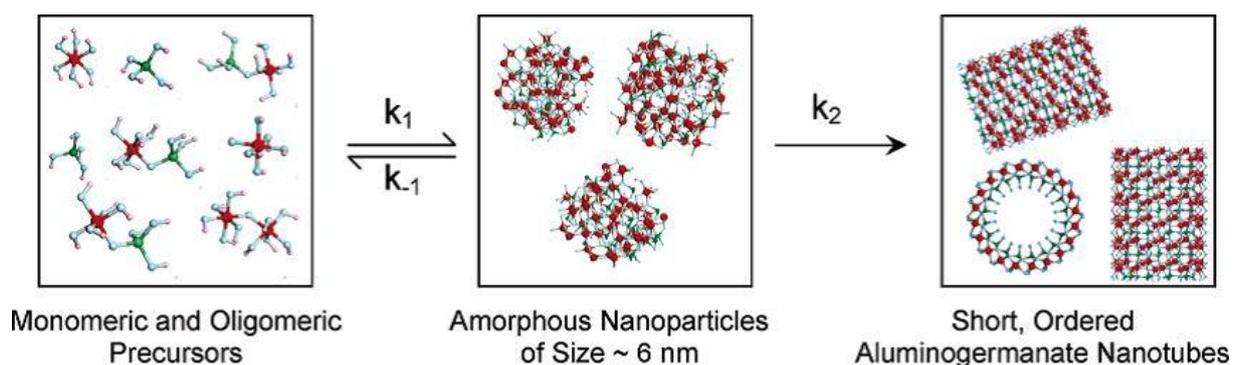
Afin de mieux comprendre la structure de l'imogolite et faciliter sa caractérisation, Wada et Wada substituent le silicium par du germanium et suivent l'effet de cette substitution sur la structure des tubes.<sup>38</sup> Le germanium possède le même degré de coordination que le silicium, mais il est également plus lourd. C'est cette augmentation du nombre d'électrons qui augmente l'interaction avec les rayons X et facilite donc la caractérisation de l'imogolite.

En utilisant le même procédé que celui de Farmer et Fraser (concentrations initiales millimolaires en précurseurs), ils remarquent que cette substitution augmente le diamètre des imogolites synthétisées. En effet, celui-ci passe de 28Å pour un ratio molaire Ge/(Ge+Si) de 0 à 33Å pour un ratio de 1. Cet effet est confirmé par une augmentation du nombre d'atomes qui composent la circonférence du tube lorsque le ratio augmente (10-12 pour un ratio de 0, et 18 pour un ratio de 1).

Les Ge-imogolites synthétisées ont un diamètre plus élevé que les Si-imogolites. En effet celui-ci passe de 2.2nm pour la Si-imogolite à 3.3nm pour la Ge-imogolite.<sup>39</sup> Dans cette étude, Mukherjee et al. remarquent également que les Ge-imogolites sont plus courtes que les Si-imogolites. La longueur mesurée par DLS (Diffusion Light Scattering) est de 100nm pour une Si-imogolite, et 15nm pour une Ge-imogolite.

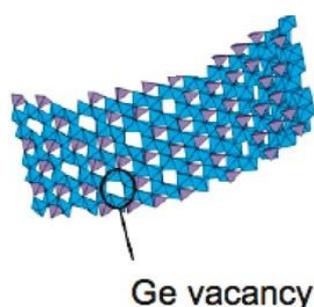
Contrairement aux travaux de Yang et al.,<sup>35</sup> Mukherjee et al. favorisent l'hypothèse de l'existence d'une croissance thermodynamiquement contrôlée.<sup>39</sup> En effet, au bout de 24h de croissance, les valeurs de longueurs des tubes présentent une très faible polydispersité, et ne varie plus ( $15 \pm 2$ nm), alors que la concentration en tubes augmente toujours. Les auteurs concluent que cette longueur est énergétiquement favorable et provoque l'arrêt la croissance.

Deux ans plus tard, ils proposent un nouveau mécanisme d'auto-assemblage des Ge-imogolites (Figure 4).<sup>40</sup> Pour ces auteurs, les Ge-imogolites sont formées exclusivement à partir d'un assemblage d'intermédiaires amorphes (qui sont en fait les proto-imogolites) par condensation.



**Figure 4 : Mécanisme de croissance des Ge-imogolites décrit par Mukherjee et al.2007.<sup>40</sup>**

Bien qu'il représente une avancée dans la compréhension de la croissance des imogolites en général, ce mécanisme ne donne malheureusement aucune précision sur le passage des nanoparticules amorphes en structure tubulaire. Il faudra attendre 2010 pour que Levard et al. proposent une structure des précurseurs, et émettent une nouvelle hypothèse sur le passage de nanoparticules amorphes à une structure tubulaire.<sup>41</sup> A l'aide de la spectrométrie d'absorption des rayons X, les auteurs découvrent que le nombre de voisins Al qui entourent un atome de Ge dans le cas d'un précurseur sont moins nombreux ( $4.5 \pm 10\%$  Al) que dans le cas d'un tube cristallisé (6 Al). De plus, la diffusion des rayons X montre qu'une structure tubulaire n'est pas obtenue. Les auteurs proposent donc une structure des précurseurs (Figure 5) sous forme d'un feuillet de gibbsite sur lequel tous les sites vacants de la couche Al ne sont pas occupés par un tétraèdre de germanium. La proto-imogolite possède une longueur de 5.4nm.



**Figure 5 : Structure de la Ge-proto-imogolite proposée par Levard et al. 2010.<sup>41</sup>**

Par ces mêmes techniques, les auteurs proposent un mécanisme de synthèse des Ge-imogolites. Les tétraèdres de Ge vont continuer à s'adsorber sur les sites vacants de la couche d'Al du précurseur, ce qui va provoquer sa courbure et la formation d'une structure tubulaire

de faible longueur. La Ge-imogolite finit par croître par un assemblage de ces tubes par le biais d'interactions bord-bord.

- Découverte des nanotubes double paroi :

En 2008, Levard et al. mettent en évidence la possibilité de synthétiser les Ge-imogolites en concentration élevée (décimolaire). Cette synthèse est inspirée de celle de Farmer et Fraser. Les caractérisations par DRX, TEM et EXAFS des particules montrent bien qu'il s'agit d'imogolites ; et que celles-ci sont bien cristallisées. Les Ge-imogolites obtenues ont un diamètre de 3.03 nm.<sup>20</sup>

En reprenant ce protocole, Maillet et al. comparent la morphologie des Ge-imogolites obtenues à partir de deux concentrations initiales d'Al différentes : 0.25mol.L<sup>-1</sup> et 0.5mol.L<sup>-1</sup>.<sup>42</sup>

L'étude de la densité électronique par cryo-MET dans le cas 0.5mol.L<sup>-1</sup> (Figure 6-A) pour des sections perpendiculaires à l'axe des tubes, montre un unique maxima pour 99% des tubes. En revanche, dans le cas 0.25mol.L<sup>-1</sup> (Figure 6-B), deux maxima sont observés pour 96% des tubes. Les auteurs découvrent donc que la majeure partie des Ge-imogolites synthétisées sont probablement double-paroi, ou double-walled (DW).

Les études par SAXS confirment cette hypothèse. En effet, les Ge-imogolites observées à 0.5mol.L<sup>-1</sup> montrent des oscillations qui correspondent au modèle d'un tube mono-paroi. Le diamètre externe des Ge-imogolites est de 3.3 nm, ce qui est accord avec les résultats de Levard et al.<sup>20</sup> Dans le cas des Ge-imogolites observées à 0.25mol.L<sup>-1</sup>, des oscillations inattendues apparaissent aux grands angles. Celles-ci correspondent bien à un modèle double-paroi.

Le diamètre externe de ces Ge-imogolites est de 4.0nm, et le diamètre du tube interne est de 2.4nm. Si cette étude prouve l'existence d'une population de Ge-imogolites DW, elle ne donne pas la proportion précise de Ge-Imogolites SW, ou de proto-imogolites qui cohabitent avec elles.

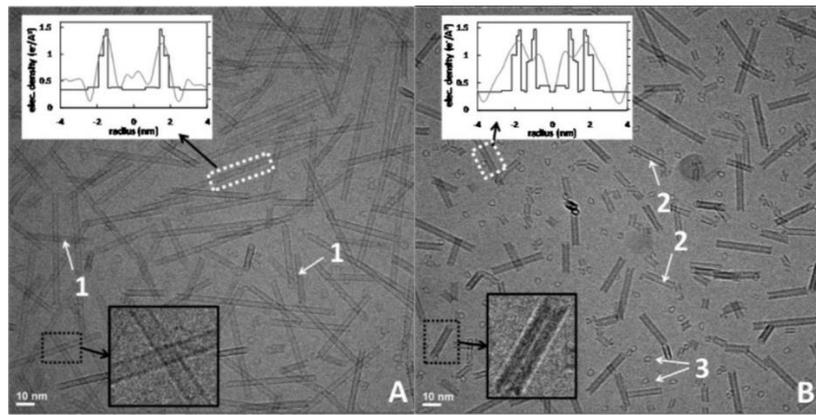


Figure 6 : Image cryo-MET d'imogolites Ge obtenues à partir d'une solution d'Al à A)  $0.5\text{mol.L}^{-1}$  B)  $0.25\text{mol.L}^{-1}$ .<sup>42</sup>

- Impacts des paramètres de synthèse sur la structure de la Ge-imogolite :

Thill et al. ont étudié l'influence des paramètres physico-chimiques sur cette transition SW/DW et proposent un mécanisme de formation des Ge-imogolites DW.<sup>43</sup>

Pour cela, les auteurs font l'hypothèse que les proto-imogolites sont des particules flexibles, dont la face externe est chargée positivement à pH acide, et dont la face interne est chargée négativement.

Deux proto-imogolites vont donc s'attirer l'une par rapport à l'autre par le biais d'interactions électrostatiques et forces de Van der Waals. Selon les auteurs, ces interactions électrostatiques sont en compétition avec l'énergie d'élasticité, qui est due aux différentes courbures des deux proto-imogolites (Figure 7).

Si on augmente la concentration initiale en précurseur d'Al, la force ionique de la suspension augmentera aussi. Les charges des proto-imogolites seront donc écrantées. Donc, plus on augmente la concentration initiale en Al, plus on formera de SW ; les deux feuillet de proto-imogolite n'étant donc pas assez liés pour soutenir la courbure. Les auteurs remarquent que cet effet se produit pour des concentrations initiales en Al supérieures à  $0.4\text{mol.L}^{-1}$ , si ils opèrent avec un ratio molaire Al/Ge de 2 et un ratio molaire d'hydrolyse  $\text{OH}^-/\text{Al}$  de 2.

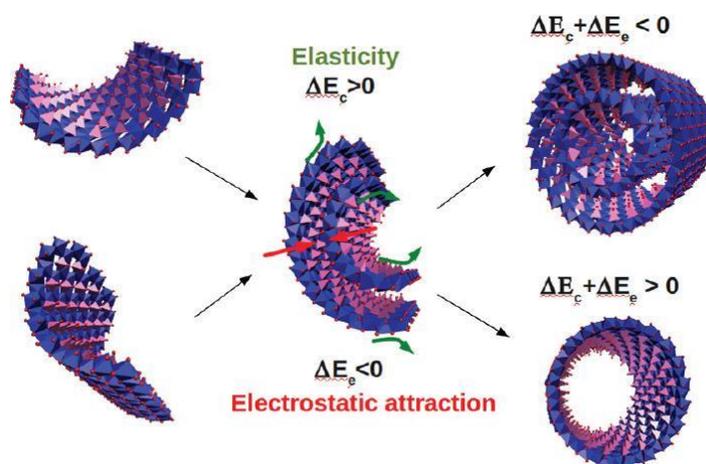


Figure 7 : Schéma représentant la transformation des proto-imogolites en imogolites SW ou DW.<sup>43</sup>

Pour finir, il est possible d’augmenter sensiblement la longueur des Ge-imogolites (initialement égale à une trentaine de nanomètres). Ainsi, Amara et al. ont mis au point un protocole de synthèse basé sur la décomposition thermique de l’urée comme source d’ions hydroxydes, sous pression et à haute température (140°C).<sup>21</sup> Les Ge-imogolites obtenues sont deux à trois fois plus longues que celles obtenues par le procédé de Levard et al. 2008 ; certaines devenant micrométriques (Figure 8).

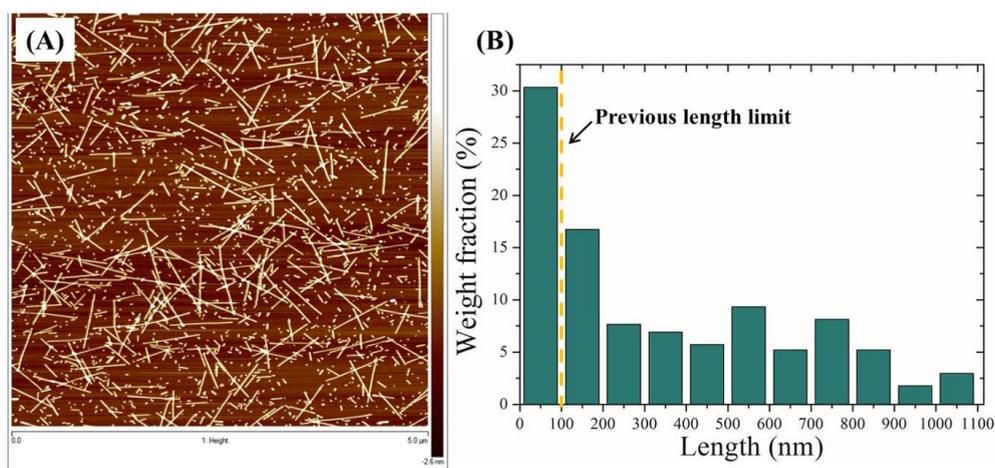


Figure 8 : A) Image AFM de la suspension de Ge-imogolites sur plaque de mica ainsi que B) sa distribution en longueur de tubes.<sup>21</sup>

Bien que cette synthèse augmente considérablement la longueur des Ge-Imogolites synthétisées, plus d’un tiers de la population conserve une longueur inférieure à 100nm. La polydispersité est également très forte. Plus récemment, les travaux d’Avellan et al. ont

permis de synthétiser les Ge-imogolites plus rapidement en irradiant un mélange de précurseurs Al et Ge hydrolysés à la soude par des micro-ondes.<sup>22</sup> Par ce procédé, la quasi-totalité des Ge-imogolites obtenues possèdent une longueur de  $200\pm 100\text{nm}$  après seulement 2h d'irradiation à  $200^\circ\text{C}$  tout en conservant une faible population de longueur micrométrique.

1-1-4) Origine de la charge de surface de l'imogolite

Les études sur la charge de surface des imogolites sont peu communes dans la littérature. Le seul travail porté à notre connaissance est celui de Gustaffson et al.<sup>44</sup> par une adaptation du modèle MUSIC (MULTiSite Complexation model) appliqué au cas des Si-imogolites. Pour ce faire, il commence par décrire les différents équilibres susceptibles de se produire au niveau des sites de surface, et en détermine les pKa.

Wada et al. ont été les premiers à mettre en évidence les groupements hydroxyles en surface des imogolites ( $\text{Al}_2\text{OH}$ ).<sup>45</sup> Pour cela, la substitution des protons par du deutérium a été étudiée. La facilité, et l'efficacité, avec laquelle la substitution des protons par le deutérium a été réalisée indique que la totalité des groupements hydroxyles dans la structure de la Si-imogolite se trouvent en surface.

Or, ces groupements ne sont pas chargés sur une gamme de pH allant de 0 à 12 unités.<sup>46</sup> Aucun échange d'ions ne serait possible sur la surface externe des tubes.

De plus, les groupements silanol présents à l'intérieur du tube sont chargés négativement pour un pH supérieur à 7.5 :



La majeure partie de la charge de surface des Si-imogolites proviendrait donc de ses bordures ou au niveau des lacunes en Al, où sont situées des charges positives pour des pH inférieurs à 10 provenant de l'équation ci-dessous :



Levard et al. ont étudié l'impact du rapport d'hydrolyse sur la structure de l'imogolite Ge.<sup>41</sup> Pour un ratio molaire Al/Ge de 2, des concentrations en précurseurs millimolaires et des ratios

molaires d'hydrolyse  $\text{OH}^-/\text{Al}$  variant de 2 à 2.5, la DRX montrent des profils d'imogolites parfaitement cristallisées. En revanche, si ce ratio d'hydrolyse est compris entre 1.5 et 1.75, le feuillet gibbsite présente des défauts structuraux, qui font apparaître des lacunes électroniques et provoquent une augmentation de la charge variable.

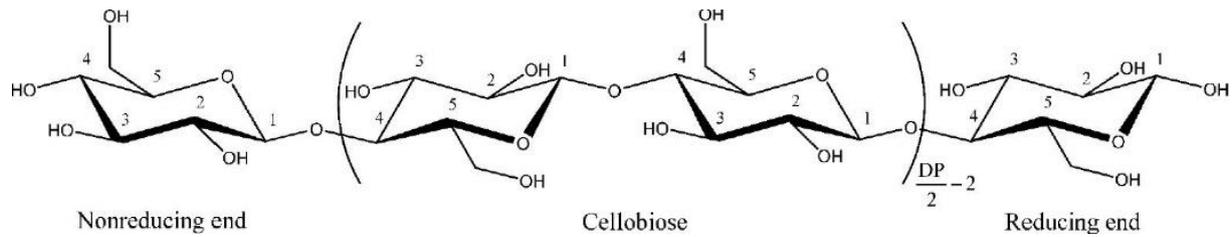
Gustaffson et al, font l'hypothèse que la Si-imogolite possède également une charge structurale qu'il calcule. Selon lui, l'origine de cette charge structurale provient de la courbure du feuillet de gibbsite qui provoque une distorsion des octaèdres d'aluminium, ce qui induit une légère délocalisation de charges positives vers l'extérieur du tube.

Le logiciel que Gustaffson et al utilisent permet de prédire le point de charge nulle d'une structure s'il résulte d'une action combinée de différents groupements chimiques de surface. La composition cristallographique de la structure doit également être connue. Par la description des différents équilibres acido-basiques ci-dessus et en calculant leur pKa, le logiciel permet la détermination d'un point de charge nulle. En y incluant la charge structurale, le point de charge nulle est de l'ordre de 11. Malheureusement, ces simulations mathématiques ne suffisent pas à prouver l'existence de cette charge structurale.

### 1-2) La cellulose

La cellulose est le bio-polymère le plus abondant dans la nature. Elle est le constituant principal de la paroi cellulaire des arbres et des plantes. Les fibres de coton par exemple possèdent une teneur en cellulose de 90%. Le bois quant à lui en contient de 40 à 50%.<sup>47, 48</sup> Outre les deux sources précédemment citées, la cellulose peut également être trouvée dans diverses espèces bactériennes, des algues mais également dans la carapace de tunicier (organisme filtreur marin).

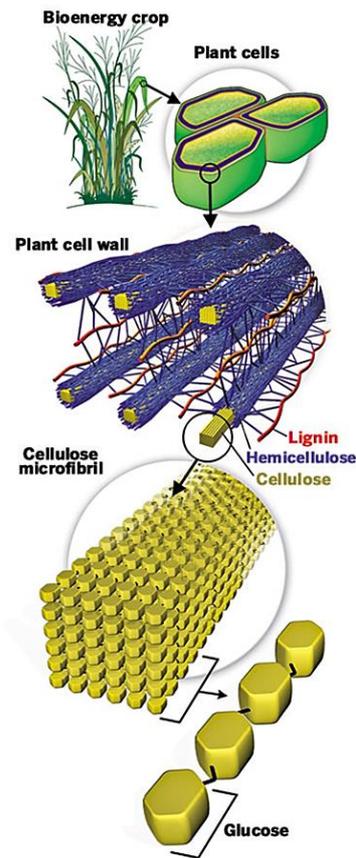
Le polymère de cellulose est un polysaccharide linéaire constitué d'unités de D-anhydroglucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -1,4. Deux unités D-anhydroglucopyranoses liées entre elles forment l'unité de répétition structurale du polymère que l'on nomme le cellobiose. Le glucose est l'unité de répétition chimique (Figure 9).



**Figure 9 : Structure chimique de la cellulose.**

En figure 9, on remarque deux unités D-anhydroglucopyranose différentes aux extrémités de la chaîne. L'une est située en première extrémité de la chaîne et est dite « réductrice ». L'hémiacétale est en équilibre avec la forme ouverte du cycle ce qui génère une fonction aldéhyde libre en position C1. La seconde est située à l'autre extrémité de la chaîne et est dite « non-réductrice ». Le groupement hydroxyle en position C4 reste libre. Les unités internes de glucose sont prédominantes en raison de la longueur de la chaîne. Chaque unité interne comporte trois groupements hydroxyle. Le groupe hydroxyle en position C6 est un alcool primaire tandis que ceux aux positions C2 et C3 sont des alcools secondaires. Ces groupes hydroxyle sont tous des sites possibles de modification chimique de la cellulose mais celui en position C6 réagira prioritairement.<sup>49</sup>

En raison de leur linéarité et de leurs nombreux groupements hydroxyles, les chaînes de cellulose peuvent s'organiser en structures cristallines stabilisées par liaisons hydrogène et forces de van der Waals. Ces structures cristallines sont appelées microfibrilles (Figure 10).



**Figure 10 : Organisation des chaînes de cellulose au sein des plantes. Source : Genome Management Information System, Oak Ridge National Laboratory.**

Ces microfibrilles ont la forme de longs faisceaux. Un assemblage de plusieurs microfibrilles forme une macrofibrille. Ces macrofibrilles se retrouvent dans différentes couches de la paroi cellulaire. Ces différentes couches diffèrent dans la manière dont les macrofibrilles sont orientées. Il existe quatre couches distinctes dans la paroi cellulaire, mais nous nous intéresserons seulement à deux d'entre elles : les parois primaires, et les parois secondaires. Les parois primaires sont constituées de pectine, d'hémicellulose, de lignine et de macrofibrilles de cellulose désorientées. La paroi primaire se forme durant la division cellulaire et permet la croissance de la cellule. La paroi secondaire se forme postérieurement à la croissance cellulaire et correspond à la morphologie finale de la cellule. Celle-ci est conservée après la mort de celle-ci. Elle est constituée des éléments de la paroi primaire dans laquelle se sont intercalés d'autres composés chimiques comme la lignine. Au sein des parois secondaires, les macrofibrilles sont orientées.<sup>50</sup> La cellulose est connue depuis de nombreuses années comme étant un polymère renouvelable et biodégradable d'intérêt. Certaines

modifications chimiques de la cellulose ont mené à la production et à la commercialisation de certains produits majeurs. Par exemple, la nitration de la cellulose mène à la nitrocellulose qui est la base de fabrication de membranes. La cellulose est également la base de fabrication de la rayonne pour l'industrie textile.

### 1-3) Les nanocelluloses

On appelle nanocellulose un cristal ou une fibre de cellulose qui possède au moins une dimension de taille nanométrique. Ces nanocelluloses sont au nombre de trois : la cellulose bactérienne (BC), la cellulose nanofibrillée (CNF), et les nanocristaux de cellulose (NCC).

Pour obtenir des NCC par exemple, les régions non-cristallines, ou amorphes, qui connectent les microfibrilles entre elles sont hydrolysées et se retrouvent libérées sous forme de cristaux de dimensions nanométriques (Figure 11).<sup>51</sup> Pour obtenir des CNF, on brise mécaniquement certaines des liaisons hydrogène qui connectent les fibres entre elles. Les fibres relâchées seront de longueur micrométrique (zones amorphes encore présentes) et de hauteur nanométrique.<sup>52</sup> La cellulose bactérienne est synthétisée par des bactéries et cultivée sous forme de microfibrilles dans un milieu de culture. Les microfibrilles peuvent également être hydrolysées de la même manière que les NCC pour former des nanocristaux de cellulose bactérienne (BCN).<sup>53</sup>

Ces deux premiers types de nanocellulose (BC et CNF) seront décrits brièvement comme sous-partie de ce passage car elles ne seront pas utilisées dans cette étude. Les NCC étant le type de nanocellulose utilisée, une partie entière leur est dédiée.

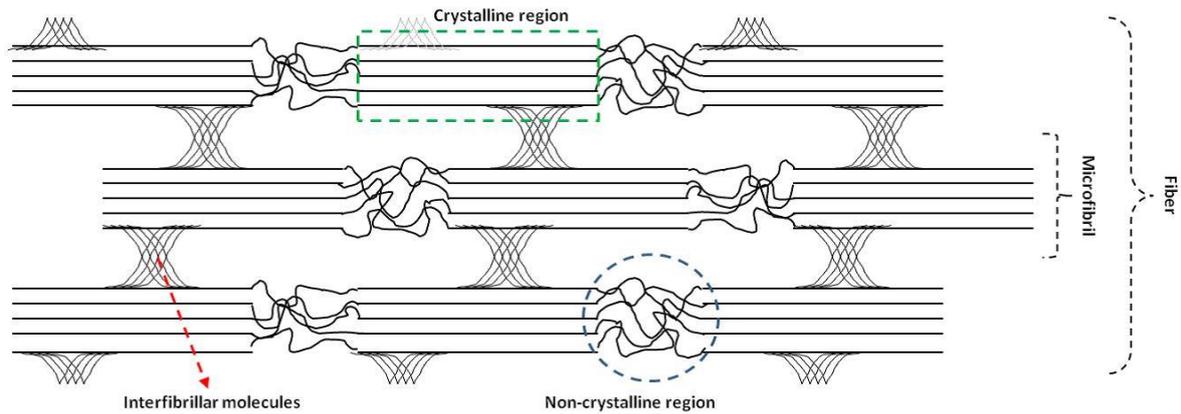


Figure 11 : Régions cristallines et non-cristallines au sein d'une fibre de cellulose.<sup>51</sup>

1-3-1) Les nanocristaux de cellulose bactérienne

Contrairement à d'autres sources de cellulose, la cellulose bactérienne (Figure 12-B) est produite sous forme de nanofibres par des bactéries de type *Acetobacter*. *Acetobacter* est un microorganisme présent dans la nature. Les bactéries produisent de la cellulose en accumulant des faisceaux de microfibrilles sous la forme d'un biofilm (film) à l'interface air-liquide (Figure 12-A).<sup>54</sup>

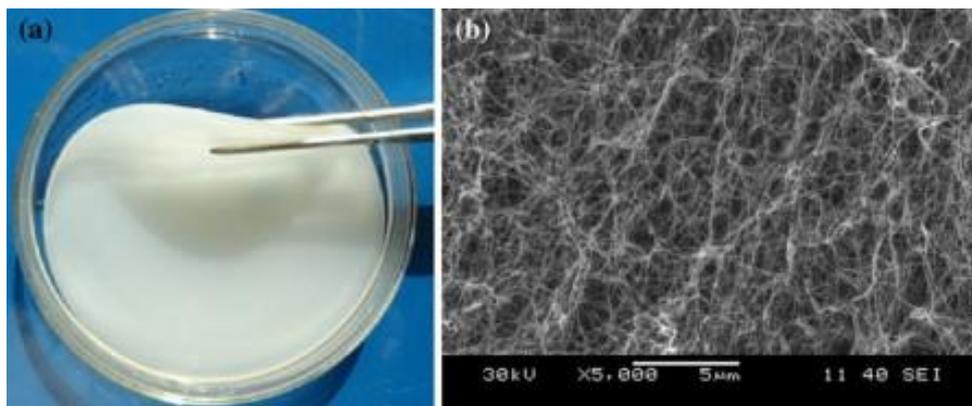


Figure 12 : a) Biofilm de cellulose formé par la bactérie b) Image MEB de la cellulose bactérienne.<sup>53</sup>

La cellulose bactérienne est principalement utilisée dans le secteur médical en vue d'applications chirurgicales telles que des bandages pour la cicatrisation, ou dans le

remplacement de certains vaisseaux sanguins dans le cas de maladies coronariennes.<sup>53</sup> La BC peut également être hydrolysée grâce à de l'acide pour former des nanocristaux de cellulose bactérienne, ou BCN (Figure 13).<sup>55</sup>

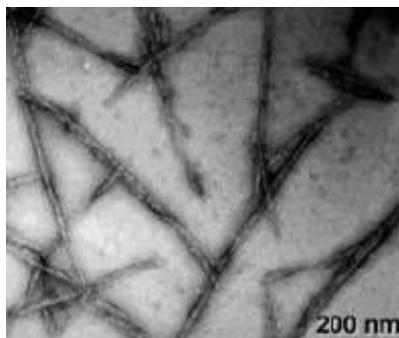


Figure 13 : Image MET de BCN.<sup>55</sup>

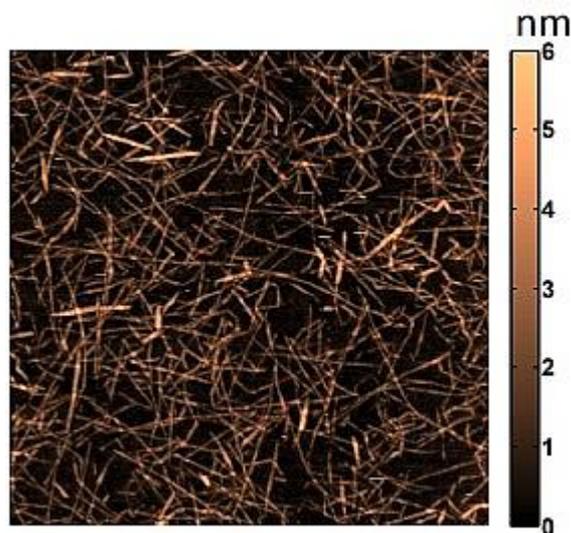
### 1-3-2) La cellulose nanofibrillée

Comme dit précédemment, les CNF sont produites par délamination mécanique des fibres de cellulose, ce qui a pour effet de préserver les parties non cristallines de la microfibrille. Les fibres de cellulose sont habituellement issues du bois, mais d'autres sources comme le coton sont également utilisées.<sup>56</sup>

Différentes méthodes de production existent pour obtenir des CNF notamment l'homogénéisation haute pression et le broyage. Dans un homogénéiseur haute pression, les fibres de cellulose sous forme de pâte subissent un fort cisaillement sous pression. Elles sont ensuite récupérées sous forme de gel dense par filtration et toujours sous pression à travers une section de très faible diamètre. Dans le cas du broyage, la pâte de cellulose est passée entre des disques de broyage en rotation.

Lors d'un de ces procédés, les fibres de celluloses ont également tendance à s'agglomérer ce qui augmente la consommation d'énergie. Pour cela, des prétraitements chimiques ou enzymatiques sont souvent employés pour faciliter la délamination. Le but des prétraitements chimiques est de fragiliser la fibre par des coupures de chaînes ou de générer des groupements chargés en surface des CNF qui créeront des répulsions électrostatiques. Les prétraitements chimiques les plus utilisés sont l'oxydation TEMPO,<sup>57, 58</sup> et la

carboxyméthylation.<sup>59</sup> Des cellulases peuvent également être utilisées pour fragiliser la fibre avant le traitement mécanique.<sup>60</sup> Une image AFM de CNF issues d'un prétraitement par oxydation TEMPO est présentée en figure 14.<sup>61</sup>



**Figure 14 : Image AFM de CNF issues d'une oxydation TEMPO.<sup>61</sup>**

#### 1-4) Les nanocristaux de cellulose

Comme dit précédemment, les NCC sont formés lors de l'hydrolyse acide de fibres de cellulose où une dégradation sélective des zones amorphes a lieu. L'hydrolyse acide de la cellulose implique une protonation rapide de l'oxygène pris dans la liaison glycosidique (Figure 15-1) ou de l'oxygène pris dans le cycle (Figure 15-2). Cette protonation est suivie d'une rupture des liaisons glycosidiques induites par l'addition d'eau.<sup>62</sup> Cette réaction mène à l'obtention de deux fragments de chaîne, plus courts, tout en préservant la structure de la cellulose.

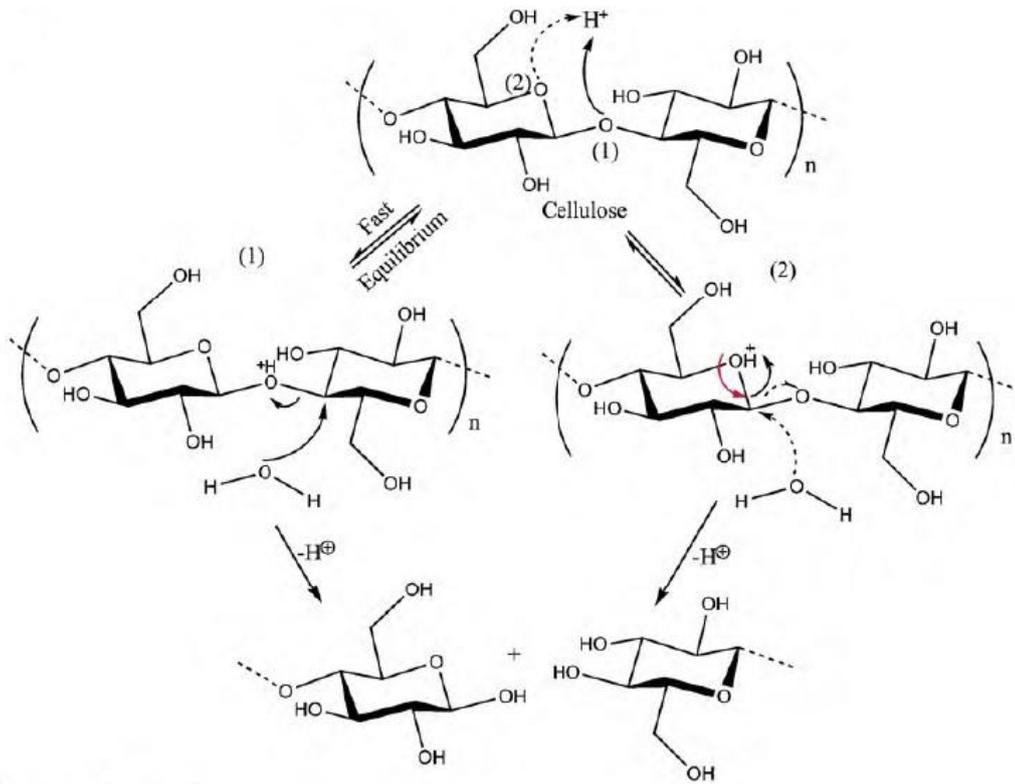


Figure 15 : Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide de la cellulose.<sup>62</sup>

En effectuant une hydrolyse ménagée des matériaux cellulosiques avec de l'acide sulfurique, Ranby observe par MET des cristallites isolés en forme d'aiguilles qui possèdent la même structure cristalline que les fibres originelles.<sup>63, 64, 65</sup> Lors de la synthèse des NCC, de nombreux paramètres de synthèse doivent être contrôlés, comme le temps d'hydrolyse, la température du milieu réactionnel, la concentration d'acide, etc. La difficulté majeure de cette synthèse est d'opérer en condition acide relativement forte pour hydrolyser les zones amorphes ; mais également contrôlée pour éviter la dépolymérisation de la cellulose et sa dégradation en glucose.<sup>66</sup> Les NCC ont déjà été extraits de nombreuses sources comme le coton,<sup>67, 68</sup> le bois (conifères,<sup>69, 70</sup> feuillus<sup>71</sup>), et le tunicier.<sup>11</sup> Les différentes sources de cellulose donnent des structures de NCC différentes et modifient le rapport d'aspect longueur/hauteur. Les dimensions et le rapport d'aspect pour les différentes sources de cellulose citées sont présentés ci-dessous. Bien entendu, cette liste n'est pas exhaustive.

Tableau 1 : Influence de la source de cellulose sur le facteur de forme des NCC.<sup>51</sup>

Source de cellulose	Longueur (nm)	Hauteur (nm)	Facteur d'aspect
Bois	100-300	3-5	30-70
Coton	100-400	10-15	10-20
Tunicien	100- $\mu$ m	10-20	67

Dans cette étude, les NCC utilisés sont issus des linters de coton. La réaction d'hydrolyse se fera en utilisant de l'acide sulfurique. Depuis Ranby, l'hydrolyse à l'acide sulfurique a été optimisée et se déroule généralement comme suit dans le cas du coton : solution d'acide sulfurique à 64% en poids, à 45°C, pendant 45 à 60 minutes et sous agitation constante. Le mélange est ensuite refroidit rapidement pour stopper l'hydrolyse, puis les NCC sont obtenus par centrifugation et purifiés par dialyse contre de l'eau ultrapure. L'acide sulfurique génère des groupements ester-sulfates en surface des NCC (Figure 16) qui permettent de limiter leur capacité à flocculer et assure la stabilité colloïdale de la suspension.

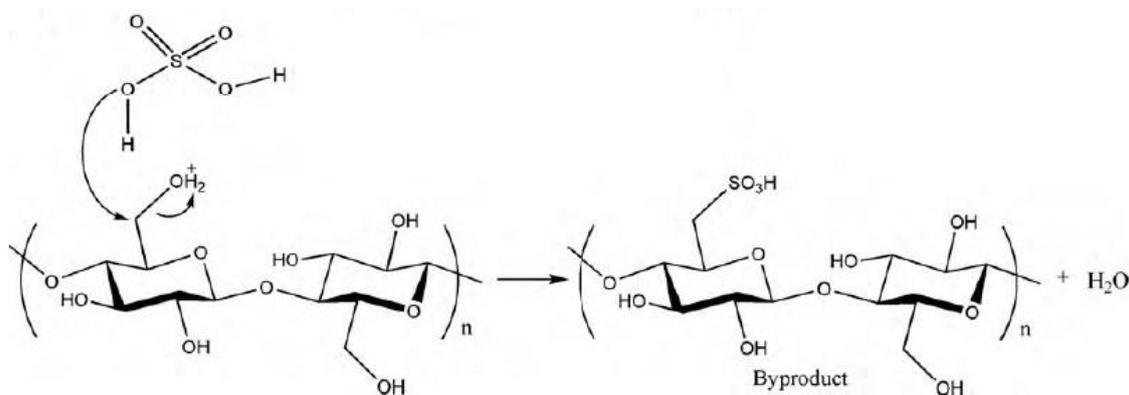


Figure 16 : Mécanisme réactionnel de la génération d'ester-sulfate en surface d'une chaîne de cellulose par l'action de l'acide sulfurique.<sup>62</sup>

L'hydrolyse de la cellulose a été réalisée par d'autres types d'acide, par exemple l'acide chlorhydrique.<sup>69, 70, 72</sup> En comparaison à l'acide sulfurique, celui-ci ne génère aucun groupement chargé en surface du CNC (-OH), ce qui tend à les faire flocculer (liaisons H et forces de van der Waals).

Dans cette étude, les NCC seront issus de linters de coton par hydrolyse à l'acide sulfurique. Dans des conditions très similaires, le travail de thèse de Samira Elazzouzi est une référence sur la morphologie des cristallites qui seront obtenus.<sup>73</sup> En effet, ceux-ci peuvent être constitués de 2 à 3 cristallites élémentaires associés latéralement. Par diffraction des rayons X, la hauteur d'un des cristallites a été déterminée comme étant de 6nm. Une longueur moyenne de 128nm et une largeur de 26nm ont été trouvées en MET. Un cliché MET de ces particules est également présenté en figure 17.

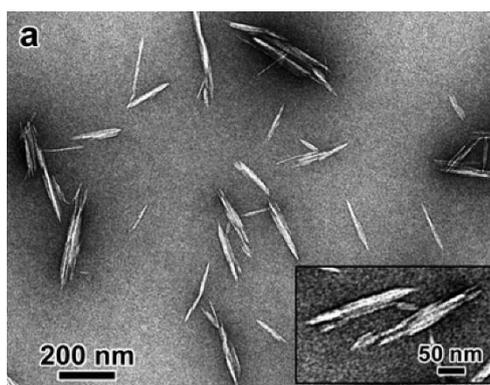


Figure 17 : Image MET d'une suspension de NCC issus de l'hydrolyse de linters de coton par de l'acide sulfurique.<sup>66</sup>

## 2) Les films multicouches

### 2-1) La méthode du couche par couche ou Layer-by-Layer

L'assemblage LbL est une voie de fabrication de films minces multicouches ; à base polymère ou de nanoparticules, sur tout type de substrat. Dans la littérature, cette méthode est décrite comme étant : simple, efficace, reproductible, robuste et très polyvalente.<sup>74</sup>

Proposée pour la première fois par Iler et al. en 1966 qui décrit la fabrication de films multicouches grâce à l'adsorption séquentielle de particules colloïdales positives et négatives sur des surfaces solides, elle ne rencontra pas immédiatement le succès escompté.<sup>75</sup> Il fallut attendre le travail pionnier de Decher au début des années 1990 sur les multicouches à base

de polyélectrolytes.<sup>1, 2</sup> Depuis ces travaux, cette méthode suscite un intérêt majeur pour la communauté scientifique, tant du point de vue fondamental que pratique.

Cette méthode consiste à déposer séquentiellement et sur un substrat préalablement traité, des composés chimiques ayant de fortes affinités entre eux (Figure 18).

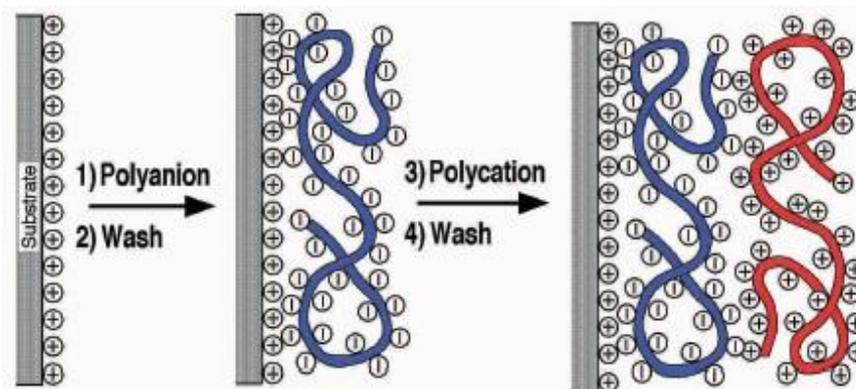
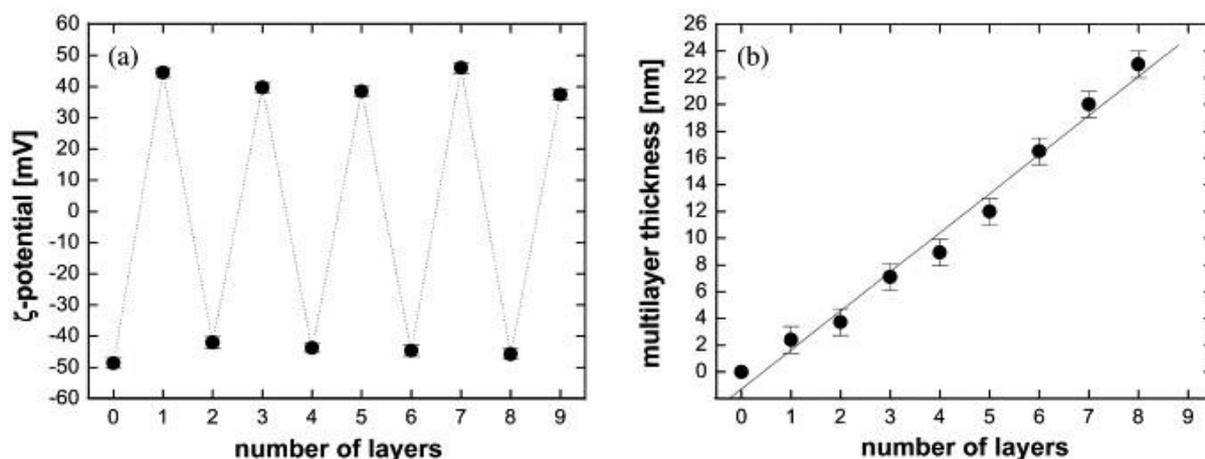


Figure 18 : Schéma représentant la méthode de dépôt couche par couche.<sup>1</sup>

Lorsqu'une surface exposant des polyanions est mise en contact avec une suspension de polycations, les interactions entre les deux composés sont majoritairement électrostatiques. Mais le mécanisme d'élaboration de films multicouches n'est pas régit uniquement par ces interactions, qui peuvent être aussi de type Van der Waals, liaison hydrogène.<sup>76</sup> De plus, on sait également qu'une contribution entropique doit être prise en compte, principalement due à l'expulsion des contre-ions de la chaîne du polyélectrolyte et des molécules d'eau.<sup>77, 78</sup> La charge en surface est donc devenue positive : il y a eu surcompensation de la charge.<sup>79</sup> Cette inversion totale de la charge a été mise en évidence par mesure du potentiel zêta (Figure 19a). L'opération peut être répétée par la suite, ce qui aura pour effet d'inverser encore une fois la charge après chaque dépôt et d'augmenter l'épaisseur totale du film (Figure 19b).



**Figure 19 : Image représentant une série d'adsorptions séquentielles réussies : (a) évolution du potentiel zêta de l'édifice qui varie entre valeurs positives et négatives (b) l'augmentation de l'épaisseur totale du film en fonction du nombre de couches déposées.<sup>79</sup>**

Afin d'assurer la reproductibilité et l'efficacité de la méthode, une ou plusieurs étapes de rinçage peuvent être nécessaires après chaque dépôt. Le rinçage permet d'éliminer l'excès de polyélectrolyte qui a été adsorbé faiblement sur la surface. Il permet également de prévenir une éventuelle contamination de la solution qui sera par la suite déposée, car il élimine certaines gouttes de liquide qui adhèrent encore à la surface.

Comme dit précédemment, cette technique peut être appliquée sur tout type de substrat (plan, poreux, etc.), de toute taille, et de toute forme.<sup>74</sup> Elle permet l'incorporation de différents types de polymères,<sup>80</sup> nanoparticules,<sup>81, 82</sup> protéines,<sup>83</sup> etc. Par conséquent, le LbL est un technique prometteuse qui permet d'ouvrir la voie à de nouvelles possibilités variées d'applications notamment dans les domaines de la (bio) détection,<sup>84</sup> l'électronique,<sup>85</sup> les adhésifs,<sup>86</sup> la médecine,<sup>87</sup> etc.

## 2-2) Les principales méthodes de dépôt par voie chimique

Il existe à ce jour trois méthodes principales de dépôt par voie chimique recensées : la pulvérisation (spray-assisted coating), l'enduction centrifuge (spin-coating) ou le trempage (dip-coating).<sup>80, 88</sup>

Dans le cas de l'assemblage par pulvérisation (Figure 20), les films sont assemblés en pulvérisant séquentiellement des solutions/suspensions en aérosol sur des substrats.<sup>89</sup> La pulvérisation se fait sur un substrat incliné, ce qui permet à la solution/suspension de s'écouler. Malheureusement, l'élimination de la solution/suspension déposée par écoulement impose une grande quantité de produit rendu inutilisable après opération.

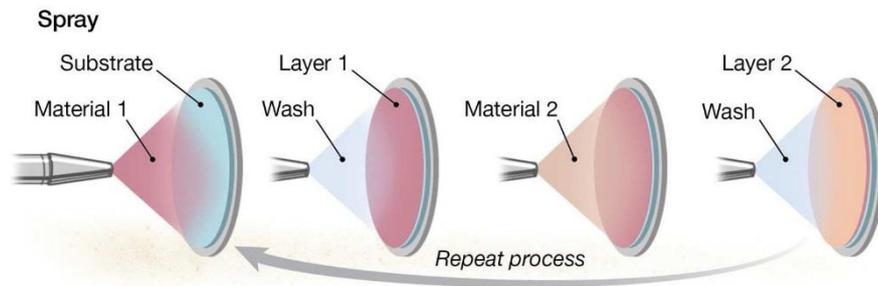


Figure 20 : Schéma représentant la fabrication de films multicouches par pulvérisation.<sup>88</sup>

L'assemblage par spin-coating (Figure 21) utilise la force centrifuge pour déposer séquentiellement la solution/suspension.<sup>90</sup> Dans la plus grande partie des cas, l'assemblage est réalisé soit en déposant la solution/suspension sur un substrat en rotation,<sup>91</sup> soit en la déposant sur un substrat immobile qui entre ensuite en rotation.<sup>92</sup> Le séchage d'un substrat peut ici être réalisé par centrifugation. L'automatisation de cette méthode est possible mais malheureusement, cet assemblage augmente le nombre de paramètres à prendre en considération dans l'interprétation des données comme la viscosité de la solution, l'effet de cisaillement généré par l'air, les éventuels réarrangements en surface, etc.

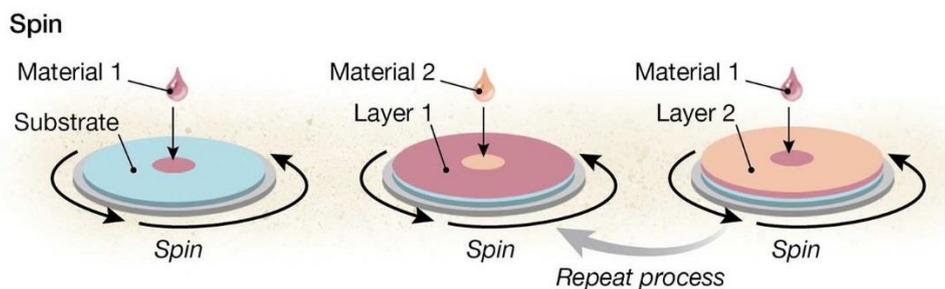


Figure 21 : Schéma représentant la fabrication de films multicouches par spin-coating.<sup>88</sup>

L'assemblage par dip-coating est la méthode la plus utilisée (Figure 22). Elle est typiquement mise en œuvre en immergeant un substrat plan dans une solution de la matière souhaitée.

Cette immersion est suivie de trois étapes de lavage pour éliminer l'excédent de polyélectrolyte.<sup>93</sup> C'est la méthode que nous allons utiliser tout le long de cette étude.

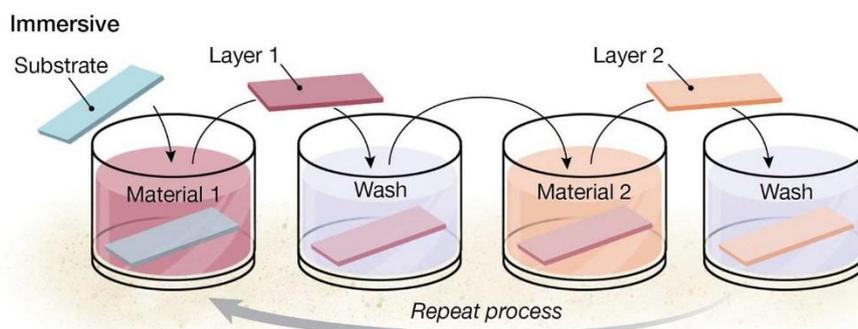


Figure 22 : Schéma représentant la fabrication de films multicouches par dip-coating.<sup>88</sup>

### 3) Les films multicouches à base de polymère et de nanocristaux de cellulose

Le premier assemblage en films multicouches incorporant des NCC datent de 2005 et a été publié par Podsiadlo et al.<sup>94</sup> Dans cet article, les auteurs assemblent des NCC issus de papier filtre Whatman (coton) sur du PDDA (Poly(DiallylDimethylAmmoniumchloride)) sur une lame de verre. Depuis, de nombreux travaux ont été effectués. Dans cette partie, on s'intéressera également à l'influence des paramètres physicochimiques sur la structure interne du film. De plus, l'influence du type de polymère utilisé sur les interactions à l'origine de l'association polymère/NCC sera également abordée.

#### 3-1) Croissance des films

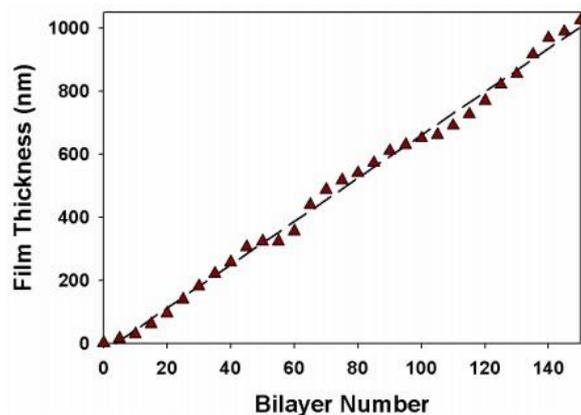
Généralement, l'épaisseur d'un film polymère/NCC croît linéairement en fonction du nombre de couches déposées (Figure 23). Par couche, on entend que l'on dépose soit une couche de NCC, soit une couche de polymère. Dans cette étude, on parlera de bicouches dans lesquelles on comptabilisera une couche de polymère et une couche de NCC. On les notera (polymère/NCC)<sub>n</sub>, avec n le nombre de bicouches déposées.

L'augmentation de l'épaisseur totale du film montre qu'il y a eu inversion totale de la charge de la couche précédente.<sup>95</sup> La linéarité de la croissance montre, quant à elle, qu'il n'y a pas de phénomène de diffusion de la couche supérieure dans la couche inférieure. Dans le cas des films minces composés de deux polyélectrolytes, ces phénomènes de diffusion se traduisent par une croissance exponentielle.<sup>96</sup> Cette croissance n'étant pas obtenue dans cette étude, elle ne sera pas explicitée dans le détail. Tant que des interactions entre les NCC et les polymères existent et sont suffisamment fortes, le film a la possibilité de croître indéfiniment.

Dans cette étude, nous utiliserons comme polyélectrolyte cationique, la PAH (Hydrochlorure de poly(allylamine)). La densité de charges de surface de la PAH a été déterminée par Cranston et al. comme étant de  $3.00-3.75 e.nm^{-2}$ .<sup>12</sup> Les NCC étant moins chargés (de  $0.15$  à  $0.6 e.nm^{-2}$ ),<sup>68, 71, 97</sup> les charges de la PAH compensent donc largement les charges des NCC. La forte densité de la couche de NCC adsorbée sur une couche de PAH peut s'expliquer par le principe d'inversion de la charge.

En revanche, les NCC n'ont pas assez de charges pour compenser celles de la couche de PAH. Jean et al. expliquent cette adsorption par un phénomène appelé « pseudo-inversion géométrique ».<sup>98</sup> Le NCC étant beaucoup plus gros qu'une chaîne de PAH et de géométrie particulière (parallélépipède), l'adsorption ne se fera que sur l'une de ses faces. Ce faisant, les autres faces du NCC sont laissées libres pour l'adsorption de la couche de polycation.

Le meilleur exemple est celui de Podsiadlo et de ses associés. Dans leurs travaux, les auteurs déposent par dipping sur un substrat en verre, une succession de couches de poly(éthylèneimine) PEI/NCC issus du tunicier.<sup>11</sup> Une croissance linéaire est observée (Figure 23). Les auteurs déposent jusqu'à 140 bicouches de PEI/NCC et atteignent une épaisseur de film de l'ordre du micromètre. L'incrément de croissance déterminé par ellipsométrie est d'environ 7nm par bicouche, ce qui correspond globalement à la hauteur d'un NCC de tunicier. Cette valeur est expliquée par la couche du polyélectrolyte PEI qui n'est pas détectable par ellipsométrie (épaisseur inférieure à 1nm).



**Figure 23 : Evolution de l'épaisseur d'un film PEI/NCC issu de tunicier en fonction du nombre de bicouches PEI/NCC déposée.<sup>11</sup>**

### 3-2) Influence du facteur de forme sur la topographie des films

Grâce à l'AFM (Figure 24), on peut voir que le facteur de forme influe sur la topographie des films (polymère/NCC)n. Dans le cas du coton, le faible facteur de forme des NCC (10-15) permet l'obtention d'une surface dense uniformément recouverte. Par contre, pour des NCC du tunicier de facteur de forme plus important (10-20), la couche de NCC est nettement plus poreuse. Podsiadlo et al. font l'analogie à une couverture de type pile d'allumettes.<sup>11</sup>

Pour ce qui est de la rugosité, celle-ci est généralement de l'ordre d'une dizaine de nanomètres pour les systèmes (NCC coton/polymère)<sup>12</sup> et semble légèrement plus élevée pour les films (polymère/NCCtunicier). Une étude de Cranston et al. a également montré que le mode de dépôt avait une influence sur la rugosité des films.<sup>12</sup> Néanmoins cet effet ne sera pas discuté dans cette étude car le mode de dépôt ne varie pas.

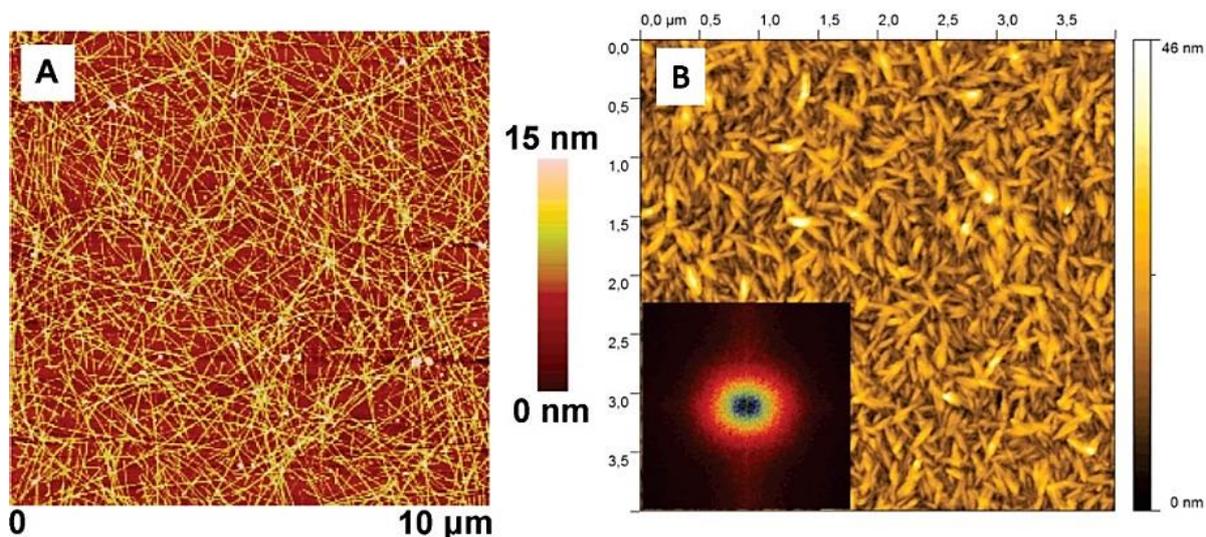


Figure 24 : Images AFM montrant une bicouche A) (PEI/NCCtunicier) B) (PAH/NCCcoton).<sup>11,</sup>

98

### 3-3) Influence du type de polymère utilisé

Dans le cas d'un système (PAH/NCC)<sub>n</sub>, l'adsorption de la couche de NCC se fait par le biais d'interactions électrostatiques générées :

- par les charges positives de la PAH (R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>),
- par les charges négatives des NCC (R-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Il est également possible de produire des films multicouches (polymère/NCC) par le biais d'autres interactions que l'électrostatique. C'est principalement le cas pour les films qui utilisent le xyloglucane (XG) comme polymère.<sup>8, 13, 99, 100</sup> Le XG étant une hémicellulose neutre possédant une affinité spécifique avec la cellulose, les interactions entre le polymère et les NCC seront principalement dues aux forces de van der Waals et liaisons hydrogène.

Dans ce type d'assemblage, Cerclier et al. ont montré que la concentration de la suspension de XG est le paramètre primordiale qui assure la stabilité du film (Figure 25).<sup>8</sup> En étudiant l'impact de la concentration de la solution de XG sur la croissance de leurs films fabriqués par spin-coating, les auteurs remarquent qu'à haute concentration en XG (Figure 25 18, régime enchevêtré, 5-10 g.L<sup>-1</sup>), l'épaisseur atteint un plateau après seulement 3 bicouches (XG/NCC)

déposées. En revanche, à faible concentration (Figure 23 18, régime dilué, 0.5-1g.L<sup>-1</sup>), l'épaisseur croit linéairement en fonction du nombre de bicouches déposées.

En régime dilué, les chaînes de XG sont individuelles. Une chaîne pourra donc relier la couche inférieure et supérieure de NCC et assurer la stabilité du film pendant la rotation du substrat. En revanche, en régime concentré, les chaînes de XG sont enchevêtrées. La probabilité pour qu'une chaîne de XG interagisse à la fois avec la couche inférieure et supérieure NCC devient beaucoup plus faible. Une fois le film ayant atteint une certaine épaisseur, il finit par se rompre lors de la rotation du substrat.

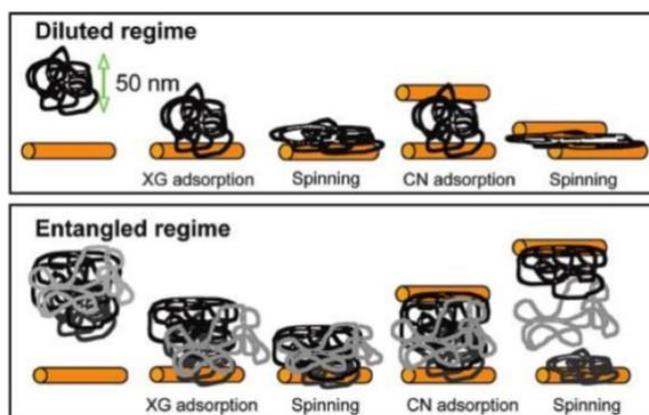


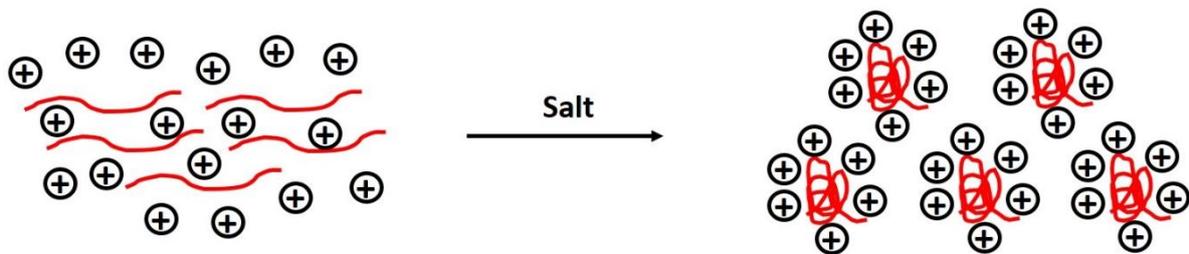
Figure 25 : Schéma représentant les interactions XG/NCC en fonction de la concentration en XG.<sup>8</sup>

### 3-4) Influence de la force ionique

Comme abordé dans la partie précédente, la densité de charges de surface d'un polyélectrolyte est un facteur important dans la construction d'un film multicouche.

Dans le cas de la PAH ou du PSS, cette densité a un impact direct sur la conformation de la chaîne dont la stabilité en solution dépend des répulsions électrostatiques.<sup>95</sup> Les contre-ions ont également un impact important dans la configuration d'un polyélectrolyte.<sup>77</sup> En effet, la longueur de Debye est reliée à la force ionique de la solution dans laquelle le polyélectrolyte a été dissout (Figure 26). Plus la force ionique est faible, moins l'écrantage dû aux contre-ions est important et plus la longueur de Debye est élevée. La chaîne polymérique adopte une

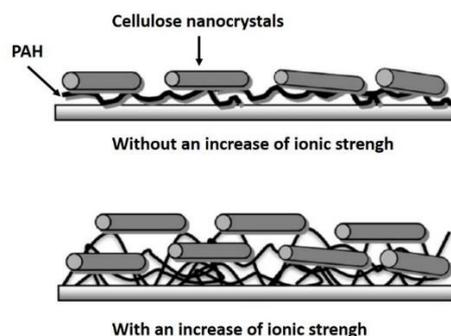
configuration étirée. A l'inverse, plus la force ionique est forte, plus l'écrantage dû aux contre-ions est fort et donc plus la longueur de Debye est faible. La chaîne polymérique adopte une configuration pelote statistique. Dans le cas de la PAH qui est un polyélectrolyte dit faible, la densité de charge dépend également du pH de la solution.



**Figure 26 : Effet de l'augmentation de la force ionique sur la conformation d'une chaîne PAH.**

Dans le cas de figure où la force ionique de la solution de PAH ( $4\text{g.L}^{-1}$ ) a été augmentée (de  $0\text{M}$  à  $1\text{M}$  de  $\text{NaCl}$  par exemple), les chaînes de polymère s'adsorbent en couches plus épaisses. Ce phénomène favorise l'adsorption d'une double couche de NCC par dipping.<sup>101</sup>

L'adsorption de la première couche se fait par le biais d'interactions électrostatiques générées par les charges positives de la PAH et négatives des NCC (dus aux groupements ester-sulfates  $\text{OSO}_3^-$ ). Comme la PAH est en conformation pelote, des boucles sont générées. Ces boucles peuvent donc pénétrer la première couche de NCC et ce faisant, générer des charges positives disponibles qui sont à l'origine de l'adsorption de la seconde couche de NCC. En outre, des liaisons H intra et inter couche se développent sous l'action du séchage car la proportion de groupements chargés  $\text{OSO}_3^-$  en surface des NCC reste faible en comparaison aux groupements OH. Cette adsorption en double couche mène donc à une augmentation de l'incrément par bicouche lorsque l'évolution de l'épaisseur totale du film est étudiée en fonction du nombre de bicouches (PAH/NCC) déposées. En effet, celui-ci passe de  $6\text{-}8\text{nm}$  à  $14\text{-}18\text{nm}$ .



**Figure 27 : Effet de l'augmentation de la force ionique de la solution de PAH sur l'adsorption des NCC en films multicouches.<sup>101</sup>**

L'écrantage des répulsions électrostatiques par l'augmentation de la force ionique a été largement étudié dans la littérature car il permet d'augmenter l'adsorption tout en abaissant les répulsions électrostatiques entre les nanoparticules. Dans le cas de nanoparticules flexibles comme les CNF, une modification de conformation a été également remarquée lors d'une association sur différents polymères (PAH, PEI, Poly(diallyldimethylammonium chloride)).<sup>102</sup> Dans cas des NCC, la rigidité et le facteur de forme empêchent ce changement de conformation. Au contraire des CNF, les NCC auront tendance à s'agréger si la force ionique devient trop forte. Cherhal et al. ont étudié l'impact d'une augmentation de la force ionique sur l'agrégation des CNC en suspension ( $7.8\text{g.L}^{-1}$ ) par SAXS en y ajoutant du sel.<sup>103</sup> Entre 10mM et 50mM en NaCl, l'agrégation des NCC est modérée. Au-dessus de 50mM, ceux-ci sont majoritairement agrégés.

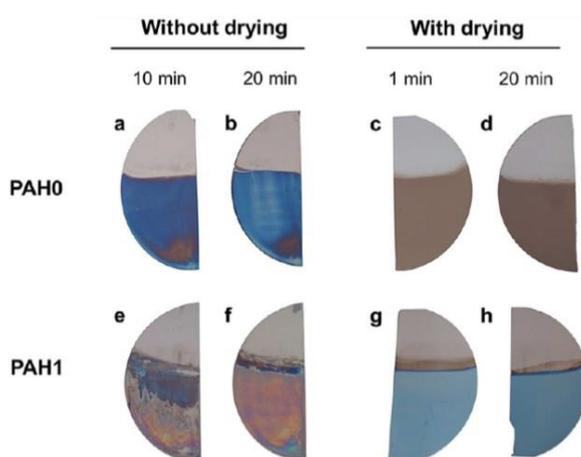
### 3-5) Influence de l'étape de séchage

De nombreuses études ont montré l'influence d'une étape de séchage sur la stabilité d'un film à base de deux polyélectrolytes après chaque adsorption.<sup>104, 105, 106</sup> Il en ressort principalement que l'étape de séchage n'est pas une condition indispensable pour assurer la stabilité d'un film multicouche à base de deux polyélectrolytes.

Moreau *et al.* ont étudié l'impact d'une étape de séchage après rinçages post-dépôts dans le cas d'un film (PAH/NCCcoton)<sub>n</sub> (Figure 28).<sup>101</sup> Le séchage semble être un point clé pour fabriquer un film stable.

Lorsqu'on dépose des NCC de coton en surface d'une couche de PAH chargée en sel (1M), le film est totalement instable si aucune étape de séchage n'est appliquée. Cette observation est valable quelle que soit la valeur des autres paramètres physico-chimiques (concentration de la suspension de NCC, temps d'immersion, etc.).

En revanche, si une étape de séchage est introduite, une croissance linéaire est observée. L'étape de séchage produit donc des films plus épais et plus homogènes. Les auteurs attribuent ces différences d'épaisseur à la formation de liaisons hydrogène formées lors de l'élimination des molécules d'eau. Ces liaisons augmenteraient la cohésion inter et intra couches.



**Figure 28 : Photo de films multicouches (PAH/NCCcoton) à 8 bicouches, représentant l'impact de l'étape de séchage. La PAH utilisée est non chargée en sel (PAH0, a-d) ou chargée à 1M de sel (PAH1, e-h). Le temps d'immersion est de 1min (c,g), 10min (a,e), ou 20min (b, f).<sup>101</sup>**

### 3-6) Influence du temps d'immersion

Le temps de trempage ne semble pas avoir d'influence sur l'obtention de films. Dans la littérature, les temps de trempage sont généralement pris entre 10min et 20min. Mais des temps de trempage très courts (1min) existent.<sup>11, 107</sup>

### 3-7) Influence de la concentration en NCC

En reprenant les travaux de Moreau et al., la concentration de la suspension de NCC ne semble pas influencer la croissance d'un film (PAH/NCC) si une étape de séchage est introduite.<sup>101</sup> En revanche, celle-ci a de l'influence si l'étape de séchage est omise.

Dans le cadre d'un film XG/NCC, nous avons vu que la concentration en XG avait un impact déterminant sur la structure et la stabilité du film, ce qui n'était pas le cas de la concentration en NCC.<sup>8</sup>

Mais plus récemment, une étude menée par Dammak et al. montre l'importance de la concentration de la suspension de NCC en régime concentré.<sup>108</sup> Les auteurs constatent que l'incrément de croissance d'un film (XG/CNCcoton) augmente lorsque la concentration de la suspension de NCC déposée varie de 3 à 5g.L<sup>-1</sup>. Cette observation traduit une augmentation du nombre de NCC déposés. L'effet est similaire à une augmentation de force ionique d'une suspension de NCC, ce qui montre une implication des interactions électrostatiques. Cette implication est confirmée par des expériences de diffusion statique de lumière qui montrent que la distance entre les particules est diminuée lorsque la concentration augmente. La réflectivité des neutrons montre une diminution de la porosité du film lorsque la concentration est augmentée. L'augmentation de la concentration de la suspension de NCC réduit donc les répulsions électrostatiques entre les NCC et permet d'augmenter la quantité de NCC adsorbés sur une couche de XG.

### 3-8) Propriétés optiques des films (polymère/NCC)

La structure des films (polymère/NCC) génère un réseau nanoporeux, pouvant modifier les propriétés optiques des films.

La première propriété que l'on peut observer visuellement est la coloration structurale. En effet, plus on augmente le nombre de couches, plus on augmente l'épaisseur et plus on modifie la couleur du film (Figure 29).

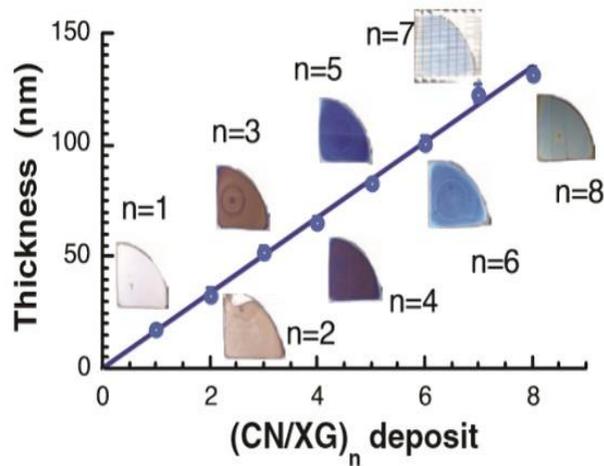


Figure 29 : Evolution des couleurs structurales d'un film XG/NCC en fonction du nombre de bicouches déposées par spin-coating.<sup>13</sup>

La coloration est due à la différence d'indice de réfraction entre la couche polymère, l'air et le substrat. Cette différence d'indice est à l'origine d'un phénomène d'interférence entre deux rayons réfléchis par le film : une partie du rayon incident est réfléchi à la première interface (air-film), tandis que l'autre partie du rayon est réfléchi sur la deuxième interface (film-substrat).

Le second faisceau réfléchi a donc parcouru une distance plus importante que le premier. En effet, celui-ci effectue un aller-retour dans le film. On appelle cet aller-retour : différence de marche. Cette différence de marche produit un déphasage par rapport au premier faisceau réfléchi. Ce déphasage  $\Delta\varphi$  est donné par la relation suivante et dépend de la différence de marche  $\delta$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident :

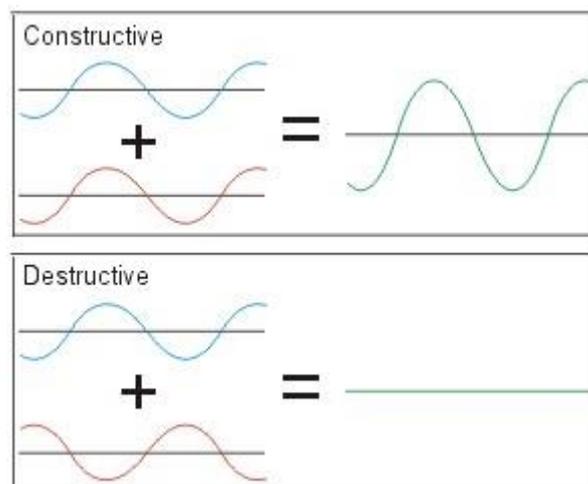
$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta$$

Les principales interférences lumineuses seront de trois types (Figure 30) :

Constructives : les deux ondes vibrent en phase, c'est-à-dire, que les deux ondes atteignent leurs maximums (respectivement leurs minimums) d'amplitude de manière synchronisée. La frange d'interférence est alors brillante. Cette condition implique  $\delta = k\lambda$ , avec  $k$  l'ordre d'interférence. Elles correspondent aux épaisseurs  $d$  de l'ordre de  $k\lambda/2$  avec  $k$  un entier naturel non nul. Dans ce cas-là, l'éclairement est le double de ce qui est attendu (lumière + lumière = encore plus de lumière),

Destructrices : les deux ondes vibrent en opposition de phase (déphasage  $180^\circ$ ). La frange est donc sombre et vérifie  $\delta = (2k+1)\lambda/2$ . Elles correspondent aux épaisseurs de film  $d$  de l'ordre de  $k\lambda$ . Dans ces cas-là, il y n'a pas d'éclairement (lumière + lumière = obscurité).

Intermédiaires : Il existe aussi tous les cas intermédiaires ou les ondes sont déphasées et ou la somme des deux ondes déphasées n'est pas nulle. Dans ces cas, on observe alternativement des franges sombres qui correspondent à des interférences destructives et des franges brillantes qui correspondent à des interférences constructives. Entre ces deux types de lignes, l'éclairement varie continûment : il est élevé lorsque les ondes sont « presque en phase » et il est faible lorsque les ondes sont « presque en opposition de phase ».



**Figure 30 : Schéma représentant les types d'interférences lumineuses constructives et destructives.**

La seconde propriété des films (Polymère/NCC) $n$  est l'antireflet. Les surfaces antiréfléctives sont obtenues par un traitement de surface qui permet de diminuer la part de lumière réfléchi et d'augmenter la part de lumière transmise au substrat. Ce traitement est le plus souvent appliqué sur des verres optiques, ou encore les cellules photovoltaïques.

Cette condition est liée au fait que l'indice de réfraction du film  $n_{film}$  possède une valeur intermédiaire des indices de réfraction des deux milieux considérés sur toute la gamme de longueurs d'ondes du visible. Dans notre cas, les indices considérés sont ceux de l'air noté  $n_{air}$  et du substrat noté  $n_{substrat}$ . La condition est donnée par l'équation :

$$n_{film} = \sqrt{n_{substrat} \times n_{air}}$$

L'antireflet se traduit par une augmentation de la transmittance d'un film considéré. Le maximum de transmittance à une longueur d'onde donnée est atteint si l'épaisseur  $d$  du film satisfait la relation :

$$d = \frac{\lambda}{4}$$

Podsiadlo et al. sont à l'origine d'une étude très détaillée sur les propriétés d'antireflet de films polymère/NCC.<sup>11</sup>

Pour déterminer ces propriétés, les auteurs déterminent par spectrophotométrie UV-visible la transmittance des films (Figure 31). Les NCC utilisés dans cette étude proviennent du tunicier et possèdent donc un facteur de forme très élevé (67).

On peut aisément remarquer que les films sont hautement antiréflectifs, avec des transmittances qui avoisinent les 100% pour 12 bicouches (environ 85nm). En effet, le facteur des NCC de tunicier étant important, une architecture de film poreuse permet le passage de la lumière et l'augmentation de la part de rayon transmis tout en limitant la diffusion de lumière au sein du film. On remarque ensuite que plus l'épaisseur augmente (30 bicouches, 200nm), plus la transmittance diminue (de 100% à 98%). Au fur et à mesure que l'empilement devient trop épais, la porosité diminue ce qui entraîne une diminution de la transparence et une augmentation de la diffusion de la lumière.

On remarque finalement que la longueur d'onde qui correspond au maximal de transmittance augmente en fonction du nombre de couches déposées. Ce décalage vers le rouge, appelé redshift, est dû à la deuxième condition d'antireflet dans laquelle l'épaisseur est proportionnelle au quart de la longueur d'onde.

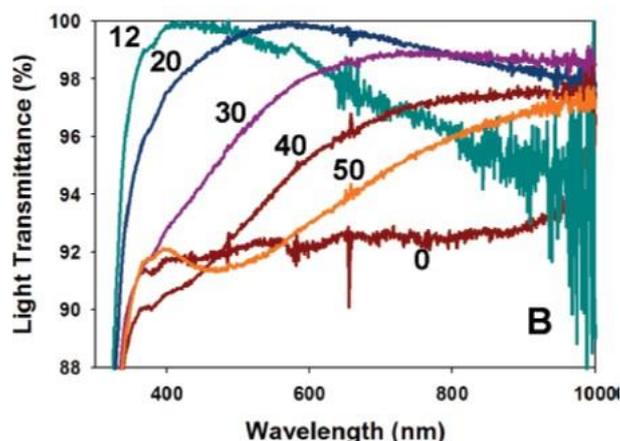
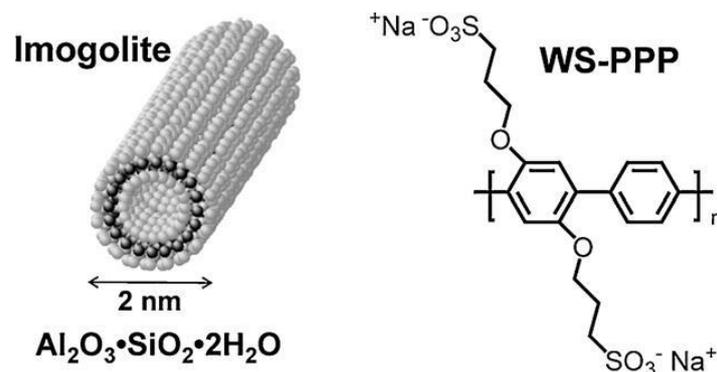


Figure 31 : Etude de la transmittance d'un film PEI/NCC tunisien en fonction du nombre de bicouches déposées.<sup>11</sup>

#### 4) Films multicouches à base d'imogolites

L'utilisation des imogolites en films multicouches n'a pas fait l'objet d'autant de travaux que les films multicouches à base de NCC. A notre connaissance, seuls deux articles du même auteur existent dans la littérature.

Dans une première étude, Jiravanichanun et al. étudient la faisabilité de faire interagir en films multicouches des Si-imogolites avec un polymère dérivé du poly-4-styrène sulfonate (PSS) : le WS-PPP (Figure 32).<sup>109</sup> La microbalance à cristal de quartz (QCM) montre une augmentation linéaire de la masse de l'édifice après chaque adsorption sans perte de masse, ce qui prouve que les Si-imogolites et le polymère interagissent fortement. L'AFM montre que le premier dépôt de Si-imogolites en surface du polymère est poreux et que la porosité décroît lorsque le nombre de bicouches (polymère/Si-imogolites) augmente. De plus, des analyses par spectrophotométrie UV et fluorescence montre que la Si-imogolite est considérée comme transparente au sein des films. Ces propriétés laissent penser que le film multicouche (polymère/Si-imogolite)<sub>n</sub> possède des propriétés d'antireflet en analogies aux travaux précédent de Podsiadlo et al. sur l'antireflet.



**Figure 32 : Type d'Imogolite et de polymère utilisé dans la littérature pour synthétiser les films multicouches à base d'imogolite.<sup>109</sup>**

Dans une seconde étude, Jiravanichanun et al. ont comparé les modes de construction de ces films et leurs impacts sur la morphologie des dépôts.<sup>110</sup> Pour cela, l'évolution de l'épaisseur totale des films en fonction du nombre de bicouches (polymère/NCC)<sub>n</sub> a été étudiée en fonction du mode de dépôt, à savoir le spin-coating et le dipping. Dans les deux cas, les croissances sont linéaires ce qui confirme les interactions entre les Si-imogolites et le polymère. L'incrément par bicouche déterminé par AFM est de l'ordre de la hauteur des Si-imogolites (~2nm). Ce système est donc comparable au système (PAH/NCC). De plus, les auteurs émettent la possibilité d'aligner les Si-imogolites selon le sens de rotation du plateau dans le cas du spin-coating.

Malheureusement, nous ne connaissons pas l'influence des paramètres de dépôt tels que la concentration, le temps d'immersion, ou la force ionique. Le polymère utilisé est également très spécifique et nous ne savons pas si ces résultats sont valables avec d'autres polymères anioniques courants dans la littérature comme le PSS. Pour finir, nous ne savons également pas si ces résultats sont valables dans le cas des Ge-imogolites, ni si ces films possèdent des propriétés optiques particulières.

### **5) Associations Nanocristaux de Cellulose/imogolite en films multicouches**

L'avantage de l'assemblage de deux nanoparticules est de coupler les deux propriétés des deux nanoparticules et parfois d'en faire émerger de nouvelles par le biais de l'association.

Bien que les imogolites aient déjà été associées à des nanoparticules métalliques,<sup>36, 111</sup> la substitution d'une couche polymère par une couche d'imogolites n'a pas été portée à notre connaissance. L'association des imogolites et des NCC n'a été évoquée qu'une seule fois par T. Motohiro par le biais d'un poster lors d'un congrès de l'ACS en 2004.

La substitution d'une couche de polymère par une couche de nanoparticule a déjà fait l'objet d'études sporadiques dans la littérature, dans le cas d'un système polymère/NCC. Ainsi, Olszewska et al. substituent la couche polymère par une couche de CNF cationiques (modifiées afin de porter des charges positives en surface et non plus négatives), afin d'approfondir la compréhension des interactions et du comportement des différents composants au sein d'un film.<sup>15</sup> Cette étude est la seule qui relate l'existence d'un film « tout nanocellulose ».

Martin et al. substituent la couche polymère par une couche de nano plaquettes de gibbsite, dans le cadre d'un système XG/NCC.<sup>112</sup> Ce faisant, les auteurs augmentent significativement les propriétés mécaniques du film ainsi que sa résistance à l'humidité de l'air. En revanche, si des NCC de faible facteur de forme sont utilisés (coton), aucune propriété d'antireflet n'est générée. Pour ce faire, les auteurs modifient le facteur de forme des NCC en utilisant des NCC de tunicier. La qualité de l'antireflet est comparable aux résultats obtenus par Podsialdo et al. (jusqu'à 97% de transmittance).<sup>11</sup>

D'autres assemblages nanoparticule/nanoparticule en films multicouches ont également été décrits dans la littérature.

Qi et al. ont fabriqué des films par dépôt alterné de CNF et de nanocristaux de chitine.<sup>14</sup> Des propriétés d'antireflet sont également générées et décrites. Malheureusement, celles-ci sont faibles (88% de transmittance).

Pour finir, le meilleur exemple de l'intérêt de coupler deux nanoparticules en films multicouches provient de l'étude de Lee et al. Les auteurs incorporent des nanoparticules de dioxyde de titane dans un film multicouche antiréfléctif composé de couches intercalées de polymère et de nanoparticules de silice.<sup>113</sup> Le film conserve les propriétés photo catalytiques du TiO<sub>2</sub>, tout en le rendant superhydrophile.<sup>16</sup> De plus, les propriétés d'antireflet du film polymère/silice se retrouvent augmentées avec des transmittances avoisinant les 100%.



# **Chapitre II :**

## **Matériel et Méthode**



Dans ce chapitre seront décrites en première partie les différentes voies de synthèse des nanoparticules utilisées, à savoir, les NCC et les Ge-imogolites. Seront décrites également les voies de fabrication des films multicouches utilisés. Une seconde partie sera consacrée aux moyens de caractérisation des nanoparticules et des films multicouches.

## **1) Synthèse des nanoparticules et fabrication des films multicouches**

### 1-1) Synthèse des Ge-imogolites courtes

Le protocole de synthèse est inspiré de celui de Levard et al.<sup>20</sup> Une solution de Tetra-Ethoxyde Ortho Germanium (TEOG) ( $\geq 99.95\%$ , Sigma-Aldrich) est ajoutée lentement à une solution de perchlorate d'aluminium  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $98\%$ , Sigma-Aldrich), de concentration  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La concentration a été choisie de manière à obtenir la suspension finale la plus concentrée possible tout en limitant l'apparition de population de Ge-imogolites SW. Le ratio molaire Al/Ge théorique est fixé à 2.

Après avoir été mis sous agitation vigoureuse ( $3000 \text{ rpm}$ ), le mélange est lentement hydrolysé avec une solution de soude à  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , à un débit de  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  délivré par une pompe péristaltique. Le ratio molaire d'hydrolyse  $\text{OH}^-/\text{Al}$  est égal à 2. Lorsque l'hydrolyse commence, la solution se trouble.

Après l'hydrolyse, le mélange est laissé sous agitation vigoureuse pendant 2h afin de terminer l'hydrolyse. Une fois le mélange redevenu limpide, il est chauffé en étuve à  $95^\circ\text{C}$  pendant 10 jours. Un contrôle de pH est ensuite effectué pour vérifier si la synthèse a bien eu lieu. Pour ce faire, le pH doit être de l'ordre de 3-4. Puis, celui-ci est transféré dans une membrane à  $10 \text{ kDa}$  afin d'être dialysé dans de l'eau ultrapure afin d'éliminer les sels résiduels. L'eau est changée régulièrement toutes les 4h. Avant chaque changement d'eau, un contrôle de la conductance est effectué. La purification est terminée lorsque la conductance atteint une valeur inférieure à  $3 \mu\text{S}$ .

### 1-2) Synthèse des Ge-imogolites longues

Le protocole de synthèse est inspiré de celui d'Amara et al.<sup>21</sup> Le TEOG est ajouté lentement à une solution d' $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  à  $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , selon un ratio molaire Al/Ge fixé à 2.

La particularité de cette synthèse réside dans l'utilisation de l'urée qui libère des hydroxydes quand il est dégradé thermiquement. Cette base permet une hydrolyse plus homogène que la synthèse décrite ci-dessus pour les Ge-imogolites courtes et permet d'aboutir à des nanotubes plus longs.

L'urée est ajoutée au mélange selon un ratio molaire d'hydrolyse urée/Al égal à 1 car la décomposition thermique d'une mole d'urée libère  $2\text{OH}^-$ . Le mélange est directement transféré dans un autoclave puis chauffé pendant 4 jours à  $140^\circ\text{C}$ .

Une fois cette phase de croissance terminée, le mélange est blanc laiteux. Après un contrôle de pH, on transfère le mélange dans une membrane à 10kDa puis on le dialyse selon la même méthode que précédemment. La couleur blanc laiteuse disparaît pendant la dialyse.

### 1-3) Synthèse des nanocristaux de cellulose

L'unique source de cellulose que nous avons employée sont des fibres de coton courtes appelées linters. La fibre de coton, en raison de sa teneur en cellulose exceptionnellement élevée (95%-99%) n'a pas subi de purification supplémentaire.

Le procédé de synthèse est inspiré de celui de Revol et al.<sup>5</sup> Des linters de coton sont hydrolysés de manière ménagée à l'aide d'acide sulfurique dilué (64%wt) à  $65^\circ\text{C}$  pendant 35min. L'hydrolyse est stoppée en abaissant rapidement la température à  $10^\circ\text{C}$  par ajout de glace dans le mélange. Le rôle de la glace est de stopper totalement l'hydrolyse afin d'éviter que la cellulose soit convertie en glucose.

La suspension est ensuite lavée par 3 cycles de centrifugation à 10000G pendant 30min à  $20^\circ\text{C}$ . Chaque étape de centrifugation est suivie d'une redispersion des culots dans l'eau ultrapure. Le but de ces manipulations est d'éliminer l'acide résiduel et d'obtenir une suspension

colloïdale stable. Une dernière centrifugation est effectuée dans les mêmes conditions. Un surnageant blanchâtre et opaque correspondant aux NCC dispersés est finalement obtenu.

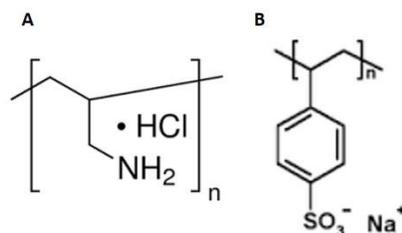
Le surnageant est purifié par dialyse à l'eau ultrapure contre une membrane à 10kDa. La dialyse prend fin après 5-7 jours de dialyse (en changeant l'eau 2 fois par jour). Le mélange est ensuite soniqué pendant 4min à 3.8J afin d'éliminer la plupart des agrégats. On observe après cette opération une augmentation de la transparence de la suspension suite à la destruction des agrégats et l'individualisation des NCC.

Afin d'éliminer les dernières traces d'acide, on ajoute une résine échangeuse d'ions (Sigma TMD-8) sous agitation pendant 48h. On filtre ensuite la résine sur fritté puis sur Büchner à 5 $\mu$ m et enfin à 1.2 $\mu$ m afin d'éliminer les plus petits agrégats qui persistent.

Pour finir, on ajoute de l'azide de sodium dans la suspension (2mL d'azide pour 1L de NCC) pour éviter la prolifération bactérienne et prolonger la conservation de la suspension.

#### 1-4) Informations sur les polymères utilisés

L'hydrochlorure de poly(allylamine) ou PAH (Figure 33A) est un polycation faible de masse moléculaire 120-200.000 g.mol<sup>-1</sup>. Par polycation faible on entend le fait que la densité de charges de surface dépend du pH de la solution. Le contre-ion de la fonction amine est un ion chlorure. La fonction amine est source de charges positives. Le poly(styrène sulfonate) ou PSS (Figure 33B) est un polyanion fort de masse moléculaire 1.000.000 g.mol<sup>-1</sup>. La fonction sulfonate est source de charge négative. Le contre-ion est le sodium. La chaîne est beaucoup plus rigide que la PAH de par la présence de noyaux benzéniques. Le pKa de la PAH est de 8.5 et celui du PSS est de 3.5.



**Figure 33 : Motifs de répétition de la A) PAH B) PSS.**

1-5) Fabrication des films multicouches (PAH/NCC)<sub>n</sub> et (Ge-imogolite courtes et longues/PSS)<sub>n</sub>

Des wafers de silicium (100) sont préalablement lavés dans un bain piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ , 7/3, v/v) pendant 45min. Ils sont ensuite rincés abondamment à l'eau ultrapure puis séchés grâce à un flux d'azote. Des précautions doivent être prises en manipulant ce mélange car celui-ci est extrêmement corrosif. Il est également un puissant oxydant capable d'enflammer une source de cellulose comme le papier ou une blouse en coton.

Le substrat préalablement lavé en bain piranha est immergé pendant 5min dans une solution aqueuse de PAH à  $4\text{g.L}^{-1}$  chargée à 1M en NaCl. Cette immersion est ensuite suivie d'une étape de rinçage à l'eau ultrapure dans trois béciers différents et d'un séchage à l'azote. En résulte le dépôt d'une couche chargée positivement.

Le film de PAH est ensuite immergé pendant 1min dans une suspension de NCC à  $19\text{g.L}^{-1}$ . La solution étant chargée en sel, une double couche de NCC sera captée comme décrit dans le chapitre précédent. Cette étape est également suivie d'un rinçage et d'un séchage. Ici, on a déposé une bicouche que l'on note (PAH/NCC)<sub>1</sub>. L'opération est répétée autant de fois que nécessaire pour déposer des bicouches (PAH/NCC)<sub>n</sub> avec n le nombre de bicouches déposées.

Par analogie, les films (Ge-imogolites/PSS)<sub>n</sub>, seront synthétisés par ce même protocole à une différence près que la première couche déposée sur le wafer sera les Ge-imogolites. Les temps d'immersions dans les suspensions contenant les nanoparticules seront de 1min et de 5min dans les solutions de polymères. Chaque étape de dépôt est séparée par une étape de rinçage

et de séchage. La concentration de la solution de PSS est également de  $4\text{g.L}^{-1}$  mais ne contient pas de NaCl.

#### 1-6) Fabrication des films multicouches (NCC/Ge-imogolite courtes et longues)<sub>n</sub>

Le substrat de silicium est immergé pendant 5min dans une solution aqueuse de PAH à  $4\text{g.L}^{-1}$  chargée à 1M en NaCl. Le substrat a été préalablement lavé selon le protocole précédent. Cette immersion est ensuite suivie d'une étape de rinçage dans trois bécchers d'eau ultrapure et d'un séchage à l'azote. En résulte le dépôt d'une couche chargée positivement. La PAH sert de couche d'accroche.

Le film de PAH est ensuite immergé pendant 1min dans une suspension de NCC à  $19\text{g.L}^{-1}$ . La solution de PAH étant chargée en sel, une double couche de NCC sera captée comme décrit dans le chapitre précédent. Cette étape est également suivie d'un rinçage et d'un séchage comme précédemment. La charge de l'édifice est donc négative.

Le film de NCC est ensuite immergé pendant 1min dans une suspension de Ge-imogolites longues ou courtes de concentrations respectives  $14\text{g.L}^{-1}$  et  $12\text{g.L}^{-1}$ . Cette étape est également suivie d'un rinçage et d'un séchage comme précédemment. On a déposé une bicouche (NCC/Ge-imogolite)<sub>1</sub>. La charge de l'édifice est donc positive. On répète l'opération autant de fois que nécessaire pour déposer des bicouches (NCC/Ge-imogolites)<sub>n</sub>, avec n le nombre de bicouches déposées.

## **2) Caractérisation des nanoparticules et des films multicouches**

### 2-1) Détermination de la concentration et du rapport Al/Ge des Ge-imogolites

Afin de déterminer la concentration des suspensions de Ge-imogolites, 4mL d'échantillon sont lyophilisés. Cette manipulation permet une estimation rapide de la concentration par la masse de produit sec obtenu.

Pour obtenir des valeurs plus précises, la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-AES) est utilisée (Jobin Yvon J38,CEREGE). La solution est nébulisée dans un plasma à 6000 °C. Les éléments ainsi ionisés émettent un rayonnement caractéristique dont l'intensité est mesurée.

Les concentrations sont déterminées par comparaison des intensités mesurées avec celles obtenues lors de l'établissement de courbes d'étalonnage. Des solutions standard (Al, et Ge) ont été utilisées pour la droite de calibration. Pour chaque échantillon, trois mesures ont été effectuées et chaque point a été triplé.

Comme dit précédemment, les concentrations sont de 14g.L<sup>-1</sup> et de 12g.L<sup>-1</sup> pour les Ge-imogolites longues et courtes respectivement.

#### 2-2) Détermination de la concentration de la suspension de NCC

La concentration de la suspension de NCC est déterminée grâce à l'obtention de la masse sèche. Pour cela, on dépose 2mL de suspension dans 3 piluliers préalablement pesés à vide de masse  $m_{vide}$ . Une fois la suspension déposée, on pèse les piluliers et on obtient  $m_{volume}$ . L'eau est éliminée par évaporation en déposant les 3 piluliers dans une étuve à 105°C pendant 48h. On pèse ensuite les échantillons. On obtient  $m_{finale}$ . La masse sèche MS est obtenue par l'équation :

$$MS = \frac{m_{finale} - m_{vide}}{m_{volume} - m_{vide}}$$

Ici, la masse sèche est de 1.790 ±0.003 %. On peut en déduire la concentration C avec l'équation :

$$C = \frac{m_{finale} - m_{vide}}{V_{ajouté}}$$

La concentration de la suspension de NCC est de 19g.L<sup>-1</sup>.

### 2-3) Dosage des groupements ester-sulfates par conductimétrie

Après l'obtention des NCC, des groupements ester-sulfates se trouvent en surface et peuvent être dosés par conductimétrie. Cette méthode consiste à titrer les contre-ions des groupements ester-sulfates ( $\text{O-SO}_3^-$ ), à savoir des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , en suivant la variation de la conductivité de la solution (Figure 34). Pour cela, on dose 10mL de suspension de NCC à  $19\text{g.L}^{-1}$  avec de la soude  $\text{NaOH}$  à  $0.001\text{mol.L}^{-1}$ . Les ions  $\text{OH}^-$  vont neutraliser les  $\text{H}^+$  qui seront remplacés par des ions  $\text{Na}^+$  de conductivité moindre. Lorsque tous les  $\text{H}^+$  sont neutralisés, la conductivité est minimale puis augmente à nouveau quand la soude est en excès. Les calculs afin d'arriver à la valeur numérique de la densité de charges de NCC sont développés dans le premier chapitre de résultats.

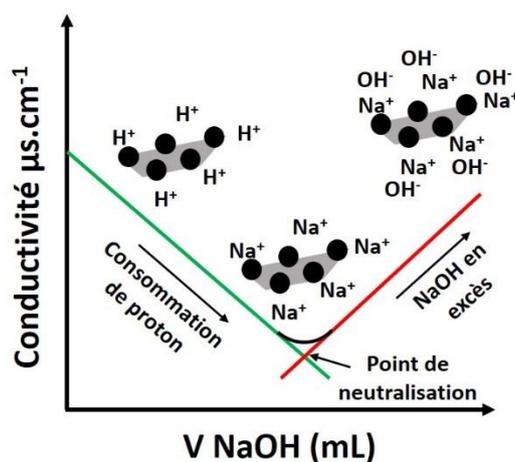


Figure 34 : Principe du dosage conductimétrique.

### 2-4) Mesure du potentiel zêta des nanoparticules

Une particule chargée en solution s'entoure d'un nuage ionique. Il existe donc une double couche électrique autour de chaque particule en solution (Figure 35).<sup>114</sup> La première couche, appelée couche de Stern, correspond à la région la plus proche de la surface. Elle peut être scindée en deux épaisseurs distinctes :

- La première est une couche de surface où les ions sont fortement adsorbés. Cette couche est caractérisée par sa charge de surface  $\sigma_0$  qui génère un champ de forces électrostatiques vers l'extérieur du colloïde. Le potentiel de ce champ électrique en surface vaut  $\psi_0$ ,
- La seconde est une couche intermédiaire appelée plan interne de Helmholtz, et qui est composée d'ion faiblement adsorbés. Le potentiel associé à cette charge totale est appelé potentiel de Stern,

Cette seconde couche, est plus diffuse. Elle commence au plan interne de Helmholtz et se termine où le potentiel électrique devient nul. Elle contient les contre-ions de la solution qui vont achever la compensation électrique du surplus de charges électriques du colloïde. Ces contre-ions n'ont aucune spécificité d'interaction avec la surface du colloïde : on parle d'ions indifférents. C'est cependant cette couche diffuse qui est à l'origine de la répulsion électrostatique des colloïdes.

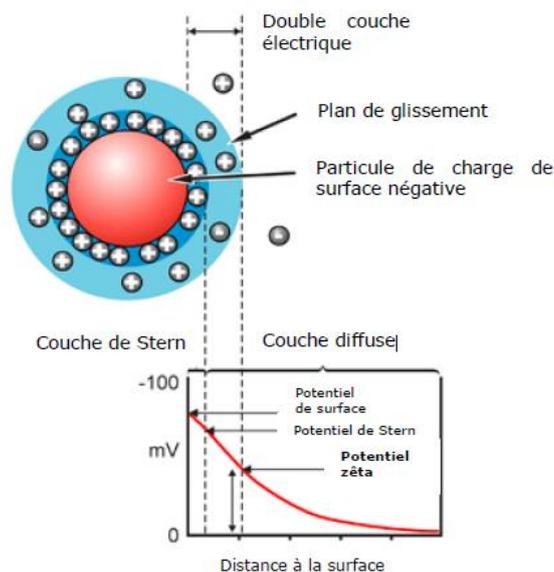


Figure 35 : Principe de la mesure du potentiel zêta.<sup>114</sup>

La charge résiduelle d'une particule (part de la charge de surface non compensée par la couche de Stern) détermine directement sa mobilité électrocinétique au sein d'un électrolyte. Soumise à un champ électrique, la particule se déplace à une vitesse caractéristique de sa charge électrique et proportionnelle à l'intensité du champ.

Lors de son déplacement, la particule chargée entraîne avec elle les ions de la couche de Stern. Le nuage ionique se déstructure et se déplace dans le sens opposé. L'interface correspond au plan de coupure hydrodynamique. Le potentiel qui apparaît à cette interface est appelé potentiel zêta. Il est noté  $\xi$ . Il correspond au potentiel de la partie mobile de la double couche.

Pour déterminer le potentiel zêta des imogolites et des NCC, nous utiliserons l'appareil MALVERN Nano ZS. Cet appareil mesure la vitesse de migration électrophorétique  $\mu$  des particules en suspension lors de leurs déplacements dans un champ électrique. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\mu = V * E$$

Avec  $V$  la vitesse de la particule en  $\mu\text{m.s}^{-1}$  et  $E$  le champ électrique en  $\text{V.cm}^{-1}$ .

Afin de convertir la mobilité électrophorétique en potentiel zêta, on applique la loi de Von Smoluchowski dont l'équation est donnée ci-dessous :

$$\mu = \frac{\varepsilon * \xi}{\eta}$$

Avec  $\varepsilon$  la permittivité électrique et  $\eta$  la viscosité du fluide.

### 2-5) Microscopie à Force Atomique (AFM)

Dans cette étude, l'AFM sera utilisé pour déterminer les distributions en longueurs et en hauteurs des nanoparticules étudiées. Elle est aussi employée pour déterminer la topographie d'une bicouche PAH/NCC, NCC/Ge-imogolites courtes et longues.

#### 2-5-1) Préparation des échantillons de nanoparticules seules et des films multicouches

Les Ge-imogolites, les NCC ainsi que les films multicouches ont été caractérisés par AFM.

Dans le but de tracer les distributions en hauteurs et en longueurs de chaque nanoparticule, 7 $\mu$ L d'une suspension de Ge-imogolites à 5mg.L<sup>-1</sup> sont déposés sur un support de mica. Le support est séché à 50°C pendant 1h afin d'éliminer une quantité maximale d'eau en surface. Ce dépôt goutte est basé sur l'interaction entre les charges négatives du mica et positives de la Ge-imogolite. Le séchage est employé afin que certaines particules ne collent pas à la pointe lors de son passage, ce qui provoquerait des artefacts de mesures. L'appareil utilisé est un microscope INNOVA produit par BRUKER.

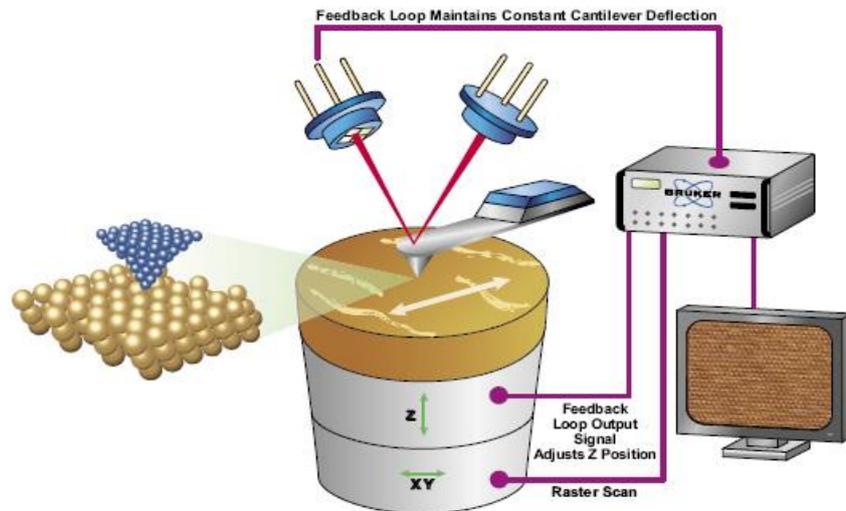
Pour les NCC, on dépose préalablement une couche de PAH (4g.L<sup>-1</sup>, sans NaCl) sur un substrat de silicium selon le protocole décrit précédemment. On dépose ensuite une suspension de NCC à 10mg.L<sup>-1</sup> en faisant couler la suspension le long du wafer. Aucune quantité de sel n'a été ajoutée à la solution de PAH afin d'éviter la formation d'une double-couche. Le but est d'individualiser au maximum les particules. Le substrat est ensuite lavé à l'eau ultrapure puis séché sous flux d'azote.

Les films multicouches seront, quant à eux, utilisés et caractérisés en l'état après le rinçage et séchage de la dernière couche déposée.

#### 2-5-2) Principe de fonctionnement de l'appareil

La microscopie à force atomique (Figure 36) a pour but l'analyse topographique et tridimensionnelle de surfaces. Elle permet une haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique lors de l'emploi de vides poussés. Outre la topographie, l'AFM permet également d'obtenir des informations sur les propriétés viscoélastiques d'un matériau (phase), mais également de mesurer des forces d'adhésion (courbes de forces).

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe (sonde) fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever) et les atomes de la surface d'un matériau (forces de van der Waals, forces électrostatiques, etc.). La mesure de la déflexion du levier donne une mesure directe de ces forces et donc de la distance pointe-surface. Sachant que ceci est effectué sur l'intégralité de la surface par balayage de la pointe, l'accès à la topographie de cette surface devient possible.



**Figure 36 : Schéma représentant le principe de fonctionnement de l'appareil AFM, et l'acquisition de données.**

En suivant le positionnement d'un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever, on peut suivre sa déflexion. Le faisceau est réfléchi sur un miroir puis arrive entre quatre photodétecteurs (photodiodes) qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements en x, en y et en z se font grâce à cristal piézoélectrique. Un régulateur PID (Proportionnel, Intégrateur, Dérivateur) permet un asservissement du procédé. Dès qu'une déflexion du levier est détectée, le cristal piézoélectrique corrige le déplacement.

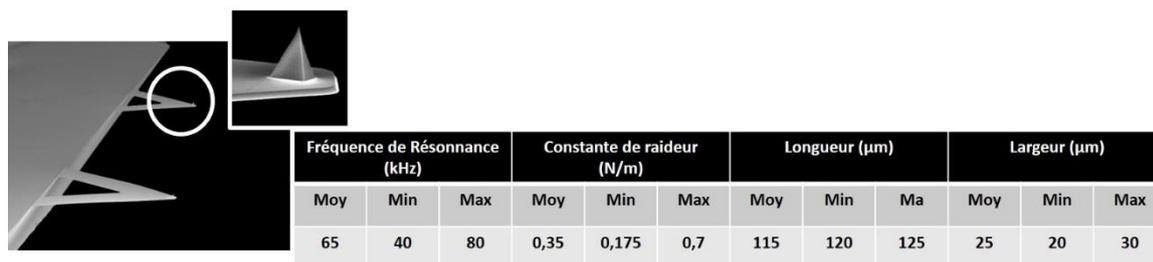
Il existe principalement deux modes d'utilisation :

- Le mode contact : ici, les principales forces d'interaction pointe-surface sont des forces répulsives de très courte portée. La pointe est en « contact » permanent avec l'échantillon, ce qui peut la fragiliser rapidement (forces de frottement/friction).
- Le mode non-contact ou résonants : C'est le mode le plus utilisé. Ici, la pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon ce qui évite les frottements et préserve la pointe. Un second cristal piézoélectrique est fixé à la base du cantilever qui le fait osciller à sa fréquence de résonance. Son amplitude doit être suffisamment élevée de façon à traverser la couche de contamination habituellement présente en surface de l'échantillon. Ici, on mesure les changements de position du cantilever et non plus sa déflexion.

Dans cette étude, on ne travaillera qu’avec le mode non-contact qui offre une meilleure résolution spatiale pour visualiser l’imogolite.<sup>115</sup>

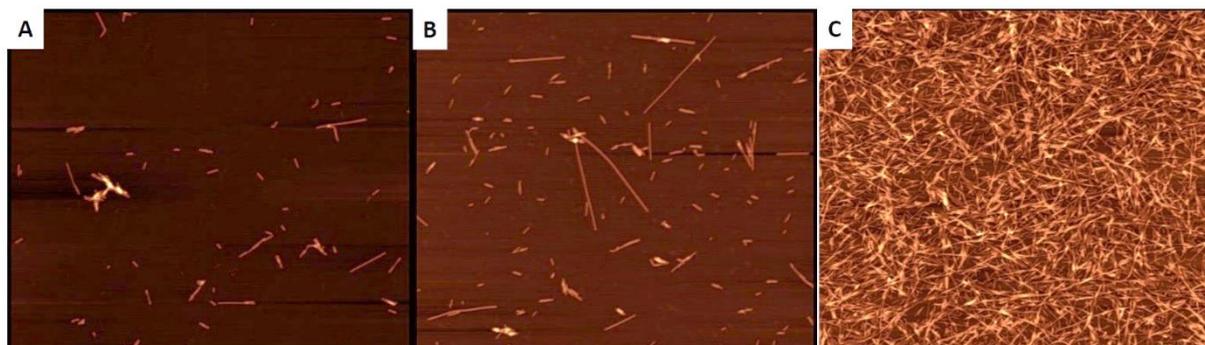
2-5-3) Obtention d’images

Les différentes images seront obtenues à l’aide d’une pointe en nitrure de silicium (SiN<sub>3</sub>), dont les caractéristiques sont décrites ci-dessous (Figure 37) :



**Figure 37 : Caractéristiques de la pointe AFM utilisée de type SNL-10 et produite par BRUKER.**

Tout d’abord, il est important de préciser que la concentration de la suspension déposée est un paramètre primordial pour déterminer, le plus précisément possible, la hauteur et la longueur des nanoparticules caractérisées (Figure 38).



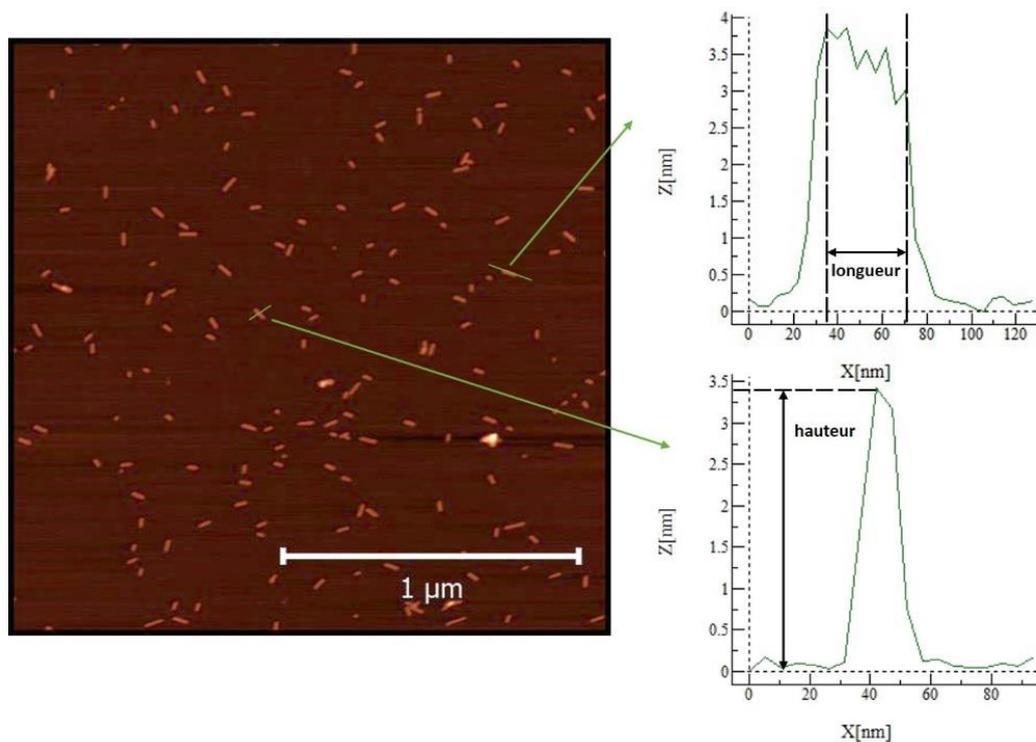
**Figure 38 : Influence de la concentration de la suspension d'imogolites sur les conditions de visualisation de celles-ci. Cas d'une suspension A) trop diluée B) correctement diluée C) trop concentrée.**

Une concentration trop élevée (Figure 38C) donne une très forte densité de tubes. Il est impossible de les mesurer séparément. A l’inverse, une concentration trop faible (Figure 38A)

demande un trop grand nombre d'images pour obtenir un nombre suffisant de particules à caractériser et ainsi obtenir une bonne statistique de distribution.

2-5-4) Traitement d'image

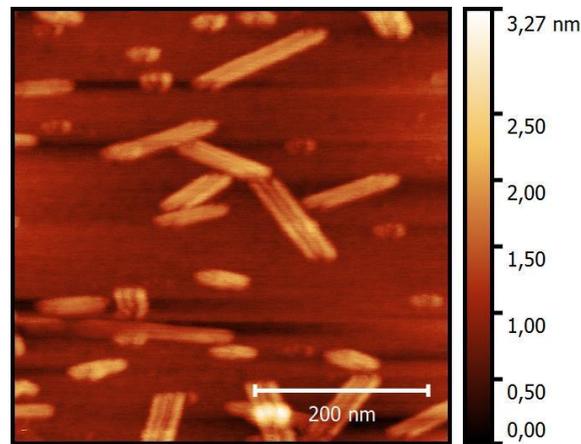
Un premier traitement consiste à aplanir le fond de l'image grâce aux logiciels Gwyddion et WSxM. Une fois ce traitement effectué, il est possible d'extraire différents profils caractéristiques des dimensions des particules (Figure 39). Il est possible d'en extraire des mesures en hauteur (z) et des mesures en longueur (xy).



**Figure 39 : Extraction de profils AFM dans le cas d'une suspension de Ge-impagolites courtes et mesure de la hauteur et de la longueur.**

2-5-5) Artefacts de mesure

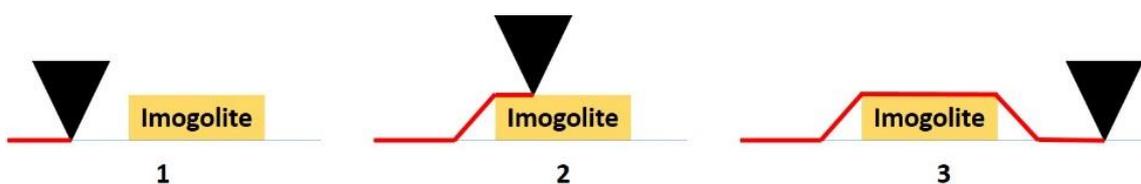
Sur ce type d'analyse, le principal artefact de mesure rencontré est dû à la pointe. En effet, lorsque celle-ci est fragilisée, elle peut se briser dans le sens de sa longueur. Ceci produit son dédoublement, voir son triplement. Ce phénomène se traduit par une réplication symétrique de la particule visualisée (Figure 40).



**Figure 40 : Effet d'une pointe cassée sur la visualisation des imogolites par AFM.**

Dans le cas des Ge-imogolites, les mesures de longueur sont faites le long de l'axe du tube. Cette mesure est fortement impactée par un autre artefact qui est nommé convolution de la pointe (Figure 41). Ce phénomène se produit généralement dans le cas où les dimensions de la pointe sont de l'ordre de celles des particules à caractériser.

En revanche, la mesure de hauteur (en  $z$ ) se fait sur une section perpendiculaire à l'axe des tubes. La précision sur cette valeur n'est pas impactée par la convolution de la pointe.



**Figure 41 : Schéma représentant le phénomène de convolution de la pointe.**

## 2-6) Ellipsométrie

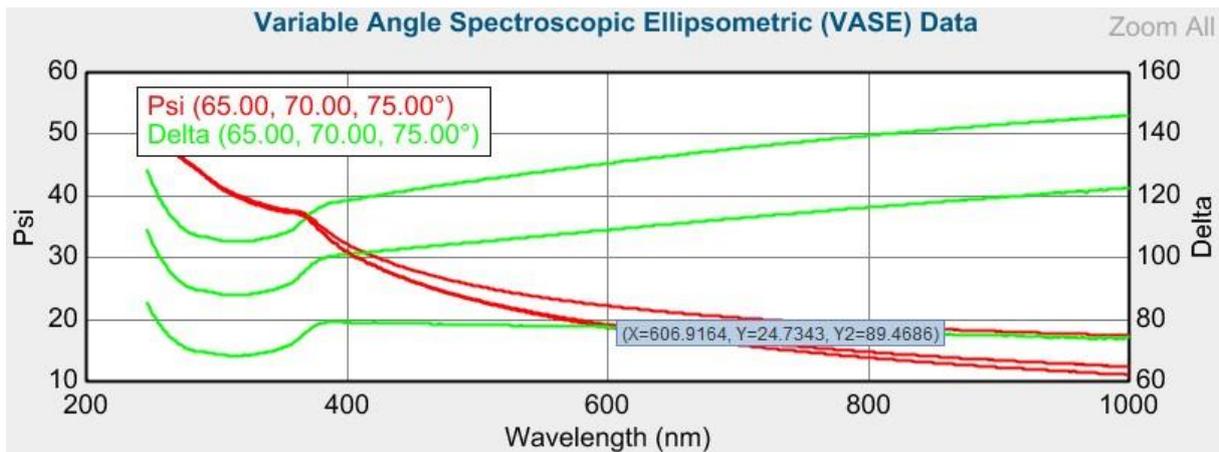
L'ellipsométrie est une technique d'analyse qui sera utilisée pour déterminer l'épaisseur de nos films et étudier l'évolution de l'épaisseur d'un film en fonction du nombre de couches déposées.

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Elle mesure le changement d'état de polarisation d'une lumière polarisée après réflexion en incidence oblique sur la surface à étudier. Ce changement d'état est donné par la mesure de deux angles  $\psi$  et  $\Delta$  que l'on nomme angles ellipsométriques. L'équation donnant accès à ces deux angles est l'équation fondamentale de l'ellipsométrie et est donnée par :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta}$$

Généralement, le champ incident est polarisé rectilignement et décrit une ellipse après réflexion. Les paramètres  $\psi$  et  $\Delta$  représentent respectivement l'amplitude réfléchie du champ et la différence de phase après réflexion.

L'appareil calcule les variations des angles ellipsométriques sur une large gamme de longueurs d'ondes. En aucun cas, il ne mesure l'épaisseur directement. Un exemple de résultat obtenu est présenté en Figure 42.



**Figure 42 : Etude des valeurs des angles ellipsométriques psi et delta en fonction de la longueur d'onde, pour un film (PAH-NCC)<sub>2</sub>. Données obtenues à l'aide du logiciel CompleteEase.**

L'épaisseur du film est une valeur dépendant de l'indice de réfraction mais également de la longueur d'onde, du coefficient d'extinction  $k$  et de l'angle d'incidence. Dans le cas des films multicouches, de multiples réflexions ont lieu en surface ce qui augmente encore le nombre d'inconnus.

Pour déterminer l'épaisseur, on modélise notre film, c'est-à-dire, que l'on représente informatiquement sa structure. Le signal simulé par le modèle est finalement comparé aux résultats obtenus.

Afin d'avoir plus de précision sur l'épaisseur du film calculée, l'appareil détermine les valeurs des angles ellipsométriques à 3 angles d'incidence différents : 65°, 70°, 75°.

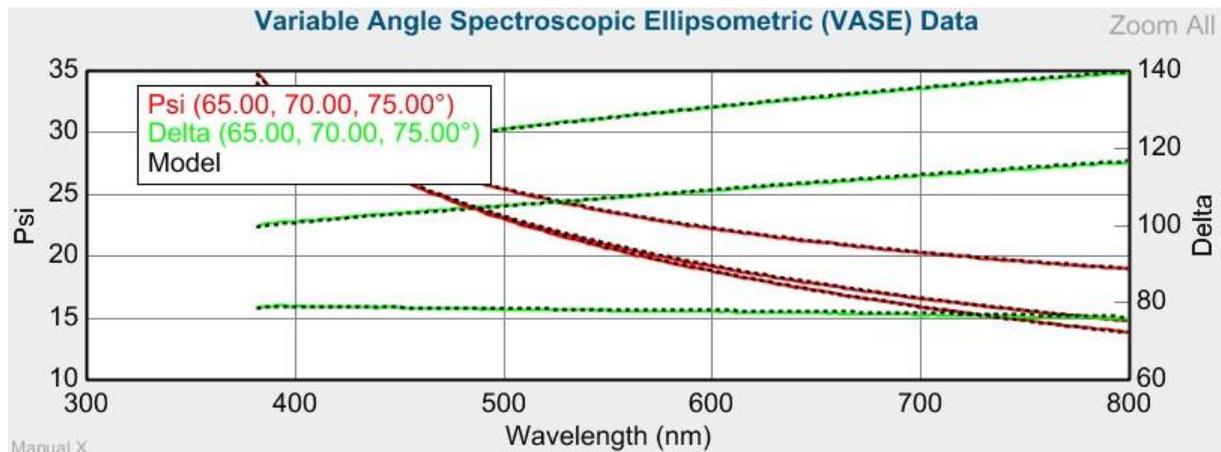
Après de nombreux tests, le modèle retenu est composé :

- D'un substrat de silicium Si,
- D'une couche de silice SiO<sub>2</sub> de 1nm représentant la couche d'oxyde native en surface du wafer,
- D'une couche dite de Cauchy, qui représente le film.

Le modèle de Cauchy donne une expression de l'indice de réfraction moyen du film  $n$  en fonction de la longueur d'onde :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

Avec A, B et C des constantes physiques valant respectivement 1.45, 0.01 et 0. Le modèle de Cauchy considère également que le coefficient d'extinction du film est considéré nul, quelle que soit la longueur d'onde. Le milieu est dit non-absorbant ou transparent. On obtient donc une valeur d'épaisseur moyenne pour la zone de film considérée. Le modèle de Cauchy n'étant valable que dans le visible, on compare le modèle et les résultats uniquement sur la gamme 380nm-800nm (Figure 43).



**Figure 43 : Comparaison des valeurs des angles ellipsométriques avec celles du modèle de Cauchy, pour un film (PAH-NCC)<sub>2</sub>. Données obtenues à l'aide du logiciel CompleteEase.**

Dans notre cas, 8 mesures seront faites sur le film grâce à un ellipsomètre WOOLLAM M2000-U. Les valeurs données sont la moyenne de 8 mesures à des localisations différentes sur la surface des films.

### 2-7) Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La MEB sera utilisée pour imager la surface d'une bicouche (PAH/NCC) et d'une bicouche (NCC/Ge-imogolites courtes ou longues). Elle servira principalement à discriminer la couche de Ge-imogolites d'une couche de NCC.

En MEB, un faisceau d'électrons primaires est envoyé à la surface d'un film multicouche. Lorsque ces électrons entrent en collision avec les atomes du film, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome (de faible énergie), ce qui aura pour effet de l'éjecter. Cet électron éjecté est nommé électron

secondaire. Chaque électron primaire peut créer un seul, ou bien plusieurs électrons secondaires. D'autres sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine (faisceau d'électrons primaires) avec une faible perte d'énergie. Ils se nomment les électrons rétrodiffusés. Pour finir, l'impact d'un électron primaire à haute énergie peut exciter un atome. Le retour au niveau fondamental se fait par émission d'un photon qui renseigne sur la nature chimique de l'échantillon.

La surface de l'échantillon est analysée « ligne par ligne ». On obtient une image reconstituée dont les variations de contrastes traduisent des différences d'intensité des signaux.

L'appareil utilisé est un Zeiss GeminiSEM 500 ultra haute résolution FESEM à 1 kV. A 1 kV, la résolution est de 1.1 nm. Les films multicouches ne sont pas métallisés et seront introduits dans la chambre d'analyse en l'état (rincés et séchés).

#### 2-8) Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible nous permettra de déterminer les propriétés optiques de nos différents films grâce à la mesure de la transmittance.

La spectrophotométrie d'absorption est l'étude de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par un milieu constitué d'entités chimiques dans un solvant. Nous l'avons utilisé pour caractériser la transmittance de nos films grâce à un spectrophotomètre JASCO V-650.

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l. Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre  $I_0$  et I. Ils en ont conclu que l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle. Cette loi peut s'écrire :

$$I = I_0 e^{-klC}$$

Avec k la constante de cellule.

Cette équation peut également se réécrire :

$$A = -\log T = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Avec T est la transmittance en %,  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  et C la concentration de la solution en  $mol \cdot L^{-1}$ .

### 2-9) La microbalance à cristal de quartz avec dissipation (QCM-D)

La microbalance à cristal de quartz sera utilisée afin de suivre la construction des films multicouches mais également afin d'avoir une idée de leur porosité et de leurs propriétés viscoélastiques.

#### 2-9-1) Principe de fonctionnement de l'appareil

L'appareil que nous avons utilisé est le système Q-SENSE E4 de la marque QSense (Q-Sense AB, Göteborg, Suède) équipé de 4 cellules de mesure (Figure 44). Les cristaux de quartz utilisés comme substrats sont recouverts sur les deux faces d'électrodes d'or (référence quartz : QSX 301).



**Figure 44 : Présentation de QCM-D Q-SENSE E4.**

En réponse à une différence de potentiel générée par un courant électrique aux électrodes, le cristal de quartz va se déformer. Un mouvement de cisaillement créant ainsi une déformation

sur un plan horizontal va donc se créer. Si le champ électrique appliqué est sinusoïdale et lorsque la fréquence du signal appliquée sera proche de la fréquence propre  $f_0$  (ici 5MHz), le quartz pourra entrer en résonance et se comporter comme un oscillateur harmonique.

Lors d'un dépôt d'une masse  $m$  d'un film sur le cristal, la fréquence de résonance du cristal change (Figure 13 courbe noire). La différence de fréquence de résonance  $\Delta f$  est donnée par la relation :

$$\Delta f = -\frac{m}{C}$$

Avec  $C$  la constante de Sauerbrey, caractéristique du quartz utilisé. L'appareil mesure donc cette variation de fréquence de résonance  $\Delta f$  après le dépôt d'un film de masse  $m$  et permet donc d'avoir accès à la masse déposée par unité de surface avec une précision proche du  $\text{ng.cm}^{-2}$ .

De plus, un cristal de quartz peut, non seulement être mis en résonance à sa fréquence fondamentale  $f_0$  mais également à toutes ses harmoniques impaires de fréquence  $f_n$  avec  $n$  entier positif impair ( $n=1, 3, 5, 7, 9, 11, 13$ ). Ces fréquences sont reliées à la masse de film par l'équation de Sauerbrey valable uniquement pour un film sec et homogène :

$$\Delta m = -C \frac{\Delta f_n}{n}$$

L'appareil que nous utilisons permet de mesurer les valeurs de  $\Delta f_n$  pour les fréquences qui correspondent aux harmoniques impaires (avec  $n=1, 3, 5, 7, 9, 11, 13$ , etc.).

Les films multicouches contenant des polymères sont très hydratés et possèdent généralement un comportement semblable à celui d'un gel lorsqu'ils deviennent épais. Un autre paramètre tenant compte des propriétés viscoélastiques des films multicouches est utilisé. Pour cela, on coupe l'excitation du cristal pour une durée de l'ordre de la microseconde. Le signal va donc s'atténuer à mesure que l'énergie du résonateur se dissipe dans le cristal, dans le dépôt et dans le milieu en contact du quartz. C'est la relaxation (Figure 45, courbe rouge). L'appareil va mesurer la vitesse d'amortissement des oscillations qui est inversement proportionnelle au facteur de dissipation  $D$ .

D est le rapport entre l'énergie dissipée au cours de chaque cycle d'oscillation et l'énergie emmagasinée lors de la sollicitation électrique du cristal. Ce paramètre donne donc une information sur les propriétés viscoélastiques du film.

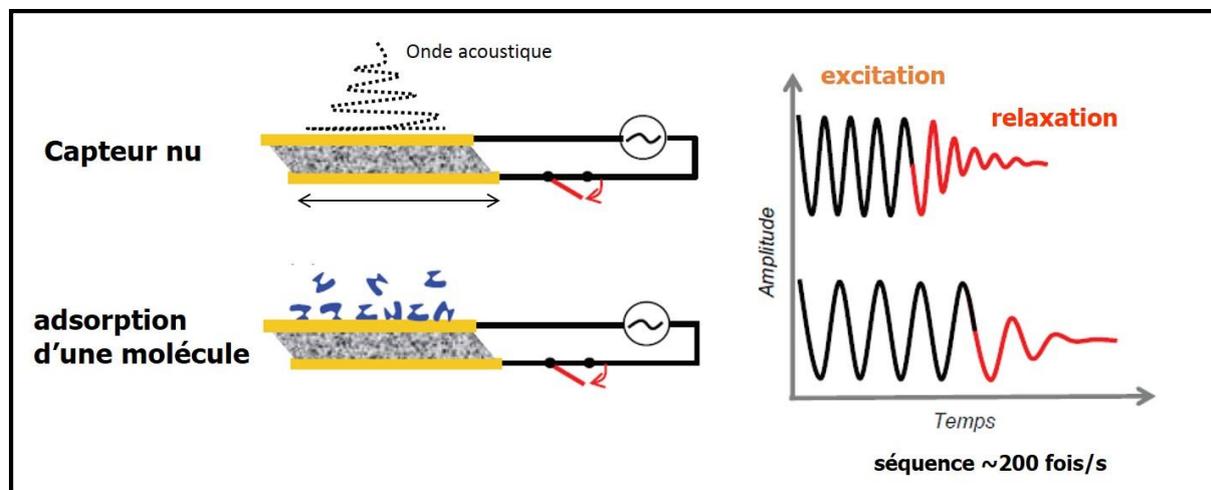


Figure 45 : Principe de fonctionnement de la QCM-D et détermination des variations de fréquence et de dissipation.

#### 2-9-2) Détermination de la masse surfacique des films secs

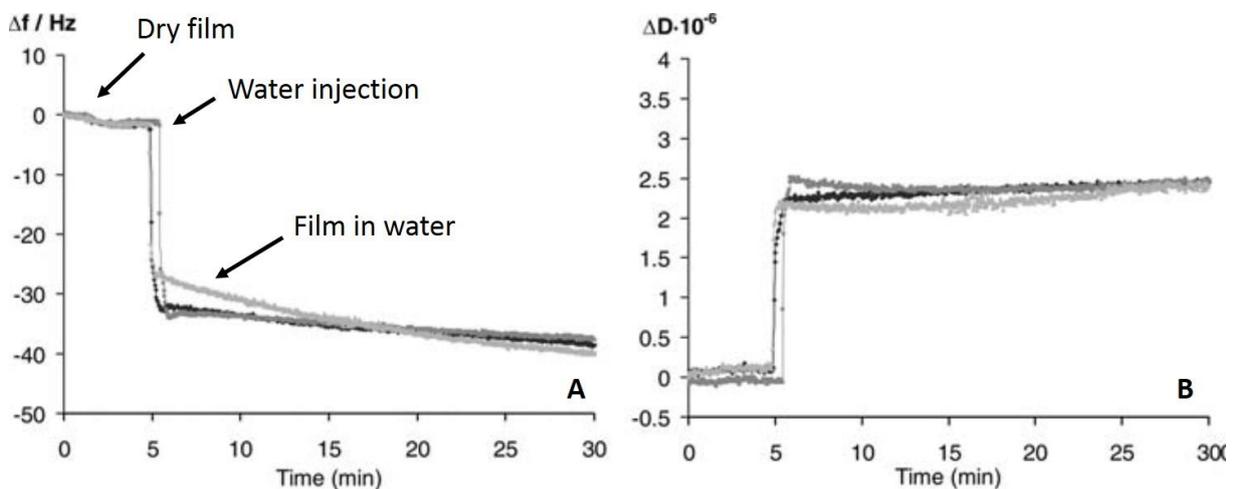
Tout d'abord, les différents quartz sont lavés dans un bain piranha pendant 1-2 min, puis rincés et séchés avant de procéder au traitement plasma pendant 20min. Une fois stabilisée, la fréquence du quartz seul est enregistrée pendant 15min. Les cristaux sont ensuite retirés des cellules pour réaliser le dépôt de film par dipping.

Les différentes couches seront déposées par dépôt de gouttes de solution et non pas par immersion directe du quartz dans la solution. Le but de la manipulation est d'éviter au maximum la quantité de film déposé sur l'autre face du quartz qui fausserait les mesures. Les temps d'applications sont les mêmes que ceux décrits précédemment, c'est-à-dire, 5min pour les solutions de polymères (PAH et PSS) et 1min pour les suspensions de nanoparticules (NCC et Ge-Imogolites). Chaque dépôt de goutte est intercalé d'une étape de lavage dans l'eau ultrapure dans 3 béciers successifs et d'un séchage à l'azote.

Les cristaux de quartz sont de nouveau introduits dans leurs cellules QCM-D respectives. Leurs fréquences sont à nouveau enregistrées. L'adsorption de nanoparticules sur le quartz va avoir pour effet de modifier sa fréquence d'oscillation. La variation de la fréquence est directement proportionnelle à la variation de masse due aux molécules adsorbées sur la surface via l'équation de Sauerbrey décrite ci-dessus.

2-9-3) Echange air-H<sub>2</sub>O

Les fréquences des différents substrats sur lesquels ont été préalablement déposés les films à étudier, sont enregistrées jusqu'à stabilisation des signaux en fréquence et de dissipation, ce qui peut souvent correspondre à des temps supérieurs à 5 min. De l'eau ultrapure est ensuite introduite dans les cellules par une pompe péristaltique à un débit de 100µL.min<sup>-1</sup>. La fréquence chute dès l'arrivée de l'eau à la surface. On laisse les films sous flux d'eau pendant 1h afin que la fréquence se stabilise. Des exemples de résultats sont présentés en figure 46.



**Figure 46 : Changement de fréquence (A) et de dissipation (B) en fonction du temps lors d'un échange air-H<sub>2</sub>O.<sup>116</sup>**

2-9-4) Echange H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O

Une fois la stabilisation de la fréquence et de la dissipation dans l'eau atteinte, les signaux sont remis à zéro. Les films sont de nouveau laissés dans l'eau pendant 5min. Une fois ces 5min écoulées, un flux de D<sub>2</sub>O est envoyé à 100μL.min<sup>-1</sup> pendant 5min. Le flux est ensuite stoppé puis une stabilisation des fréquences est effectuée pendant une heure sans flux. Une fois le signal stabilisé, l'eau est à nouveau injectée dans le circuit, toujours au même débit pendant 5min. Pour finir le signal se stabilise pendant 5min puis l'acquisition est stoppée. Un exemple de résultat est présenté en figure 47.

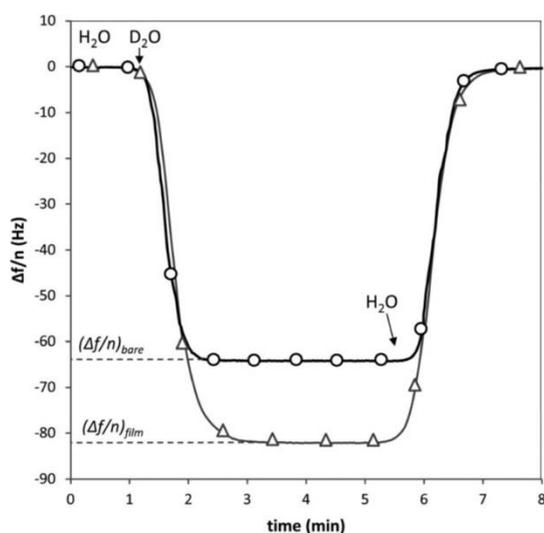


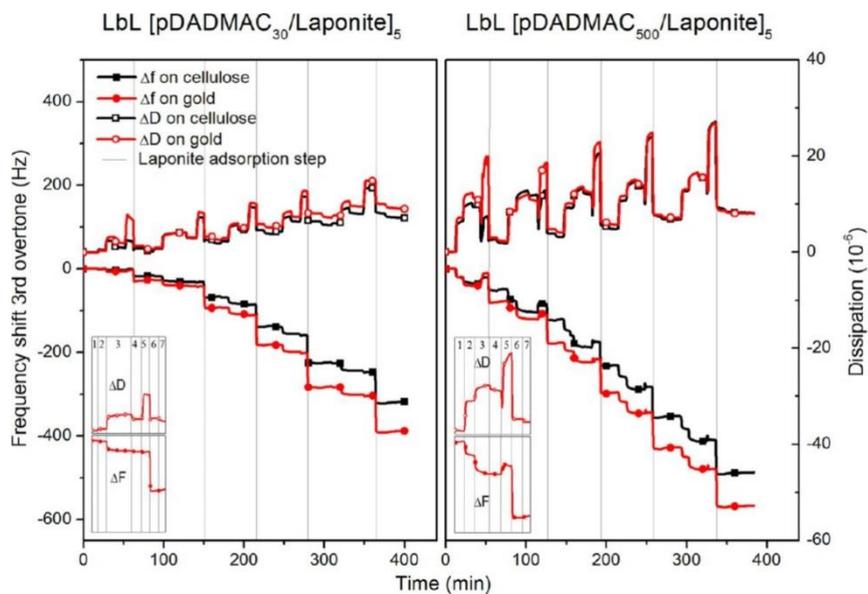
Figure 47 : Changement de fréquence dans le cas d'un échange H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O.<sup>117</sup>

#### 2-9-5) Construction de films multicouches par adsorptions successives

On dépose tout d'abord une couche de Ge-Imogolites courtes (12g.L<sup>-1</sup>) ou longue (14g.L<sup>-1</sup>) que l'on rince et que l'on sèche à l'azote. Les cristaux de quartz sont ensuite introduits dans les cellules QCM-D puis laissés sous flux d'eau ultrapure (100μL.min<sup>-1</sup>) pendant 15min.

On injecte ensuite dans les cellules soit une suspension de NCC (1g.L<sup>-1</sup>), soit une solution de PSS (1g.L<sup>-1</sup>). Après stabilisation du signal sous flux pendant 20min, on injecte de l'eau ultrapure pour simuler le rinçage. Une faible perte de masse peut alors se produire. Une fois le signal stabilisé, on injecte de nouveau les Ge-Imogolites courtes ou longues. On laisse ensuite le signal stabiliser sous flux pendant 20min puis on injecte de l'eau ultrapure pour rincer. Si

aucune modification de fréquence n'est détectée et que le signal est toujours stable, on stoppe la manipulation. Un exemple de résultat est présenté en figure 48.



**Figure 48 : Résultat de la construction de films multicouches par adsorptions successives par QCM-D. Chaque adsorption mène à une variation de fréquence et de dissipation, ce qui confère à la courbe un profil en marche d'escalier.<sup>118</sup>**

**Chapitre III :**  
**Caractérisation des**  
**nanoparticules utilisées**



Dans ce premier chapitre, on se propose de caractériser les différentes nanoparticules utilisées afin de déterminer leurs propriétés physico-chimiques.

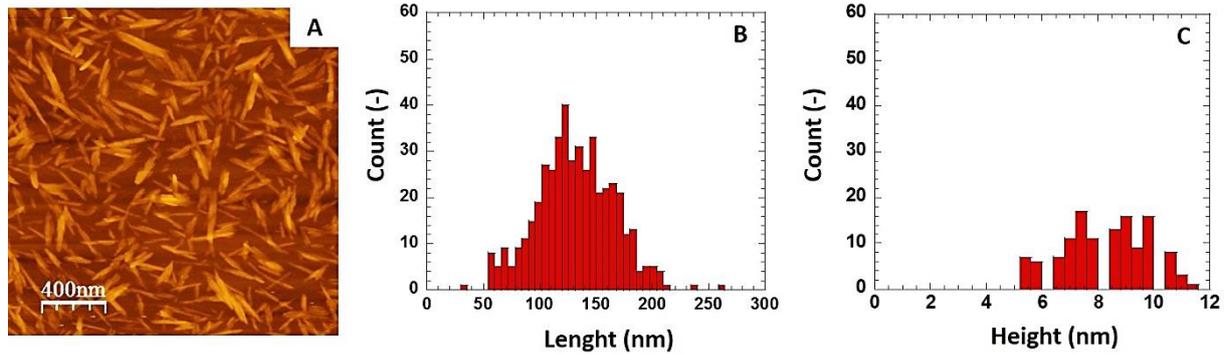
### **1) Caractérisation des Nanocristaux de Cellulose**

Dans cette étude, les NCC sont obtenus à partir d'une hydrolyse acide modérée de linters de coton à l'acide sulfurique. Une fois dialysés, les NCC ont été caractérisés par AFM afin de déterminer leur distribution en hauteurs et en longueurs. Le but de cette partie est de confronter les dimensions et la densité de charges de surface des NCC synthétisés avec la littérature. De plus, il est important de confirmer la synthèse d'une particule négativement chargée en vue d'un assemblage en films multicouches.

#### 1-1) Histogrammes des distributions en longueurs et en hauteurs

Par le biais de l'AFM (Figure 49), les NCC apparaissent sous la forme de bâtonnets rigides, dont la plupart ne semblent pas individualisés mais plutôt géminés. Cette observation est en accord avec les résultats d'Elazzouzi-Hafraoui et al. qui ont démontré par DRX qu'un NCC était un assemblage de deux voire trois NCC de 6nm de hauteur.<sup>66</sup> Cette association s'explique par le fait les NCC possèdent une de leur face cristallographique hydrophobe dans laquelle les liaisons C-H sont prédominantes par rapport aux liaisons O-H.<sup>107, 119</sup>

Les histogrammes de distribution en longueurs (Figure 49B) et hauteurs (Figure 49C) ont été obtenus à partir d'images AFM (Figure 49A) prises sur des échantillons préparés par dépôt goutte d'une suspension de NCC très peu concentrée (5-10mg.L<sup>-1</sup>) sur un wafer de silicium recouvert d'une couche de PAH (4g.L<sup>-1</sup>, 0M NaCl). Nous avons mesuré la longueur et la hauteur d'environ 300 nano-objets à partir de 3 répliques, c'est-à-dire, 3 échantillons issus d'une même et unique suspension de NCC.



**Figure 49 : A) Image AFM d'une suspension de NCC sur une surface de 2µmx2µm, suivie des distributions en B) longueurs C) hauteurs.**

Nos NCC issus des linters de coton ont une longueur qui varie de 80nm à 200nm et une hauteur qui varie de 6nm à 10nm. A partir de ces données, il est possible d'extraire différentes valeurs de longueurs pondérées. Ainsi, la longueur moyenne en nombre  $L_N$ , la longueur moyenne en longueur  $L_L$  et l'indice de polydispersité  $I_P$  associé sont déterminés selon les relations suivantes:

$$\overline{L}_N = \frac{\sum_i n_i L_i}{\sum_i n_i}$$

$$\overline{L}_L = \frac{\sum_i n_i L_i^2}{\sum_i n_i L_i}$$

$$I_P = \frac{\overline{L}_L}{\overline{L}_N}$$

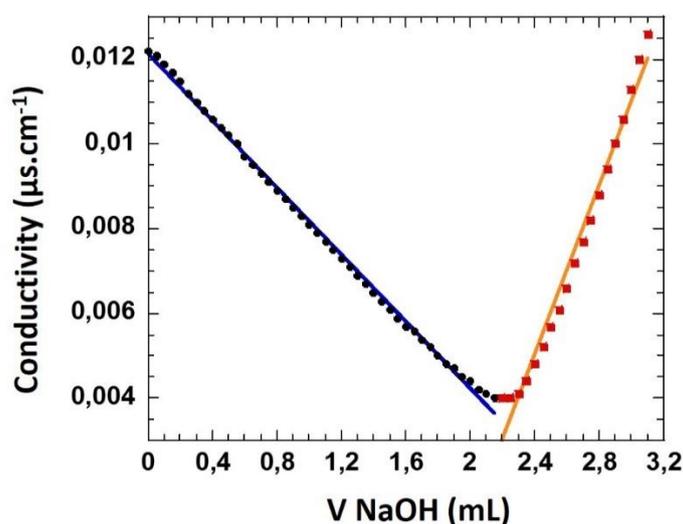
Il est utile de préciser que ces équations sont également valables pour les hauteurs. Les nanocristaux de cellulose ont respectivement des valeurs de  $L_N$  et  $L_L$  de 131.8nm et 140.3nm soit un indice de polydispersité de 1,06. Les hauteurs  $H_N$  et  $H_L$  ont été trouvées respectivement égales à 7.9nm et 8.3nm, soit un indice de polydispersité de 1.06. Les histogrammes sont donc étroits.

Ces valeurs sont proches et du même ordre de grandeur que celles de la littérature dans le cas des longueurs.<sup>6, 66, 71</sup> Elles sont plus élevées dans le cas des hauteurs. En effet, Elazzouzi-Hafraoui et ses associés trouvent des valeurs de  $L_N$  et  $L_L$  respectivement égales à 128nm et 151nm ainsi qu'un indice de polydispersité de 1.18.<sup>66</sup> Même si les conditions d'hydrolyse sont très similaires à celle que nous utilisons, celles-ci peuvent toutefois avoir une influence sur les

dimensions finales des NCC. En effet, la fraction de NCC de faible longueur tend à augmenter avec la température et le temps d'hydrolyse.<sup>68</sup> En revanche, la polydispersité est très faible. Il faut préciser ici qu'Elazzouzi-Hafraoui et al. ont effectué leurs caractérisations sur 1000 nano-objets, c'est-à-dire, sur une quantité trois fois supérieure à notre étude.

### 1-2) Détermination de la densité de charge de surface

La détermination de la densité de charges de surface des NCC se fait par titrage conductimétrique des groupements esters sulfates ( $O-SO_3H$ ) à la surface des NCC (Figure 50). Ces groupements sont des acides forts et sont donc toujours dissociés sous la forme  $OSO_3^-$  quelle que soit la valeur du pH.<sup>5</sup>



**Figure 50 : Courbe de titrage conductimétrique de la suspension de NCC utilisée dans cette étude**

L'équivalence est repérée par le point d'inflexion de la courbe  $\sigma = f([OH^-])$ , que l'on peut voir en figure 50,  $\sigma$  étant la conductivité de la solution titrée. A l'équivalence, on a donc :

$$V_{\text{éq}} \times [OH^-] = n_{\text{res}} \times d_s \quad (1)$$

Avec  $V_{\text{éq}}$  le volume de soude à l'équivalence déterminé comme étant égal à 2.30mL,  $n_{\text{res}}$  le nombre de moles de résidus de glucose et  $d_s$  le degré de substitution représentant le nombre

de groupements ester-sulfates par unité de glucose. On définit la masse molaire moyenne  $M_{\text{moy}}$  d'un résidu de glucose substitué par :

$$M_{\text{moy}} = M_{\text{glucose}} \times (1 - d_S) + M_{S_{\text{glucose}}} d_S \quad (2)$$

Avec  $M_{\text{glucose}}$  et  $M_{S_{\text{glucose}}}$  les masses molaires respectives d'une unité de glucose et d'une unité de glucose sulfatée. Celles-ci sont respectivement égales à  $162 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $242 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Grâce à la définition de la quantité de matière, on peut donc en déduire une expression du degré de substitution :

$$d_S = V_{\text{éq}} \times [\text{OH}^-] \times \frac{M_{\text{moy}}}{m_{\text{res}}} \quad (3)$$

En résolvant un système à 2 équations (2-3) et deux inconnus, on en déduit une valeur de  $M_{\text{moy}}$  :

$$M_{\text{moy}} = \frac{162}{1 - \frac{80 \times V_{\text{éq}} \times [\text{OH}^-]}{m_{\text{res}}}}$$

A partir du degré de substitution, il est possible de calculer la densité de charges de surface d'un NCC. Les NCC sont considérés comme des parallélépipèdes rectangles de longueur  $L$ , de largeur  $l$  et de hauteur  $h$ . Dans un NCC issu de linters de coton, la longueur d'un monomère de cellulose correspond à celle de deux molécules de cellulose et vaut  $c=1,038 \text{nm}$ .<sup>120</sup> Les distances inter chaînes sont  $b=0,54 \text{nm}$  dans le sens de la largeur du cristal et  $a=0,61 \text{nm}$  dans le sens de la hauteur du cristal (Figure 51).<sup>121</sup>

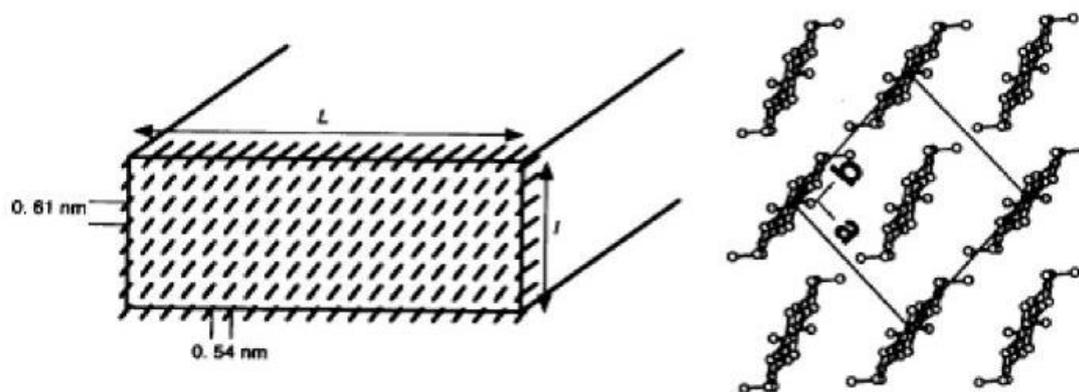


Figure 51 : Section transversale d'un NCC.<sup>121</sup>

Le nombre de monomères de glucose dans un cristal est donc :

$$N_{\text{glucose}} = \frac{L \times l \times h}{a \times b \times \frac{c}{2}}$$

La charge de surface du NCC est donc :

$$\sigma_{\text{CNC}} = \frac{N_{\text{glucose}} \times d_s}{2(Ll + Lh + lh)}$$

En considérant  $L=125\text{nm}$  (longueur déterminée en AFM),  $l=27\text{nm}$  et  $h=7.5\text{nm}$ , nous avons calculé une densité de charges de  $0.398e^-.\text{nm}^{-2}$ .

Le potentiel zêta donne une valeur de  $-47.2\pm 3.8\text{ mV}$  à pH 3.5, ce qui indique bien la présence d'une nanoparticule négativement chargée.

## **2) Caractérisation des Ge-imogolites**

Dans cette étude, les Ge-Imogolites courtes sont obtenues à partir d'une hydrolyse basique à la soude d'un mélange de précurseur d'Al et de Ge et d'une phase de croissance à  $95^\circ\text{C}$  en étuve. Les Ge-Imogolites longues sont obtenues à partir d'une hydrolyse basique de ces mêmes précurseurs en utilisant la décomposition thermique de l'urée en condition hydrothermale à  $140^\circ\text{C}$ . Une fois purifiées, ces suspensions ont été caractérisées en AFM afin d'obtenir les informations sur leurs longueurs et leurs diamètres. Le but de cette partie est de confronter les dimensions des Ge-imogolites courtes et longues avec celles de la littérature. Elle permettra également de mettre en avant la modification de la longueur de la Ge-imogolite lorsqu'on modifie les paramètres de synthèse et de calculer la densité de la particule. Des mesures de potentiel zêta seront également effectuées afin de confirmer la présence de particules positivement chargées en vue d'un assemblage en films multicouches.

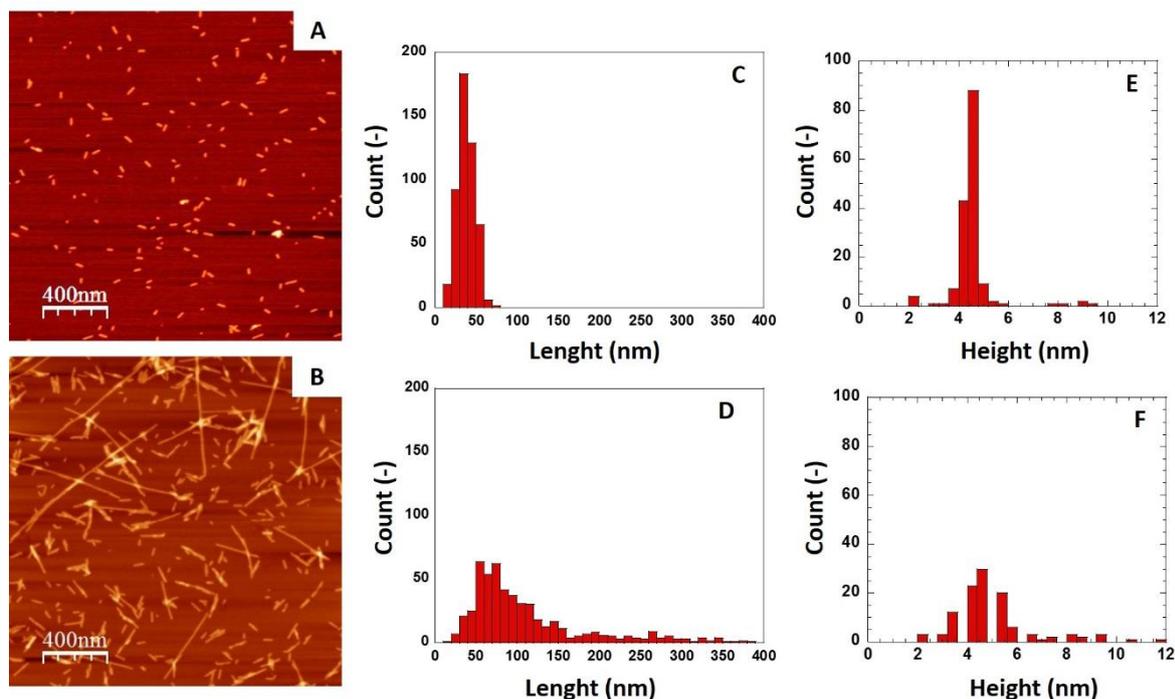
### 2-1) Histogrammes des distributions en longueurs et en hauteurs

Les histogrammes de distribution en longueurs (Figure 52C-D) et hauteurs (Figure 52E-F) ont été obtenus à partir d'images AFM (Figure 52A-B) prises sur des échantillons préparés par

dépôt goutte d'une suspension très peu concentrée ( $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) sur un substrat de mica. Nous avons mesuré pour chaque suspension la longueur et la hauteur d'environ 300 nano-objets sur 5 répliques.

Dans le cas des Ge-Imogolites courtes (Figure 52C-E), les histogrammes sont étroits ce qui montre que la polydispersité est faible. Les Ge-Imogolites courtes ont une longueur qui varie de 10nm à 70nm et une hauteur qui varie de 2nm à 10nm. A partir de ces données, il est possible d'extraire comme précédemment, différentes valeurs de longueurs pondérées. Les valeurs de  $L_N$  et  $L_L$  de 39.4nm et 42.7nm soit un indice de polydispersité de 1.08. Les hauteurs  $H_N$  et  $H_L$  ont été trouvées respectivement égales à 4.5nm et 4.9nm soit un indice de polydispersité de 1.08. Ces longueurs sont en accord avec les résultats décrits par Avellan et al.<sup>22</sup> Les diamètres correspondent bien à une structure double-paroi décrite par Maillet et al.<sup>42</sup> La polydispersité est quasiment identique à celle trouvée pour les NCC.

Dans le cas des Ge-Imogolites longues, celles-ci ont une longueur qui varie de 30nm à 400nm et une hauteur qui varie de 3nm à 7nm. Les valeurs de  $L_N$  et  $L_L$  de 127.1nm et 219.9nm soit un indice de polydispersité de 1.73 ce qui montre que ces imogolites longues sont beaucoup plus polydisperses que les imogolites courtes et les NCC. Cette forte polydispersité a été confirmée par les travaux d'Amara et al, par la bimodalité de la fonction.<sup>21</sup> Ici 58% des Ge-Imogolites ont une longueur inférieure ou égale à 100nm. Les hauteurs  $H_N$  et  $H_L$  ont été trouvées respectivement égales à 5.0nm et 5.4nm soit un indice de polydispersité de 1.08. Bien que légèrement plus élevée que les résultats de la littérature<sup>43</sup> et réalisées dans les mêmes conditions d'analyse que les Ge-imogolites courtes, ces différences peuvent s'expliquer par la présence de quelques hauteurs aberrantes où un empilement de 8-12 nm est mesuré. Ces empilements produisent certainement une hausse artificielle de la hauteur moyenne.



**Figure 52 : Images AFM sur une surface de 2 $\mu$ m\*2 $\mu$ m d'une suspension de Ge-Imogolites  
A) courtes B) longues, ainsi que leurs distributions en C-D) longueurs E-F) hauteurs  
respectives.**

2-2) Calcul de la surface spécifique et la densité de la Ge-imogolite double feuillet

La densité de la Ge-imogolite sera utile dans le dernier chapitre de cette étude afin d'estimer la proportion d'air au sein des films multicouches étudiés. Cette valeur n'ayant pas été référencée à notre connaissance dans la littérature, nous l'avons déterminé par des calculs théoriques.

On sait d'après Thill et al. que la circonférence interne du tube contient 12 atomes de Ge. La circonférence externe contient 22 atomes de Ge.<sup>43</sup> Ces deux circonférences sont nommées « ring ». Deux rings mesurent 7.34Å ce qui représente 68 atomes de Ge. On peut écrire que :

$$m_{Al_2GeO_7H_4} = \frac{M_{Al_2GeO_7H_4}}{N_A}$$

Avec  $M_{Al_2GeO_7H_4}=242\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  la masse molaire de la Ge-imogolite et  $N_A$  le nombre d'Avogadro égal à  $6,022\cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}$ . La masse d'une unité  $Al_2GeO_7H_4$  est donc égale à  $4,02\cdot 10^{-22}\text{g}$ .

La masse d'un tube de  $7.36\text{\AA}$  est donc 68 fois la masse d'un motif  $Al_2GeO_7H_4$ , 68 étant le nombre d'atomes de Ge. Cette masse a été déterminée égale à  $2,73\cdot 10^{-20}\text{g}$ .

La surface de la Ge-imogolite est égale à l'addition de la surface du tube interne avec celle du tube externe. La surface d'un tube S est prise comme étant égale à :

$$S = 2\pi \times r \times h$$

Avec r le rayon du cylindre interne et/ou externe qui est donné comme étant respectivement égal à 0.7 nm et 2.3 nm.

Dans le cas d'un tube de hauteur égale à 0.736 nm, on obtient comme surface  $1,32\cdot 10^{-17}\text{m}^2$ . Si l'on divise cette valeur par la masse d'un tube de  $7.36\text{\AA}$  précédemment trouvée, on obtient la surface spécifique  $S_{\text{spé}}$  d'une Ge-imogolite DW :

$$S_{\text{spé}} = 484 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$$

Pour obtenir la densité d'une Ge-imogolite DW, on divise la masse d'un tube de  $7.36\text{\AA}$  par son volume V que l'on obtient par la relation :

$$V = \pi \times r^2 \times h$$

On obtient donc :

$$\rho = 2.23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 2230 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

### **3) Conclusion**

Dans cette partie, les différentes nanoparticules que nous allons utiliser ont été caractérisées. Grâce à l'AFM, il a été possible de déterminer avec précision les paramètres morphologiques de chaque nanoparticule (Tableau 2). Nous pouvons dire que les dimensions des NCC de coton et des Ge-imogolites sont en accord avec la littérature. De plus, une augmentation de la longueur de la Ge-imogolite est bien observée lorsqu'on modifie les paramètres de synthèse. Il sera donc possible d'étudier l'influence du facteur de forme de la Ge-imogolite sur l'architecture d'un film multicouche dans les chapitres suivants. Les mesures de potentiel zêta

des Ge-imogolites montrent que les particules sont positivement chargées. L'assemblage en film multicouche de ces nanoparticules associées à un polyélectrolyte de charge opposée semble possible. Le potentiel zêta des NCC issus du coton que nous avons synthétisé montre que les particules sont négativement chargées. L'assemblage des NCC et des Ge-imogolites en film multicouche semble également être possible.

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier l'assemblage en films multicouches de ces 2 nanoparticules rigides et comparer ce système avec des films multicouches plus conventionnels qui associent ces deux nanoparticules avec des polymères synthétiques de charges opposées.

**Tableau 2 : Récapitulatif des morphologies et paramètres physico-chimiques des nanoparticules utilisées.**

Nanoparticules	pH	Potentiel Zêta (mV)	Dimensions déterminées par AFM					
			L <sub>N</sub> (nm)	L <sub>L</sub> (nm)	H <sub>N</sub> (nm)	H <sub>L</sub> (nm)	I <sub>pL</sub>	I <sub>pH</sub>
<b>Short Ge-imogolites</b>	6.5	+59.9 ±4.2	39.4	42.7	4.5	4.9	1.08	1.08
<b>Long Ge-imogolites</b>	6.8	+75.5 ±5.9	127.1	219.9	5.0	5.9	1.73	1.06
<b>CNC</b>	3.5	-47.2 ±3.8	131.8	140.3	7.9	8.3	1.06	1.06



# **Chapitre IV :**

**Substitution d'une couche de  
polyélectrolyte par une  
couche de nanoparticules :  
impact sur la croissance des  
films multicouches**



## ***Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur la croissance des films multicouches***

---

Comme cela a été dit en conclusion du chapitre précédent, nous allons étudier dans ce chapitre l'assemblage des NCC et des Ge-imogolites en films multicouches. Nous allons également comparer ce système avec des films multicouches plus conventionnels qui associent ces deux nanoparticules avec des polymères synthétiques de charges opposées. Par cette comparaison nous espérons également mettre en avant des différences d'adsorption des nanoparticules lorsque la rigidité de la couche n-1 est modifiée (passage d'un polymère à une nanoparticule). Pour cela, on modifiera le facteur de forme de la Ge-imogolite en utilisant des Ge-imogolites dites courtes et longues. Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués lors de l'interaction NCC/Ge-imogolites, les conditions de dépôt ont également été variées. À titre de comparaison, des références combinant chaque nanoparticule avec des polyélectrolytes de charge opposée ont également été étudiées dans les conditions de pH des solutions. Les polyélectrolytes utilisés sont l'hydrochlorure de Poly(allylamine) cationique (PAH) et le Poly-4-styrène sulfonate anionique (PSS) et ont été respectivement assemblés avec les NCC et les Ge-imogolites.

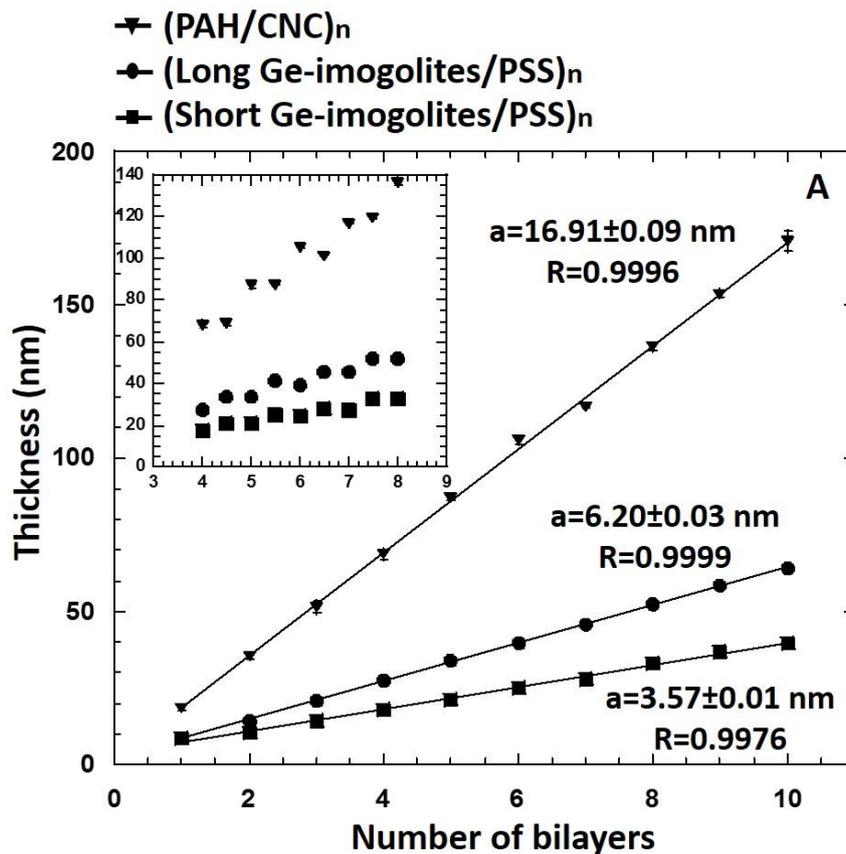
### **1) Croissances des différents films multicouches**

#### 1-1) Films multicouches à base de polyélectrolyte et de nanoparticules

Avant de présenter tout résultat, il est important de rappeler que la formation de films multicouches à base de polyélectrolyte est régie :<sup>77, 78</sup>

- par une diminution de l'enthalpie qui est due à l'attraction électrostatique entre les deux polyélectrolytes de charge opposée, menant à la formation de complexes,
- par un gain entropique dû à la libération des contre-ions.

On se propose tout d'abord d'étudier et de mettre en avant la manière dont l'épaisseur d'un film à base de polyélectrolyte et de nanoparticules évolue lorsque on augmente le nombre de bicouche polyélectrolyte/nanoparticule déposées. La figure 53 présente donc l'évolution des épaisseurs des films (PAH/NCC)<sub>n</sub>, et (Ge-imogolites/PSS)<sub>n</sub>, avec n variant de 1 à 10.



**Figure 53 : Evolution de l'épaisseur des films multicouches à base de polyélectrolyte et de nanoparticules en fonction du nombre de bicouches déposées sur un substrat de Si.**

**L'encart montre l'évolution de l'épaisseur lors du dépôt de chaque couche.**

On peut tout d'abord voir que les épaisseurs de ces deux types de films augmentent linéairement en fonction du nombre de bicouches déposées (Figure 53). Il est important de préciser que par le terme « bicouche », on entend le dépôt d'une couche de nanoparticules, associée à une couche de polyélectrolyte.

Ces croissances indiquent qu'après chaque dépôt, la charge de l'édifice s'inverse, permettant l'adsorption d'une autre couche de charge opposée. On peut conclure que l'adsorption de nanoparticules et de polyélectrolyte se produit. L'encart de la figure 53 montre l'augmentation de l'épaisseur pour chaque demi-bicouche déposée, c'est-à-dire, chaque couche, qu'elle soit nanoparticule (i.e. (Ge-imogolite/PSS)-Ge-imogolite) ou polyélectrolyte (i.e. (PAH/NCC)-PAH).

Lorsque la couche de polyélectrolyte (PAH ou PSS) est déposée, l'augmentation de l'épaisseur n'est pas détectée par ellipsométrie alors que le dépôt de la couche nanoparticule (Ge-

**Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur la croissance des films multicouches**

---

imogolite ou NCC) l'est. Par conséquent, on observe une croissance en « marche d'escalier » (Figure 53, encart). Ainsi, les incréments d'épaisseur observés pour une bicouche résultent du dépôt de la couche de nanoparticules.

Les films (PAH/NCC)<sub>n</sub> affichent un incrément par bicouche d'environ 17nm qui correspond au double de la hauteur d'une seule couche de NCC (environ 7nm). Cette valeur est conforme aux résultats décrits par Moreau et al.<sup>101</sup> En effet, pour limiter les imprécisions de mesures liées à l'ellipsométrie, nous avons volontairement induit de la force ionique dans la solution de PAH afin d'augmenter la part de NCC adsorbés. De ce fait, nous avons commencé les mesures avec des épaisseurs de couches plus importantes. En présence d'une force ionique élevée et en raison d'un écrantage des charges, les chaînes de PAH adoptent une conformation aléatoire et en pelote statistique lors de l'adsorption. Ce phénomène conduit à la formation de boucles et donc à des charges positives toujours disponibles pour capter des NCC. Ce phénomène conduit donc à l'adsorption d'une double couche de NCC.<sup>98, 101</sup>

Dans le cas des films (Ge-imogolite/PSS)<sub>n</sub>, les incréments sont d'environ 3,6nm et 6,2nm lorsque des Ge-imogolites courtes et longues ont été respectivement utilisées. Ici, il est nécessaire de préciser que la force ionique de la suspension de PSS n'a pas été augmentée, la première couche déposée étant celle de Ge-imogolites.

Lorsque les Ge-imogolites courtes ont été utilisées, la valeur de la pente est proche de la hauteur d'une Ge-imogolite double-paroi (environ 4nm par bicouche déposée). On pourrait donc supposer qu'une monocouche de Ge-imogolites a été déposée.

Dans le cas des Ge-imogolites longues, la valeur de la pente (environ 6nm) est supérieure à la hauteur d'une Ge-imogolite (4.5nm). Ce résultat s'explique par le rapport d'aspect plus important dans le cas des Ge-imogolites longues. En effet, l'adsorption de surface est régie par des forces physico-chimiques, mais les caractéristiques géométriques des nanoparticules jouent probablement un rôle dans l'arrangement de la couche. Les Ge-imogolites longues affichent un rapport d'aspect plus important (18,5) que le Ge-imogolites courtes (8.5). Il est donc probable que les Ge-imogolites longues peuvent s'enchevêtrer plus facilement pour former un réseau poreux, ce qui donne une épaisseur de dépôt supérieure à celle du diamètre d'une Ge-imogolite.

**Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules :  
impact sur la croissance des films multicouches**

---

Au contraire, les Ge-imogolites courtes peuvent être disposées en couche plus homogène et plus compacte, avec une épaisseur de l'ordre du diamètre du nanotube (environ 4.5nm).

Nous pouvons voir ici que le facteur de forme de la Ge-imogolite est un point important dans la structure d'un film mince lorsque celle-ci est associée à un polyélectrolyte. Nous allons maintenant nous intéresser à l'association de ces deux nanoparticules, à savoir, les NCC et les Ge-imogolites en films multicouches.

1-2) Films multicouches à base de deux nanoparticules

La figure 54 montre les croissances des films à base de NCC et de Ge-imogolites de 1 à 10 bicouches. L'épaisseur des films (NCC/Ge-Imogolites)<sub>n</sub> augmente linéairement avec le nombre de bicouches déposées. Les incréments de croissances sont de  $5.71 \pm 0.21 \text{ nm}$  et  $6.46 \pm 0.18 \text{ nm}$  lorsque les Ge-imogolites courtes et longues ont été respectivement utilisées. Ainsi, il existe bien une interaction entre les NCC et les Ge-imogolites qui produit une inversion de la charge de la structure et permet l'adsorption d'une couche de nanoparticules de charges opposées.

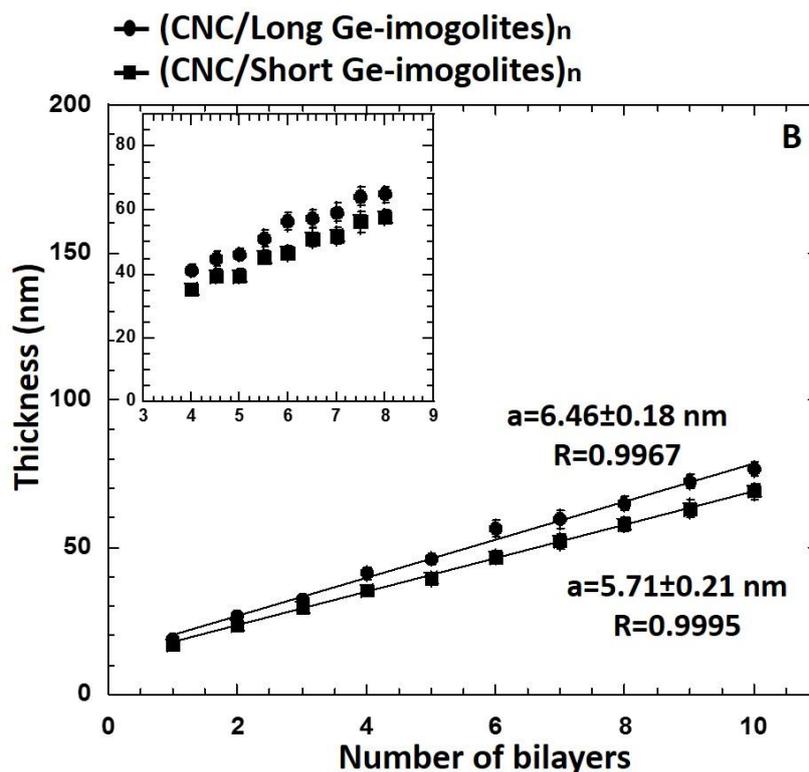
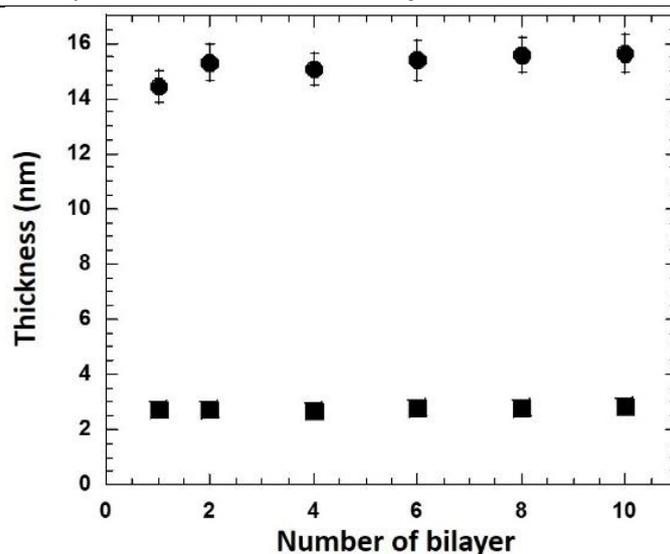


Figure 54 : Evolution de l'épaisseur des films multicouches à base de deux nanoparticules en fonction du nombre de bicouches déposées sur un substrat de Si. L'encart montre l'évolution de l'épaisseur lors du dépôt de chaque couche.

De plus, l'inversion de charge a également été démontrée par des expériences complémentaires. Celles-ci ont été effectuées en mesurant l'épaisseur de la couche de NCC ou de Ge-Imogolites après avoir trempé le substrat dans la même suspension plusieurs fois consécutives (Figure 55). Le fait de n'avoir aucune croissance confirme que la croissance des différents films nanoparticule/nanoparticule résulte uniquement des interactions NCC/Ge-imogolites probablement en raison de leurs charges opposées.

Dans le cas des NCC (Figure 55, points noirs), l'épaisseur moyenne est de l'ordre de 16nm ce qui correspond bien à la hauteur d'une double couche de NCC sur de la PAH chargée en sel. Pour les Ge-imogolites (Figure 55, carrés noirs), l'épaisseur du film est plus faible que le diamètre du nanotube (environ 3nm au lieu de 4.5nm). Cette différence est imputée à la limite de détection de l'ellipsomètre, les Ge-imogolites étant déposées directement sur le wafer de silicium.



**Figure 55 : Évolution de l'épaisseur d'un film obtenu lors d'immersions successives du substrat Si dans une suspension de Ge-Imogolites courtes (carrés noirs) ou de NCC (points noirs).**

Cependant, les films à base de deux nanoparticules affichent un mode de croissance différent de celui des films à base de polyelectrolyte et nanoparticules.

Tout d'abord, une différence mineure d'incrément ( $\sim 0.75$  nm) par bicouche a été observée lorsque le rapport d'aspect des Ge-imogolites est modifié. En effet, nous avons remarqué que celui-ci était plus important dans le cadre d'un film (Ge-imogolite/PSS) $_n$  ( $\sim 2.7$ nm).

Ensuite, l'incrément par bicouches est étonnamment plus faible que prévu. En effet, la hauteur d'un NCC déterminée par AFM est d'environ 7nm et d'environ 4nm pour les Ge-imogolites. Ainsi, si une couche de chaque nanoparticule était déposée à chaque cycle de dipping, l'incrément aurait été d'environ 11nm par bicouche. Ici, les incréments mesurés sont de l'ordre de 6 nm soit approximativement 5nm plus bas que prévu (Figure 54).

En regardant en détail la croissance après le dépôt de chaque nanoparticule (encart de la figure 54), nous avons mesuré une augmentation de l'épaisseur de  $4,83 \pm 0,79$ nm et de  $4,52 \pm 0,90$  nm lorsque la couche de NCC est respectivement recouverte de Ge-imogolites courtes et longues. Nous avons également mesuré une augmentation d'épaisseur de  $1,17 \pm 0,42$ nm et de  $1,31 \pm 0,68$ nm lorsque la couche de Ge-imogolites courtes et longues est recouverte par une couche de NCC (Figure 54).

#### ***Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur la croissance des films multicouches***

---

Les faibles variations d'épaisseur observées suggèrent qu'un film basé sur l'assemblage de deux nanoparticules se comporte différemment d'un film basé sur l'assemblage d'une nanoparticule et d'un polyélectrolyte.

Afin de mieux comprendre le profil de croissance des films à base de deux nanoparticules, différents paramètres de dépôt tels que le temps d'immersion ou la force ionique des suspensions de Ge-imogolites ont été variés.

#### **2) Variation des paramètres de dépôt lors de l'association des NCC et des Ge-imogolites en films multicouches**

Afin d'étudier l'effet des paramètres de dépôt, on réalise les manipulations suivantes.

Les 4 premières bicouches (NCC/Ge-imogolites) ont été déposées selon le protocole décrit dans la précédente partie (Figure 56A-B, points noirs) tandis que les 6 bicouches suivantes ont été déposées en faisant varier les paramètres de dépôt.

Lorsqu'aucun paramètre de dépôt n'est modifié (ce qui correspond aux 4 premières couches, figures 56, 58, 59, symboles noirs), les incréments sont respectivement de  $5,71 \pm 0,21 \text{ nm}$  (Figure 56A) et de  $6,46 \pm 0,18 \text{ nm}$  avec des Ge-imogolites courtes et longues (Figure 56B).

Les paramètres de dépôt ont été modifiés uniquement dans le cas des suspensions de Ge-imogolites. Nous avons fait ce choix car nous avons remarqué qu'une couche incomplète de Ge-imogolites était déposée dès le début de la construction du film, c'est-à-dire, sur la première couche de NCC qui elle est compacte. De plus, nous verrons que ces variations ont déjà fait l'objet de nombreuses études dans le cas des NCC alors que ce n'est pas le cas pour les Ge-imogolites. Les paramètres de dépôt modifiés sont les suivants :

- Le temps d'immersion (2-1), (Symboles bleus, Figure 56),
- La force ionique (2-2), (Symboles rouges, Figure 58),
- La fréquence d'immersion (2-3) (Symboles verts, Figure 59).

## Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur la croissance des films multicouches

### 2-1) Modification du temps d'immersion dans les suspensions de Ge-imogolites

Dans la littérature, le temps d'immersion varie de 10 à 20min même si, dans certains cas, des temps plus courts sont utilisés.<sup>107, 122</sup> Dans cette étude, le temps de trempage du film dans les suspensions de nanoparticules (NCC tout comme Ge-imogolites) a été choisi comme étant égal à 1min. Il est utile de préciser qu'après chaque immersion, une étape de rinçage et de séchage sont toujours réalisées. Ainsi, pour étudier les effets possibles de la cinétique ou de réarrangements plus lents, le temps de trempage a été porté à 20 min (Figure 56, symboles bleus).

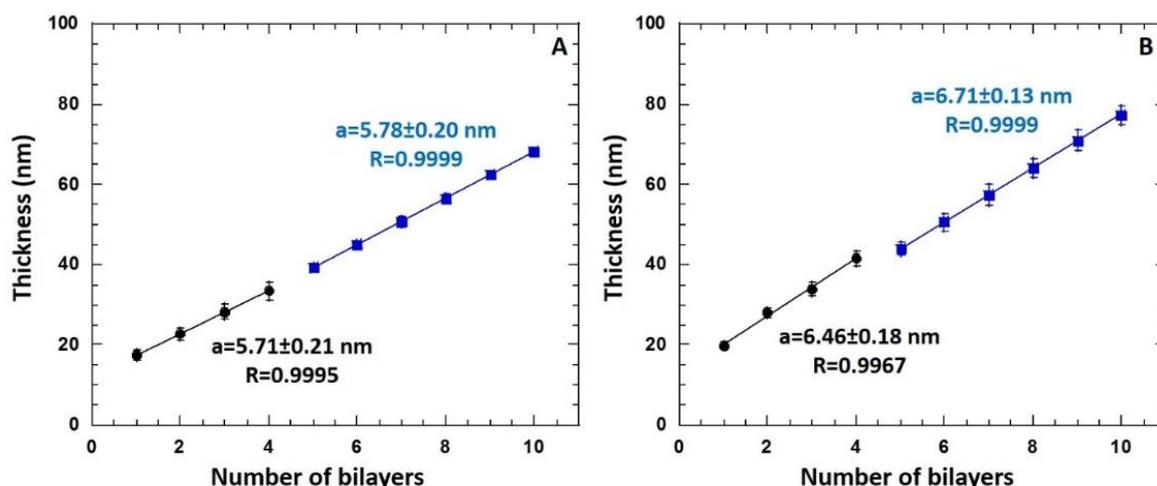


Figure 56 : Influence du temps d'immersion dans la suspension de Ge-imogolites A) courtes B) longues sur la croissance d'un film (NCC/Ge-imogolite)<sub>n</sub>.

Aucune influence sur l'incrément d'épaisseur n'est observée. Ceci indique qu'une cinétique très rapide a lieu. On pourrait donc conclure que l'architecture finale d'un film mince à base de bicouches (NCC/Ge-imogolite) ne dépend pas du temps de trempage.

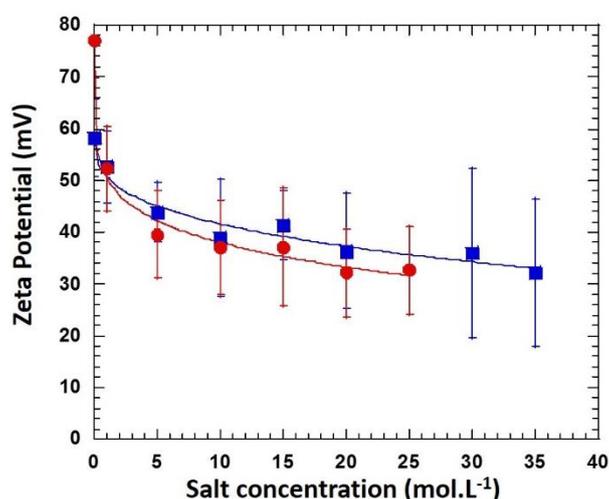
### 2-2) Modification de la force ionique dans les suspensions de Ge-imogolites

Les répulsions électrostatiques entre les nanotubes de Ge-imogolite adsorbés à la surface et/ou présents en solution peuvent être responsables d'une adsorption limitée. L'écrantage

#### **Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur la croissance des films multicouches**

des répulsions électrostatiques par l'augmentation de la force ionique a été largement étudié dans la littérature car cela peut augmenter l'adsorption, tout en abaissant les répulsions électrostatiques entre les nanoparticules. Mais cela peut aussi modifier la conformation du polyélectrolyte ce qui peut favoriser la formation d'une couche de nanoparticules plus dense.<sup>103, 108, 123, 124</sup>

Pour étudier l'agrégation des nanoparticules, nous avons étudié l'évolution du potentiel zêta des Ge-imogolites (longues et courtes) en fonction d'une concentration ajoutée en NaCl. Une concentration en sel de 5mmol.L<sup>-1</sup> a été choisie. En effet, à cette concentration les Ge-imogolites ne sont pas toutes agrégées. A cette concentration, les Ge-Imogolites courtes et longues affichent un potentiel zêta d'environ +38 mV (contre +68-75 mV sans sel) (Figure 57).

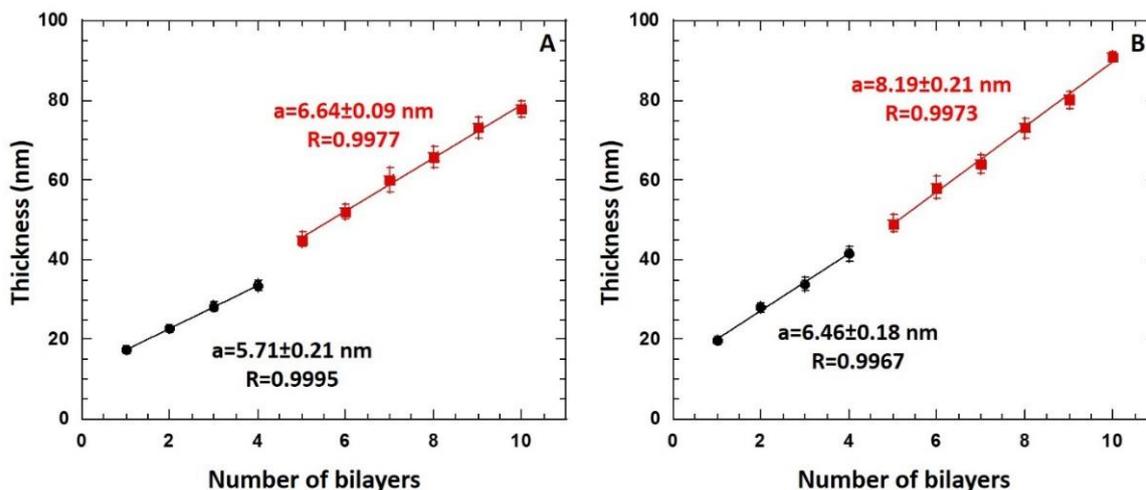


**Figure 57 : Évolution du potentiel Zeta d'une suspension de Ge-Imogolite courtes (symboles bleus)/longues (symboles rouges) lorsque NaCl y a été ajouté.**

Une augmentation de l'incrément d'épaisseur de 0,93nm et 1,73nm est observée lorsque des Ge-imogolites courtes et longues ont été respectivement utilisées (Figure 58A et 58B, symboles rouges). Ainsi, l'écrantage des charges des Ge-imogolite semble augmenter la quantité de nanoparticules adsorbées sur la couche de NCC. En revanche, l'augmentation prévue (~ 10nm) n'est pas atteinte, lorsqu'on compare ce type de film aux films minces à base de polyélectrolyte et de nanoparticule. Cet effet peut être dû au phénomène de densification d'une couche de nanoparticules rapporté par Dammak et al.<sup>108</sup> Dans leur étude, les auteurs indiquent qu'une diminution de la porosité de films multicouches (NCC/xyloglucane)<sub>n</sub> a lieu après addition d'une faible concentration de sel monovalent à la suspension de NCC. Par ce

**Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyelectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur la croissance des films multicouches**

travail, ils concluent que l'écrantage des répulsions électrostatiques permet aux NCC de s'empiler plus étroitement sur une surface ce qui peut expliquer la faible augmentation de l'incrément observée lorsque du sel est ajouté dans les suspensions de Ge-imogolites.



**Figure 58 : Influence de la force ionique de la suspension de Ge-imogolites A) courtes B) longues sur la croissance d'un film (NCC/Ge-imogolites)<sub>n</sub>.**

2-3) Variation de la fréquence d'immersion dans la suspension de Ge-imogolites

Pour finir, la fréquence d'immersion dans les suspensions de Ge-imogolites a été augmentée et chaque immersion a été suivie d'un séchage par un flux d'azote. En effet, le séchage a déjà montré son effet majeur dans la construction et dans la stabilité d'un film multicouche. Ici, une bicouche typique NCC/Ge-imogolite sera composée de :

- Une couche de NCC qui a été déposée en immergeant le film pendant 1min dans la suspension. Cette étape est suivie d'un lavage à l'eau ultrapure et d'un séchage à l'azote,
- Vingt étapes d'immersion en plongeant le film 20x1min dans la suspension de Ge-imogolites courtes ou longues. Chaque immersion de 1min a été suivie d'un lavage à l'eau ultrapure et d'un séchage à l'azote.

#### ***Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur la croissance des films multicouches***

---

Lorsque des Ge-imogolites courtes ont été utilisées (Figure 59A, symboles verts), l'augmentation de l'incrément est de +2.00nm ( $7.71\pm 0.01\text{nm}$ ) comparé à un seul dépôt dans les mêmes conditions. L'augmentation est de +3.19nm ( $9.65\pm 0.16\text{nm}$ ) lorsque les Ge-imogolites longues (Figure 59B, symboles verts) ont été déposées plusieurs fois.

Dans le cas des Ge-imogolites longues, l'augmentation prévue ( $\sim 10\text{nm}$ ) est atteinte. Il est utile de préciser ici que l'incrément attendu d'une dizaine de nanomètre correspond à l'épaisseur d'une couche de NCC ( $\sim 6\text{nm}$ ) et d'une couche de Ge-imogolites ( $\sim 4\text{nm}$ ) et donc à l'épaisseur d'une bicouche (NCC/Ge-imogolite). En revanche, cette augmentation n'a pas lieu lors de l'utilisation de Ge-imogolites courtes. L'augmentation du nombre d'immersion semble donc être un paramètre essentiel pour augmenter la quantité de Ge-imogolites adsorbées en surface des NCC.

Lorsque des Ge-imogolites sont déposées sur une couche de NCC, des interactions électrostatiques se produisent. Néanmoins, les NCC et les Ge-imogolites sont des matériaux faiblement chargés comparés aux polyélectrolytes. De plus, leurs géométries limiteraient le réarrangement de l'architecture qui faciliterait l'association ; comme cela serait le cas dans le cas d'un polymère qui est lui plus flexible.

Ainsi, il est probable que lors de l'étape d'adsorption, la structure humide de la couche de Ge-imogolites soit considérée comme un gel suffisamment épais pour permettre l'inversion de charge de la couche de NCC. Lorsque le film est séché, le gel s'effondre en raison de l'élimination de l'eau et les nanoparticules s'étalent à la surface sans recouvrement total et sans compenser les charges provenant de la couche n-1. Ainsi, une nouvelle séquence d'immersion permet l'adsorption de nanoparticules supplémentaires conduisant à l'augmentation de l'épaisseur du film et permet l'obtention d'une couche plus complète.

Si cette hypothèse est valable pour les Ge-imogolites longues, elle est moins évidente pour les Ge-imogolites courtes. En effet, les incréments de croissances ne sont pas identiques (7.7nm pour les Ge-imogolites courtes, 9.7nm dans le cas des Ge-imogolites longues). Le facteur de forme des Ge-imogolites semble donc encore une fois être un paramètre important dans le mécanisme d'adsorption sur une couche de NCC.

Afin de confirmer l'impact de la fréquence d'immersion, des investigations par MEB ont été réalisées et sont présentées dans la partie ci-après (3). De plus, la microscopie AFM a été mise

## Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyelectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur la croissance des films multicouches

à contribution dans la partie suivante (4) pour confirmer l'impact du facteur d'aspect sur l'adsorption.

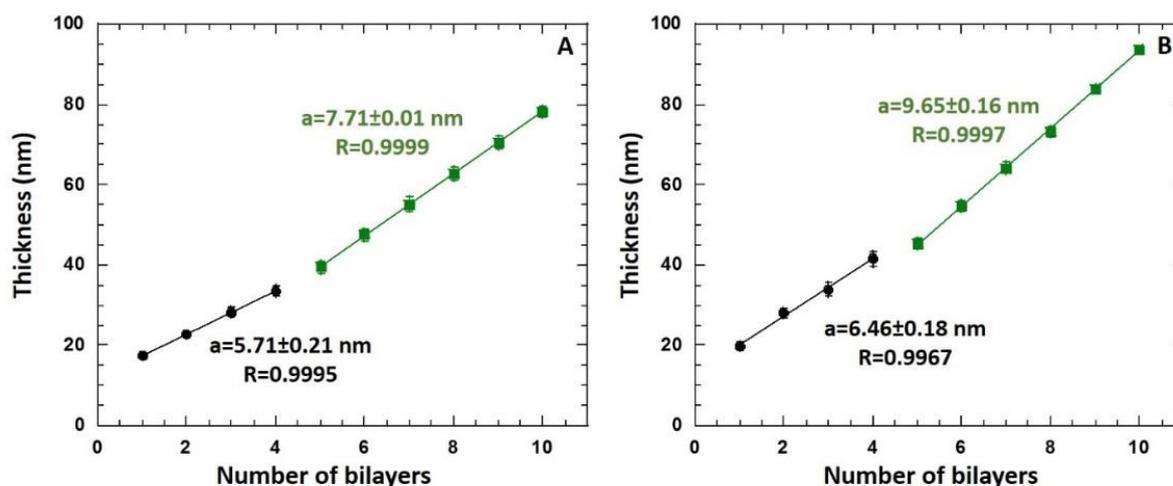


Figure 59 : Influence de la fréquence d'immersion dans la suspension de Ge-imogolites A) courtes B) longues sur la croissance d'un film (NCC/Ge-imogolites)<sub>n</sub>.

### 3) Compréhension du mécanisme d'adsorption de nanoparticules sur une couche rigide

Afin de confirmer l'hypothèse de l'influence de la fréquence d'immersion sur la construction d'un film mince à base de deux nanoparticules, la double couche de NCC a été recouverte de PAH (chargée en sel) et étudiée par MEB. Ce film sera comparé à ceux recouverts par les Ge-imogolites des deux rapports d'aspect.

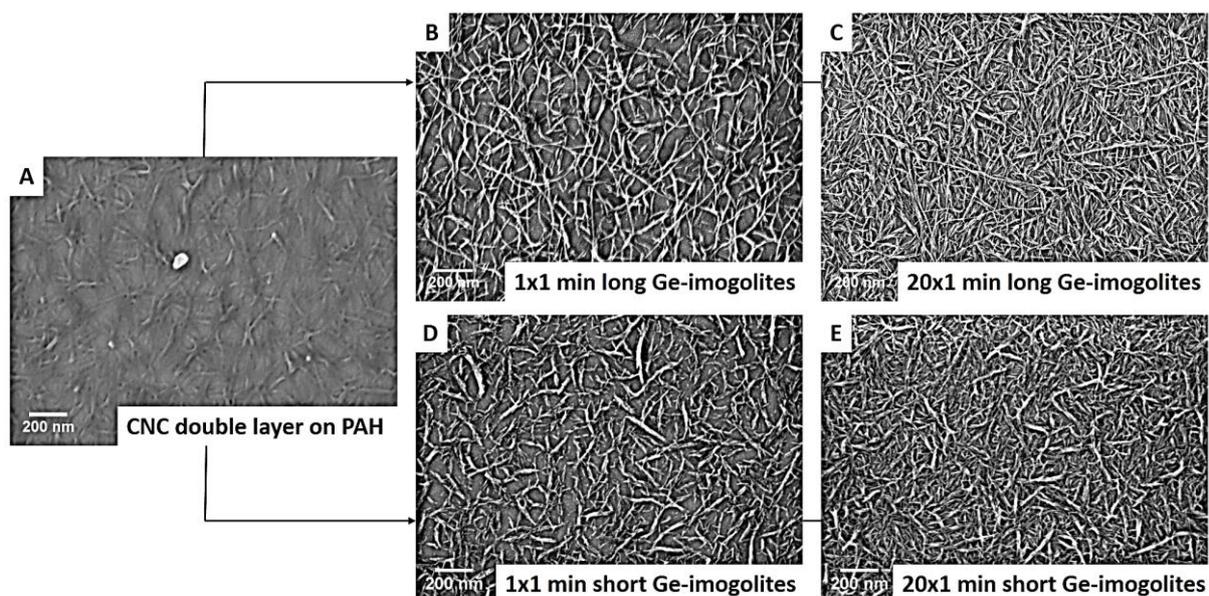
La double couche non métallisée de NCC est présentée en Figure 60A. Les NCC sont peu visibles en raison de leurs propriétés isolantes. Lorsque des Ge-imogolites longues et/ou courtes (Figure 60B-60D) sont déposées, la couche poreuse apparaît. Les Ge-imogolites apparaissent comme des réseaux fibreux et semblent former des faisceaux. Ceci est cohérent avec une étude précédente montrant la formation de ces faisceaux tubulaires lorsque la suspension est séchée à température ambiante.<sup>125</sup>

Malheureusement, la nature des interactions inter-tubes n'est pas encore suffisamment avancée pour être discutée en détail dans cette étude. Cette architecture reste encore à étudier, et possède certainement comme origine une interaction complexe entre les

#### **Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur la croissance des films multicouches**

distributions de charges le long des tubes et diverses forces d'interaction, comme par exemple des forces capillaires, électrostatiques et liaisons hydrogène. Néanmoins, les immersions répétitives dans la suspension de Ge-imogolites augmentent indubitablement la quantité de nanoparticules adsorbées (Figure 60C-60E) et permet d'obtenir une couverture plus complète de la surface.

Une étude approfondie des morphologies de surface a également été réalisée par AFM.



**Figure 60 : Etude MEB sur la variation de la fréquence d'immersion dans la suspension de Ge-Imogolites et ses effets sur l'adsorption.**

#### **4) Etude de la morphologie de surface des films multicouches**

Les topographies des films déterminées par AFM sont présentées en figure 61. Pour chaque film mince (bicouche NCC (Figure 61A), couche Ge-imogolites courtes sur double couche de NCC (Figure 61B) et couche de Ge-imogolites longues sur double couche de NCC (Figure 61C)), un profil en hauteur est présenté. On peut également trouver les profils de hauteur intégrés sur l'ensemble des images.

#### ***Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur la croissance des films multicouches***

---

Tout d'abord, la double couche de NCC sur une couche de PAH (Figure 61A) apparaît sous la forme d'une couche dense qui correspond aux résultats précédemment trouvés pour une association de NCC issus de linters de coton sur de la PAH en présence de sel.

Le profil des hauteurs moyennes affiche une distribution bimodale qui peut être interprétée comme la structure de la double couche de NCC. Le niveau bas du profil linéaire est plus dense que le sommet de la surface, ce qui est conforme à la distribution des NCC décrite par Jean et al. par réflectivité des neutrons et AFM selon laquelle la double couche de NCC possède des densités volumiques de 50% et 25% pour les couches basse et haute respectivement.<sup>98</sup> Ceci est également en accord avec l'architecture trouvée par Moreau et al.<sup>101</sup>

Lorsque les Ge-imogolites courtes sont ajoutées sur la double couche de NCC, l'adsorption des nanoparticules est difficile à imager (Figure 61B). En revanche, le profil de distribution bimodale change et devient moins marqué pour la première population.

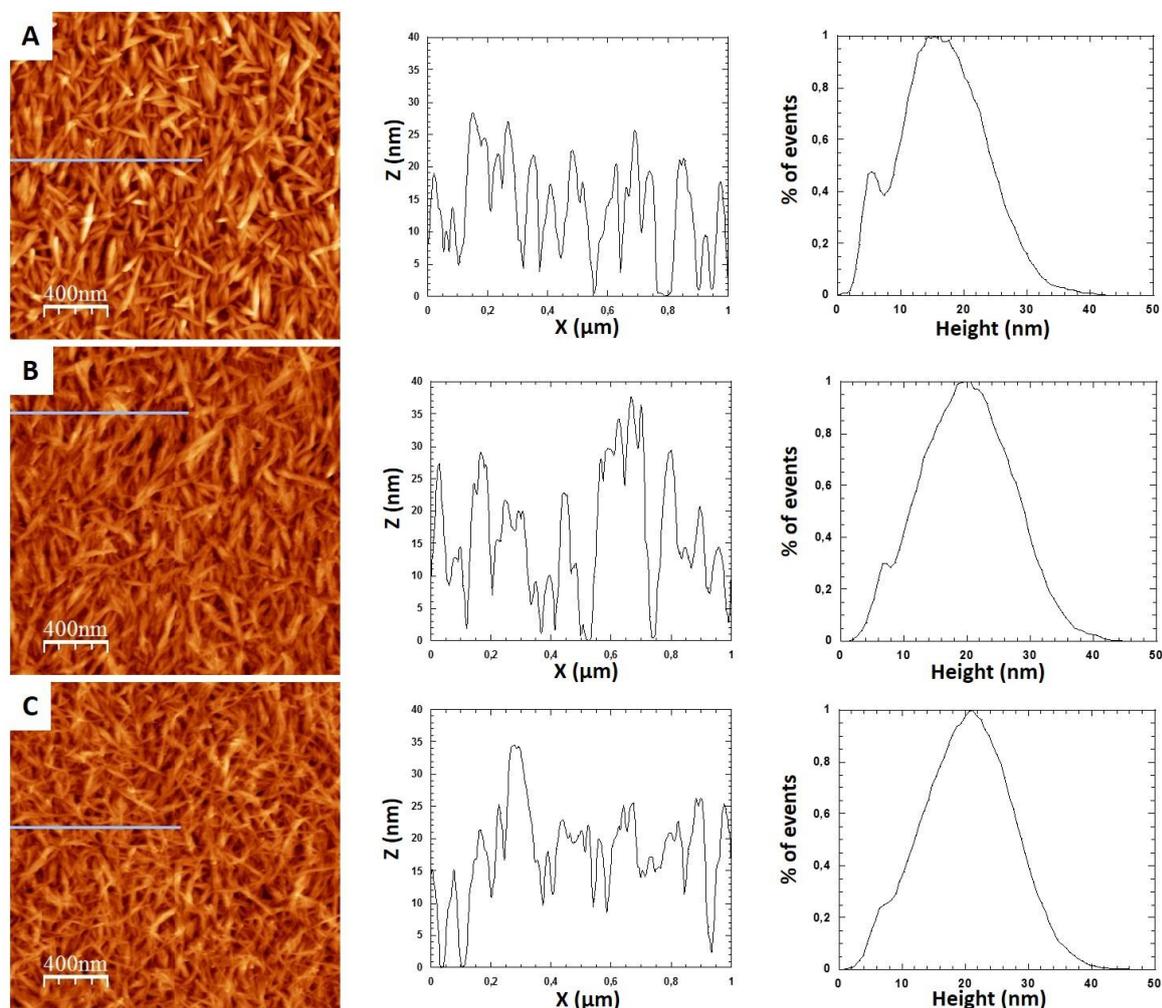
On peut donc émettre l'hypothèse que les Ge-imogolites courtes remplissent les pores entre les NCC (Figure 62). Les Ge-imogolites courtes ont une longueur moyenne d'environ 35nm et un diamètre de 4nm, c'est-à-dire, un rapport d'aspect d'environ 8,5. Des études antérieures ont rapporté que le facteur d'aspect de particules de morphologies tige/fibre produit une grande variation de la porosité des matériaux denses.<sup>126</sup> Par exemple, lorsque le rapport d'aspect des tubes change de 5 à 50, la porosité augmente de façon spectaculaire de 0,42 à 0,90. Ainsi, on peut s'attendre à ce que les NCC et les Ge-imogolites courtes puissent être associés plus efficacement par co-alignement, ce qui aura pour conséquence d'optimiser l'appariement et l'inversion de la charge sans créer une couche distincte de Ge-imogolites. Ce phénomène conduit à un incrément d'épaisseur plus faible que ceux obtenus pour des systèmes Ge-imogolites/PSS.

Les Ge-imogolites longues apparaissent quant à elles plus clairement sur l'image (Figure 61C). Le profil de distribution bimodale change également. En effet, la première population possède une hauteur inférieure et est difficile à distinguer.

Étant donné que les Ge-imogolites longues possèdent un rapport d'aspect plus élevé que les Ge-imogolites courtes, une structure plus poreuse devrait être attendue. A première vue, cela semble être contradictoire avec le profil obtenu qui semble plus homogène. Cependant, il faut considérer la pénétration de la pointe dans le film. Étant donné que les Ge-imogolites longues

**Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur la croissance des films multicouches**

ne peuvent pas remplir intégralement les trous du film de NCC, elles forment probablement une couche plus homogène sur le dessus du film (Figure 62). Cela peut ainsi limiter la pénétration de la pointe qui conduit à un profil d'image plus homogène.



**Figure 61 : Images AFM sur une surface de  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$  d'un film A) (PAH/NCC)<sub>1</sub> B) (CNC/Ge-*imogolites* courtes)<sub>1</sub> sur une couche d'accroche de PAH C) (CNC/Ge-*imogolites* longues)<sub>1</sub> sur une couche d'accroche de PAH. Sont présentés également les profils linéaires mesurés sur  $1\mu\text{m}$ , ainsi que les répartitions moyennes des hauteurs intégrées sur l'image entière.**

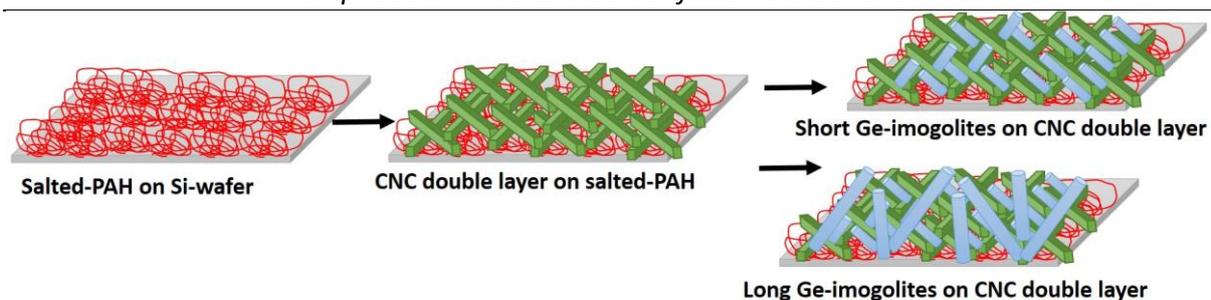
Néanmoins, il est évident que les facteurs de forme des Ge-*imogolite* jouent un rôle crucial dans la distribution des nanoparticules dans le film. De plus, ces changements morphologiques devraient affecter la porosité de l'édifice. Cette modification sera étudiée dans le chapitre suivant.

## **5) Conclusion**

Dans ce chapitre, l'obtention d'une croissance linéaire dans le cas d'un film (NCC/Ge-imogolite)<sub>n</sub> démontre que les films peuvent être réalisés avec succès. Cependant, le mode de croissance d'un film nanoparticule/nanoparticule s'est révélé différent de celui d'un film polyélectrolyte/nanoparticule.

En effet, la différence d'incrément par bicouche entre un film (NCC/Ge-imogolite)<sub>n</sub> incorporant des Ge-imogolites courtes et longues et moins importante que dans le cas d'un film (Ge-imogolite/PSS)<sub>n</sub>. Nous avons également vu que l'incrément par bicouche dans le cas d'un film polyélectrolyte/nanoparticule est de l'ordre de la hauteur de la nanoparticule utilisée. Dans le cas d'un film nanoparticule/nanoparticule, l'incrément par bicouche n'a pas été trouvé de l'ordre de la somme des hauteurs des nanoparticules utilisées.

Nous avons également montré que la croissance des films multicouches à base de NCC et de Ge-imogolites n'était pas ou peu sensible à certaines variations de paramètres de dépôt tels que la force ionique ou le temps d'immersion dans la suspension de Ge-imogolites, contrairement aux films polyélectrolyte/nanoparticule. Les étapes répétées d'immersion ont, quant à elles, un effet important sur l'adsorption des Ge-imogolites, ce qui nous a permis d'émettre des hypothèses sur les éventuelles différences de mécanisme d'adsorption de nanoparticules sur une couche polyélectrolyte et/ou nanoparticule (Figure 62).



**Figure 62 : Représentation schématique du mécanisme d'adsorption des Ge-Imogolites sur la double couche de CNC en fonction du facteur d'aspect des Ge-Imogolites. Chaque film représenté est considéré comme étant lavé à l'eau ultrapure et séché sous flux d'azote.**

Tout d'abord, la force ionique de la solution de PAH provoque un changement de conformation de ces chaînes qui passent de linéaire à pelote statistique. La forte densité de charges de la PAH compense largement celle des NCC ce qui induit d'adsorption d'une couche compacte de NCC. Les différentes boucles induites par l'ajout de sel dans la PAH provoquent l'apparition d'une forte densité de charges positives vacantes ce qui a pour effet l'adsorption d'une seconde couche de NCC. L'édifice est donc maintenant chargé négativement.

Lors de l'étape d'adsorption des Ge-imogolites, la structure humide de la couche que celles-ci vont former peut être considérée comme un gel suffisamment épais pour permettre l'inversion de la charge de la couche de NCC. Ce gel s'effondre en raison de l'élimination de l'eau lors du séchage. Les Ge-imogolites s'étalent à la surface mais sans recouvrement total et sans compenser les charges de la couche de NCC. De nouvelles étapes d'immersion dans la suspension de Ge-imogolites permettent de compléter la couche.

L'AFM a également pu mettre en évidence une différence d'adsorption entre des Ge-imogolites courtes et longues sur une couche de NCC. En effet, le facteur d'aspect des Ge-imogolites courtes semble permettre aux nanotubes de combler les pores de la double couche de NCC. L'augmentation de la fréquence d'immersion permet d'augmenter la quantité de Ge-imogolites courtes adsorbées mais le facteur d'aspect ne permet pas l'obtention d'un recouvrement complet.

Dans le cas des Ge-imogolites longues, le facteur d'aspect plus élevé ne permet pas de remplir intégralement les pores de la double couche de NCC mais permet un tapissage au-dessus de

**Chapitre IV - Substitution d'une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules :  
impact sur la croissance des films multicouches**

---

celle-ci. L'augmentation de la fréquence d'immersion permet donc de générer une couche compète de Ge-imogolites longues.

L'assemblage d'un film bio-géo inspiré à base de NCC et de Ge-imogolites étant un succès, nous nous sommes intéressés à sa porosité et à ses éventuelles propriétés optiques et de gonflement. Comme le facteur de forme de la Ge-imogolite semble avoir une importance déterminante sur la structure finale du film, nous nous sommes également intéressés à ces effets.

# **Chapitre V :**

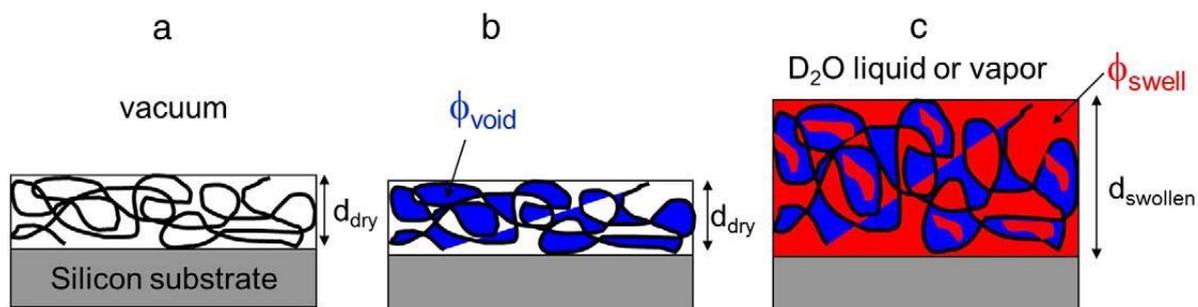
**Substitution d'une couche de  
polyélectrolyte par une  
couche de nanoparticules :  
impact sur les propriétés  
optiques et de gonflement  
des films multicouches**



**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

Dans ce chapitre, on s’intéresse à l’effet que produit la substitution d’une couche polyélectrolyte par une couche de nanoparticules sur la porosité des films dans l’air puis dans l’eau. Pour caractériser la porosité dans l’air, on utilisera les mesures de transmittance des films secs et la QCM-D pour déterminer les concentrations surfaciques. Afin de caractériser la porosité dans l’eau, on utilisera également la QCM-D pour étudier la capacité qu’ont les films à gonfler.

Il est tout d’abord utile de définir le phénomène de gonflement d’un film multicouche (Figure 63). Lorsqu’un film multicouche est séché (Figure 63a), les pores génèrent des cavités dans lesquelles l’eau pourra s’infiltrer. Ce phénomène lui confère une teneur générale en eau une fois celui-ci gonflé. Cette teneur générale en eau  $\phi_{eau}$  est en réalité composée de deux types d’eau. Une première proportion d’eau, appelée  $\phi_{void}$  (Figure 63b), qui correspond au « vide » entre les particules ou polymères mais qui ne modifie pas son épaisseur  $d$ . Une seconde proportion d’eau  $\phi_{swell}$  appelée eau gonflante (Figure 63c) entraîne quant à elle une modification de l’épaisseur  $d$ .



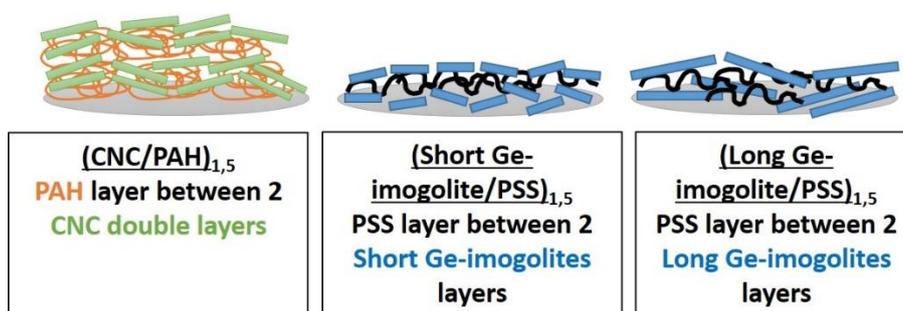
**Figure 63 : Schémas modélisant a) un film sec et ses pores b) la proportion d'eau non-gonflante c) la proportion d'eau gonflante.<sup>127</sup>**

Dans ce chapitre, on étudiera des films simplifiés constitués d’une bicouche et demie (3 couches). Dans un premier temps, on comparera des films composés d’une couche de polyélectrolyte prise entre deux couches de nanoparticules. Dans un second temps, on comparera des films composés d’une couche de nanoparticules prise entre deux couches de nanoparticules.

Les films polyélectrolyte/nanoparticules sont décrits en figure 64. Un premier film alternera des couches de NCC chargés négativement et une couche PAH chargée positivement. On note ce film **(NCC/PAH)<sub>1.5</sub>**. Le substrat de silicium étant chargé négativement, une couche

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

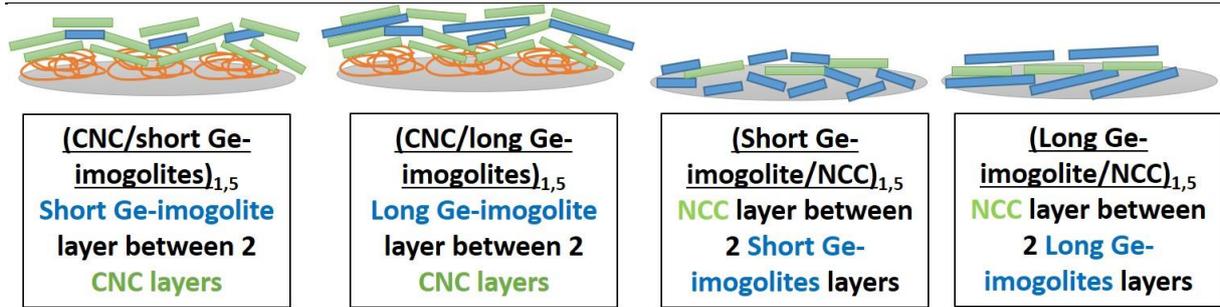
d’accroche de PAH cationique est nécessaire afin de réaliser l’assemblage. Celle-ci ne sera pas comptabilisée dans la bicouche et demie. Un second film alternera des couches de Ge-imogolites chargées positivement et de PSS chargées négativement. Le substrat étant chargé négativement, une couche d’accroche n’est pas nécessaire. On aura donc un système d’une couche de PSS prise entre deux couches de Ge-imogolites. Comme le facteur de forme de la Ge-imogolite est également modifié, on déposera des couches de Ge-imogolites courtes ou longues. On note ces deux films : **(Ge-imogolite courte/PSS)<sub>1,5</sub>** et **(Ge-imogolite longue/PSS)<sub>1,5</sub>**.



**Figure 64 : Schémas représentant les différents films polyélectrolyte/nanoparticule comparés entre eux.**

Les films nanoparticule/nanoparticule sont décrits en figure 65. Un premier film sera composé d’une couche de Ge-imogolites prise entre deux couches de NCC. Une couche d’accroche de PAH cationique et non comptée dans la bicouche et demie est donc nécessaire. Un second film sera composé d’une couche de NCC prise entre deux couches de Ge-imogolites. Une couche d’accroche de PAH n’est pas nécessaire. Comme on fait varier le facteur de forme de la Ge-imogolite, la couche de Ge-imogolites sera dans chaque cas composée soit de Ge-imogolites courtes ou longues.

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyelectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**



**Figure 65 : Schémas représentant les différents films nanoparticule/nanoparticule comparés entre eux.**

**1) Etude de la porosité des films à l’air**

Le dépôt d’un film multicouche sur le cristal de quartz va produire une variation (chute) de sa fréquence. Les différentes variations de fréquence  $\Delta f_3$  provoquées par le dépôt d’un film permettent d’obtenir la masse surfacique  $\Gamma_{film}$  des différents films étudiés par le biais de l’équation de Sauerbrey pour l’harmonique n de rang 3 :<sup>128</sup>

$$\Gamma_{film} = -C\Delta f_3$$

Avec  $C = -0.177\text{mg}\cdot\text{Hz}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$

Les épaisseurs (d) des films secs déterminées par ellipsométrie permettent d’estimer une masse volumique apparente  $\rho$  des films, assimilés à une structure 2D. Pour cela, on divise la masse surfacique ( $\Gamma_{film}$ ) d’un film sec par le volume d’un parallélépipède de hauteur d.

Afin d’avoir une idée de la fraction d’air  $\phi_{air}$  qui donne une indication sur la porosité des différents films, on détermine tout d’abord la fraction de matériaux (nanoparticules + polymères, ou nanoparticules + nanoparticules en fonction du type de film) présents dans le film ( $\phi_{matériaux}$ ). Celle-ci est calculée en faisant le rapport de la densité apparente ( $\rho_{apparente}$ ) des films sur la densité d’un film idéal constitué exclusivement de NCC ou de Ge-imogolites, c’est-à-dire, un film présentant un packing parfait. L’équation est donnée ci-dessous :

$$\phi_{matériaux} = \frac{\rho_{apparente}}{\rho_{film\ idéal}}$$

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

Les densités de films présentant un packing idéal sont prises comme étant de  $1500\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $2230\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  dans le cas des NCC et des Ge-imogolites respectivement. La fraction d’air  $\phi_{\text{air}}$  est obtenue par :

$$\phi_{\text{air}} = 1 - \phi_{\text{matériaux}}$$

1-1) Cas des films polyélectrolyte/nanoparticule

Le tableau 3 présente les masses surfaciques des films secs ( $\Gamma_{\text{film}}$ ) obtenues par l’équation de Sauerbrey ainsi que les épaisseurs des films considérés mesurées par ellipsométrie ( $d$ ). La masse surfacique d’un film (NCC/PAH)<sub>1.5</sub> a été trouvée comme étant de  $34.1\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ . Dans notre cas, la PAH est un polymère « flexible » qui adopte une conformation en pelote lorsqu’on augmente la force ionique. Il y a donc adsorption d’une double couche de NCC. Ici, nous avons une couche de PAH prise entre deux doubles couches de NCC ainsi qu’une couche d’accroche de PAH déposée sur le substrat. Cette masse surfacique prend donc en compte deux doubles couches de NCC (4 couches) et deux couches polymère. La masse surfacique d’une seule double couche de NCC sur une couche de PAH est donc de  $17\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ . Dans la littérature, Cerclier et al. déposent des couches de NCC ( $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) sur du XG ( $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) par spin-coating.<sup>13</sup> Bien que la force ionique de la suspension de XG n’ait pas été augmentée, la concentration de la suspension de NCC et le mode de dépôt permettent néanmoins l’adsorption d’une double couche de NCC sur une couche de XG. La masse surfacique d’une double couche de NCC sur XG a été déterminée par les auteurs comme étant égale à  $16\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ . Notre valeur de masse surfacique ( $34.1\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ) est donc bien en accord avec la littérature.

La seule information que nous avons sur la masse surfacique d’une couche unique d’imogolite provient de Jiravanichanun et al. et a été déterminée pour des Si-imogolites comme étant égale à  $11\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ .<sup>109</sup> La masses surfaciques d’un film (Ge-imogolite courte/PSS)<sub>1.5</sub> ( $20.9\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ) est bien en accord avec ce résultat car ce film contient deux couches de Ge-imogolites. (Tableau 3). Celle d’un film (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>1.5</sub> ( $12.7\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ) est légèrement plus faible ce qui peut être expliqué par le facteur de forme plus élevé de la Ge-imogolite longue qui ne permet pas une structure de film compacte.

**Tableau 3 : Epaisseurs, masses surfaciques, densités et porosités apparentes des films multicouches nanoparticule/nanoparticule dans le cas de films secs.**

Films	d (nm)	$\Gamma_{film}$ (mg.m <sup>-2</sup> )	$\rho_{apparente}$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$\Phi_{air}$ (%)
(NCC/PAH) <sub>1.5</sub>	35.3 ± 1.2	34.1 ± 3.5	963.8 ± 93.8	35.7 ± 3.5
(Ge-imogolite courte/PSS) <sub>1.5</sub>	10.6 ± 0.1	20.9 ± 6.1	1971.7 ± 787.6	11.6 ± 4.6
(Ge-imogolite longue/PSS) <sub>1.5</sub>	14.3 ± 0.3	12.7 ± 0.9	888.1 ± 62.7	60.2 ± 4.2

La densité apparente d’un film (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>1.5</sub> (1972kg.m<sup>-3</sup>) semble confirmer la structure compacte du film (Tableau 3) car celle-ci est très proche de celle d’un film au packing parfait (2230kg.m<sup>-3</sup>). L’augmentation du facteur de forme de la Ge-imogolite diminue la densité apparente d’un film (Ge-Imogolite/PSS)<sub>1.5</sub> (888kg.m<sup>-3</sup>) ce qui confirme son influence sur la structure finale du film. Celle d’un film (NCC/PAH)<sub>1.5</sub> (964kg.m<sup>-3</sup>) est légèrement plus élevée qu’un film (Ge-Imogolite longue/PSS)<sub>1.5</sub> (888kg.m<sup>-3</sup>) pour un facteur de forme similaire (entre 10 et 20). Cette plus forte densité peut sûrement être expliquée par l’adsorption de double couche de NCC.

La porosité d’un film (NCC/PAH)<sub>1.5</sub> a été trouvée comme étant de 36% (Tableau 3). Jean et al. ont étudié la porosité de la double couche de NCC sur PAH et donnent une densité de matériel en surface de 50% pour la couche inférieure et 25% pour la couche supérieure, ce qui revient à 38% en moyenne et donc une porosité de 62%.<sup>98</sup> Dans notre cas, la valeur trouvée est plus faible ce qui peut être attribué à des effets de substrat. En effet, Jean et al. déposent une bicouche polymère/polymère sur le substrat avant le dépôt de la bicouche (PAH/NCC) étudiée.

La porosité d’un film (Ge-imogolite courte/PSS)<sub>1.5</sub> a été trouvée comme étant de 12% et celle d’un film (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>1.5</sub> à 60%. Ces résultats sont en accord avec les valeurs de densité apparente trouvées précédemment et montrent bien que la porosité peut être modulée par le facteur de forme de la Ge-imogolite.

#### 1-2) Cas des films nanoparticule/nanoparticule

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

Les masses surfaciques d’un film (NCC/Ge-imogolite courte)<sub>1.5</sub> (19.9mg.m<sup>-2</sup>) et d’un film (NCC/Ge-Imogolite longue)<sub>1.5</sub> (22.2mg.m<sup>-2</sup>) sur une couche d’accroche de PAH sont inférieures à la masse surfacique attendue (Tableau 4). En effet, si la première bicouche de (PAH/NCC) a une masse surfacique de 16mg.m<sup>-2</sup>, qu’une couche compacte d’imogolite a une masse surfacique de 11mg.m<sup>-2</sup> et que la masse surfacique de la dernière couche de NCC est aux alentours de 8mg.m<sup>-2</sup> (car pas d’adsorption de double couche dans ce cas), on s’attend à obtenir des masses surfaciques pour des films (NCC/Ge-imogolite courte)<sub>1.5</sub> et (NCC/Ge-imogolite longue)<sub>1.5</sub> aux alentours de 35mg.m<sup>-2</sup> (16+11+8).

Or, nous avons vu dans le chapitre précédent qu’une faible quantité de Ge-imogolites étaient adsorbées sur la première couche de NCC. Cette faible quantité de Ge-imogolites adsorbées ne permet pas un recouvrement de la couche formée par un grand nombre de NCC, ce qui pourrait expliquer ces valeurs. Il en est de même pour les masses surfaciques d’un film (Ge-imogolite courte/NCC)<sub>1.5</sub> (19.9mg.m<sup>-2</sup>) et d’un film (Ge-imogolite longue/NCC)<sub>1.5</sub> (22.2mg.m<sup>-2</sup>) sans pré-couche de PAH.

**Tableau 4 : Epaisseurs, masses surfaciques, densités et porosités apparentes des films multicouches nanoparticule/nanoparticule dans le cas de films secs.**

Films	d (nm)	$\Gamma_{film}$ (mg.m <sup>-2</sup> )	$\rho_{apparente}$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$\Phi_{air}$ (%)
(NCC/Ge-imogolite courte) <sub>1.5</sub> sur PAH	19.9±1.1	17.2±0.3	862.8±46.4	51.9±10.1
(NCC/Ge-imogolite longue) <sub>1.5</sub> sur PAH	22.2±1.1	12.0±1.4	538.3±51.4	70.0±13.8
(Ge-imogolite courte/NCC) <sub>1.5</sub> sur Si	12.2±0.4	8.4±3.7	688.5±397.4	61.6±28.1
(Ge-imogolite longue/NCC) <sub>1.5</sub> sur Si	12.2±0.4	16.7±4.3	1532.8±435.4	31.3±8.9

Les densités apparentes d’un film (NCC/Ge-imogolite courte)<sub>1.5</sub> (863kg.m<sup>-3</sup>) et d’un film (NCC/Ge-imogolite longue)<sub>1.5</sub> (538kg.m<sup>-3</sup>) sur une pré-couche de PAH montrent une baisse de la densité de matériel en surface si le facteur de forme de la Ge-imogolite est augmenté. Ceci semble cohérent avec les observations du chapitre précédent. En effet, nous avons vu que les Ge-imogolites courtes semblent se déposer préférentiellement dans les pores de la double couche de NCC, menant à une structure plus compacte. Dans le cas des Ge-imogolites longues,

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

elles sont susceptibles de tapisser la surface. Dans le cas des films (Ge-imogolite courte/NCC)<sub>1.5</sub> (689kg.m<sup>-3</sup>) et (Ge-imogolite longue/NCC)<sub>1.5</sub> (1533mg.m<sup>-3</sup>) sans pré-couche de PAH, on observe l’inverse ce qui est difficilement interprétable.

Toutes ces estimations de porosités sont en accord avec les résultats de simulations DEM obtenus par Nan et al. <sup>126</sup> En effet, les facteurs d’aspect ont été pris comme étant égaux à 7.8 pour les Ge-imogolites courtes, 18.9 pour les Ge-imogolites longues et 17.9 pour les NCC. Nan et al. montrent que pour un facteur d’aspect moyen entre les NCC et les Ge-imogolites, des porosités de l’ordre de 50%-70% et 64%-80% peuvent être atteintes si des Ge-imogolites courtes ou longues sont respectivement utilisées. Ici encore, le cas des films (Ge-imogolite courte/NCC)<sub>1.5</sub> (689kg.m<sup>-3</sup>) et (Ge-imogolite longue/NCC)<sub>1.5</sub> (1533mg.m<sup>-3</sup>) sans pré-couche de PAH est difficilement interprétable.

## **2) Propriétés optiques des films multicouches**

Dans cette partie, les transmittances des différents films ont été mesurées en fonction de leurs épaisseurs. Afin de rendre cette étude comparative, les mesures de transmittance ont été faites sur des films d’épaisseurs similaires. On cherche ici à discuter l’impact de la porosité sur les éventuelles propriétés antireflet de nos films.

La condition d’antireflet est liée au fait que l’indice de réfraction du film  $n_{film}$  a une valeur intermédiaire aux indices de réfraction des deux milieux considérés sur toute la gamme de longueurs d’ondes du visible. Dans notre cas, les indices considérés sont ceux de l’air noté  $n_{air}$  et du substrat appelé  $n_{substrat}$ . La condition est donnée par l’équation :

$$n_{film} = \sqrt{n_{substrat} \times n_{air}}$$

On rappelle que l’antireflet se traduit par une augmentation de transmittance d’un film considéré et que le maximum de transmittance à une longueur d’onde donnée est atteint si l’épaisseur du film satisfait la relation :

$$d = \frac{\lambda}{4}$$

2-1) Cas des films polyélectrolyte/nanoparticule

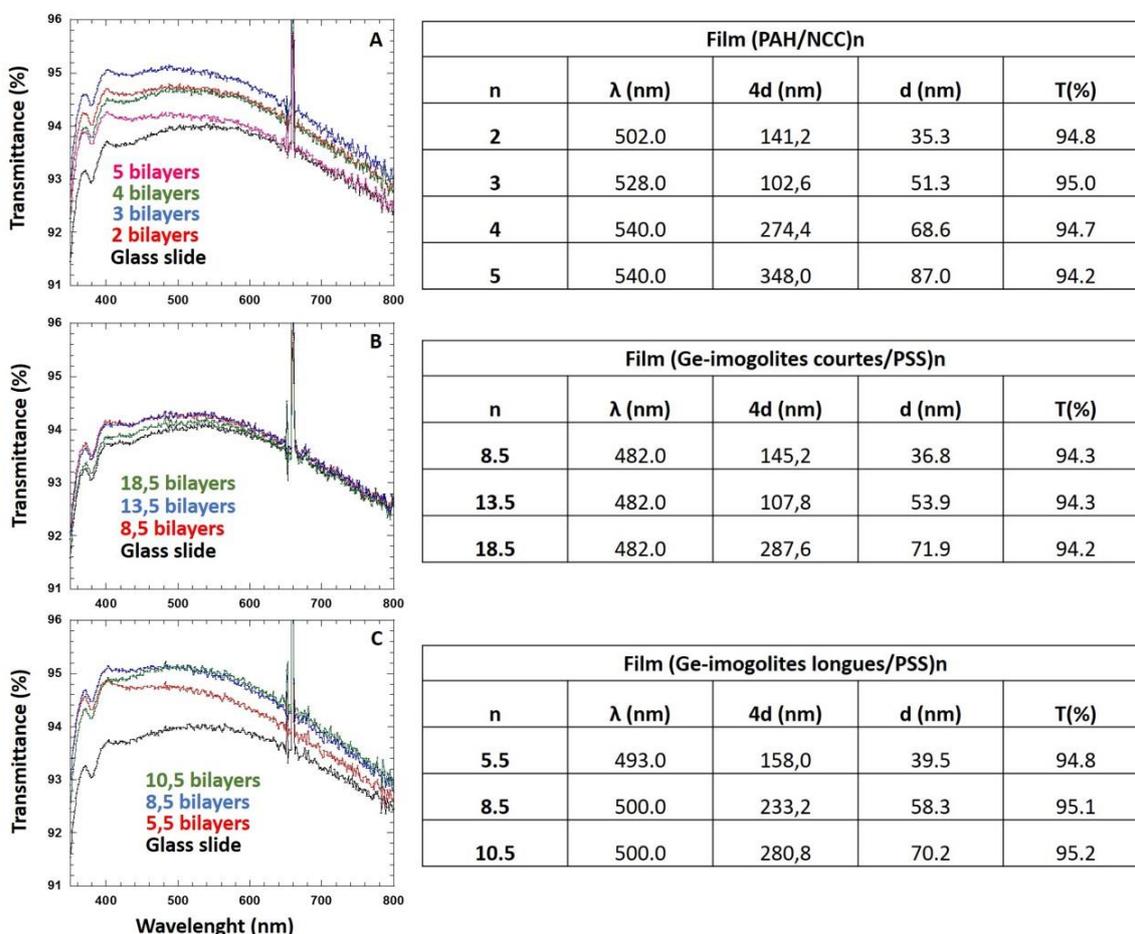
La seule étude de surface antiréfléctive à base de NCC et de polymère nous vient de Podsiadlo et al.<sup>11</sup> Dans cette étude, les auteurs alternent des dépôts de Polyéthylène imine (PEI) et de NCC issus du tunicier. La transmittance maximale est de l’ordre de 100% pour 12 bicouches (environ 90nm) et à une longueur d’onde de 400nm. Les auteurs mettent en avant l’importance du très fort rapport d’aspect des NCC de tunicier (environ 67) dans l’obtention d’une structure très poreuse qui permet de remplir la condition d’antireflet sur l’indice de réfraction. Podsiadlo et al. mentionnent également à la fin de cette étude que des NCC issus du coton ne devraient pas permettre d’obtenir des propriétés d’antireflet car leur facteur de forme est trop faible (environ 17). Dans un premier temps, on peut voir qu’un film (PAH/NCC)<sub>n</sub> possède des propriétés d’antireflet. En effet, sa transmittance est supérieure à celle d’une lame de verre (Figure 66A). On peut remarquer ensuite qu’un film (Ge-imogolite courte/PSS)<sub>n</sub> ne possède pas de propriétés d’antireflet (Figure 66B). En effet, sa transmittance moyenne se superpose quasiment à celle du quartz (environ 93.9%). Ceci est en accord avec la faible porosité déterminée précédemment et une structure de film compacte. En revanche, l’augmentation du facteur de forme de la Ge-imogolite génère des propriétés d’antireflet, ce qui concorde avec l’empilement d’une structure plus poreuse dans le cas d’un film (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>n</sub> (Figure 66C).

Comme le film (Ge-imogolite courte/PSS)<sub>n</sub> (Figure 66B) ne possède pas de propriétés antireflet, on comparera seulement les films (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>n</sub> (Figure 66C) et (NCC/PAH)<sub>n</sub> (Figure 66A).

On remarque dans les deux cas que la transmittance finit par diminuer si on augmente l’épaisseur. Ceci se produit autour de 95nm. Cet effet a été également décrit et discuté par Podsiadlo et al. Au fur et à mesure de l’empilement, la taille des pores de la structure diminue. Une fois que l’empilement devient trop épais, la faible porosité entraîne une diminution de la transparence et une augmentation de la diffusion de la lumière au sein du film qui réduit la transmittance. De plus, on remarque que les transmittances moyennes des films (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>n</sub> (Figure 66C) et (NCC/PAH)<sub>n</sub> (Figure 66A) sont quasiment équivalentes,

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyelectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

alors qu’elles ne devraient probablement pas l’être. En effet, les mesures QCM-D précédentes donnent une différence significative de porosité entre ces deux assemblages : 36% dans le cas d’un film (PAH/NCC) et 60% dans le cas d’un film (Ge-imogolite longue/PSS)n. Podsiadlo et al. observent un décalage vers le rouge qui est dû à la seconde condition d’antireflet stipulant que la longueur d’onde maximale de l’effet antireflet est décalée vers le rouge quand l’épaisseur augmente. Si l’on regarde les tableaux ci-dessous (Figure 66A-C, 4d), on remarque que la longueur d’onde correspondant au maximum de transmittance de ces films se situe entre 100 et 350nm ce qui n’est pas mesuré ici. Le décalage de la longueur d’onde correspondant au maximum de transmittance ne peut donc pas être observé non plus.

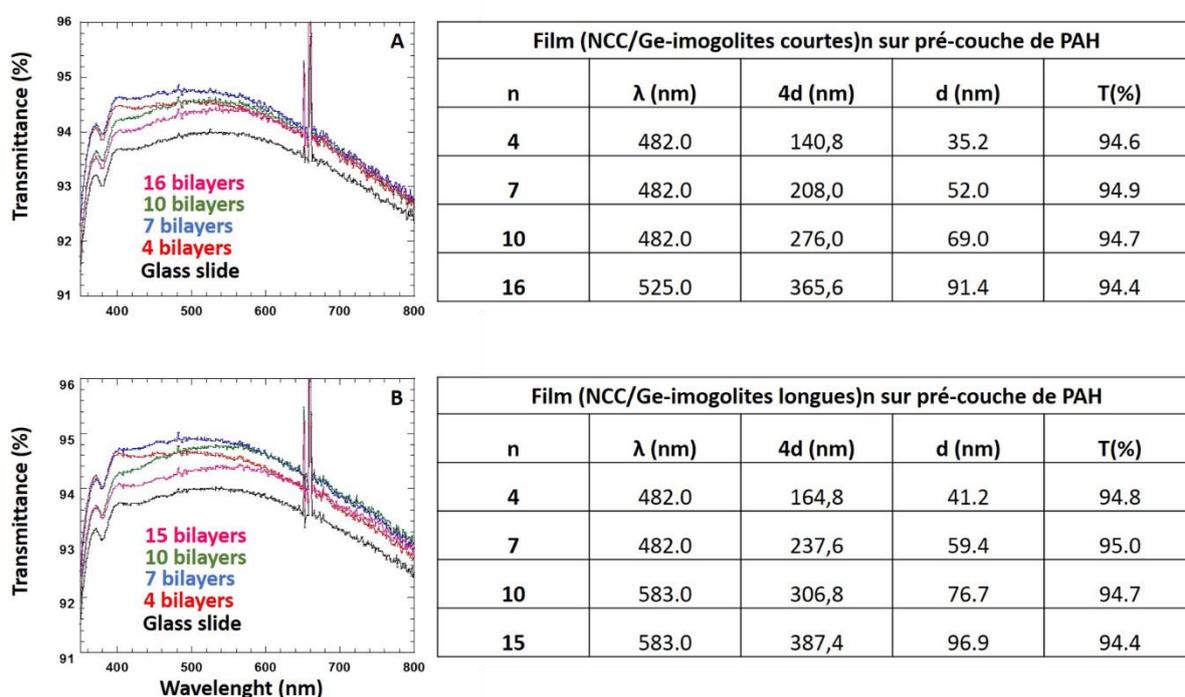


**Figure 66 : Spectre de transmittance dans le cas d'un film A) (PAH/NCC)n B) (Ge-imogolite courte/PSS)n C) (Ge-imogolite longue/PSS)n**

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyelectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

2-2) Cas des films nanoparticule/nanoparticule

Dans le cas d’un film (NCC/Ge-imogolite courte)<sub>n</sub> (Figure 67A) ou (NCC/Ge-imogolite longue)<sub>n</sub> (Figure 67B) on remarque que les propriétés d’antireflet sont semblables à celles d’un film (PAH/NCC)<sub>n</sub> ou (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>n</sub> (de l’ordre de 94.5% de transmittance moyenne). Ceci n’est pas en accord avec les différences de porosité déterminées précédemment dans le cas d’un film nanoparticule/nanoparticule sur pré-couche de PAH. Un exemple d’étude de propriétés d’antireflet sur un même type de film est donné par les travaux de thèse de Clélia Martin sur des films NCCcoton/nano-gibbsite.<sup>112</sup> Cet assemblage ne présente aucune propriété d’antireflet pour une porosité bien inférieure (30%) à celle de nos assemblages (50%-70%). Ceci peut s’expliquer par le fait que comme précédemment, on ne distingue pas la longueur d’onde correspondant au maximum de transmittance car celui-ci se situe entre 150nm et 350nm.



**Figure 67 : Spectre de transmittance dans le cas d'un film A) (NCC/Ge-imogolite courte)<sub>n</sub> B) (NCC/Ge-imogolite longue)<sub>n</sub> sur couche d'accroche de PAH.**

### **3) Etude du gonflement des films**

Dans cette partie on se propose d’étudier la proportion d’eau gonflante  $\phi_{swelling}$ . Aulin et al. ont proposé une méthode permettant d’avoir accès à cette valeur.<sup>129</sup>

Les cristaux de quartz sur lesquels nos films multicouches secs ont été déposés sont introduits dans les cellules QCM-D. De l’eau est ensuite injectée. Une fois la cellule remplie d’eau, la variation de fréquence  $\Delta f_3$  mesurée dans le cas d’un quartz recouvert du film englobe les effets du quartz, du film et de l’eau couplée (eau « liée » au film et/ou quartz). On lui soustrait donc la contribution du quartz  $(\Delta f_3)_{quartz}$  que l’on déterminera au préalable. On obtient donc la chute de fréquence due au film dans l’eau  $(\Delta f_3)_{film+eau}$ .

La masse surfacique de ce film humide  $\Gamma_{(film+eau)}$  est obtenue par l’équation de Sauerbrey :

$$\Gamma_{film+eau} = -C \left( \frac{\Delta f_n}{n} \right)_{film+eau}$$

La masse surfacique d’eau absorbée par le film  $\Gamma_{eau}$  est obtenue en soustrayant la masse surfacique de film sec  $\Gamma_{film}$  à  $\Gamma_{(film+eau)}$ . La proportion d’eau gonflante  $\phi_{swelling}$  est obtenue par la relation :

$$\phi_{swelling} = \frac{\Gamma_{eau}}{\Gamma_{film}}$$

#### 3-1) Influence de la couche d’accroche de PAH

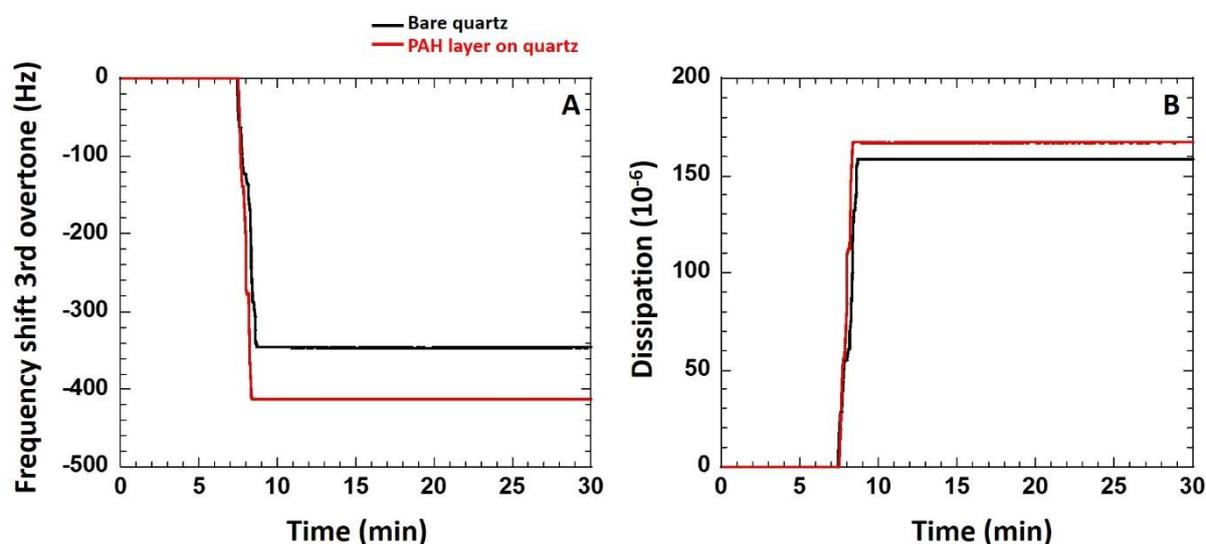
Certains de nos films, comme c’est le cas de  $(NCC/PAH)_{1.5}$ ,  $(NCC/Ge-imogolite\ courte)_{1.5}$  et  $(NCC/Ge-imogolite\ longue)_{1.5}$ , sont déposés sur une couche d’accroche de PAH.

Le but de cette partie est de montrer quelle est la contribution de la couche de PAH à sec et gonflée (influence sur les signaux en fréquence et dissipation du quartz). On montrera donc si celle-ci possède une réelle influence sur les propriétés viscoélastiques des films.

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyelectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

La figure 68 montre les changements de fréquence et de dissipation du quartz nu et du quartz revêtu d’une couche de PAH lors du changement d’environnement air/eau en fonction du temps.

Dans la figure 68-A, on observe une forte chute en fréquence pour le quartz nu et le quartz revêtu d’une couche de PAH, laquelle est principalement due au changement d’environnement du quartz entre l’air (à  $t = 0$ ) et l’eau (à  $t \sim 6-7$  min). Cette variation de fréquence  $\Delta f_3$  est de  $-346.2 \pm 27.9$  Hz dans le cas d’un quartz et de  $-412.3 \pm 3.5$  Hz dans le cas d’un quartz recouvert de PAH (Figure 68A).



**Figure 68 : Changement de la fréquence ( $\Delta f_n$ ,  $n = 3$ , A) et du facteur de dissipation ( $\Delta D_n$ ,  $n = 3$ , B) lors d’un passage air-eau dans le cas d’un cristal de quartz (ligne noir) et d’un cristal de quartz recouvert d’une couche de PAH (ligne rouge).**

De même, la dissipation augmente lors du passage à l’eau. Cette variation de dissipation  $\Delta D_3$  passe, quant à elle, de  $158.4 \cdot 10^{-6} \pm 5.5 \cdot 10^{-6}$  dans le cas du quartz à  $166.9 \cdot 10^{-6} \pm 0.4 \cdot 10^{-6}$  dans le cas du quartz recouvert de PAH. Une fois la contribution du quartz retirée (Tableau 5), la pré-couche de PAH dans l’eau produit une variation de fréquence de  $-66.1 \pm 24.4$  Hz et une variation de dissipation de  $8.5 \cdot 10^{-6} \pm 5.5 \cdot 10^{-6}$ . Si l’on prend en considération les barres d’erreurs, on s’aperçoit que la différence de dissipation entre un quartz nu et un quartz recouvert de PAH est presque négligeable. Il existe donc un effet sur la fréquence dû à la couche de PAH qu’il faut prendre en compte pour tous les films sur lesquels une couche d’accroche de PAH a été

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

déposée. Par contre, cette couche d’accroche n’influence pas significativement la réponse en dissipation car d’épaisseur trop faible (<1nm) et de faible gonflement. Ici, ce changement de dissipation est principalement dû à l’effet de l’eau introduite qui produit un changement drastique du milieu.

**Tableau 5 : Changement de la fréquence ( $\Delta f_3$ ) et de dissipation ( $\Delta D_3$ ) lors d’un passage air-eau dans le cas d’un quartz seul et d’un quartz recouvert d’une couche d’accroche de PAH.**

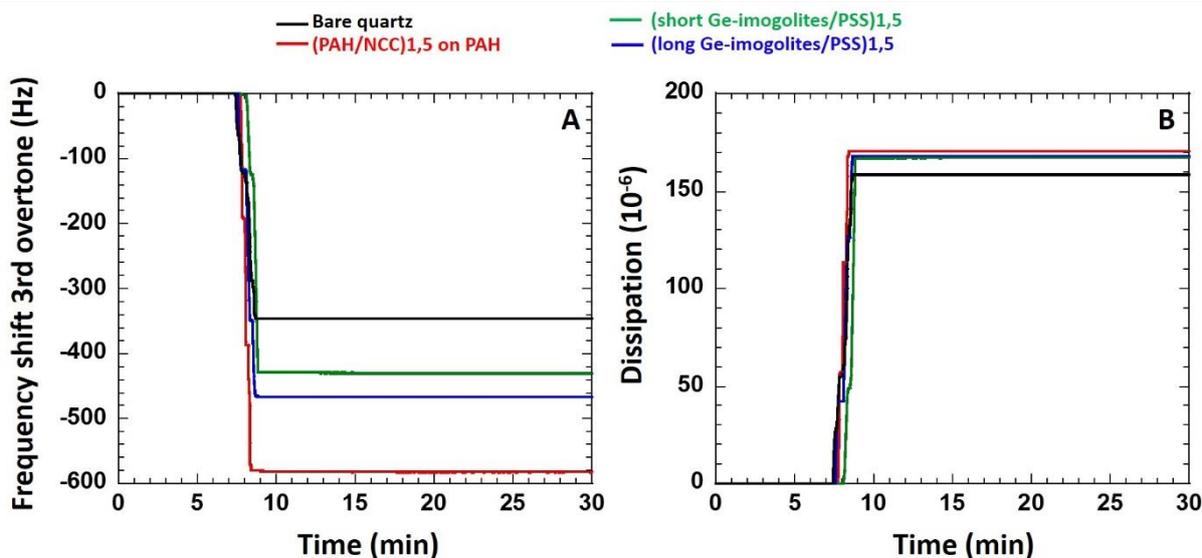
**( $\Delta f_3$ )<sub>film+eau</sub> et ( $\Delta D_3$ )<sub>film+eau</sub> sont les changements de fréquence et de dissipation obtenus sans la contribution du quartz.**

Films	$\Delta f_3$ (Hz)	( $\Delta f_3$ ) <sub>film+eau</sub> (Hz)	$\Delta D_3 \cdot 10^{-6}$	( $\Delta D_3$ ) <sub>film+eau</sub> · 10 <sup>-6</sup>
Quartz	-346.2±27.9	X	158.4±5.5	X
Quartz + PAH	-412.3±3.5	-66.1±24.4	166.9±0.4	8.5±5.1

3-2) Film polyélectrolyte/nanoparticule

La figure 69 montre les changements en fréquence et en dissipation pour le quartz nu et le quartz revêtu des films de (NCC/PAH)<sub>1.5</sub> ou (Ge-imogolite/PSS)<sub>1.5</sub> lors du passage air/eau. Comme précédemment, on observe une chute en fréquence et une augmentation de la dissipation en présence d’eau.

On peut constater que les variations de fréquences  $\Delta f_3$  sont significativement supérieures à celle d’un quartz seul (Figure 69A). En effet, celles-ci sont de -582.4±1.7Hz pour un film (NCC/PAH)<sub>1.5</sub>, -429.9±4.8Hz pour un film (Ge-imogolite courte/PSS)<sub>1.5</sub> et -467.5±2.1Hz pour un film (Ge-imogolites longues/PSS)<sub>1.5</sub>. Ce saut de fréquence dans le cas d’un film (NCC/PAH)<sub>1.5</sub> est en accord avec ceux trouvés pour des films composés seulement de NCC.<sup>129, 130, 131</sup> Ces variations de fréquence montrent qu’une prise d’eau différente a lieu pour chaque film. Pour ce qui est de la variation de dissipation  $\Delta D_3$ , celle-ci ne semble pas varier significativement entre les trois films étudiés. Celle-ci se situe aux alentours de 167.10<sup>-6</sup>.



**Figure 69 : Changement de la fréquence ( $\Delta f_3$ , A) et du facteur de dissipation ( $\Delta D_3$ , B) lors d'un passage air-eau dans le cas d'un film (Ge-imogolite courte/PSS)<sub>1,5</sub> (ligne verte), d'un film (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>1,5</sub> (ligne bleu), d'un film (NCC/PAH)<sub>1,5</sub> (ligne rouge).**

Les différentes valeurs relatives au passage air/eau des différents films polyélectrolyte/nanoparticule sont présentées en tableau 6.

On remarque que lorsqu'on retire la contribution du quartz dans le cas d'un film (Ge-imogolite/PSS)<sub>1,5</sub>, la prise de masse est plus faible dans le cas des Ge-imogolites courtes (14.8mg.m<sup>-2</sup>) que dans le cas des Ge-imogolites longues (21.5mg.m<sup>-2</sup>). Les résultats de porosité trouvés précédemment sont en accord avec ces résultats. La plus grande prise de masse est remarquée pour un film (NCC/PAH)<sub>1,5</sub> (30.0mg.m<sup>-2</sup>) ce qui peut être dû aux deux couches de polymère présentes dans le film.

On peut voir que le film (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>1,5</sub> semble absorber plus d'eau que les films (NCC/PAH)<sub>1,5</sub> et (Ge-imogolite courte/PSS)<sub>1,5</sub>. En effet,  $\Gamma_{eau}$  est de 8.8mg.m<sup>-2</sup> pour un film (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>1,5</sub>. Dans le cas des deux autres films, les valeurs de  $\Gamma_{film+eau}$  sont inférieures à  $\Gamma_{film}$  ce qui traduit des masses d'eau absorbée par le film négatives. Cela force à penser que celles-ci sont inférieures à celle d'un film (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>1,5</sub>. Ces masses d'eau semblent indiquer qu'un film (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>1,5</sub> est plus sujet à gonfler qu'un film (Ge-imogolite courte/PSS)<sub>1,5</sub> ou (NCC/PAH)<sub>1,5</sub>.

Pour un film polyélectrolyte/nanoparticule, le gonflement peut être dû :

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

- à la couche de polymère,
- mais également aux nanoparticules présentes en surface.

Niinivaara et al. ont étudié les phénomènes d’hydratation des couches NCC.<sup>132</sup> En considérant que le NCC est une nanoparticule pleine, l’eau pénétrant dans le film ne remplira pas l’intérieur d’un NCC.<sup>133</sup> En revanche, une partie de l’eau va remplir les pores de la couche ce qui ne produira aucune variation d’épaisseur. Une seconde partie atteindra les points d’interconnexions des NCC entre eux ce qui produira une augmentation de l’épaisseur de la couche. L’intégralité des NCC se retrouve probablement entourée d’une couche d’hydratation de quelques nanomètres ce qui produit le gonflement du film. On peut imaginer que ce même phénomène a lieu dans le cas des Ge-imogolites.

Il est donc plus que probable que la plus grande porosité du film (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>1.5</sub> favorise l’absorption d’eau. En revanche, l’adsorption en double couche dans le cas d’un film (NCC/PAH)<sub>1.5</sub> confère une certaine compacité à la structure du film qui limite probablement le mouvement des particules entre elles (Figure 70). Dans le cas d’un film (Ge-imogolite courte/PSS)<sub>1.5</sub>, l’adsorption d’eau et donc le gonflement sont limités par la faible porosité du film. De plus, sa structure compacte empêche probablement le mouvement des particules entre elles.

**Tableau 6 : Changement de la fréquence  $(\Delta f_3)_{film+eau}$  et de la dissipation  $(\Delta D_3)_{film+eau}$  lors d’un passage air-eau dans le cas des films polyélectrolyte/nanoparticule sans la contribution du quartz.  $\Gamma_{film+eau}$ ,  $\Gamma_{film}$  et  $\Gamma_{eau}$  étant respectivement la masse surfacique d’un film sec et l’eau qui lui est liée, d’un film sec, de l’eau absorbée par le film.**

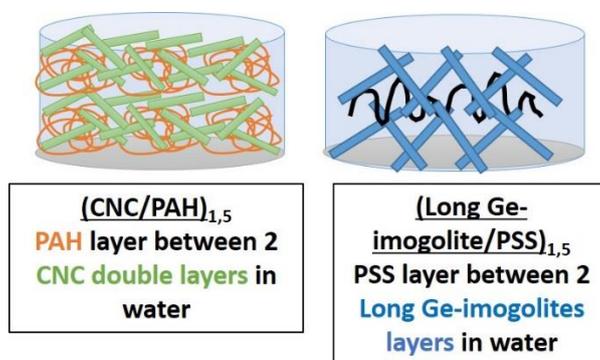
Films	$(\Delta f_3)_{film+eau}$ (Hz)	$\Gamma_{film+eau}$ (mg.m <sup>-2</sup> )	$(\Delta D_3)_{film+eau}$ $\cdot 10^{-6}$	$\Gamma_{film}$ (mg.m <sup>-2</sup> )	$\Gamma_{eau}$ (mg.m <sup>-2</sup> )	$\phi_{swelling}$ (%)
(NCC/PAH) <sub>1.5</sub>	-169.7±1.8	30.0±0.3	12.1±4.8	34.1 ± 3.5	X	X
(Ge-imogolite courte/PSS) <sub>1.5</sub>	-83.7±23.1	14.8±4.1	8.5±4.8	20.9 ±6.1	X	X
(Ge-imogolite longue/PSS) <sub>1.5</sub>	-121.3±25.8	21.5±4.6	9.6±5.0	12.7 ±0.9	8.8±5.5	69.3±41.3

On remarque également que peu importe le type de film et peu importe le type de nanoparticule utilisée, les variations de dissipation sont supérieures à celle d’un quartz seul.

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

En revanche, celles-ci ne varient pas entre les trois types de films (Tableau 6). Ici, il est important de préciser que nous enregistrons un changement de fréquence et de dissipation avec un changement de milieu (air/eau) ce qui revient à dire que ne mesurons pas véritablement le gonflement d’un film. Nous l’estimons par un rapport de masse.

Ici, il y a toujours un effet important dû à l’eau. Quoiqu’il en soit, ces très faibles variations de dissipation nous permettent de considérer les films comme rigides et pas (ou peu) viscoélastiques car très peu de différentes par rapport aux références (quartz seul et quartz+PAH) ce qui permet aussi de justifier l’application de l’équation de Sauerbrey dans nos calculs.



**Figure 70 : Schéma simplifié de l’influence de la porosité sur le phénomène de gonflement d’un film polyélectrolyte/nanoparticule.**

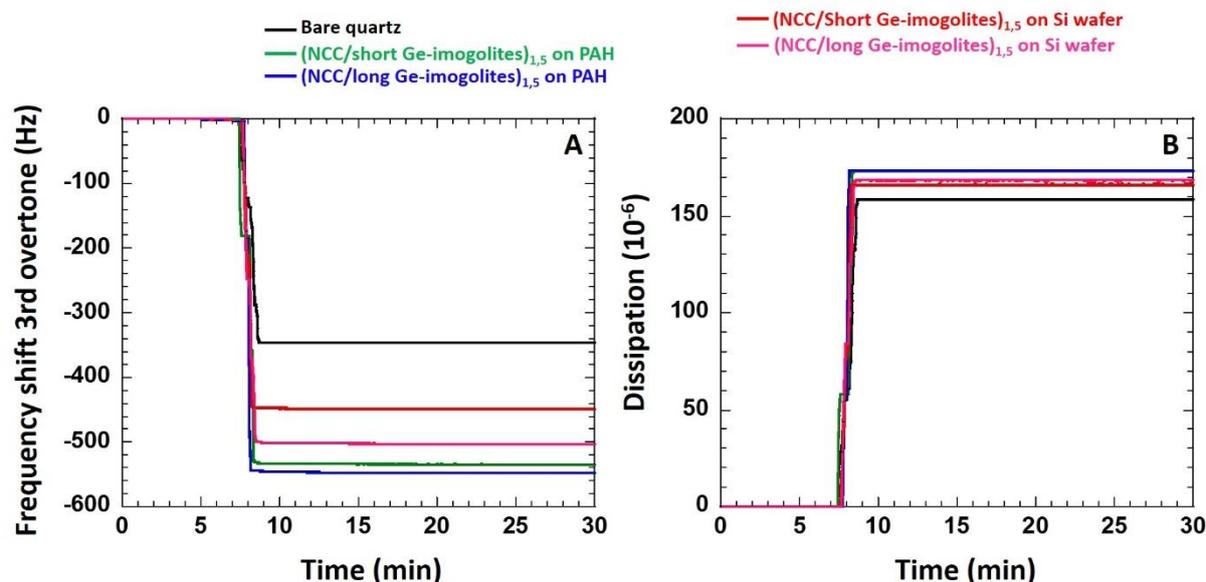
3-3) Film nanoparticule/nanoparticule

La figure 71 montre les changements en fréquence et en dissipation pour le quartz nu et le quartz revêtu des films (NCC/Ge-imogolite courte)<sub>1,5</sub> ou (NCC/Ge-imogolite longue)<sub>1,5</sub> avec ou sans couche d’accroche de PAH lors du passage air/eau. Comme précédemment, on observe une chute en fréquence et une augmentation de la dissipation en présence d’eau.

Les différentes valeurs relatives au passage air/eau des différents films polyélectrolyte/nanoparticule sont présentées en tableau 7. Comme précédemment, on peut constater que les variations de fréquences  $\Delta f_3$  sont significativement supérieures à celle d’un quartz seul (Figure 71A). En effet, celle-ci semble très similaires dans le cas des films

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

(NCC/Ge-imogolite)<sub>1,5</sub> sur PAH (lignes verte et bleu) peu importe le type de Ge-imogolites utilisées (-534.7±11.1Hz dans le cas de Ge-imogolites courtes et -548.1 ±8.8Hz dans le cas de Ge-imogolites longues). En revanche, la différence de fréquence entre les films sans couche d’accroche de PAH semble plus marquée (-449.0±16.1Hz pour les Ge-imogolites courtes et -502.6±6.7Hz pour les Ge-imogolites longues).



**Figure 71 : Changement de la fréquence ( $\Delta f_3$ , A) et du facteur de dissipation ( $\Delta \Delta_3$ , B) lors d’un passage air-eau dans le cas des films nanoparticule/nanoparticule.**

Les différentes valeurs relatives au passage air/eau des différents films polyélectrolyte/nanoparticule sont présentées en tableau 7.

Lorsqu’on élimine la contribution du quartz ou du quartz+PAH, on peut voir dans le cas des films sur couche d’accroche de PAH que la masse surfacique d’eau absorbée ( $\Gamma_{\text{eau}}$ ) d’un film (NCC/Ge-imogolite courte)<sub>1,5</sub> (4.5mg.m<sup>-2</sup>) triple lorsqu’on remplace les Ge-imogolites courtes par des Ge-imogolites longues (12.0mg.m<sup>-2</sup>).

Cette différence de prise de masse est en accord avec l’influence du facteur de forme sur l’adsorption des Ge-imogolites sur la double couche de NCC. En effet, les Ge-imogolites courtes tendent à remplir les pores de la double couche de NCC alors que les Ge-imogolites longues tendent à la tapisser ce qui entraîne une baisse de la quantité d’eau absorbée. Le film contenant des Ge-imogolites longues ( $\phi_{\text{swelling}} = 100\%$ ) semble donc plus sujet au gonflement que celui qui contient des Ge-imogolites courtes ( $\phi_{\text{swelling}} = 26\%$ ).

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

En revanche, dans le cas de films sans couche d’accroche de PAH, les quantités d’eau absorbée sont très similaires (aux alentours de  $10\text{mg}\cdot\text{mm}^{-2}$ ). Cette différence peut probablement s’expliquer par l’absence de la couche d’accroche de PAH qui ne permet pas l’adsorption de deux couches de NCC mais d’une seule. Ce phénomène peut également être expliqué par des effets de substrat liés à l’adsorption de la première couche de Ge-*imogolite* sur la wafer.

**Tableau 7 : Changement de la fréquence  $(\Delta f_3)_{\text{film+eau}}$  et de dissipation  $(\Delta D_3)_{\text{film+eau}}$  lors d’un passage air-eau dans le cas des films nanoparticule/nanoparticule sans la contribution du quartz.  $\Gamma_{\text{film+eau}}$ ,  $\Gamma_{\text{film}}$  et  $\Gamma_{\text{eau}}$  étant respectivement la masse surfacique d’un film sec et l’eau qui lui est liée, d’un film sec, de l’eau absorbée par le film.**

Films	$(\Delta f_3)_{\text{film+eau}}$ (Hz)	$\Gamma_{\text{film+eau}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$(\Delta D_3)_{\text{film+eau}}\cdot 10^{-6}$	$\Gamma_{\text{film}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$\Gamma_{\text{eau}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$\phi_{\text{swelling}}$ (%)
(NCC/Ge- <i>imogolite</i> courte) <sub>1.5</sub> sur PAH	-122.4±7.4	21.7±1.4	14.8±4.8	17.2 ± 0.3	4.5±1.1	25.9±5.6
(NCC/Ge- <i>imogolite</i> longue) <sub>1.5</sub> sur PAH	-135.4±5.3	24.0±0.9	15.0±5.2	12.0 ± 1.4	12.0±0.5	99.8±7.0
(Ge- <i>imogolite</i> courte/NCC) <sub>1.5</sub> sur Si	-102.8±11.8	18.2±2.1	7.7±4.9	8.4±3.7	9.8±1.6	117.7±22.5
(Ge- <i>imogolite</i> longue/NCC) <sub>1.5</sub> sur Si	-156.4±21.2	27.7±3.8	9.8±4.6	16.7±4.3	11.0±0.6	65.7±18.4

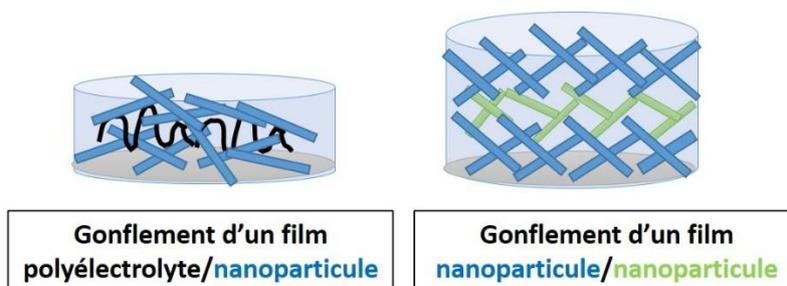
On remarque encore une fois que le facteur de dissipation  $(\Delta D_3)_{\text{film+eau}}$  (Tableau 7) ne varie pas en fonction du facteur de forme de la Ge-*imogolite* dans le cas d’un film (Ge-*imogolite*/NCC)<sub>1.5</sub> ou (NCC/Ge-*imogolite*)<sub>1.5</sub>. En revanche, la couche d’accroche semble légèrement augmenter les propriétés viscoélastiques du film. Or, il y a toujours ici un effet important dû à l’eau. Ces très faibles variations de dissipation nous permettent de considérer les films comme rigides et pas (ou peu) viscoélastiques car elles sont comme précédemment, très peu différentes par rapport aux références (quartz seul et quartz+PAH).

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

Nous venons de voir que les films nanoparticule/nanoparticule semblaient plus sujets au gonflement que les films polyélectrolyte/nanoparticule. Ceci peut s’expliquer par la quantité différente de points d’interconnexion (Figure 72) qu’il y a :

- entre un polyélectrolyte et une nanoparticule,
- et entre deux nanoparticules.

Dans le cas d’un assemblage polyélectrolyte/nanoparticule, la structure enchevêtrée d’un polymère génère une quantité importante de points de connexion à la nanoparticule. Ce faisant, lorsque l’eau va pénétrer dans le film son étirement (gonflement) sera limité par le faible mouvement des nanoparticules. En revanche, dans le cas d’un film nanoparticule/nanoparticule la diminution des points de connexion tend à augmenter le gonflement du film.



**Figure 72 : Schéma simplifié de l’influence de la porosité sur le phénomène de gonflement d’un film nanoparticule/nanoparticule.**

**4) Etude de la teneur massique totale en eau des films**

Après que chaque cellule contenant les films ait été remplie d’eau, de l’eau lourde est injectée. Cette méthode repose sur le fait que l’eau lourde possède des ions deutérium de masse plus élevée que celle des protons de l’eau. Cette différence de masse sera ressentie par le cristal de quartz. Lors de l’injection de D<sub>2</sub>O, il y aura donc une chute de fréquence. L’impact du solvant exercé sur le cristal de quartz  $\Delta f_{solvant}$  est donné par l’équation de Kanazawa-Gordon :<sup>134</sup>

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

---

$$\Delta f_{\text{solvant}} = -\frac{n^{1/2} f_0^{3/2} \sqrt{\rho_1 \eta_1}}{\sqrt{\pi \rho_q \mu_q}}$$

Avec  $f_0$  la fréquence fondamentale de résonance du quartz (5 MHz),  $\rho_1$  la densité du solvant considéré (0.9982 g.cm<sup>-3</sup> pour l’eau et 1.1050g.cm<sup>-3</sup> pour l’eau lourde à 20°C),  $\eta_1$  la viscosité du solvant considéré (1.002 cP pour l’eau, 1.250 cP pour l’eau lourde à 20°C),  $\rho_q$  la densité du quartz (2.648 g.cm<sup>-3</sup>) et  $\mu_q$  (2.947x10<sup>11</sup> g.cm<sup>-1</sup>.s<sup>-2</sup>) le module de rigidité du quartz.<sup>135</sup> Dans le cas où n=3, on obtient :

$$\Delta f_{\text{H}_2\text{O}} = -1236.9\text{Hz}$$

$$\Delta f_{\text{D}_2\text{O}} = -1453.5\text{Hz}$$

Afin d’obtenir le saut de fréquence théorique du quartz seul  $(\Delta f/n)_{\text{quartz}}$ , on applique l’équation suivante :

$$\left(\frac{\Delta f}{n}\right)_{\text{quartz}} = \frac{\Delta f_{\text{D}_2\text{O}} - \Delta f_{\text{H}_2\text{O}}}{n}$$

Après calcul,  $(\Delta f/n)_{\text{quartz}}$  a été trouvée égal à -72.2Hz. La moyenne des sauts de fréquences pour le quartz seul déterminée par QCM-D pour n=3 et sur 8 mesures a été trouvée égale à -70.1±3.3Hz, ce qui est très proche de la valeur théorique. Les mesures de fréquences  $(\Delta f/n)_{\text{film}}$  qui seront décrites pour nos différents films sont donc fiables. Ici,  $(\Delta f/n)_{\text{quartz}}$  a été trouvé comme étant de -70.1±3.3Hz et  $(\Delta f/n)_{\text{quartz+PAH}}$  comme étant de 72.6±3.2Hz. Cette variation étant quasiment négligeable, on ne considérera que la contribution du quartz et non du quartz recouvert de PAH.

Dans le cas où l’édifice composé de notre film et d’eau peut être considéré comme rigide, le saut de fréquence du film  $(\Delta f/n)_{\text{film}}$  contient la contribution du quartz  $(\Delta f/n)_{\text{quartz}}$  ainsi que la contribution de l’eau  $(\Delta f/n)_{\text{eau}}$ . Celle-ci peut être calculée par le biais de l’équation suivante qui élimine la contribution du quartz de celle du film :

$$\left(\frac{\Delta f}{n}\right)_{\text{eau}} = \frac{\left(\frac{\Delta f}{n}\right)_{\text{film}} - \left(\frac{\Delta f}{n}\right)_{\text{quartz}}}{\left(\frac{\rho_{\text{D}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}\right) - 1}$$

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules :  
impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

Avec  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $\rho_{\text{D}_2\text{O}}$  les masses volumiques respectives de l’eau et de l’eau lourde. On peut donc ainsi calculer la masse surfacique en eau  $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  par le biais de l’équation de Sauerbrey :

$$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = -C \left( \frac{\Delta f_n}{n} \right)_{\text{eau}}$$

Pour finir, la teneur massique en eau  $\phi_{\text{H}_2\text{O}}$ , qui représente la proportion d’eau qui remplit les vides  $\phi_{\text{void}}$  ainsi que la proportion d’eau gonflante  $\phi_{\text{swell}}$ , peut être obtenue par l’équation :

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma_{\text{film}}}$$

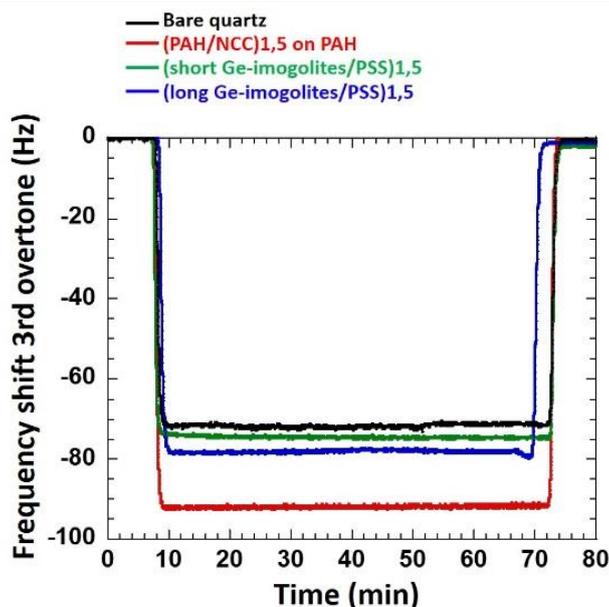
Avec  $\Gamma_{\text{film}}$  la masse surfacique d’un film sec déterminée dans la partie précédente.

On peut ainsi déterminer le taux de rétention en volume d’eau du film (WRV) par le rapport de la masse surfacique en eau  $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  sur la masse surfacique de film sec  $\Gamma_{\text{film}}$  déterminée en première partie :

$$\text{WRV} = \frac{\Gamma_{\text{eau}}}{\Gamma_{\text{film}}}$$

4-1) Film polyélectrolyte/nanoparticule

La figure 73 présente l’échange  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  pour les différents films. A  $t = 0$ , les films sont dans l’eau. A  $t = 8-9$  min, le  $\text{D}_2\text{O}$  passe dans les cellules jusqu’à la stabilisation du signal avant de revenir à nouveau à l’eau à  $t = 70$  min.



**Figure 73 : Echange H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O dans le cas des films polyélectrolyte/nanoparticule.**

Le tableau 8 présente les différentes données obtenues lors de l'échange de solvant dans le cas des films polyélectrolyte/nanoparticule.

On peut voir que chaque saut de fréquence  $\Delta f_3$  est différent de celui d'un quartz seul (ligne noire). Le plus grand saut est attribué au film (NCC/PAH)<sub>1,5</sub> (-90 Hz ; ligne rouge). On remarque également que la chute en fréquence des films (Ge-imogolite/PSS) est nettement moins marquée et est proche de celle du quartz (-76 Hz). De plus, la différence entre les films (Ge-imogolite/PSS)<sub>1,5</sub> est très faible et est de l'ordre de 3Hz (-79Hz).

Dans le cas de films polyélectrolyte/nanoparticule, on remarque que la fraction d'eau  $\phi_{eau}$  contenue dans le film est proportionnelle aux résultats de porosité trouvés précédemment (Tableau 8). En effet, plus la porosité est faible plus la teneur en eau est faible.

Dans le cas d'un film (NCC/PAH)<sub>1,5</sub> la teneur en eau est de 50%. Dans le cas d'un film uniquement composé de cellulose, la fraction d'eau dans le film est habituellement de l'ordre de 30%.<sup>129, 131</sup> Dans notre cas, la valeur plus élevée provient probablement des deux couches de PAH contenues dans notre film qui sont susceptibles d'interagir plus facilement avec le D<sub>2</sub>O.

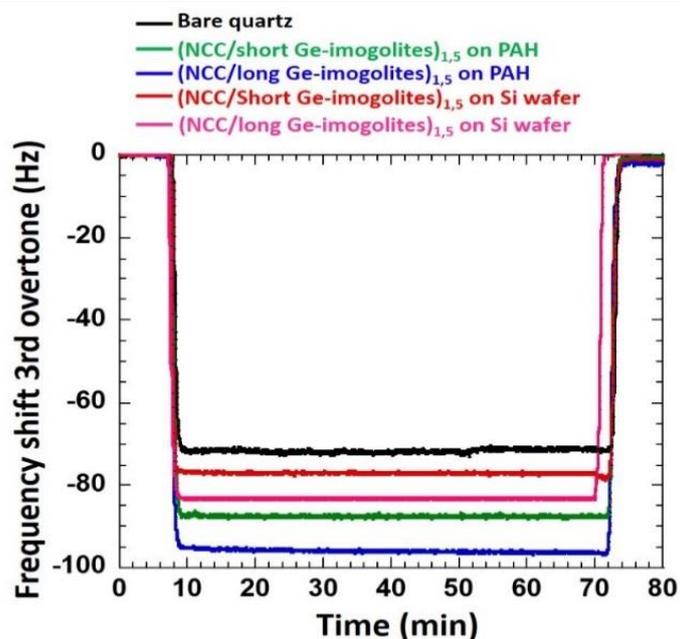
**Tableau 8 : Données de l’échange H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O dans le cas des films polyélectrolyte/nanoparticule.**

Films	$\Delta f_3$ (Hz)	$\Delta f_{\text{eau}}$ (Hz)	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ (mg.m <sup>-2</sup> )	$\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$	WRV
<b>(NCC/PAH)<sub>1.5</sub></b>	-90.6±2.9	-190.9±26.8	33.8±4.8	0.50±0.01	0.99±0.05
<b>(Ge-imogolite courte/PSS)<sub>1.5</sub></b>	-74.9±3.6	-59.0±21.2	10.4±3.8	0.33±0.03	0.50±0.06
<b>(Ge-imogolite longue/PSS)<sub>1.5</sub></b>	-78.9±2.5	-81.5±23.6	16.2±2.8	0.56±0.04	1.28±0.18

Le taux de rétention volumique WRV (Tableau 8) semble indiquer qu’un film (NCC/PAH)<sub>1.5</sub> absorbe l’intégralité de sa masse en eau. La proportion d’eau gonflante et d’eau qui remplit les vides semblent se valoir. Cette valeur montre aussi qu’un film (Ge-imogolite courte/PSS)<sub>1.5</sub> absorbe la moitié de sa masse en eau. Ici la proportion d’eau qui remplit les vides semble supérieure à celle de gonflement. En revanche, on observe totalement l’inverse pour le film (Ge-imogolite longue/PSS)<sub>1.5</sub>.

#### 4-2) Film polyélectrolyte/nanoparticule

La figure 74 présente l’échange H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O pour les différents films. A t = 0, les films sont dans l’eau. A t = 8-9 min, le D<sub>2</sub>O passe dans les cellules jusqu’à la stabilisation du signal avant de revenir à nouveau à l’eau à t = 70 min.



**Figure 74 : Echange H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O dans le cas des films nanoparticule/nanoparticule.**

Le tableau 9 présente les différentes données obtenues lors de l’échange de solvant dans le cas des films nanoparticule/nanoparticule.

On peut voir que chaque saut de fréquence  $\Delta f_3$  est différent de celui d’un quartz seul. Ici, on remarque que pour un même type de Ge-imogolite, une différence de fréquence est notée si le film contient ou non une couche d’accroche de PAH. Par exemple le saut de fréquence est de -86.1Hz dans le cas d’un film (NCC/Ge-Imogolite courte)<sub>1,5</sub> sur PAH et -76.0Hz dans le cas d’un film (NCC/Ge-Imogolite courte)<sub>1,5</sub> sans PAH.

On remarque que le facteur de forme de la Ge-imogolite semble légèrement varier la masse d’eau contenue dans le film. En effet, dans le cas d’un film (Ge-imogolite/NCC)<sub>1,5</sub>, celle-ci est de 13.2mg.m<sup>-2</sup> dans le cas de Ge-imogolites courtes et 20.0mg.m<sup>-2</sup> dans le cas de Ge-imogolites longues.

On peut voir que la fraction massique d’eau (Tableau 9,  $\phi_{eau}$ ) ne varie pas si un film (NCC/Ge-imogolite courte)<sub>1,5</sub> est déposé sur une couche d’accroche de PAH ou non (61% dans chaque cas). Les Ge-imogolites courtes semblent donc diminuer la porosité de l’assemblage. De plus le WRV est identique et montre que le film retient plus que sa masse en eau. La proportion d’eau gonflante semble donc supérieure à celle qui remplit les vides.

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

Dans le cas d’un film (NCC/Ge-imogolite longue)<sub>1.5</sub>, la couche d’accroche de PAH semble avoir de l’importance dans la masse d’eau contenue dans le film et sur son gonflement. En effet, le film (NCC/Ge-imogolite longue)<sub>1.5</sub> sur PAH retient le triple de sa masse sèche en eau. Ici encore, la proportion d’eau gonflante semble donc supérieure à celle qui remplit les vides.

**Tableau 9 : Données de l’échange H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O dans le cas des films nanoparticule/nanoparticule.**

Films	$\Delta f$ (Hz)	$\Delta f_{\text{eau}}$ (Hz)	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ (mg.m <sup>-2</sup> )	$\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$	WRV
(NCC/Ge-Imogolites courtes) <sub>1.5</sub>	-86.1±3.5	-149.0±32.5	26.4±5.8	0.61±0.07	1.53±0.44
(NCC/Ge-Imogolites longues) <sub>1.5</sub>	-92.4±3.1	-207.4±29.2	36.7±5.2	0.75±0.01	3.06±0.11
(Ge-Imogolites courtes/NCC) <sub>1.5</sub>	-76.0±4.2	-74.7±9.6	13.2±1.7	0.61±0.11	1.57±0.86
(Ge-Imogolites longues/NCC) <sub>1.5</sub>	-81.8±1.9	-108.5±17.7	20.7±1.0	0.55±0.07	1.11±0.39

**5) Etude des propriétés viscoélastiques des films au cours de l’adsorption**

5-1) Changement de fréquence et de dissipation pour chaque adsorption

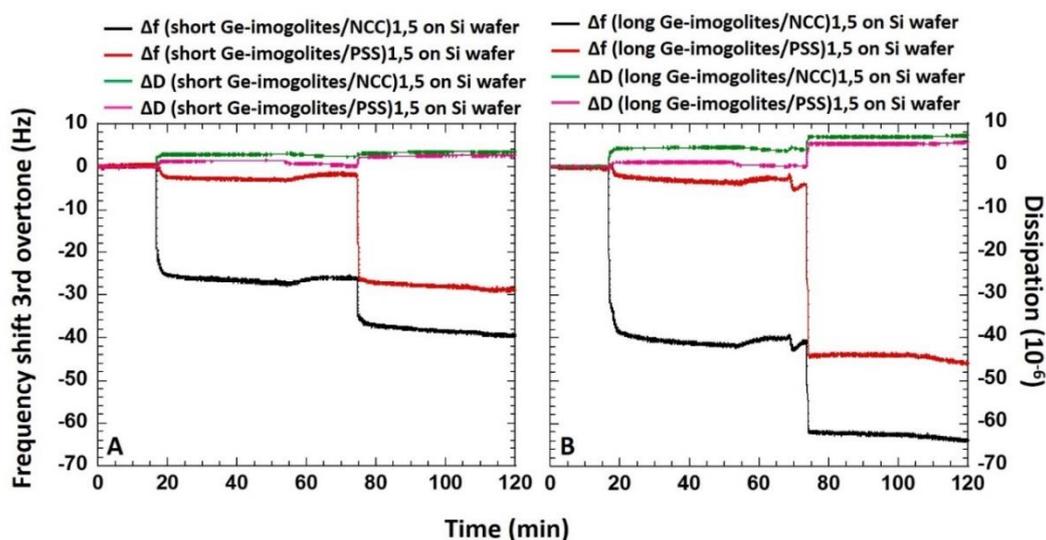
Une couche de Ge-imogolites courtes (Figure 75A) ou longues (Figure 75B) a été préalablement déposée sur le cristal de quartz. C’est la ligne de base au niveau du 0. On injecte ensuite les NCC ou le PSS et on enregistre en temps réel le changement en fréquence (lignes noires pour NCC et vertes pour le PSS) et en dissipation (lignes rouges pour NCC et roses pour le PSS) pour chaque adsorption.

Une première chute de fréquence  $\Delta f_3$  est observée. Celle-ci est très importante dans le cas des NCC (lignes noires) et atteint -28Hz et -42Hz lorsque les NCC sont déposés sur une couche de Ge-imogolites courtes et longues respectivement. La fréquence étant toujours intimement liée à une masse par l’équation de Sauerbrey, les Ge-imogolites longues semblent permettre d’adsorber une masse plus importante de NCC que les Ge-imogolites courtes. On peut remarquer que cette chute de fréquence est quasiment instantanée. En effet, celle-ci chute

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

brutalement pour atteindre son palier ce qui montre que l’adsorption est quasiment instantanée. De plus après rinçage, la perte de masse est très faible ce qui tend à montrer que l’adsorption est irréversible.

Les variations de dissipation (lignes vertes) sont plus importantes dans le cas d’un film préalablement recouvert de Ge-imogolites longues ( $4.5 \cdot 10^{-6}$ ) que dans le cas de Ge-imogolites courtes ( $3 \cdot 10^{-6}$ ) ce qui est principalement dû à un dépôt de matériel hydraté plus important dans le cas des Ge-imogolites longues.



**Figure 75 : Variation de fréquence  $\Delta f_3$  et de dissipation  $\Delta D_3$  en fonction du temps lors des différentes étapes d’adsorptions dans le cas de films A) (Ge-Imogolites courtes/CNC)<sub>1.5</sub> et B) (Ge-Imogolites longues/CNC)<sub>1.5</sub> et (Ge-Imogolites courtes/CNC)<sub>1.5</sub>.**

Lorsqu’une couche PSS est déposée sur une couche de Ge-imogolites courtes (lignes rouges et roses, figure 75A), ou longues (lignes rouges et roses, figure 75B), la chute de fréquence est très faible (environ -3Hz dans les deux cas). La variation de dissipation est également très faible (environ  $1 \cdot 10^{-6}$  dans les deux cas). La couche de PSS déposée peut donc être considérée comme rigide. On remarque que lors de l’étape de rinçage à l’eau, la perte de masse détectée est similaire dans le cas d’une adsorption sur de PSS ou de NCC (entre 2Hz et 3Hz). Cette perte peut être assimilée à un changement de viscosité du milieu, par exemple le passage d’une eau contenant du polymère à une eau seule.

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

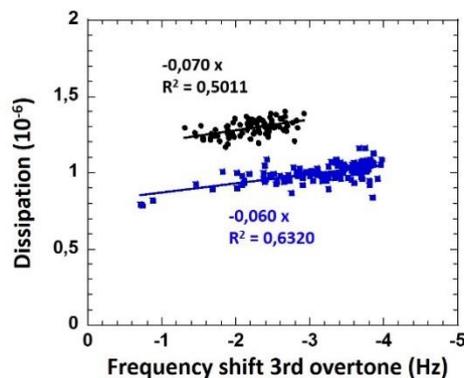
---

Pour finir, des Ge-imogolites courtes ont été injectées et adsorbées sur la couche de NCC (Figure 75A, lignes noirs et vertes) et sur la couche de PSS (Figure 75A, lignes rouges et roses). On remarque que le PSS capte plus de Ge-imogolites que les NCC. En effet, on observe une chute de fréquence de -25Hz dans le cas d’une adsorption sur du PSS et de -14Hz dans le cas d’une adsorption sur une couche de NCC. Ces résultats sont en accord avec le faible recouvrement d’une couche nanoparticule par une autre et les croissances des films (NCC/Ge-imogolites) décrit dans le chapitre précédent. Ces résultats sont également en accord avec la forte différence de densité de charges entre le PSS et les Ge-imogolites. En effet, les charges des chaînes de PSS compensent largement la charge des Ge-imogolites.

On remarque également que les variations de dissipation dans le cas d’une adsorption sur une couche de NCC (ligne verte, Figure 75A) et sur une couche de PSS (ligne rose, Figure 75A) sont différentes. En effet, lorsque des Ge-imogolites courtes sont déposées sur des NCC, la dissipation passe de  $3.0 \cdot 10^{-6}$  à  $3.5 \cdot 10^{-6}$ . Lorsque des Ge-imogolites sont déposées sur du PSS, la dissipation a pratiquement doublé et passe de  $1.5 \cdot 10^{-6}$  à  $3.0 \cdot 10^{-6}$ . Ceci montre que la densité de matériel hydraté déposé sur une couche polymère est plus importante que sur une couche de nanoparticules.

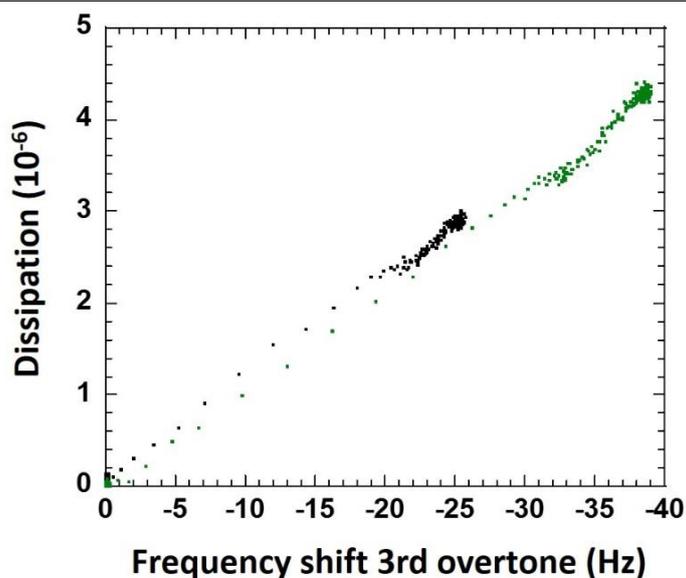
Lorsque des Ge-imogolites longues sont injectées et adsorbées sur la couche de NCC (Figure 75B, lignes noirs et vertes) et sur la couche de PSS (Figure 75B, lignes rouges et roses), on remarque que le PSS capte également plus de Ge-imogolites que les NCC. En effet, la fréquence diminue de -20Hz dans le cas des NCC (ligne noire) et de -45Hz (ligne rouge) dans le cas du PSS. Ce résultat a été décrit dans le paragraphe précédent dans le cas des Ge-imogolites courtes. On remarque également que les variations de dissipation dans le cas d’une adsorption sur une couche de NCC (ligne verte, Figure 75B) et sur une couche de PSS (ligne rose, Figure 75B) sont encore plus fortes que dans le cas où des Ge-imogolites courtes ont été utilisées. En effet, lorsque des Ge-imogolites longues sont déposées sur des NCC, la dissipation passe de  $3.5 \cdot 10^{-6}$  à  $7.5 \cdot 10^{-6}$ . Lorsque des Ge-imogolites sont déposées sur du PSS, la dissipation passe de  $1.0 \cdot 10^{-6}$  à  $5.5 \cdot 10^{-6}$ , ce qui montre encore une fois que la quantité de matériel hydraté déposée est plus importante dans le cas d’une adsorption sur PSS que sur NCC.

On remarque que la dissipation varie linéairement en fonction de la fréquence lorsqu’une couche de PSS est adsorbée en surface d’une couche de Ge-imogolites courtes et longues (Figure 76). La rigidité des deux films de Ge-imogolites semble donc être conservée au cours de l’adsorption d’une couche de PSS.



**Figure 76 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour la première couche de PSS sur des Ge-imogolites longues (carrés bleus) et courtes (points noirs).**

Dans le cas de l’adsorption d’une couche de NCC sur une couche de Ge-imogolites (Figure 77), on remarque que la dissipation augmente linéairement en fonction de la fréquence ce qui semble indiquer qu’aucun phénomène de réarrangement ni de changement de conformation a lieu. On remarque que les points de la droite semblent suivre une droite si le changement de fréquence augmente. On peut donc dire que lorsque l’adsorption de NCC commence, les propriétés viscoélastiques du film augmentent. Plus l’adsorption se poursuit et plus la rigidité du film augmente. La raison pour laquelle la valeur de dissipation finale atteinte est plus importante pour les Ge-imogolites longues vient du fait qu’une quantité plus importante de matériel hydraté a été déposée. De plus, les pentes des deux droites sont très similaires ce qui signifie que le facteur de forme de la Ge-imogolite n’influence pas les propriétés viscoélastiques du film. L’adsorption des NCC se fait donc de la même manière si on les dépose sur des Ge-imogolites longues ou courtes.



**Figure 77 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour la première couche de NCC sur des Ge-imogolites longues (carrés verts) et courtes (points noirs).**

On remarque que la dernière adsorption de Ge-imogolites longues sur PSS (Figure 78, carrés bleus) ou sur NCC (Figure 78, carrés verts) fait varier la dissipation du film linéairement. Aucun phénomène de réarrangement ni de changement de conformation ne semble avoir lieu. On remarque que plus l’adsorption continue, plus les films tendent à gagner en rigidité. En revanche, les pentes sont différentes ce qui laisse supposer que le film (Ge-imogolites longues/NCC)<sub>1.5</sub> possède des propriétés viscoélastiques plus importantes que le film (Ge-imogolites longues/PSS)<sub>1.5</sub>.

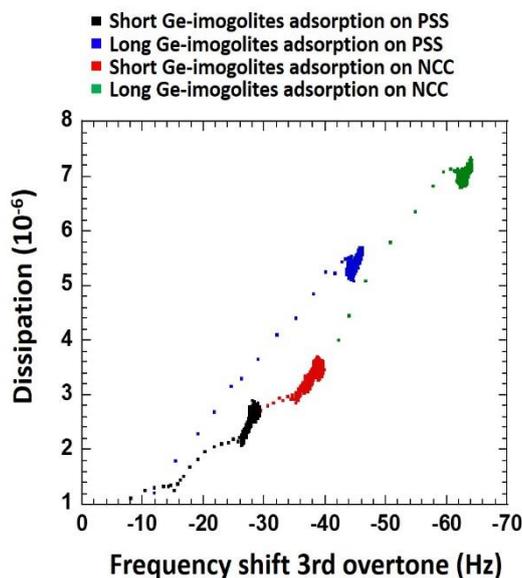
En revanche, dans le cas des Ge-imogolites courtes adsorbées sur PSS (Figure 78, carrés noirs) ou sur NCC (Figure 78, carrés rouges), on remarque que la dissipation ne varie pas linéairement au cours de l’adsorption ce qui indique un possible réarrangement.

Dans le cas des Ge-imogolites courtes sur PSS, on pourrait imaginer une première adsorption rapide de quelques Ge-imogolites. Cette première adsorption est suivie d’une seconde adsorption plus lente ou les Ge-imogolites se co-alignent afin de rendre la structure de la couche la plus compacte possible.

Dans le cas des Ge-imogolites courtes sur NCC, on pourrait imaginer une première adsorption rapide qui comblerait les pores de la couche de NCC, et une seconde plus lente qui tapisserait

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyelectrolyte par une couche de nanoparticules : impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

la première couche de NCC en se co-alignant. On remarque ici encore que, plus l’adsorption continue, plus les films tendent à être rigides.



**Figure 78 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence lors de l’adsorption de la dernière couche de Ge-imogolite sur des NCC ou sur du PSS.**

## **6) Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étudié et comparé la porosité des films multicouches à base de polyelectrolyte/nanoparticule et nanoparticule/nanoparticule. Nous avons mis en évidence l’influence du facteur de forme de la Ge-imogolite sur la porosité, mais également renforcé les hypothèses faites à propos de son influence sur le dépôt d’une couche de Ge-imogolites sur une couche de NCC au chapitre précédent. En effet, le film (NCC/Ge-imogolite courte)<sub>1.5</sub> semblait moins poreux que le film (NCC/Ge-imogolite longue)<sub>1.5</sub> ce qui tend à montrer que les Ge-imogolites courtes remplissent les pores de la double-couche de NCC.

Nous avons également vu que le facteur de forme avait une influence sur les propriétés optiques d’un film polyelectrolyte/nanoparticule. Malheureusement, la longueur d’onde correspondant au maximum de transmittance ne pouvant être mesurée, nous ne pouvons que supposer de son influence. En revanche, les propriétés optiques rendent ces films innovants.

**Chapitre V – Substitution d’une couche de polyélectrolyte par une couche de nanoparticules :  
impact sur les propriétés optiques et de gonflement des films multicouches**

---

Nous avons également comparé les phénomènes de gonflement de ces deux types de film, à savoir, polyélectrolyte/nanoparticule et nanoparticule/nanoparticule. Nous avons de nouveau vu que le facteur de forme de la Ge-imogolite avait une influence significative sur le gonflement. Dans le cas d’un film polyélectrolyte/nanoparticule, un faible facteur de forme favorise une structure compacte qui limite l’absorption d’eau et le mouvement des particules entre elles. En revanche, un haut facteur de forme permet l’obtention d’une structure poreuse qui augmente l’absorption d’eau et donc le mouvement des particules entre elles.

Dans le cas d’un film nanoparticule/nanoparticule, le facteur de forme permet également de moduler le mouvement des particules entre elles ce qui influe directement sur le gonflement. En revanche, nous avons remarqué que les films polyélectrolyte/nanoparticule semblaient moins sujets au gonflement que les films nanoparticule/nanoparticule. Ce phénomène pouvant être attribué à la quantité différente de points d’interconnexion entre un polyélectrolyte et une nanoparticule, et entre deux nanoparticules.

Pour finir, nous avons remarqué que le facteur de forme jouait également sur le mécanisme d’adsorption des Ge-imogolites sur les NCC ou sur un polymère. Cette adsorption semble passer par une étape de réarrangement que nous ne pouvons que supposer.



# **Conclusion générale et perspectives**



L'objectif de cette étude était de créer un film multicouche bio/géo-inspiré par immersion en associant des couches de NCC et des couches de Ge-imogolites. L'objectif était aussi de générer des propriétés optiques par le biais de l'assemblage.

Le premier axe de recherche était d'étudier la faisabilité d'associer deux nanoparticules en films multicouche et comparer ce film à ceux plus connus dans la littérature, à savoir, les films multicouche associant un polyélectrolyte et une nanoparticule. En déposant successivement par immersion des couches de nanoparticules, nous avons démontré qu'un film multicouche bio/géo-inspiré (CNC/Ge-imogolite)<sub>n</sub> pouvait être réalisé avec succès et que son épaisseur variait linéairement en fonction du nombre de couches de nanoparticules déposées.

Nous avons également vu que l'incrément par bicouche dans le cas d'un film polyélectrolyte/nanoparticule était de l'ordre de la hauteur de la nanoparticule utilisée. Dans le cas d'un film nanoparticule/nanoparticule, l'incrément par bicouche reste inférieur à la somme des hauteurs des nanoparticules utilisées car une couche incomplète de Ge-imogolites ne recouvre pas totalement une couche de NCC. Nous avons imputé ce phénomène aux faibles densités de charges des deux nanoparticules ainsi qu'à leurs rigidités respectives.

Nous avons aussi montré que la croissance des films multicouches nanoparticule/nanoparticule n'était pas ou peu sensible à certaines variations de paramètres de dépôt, tels que la force ionique ou le temps d'immersion dans la suspension de Ge-imogolites, contrairement aux films polyélectrolyte/nanoparticule. Cependant, des étapes répétées d'immersion ont mis en évidence un effet important sur l'adsorption des Ge-imogolites. Nous avons donc émis l'hypothèse que lors de l'étape d'adsorption, la structure humide de la couche de Ge-imogolites se comporte comme un gel suffisamment épais pour permettre l'inversion de charge de la couche de NCC. Lorsque le film est séché, le gel s'effondre en raison de l'élimination de l'eau et les Ge-imogolites s'étalent à la surface sans recouvrement total et sans compenser les charges de la couche de NCC. Ainsi, une nouvelle séquence d'immersion permet l'adsorption de nanoparticules supplémentaires conduisant à l'augmentation de l'épaisseur du film et permet l'obtention d'une couche plus complète.

Pour finir, l'AFM a permis de montrer que l'architecture du film NCC/Ge-imogolite dépend du rapport d'aspect des nanoparticules. Nous avons donc pu proposer un mécanisme d'adsorption des Ge-imogolites sur les NCC en fonction de leur facteur de forme, dans lequel :

- les Ge-imogolites courtes tendaient à combler les pores de la double couche de NCC,
- Les Ge-imogolites longues tendaient à la tapisser.

Le second axe de recherche était de comparer l'impact de la substitution d'une couche polymère par une couche nanoparticule sur la porosité d'un film multicouche.

Par la comparaison des systèmes polyélectrolyte/nanoparticule et nanoparticule/nanoparticule, nous avons pu mettre en évidence que le facteur de forme de la Ge-imogolite avait une influence significative sur la porosité des films. Nous avons pu également, renforcer les hypothèses faites à propos de son influence sur le dépôt d'une couche de Ge-imogolites sur une couche de NCC.

Par les mesures de transmittance, nous avons également vu que celui-ci avait un impact sur les propriétés optiques d'un film polyélectrolyte/nanoparticule. Nous avons également constaté qu'un film NCC/Ge-imogolites possédait des propriétés d'antireflet, ce qui est également un succès. Malheureusement, la longueur d'onde correspondant au maximum de transmittance ne pouvant être mesurée, nous ne pouvons que supposer de l'influence du facteur de forme sur les propriétés optiques d'un film nanoparticule/nanoparticule.

Par les échanges air/eau et H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O réalisés par QCM-D, nous avons mis en évidence l'influence du facteur de forme de la particule sur le gonflement. En effet, dans le cas d'un film polyélectrolyte/nanoparticule, un faible facteur de forme favorise une structure compacte, qui limite l'absorption d'eau. Ce phénomène diminue le mouvement des particules entre elles et donc le gonflement du film. En revanche, un haut facteur de forme permet l'obtention d'une structure poreuse qui augmente l'absorption d'eau et donc le mouvement des particules entre elles. Dans le cas d'un film nanoparticule/nanoparticule, le facteur de forme permet également de moduler le mouvement des particules entre elles ce qui influe directement sur le gonflement.

En revanche, nous avons remarqué que les films polyélectrolyte/nanoparticule semblaient moins sujets au gonflement que les films nanoparticule/nanoparticule. Ce phénomène pouvant être attribué à la quantité différente de points d'interconnexion

- Entre un polyélectrolyte et une nanoparticule,
- Et entre deux nanoparticules.

Pour finir, nous avons remarqué par étude de la dissipation que le facteur de forme jouait également sur le mécanisme d'adsorption des Ge-imogolites sur les NCC ou sur un polymère. En effet, l'adsorption de Ge-imogolites courtes semble passer par une étape de réarrangement, que nous ne pouvons que supposer.

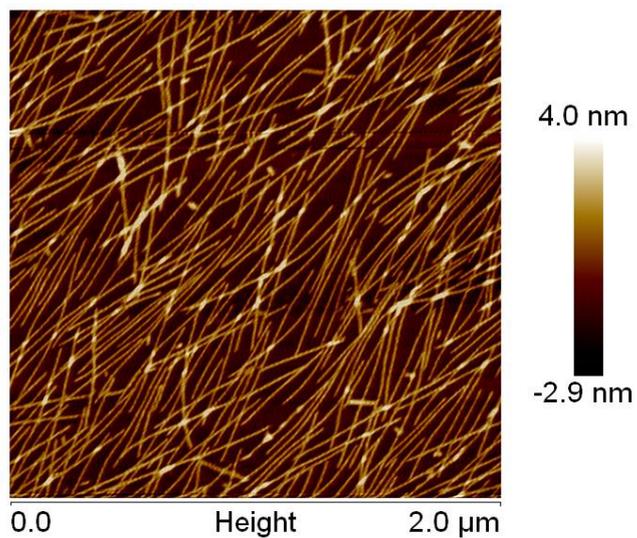
En guise de perspectives, nous pouvons en premier lieu souligner l'importance de la détermination de la densité de charges de surface de l'imogolite. En effet cette valeur permettrait de connaître précisément la balance de charge entre les Ge-imogolites et les NCC. D'après certaines études, la densité de charge de surface de la Si-imogolite a été calculée et estimée inférieure à  $0.1e.nm^{-2}$ . Cette valeur correspond à des nanoparticules quasiment toutes agrégées et donc non chargées.<sup>44, 136</sup> Dans ces études, les auteurs considèrent un nanotube parfait à pH neutre. Or dans notre cas, les ratios Al/Ge sont inférieurs à 2 ce qui montre que nos Ge-imogolites possèdent des lacunes sur leur surface. Ces lacunes augmenteraient la densité de charges de surface. Des essais par titration ont été réalisés dans le cadre de cette étude. Bien que des conditions de travail permettant la titration par une base de sites positivement chargés aient été trouvées, l'EXAFS montre que l'imogolite a tendance à poursuivre son hydrolyse au cours du titrage, ce qui rend la quantité de sites à titrer variable.

La porosité et le gonflement des films multicouches devraient être confirmés par réflectivité des neutrons. Cette nouvelle étude permettrait de déterminer avec plus de précision la densité de matériel en surface et donc d'établir une modélisation de l'adsorption d'une couche Ge-imogolite sur une couche de NCC. En effet, elle donnerait accès à la fraction de Ge-imogolites déposée en fonction de la fraction de NCC. Néanmoins, une étude du gonflement des films multicouches est possible par QCM-D. Pour cela, il faudrait étudier la variation de la dissipation au cours du temps lorsqu'on injecte de la vapeur à différents pourcentages d'humidité.<sup>130, 132, 137</sup>

Des mesures d'indice de réfractances des films par Résonance à Plasmon de Surface (SPR) permettraient également de confirmer les propriétés antireflets des films et de tendre vers de nouvelles applications optiques comme la création d'un miroir de Bragg bio/géo-inspiré.

Les manipulations de variation de dissipation au cours de l'adsorption devraient être approfondies. Il serait possible de mettre en évidence une cinétique d'adsorption des Ge-imogolites sur des NCC en faisant varier les concentrations de Ge-imogolites ce qui aurait pour effet d'éclater les nuages de points. De plus, le phénomène de réarrangement pourrait être caractérisé par AFM en déposant des hybrides NCC/Ge-imogolites en phase liquide.

Pour finir, il est également possible de tirer profit des propriétés anisotropes des deux nanoparticules pour créer des structures multicouches à propriétés optiques modulables par alignement de celles-ci.<sup>67, 136</sup> A notre connaissance, il existe 3 types de tentatives d'alignement de NCC en films multicouches. La première vient de Cranston et al. avec la fabrication de films multicouches par spin-coating.<sup>12</sup> Le spin-coating engendre d'importantes forces de cisaillement qui induisent une orientation des particules. Cette observation a également été faite pour des films multicouches à base d'imogolites.<sup>110</sup> Malheureusement, aucune autre orientation n'est envisageable par cette méthode. La seconde tentative provient de Jean et al. qui utilisent la capacité qu'on les NCC à s'auto-assembler en phase chirale nématique à haute concentration.<sup>98</sup> A partir d'une certaine concentration, une suspension de NCC se sépare en deux phases : l'une isotrope, l'autre anisotrope. En immergeant un substrat dans la phase inférieure (anisotrope) d'une suspension de NCC à 6.5%wt, l'effet d'orientation est transféré. Cet effet est transférable aux imogolites. En revanche, celui-ci se retrouve limité à de faibles zones n'excédant pas 1cm<sup>2</sup>. La dernière tentative provient de Cranston et al.<sup>138</sup> Les auteurs introduisent une suspension de NCC à 9%wt dans un champ magnétique de 7T. L'axe d'orientation est parallèle au champ magnétique. Malheureusement cette technique nécessite des champs magnétiques beaucoup trop importants. En revanche, des débuts d'expériences ont été réalisés au CEREGE pour orienter des Ge-imogolites longues sous flux sur un disque de mica et se sont révélés concluants (Figure 79).



**Figure 79 : Image AFM de Ge-imogolites longues alignées sous flux sur un disque de mica**



# **Références bibliographiques**



1. Decher, G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science* **1997**, 277 (5330), 1232-1237.
2. Decher, G.; Hong, J. D. In *Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces*, Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia, 1991; Wiley Online Library, pp 321-327.
3. Moreira, S.; Silva, N. B.; Almeida-Lima, J.; Oliveira Rocha, H. A.; Batistuzzo Medeiros, S. R.; Alves, C., Jr.; Gama, F. M. BC nanofibres: In vitro study of genotoxicity and cell proliferation. *Toxicology Letters* **2009**, 189 (3), 235-241.
4. Kovacs, T.; Naish, V.; O'Connor, B.; Blaise, C.; Gagné, F.; Hall, L.; Trudeau, V.; Martel, P. An ecotoxicological characterization of nanocrystalline cellulose (NCC). *Nanotoxicology* **2010**, 4 (3), 255-270.
5. Revol, J. F.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault, R. H.; Gray, D. G. Helicoidal Self-Ordering of Cellulose Microfibrils in Aqueous Suspension. *International Journal of Biological Macromolecules* **1992**, 14 (3), 170-172.
6. Elazzouzi-Hafraoui, S.; Putaux, J.-L.; Heux, L. Self-assembling and Chiral Nematic Properties of Organophilic Cellulose Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113 (32), 11069-11075.
7. Azzam, F.; Heux, L.; Jean, B. Adjustment of the chiral nematic phase properties of cellulose nanocrystals by polymer grafting. *Langmuir* **2016**, 32 (17), 4305-4312.
8. Cerclier, C.; Cousin, F.; Bizot, H.; Moreau, C.; Cathala, B. Elaboration of Spin-Coated Cellulose-Xyloglucan Multilayered Thin Films. *Langmuir* **2010**, 26 (22), 17248-17255.
9. Cranston, E. D.; Eita, M.; Johansson, E.; Netrval, J.; Salajkova, M.; Arwin, H.; Wagberg, L. Determination of Young's Modulus for Nanofibrillated Cellulose Multilayer Thin Films Using Buckling Mechanics. *Biomacromolecules* **2011**, 12 (4), 961-969.
10. Kan, K. H.; Cranston, E. D. Mechanical testing of thin film nanocellulose composites using buckling mechanics. *TAPPI JOURNAL* **2013**, 12 (4), 9-17.
11. Podsiadlo, P.; Sui, L.; Elkasabi, Y.; Burgardt, P.; Lee, J.; Miryala, A.; Kusumaatmaja, W.; Carman, M. R.; Shtein, M.; Kieffer, J.; Lahann, J.; Kotov, N. A. Layer-by-layer assembled films of cellulose nanowires with antireflective properties. *Langmuir* **2007**, 23 (15), 7901-7906.
12. Cranston, E. D.; Gray, D. G. Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules* **2006**, 7 (9), 2522-2530.
13. Cerclier, C.; Guyomard-Lack, A.; Moreau, C.; Cousin, F.; Beury, N.; Bonnin, E.; Jean, B.; Cathala, B. Coloured Semi-reflective Thin Films for Biomass-hydrolyzing Enzyme Detection. *Advanced Materials* **2011**, 23 (33), 3791-+.
14. Qi, Z. D.; Saito, T.; Fan, Y. M.; Isogai, A. Multifunctional Coating Films by Layer-by-Layer Deposition of Cellulose and Chitin Nanofibrils. *Biomacromolecules* **2012**, 13 (2), 553-558.
15. Olszewska, A. M.; Kontturi, E.; Laine, J.; Osterberg, M. All-cellulose multilayers: long nanofibrils assembled with short nanocrystals. *Cellulose* **2013**, 20 (4), 1777-1789.

16. Lee, D.; Rubner, M. F.; Cohen, R. E. All-nanoparticle thin-film coatings. *Nano letters* **2006**, *6* (10), 2305-2312.
17. Levard, C.; Doelsch, E.; Basile-Doelsch, I.; Abidin, Z.; Miche, H.; Masion, A.; Rose, J.; Borschneck, D.; Bottero, J. Y. Structure and distribution of allophanes, imogolite and proto-imogolite in volcanic soils. *Geoderma* **2012**, *183*, 100-108.
18. Levard, C.; Masion, A.; Rose, J.; Doelsch, E.; Borschneck, D.; Dominici, C.; Ziarelli, F.; Bottero, J.-Y. Synthesis of Imogolite Fibers from Decimolar Concentration at Low Temperature and Ambient Pressure: A Promising Route for Inexpensive Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2009**.
19. Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M. Synthesis of imogolite: a tubular aluminium silicate polymer. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1977**, 462-463.
20. Levard, C.; Rose, J.; Masion, A.; Doelsch, E.; Borschneck, D.; Olivi, L.; Dominici, C.; Grauby, O.; Woicik, J. C.; Bottero, J.-Y. Synthesis of Large Quantities of Single-Walled Aluminogermanate Nanotube. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (18), 5862-5863.
21. Amara, M.-S.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Krapf, M.-E. M.; Davidson, P.; Belloni, L.; Levard, C.; Rose, J.; Launois, P.; Thill, A. Single-step formation of micron long (OH)(3)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ge(OH) imogolite-like nanotubes. *Chemical Communications* **2013**, *49* (96), 11284-11286.
22. Avellan, A.; Levard, C.; Chaneac, C.; Borschneck, D.; Onofri, F. R. A.; Rose, J.; Masion, A. Accelerated microwave assisted synthesis of aluminogermanate imogolite nanotubes. *RSC Advances* **2016**, *6* (109), 108146-108150.
23. Rotoli, B. M.; Guidi, P.; Bonelli, B.; Bernardeschi, M.; Bianchi, M. G.; Esposito, S.; Frenzilli, G.; Lucchesi, P.; Nigro, M.; Scarcelli, V.; Tomatis, M.; Zanello, P. P.; Fubini, B.; Bussolati, O.; Bergamaschi, E. Imogolite: An Aluminosilicate Nanotube Endowed with Low Cytotoxicity and Genotoxicity. *Chemical Research in Toxicology* **2014**, *27* (7), 1142-1154.
24. Liu, W.; Chaurand, P.; Di Giorgio, C.; De Meo, M.; Thill, A.; Auffan, M.; Masion, A.; Borschneck, D.; Chaspoul, F.; Gallice, P.; Botta, A.; Bottero, J.-Y.; Rose, J. Influence of the Length of Imogolite-Like Nanotubes on Their Cytotoxicity and Genotoxicity toward Human Dermal Cells. *Chemical Research in Toxicology* **2012**, *25* (11), 2513-2522.
25. Avellan, A.; Levard, C.; Rose, J.; Auffan, M.; Bertrand, M.; Olivi, L.; Santaella, C.; Achouak, W.; Masion, A. Influence of structural defects of Ge-imogolite nanotubes on their toxicity towards *Pseudomonas brassicacearum*. *Environmental Science: Nano* **2016**, *3* (4), 839-846.
26. van den Brule, S.; Beckers, E.; Chaurand, P.; Liu, W.; Ibouraadaten, S.; Palmari-Pallag, M.; Uwambayinema, F.; Yakoub, Y.; Avellan, A.; Levard, C. Nanometer-long Ge-imogolite nanotubes cause sustained lung inflammation and fibrosis in rats. *Particle and fibre toxicology* **2014**, *11* (1), 67.
27. Yoshinaga, N.; Aomine, S. Allophane in some Ando soils. *soil Sci. Plant Nutr.* **1962**, *8* (2), 6-13.
28. Yoshinaga, N.; Aomine, S. Imogolite in some Ando soils. *soil Sci. Plant Nutr.* **1962**, *8* (3), 22-29.

29. Miyauchi, N.; Aomine, S. Mineralogy of gel-like substance in the pumice bed in Kanuma and Kitakami districts. *Soil Science and Plant Nutrition* **1966**, *12* (5), 19-22.
30. Wada, K.; Yoshinaga, N. The structure of imogolite. *The american mineralogist* **1969**, *54*, 50-71.
31. Wada, K.; Yoshinaga, N.; Yotsumoto, H.; Ibe, K.; Aida, S. High resolution micrographs of imogolite. *Clay Minerals* **1970**, *8*, 487-489.
32. Russel, J. D.; McHardy, W. J.; Fraser, A. R. Imogolite : a unique aluminosilicate. *Clay Minerals* **1969**, *8*, 87-99.
33. Cradwick, P. D. G.; Farmer, V. C.; Russel, J. D.; Masson, C. R.; Wada, K.; Yoshinaga, N. Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nature Phys. Sci.* **1972**, *240*, 187-189.
34. Denaix, L. Synthèse et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires : l'imogolite et les allophanes., Université de Paris VI 1993.
35. Yang, H.; Wang, C.; Su, Z. Growth Mechanism of Synthetic Imogolite Nanotubes. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (13), 4484-4488.
36. Marzan, L. L.; Philipse, A. P. SYNTHESIS OF PLATINUM NANOPARTICLES IN AQUEOUS HOST DISPERSIONS OF INORGANIC (IMOGOLITE) RODS. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1994**, *90* (1), 95-109.
37. Hu, J.; Kannangara, G. S. K.; Wilson, M. A.; Reddy, N. The fused silicate route to protoimogolite and imogolite. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *347* (1-3), 224-230.
38. Wada, S.-I.; Wada, K. Effects of substitution of germanium for silicon in imogolite. *Clays and Clay Minerals* **1982**, *30* (2), 123-128.
39. Mukherjee, S.; Bartlow, V. M.; Nair, S. Phenomenology of the Growth of Single-Walled Aluminosilicate and Aluminogermanate Nanotubes of Precise Dimensions. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4900-4909.
40. Mukherjee, S.; Kim, K.; Nair, S. Short, Highly Ordered, Single-Walled Mixed-Oxide Nanotubes Assemble from Amorphous Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (21), 6820-6826.
41. Levard, C.; Rose, J.; Thill, A.; Masion, A.; Doelsch, E.; Maillet, P.; Spalla, O.; Olivi, L.; Cognigni, A.; Ziarelli, F.; Bottero, J. Y. Formation and Growth Mechanisms of Imogolite-Like Aluminogermanate Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (8), 2466-2473.
42. Maillet, P.; Levard, C.; Larquet, E.; Mariet, C.; Spalla, O.; Menguy, N.; Masion, A.; Doelsch, E.; Rose, J.; Thill, A. Evidence of Double-Walled Al-Ge Imogolite-Like Nanotubes. A Cryo-TEM and SAXS Investigation. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (4), 1208-+.
43. Thill, A.; Maillet, P.; Guiose, B.; Spalla, O.; Belloni, L.; Chaurand, P.; Auffan, M.; Olivi, L.; Rose, J. Physico-chemical Control over the Single- or Double-Wall Structure of Aluminogermanate Imogolite-like Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (8), 3780-3786.
44. Gustafsson, J. P. The surface chemistry of imogolite. *clays and clay Minerals* **2001**, *49* (1), 73-80.

45. Wada, K. Deuterium exchange of hydroxyl groups in allophane. *Soil Science and Plant Nutrition* **1966**, *12* (5), 8-14.
46. Hiemstra, T.; Venema, P.; Van Riemsdijk, W. H. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr) oxides: The bond valence principle. *Journal of colloid and interface science* **1996**, *184* (2), 680-692.
47. Rowell, R. M.; Rowell, J. *Paper and composites from agro-based resources*; CRC press 1996.
48. Kalia, S.; Kaith, B.; Kaur, I. *Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology*; Springer Science & Business Media 2011.
49. Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (6), 3479-3500.
50. Ioelovich, M. *CELLULOSE AS A NANOSTRUCTURED POLYMER: A SHORT REVIEW* [Cellulose; Nanostructure; Nanofibrils; Nanoparticles; Properties; Applications] 2008; Vol. 3.
51. Börjesson, M.; Westman, G. Crystalline Nanocellulose—Preparation, Modification, and Properties. In *Cellulose-Fundamental Aspects and Current Trends*; InTech, 2015.
52. Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindstrom, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50* (24), 5438-5466.
53. Huang, Y.; Zhu, C.; Yang, J.; Nie, Y.; Chen, C.; Sun, D. Recent advances in bacterial cellulose. *Cellulose* **2014**, *21* (1).
54. Iguchi, M.; Yamanaka, S.; Budhiono, A. Bacterial cellulose—a masterpiece of nature's arts. *Journal of Materials Science* **2000**, *35* (2), 261-270.
55. Roman, M.; Winter, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules* **2004**, *5* (5), 1671-1677.
56. Nechyporchuk, O.; Belgacem, M. N.; Bras, J. Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances. *Industrial Crops and Products* **2016**, *93*, 2-25.
57. Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (8), 2485-2491.
58. Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Vignon, M.; Isogai, A. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **2006**, *7* (6), 1687-1691.
59. Wågberg, L.; Decher, G.; Norgren, M.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Axnäs, K. The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir* **2008**, *24* (3), 784-795.
60. Pääkkö, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, A.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P. T.; Ikkala, O. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (6), 1934-1941.

61. Pöhler, T.; Lappalainen, T.; Tammelin, T.; Eronen, P.; Hiekkataipale, P.; Vehniäinen, A.; Koskinen, T. In *Influence of fibrillation method on the character of nanofibrillated cellulose (NFC)*, Proc 2010 TAPPI Int Conf Nanotech Forest. Sept, 2010, pp 27-29.
62. Lu, P.; Hsieh, Y.-L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. *Carbohydrate Polymers* **2010**, *82* (2), 329-336.
63. Ranby, B. Cellulose and muscle-the colloidal properties of cellulose micelles. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, (11), 158-&.
64. Ranby, B.; Ribí, E. The microstructure of cellulose. *Experientia* **1950**, *6* (1), 12.
65. Ranby, B. G. Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles. MUNKSGAARD INT PUBL LTD 35 NORRE SOGADE, PO BOX 2148, DK-1016 COPENHAGEN, DENMARK, 1949; Vol. 3, pp 649-650.
66. Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Rochas, C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (1), 57-65.
67. Dong, X. M.; Kimura, T.; Revol, J. F.; Gray, D. G. Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites. *Langmuir* **1996**, *12* (8), 2076-2082.
68. Dong, X. M.; Revol, J. F.; Gray, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* **1998**, *5* (1), 19-32.
69. Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, *142* (1), 75-82.
70. Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *Journal of wood science* **1999**, *45* (3), 258-261.
71. Beck-Candanedo, S.; Roman, M.; Gray, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (2), 1048-1054.
72. Lee, S.-Y.; Mohan, D. J.; Kang, I.-A.; Doh, G.-H.; Lee, S.; Han, S. O. Nanocellulose reinforced PVA composite films: effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers* **2009**, *10* (1), 77-82.
73. Elazzouzi, S. Self-organization of cellulose whiskers suspended in water or in apolar organic solvents. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006-04-21 2006.
74. Borges, J.; Mano, J. F. Molecular interactions driving the layer-by-layer assembly of multilayers. *Chemical reviews* **2014**, *114* (18), 8883-8942.
75. Iler, R. Multilayers of colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, *21* (6), 569-594.
76. Bertrand, P.; Jonas, A.; Laschewsky, A.; Legras, R. Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21* (7), 319-348.

77. Von Klitzing, R.; Wong, J. E.; Jaeger, W.; Steitz, R. Short range interactions in polyelectrolyte multilayers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2004**, *9* (1-2), 158-162.
78. Schönhoff, M. Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2003**, *15* (49), R1781.
79. Schönhoff, M. Self-assembled polyelectrolyte multilayers. *Current opinion in colloid & interface science* **2003**, *8* (1), 86-95.
80. Li, Y.; Wang, X.; Sun, J. Layer-by-layer assembly for rapid fabrication of thick polymeric films. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (18), 5998-6009.
81. Kotov, N. A.; Dekany, I.; Fendler, J. H. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (35), 13065-13069.
82. Mamedov, A. A.; Kotov, N. A.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Wicksted, J. P.; Hirsch, A. Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites. *Nature materials* **2002**, *1* (3), 190-194.
83. Lvov, Y.; Ariga, K.; Ichinose, I.; Kunitake, T. Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (22), 6117-6123.
84. Tong, W.; Gao, C. Multilayer microcapsules with tailored structures for bio-related applications. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (32), 3799-3812.
85. Iost, R. M.; Crespilho, F. N. Layer-by-layer self-assembly and electrochemistry: applications in biosensing and bioelectronics. *Biosensors and Bioelectronics* **2012**, *31* (1), 1-10.
86. Costa, R. R.; Neto, A. I.; Calgeris, I.; Correia, C. R.; Pinho, A. C.; Fonseca, J.; Öner, E. T.; Mano, J. F. Adhesive nanostructured multilayer films using a bacterial exopolysaccharide for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B* **2013**, *1* (18), 2367-2374.
87. Tang, Z.; Kotov, N. A.; Magonov, S.; Ozturk, B. Nanostructured artificial nacre. *Nature materials* **2003**, *2* (6), 413-418.
88. Richardson, J. J.; Björnmalm, M.; Caruso, F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. *Science* **2015**, *348* (6233), aaa2491.
89. Schlenoff, J. B.; Dubas, S. T.; Farhat, T. Sprayed polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* **2000**, *16* (26), 9968-9969.
90. Kontturi, E.; Thüne, P.; Niemantsverdriet, J. Novel method for preparing cellulose model surfaces by spin coating. *Polymer* **2003**, *44* (13), 3621-3625.
91. Hong, H.; Steitz, R.; Kirstein, S.; Davidov, D. Superlattice structures in poly (phenylenevinylene)-based self-assembled films. *Advanced Materials* **1998**, *10* (14), 1104-1108.
92. Chiarelli, P. A.; Johal, M. S.; Casson, J. L.; Roberts, J. B.; Robinson, J. M.; Wang, H. L. Controlled fabrication of polyelectrolyte multilayer thin films using spin-assembly. *Advanced Materials* **2001**, *13* (15), 1167-1171.

93. Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B. Factors controlling the growth of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules* **1999**, *32* (24), 8153-8160.
94. Podsiadlo, P.; Choi, S. Y.; Shim, B.; Lee, J.; Cuddihy, M.; Kotov, N. A. Molecularly engineered nanocomposites: Layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (6), 2914-2918.
95. Ladam, G.; Schaad, P.; Voegel, J.; Schaaf, P.; Decher, G.; Cuisinier, F. In situ determination of the structural properties of initially deposited polyelectrolyte multilayers. *Langmuir* **2000**, *16* (3), 1249-1255.
96. Lavallo, P.; Picart, C.; Mutterer, J.; Gergely, C.; Reiss, H.; Voegel, J. C.; Senger, B.; Schaaf, P. Modeling the buildup of polyelectrolyte multilayer films having exponential growth. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (2), 635-648.
97. Hamad, W. Y.; Hu, T. Q. Structure–process–yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2010**, *88* (3), 392-402.
98. Jean, B.; Dubreuil, F.; Heux, L.; Cousin, F. Structural details of cellulose nanocrystals/polyelectrolytes multilayers probed by neutron reflectivity and AFM. *Langmuir* **2008**, *24* (7), 3452-3458.
99. Jean, B.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Chambat, G.; Cousin, F. Non-Electrostatic Building of Biomimetic Cellulose-Xyloglucan Multilayers. *Langmuir* **2009**, *25* (7), 3920-3923.
100. Cerclier, C. V.; Guyomard-Lack, A.; Cousin, F.; Jean, B.; Bonnin, E.; Cathala, B.; Moreau, C. Xyloglucan-Cellulose Nanocrystal Multilayered Films: Effect of Film Architecture on Enzymatic Hydrolysis. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (10), 3599-3609.
101. Moreau, C.; Beury, N.; Delorme, N.; Cathala, B. Tuning the Architecture of Cellulose Nanocrystal-Poly(allylamine hydrochloride) Multilayered Thin Films: Influence of Dipping Parameters. *Langmuir* **2012**, *28* (28), 10425-10436.
102. Wagberg, L.; Decher, G.; Norgren, M.; Lindstroem, T.; Ankerfors, M.; Axnaes, K. The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir* **2008**, *24* (3), 784-795.
103. Cherhal, F.; Cousin, F.; Capron, I. Influence of Charge Density and Ionic Strength on the Aggregation Process of Cellulose Nanocrystals in Aqueous Suspension, as Revealed by Small-Angle Neutron Scattering. *Langmuir* **2015**, *31* (20), 5596-5602.
104. Lourenço, J. M.; Ribeiro, P. A.; do Rego, A. M. B.; Raposo, M. Counterions in layer-by-layer films—Influence of the drying process. *Journal of colloid and interface science* **2007**, *313* (1), 26-33.
105. Halthur, T. J.; Claesson, P. M.; Elofsson, U. M. Stability of polypeptide multilayers as studied by in situ ellipsometry: effects of drying and post-buildup changes in temperature and pH. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (51), 17009-17015.
106. Decher, G.; Lvov, Y.; Schmitt, J. Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films. *Thin solid films* **1994**, *244* (1-2), 772-777.
107. Olivier, C.; Moreau, C.; Bertocini, P.; Bizot, H.; Chauvet, O.; Cathala, B. Cellulose Nanocrystal-Assisted Dispersion of Luminescent Single-Walled Carbon Nanotubes for Layer-by-Layer Assembled Hybrid Thin Films. *Langmuir* **2012**, *28* (34), 12463-12471.

108. Dammak, A.; Moreau, C.; Azzam, F.; Jean, B.; Cousin, F.; Cathala, B. Influence of cellulose nanocrystals concentration and ionic strength on the elaboration of cellulose nanocrystals–xyloglucan multilayered thin films. *Journal of colloid and interface science* **2015**, *460*, 214-220.
109. Jiravanichanun, N.; Yamamoto, K.; Irie, A.; Otsuka, H.; Takahara, A. Preparation of hybrid films of aluminosilicate nanofiber and conjugated polymer. *Synthetic Metals* **2009**, *159* (9), 885-888.
110. Jiravanichanun, N.; Yamamoto, K.; Yonemura, H.; Yamada, S.; Otsuka, H.; Takahara, A. Fabrication of conjugated polymer hybrid thin films with radially oriented aluminosilicate nanofibers by spin-assembly. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2008**, *81* (12), 1663-1668.
111. Liz-Marzan, L. M.; Philipse, A. P. STABLE HYDROSOLS OF METALLIC AND BIMETALLIC NANOPARTICLES IMMOBILIZED ON IMOGOLITE FIBERS. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (41), 15120-15128.
112. Martin, C. Films multicouches à base de nanocristaux de cellulose : relation entre structure et propriétés mécanique et/ou optique. Grenoble Alpes 2015.
113. Hattori, H. Anti-reflection surface with particle coating deposited by electrostatic attraction. *Advanced Materials* **2001**, *13* (1), 51-+.
114. Freire, J. M.; Domingues, M. M.; Matos, J.; Melo, M. N.; Veiga, A. S.; Santos, N. C.; Castanho, M. A. Using zeta-potential measurements to quantify peptide partition to lipid membranes. *European Biophysics Journal* **2011**, *40* (4), 481-487.
115. Tani, M.; Liu, C.; Huang, P. Atomic force microscopy of synthetic imogolite. *Geoderma* **2004**, *118* (3), 209-220.
116. Tammelin, T.; Saarinen, T.; Österberg, M.; Laine, J. Preparation of Langmuir/Blodgett-cellulose surfaces by using horizontal dipping procedure. Application for polyelectrolyte adsorption studies performed with QCM-D. *Cellulose* **2006**, *13* (5), 519-535.
117. Kontturi, K. S.; Kontturi, E.; Laine, J. Specific water uptake of thin films from nanofibrillar cellulose. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (43), 13655-13663.
118. Findenig, G.; Kargl, R.; Stana-Kleinschek, K.; Ribitsch, V. Interaction and structure in polyelectrolyte/clay multilayers: a QCM-D study. *Langmuir* **2013**, *29* (27), 8544-8553.
119. Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Cathala, B.; Capron, I. Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties to Stabilize Oil/Water Interface. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (1), 267-275.
120. Nishiyama, Y.; Langan, P.; Chanzy, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (31), 9074-9082.
121. Goussé, C.; Chanzy, H.; Excoffier, G.; Soubeyrand, L.; Fleury, E. Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. *Polymer* **2002**, *43* (9), 2645-2651.

122. Martin, C.; Jean, B. Nanocellulose/polymer multilayered thin films: tunable architectures towards tailored physical properties. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2014**, *29* (1), 19-30.
123. Fall, A. B.; Lindström, S. B.; Sundman, O.; Ödberg, L.; Wågberg, L. Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions. *Langmuir* **2011**, *27* (18), 11332-11338.
124. Azzam, F.; Moreau, C.; Cousin, F.; Menelle, A.; Bizot, H.; Cathala, B. Cellulose Nanofibril-Based Multilayered Thin Films: Effect of Ionic Strength on Porosity, Swelling, and Optical Properties. *Langmuir* **2014**, *30* (27), 8091-8100.
125. Amara, M. S.; Rouziere, S.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A.; Launois, P. Hexagonalization of Aluminogermanate Imogolite Nanotubes Organized into Closed-Packed Bundles. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (17), 9299-9306.
126. Nan, W.; Wang, Y.; Liu, Y.; Tang, H. DEM simulation of the packing of rodlike particles. *Advanced Powder Technology* **2015**, *26* (2), 527-536.
127. Koehler, R.; Steitz, R.; von Klitzing, R. About different types of water in swollen polyelectrolyte multilayers. *Advances in colloid and interface science* **2014**, *207*, 325-331.
128. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für physik* **1959**, *155* (2), 206-222.
129. Aulin, C.; Ahola, S.; Josefsson, P.; Nishino, T.; Hirose, Y.; Österberg, M.; Wågberg, L. Nanoscale Cellulose Films with Different Crystallinities and Mesostructures • Their Surface Properties and Interaction with Water. *Langmuir* **2009**, *25* (13), 7675-7685.
130. Tammelin, T.; Abburi, R.; Gestranus, M.; Laine, C.; Setälä, H.; Österberg, M. Correlation between cellulose thin film supramolecular structures and interactions with water. *Soft matter* **2015**, *11* (21), 4273-4282.
131. Reid, M. S.; Villalobos, M.; Cranston, E. D. Cellulose nanocrystal interactions probed by thin film swelling to predict dispersibility. *Nanoscale* **2016**.
132. Niinivaara, E.; Faustini, M.; Tammelin, T.; Kontturi, E. Water vapor uptake of ultrathin films of biologically derived nanocrystals: quantitative assessment with quartz crystal microbalance and spectroscopic ellipsometry. *Langmuir* **2015**, *31* (44), 12170-12176.
133. Müller, M.; Czihak, C.; Schober, H.; Nishiyama, Y.; Vogl, G. All disordered regions of native cellulose show common low-frequency dynamics. *Macromolecules* **2000**, *33* (5), 1834-1840.
134. Kanazawa, K. K.; Gordon, J. G. Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid. *Analytical Chemistry* **1985**, *57* (8), 1770-1771.
135. Kittle, J. D.; Du, X.; Jiang, F.; Qian, C.; Heinze, T.; Roman, M.; Esker, A. R. Equilibrium water contents of cellulose films determined via solvent exchange and quartz crystal microbalance with dissipation monitoring. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (8), 2881-2887.
136. Paineau, E.; Krapf, M.-E. M.; Amara, M.-S.; Matskova, N. V.; Dozov, I.; Rouzière, S.; Thill, A.; Launois, P.; Davidson, P. A liquid-crystalline hexagonal columnar phase in highly-dilute suspensions of imogolite nanotubes. *Nature communications* **2016**, *7*.

137. Niinivaara, E.; Faustini, M.; Tammelin, T.; Kontturi, E. Mimicking the humidity response of the plant cell wall by using two-dimensional systems: the critical role of amorphous and crystalline polysaccharides. *Langmuir* **2016**, 32 (8), 2032-2040.
138. Cranston, E.; Gray, D. Formation of cellulose-based electrostatic layer-by-layer films in a magnetic field. *Science and Technology of Advanced Materials* **2006**, 7 (4), 319-321.



## **Résumé :**

Lors des dix dernières années, les films multicouches ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique pour leurs propriétés innovantes. Principalement issus de l'association de polyélectrolytes et/ou de nanoparticules de différentes morphologies, ils ont ouvert la voie à la fabrication d'une nouvelle catégorie de matériaux nanoporeux, possédant des propriétés optiques attractives telles que la coloration structurale et l'antireflet. Les films multicouches à base de deux nanoparticules de charges opposées sont plus rares et permettent de jumeler les propriétés des deux nanoparticules utilisées et d'en faire émerger de nouvelles. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à deux nanoparticules anisotropes, de facteurs d'aspects contrôlés et respectivement bio/geosourcées : les nanocristaux de cellulose (NCC) et des nanotubes d'imogolite. Le but de cette étude est d'étudier la possibilité de créer un film multicouche bio-géo inspiré à base de ces deux nanoparticules par immersion et d'en étudier les propriétés optiques. Dans un premier temps, nous avons comparé les films multicouches NCC/Ge-imogolites à ceux plus communément décrits dans la littérature, à savoir, des films à base de NCC ou d'imogolite associés à un polyélectrolyte de charge opposée. Les différents paramètres de trempage comme le temps d'immersion et la force ionique de la suspension ont été variés afin d'obtenir une densité de film optimale. Pour finir la porosité des films et leur comportement dans l'eau ont été étudiés par QCM-D, ainsi que leurs propriétés optiques par mesure de transmittance.

Mots clés : nanomateriaux, nanocristaux de cellulose, imogolite, film mince, layer-by-layer, porosité.

## **Abstract:**

In the past decade, multilayer thin films drew the scientific community attention for their unique properties. Indeed, principally made of an association of polyelectrolytes and/or nanoparticles, of various morphologies and chemistries, they allow the design of a range of porous nanomaterials with unique optical properties, such as structural colors or anti-reflectivity. Less commonly described, thin films made of two nanoparticles of opposite charges are gaining interest since they combine the properties of the two nanoparticles used, and generate new ones through their association. In this study, multilayer coatings were formed through the association of two anisotropic oppositely charged nanorods of well-controlled aspect ratio, i.e. bio-based anionic cellulose nanocrystals (CNC) and geo-based cationic Imogolites. This study deals with the feasibility to create a bio-geo-inspired multilayer thin film based on these two nanoparticles by dipping and characterize their optical properties. Firstly, elaboration of multilayered thin films from CNC and Ge-Imogolites nanorods, were studied in comparison with reference films incorporating CNC or Imogolites with polyelectrolytes bearing opposite charges of the nanorods. Multilayered thin films were assembled by the dipping procedure and various parameters (adsorption time, ionic strength, etc.) were varied to investigate the optimal density for the film. To finish, film porosities were investigated using QCM-D, and optical properties were investigated by transmittance measurements.

Key-word : nanomaterial, cellulose nanocrystal, imogolite, thin film, layer-by-layer, porosity

