



HAL
open science

Nanofils d'argent à dimensions maîtrisées : synthèse, toxicité et fabrication d'électrodes transparentes

Djadidi Toybou

► To cite this version:

Djadidi Toybou. Nanofils d'argent à dimensions maîtrisées : synthèse, toxicité et fabrication d'électrodes transparentes. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAU039 . tel-02025962

HAL Id: tel-02025962

<https://theses.hal.science/tel-02025962>

Submitted on 20 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Sciences de la Terre et Univers, Environnement**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Djadidi TOYBOU

Thèse dirigée par **Laurent CHARLET, Professeur des universités, Université Grenoble Alpes**, et
Co-encadrée par **Caroline CELLE, Ingénieur de Recherche, CEA Grenoble**

préparée au sein des **Laboratoire de Synthèse et Intégration des Nanomatériaux (CEA-LITEN)** et **Institut des Sciences de la Terre (UGA)**

dans **l'École Doctorale Terre, Univers, Environnement (TUE)**

Nanofils d'argent à dimensions maîtrisées : Synthèse, toxicité et fabrication d'électrodes transparentes

Thèse soutenue publiquement le « **29 Novembre 2018** », devant le jury composé de :

Monsieur, Thierry RABILLOUD

Directeur de Recherche, LCBM, Président du jury

Madame, Sophie LANONE

Directrice de Recherche, IMRB, Rapporteur

Monsieur, Jean-Yves PIQUEMAL

Professeur des universités, Université Paris-Diderot, Rapporteur

Madame, Nathalie SEYLER

Directrice Générale, Episkin, Examineur

Monsieur, Benjamin GILBERT

Senior Scientist, Berkeley Lab, Examineur

Monsieur, Jean-Pierre SIMONATO

Directeur de Recherche, CEA Grenoble, Examineur

Monsieur, Laurent CHARLET

Professeur des universités, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse

Madame, Caroline CELLE

Ingénieur de Recherche, CEA Grenoble, Invitée



« -Béné : c'est maintenant qui m'faut des tunes, dis-moi ça sert à quoi d'faire des études ?

-Kery : ça sert à éviter la bicrave, la violence, la prison, contempler autre chose que des tours comme horizon.

-Béné : c'est maintenant qui m'faut des tunes, dis-moi ça sert à quoi d'faire des études ?

-Kery : ça sert à construire un avenir, nourrir l'espoir qu'on peut peut-être obtenir ce que nos parents n'ont pu avoir. »

Kery James, L'impasse, A l'ombre du Show business 2008

Remerciements

Avant de rentrer dans le vif du sujet je souhaite adresser mes premiers mots à toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de cette thèse.

Je souhaite remercier en premier lieu le LabEx SERENADE pour son financement, sans lequel ce projet n'aurait jamais vu le jour. Et plus particulièrement, Jérôme Rose (le directeur) pour avoir eu confiance en ma candidature. L'expérience au sein du LabEx a été très bénéfique pour moi, sur le plan professionnel et personnel.

Je tiens à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux et de m'avoir honoré de leurs présences le jour de la soutenance. Tout d'abord, le président du jury M. Thierry Rabilloud, notamment pour les échanges intéressants ainsi que son investissement personnel tout au long de la thèse, et son expertise en biologie qui m'ont été d'une très grande aide. Les deux rapporteurs, Mme Sophie Lanone et M. Jean-Yves Piquemal, pour leur très grande patience lors de l'évaluation de mes travaux. Mme Nathalie Seyler pour nous avoir ouvert les portes de sa société et nous avoir donné son point de vue industriel lors de l'évaluation. Je remercie également M. Benjamin Gilbert, non seulement pour sa présence dans le jury mais également pour avoir été d'une très grande aide par sa force de proposition tout au long de la thèse.

Je tiens à remercier, bien sûr, toutes les personnes qui ont été présentes pour mon encadrement. Mon directeur de thèse Laurent Charlet, mon encadrante Caroline Celle, Jean-Pierre Simonato qui a été en quelque sorte mon second directeur de thèse (et l'ancien chef du laboratoire), le chef du labo Bruno Laguitton. Je tiens à remercier toutes ces personnes qui ont su me guider, me conseiller et me faire murir durant ces trois années, tant au niveau professionnel que personnel.

Je remercie également toutes les personnes qui ont travaillé à mes côtés, la réussite de cette thèse leur revient en grande partie. Muriel Viau, Sylvia Lehmann et Ana Pradas du laboratoire ISTerre, dont la partie « fibroblastes » n'aurait jamais vu le jour sans eux. Je tiens à remercier tout particulièrement Catherine Aude-Garcia du LCBM, qui nous a malheureusement quitté peu avant la soutenance (paix à son âme), sans qui les études sur les macrophages n'auraient pas été un succès. Je souhaite également remercier Devrah Arndt et Chris Vulpe de l'Université de Floride ainsi que Brenda Omana et Annette Hofmann de l'Université Lille 1 avec lesquelles on a pu collaborer autour du projet SINN et ainsi donner

une dimension internationale à ces travaux de thèse. Et bien sûr, je remercie toutes les personnes « internes » qui m'ont aidé dans mes tâches, notamment, Sakina Yahiaoui, Florence Masse, Olivier Renard du LSIN, ainsi que Sylvie Motellier et Arnaud Guiot du L2N.

Je souhaite remercier toutes les personnes présentes ces trois dernières années, notamment la bande du bâtiment E. Lou, Hugo, Anthony, Etienne, Thomas (S), Magatte, ceux partis trop tôt. Ainsi qu'Alex, Amélie et Arnaud (le lâcheur), ceux présents. Bien sûr c'est sans oublier les doctorants du C2, Thomas (M) et Romain, ainsi que Lucie et les autres membres du LSIN. Grâce à vous tous, les bons moments étaient quotidiens, on arrivait même à trouver une issue marrante à une situation qui ne l'est pas forcément (#merciAmélie #Paranoïa). Je n'aurais jamais pu tenir ces 3 ans sans votre soutien, et les gâteaux de Magatte...

Je remercie également les personnes en dehors du labo qui m'ont soutenu, à leurs manières, l'AS foot qui m'a permis de purger mon esprit lorsque le besoin s'en ressentait, notamment durant la rédaction. Le clan des doctorants mahorais, notamment Sean Paul, on s'est connu tu pissais encore au lit, et aujourd'hui nous voilà tous deux docteurs, tu peux t'en féliciter car ce n'était pas si simple.

Je souhaite remercier ma famille, de Mayotte, bien que mes choix n'aient pas toujours été compris, vous avez su les accepter et me soutenir tout au long de ma vie, et ce, malgré la distance. Le meilleur des cadeaux pour moi a été de vous avoir avec moi durant la soutenance (après un périple de 10000 km), de voir ma mère pousser un grand ouf de soulagement (non ton fils ne sera pas délinquant). Je souhaite remercier ma famille, de Lyon, Depuis plus de 5 ans maintenant qu'on partage la même vie et que vous me montrez votre soutien et votre amour. Notamment Guillaume avec ses pâtisseries du samedi matin (continue comme ça), et merci pour le buffet de thèse.

Et pour mes dernières lignes je souhaite remercier la personne qui a su me supporter (jusqu'à ma dernière année de thèse c'était plutôt l'inverse), me faire grandir, voir en moi le bon dans le mauvais. Sans ton soutien inconditionnel, je ne serais peut-être pas sur le point d'écrire ces lignes aujourd'hui. Vivre toutes ces aventures à tes côtés a été pour moi la meilleure des expériences, et puisse cela continuer indéfiniment.

Liste des abréviations

ADN : Acide désoxyribonucléique
AgNO₃ : Nitrate d'argent
AgNP : Nanoparticules d'argent
AgNW : Nanofils d'argent
ALD : Dépôt par couches minces atomique
ATG : Analyse thermogravimétrique
AZO : Oxyde de zinc dopé à l'aluminium
BT : Basse température
Ca : Calcium intracellulaire
CNT : Nanotubes de carbone
CuCl₂.2H₂O : Chlorure de cuivre (II) dihydraté
CuNi : Nanofils bimétalliques cuivre-nickel
CuNW : Nanofils de cuivre
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur
DMEM : Dulbecco's Modified Eagle's Medium
EDX : Analyses dispersives en énergie
EG : Ethylène glycol
FF : Facteur de forme
FTO : Oxyde d'étain dopé au fluor
GSH : Glutathion
GZO : oxyde de zinc dopé au gallium
HR : Humidité relative

Hz : Haze

IC50 : Concentration nécessaire pour inhiber de 50 % de la population cellulaire

ICP : Couplage plasma induit par haute fréquence (*Inductive coupled plasma*)

IL-6 : Interleukine 6

IPA : Isopropanol

ITO : Oxyde d'indium dopé à l'étain

IZO : Oxyde de zinc dopé à l'indium

KBr : Bromure de potassium

KCl : chlorure de potassium

K_d : Constante de dissociation

KF : Fluorure de potassium

KI : Iodure de potassium

LD : Longue durée

MEB : Microscope électronique à balayage

MMP : Potentiel de la membrane mitochondriale

MTP : Particules à macles multiples

MTT : Bromure de 3-(4,5-diméthylthiazol-2-yl)-diphényl-tetrazolium

NaBr : Bromure de sodium

NF : Nanofils

NP-Cit : Nanoparticules d'argent stabilisées au citrate

NP-PVP : Nanoparticules d'argent stabilisées au polyvinylpyrrolidone

OCA : Optical Clear Adhesive

OLED : Diode organique électroluminescente

PAC : Polyacéthylène

PANI : Polyaniline

PDMS : Polydiméthylsiloxane

PEDOT:PSS : poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrènesulfonate)

PEN : Polynaphtalate d'éthylène

PET : Polytéréphtalate d'éthylène

PI : Iodure de propidium

PI : Polyimide

PPy : Polypyrrole

PTh : Polythiophène

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

PVP : Polyvinylpyrrolidone

ROS : Espèces réactifs de l'oxygène

RPMI : Roswell Park Memorial Institute

Rs : Résistance de surface

Std : Standard

T : Transmittance ou Transparence

TCO : Oxydes transparents conducteurs

TEM : Microscope électronique à transmission

TNF- α : Facteur de nécrose tumorale alpha

UV : Ultra-violet

XPS : spectroscopie de photoélectrons X

XRF : Spectroscopie de fluorescence X

Table des matières

INTRODUCTION -----	14
CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE -----	18
I-Etat de l'art sur les électrodes transparentes flexibles -----	18
II-Synthèses des nanofils d'argent -----	36
III-Performances et propriétés des électrodes transparentes à base de nanofils d'argent -----	62
IV-Toxicité des nanofils d'argent-----	81
Bilan du chapitre 1 -----	97
CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DE NANOFILS D'ARGENT À MORPHOLOGIE CONTRÔLÉE -----	102
I-Etude paramétrique de la synthèse polyol-----	102
II-Amélioration du rendement et de la pureté des solutions d'AgNW-----	123
Bilan du chapitre 2 -----	150
CHAPITRE 3 : PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES ET STABILITÉ	152
I-Méthodes de dépôt-----	152
II-Influence des dimensions sur les propriétés optoélectroniques-----	155
III- Stabilité des nanofils d'argent sous contraintes climatiques -----	164
Bilan du chapitre 3 -----	214
CHAPITRE 4 : ETUDES DE TOXICITÉ -----	218
I-Toxicité sur les fibroblastes -----	222

II-Toxicité sur les macrophages -----	238
Bilan du chapitre 4-----	248
CONCLUSION GÉNÉRALE-----	252
ANNEXES -----	262
Annexe 1 : synthèse des nanofils d'argent.-----	262
Annexe 2 : Mesures des performances optoélectroniques -----	268
Annexe 3 : Etudes de vieillissement-----	271
Annexe 4 : Etudes de toxicité -----	273
Annexe 5 : notions de spectroscopie à rayons X et imagerie MEB -----	277
BIBLIOGRAPHIE -----	280

Introduction

Depuis les années 80 avec l'ouverture de l'informatique au grand public, l'avènement des téléphones cellulaires et la démocratisation d'internet, les appareils électroniques sont omniprésents dans le quotidien.

Un téléphone tactile, un panneau solaire, un pare-brise chauffant ont tous trois un point commun. Ce sont des dispositifs dits optoélectroniques, dont la couche active de l'écran, de la cellule solaire ou du pare-brise chauffant nécessite le couplage avec une couche mince transparente et conductrice électriquement.

Actuellement, ces électrodes sont à base d'oxydes métalliques, le matériau utilisé plus particulièrement est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Cependant, le marché se tourne activement vers des dispositifs de plus en plus modulables et flexibles, notamment grâce à la technologie d'affichage OLED (diode organique électroluminescente). Ces avancées sont conjointes avec les progrès de l'électronique organique imprimée. Aujourd'hui, il est possible d'obtenir un circuit complet imprimé sur un substrat flexible. Ainsi, l'évolution des marchés poussent les développements vers les dispositifs flexibles (figure 1)^{1,2}.

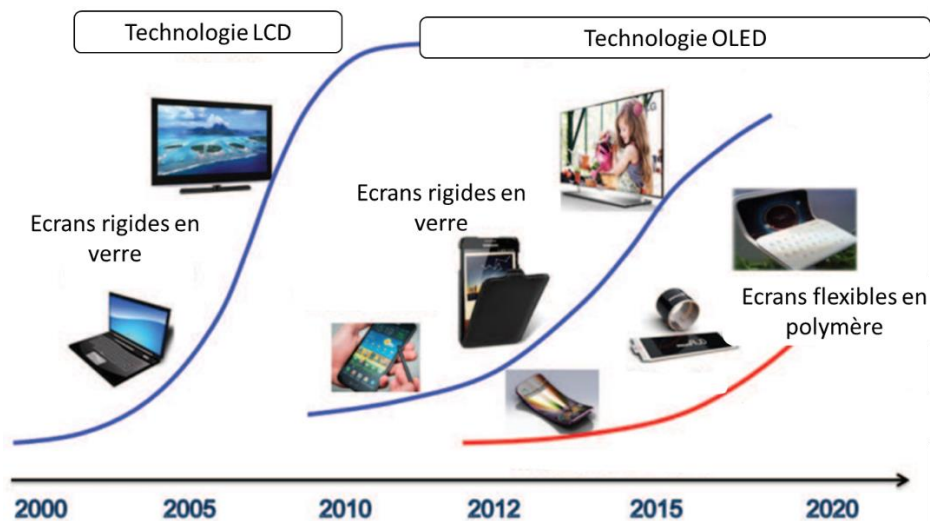


Figure 1. Exemple d'évolution du domaine optoélectronique des écrans.

Cette tendance vraie pour le marché de la téléphonie mobile et des écrans en générale, ouvre des voies à de nouvelles opportunités, qui étaient, jusqu'alors inenvisageables avec de l'électronique rigide. Nous pouvons notamment citer la bioélectronique embarquée qui est un vaste domaine regroupant la simple prise d'informations avec les capteurs de différents types (battements cardiaques ou température corporelle par exemple), jusqu'à la médication (dosage de médicaments par impulsion électrique ou bien thérapie par exemple)³⁻⁵. La figure 2 ci-dessous permet d'avoir un aperçu des opportunités de la bioélectronique.

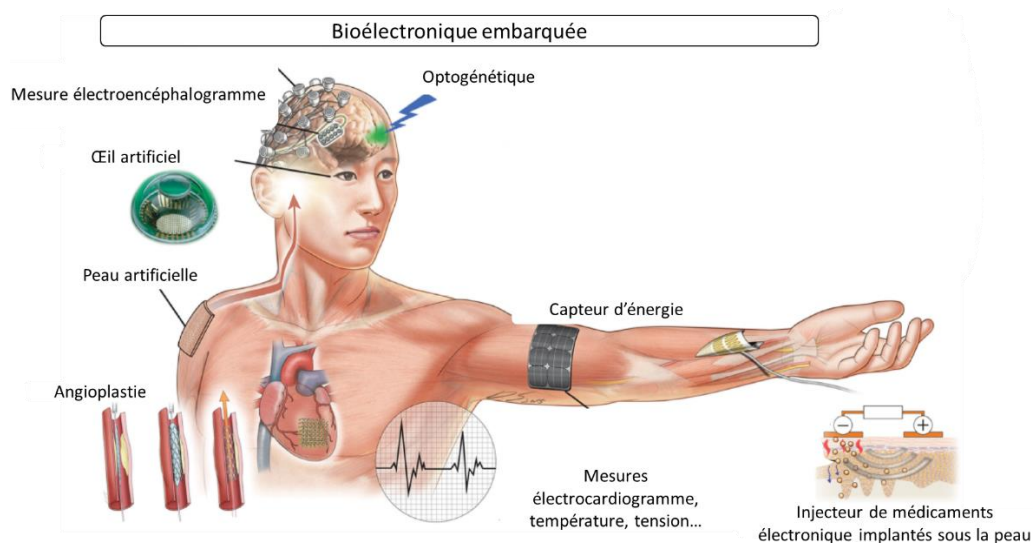


Figure 2. Applications de l'électronique organique en biologie.

L'impression sur substrat flexible renforce donc l'offre du marché actuel de l'électronique transparente, et ouvre également la voie à de nouvelles opportunités. L'ITO, le matériau leader du marché actuel est toutefois en retrait dans ce domaine. Plusieurs limites, notamment la rigidité du matériau, ne permettent pas un usage pérenne sur le marché du flexible.

Toutefois, des études sont en cours afin de trouver les matériaux pouvant alimenter ce marché. Des matériaux alliant les performances de l'ITO (grande transparence et bonne conduction électrique) avec une très grande résistance mécanique. Les matériaux d'intérêt à l'étude dans la littérature, actuellement sont : pour les matériaux métalliques, des réseaux de nanofils, et pour les matériaux carbonés, des réseaux de nanotubes de carbone ou de graphène ou même des polymères conducteurs.

Les nanofils d'argent apparaissent comme étant le matériau le plus mature dans la littérature⁶. En effet, l'utilisation sous forme de réseaux percolants permet l'élaboration d'électrodes transparentes flexibles performantes.

Pour répondre au développement d'alternatives à l'ITO à base de réseaux de nanofils d'argent, nous avons choisi d'adopter une stratégie dite *safer by design*.

Cette méthode de conception, portée par le labex Serenade (Safer Ecodesign Research and Education applied to NANomaterial DEvelopment) à l'origine du financement de cette thèse, se positionne sur une mise en œuvre des matériaux en intégrant le facteur environnemental et l'humain au même niveau que les propriétés recherchées. Ainsi, en plus d'être performants en termes de propriétés recherchées, les matériaux synthétisés devront répondre aux critères de toxicité faible à nulle (dans la mesure du possible) durant toute leur durée de vie (de la fabrication à la fin de vie).

Ces travaux de thèse auront donc trois axes principaux que sont : la synthèse de nanofils d'argent à morphologie contrôlées, l'étude de la stabilité et des propriétés optoélectroniques des électrodes qui seront fabriquées, et l'étude de la toxicité de ces différentes morphologies de nanofils d'argent. Cette étude de toxicité est d'autant plus importante que les nanofils d'argent sont également susceptibles d'être intégrés dans des dispositifs bioélectroniques.

Ce manuscrit sera constitué de quatre chapitres qui seront agencés de la façon suivante : Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique des trois axes de la thèse. La première partie énonce les progrès actuels du marché des films conducteurs transparents ainsi que les motivations autour des nanofils d'argent. Puis, une seconde partie est consacrée à la synthèse des nanofils d'argent en solution, notamment, les méthodes de synthèse les plus citées dans la littérature avec leurs avantages et inconvénients. Avec une attention toute particulière sur la synthèse par le procédé polyol, avec une bibliographie approfondie sur les paramètres critiques influençant la morphologie des objets synthétisés, ainsi que des mécanismes permettant la croissance des nanofils. La troisième partie du chapitre concerne les propriétés optiques, électroniques et mécaniques des nanofils d'argent, discutées dans la littérature. Enfin, la quatrième partie s'intéresse à la toxicité des nanofils d'argent. Avec un rappel du contexte de toxicologie actuel sur les nanomatériaux en général, puis, l'état de l'art sur la toxicité des nanofils d'argent. Cet état de l'art regroupe les données actuelles en termes de toxicité, ainsi que les alternatives *safer by design* permettant une maîtrise des effets biologiques.

Le second chapitre du manuscrit s'intéresse à la stratégie de synthèse des nanofils d'argent à morphologies contrôlées mise en place au cours de la thèse. La première partie du chapitre est consacrée à une étude paramétrique de la synthèse polyol visant à contrôler indépendamment le diamètre et la longueur des nanofils d'argent. L'objectif de cette approche très expérimentale est de définir et étudier précisément les protocoles de synthèse des nanofils d'argent à dimensions contrôlées. La seconde partie porte sur la détermination des rendements de synthèse et de purification des nanofils d'argent. Avec, en premier lieu, la proposition d'une méthode d'amélioration de la technique de purification actuelle du laboratoire. Puis, une seconde méthode d'amélioration du rendement basé sur la synthèse polyol, grâce à une modulation des paramètres de synthèse.

Le troisième chapitre présente les propriétés optoélectroniques et la stabilité environnementale des morphologies de nanofils d'argent synthétisées. Des mesures de transmittance, de haze, de résistance de surface visant à étudier l'impact des différentes morphologies sur les performances des nanofils d'argent. L'étude de stabilité menée sous différentes contraintes environnementales (lumière, forte humidité, chaleur) permet d'évaluer la fiabilité de différentes morphologies synthétisées.

Enfin, le dernier chapitre vise à identifier le seuil de toxicité des différentes morphologies de nanofils d'argent synthétisés et également la recherche de la morphologie la plus sûre en usage. Deux voies de pénétration préférentielles ont été identifiées, la voie cutanée et l'inhalation. Pour ces deux voies, des études *in vitro* ont été menées sur des cellules spécifiques. Pour la voie cutanée, les fibroblastes ont été choisis pour les études, nous nous plaçons dans un scénario où les matériaux ont traversé l'épiderme. La viabilité cellulaire selon les différentes morphologies a été déterminée, et une étude plus poussée a été menée afin de proposer un mécanisme induisant la toxicité observée. Les macrophages ont été choisis comme type cellulaire pour le contact par inhalation. La viabilité cellulaire selon les dimensions des nanofils a également été déterminée, suivi d'une étude du niveau d'inflammation ainsi que de la persistance de cet effet suite au contact avec les nanofils.

Ce manuscrit va s'attacher à mettre en forme les étapes typiques d'une approche, qui peut être qualifiée de *safer by design*, pour un matériau à fort potentiel applicatif comme les nanofils d'argent avant une mise sur le marché.

Chapitre 1 : Bibliographie

I-Etat de l'art sur les électrodes transparentes flexibles

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principaux matériaux utilisés pour la fabrication d'électrodes conductrices transparentes. Dans un premier temps, nous reviendrons sur les électrodes à base d'oxydes métalliques : les matériaux constitutifs ainsi que leurs limites et devenir dans ce nouveau marché tourné vers le flexible. Puis nous passerons en revue les matériaux émergents de l'électronique transparente flexible : les méthodes de mises en œuvre, les applications possibles ainsi que leurs points forts et limites.

I.1-Oxydes métalliques et enjeux économiques

Aujourd'hui la plupart des objets optoélectroniques qui constituent notre quotidien contiennent des électrodes conductrices à base d'oxydes métalliques déposés en couche mince. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont formés d'un semi-conducteur à base d'oxyde métallique dont les propriétés électriques sont améliorées grâce à un dopant⁷. Le matériau de référence est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), quel est ce matériau et pourquoi domine-t-il le marché ?

L'ITO se compose d'un alliage à base d'oxyde d'indium (90 % massique) et d'oxyde d'étain. Sous forme de couches minces, les propriétés électriques sont remarquables avec une résistance surfacique de l'ordre de 20 ohm/sq pour un taux de transparence de l'ordre de 90 %.

L'indium, composant majoritaire de l'alliage, est un métal considéré comme stratégique car celui-ci est indispensable dans beaucoup d'applications et est soumis à une demande croissante. Effectivement les applications énumérées dans le graphe de la figure 3a telles que les écrans ou le photovoltaïque subissent une forte croissance actuellement, notamment au niveau des écrans très consommateurs d'indium. La domination asiatique du marché de l'indium, en fait également un minerai très critique soumis à de fortes fluctuations au niveau du prix et de la disponibilité comme on peut le voir dans la figure 3b avec plus de 80 % de la production d'indium qui y est localisée⁸.

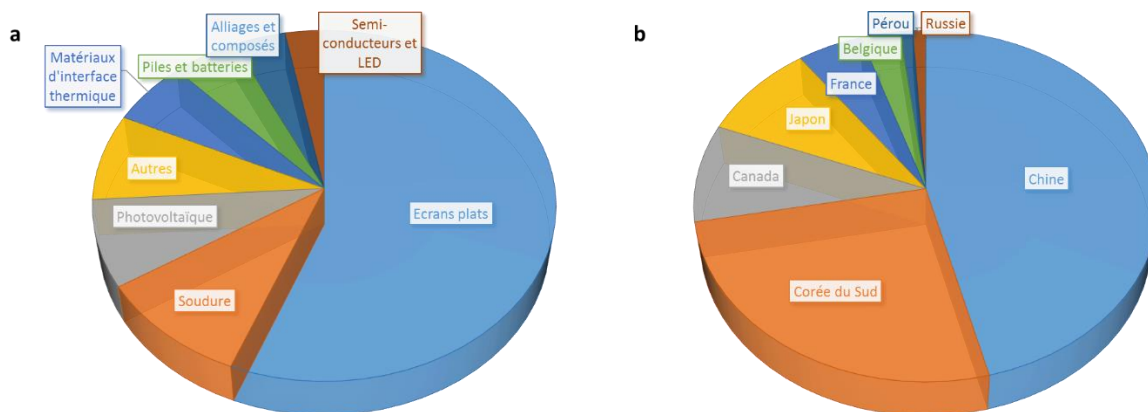


Figure 3. Répartition de l'utilisation et des pays producteurs d'indium⁸.

a : utilisation de l'indium par application (2012) ; b : production mondiale d'indium par pays (2015)

Plusieurs approches sont possibles pour la mise en œuvre des électrodes à couches minces d'ITO. La méthode utilisée actuellement dans l'industrie est le dépôt physique en phase vapeur (PVD) de la couche mince directement sur le substrat. Celle-ci permet d'obtenir les meilleures performances mais comporte de sérieuses limites. La mise en œuvre nécessite une grande quantité d'énergie pour former un plasma, maintenir un vide secondaire et également chauffer à de fortes températures ($> 400^{\circ}\text{C}$)^{9,10}. Ce type de dépôt permet d'avoir une couche très conductrice grâce à une plus grande cristallinité des oxydes. Cependant, à cette méthode relativement coûteuse s'ajoute un prix conséquent des matières premières, et de plus le dépôt n'est pas efficace.

Des synthèses en solution ont été proposées pour diminuer drastiquement les coûts, synthèse de type sol-gel ou sous forme de nanoparticules. Le matériau en solution peut être formulé pour être déposé selon des techniques « bas coût » comme la tournette, la sérigraphie ou même le spray qui nécessitent tout de même un recuit à haute température ($> 600^{\circ}\text{C}$). Cependant les performances se retrouvent en deçà de ce que propose la technique de dépôt par PVD même si les recherches tendent à améliorer les performances¹¹⁻¹⁵.

Tenant compte du côté stratégique de l'indium, d'autres types d'oxydes métalliques pouvant rivaliser avec l'ITO sont développés. Les oxydes conducteurs à base d'oxyde de zinc (ZnO) sont privilégiés, d'une part grâce à des performances équivalentes pour un coût mille fois inférieur. Le ZnO peut être couplé à différents dopants dont l'indium (IZO) permettant néanmoins de diminuer la quantité d'indium par rapport à l'ITO, le gallium (GZO) ou bien l'aluminium (AZO) pour s'affranchir complètement de ce dernier. Nous avons également l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) permettant de s'affranchir de l'indium et qui présente

de bonnes performances¹⁶⁻¹⁸. Les voies de synthèse et dépôt de ces derniers sont semblables à l'ITO donc des limites similaires liées à l'utilisation du vide ou de températures élevées de recuit. À cela vient s'ajouter une stabilité moindre aux contraintes environnementales lorsque les films sont très fins (< 200 nm) or la transparence est liée à l'épaisseur^{14,19-22}.

Aujourd'hui le marché de l'électronique se tourne vers des dispositifs flexibles, les prédictions que nous pouvons voir sur la figure 4 attestent une croissance très rapide de l'électronique flexible jusqu'à prendre plus de 50 % des parts du marché dans dix ans⁶.



Figure 4. Prédictions du marché de l'électronique transparente flexible par rapport à l'électronique transparente actuelle⁶.

Les anciennes technologies à base d'ITO (à gauche) seront remplacées graduellement sur certains marchés (à droite) par leurs équivalents flexibles jusqu'à dépasser 50% des parts dans dix ans.

Les couches conductrices devront donc être déposées sur des substrats flexibles. Ce qui induit l'impossibilité de déposer à des hautes températures comme à l'accoutumée car pour les substrats les plus résistants la température maximum supportable ne dépasse pas les 250°C , or à basse température les phases amorphes sont plus importantes ce qui diminue drastiquement les propriétés électriques des TCO. De plus, suite à des dépôts sur substrats flexibles, des déformations suivies de cassures de la couche continue d'oxyde conducteur sont observées^{23,24}, donc le matériau est plutôt rigide. Ces limites des oxydes métalliques dans

ce nouveau marché du flexible très prometteur pousse vers la recherche d'autres types de matériaux présentant des performances similaires, déposables à basses températures et résistants aux contraintes mécaniques. Les matériaux pressentis ayant les qualités cités ci-dessus sont soit de types carbonés avec les nanotubes de carbone, le graphène ou bien les polymères conducteurs, soit les métaux sous forme de réseaux de nanofils ou de grille métalliques, et enfin les matériaux hybrides afin de pouvoir tirer les avantages de chacun^{1,25,26}.

Sur la figure 5 ci-dessous, montrant une analyse de recherche Scopus avec les mots clés « transparent » et le matériau, nous pouvons voir l'évolution de la littérature pour les principaux matériaux voués à être utilisés dans l'électronique flexible. Une analyse rapide permet de constater que pour le graphène, les nanofils d'argent ou le PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)) le nombre de publications portant sur le sujet est en croissance tandis que pour les nanotubes de carbone nous assistons à une diminution depuis 2010. Cette première analyse permet déjà de voir que les nanotubes de carbone souffrent d'une baisse d'intérêt dans le domaine des électrodes transparentes, le graphène et les nanofils d'argent présentent le plus grand intérêt actuellement. Par la suite, nous verrons que le graphène présente certaines limites permettant aux nanofils d'argent d'être l'option la plus probante actuellement.

Les méthodes de dépôt bas coût commencent à se démocratiser dans l'industrie afin de préparer la mise en place de cette nouvelle technologie avec des procédés déjà disponibles¹. Les matériaux proposés ont pour la plupart intéressé les chercheurs dès le début du 21^{ème} siècle et bien que les nanotubes de carbone soient les plus anciens à être étudiés, les métaux semblent être l'option la plus prometteuse, et plus particulièrement les réseaux de nanofils ou les grilles à base d'argent ou de cuivre. Avec notamment une commercialisation effective par des grands acteurs industriels alimentant les marchés tels que BASF pour les nanofils ou bien Sharp pour les grilles⁶.

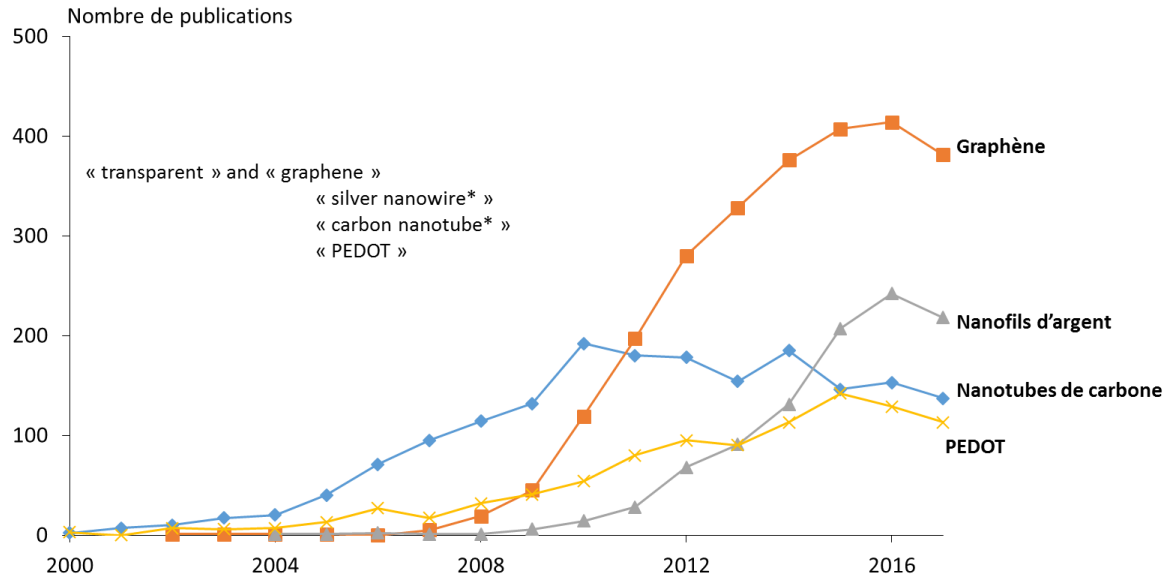


Figure 5. Evolution du nombre de publications portant sur les principales alternatives à l'ITO dans l'électronique transparente flexible.

Les nanofils d'argent ainsi que le graphène et le PEDOT présentent encore un grand intérêt dans la littérature pour les électrodes transparentes tandis que l'alternative des nanotubes de carbone subit une baisse d'intérêt depuis 2010 dans le domaine des électrodes transparentes.

L'industrie des films conducteurs transparents est aujourd'hui dominée par les oxydes métalliques. Cependant, avec des techniques de mises en œuvre « agressives » et une rigidité avérée, les oxydes métalliques sont limités pour ce nouveau marché de l'électronique flexible.

Dans la partie suivante nous allons nous focaliser sur les matériaux permettant la mise en œuvre d'électrodes conductrices transparentes et flexibles. Nous évoquerons les méthodes de synthèses des matériaux ainsi que leurs avantages en termes d'électrodes conductrices.

I.2-Matériaux carbonés

Dans l'optique de recherche de résistance aux contraintes mécaniques, typiquement les flexions et étirements, les matériaux carbonés sont de sérieux candidats. Cette famille regroupant les matériaux organiques conducteurs tels que les polymères ou bien les nanotubes de carbone et le graphène, permet de mettre en œuvre des électrodes ayant des propriétés optoélectroniques comparables aux électrodes fabriquées avec des oxydes métalliques. Chaque matériau comporte évidemment ses avantages et inconvénients ce qui permet de pouvoir cibler certaines applications selon leurs propriétés intrinsèques.

Nous allons, ici, faire une brève introduction sur chacun de ces matériaux carbonés en explicitant leurs propriétés optoélectroniques et mécaniques ainsi que les différentes applications pressenties.

1.2.1-Graphène

Pour introduire ce matériau, nous allons nous référer au graphite qui est un minéral de carbone (constitution allotrope du diamant) que l'on retrouve naturellement. Ainsi lors des premières mises en œuvre, les feuillets de graphite étaient tout simplement séparés. Le graphène correspond donc à une monocouche atomique de carbone.

La dimension nanométrique du graphène lui confère des propriétés optiques remarquables avec une très grande transparence, de l'ordre de 98 % pour une monocouche, et qui s'atténue avec le nombre de couches (2.3 % par feuillets). Nous pouvons souligner également une excellente conductivité thermique de 5300 W/m.K, à titre de comparaison l'argent présente une conductivité thermique de l'ordre de 400 W/m.K. De par sa configuration composée de carbone sp² dans une structure conjuguée, nous pouvons souligner une bonne résistance aux déformations avec un module d'Young pouvant aller jusqu'à 1 TPa^{3,27,28}.

Deux voies de synthèses principales sont possibles pour obtenir du graphène, soit par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou par exfoliation de graphite à partir du graphite.

La méthode CVD, qui consiste à venir former les couches de graphène sur un substrat métallique à l'aide d'un précurseur gazeux comme le méthane par exemple puis le film est transféré sur le substrat correspondant. Cependant elle est nettement plus cher à mettre en place et le transfert peut détériorer le film²⁹. Cette méthode, bien qu'elle permette d'avoir des résistances de surface de l'ordre de 100 ohm/sq à 97 % de transparence, exige des températures élevées ce qui rend impossible le dépôt directement sur substrat flexible. Pour contourner cette limite une méthode de CVD assisté par plasma (ICP-CVD) a été proposée par Kim et al., avec l'aide du plasma le dépôt est possible à moins de 300°C sur substrat flexible. Les électrodes réalisées avec cette méthode montrent une bonne résistance à l'étirement, cependant les propriétés optoélectroniques restent bien en deçà de ce que l'on recherche, nous sommes de l'ordre de 100 kohm/sq pour 90 % de transparence. Les électrodes étant réalisées sous forme de couche continue, les dimensions des feuillets de graphène ne permettent pas de fabriquer des dispositifs à grande dimension^{3,30}.

Historiquement, l'exfoliation a donc été la méthode à voir le jour en premier. Les premières méthodes d'exfoliations ont été faites par voie sèche en venant simplement décoller les feuillets de graphite via un adhésif^{28,31,32}, l'autre méthode en solution se fait par oxydation du graphite par électrochimie^{3,28,33}. Cette dernière méthode renvoie à la formation de graphène comprenant plus d'impuretés que par CVD et un recuit thermique à haute température est nécessaire, avec des résistances de surface tout de même élevées de l'ordre 700 ohm/sq^{3,28}.

Le point fort de la synthèse par exfoliation réside dans le fait de pouvoir mettre en œuvre du graphène qui peut être fonctionnalisé, appelé également le graphène oxydé.

De par ses propriétés physiques notamment de résistance aux contraintes, le graphène est donc compatible avec la majorité des applications demandant une grande flexibilité. Les résistances de surfaces au-delà de 100 ohm/sq ne sont pas compatibles pour des applications telles que le solaire. Par contre, pour des surfaces tactiles, le graphène est totalement utilisable. Cependant il est difficile actuellement de concevoir des feuillets de grande dimensions, ce qui limite fortement la mise en œuvre d'électrodes à grandes surfaces^{3,28,34}. Ci-dessous sur la figure 6 nous pouvons voir un concept fonctionnel de montre totalement enroulée avec une couche conductrice en graphène³⁵.



Figure 6. Prototype fonctionnel d'un téléphone mobile totalement enroulable avec une couche active à base de graphène³⁵.

Présentation au Mobile World Congress (MWC) 2016 par la société FlexEnable d'un téléphone ayant un écran à base de graphène totalement enroulé sur le poignet.

Maintenant nous allons nous focaliser sur l'autre matériau formé entièrement de carbone, les nanotubes de carbone.

1.2.2-Nanotubes de carbone

Afin de présenter de façon succincte les nanotubes de carbone (CNTs), nous pouvons simplement les comparer à des feuillets de graphène sous forme de cylindre. Plusieurs structures sont observables, les nanotubes de carbone mono-parois et les nanotubes multi-parois. Lors de la synthèse, généralement, seul un tiers des produits synthétisés adopte un comportement métallique pour les CNTs simple paroi. Il est tout de même possible de procéder à un dopage par un oxydant afin d'améliorer les propriétés électriques.

A l'opposé les CNTs multi parois qui ont tous un comportement métallique dès lors que les diamètres individuels dépassent 10nm³⁶. Les mono-parois sont privilégiées pour la mise en œuvre d'électrodes transparente car leur résistance de surface est bien plus basse que pour une même électrode fabriquée avec des CNTs multi parois, comme nous pouvons le voir sur la figure 7a.

Plusieurs méthodes permettent la mise en œuvre des CNTs dont des méthodes CVD avec l'aide d'un catalyseur, la croissance par décharge électrique ou bien l'ablation laser. Chacune influence fortement les propriétés optoélectroniques, en jouant sur la qualité du produit final par rapport aux impuretés par exemple ou bien sur le comportement métallique.

Geng et al.³⁷ ont fait une comparaison de l'influence de la synthèse sur les performances des électrodes. Cette étude a notamment permis de déterminer que les facteurs influençant les performances sont le diamètre, la part du comportement métallique et la qualité de dispersion des solutions.

Il apparait donc que la méthode CVD est la plus défavorable car les diamètres sont plus petits et beaucoup de nanotubes à dominance semi-conducteurs sont présents contrairement aux méthodes par ablation laser ou par arc électrique³⁷, comme l'indique la figure 7b ci-dessous reprenant les valeurs de résistance de surface en fonction de la méthode de synthèse.

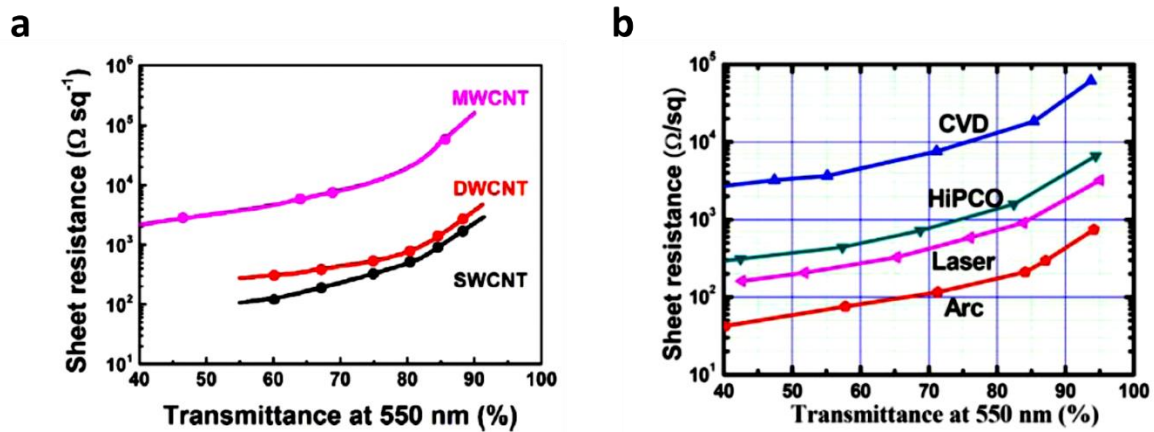


Figure 7. Résistance de surface des CNTs en fonction du nombre de parois et de la méthode de synthèse.

a : Résistance de surface de CNTs mono parois (SWCNT), double parois (DWCNT) et multi parois (MWCNT) en fonction du pourcentage de transmittance à 550nm. On remarque que pour une transmittance donnée, la valeur de la résistance de surface diminue avec le nombre de parois³⁶. **b** : Résistance de surface de CNTs mono paroi en fonction de la méthode de synthèse. Les synthèses permettant d'obtenir des diamètres plus grands et une part de CNTs métallique plus élevés diminuent la valeur de la résistance de surface pour une transmittance donnée³⁷. CVD : dépôt chimique en phase vapeur, HiPCO : monoxyde de carbone sous haute pression, Laser : ablation laser, Arc : arc électrique.

A l'inverse des oxydes métalliques ou bien du graphène, les CNTs ne forment pas un film continu lorsqu'ils sont déposés pour former une électrode. Ceux-ci forment un réseau percolant à partir d'un certain nombre déposé pour assurer la conductivité électrique : les contacts physiques entre chaque nanotube assurent la conduction d'une extrémité à l'autre de l'électrode, par un chemin de percolation. Plus les chemins seront nombreux, et plus le transport des porteurs de charge sera facilité et ce qui permet donc une diminution de la résistance de surface.

La figure 8 ci-dessous matérialise ces chemins de percolation lors de l'application d'un courant sur une électrode faite à partir d'un réseau aléatoire de CNTs. Pour ce type de conduction, l'efficacité du transport des électrons est liée à la résistance de contacts entre les jonctions, notamment, entre un CNT métallique et un CNT semi-conducteur, la résistance est élevée^{36,38}.

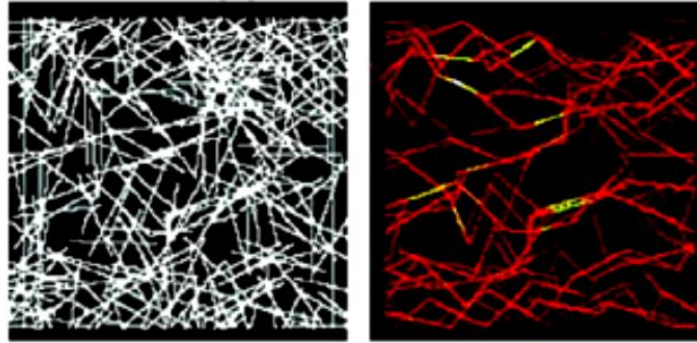


Figure 8. Matérialisation des chemins de percolation des électrodes à base de CNTs²⁸

Electrode à base de CNTs générée à partir d'un réseau aléatoire (à gauche) et la mise en évidence des chemins de percolation lorsqu'un courant est appliqué sur l'électrode (à droite). Seulement certains contacts permettent la conduction électrique.

La longueur des nanotubes joue aussi un rôle important dans la percolation. Plus les CNTs sont longs plus la percolation sera atteinte avec un nombre d'objet plus faible, comme le montre la formule de la théorie de percolation suivante³⁹ :

$$n_c \cong 5.64/L^2$$

Avec n_c la densité critique de percolation et L la longueur des objets.

Les électrodes non optimisées à base de CNTs présentent des résistances de surface de l'ordre du kohm/sq pour une transparence de 90 %. Un traitement chimique des électrodes, appelé également dopage, permet d'améliorer les performances. Ce traitement vise à l'oxydation des nanotubes du réseau afin d'améliorer les jonctions, ainsi les résistances de surface peuvent être abaissées jusqu'aux alentours de 40 ohm/sq après traitement et la transparence n'est que faiblement touchée. Il faut souligner que ces traitements nécessitent un recuit à plus de 400°C, ce qui est un frein majeur pour les substrats souples^{36,38}.

Les performances des CNTs leur permettent d'être utilisés dans certaines applications en électrodes transparentes comme dans les applications tactiles par exemple. Mais les résistances de surface trop élevées limitent beaucoup l'utilisation des nanotubes de carbone, du moins seuls, dans d'autres types d'applications.

Maintenant, intéressons-nous à un autre type de matériau carboné, les polymères conducteurs.

1.2.3-Polymères conducteurs

Étant pour la majorité des cas isolants électriques, les polymères sont difficilement perçus comme conducteurs. Pourtant lorsque la configuration électronique permet une libre circulation des électrons à travers la structure, lorsque la molécule est conjuguée, le polymère est capable de conduire l'électricité en adoptant un comportement semi-conducteur ou même métallique. La figure 9 présente quelques structures moléculaires de polymères conducteurs. Les propriétés électriques peuvent être améliorées lorsque la structure est dopée par un agent chimique, qui vient oxyder le polymère⁴⁰.

Le matériau « porte étendard » de cette catégorie est sans doute le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé avec du poly(styrènesulfonate) ou tout simplement PEDOT:PSS. C'est celui qui présente les meilleures conductivités électriques associées à une grande transparence et est dispersable en milieu aqueux. Parmi les alternatives à l'ITO, les polymères conducteurs sont parmi les moins chers du marché ce qui est un grand atout^{41,42}.

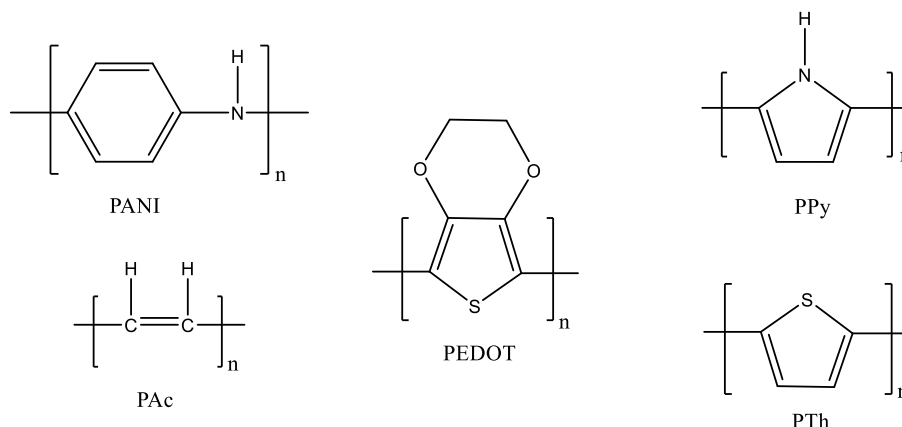


Figure 9. Quelques structures de polymères conducteurs.

PANI : polyaniline ; **PAC** : polyacéthylène ; **PEDOT** : poly(3,4-éthylènedioxythiophène) ; **PPy** : polypyrrole ; **PTh** : polythiophène.

Les électrodes à base de PEDOT:PSS présentent des propriétés déjà très intéressantes sans aucun dopage, la transmittance avoisine 90 % pour une résistance de surface de l'ordre de 300 ohm/sq. De plus il est important de souligner un très faible taux de diffusion de la lumière, inférieur à 1 %, paramètre très important pour certains dispositifs comme les écrans.

Avec un dopage, par l'éthylène glycol par exemple, la résistance de surface est fortement diminuée jusqu'à 150 ohm/sq. Il est même possible d'améliorer encore plus les performances en remplaçant le PSS par un anion de plus petite taille comme il a été démontré par Gueye et al.⁴³. Ceci permet d'augmenter drastiquement la conductivité du PEDOT. De plus, un traitement acide améliore encore plus les propriétés, ceci est dû à une amélioration de la cristallinité du matériau ce qui augmente la part du comportement métallique de celui-ci. Ces traitements permettent d'atteindre des résistances de surface inférieures à 60 ohm/sq pour 90% de transparence.

Les électrodes fabriquées présentent une très bonne stabilité électrique et mécanique. Il a été démontré dans la littérature qu'après plus de 500 cycles de flexion avec un rayon de courbure de 9 mm, la résistance de surface est inchangée⁴⁴.

Malgré ces performances exceptionnelles le PEDOT présente des limites, notamment une grande sensibilité à l'humidité⁴⁵

Dans la partie suivante, nous allons discuter des métaux utilisés en matériaux transparents conducteurs.

I.3-Métaux

Pour la conductivité électrique les métaux sont effectivement les meilleurs candidats comparés aux matériaux évoqués précédemment. En tant que matériaux conducteurs transparents, les métaux peuvent se retrouver sous forme de nanofils ou bien de grilles. Les métaux couramment utilisés dans la littérature en tant qu'électrode transparente sont ceux des colonnes 10 et 11 du tableau périodique.

Grâce à une conductivité élevée, associée à un prix relativement abordable, les métaux les plus cités dans la littérature lors des vingt dernières années dans ce domaine sont l'argent et le cuivre.

Le graphe ci-dessous (figure 10), effectué avec les mots clés correspondant à chaque métal et « transparent conductive film » sur Scopus, permet de visualiser un nombre de publication largement supérieur pour l'argent et le cuivre par rapport aux autres métaux.

Dans cette partie, les exemples vont donc se référer à l'argent et au cuivre. Avec une grande conductivité électrique équivalente à l'argent, une grande abondance (1000 fois plus

abondant que l'argent) et un bas coût (100 fois moins cher que l'argent), le cuivre est considéré comme l'alternative bas coût aux électrodes à base d'argent.

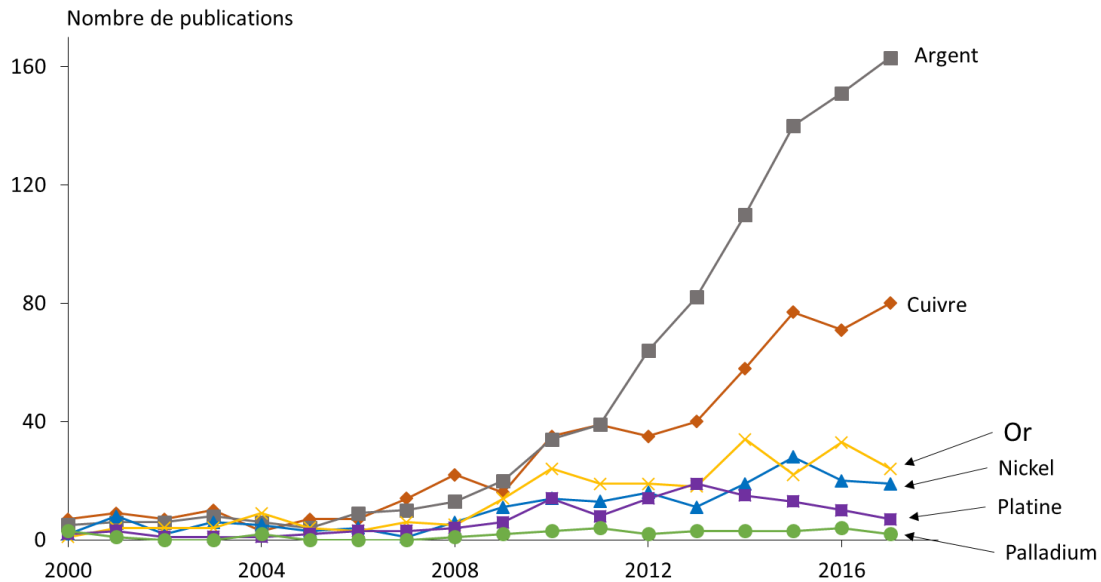


Figure 10. Répartition des métaux dans la littérature sous forme de films conducteurs transparents (analyse Scopus).

A l'instar des CNTs, la conduction électrique pour les réseaux de nanofils et de grilles est assurée par des chemins de percolation, comme nous pouvons le voir sur la figure 11 ci-dessous montrant un réseau aléatoire de nanofils⁴⁶⁻⁴⁸.

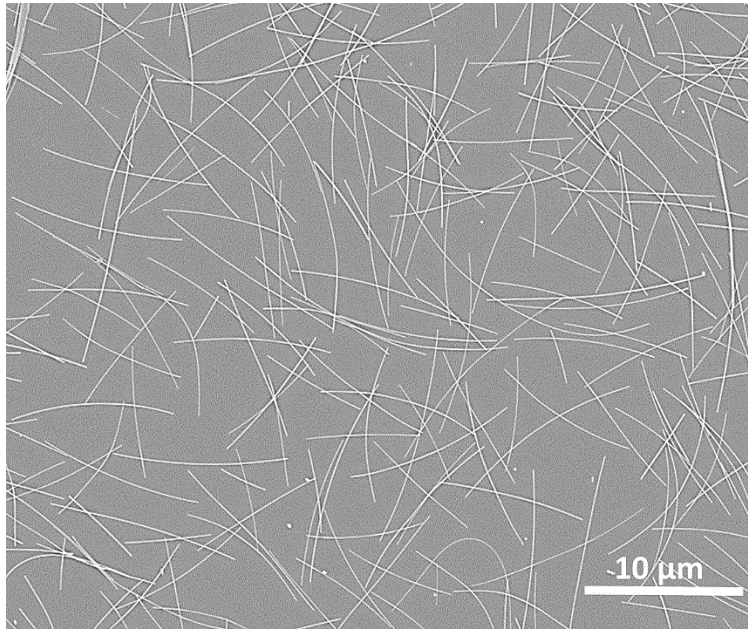


Figure 11. Réseau aléatoire percolant de nanofils d'argent.

Pour former les nanofils métalliques, qu'ils soient d'argent ou de cuivre, plusieurs méthodes sont possibles mais les synthèses en solution sont privilégiées car facile à mettre en œuvre et permettent un bon rendement ainsi qu'un contrôle de la morphologie. De plus la mise à l'échelle industrielle est bien avancée. Typiquement, on retrouve des synthèses type hydrothermales avec l'utilisation d'argent encapsulant ou bien par voie électrochimique avec une matrice physique (le détail de ces synthèses se trouve au Chapitre 1.II.1.1). Ces méthodes de synthèses permettent d'obtenir une gamme très variée de dimensions, de 3 nm à 120 nm de diamètre et de 5 à 100 µm de longueur.^{34,46}

Les électrodes à base de nanofils métalliques sont facilement réalisables selon les techniques bas coûts, sérigraphie, nébulisation, enduction par barre de Meyer, etc... Donc totalement compatible avec l'électronique flexible. Les performances dépendent non seulement de la morphologie des nanofils mais également de la technique de dépôt utilisée. Bien que l'argent puisse être relativement cher, le peu d'argent déposé et les méthodes de dépôts ne nécessitant ni vide ni grande énergie permettent de fortement amortir par rapport à l'ITO.

Globalement les nanofils d'argent et de cuivre permettent d'avoir des résistances de surface très basses de 5-100 ohm/sq pour des transparences de 70-97 % et des taux de diffusion de 1-20 %. Ces performances permettent de les utiliser dans quasiment tous les dispositifs optoélectroniques, de plus, la flexibilité est excellente avec des résistances de surfaces

quasiment inchangées même après 1000 cycles de flexions. Ce compromis de performances est bien meilleur que les autres alternatives^{34,47}.

Cependant la stabilité peut être discutée, notamment pour les nanofils de cuivre. Les deux métaux sont sujets à l'oxydation mais le cuivre est nettement plus sensible, en 40 jours la résistance de surface peut doubler dans une atmosphère sèche tandis que pour les nanofils d'argent il faut au moins 3 mois pour observer ce phénomène. Certaines méthodes d'hybridations ou d'encapsulations permettent d'améliorer la stabilité^{49,50}.

Les grilles métalliques permettent de diminuer fortement les résistances de surface par rapport au nanofils, et, théoriquement, de mieux maîtriser les propriétés optoélectroniques. Cela se fait, en modulant la taille ou la forme du maillage ainsi que la largeur des lignes constituant le réseau, comme le montre la figure 12 ci-dessous avec différents motifs de grilles métalliques. Également, dans cette configuration, seule la matière nécessaire au bon fonctionnement de l'électrode est utilisée.

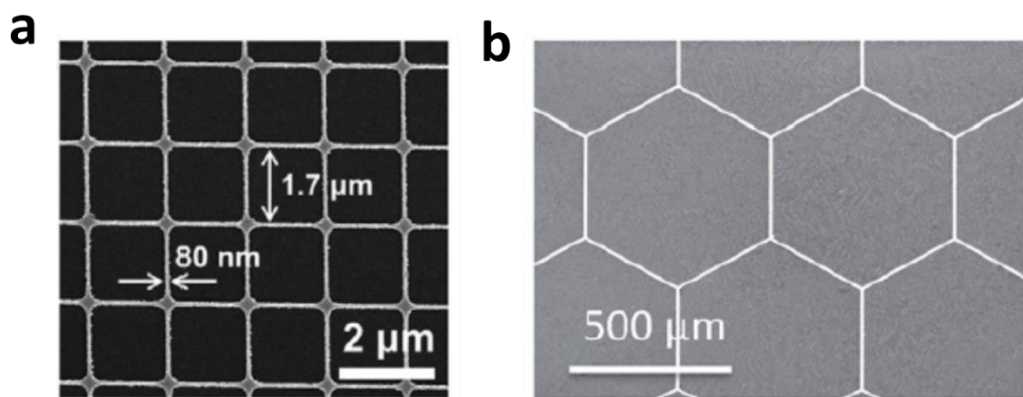


Figure 12. Différents motifs et tailles de maillages pour des grilles métalliques.

a : Grilles à maillage fins (2 µm) rectangulaire à base de cuivre-nickel⁴⁶. **b** : Grilles à maillage large (500 µm) hexagonal à base d'argent⁵¹.

La mise en œuvre se fait par des techniques permettant un dépôt directement sur le substrat en utilisant un masque comme pour de la lithographie ou l'impression à l'aide d'un précurseur métallique^{46,52,53}. Le précurseur est, pour la plupart, sous forme de nanoparticules métalliques, qui vont par la suite se souder sous l'effet des rayons UV ou de la chaleur⁵³⁻⁵⁵.

Comparativement, la mise en œuvre des grilles métalliques est plus chère que pour les nanofils.

L'épaisseur et la forme des grilles dépendent des matrices utilisées. Typiquement la finesse des lignes varie de la centaine de nanomètre jusqu'au micron, et la largeur des motifs est de l'ordre de la centaine de micron. Ces lignes relativement épaisses ont été choisies pour permettre le libre parcours moyen des électrons (≈ 40 nm)^{46,48,53,55}.

Les résistances de surfaces obtenues sont très basses pour de bonnes transparences, jusqu'à 2 ohm/sq pour une transparence de 90 %⁵³ et 4 ohm/sq pour une transparence de 95 %. La résistance aux flexions est également excellente avec plus de 50 000 cycles sans perdre la conduction.

Ces performances sont typiquement celles attendues pour les cellules solaires, par exemple, une cellule solaire fabriquée à partir d'une grille de cuivre-nickel confère un taux de conversion moyen de 6.94 %, comparable à la moyenne des cellules rigides à base d'ITO qui ont un taux de conversion moyen de 7.81 %⁴⁶. Ces performances sur les cellules solaires sont possible, notamment, car les grilles métalliques présentent un fort taux de diffusion avec une moyenne de 15 %⁵¹. Du fait de cette contrainte, il est difficile de pouvoir utiliser les grilles pour des applications type écrans.

Les matériaux présentés dans cette partie, qu'ils soient carbonés ou métaux, ont chacun leurs atouts qui permettent de les privilégier sur certaines applications par rapport aux autres. Par contre, des limites intrinsèques de chaque matériau sont susceptibles de perturber l'utilisation ou de réduire la durée de vie du dispositif.

Dans la partie suivante, nous allons voir quelles stratégies ont été mises en place pour contourner les limites de chaque matériau.

I.4-Matériaux hybrides

Le tableau ci-dessous (tableau 1), adapté de Langley et al.⁵⁶, permet de recenser les avantages et inconvénients de chacun des matériaux susceptibles d'équiper les dispositifs flexibles par rapport aux propriétés recherchées. Nous constatons, qu'aucun des matériaux ne comporte toutes les qualités recherchées. L'utilisation simultanée de matériaux ayant des propriétés antagonistes permettrait d'avoir un matériau rassemblant toutes ces propriétés attendues.

Ce tableau, toutefois contestable, ne se veut pas exhaustif mais permet d'identifier les critères importants permettant de discriminer un matériau vis-à-vis d'un autre.

	Résistance de surface	Transmittance	Flexibilité	Coût	Stabilité
TCO	Excellent	Excellent	Mauvais	Mauvais	Excellent
Nanofils/Grilles métalliques	Excellent	Excellent	Bon	Bon	Faible
Graphène	Mauvais	Excellent	Excellent	Mauvais	Bon
CNTs	Mauvais	Bon	Excellent	Mauvais	Bon
Polymères conducteurs	Bon	Bon	Excellent	Excellent	Faible

Légende

Excellent	Excellent
Bon	Bon
Faible	Faible
Mauvais	Mauvais

Tableau 1. Récapitulatifs des avantages et inconvénients des matériaux abordés.

La mise en place de matériaux hybrides a pour but de créer une synergie entre les constituants, que les faiblesses d'un des matériaux puissent être compensées par les forces des autres. Ainsi la voie de l'hybride permet également d'avoir un contrôle beaucoup plus fin sur les propriétés de l'électrode.

L'exemple typique de matériaux hybrides pour les nanofils métalliques serait les structures cœur-coquilles. La coquille permettant de protéger contre les contraintes environnementales, celle-ci peut être métallique ou bien un oxyde. Les nanofils bimétalliques cuivre-nickel (CuNi) en sont un très bon exemple, le nickel est utilisé pour protéger le cuivre contre l'oxydation. En dépit d'une résistance de surface plus élevée que lorsque le cuivre est utilisé seul, pour que celle-ci double il faudrait 400 ans contre 36 mois sans la coquille de nickel⁴⁶.

L'utilisation du dépôt par couches minces atomiques (ALD) permet de recouvrir les nanofils d'une couche d'oxyde protectrice. L'alumine déposée sur les nanofils d'argent permet de conférer une meilleure résistance thermique, jusqu'à 380°C, et une bonne résistance jusqu'à 85 % d'humidité relative^{46,48}.

Malgré une excellente flexibilité, les matériaux carbonés souffrent d'une très mauvaise conduction électrique. L'hybridation avec des nanofils métalliques permet d'obtenir des films plus conducteurs et encore plus flexibles. Coupler des nanofils d'argent avec du graphène permet de gagner en flexibilité, jusqu'à 100 % de flexions sans que la résistance de surface ne change. Également en conductivité avec une résistance de surface inférieure à 10 ohm/sq pour une transmittance de 94 %. Cette hybridation permet d'avoir une meilleure adhésion des nanofils d'argent sur le substrat^{34,57}.

De la même manière que l'hybridation avec du graphène, les hybrides CNTs/AgNW permettent aux nanofils de gagner en stabilité mécanique, même après des torsions à plus de 540° ou un pliage à 360° les électrodes restent encore conductrices^{34,36}.

Des hybrides tout carbone CNTs/graphène sont possibles mais les performances sont en deçà des hybrides avec des AgNW, la transparence est excellente (97 %) mais la résistance de surface est beaucoup trop élevée (≥ 300 ohm/sq)³⁶.

Les polymères également se retrouvent dans les matériaux hybrides, notamment avec les CNTs. Les films PEDOT:PSS/CNTs permettent un gain de stabilité électrique, avec une résistance de surface quasiment inchangée même après plus de 150 cycles de mise en tension. Cependant ce type de films présente de moins bonnes résistances de surfaces que des hybrides CNTs/AgNW et également une moins bonne résistance mécanique³⁶.

Cette catégorie hybride permet de pouvoir constater la présence quasi systématique des nanofils d'argent pour la fabrication d'électrodes flexibles transparentes. Grâce à ses propriétés optoélectroniques surpassant la concurrence, ce matériau apparaît donc vraiment comme l'alternative la plus probable à l'ITO dans les nouveaux marchés du flexible.

Pour la suite, nous allons nous focaliser sur les nanofils d'argent, en développant les différentes méthodes de synthèse, puis nous nous pencherons en détail sur la synthèse polyol qui est utilisée dans le laboratoire. En explicitant le mécanisme de formation et les paramètres importants de contrôle.

Ensuite, nous discuterons des méthodes de purification ainsi que de la stabilité des électrodes avec les éventuelles pistes d'amélioration.

Et enfin nous finirons par une ouverture sur la toxicité, les connaissances actuelles ainsi que les différentes approches pour maîtriser et diminuer les effets néfastes des nanofils d'argent, aussi bien pour l'homme que pour l'environnement.

II-Synthèses des nanofils d'argent en solution

La synthèse des nanofils d'argent est largement reportée dans la littérature depuis le début des années 2000. Selon la finalité recherchée, échelle laboratoire ou industrielle, certaines méthodes peuvent être pertinentes et avantageuses en termes de temps, de coût et de rendement. Parmi les différentes techniques utilisées nous pouvons discerner les synthèses par voie solide où les nanofils sont formés directement sur le substrat par des procédés type VLS (Vapor Liquid Solid) souvent utilisés pour la synthèse de semi-conducteurs et des synthèses en solution où l'on obtient une suspension dans un solvant. Les synthèses en solutions sont souvent privilégiées car compatible avec les techniques de dépôt bas coût.

Dans cette partie, nous discuterons des synthèses en solution de nanofils d'argent, évoquant les différents types ainsi que leurs avantages et inconvénients.

II.1-Procédés de synthèse en solution des nanofils d'argent

Dans cette partie, nous focaliserons le travail bibliographique sur les voies de synthèse en solution très largement rapportées dans la littérature^{48,56,58,59}.

Deux processus sont décrits : les procédés électrochimiques avec une initiation de la croissance dans un bain électrolytique. Pour ce type de synthèse une matrice physique est nécessaire pour assurer la croissance anisotropique. Puis les procédés de chimie plus « basiques » avec une initiation thermique en milieu réducteur. Pour cette dernière, la réaction peut être initiée par le contrôle de la température du milieu en utilisant un chauffage résistif ou bien par micro-ondes.

Bien que la mise en œuvre puisse être différente toutes ces synthèses utilisent des sels d'argent réduits qui sont réduits en argent solide. Et la croissance anisotropique est permise grâce à une matrice, physique ou bien chimique.

II.1.1-Synthèses initiées par voie électrochimique

La synthèse par voie électrochimique peut être classée dans la catégorie des synthèses assistées par matrice. Effectivement, la croissance des nanofils se déroule le plus souvent au sein d'une matrice nanoporeuse avec des dimensions de pores, de longueur et diamètre bien définis ce qui permet un contrôle très fin des dimensions. Les matrices type mica ou oxyde d'aluminium anodisé sont les plus souvent utilisées⁶⁰

Typiquement, les synthèses électrochimiques se déroulent dans un bain électrolytique. A l'intérieur duquel nous avons le précurseur d'argent, la matrice, l'agent réducteur et un agent permettant d'ajuster le pH du milieu. L'argent réduit se dépose directement dans la matrice. L'effet du pH est important dans ce type de synthèse car il permet d'ajuster l'homogénéité du dépôt sur la matrice.

La réaction peut être initiée par impulsion électrique, on parle alors d'électrodéposition. La réduction peut également s'initier d'elle-même, dans ce cas nous avons une réaction dite « electroless deposition ». Cette dernière peut être ajustée par le biais de la température⁶¹⁻⁶⁵. Les images de microscopie électronique de la figure 13 ci-dessous permettent de voir la croissance des nanofils dans la matrice.

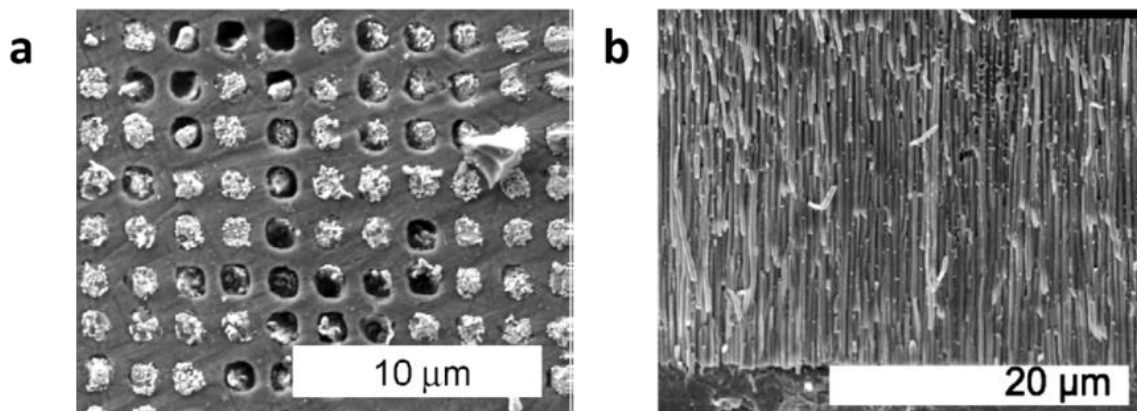


Figure 13. Croissance de nanofils d'Ag₂S dans une matrice poreuse d'aluminium.

a : Vue de dessus, **b** : vue latérale.

Les synthèses électrochimiques sont intéressantes en termes d'uniformité des dimensions et surtout d'une très grande versatilité de la morphologie, la seule limite est imposée par les dimensions de la matrice. Effectivement, les dimensions des nanofils synthétisés seront ceux

des matrices utilisées, par exemple Riveros et al.⁶⁶ ont synthétisé des nanofils de 170 nm de diamètre pour une longueur de 59 μm grâce à un moule en oxyde d'aluminium anodisé avec un diamètre de pores de 180 nm et une longueur approximative de 58 μm .

La seconde étape, de retrait du moule, est à souligner car dans la plupart des cas cela détériore les nanofils. Cette limite existe dès lors que l'on utilise un moule physique pour la croissance des nanofils. De plus la taille des moules limite fortement la quantité de nanofils que l'on peut produire

Bien que les synthèses électrochimiques permettent la synthèse d'objets uniformes avec un contrôle total des dimensions, l'utilisation de matrice physique est problématique au niveau du rendement.

Dans la section suivante, nous allons nous pencher sur les synthèses par voie chimique où la croissance anisotropique est possible sans matrice physique.

II.1.2-Synthèses par voie chimique

Les synthèses par voie chimique regroupent de façon large les synthèses dites solvothermales, le chauffage résistif ou les micro-ondes permettent d'amorcer la formation des nanofils en milieu réducteur⁶⁷⁻⁷².

Typiquement des germes générés in situ à l'aide d'un précurseur métallique et d'un agent nucléant amorcent la synthèse, on parle alors d'hétéronucléation. Puis un agent encapsulant joue le rôle de matrice pour permettre la croissance anisotropique en nanofils.

Ces synthèses permettent de couvrir une large gamme de diamètre allant de 15 nm jusqu'à 1 μm ainsi qu'une gamme également étendue de longueurs partant de 1 μm jusqu'à pratiquement 1 mm^{73,74}.

On distingue plus particulièrement le procédé polyol, où le solvant agit à la fois en tant que solvant et réducteur, des autres synthèses solvothermales avec introduction d'un agent réducteur comme l'hydrothermale par exemple.

La synthèse polyol se déroule à pression atmosphérique le plus souvent, même s'il est possible de l'effectuer dans un autoclave⁷⁵.

Les solvants utilisés sont de type alcool avec plusieurs fonctions OH comme l'éthylène glycol (2) ou le glycérol (3) qui sont les plus fréquemment rapportés dans la littérature. Ces fonctions alcools permettent une meilleure solvataion ainsi qu'un contrôle de la nucléation. Le côté réducteur de ces types de solvant s'active lorsqu'ils sont chauffés. Ce type de synthèse à haute température permet d'obtenir des matériaux avec une très bonne cristallinité⁷⁶.

Cette synthèse extrêmement rapide peut durer moins d'une heure et permet d'obtenir une grande quantité de nanofils grâce à un excellent taux de conversion^{48,58}.

Ce qui fait surtout la force de cette méthode est sa modularité, en jouant sur les paramètres, il est possible de contrôler la morphologie des nanofils, de plus, la mise à l'échelle pour les grands volumes a été démontrée^{77,78}.

Les autres métaux tels que l'or, le platine ou le nickel peuvent également donner des nanomatériaux à fort facteur de forme via la synthèse polyol mais ne donnent pas un aussi bon rendement que l'argent ou le cuivre.

Le principe de la synthèse hydrothermale est le même que pour la synthèse polyol, le milieu réactionnel est chauffé pour initier la synthèse.

Sa particularité est que la réaction se fait en milieu aqueux avec nécessairement l'utilisation d'un agent réducteur. Il peut être de type amine comme la méthénamine ou bien carboneyle comme le glucose ou l'acide citrique. Comparé à la synthèse polyol, les agents réducteurs utilisés ici n'ont pas un grand pouvoir de réduction, ce qui fait que les temps de synthèse sont relativement longs (> 3h).

Il est également possible de contrôler la morphologie des objets en jouant sur différents paramètres. Etant donnée qu'elle se fait le plus souvent sous autoclave, la pression de la chambre est l'un des paramètres critiques^{68,74}.

Les synthèses polyols et hydrothermales sont vraiment proches en termes de morphologie d'objets synthétisés et de rendement. Cependant, l'avantage du procédé polyol réside dans la durée plus courte de synthèse, une plus grande facilité à être réalisé à pression atmosphérique, et le solvant qui joue plusieurs rôles clés comme le montre le schéma de la figure 14 ci-dessous^{73,74,76,78,79}.

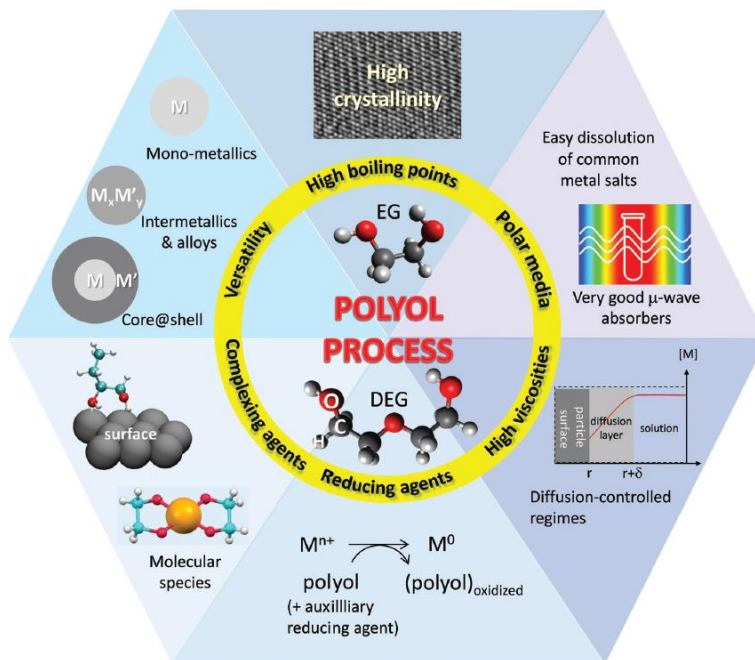


Figure 14. Avantage de la synthèse par le procédé polyol⁷⁶.

Le solvant, type polyol, est au cœur de la synthèse, en plus de servir d'agent réducteur. Le haut point d'ébullition permet la synthèse de matériaux avec une très bonne cristallinité. Grâce aux fonctions alcools, polaires, la solvataion est excellente pour les sels métalliques ainsi que la stabilisation et la protection des matériaux formés contre l'oxydation. La grande viscosité permet un contrôle de la nucléation. Et il est possible de former différents types de structures métalliques avec un ou plusieurs métaux.

Pour avoir un temps de synthèse encore plus rapide, il est possible de réaliser ces synthèses solvothermales en four à micro-ondes. La durée de synthèse est drastiquement abaissée, de 1h de synthèse pour les plus courtes en chauffage résistif nous passons à 10mn pour les plus longues en micro-ondes^{71,72}.

Pour finir avec cette partie, nous allons évoquer une dernière voie originale et marginale qui n'est ni électrochimique, ni solvothermale mais intéressante par sa mise en œuvre qui se veut respectueuse de l'environnement. En effet, celle-ci se revendique comme étant une voie de chimie verte, en essayant de se rapprocher au plus des principes de chimie verte énoncés par Anastas⁸⁰.

Il s'agit d'une synthèse photochimique faite en milieu aqueux avec seulement deux réactifs, les sels d'argent et l'agent réducteur.

Comme l'indique le schéma de la figure 15 ci-dessous, cette méthode rapportée par Wei et son équipe⁸¹ utilise l'acide phosphomolybdique comme agent réducteur.

Pour initier la réaction le milieu est irradié sous lampe UV pendant un court instant (10mn) afin d'exciter l'acide phosphomolybdique. En revenant à sa forme initiale celui-ci réduit les sels d'argent présent dans le milieu et sert également de matrice pour la croissance anisotrope. Cette seconde étape est, cependant, relativement longue (20h) mais autoentretenue.

La mise en œuvre en milieu aqueux, et la possibilité de pouvoir récupérer l'agent réducteur et donc de le réutiliser, rend vraiment intéressante cette voie, cela permet de limiter l'utilisation d'agent chimique.

Malheureusement sur cette étude aucune mention du rendement de synthèse n'a été faite, ce qui s'avère être un facteur très important.

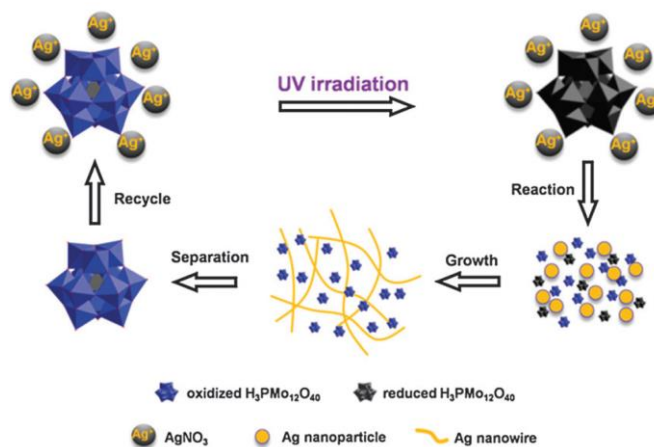


Figure 15. Synthèse de nanofils d'argent via photoréduction de l'acide phosphomolybdique⁸¹.

Dans cette partie, nous avons évoqué les méthodes de synthèse des nanofils d'argent en voie liquide les plus courantes dans la littérature.

Dans mon laboratoire d'accueil, le procédé polyol est privilégié depuis le démarrage des travaux sur la thématique des nanofils d'argent il y a près de dix ans. Ce savoir-faire sera un point de départ important pour mener à bien mon sujet de thèse.

Dans la partie suivante, nous allons donc focaliser cette bibliographie sur le procédé polyol pour la synthèse d'objets anisotropiques en détaillant le mécanisme ainsi que les paramètres susceptibles de modifier la morphologie des nanofils d'argent.

II.2-Synthèse polyol

La synthèse polyol est le procédé de fabrication des nanofils d'argent le plus décrit dans la littérature. Le terme polyol a été utilisé pour la première fois par Fiévet et al.⁸² pour la mise en œuvre de particules métalliques à partir de précurseurs ioniques. Aujourd'hui, celui-ci est utilisé au sens large pour la mise en œuvre de différentes morphologies de nanomatériaux métalliques à partir de précurseurs ioniques⁷⁶.

Sa facilité de mise en œuvre à grande échelle et la possibilité d'obtenir de très bon rendement après purification font que cette synthèse est privilégiée par les industrielles (BASF, Cambrios, Aldrich, Blue Nano...) commercialisant les nanofils d'argent.

Pour la suite, nous allons détailler la mise en œuvre et les mécanismes de cette synthèse afin de mieux comprendre les paramètres critiques pour l'obtention de nanofils d'argent. Puis, nous discuterons de l'impact de ces paramètres sur la morphologie des nanofils formés.

II.2.1-Mécanisme de formation des nanofils d'argent

Dans cette partie, nous nous pencherons sur les mécanismes de formation des AgNW via le procédé de la synthèse polyol, puis nous verrons l'impact de chaque paramètre sur la morphologie finale des objets ainsi que le rendement en nanofils.

Il est important de préciser que de nombreux résultats empiriques sont publiés dans les études paramétriques de fabrication des AgNW. Nous nous efforcerons dans le manuscrit de mettre en évidence les consensus et les points encore controversés rapportés dans les publications.

Typiquement, les étapes de synthèse des nanofils d'argent par le procédé polyol peuvent se décomposer en 3 parties.

La *germination* qui correspond à la formation des germes, ceux-ci sont formés à partir du nucléant et du sel d'argent introduits.

Puis vient la *nucléation*, la formation de particules à macles multiples (MTP) directement sur les germes, seules structures cristallines pouvant donner des nanofils.

Et la dernière étape de *croissance* correspond à l'addition de l'argent sur les MTPs afin d'amorcer la croissance anisotrope avec l'aide de l'agent encapsulant.

Le schéma ci-dessous reprend les étapes de synthèse énoncées. Deux types de mécanismes sont admis dans la littérature^{83,84}, comme nous pouvons le voir sur la figure ci-dessous.

La figure 16a nous propose le mécanisme passant par des germes de type AgX de taille microniques (avec X, halogénure) où plusieurs MTPs se forment dessus et donnent des structures type « hérisson »⁸⁴ nécessitant le dégreffage des nanofils.

Sur la figure 16b, dans l'autre mécanisme rapporté, des germes de très petite taille (nanométrique) servent de points de nucléation des MTPs. Comme c'est le cas dans l'exemple, où a été utilisé des germes de chlorure de platine (PtCl_2)⁸³. La phase de croissance reste identique pour les deux mécanismes.

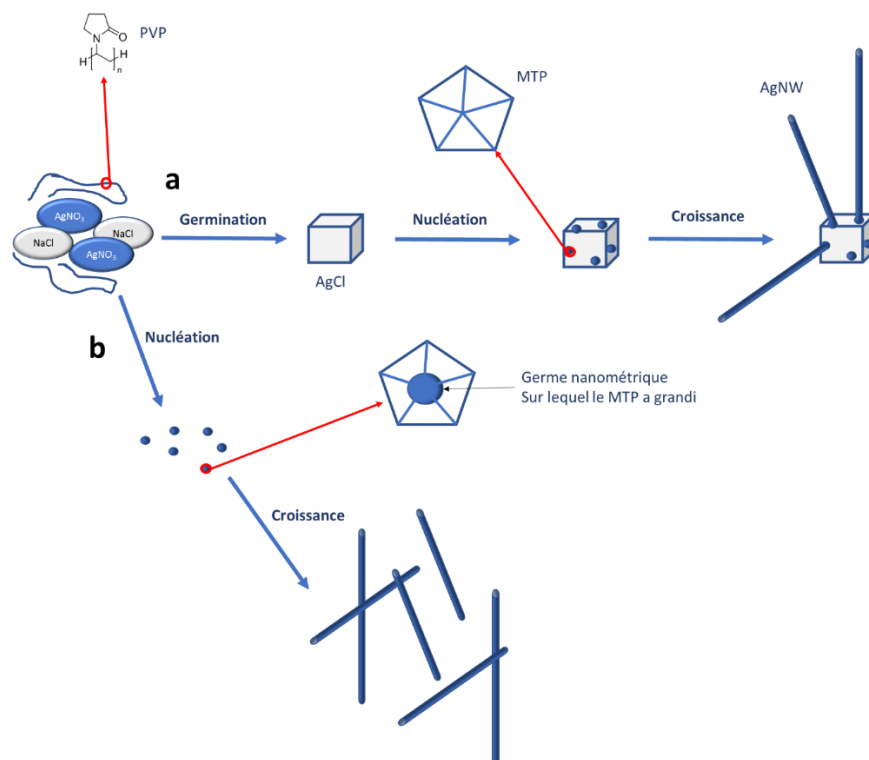


Figure 16. Schématisation des étapes du mécanisme de croissance des AgNW par le procédé de synthèse polyol.

a : mécanisme proposé par Schuette et Buhro basé sur la croissance des nanofils sur des cubes d'AgCl de taille micronique⁸⁴.

b : mécanisme proposé par Xia et al. basé sur la croissance des nanofils directement à partir des germes formés par le nucléant⁸³.

- **Germination**

Cette première étape de la synthèse peut être indiquée comme étant la plus importante car elle permet de déterminer la morphologie finale des objets formés.

Chen et al.⁷² ont montré que moduler la quantité de nucléant peut faire modifier radicalement la morphologie. Ainsi, ils sont passés des nanofils aux nanocubes juste en jouant sur la quantité de nucléant. Avec des petites quantités de nucléant ($\leq 500 \mu\text{M}$) seuls des nanocubes sont obtenus, et lorsque celle-ci est $> 500 \mu\text{M}$, des nanofils sont formés exclusivement.

Le temps de germination peut également impacter radicalement la morphologie, comme cela a été démontré par Huang et son équipe, 5 minutes d'agitation permettent de basculer des nanocubes aux nanofils⁸⁵.

Dans les synthèses de nanofils il est courant d'appliquer un temps d'agitation avant de mettre à chauffer le milieu réactionnel⁸⁶.

- **Nucléation**

La *nucléation* débute durant la phase de *germination* et se trouve réellement amorcée lorsque le milieu réactionnel est chauffé au-delà de la température de réduction du solvant.

Dans la synthèse polyol le solvant, également agent réducteur, va permettre la formation des germes d'argent (appelé nuclei dans le manuscrit). L'éthylène glycol (EG) est le plus souvent utilisé pour la formation des nanofils d'argent.

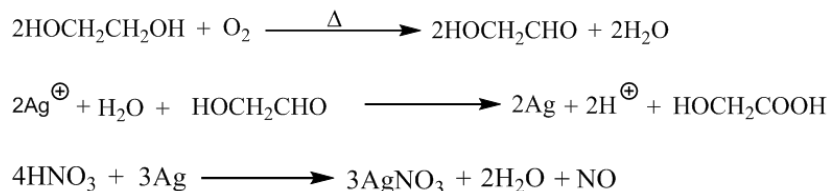
Chauffer le milieu réactionnel permet d'exacerber le pouvoir réducteur de l'EG : la température du milieu et la présence d'oxygène l'oxydant en son aldéhyde correspondant (glycolaldéhyde), beaucoup plus réducteur pour permettre la formation de nuclei.

Le pouvoir réducteur du glycolaldéhyde peut être modulé selon la température. Pour des températures autour de 130°C le taux de réduction est minimal, et plus celle-ci augmente plus la quantité d'argent réduit sera importante et rapide⁸⁷.

Au cours de cette transformation de l'acide nitrique est également formé, bien que celui-ci soit rapidement dégradé, sa contribution dans la synthèse est tout aussi importante⁸⁸. Bergin et al.⁸⁹, en mesurant avec du papier pH, ont relevé un pH de 4 au bout de 30 minutes de synthèse à 160°C et un pH de 2 au bout de 2 heures.

Un gaz de couleur orangé, identifié comme étant du monoxyde d'azote (NO), a également été observé avec un pH mesuré de 1, ce gaz est signe d'une dégradation de l'acide nitrique formé *in situ*.

Les équations ci-dessous (équation 1) reprennent les différentes transformations mises en jeu lors de la formation des nanoparticules d'argent.



Equation 1. Mécanismes chimiques mis en jeu lors de la réduction de l'Ag⁺ en milieu polyol.

Dans un premier temps l'éthylène glycol est oxydé en glycolaldéhyde sous l'action de la température en présence d'oxygène, puis celui-ci vient réduire l'argent en formant en sous-produit de l'acide nitrique qui, à son tour, est susceptible de réoxyder l'Ag⁰ en en Ag⁺.

Une fois les nuclei formés ceux-ci s'absorbent mutuellement, dans un premier temps, selon le murissement d'Ostwald pour former de plus grosses particules puis grandissent jusqu'à atteindre la taille critique. A ce stade, les particules formées peuvent avoir plusieurs structures cristallines, de particules multi maclées (MTP), mono maclées et des mono cristaux distribués de façon équiprobable.

La figure 17 ci-dessous nous montre le devenir de chaque particule formée en fonction de sa structure cristallographique.

Soit la croissance continue avec un accroissement de taille, soit un autre phénomène, de corrosion, se produit et permet d'orienter la croissance vers un type de particule précis. Comme nous pouvons le voir, sur le schéma, ce phénomène appelé *oxidative etching* en anglais est défavorable à la formation des MTPs donc aux nanofils.

Bien que thermodynamiquement les MTPs soient les plus favorables, des défauts présents aux angles du pentagone rendent la structure sensible à la corrosion⁹⁰. La présence d'oxygène et d'halogénures font que le milieu réactionnel est corrosif et est néfaste pour les MTPs⁹¹. A cela vient s'ajouter également la production d'acide nitrique qui a les mêmes effets corrosifs pour l'argent⁹². Ceci expliquerait d'ailleurs la présence quasi systématique de sous-produits à la fin de la synthèse.

Les grands acteurs de la synthèse polyol comme Xia et Wiley se sont attelés à la compréhension de ce phénomène afin de le maîtriser et de pouvoir le contourner et orienter la nucléation vers la formation des MTPs. Ainsi, une variation de température ou de quantité de nucléant permettrait d'atteindre ce but^{90,93-95}.

Etant donné que les halogénures sont indispensables pour former des AgNW, une autre stratégie pour limiter l'oxidative etching consiste à piéger l'oxygène (agissant de concert avec les halogénures pour oxyder la surface des particules) en utilisant de sels de cuivre ou de fer⁹⁶⁻⁹⁸. Dans cette configuration, les sous-produits seront toujours présents mais avec une quantité moindre.

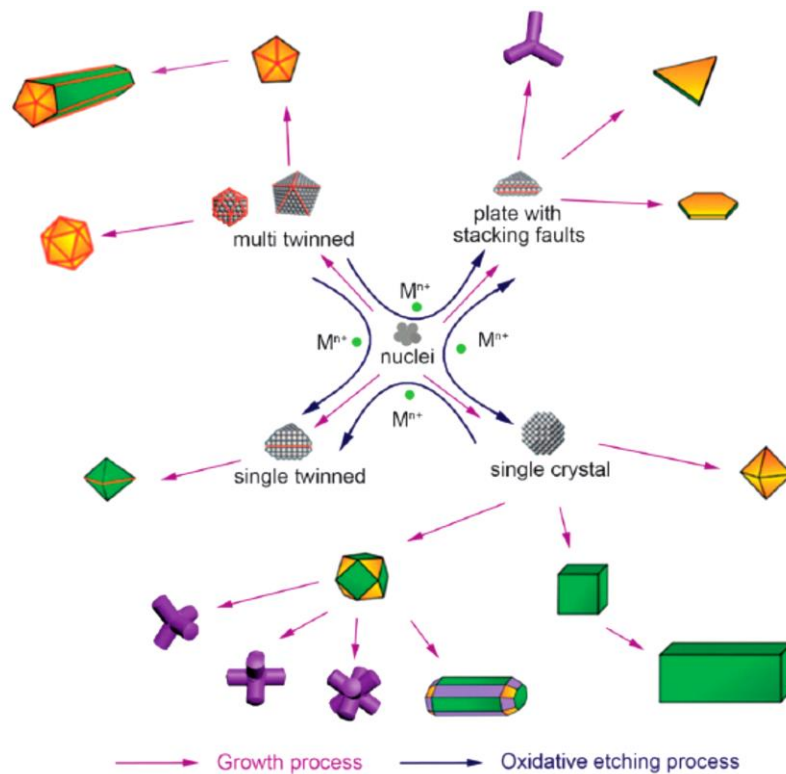


Figure 17. Structures cristallographiques des particules formées⁹⁴.

Lorsque l'argent est réduit nous avons d'abord une phase de fluctuation correspondant à un état métastable, puis en grandissant les particules prennent une forme précise dont les quatre principales sont les particules mono cristallines, mono maclées, avec défauts d'empilement et des particules multi maclées. Ces dernières sont les seules à pouvoir former des nanofils en croissance « spontanée ». Un phénomène de corrosion (oxidative etching) se produit durant la synthèse et celui-ci est défavorable à la formation des nanofils, d'où la présence systématique de sous-produits.

- **Croissance**

Le mécanisme de croissance proposé initialement par Xia et son équipe⁹⁹ suggère un rôle primordial de l'agent encapsulant pour la formation d'objets anisotropiques. Les MTPs formées sont de géométrie pentagonale avec les faces [100] latérales et les faces [111] axiales.

Le PVP, ayant une meilleure affinité avec les faces latérales [100], va s'adsorber et agir en tant que couche passivante, bloquant ainsi l'addition d'Ag⁺. L'addition est donc orientée vers les faces [111] à l'extrémité des objets, ce qui permet la croissance dans une seule direction.

La question des différences de réactivité selon les faces a été étudiée par de la modélisation type DFT (*Density Functional Theory*), il apparaît donc que cette différence soit le fruit d'un meilleur recouvrement orbitalaire entre les atomes de PVP (oxygène ou azote) et les atomes d'argent des faces [100], ce qui donnerait des liaisons plus fortes que celles avec les atomes des faces [111], dont la contribution Van der Waals est plus importante¹⁰⁰ (figure 18).

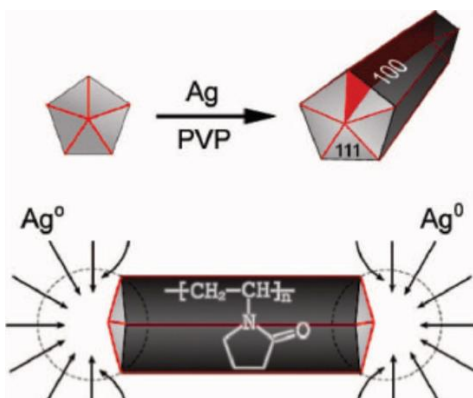


Figure 18. Mécanisme de croissance des nanofils d'argent⁹³.

En recouvrant les faces latérales [100] des MTPs, le PVP diminue la réactivité ce qui permet à l'argent de venir s'additionner que sur les faces [111] conduisant à une croissance unidirectionnelle.

Il faut tout même souligner qu'un autre mécanisme de croissance a été proposé par Lim et son équipe¹⁰¹. Ils ont réussi à synthétiser des nanofils d'argent par le procédé polyol avec un rendement revendiqué de plus de 90 % sans l'utilisation d'agent encapsulant. Avec seulement les sels d'argent et du NaCl en tant que nucléant, couplé avec des sels de fer pour piéger l'oxygène (favorisant la sélection de MTPs).

Selon l'étude, la croissance anisotropique serait due à l'adsorption de Cl⁻ sur les faces [100]. Cependant la détermination du rendement est discutable car il a été déduit par des observations de microscopie électronique.

Ces travaux permettent de constater que la compréhension des mécanismes de croissance des AgNW par la synthèse polyol n'est actuellement pas entièrement acquise.

L'explication du mécanisme de croissance encore flou nous permet néanmoins de nous rendre compte que des paramètres comme la température du milieu ou bien la quantité de nucléant seront critiques pour la formation ou la mise en œuvre à façon de nanofils d'argent.

Pour la suite, nous allons approfondir l'influence de ces paramètres de synthèse tels que la température, la nature et la quantité d'agent encapsulant, ou bien de nucléant, sur la formation et la morphologie finale des objets synthétisés.

II.2.2-Paramètres influençant la morphologie et la pureté

La synthèse par procédé polyol, comme les autres synthèses de nanomatériaux, est très sensible aux changements de paramètres, aussi bien du procédé en lui-même que de la nature et du grade des réactifs.

L'étude du mécanisme nous a permis d'avoir un premier regard sur l'identification des paramètres critiques de la synthèse impactant la morphologie des objets formés.

Mais d'autres paramètres, moins évidents, sont tout aussi importants et parmi ceux-là nous pouvons citer la nature du nucléant ou bien le ratio PVP:AgNO₃ par exemple.

Tous ces paramètres influencent non seulement la morphologie des objets formés mais également le rapport nanofils et sous-produits (nanoparticules, nanobatonnets, etc...).

Dans cette partie, nous allons détailler l'influence de plusieurs paramètres de la synthèse sur les dimensions des nanofils qui seront formés.

- ***Température***

La réduction des sels d'argent dans la synthèse est directement fonction de la température. Le taux de conversion est régi par la quantité d'agent réducteur (glycolaldéhyde) présent

dans le milieu, or, la concentration de celui-ci augmente avec la température comme l'ont montré Skrabalak et al.⁸⁷.

Le contrôle de la température est important non seulement pour la morphologie finale des nanofils mais également pour le rendement de synthèse.

L'étude sur les différents paramètres de la synthèse polyol décrite par Unalan et son équipe⁷⁷ a été menée sur une large gamme de températures. Allant de la température critique de formation du glycolaldéhyde (130°C) jusqu'à la température d'ébullition de l'éthylène glycol (190°C). Cette étude montre une augmentation de la longueur des AgNW avec la température tandis que le diamètre diminue lorsque celle-ci est augmentée (figure 19a).

D'autres études, notamment celle de Wiley et son équipe⁸⁹, menée sur une gamme similaire de température. Les auteurs ont montré que le diamètre et la longueur diminuaient lorsque la température venait à augmenter (figure 19b).

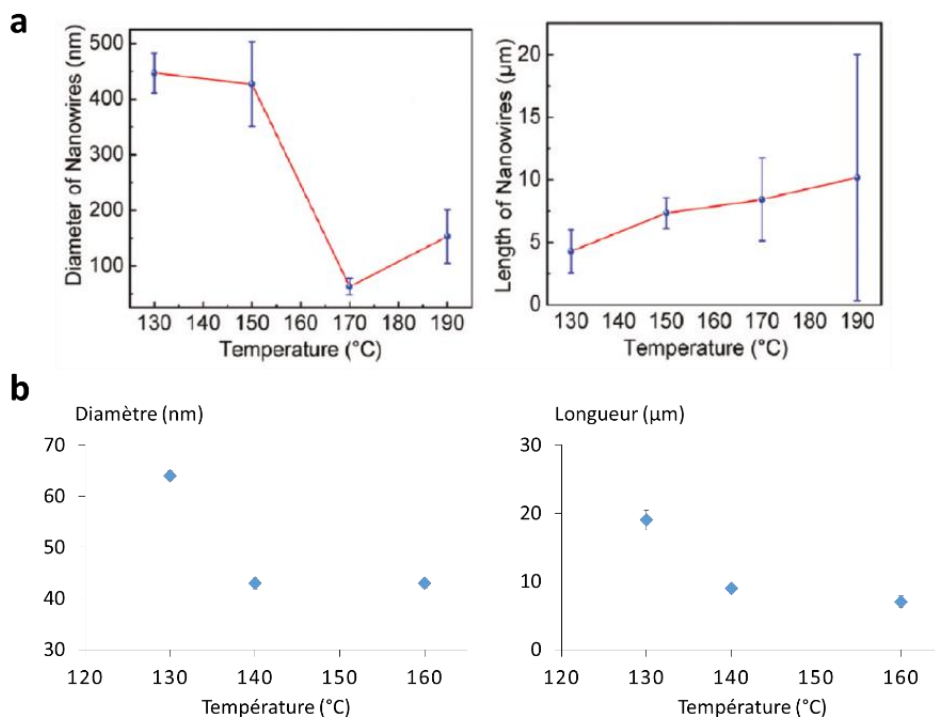


Figure 19. Influence de la température sur la morphologie des AgNW.

a : étude menée par Unalan et son équipe montrant une diminution du diamètre et une augmentation de la longueur lorsque la température augmente⁷⁷. **b** : graphes adaptés de l'étude menée par Wiley et son équipe où nous voyons une diminution de la longueur et du diamètre lorsque la température augmente⁸⁹.

Il faut également avoir en tête que pour toutes les études paramétriques publiées, les autres paramètres (quantité d'argent, quantité de nucléant, temps de réaction, etc...) ne sont pas égaux par ailleurs, ce qui expliquerait cet effet contradictoire sur la longueur qui est sûrement influencé par ces facteurs.

Malgré un effet peu clair sur la longueur, nous voyons que la température a une influence claire sur le diamètre, lorsque la température augmente le diamètre diminue.

Cette diminution de diamètre est expliquée par des mécanismes basés sur des considérations cinétiques et thermodynamiques.

Effectivement, la température aurait une influence directe sur la formation et la taille des MTPs. A basse température, le pouvoir réducteur de l'éthylène glycol serait faible donc peu d'argent réduit et les nuclei formés sont de plus grandes dimensions. Tandis que lorsque la température est trop élevée, la cinétique de réduction de l'argent est trop rapide ce qui conduit à l'augmentation de la quantité de nuclei et avec une plus petite taille^{77,83}.

- *Agent encapsulant*

Différents encapsulants peuvent être utilisés dans la synthèse polyol pour la croissance anisotrope, le plus souvent de type surfactant comme les polyvinylalcools¹⁰², les amines à longues chaînes grasses ou bien les polyvinylpyrrolidones (PVP).

Dans cette partie, nous allons surtout nous intéresser aux PVP qui sont les plus utilisées et étudiées.

Il existe différentes masses molaires donc différentes longueurs de chaîne de PVP, allant du simple monomère à des masses molaires atteignant le million de g/mol. Nous observons que cette différence de masse molaire influe sur le facteur de forme des nanofils formés mais également sur la quantité de sous-produits.

Grâce à une étude menée sur une large gamme de masse molaire, de 6000 à 1300000 g/mol, Wen et son équipe¹⁰³ ainsi que Zhang et Wang et leurs équipes respectives¹⁰⁴ ont démontré en parallèle que seules les grandes masses molaires (≥ 29000 g/mol) permettent de former des nanofils de façon majoritaire.

Plus on augmente la masse, plus on diminue la quantité de sous-produits, ce qui permet donc d'augmenter le rendement en AgNW (figure 20a-d).

Augmenter la masse molaire induit également une augmentation du diamètre, l'équipe de Wen explique cela par le fait que la taille des MTPs formées seraient fonction de la longueur des chaînes du PVP qui se lierait aux faces [100]. Choisir une certaine masse molaire permettrait de prédire le diamètre final des nanofils synthétisés.

Utiliser une trop grande masse molaire serait cependant inapproprié car la liaison sur les faces [100] serait moins forte et de l'argent viendrait s'insérer, ce qui conduit à des nanofils avec un diamètre non contrôlé et présentant des fluctuations (figure 20f)¹⁰³.

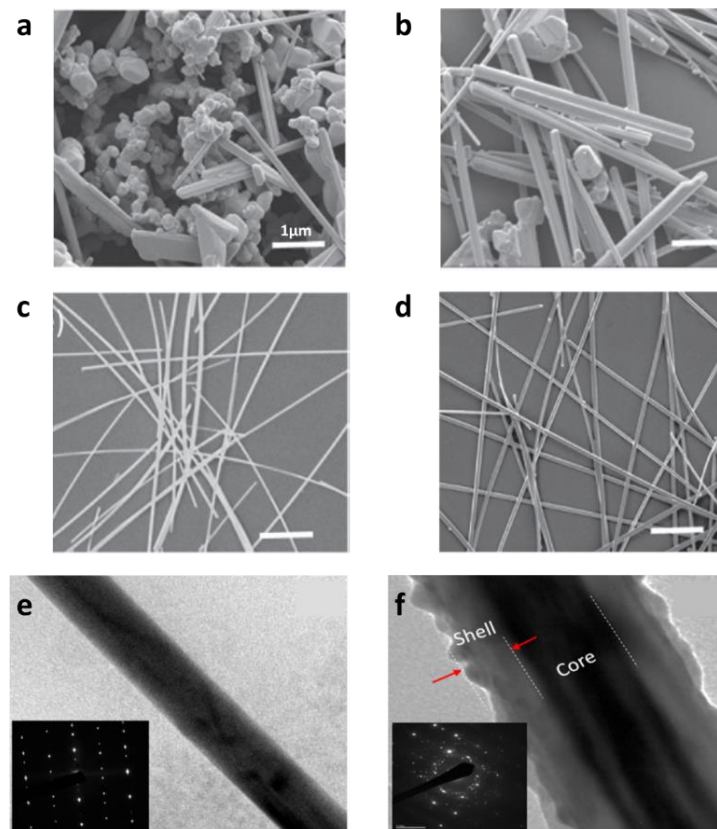


Figure 20. Morphologie des objets formés en fonction de la masse molaire de PVP¹⁰³.

a : synthèse avec PVP6 (6 000 g/mol), majoritairement des particules de forme quelconque. **b** : synthèse avec PVP30 (30 000 g/mol), beaucoup d'objets à grand facteur de forme mais relativement courts. **c** : synthèse avec PVP65 (65 000 g/mol), majoritairement des nanofils avec un très grand facteur de forme. **d** : synthèse avec PVP1300 (1 300 000 g/mol), nanofils à très grand facteur de forme avec un diamètre plus important que pour la synthèse avec le PVP65. **e** : image MET d'un AgNW synthétisé avec du PVP40 (40 000 g/mol) avec une mesure de diffraction (en encadré), la surface du nanofils est totalement lisse et la mesure de diffraction laisse apparaître des spots bien réguliers, signe d'une surface cristalline. **f** : image MET d'AgNW synthétisé avec du PVP1300 avec une mesure de diffraction, la surface du nanofil est rugueuse avec de plus une partie interne plus lisse (structure cœur-coquille), cela se voit d'ailleurs sur la diffraction, seul la partie centrale présente des spots de diffraction. La structure extérieure est donc amorphe tandis que l'intérieur est cristallin.

Pour résumer, l'augmentation de la masse molaire du PVP permet d'augmenter en même temps la longueur, et plus significativement le diamètre.

- *Ratio PVP:AgNO₃ et concentration en Ag⁺*

Le ratio PVP:AgNO₃ permet également d'ajuster les dimensions des nanofils en agissant à la fois sur la longueur et le diamètre.

Pour ce paramètre, les différentes études dans la littérature aboutissent aux mêmes conclusions. Lorsque la concentration en argent augmente, correspondant à la diminution du ratio PVP:AgNO₃, le diamètre des nanofils et la longueur augmentent comme l'indiquent les graphes de la figure 21a.

L'augmentation de la longueur s'expliquerait par la quantité conséquente d'argent libre en solution pour alimenter la croissance anisotropique. L'augmentation du diamètre serait attribuée à la quantité d'argent libre en solution également, le fait d'avoir plus d'Ag⁺ en solution contribue à la formation de nuclei de plus gros diamètres grâce à une addition plus rapide (figure 21b).

Les études menées par Moon et al.¹⁰⁵ et Lin et al.¹⁰⁶ se sont focalisées sur un changement de la concentration en AgNO₃ pour modifier le ratio PVP:AgNO₃.

Pour Unalan et son équipe cette différence de dimension s'expliquerait par une différence de couverture des faces des MTPs par le PVP lors d'un changement de quantité d'argent. Pour un ratio élevé, 11:1 par exemple, la quantité de PVP est tellement importante qu'elle couvre toute la surface et inhibe la croissance latérale ce qui conduit à des nanoparticules. Tandis que lorsque le ratio est plus bas la couverture se fait moins bien et la croissance latérale est plus importante⁷⁷. Sur cette étude, aucune précision n'a été donnée sur la façon dont le ratio a été modulé.

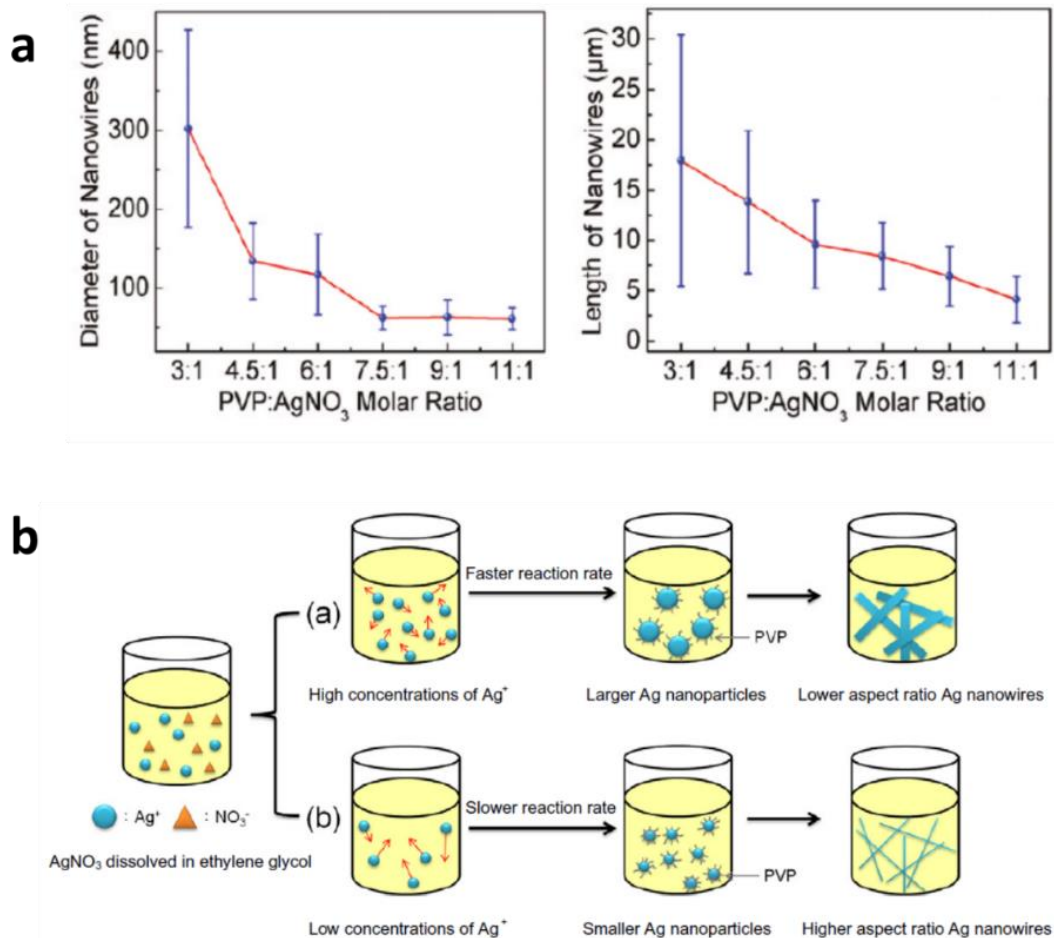


Figure 21. Influence du ratio PVP:AgNO₃ et de la concentration en Ag⁺ sur les dimensions des nanofils.

a : le diamètre et la longueur sont affectés par la modulation du ratio PVP:AgNO₃, les deux dimensions augmentent lorsque le ratio PVP:AgNO₃ diminue⁷⁷. **b** : hypothèse donnée par Lin et al.¹⁰⁶ pour expliquer la modulation du diamètre avec la concentration en Ag⁺ dans le milieu. Une forte concentration en ions Ag⁺ induit la formation de noyaux plus gros et donc de MTPs de grande taille qui forment des nanofils de gros diamètres, et inversement pour une faible concentration en AgNO₃.

Le ratio PVP:AgNO₃ reste tout de même un facteur critique mais l'utilisation d'un large excès de PVP est préconisée dans la littérature. Par exemple Moon et al. utilisent un ratio 4:1¹⁰⁵, tandis que Unalan et son équipe préconisent un ratio de 8:1⁷⁷.

- *Agent nucléant*

L'agent nucléant, qui permet la formation des germes, joue également un rôle important sur la morphologie des nanofils.

Dans la littérature il a été démontré que celui-ci pouvait influencer fortement le diamètre selon sa nature chimique ou le fait qu'il soit combiné avec un autre nucléant, on parle alors de co-nucléant^{86,107-110}. La longueur des AgNW également peut être affectée mais peu de données dans la littérature traitent de ce point.

Le choix du nucléant dans la synthèse polyol, et plus particulièrement de l'anion, permettrait d'ajuster le diamètre des nanofils. Dans une étude menée par Wang et son équipe¹⁰⁸, des nucléants de nature très différente ont été étudiés, nous pouvons notamment citer du bromure de potassium (KBr), de l'acide ascorbique ou même du sulfure de sodium (Na_2S). Nous pouvons voir que si nous utilisons plusieurs types de nucléant, alors, le diamètre peut varier entre 20 nm et 500 nm. Par exemple l'utilisation de KBr permet d'atteindre des diamètres de 30 nm contre plus de 300 nm pour Na_2S . Ce changement de morphologie serait permis grâce aux germes formés à partir de l'anion et de l'argent, AgBr d'un côté et Ag_2S de l'autre. En effet leur nature et taille auraient une influence directe sur le diamètre.

Typiquement pour avoir un diamètre inférieur à 100nm des sels d'halogénures sont privilégiés en tant que nucléant. Dans la littérature, la formation des germes est associée à la solubilité des espèces AgX formées. Les AgX formés contrôlent la quantité d' Ag^+ libre selon leurs solubilités. Les AgX peu solubles favoriseraient la formation des MTPs de petites tailles⁷⁷.

Wang et al.¹¹⁰, sur une étude menée avec différents halogénures, ont démontré que la solubilité influence la taille des germes AgX, ce qui agit directement sur les dimensions. Ainsi plus les espèces AgX sont solubles, plus les germes formés seront larges, ce qui induit une augmentation de la longueur et du diamètre. Les études menées avec du chlore, du brome et de l'iode par Wang et al sont reportées dans le tableau ci-dessous (tableau 2).

Germes AgX	AgI	AgBr	AgCl
Concentration (mM)	0.196	0.239	0.304
Taille (nm)	80 à 135	110 à 180	115 à 300
Diamètre des AgNW (nm)	36 à 38	51 à 53	63 à 68
Longueur des AgNW (μm)	5 à 6	6 à 10	10 à 15

Tableau 2. Effet de l'halogénure sur les dimensions des AgNW¹¹⁰

Tableau adapté des résultats de Wang et al. 2016. La quantité et la taille des germes type AgX formés sont fonctions de la solubilité des espèces AgX correspondant. Les AgX les moins solubles forment des germes de plus petites tailles, qui permettent d'avoir des nanofils plus fins et plus courts.

La nature du sel, notamment du cation, agit également sur la proportion des nanofils par rapport aux autres produits de réactions. Zhang et son équipe¹⁰⁹ ont mis en évidence cet effet en utilisant des sels de chlorures avec différents cations, Fe^{3+} , Cu^{2+} , H^+ ou même Na^+ .

L'utilisation de Cu^{2+} ou de H^+ permet d'avoir de meilleurs rendements (figure 22). Cet effet est expliqué par la faculté du Cu^{2+} à réagir avec l'oxygène ce qui permet de le piéger afin qu'ils ne réagissent pas avec les MTPs. Une explication similaire pour H^+ , qui permet une détérioration plus précoce de l'acide nitrique, qui détruit également les MTPs.

Ces observations corroborent avec les résultats obtenus par Xia et son équipe qui utilisent Fe^{3+} en tant que piège à oxygène pour augmenter le rendement⁹⁸.

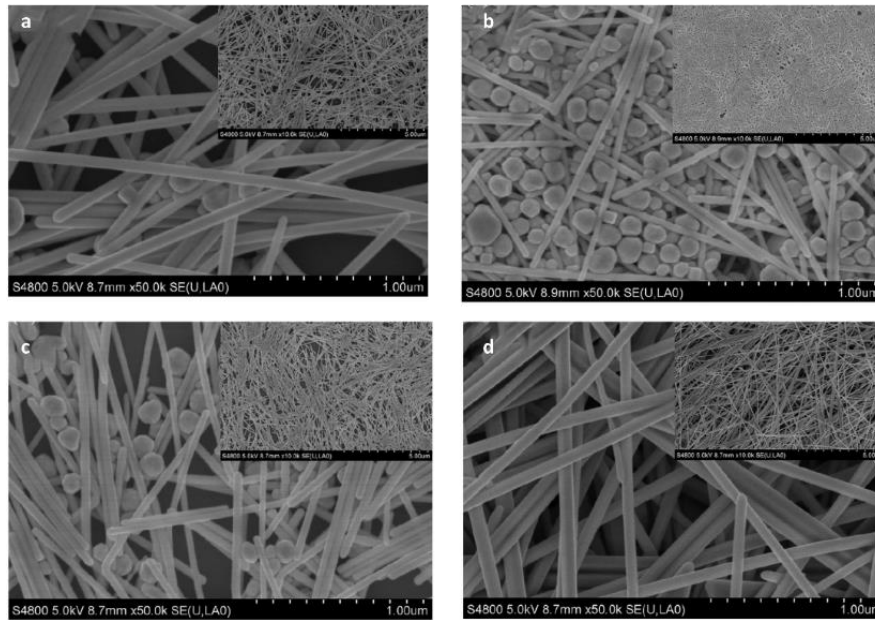


Figure 22. Proportion des nanofils par rapport aux autres produits de synthèse pour différents cations¹⁰⁹.

a : synthèse avec HCl ; **b** : synthèse avec NaCl ; **c** : synthèse avec FeCl₃ (hydraté) ; **d** : synthèse avec CuCl₂ (hydraté). Les synthèses avec un cation capable de réagir avec l'oxygène (H⁺, Fe³⁺, Cu²⁺) présentent moins de sous-produits que les synthèses ayant un cation spectateur (Na⁺).

La quantité de nucléant influence également la morphologie des nanofils, via la formation des germes.

En modulant la quantité de nucléant il a été démontré, dans la littérature, que cela se répercute sur la taille des germes formés. Une petite quantité donnera des germes de petits diamètres et inversement.

Cela joue à la fois sur le diamètre et la longueur des objets formés. Ainsi des germes plus petits donneront des nanofils fins et longs tandis que ceux de gros diamètres donneront des nanofils courts et épais^{84,111}.

Il est tout de même difficile de conclure sur l'effet du nucléant car d'autres équipes ont observé l'effet inverse bien que ces études ce soient déroulées dans la même gamme de concentration, lorsque la quantité de nucléant augmente le diamètres des nanofils diminue^{78,105}.

D'autres paramètres du procédé tel que la vitesse d'ajout, la vitesse d'agitation ou bien la température de germination peuvent influencer la morphologie des nanofils^{77,112}. Cependant

nous avons décidé de n'expliciter que quelques-uns, ceux susceptibles d'être modifiées durant les expériences qui seront réalisées.

Les études de la littérature se sont cantonnées, pour la plupart, à l'étude du diamètre. Et pourtant, la longueur contribue dans la modulation des propriétés optoélectroniques et peut également avoir une influence sur la réactivité au contact de milieux biologiques.

Après avoir explicité les différentes méthodes de synthèse, en détaillant la synthèse polyol plus particulièrement. Nous avons pu constater que les sous-produits sont incontournables dans ce type de mise en œuvre. Nous allons donc nous intéresser, dans la partie suivante, aux différentes techniques de purification des nanofils d'argent développées dans la littérature.

II.3-Méthodes de purification des nanofils d'argent

La purification est une étape importante car elle permet de s'affranchir des éventuels sous-produits (nanoparticules, nanobâtonnets, excès de PVP, etc...) qui tendent à dégrader les propriétés optoélectroniques notamment au niveau de la diffusion.

En dépit d'un taux de conversion d'argent ionique en argent solide quasi-totale lors des synthèses solvothermales, tout l'argent solide ne forme pas des nanofils. Des nanoparticules de diamètres et formes variées sont synthétisées lors de ce processus.

Traditionnellement pour obtenir des nanofils purifiés, la force centrifuge est employée : les nanoparticules étant plus légères, lors de la centrifugation, celles-ci restent en suspension dans le solvant (ainsi que l'excès de PVP) tandis que les nanofils précipitent dans le culot. Il s'agit ensuite de retirer le solvant et de le remplacer par un solvant propre¹¹³⁻¹¹⁵.

Les méthodes basées sur la centrifugation s'avèrent tout de même peu sélectives car des nanoparticules subsistent même après plusieurs passages et notamment pour des nanofils à faible diamètre, de plus, si les paramètres sont mal ajustés les nanofils forment des agrégats impossibles à redisperser¹¹⁶.

De nouvelles méthodes de purification, plus efficaces, ont été développées au cours des dernières années. Ces nouvelles techniques se basent sur une séparation physique par gravité comme les techniques de filtration ou décantation ou bien en utilisant l'affinité des nanofils d'argent avec les solvants pour la décantation par floculation. Dans ce qui suit, nous allons détailler ces méthodes.

II.3.1-Purification par filtration membranaire

Parmi les techniques de séparation des nanofils et nanoparticules, la filtration reste une évidence d'autant plus que nous avons des facteurs de forme très différents entre les deux types de nanomatériaux.

Ainsi une simple filtration sur membrane avec des diamètres de pores bien choisies permettrait d'enlever la quasi-totalité des particules qui passent à travers les pores ainsi que les fils de petites dimensions ne laissant sur le filtre que les nanofils à grand facteur de forme qui peuvent être redispersés dans le solvant souhaité, comme le suggère le schéma de la figure 23a¹¹⁷.

La filtration étant une technique facile à mettre en œuvre et offrant de bons résultats, celle-ci a été reprise par Chen et al¹¹⁸, en intégrant une poussée par pression par le haut, contrairement à ce qui se fait habituellement en filtration type Buchner, la figure 23b permet d'illustrer la méthode.

Ainsi au lieu que la pression attire le liquide, celle-ci pousse le liquide vers la membrane. Cette nouvelle méthode serait motivée par une observation d'agrégation de nanofils ainsi que de nanoparticules lors de la filtration standard. Cette technique permettrait donc d'ajuster la pression et empêcher l'agrégation irréversible des nanofils, toutefois le brut de synthèse doit être préalablement dilué.

Une autre méthode de filtration membranaire des nanofils d'argent a été mise en place, la filtration tangentielle. Cette technique directement empruntée à la biologie permet d'avoir également une très bonne séparation.

Habituellement utilisée pour la purification de composés biologiques comme les protéines par exemple ou bien dans la purification de l'eau¹¹⁹⁻¹²¹, la filtration tangentielle semble être idéale pour séparer des éléments ayant différents facteurs de forme comme les nanofils et nanoparticules même si le diamètre est équivalent.

Comme l'indique la figure 23c, la méthode consiste à faire passer le brut de synthèse au travers d'une membrane cylindrique comportant des pores de taille contrôlée. De par leur forme allongée, les nanofils sont attirés et suivent la direction du flux central tandis que les particules et nanofils de faible facteur de forme sont expulsés à l'extérieur de la membrane

à travers les pores. L'efficacité de la séparation est, bien sûr, fonction de la pression dans le milieu qui est régie par la vitesse du flux. Ce qui permet de diminuer fortement la dispersion en longueur des lots purifiés¹²².

Le point fort de la technique réside dans le fait de pouvoir purifier de grandes quantités grâce au grand débit et un procédé en continu. Cependant, comme toutes les techniques de filtration membranaire, la qualité de filtration diminue avec le dépôt se mettant sur la membrane et il faut donc procéder à un changement ou une régénération ce qui ne permet pas vraiment de tourner en continu.

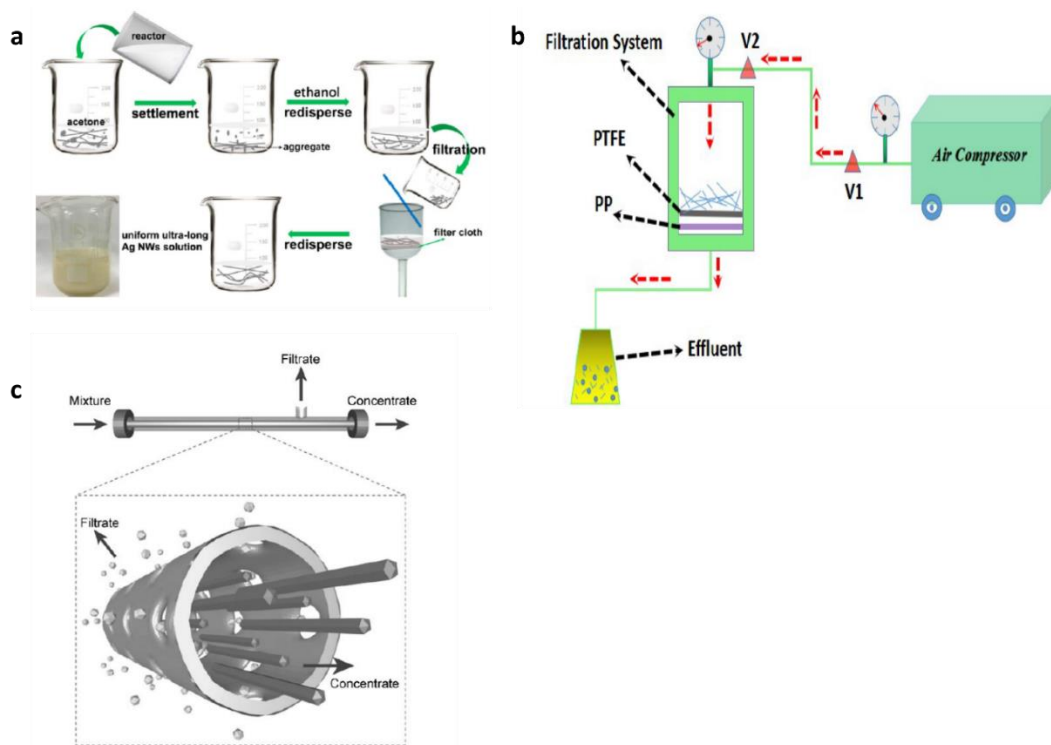


Figure 23. Les différentes méthodes de purification membranaire.

a : filtration "conventionnelle" des nanofils d'argent. Le brut de synthèse est d'abord placé dans l'acétone afin de faire précipiter les nanomatériaux et pouvoir enlever l'excès de PVP ainsi que tout ce qui n'a pas réagi qui se trouve dans le surnageant, puis les nanomatériaux redispersés dans un solvant sont filtrés pour récupérer les nanofils sur la membrane tandis que les sous-produits restants passent à travers. **b :** filtration sous pression vers le haut. Le brut de synthèse dilué est placé dans une chambre de filtration permettant un contrôle de la pression, puis de l'air à une pression bien précise (pour éviter les agrégats) est envoyé dans la chambre par le haut afin de faire passer les nanoparticules ainsi que les nanofils de faibles dimensions à travers la membrane. **c :** filtration tangentielle. Le brut de synthèse est passé au travers d'une membrane cylindrique poreuse : les objets ayant un grand facteur de forme suivent la direction du flux tandis que les nanoparticules et nano bâtonnets sont éjectés à travers les pores.

II.3.2-Purification par décantation

La méthode consistant à purifier des nanofils d'argent par décantation a été reportée pour la première fois que très récemment dans la littérature, par Céline Mayousse, doctorante du laboratoire avant ma venue¹²³. La séparation s'opère en jouant sur la viscosité des solvants et le temps de sédimentation des objets, qui diffère avec le facteur de forme et la masse.

La purification par décantation se déroule en deux étapes. La première étape de décantation se déroule dans le brut de synthèse qui est très visqueux, ce qui va permettre de faire décanter seulement les objets les plus lourds tels que les nanofils et les microparticules et laisser en suspens les nanoparticules, fils de faibles facteurs de forme ainsi que tous les réactifs excédentaires également. La seconde décantation, quant à elle, s'opère dans un liquide de viscosité très inférieure, les particules les plus lourdes tombent toujours en premier et beaucoup plus rapidement. Les microparticules étant plus lourdes que les nanofils, ceux-ci tombent en premier et il est donc aisé de récupérer le surnageant contenant les nanofils purifiés¹²⁴. Les détails de la méthode sont disponibles dans la partie expérimentale (Annexe 1.2).

Cette méthode permet donc de s'affranchir des autres procédés pouvant mener facilement à la formation d'agrégats de nanofils. De plus, celle-ci ne nécessite aucun équipement spécial comme la filtration tangentielle par exemple et permet de purifier une grande quantité d'AgNW. Cependant nous pouvons tout de même souligner un facteur limitant très important, les temps de décantation sont relativement longs.

II.3.3-Purification par floculation

La purification par floculation se base sur les affinités chimiques du solvant avec les nanofils. Celle-ci est particulièrement développée pour la synthèse polyol utilisant le PVP comme agent encapsulant.

La séparation des nanofils et nanoparticules, ici, est permise grâce à la non solubilité du PVP dans l'acétone utilisé comme solvant de purification. Cette floculation serait permise grâce à un abaissement de l'énergie d'interaction entre les différents objets qui constituent la solution. Les nanoparticules et nanofils de faibles facteurs de forme ayant moins de surfaces de contact restent en suspension et les objets les plus longs floculent^{86,118}.

Comme l'indique le schéma de la figure 24, l'ajout d'acétone dans le milieu induit la floculation des objets à grand facteur de forme, ce qui permet une décantation rapide. Les nanoparticules de petites dimensions ainsi que les autres sous-produits, restés en suspension, sont ensuite éliminés⁸⁶. L'opération est répétée jusqu'à ce que le surnageant devienne limpide.

Il est tout de même important de souligner une utilisation très excessive de solvant avec un besoin en acétone correspondant à au moins dix fois le volume de solution de départ introduite.

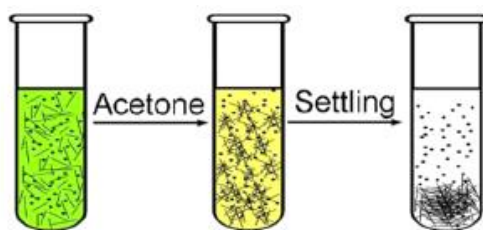


Figure 24. Principe de la purification par floculation

Au brut de synthèse est ajouté de l'acétone jusqu'à ce que la solution vire à la couleur jaune pâle puis la solution est stockée 10mn le temps que les agrégats de nanofils puissent décanter et enlever le surnageant contenant les nanoparticules, puis les nanofils sont redispersés.

Les méthodes de purification présentées détiennent chacune leurs avantages et inconvénients, comme le suggère le tableau récapitulatif ci-dessous (tableau 3).

Le classement est relatif aux méthodes, en se basant sur les données de la littérature, en prenant comme base la centrifugation. Ainsi, la décantation, la floculation et la filtration tangentielle apparaissent comme les méthodes les plus efficaces à privilégier pour une bonne séparation. Mais à nuancer tout de même avec leurs inconvénients respectifs.

	Efficacité	Temps	Solvant
Centrifugation	+	+	-
Décantation	++	--	++
Floculation	+++	++	--
Filtration standard	+	-	+
Filtration sous pression	+	+	-
Filtration tangentielle	+++	+	+
Bon	+		
Mauvais	-		

Tableau 3. Avantages et inconvénients des méthodes de purification présentées.

Nous avons vu les méthodes de synthèse et de purification des nanofils d'argent, maintenant nous allons nous pencher sur les différentes techniques permettant de les déposer sur les substrats.

III-Performances et propriétés des électrodes transparentes à base de nanofils d'argent

Les nanofils d'argent seront amenés à être utilisés dans des applications très diverses comme le textile, la téléphonie ou même la bioélectronique¹²⁵.

Les substrats utilisés dans ces applications sont les fibres textiles, le papier, ou bien les polymères plastiques (Polyimide (PI), Polydiméthylsiloxane (PDMS), Polytéraphthalate d'éthylène (PET), etc...). La plupart ces matériaux ne supportent pas des conditions de dépôts à haute température ($\leq 350^{\circ}\text{C}$)^{2,5}, nous allons donc, dans cette partie, nous intéresser aux méthodes dites bas coûts, permettant un dépôt des AgNW sur ce type de substrat.

Nous allons également nous pencher sur les performances des électrodes et les facteurs pouvant influencer ces dernières. En dernier lieu, la tenue mécanique sera également évoquée, d'autant plus que la résistance des dépôts d'AgNW aux flexions est l'une des propriétés les plus importantes pour les utilisations prévues.

III.1-Méthodes de dépôt

Les nanofils d'argent peuvent être déposés directement en solution. Nous avons, entre autres, des techniques par pulvérisation comme le « spray coating » (déposition par nébulisation) ou bien des techniques d'enduction comme la sérigraphie ou le « dip-coating » (enduction par trempage).

III.1.1-Dépôt par pulvérisation

Dans cette catégorie de dépôt nous pouvons compter deux techniques importantes et assez matures pour rentrer dans le cadre d'une utilisation industrielle, le dépôt par nébulisation et l'impression par jet d'encre^{126,127}.

Ces deux techniques ont la particularité de permettre une pulvérisation des nanofils par fines gouttelettes directement sur le substrat par en faibles quantités, jusqu'au picolitre par exemple pour l'impression par jet d'encre, ce qui permet d'utiliser peu de matière et avoir des pertes limitées.

En pratique la solution est acheminée jusqu'à la tête de dépôt (souvent ultrasonique) pour être passée en fines gouttelettes grâce à la vibration d'un module piézoélectrique. Puis, la solution est plaquée sur le substrat, c'est le principe de base pour les deux techniques.

La figure 25a permet de voir de façon schématique la formation des gouttelettes. Selon la fréquence du module piézoélectrique, il est possible de moduler la taille des gouttelettes en allant vers les hautes fréquences pour diminuer la taille et basses pour obtenir des tailles plus grosses afin de déposer des nanofils à très grand facteur de forme par exemple. La grande différence entre ces deux techniques est que pour le *spray coating* le substrat peut être placé à une distance quelconque de la tête alors que pour l'impression par jet d'encre le substrat doit obligatoirement se trouver à 1-2 mm de la tête pour obtenir un motif précis comme le montrent les figures 25b et 25c.

En ce qui concerne le *spray coating*, la solution déposée doit être fluide d'où l'utilisation de solvants peu visqueux comme le méthanol tandis que pour l'impression par jet d'encre le temps de cycle doit être modulé afin que le motif déposé reste en place¹²⁸⁻¹³¹.

Le *spray coating* offre l'avantage de ne demander aucune préparation en amont par contre nous avons plus de pertes durant le dépôt, de plus, une formulation d'encre n'est pas nécessaire.

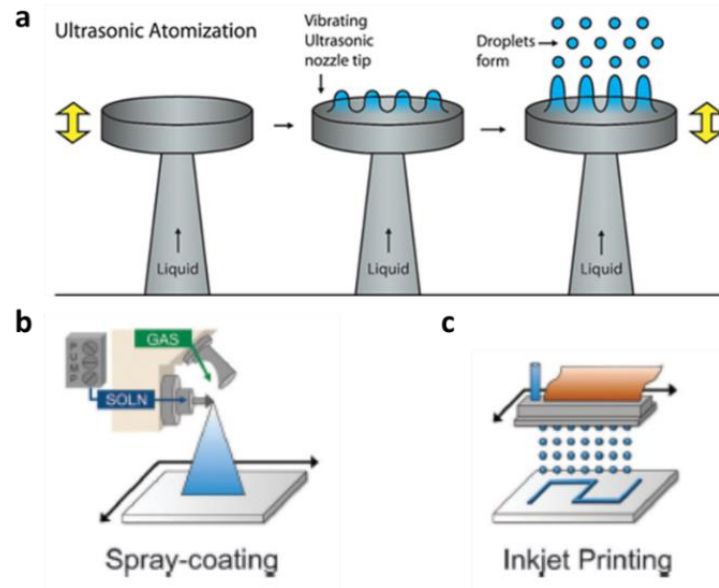


Figure 25. Principe de la nébulisation ultrasonique et les deux méthodes de dépôt.

a : arrivée à la tête de dépôt, le liquide est mis en résonance avec un module piézoélectrique ce qui entraîne un équilibre métastable caractérisé par la formation de micro vagues à la surface qui sont ensuite éjectées sous forme de gouttelettes. **b** : *spray coating*, le liquide nébulisé est plaqué par un flux de gaz pour être déposé sur le substrat. **c** : impression par jet d'encre, la tête est placée au plus près du substrat pour que l'encre nébulisée subisse le moins de déformations possible durant le dépôt.

III.1.2-Dépôt par enduction

Les méthodes de dépôt par enduction regroupent les techniques où la solution est déposée puis étalée sur le substrat.

Dans la littérature, beaucoup de méthodes ont été recensées dans cette catégorie notamment le *spin coating* (enduction par force centrifuge), la sérigraphie, le *dip-coating*, le dépôt type Docteur Blade ou l'enduction par barre de Meyer¹²⁸.

Dans cette partie nous allons expliciter seulement le *spin coating* et l'enduction par barre de Meyer dont les principes sont schématisés dans les figures 26a et 26b.

Le *spin coating* consiste à utiliser la force centrifuge pour déposer la solution sur tout le substrat. Typiquement un dépôt est effectué au milieu du substrat monté sur la tournette, puis en faisant tourner celui-ci à très grande vitesse (> 1000 rpm), la solution est étalée sur toute la surface du substrat.

Ce procédé est facile à mettre en œuvre est de plus aucune préparation préalable comme la formulation d'une encre n'est requise. Nous pouvons tout de même souligner que cette méthode est susceptible d'orienter les fils (figure 26c) ce qui joue fortement sur la percolation et donc sur les propriétés optoélectroniques^{39,128,132,133}.

Le dépôt par barre de Meyer est également très facile à mettre en œuvre, ici l'enduction est manuelle. La solution est déposée en bout de substrat puis une barre permet de l'étaler sur toute la surface.

A l'instar du *spin coating* il est possible de déposer sans préparation préalable mais une enduction plus homogène est obtenue lorsqu'une préparation d'encre est utilisée. Et comme pour le *spin coating* également il est possible d'orienter les nanofils lors du dépôt^{39,128,134,135}.

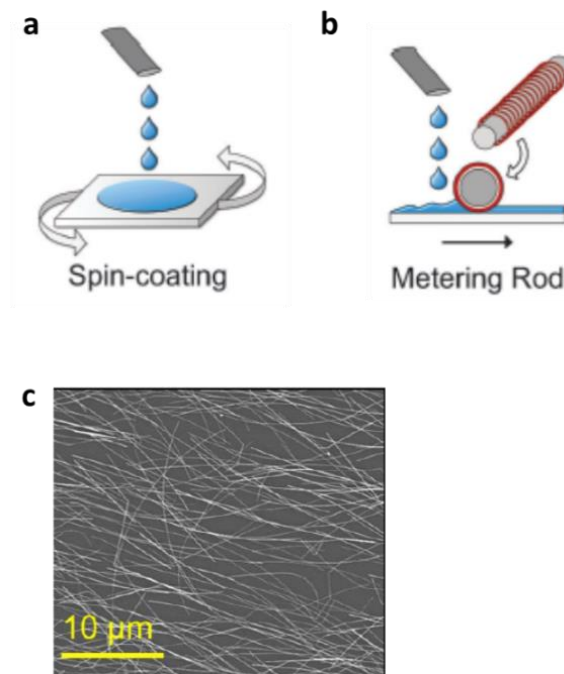


Figure 26. Principe du *spin coating* et de l'enduction par barre de Meyer. Image MEB de l'orientation des AgNW.
a : spin coating, pour répartir la solution déposée au milieu du substrat, l'étalement s'effectue grâce à la force centrifuge.
b : enduction par barre de Meyer, la solution déposée sur le substrat est étalée sur la totalité avec un rouleau cratéolé¹²⁸.
c : nanofils orientés après un dépôt via *spin coating*¹³⁶.

Il est tout de même important de souligner que les méthodes présentées ne sont pas les seules, beaucoup d'autres techniques de dépôt n'ont pas été citées bien qu'elles s'utilisent de

façon récurrente dans les laboratoires, on peut notamment citer le dépôt par transfert avec un film de PDMS^{48,56,128}.

Maintenant nous allons discuter sur les propriétés optoélectroniques de nos films de nanofils déposées sur substrats flexibles.

III.2-Propriétés optoélectroniques et mécaniques des électrodes

Dans cette partie, nous allons nous pencher sur les propriétés électroniques, optiques et mécaniques des électrodes à base de nanofils d'argent. Bien sûr d'autres propriétés rentrent en jeu lorsqu'on s'intéresse à une application particulière, comme par exemple la rugosité pour les cellules solaire, mais ici nous allons nous cantonner aux grandeurs communes des applications.

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux électrodes flexibles afin d'évaluer également l'intégrité des performances suite à de multiples contraintes mécaniques.

III.2.1-Propriétés optiques et résistance de surface

L'évaluation des propriétés optoélectroniques d'une électrode transparente se fait selon trois critères, la résistance de surface, la transparence et le facteur de diffusion (haze) qui sont tous trois liés.

Pour comprendre cette unicité, nous allons d'abord rappeler le phénomène de la percolation appliquée aux nanofils métalliques.

Pour faire circuler le courant à travers l'électrode, les nanofils formant le réseau doivent avoir au moins un contact physique efficace (non isolant) de proche en proche permettant le passage du courant de part et d'autre de l'électrode¹³⁷.

Comme on peut le voir sur le schéma de la figure 27 ci-dessous plusieurs chemins de percolation sont possibles selon la quantité de nanofils déposés. Augmenter leur quantité, permet d'augmenter le nombre de chemins conducteurs et donc de diminuer la résistivité de l'électrode qui est mesurée grâce à la résistance de surface.

En contrepartie, augmenter le nombre de nanofils diminue également la transparence de l'électrode en diminuant le taux de recouvrement.

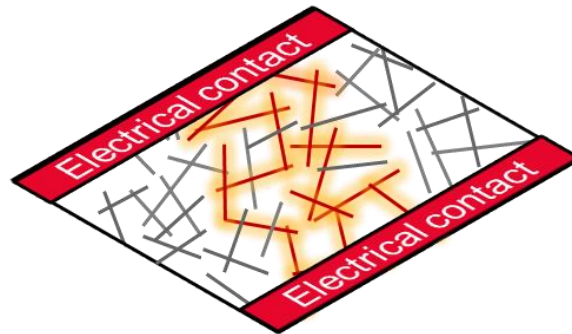


Figure 27. Représentation du phénomène de percolation sur une électrode.

Les nanofils sont déposés aléatoirement sur le substrat et seuls ceux en rouge permettent un chemin de passage du courant de part et d'autre de l'électrode. Ils suivent un chemin continu dit de percolation.

- **La résistance de surface**

La mesure de la résistance de surface permet donc d'évaluer la conductivité des électrodes.

Celle-ci s'exprime en ohm par carré, noté Ω/\square ou Ω/sq , cela correspond à une résistance mesurée sur un film mince considéré comme une surface bidimensionnelle.

Ainsi, la résistance de surface d'un film se considère comme étant la résistance « standard » multipliée par le rapport de la largeur sur la longueur du film. Il est donc aisé de remonter à celle-ci lorsque nous n'avons pas le matériel adéquat pour pouvoir mesurer directement.

La mesure s'effectue avec un « quatre pointes », cet outil permet d'évaluer avec précision la résistance surfacique du film déposé en fonction de son épaisseur. L'approche de la méthode est expliquée en annexe 2.1.

Comme énoncé plus haut, la résistance de surface est corrélée au nombre de chemin de percolation possible, donc plus de chemin implique une résistance plus faible.

La percolation étant un phénomène physique, il a été démontré que celle-ci dépend fortement de la longueur des objets. Ainsi pour des objets plus longs la percolation sera atteinte plus rapidement. A quantité de nanofils égale la résistance de surface sera plus faible, ceci est illustré sur la figure 28 ci-dessous^{132,138}.

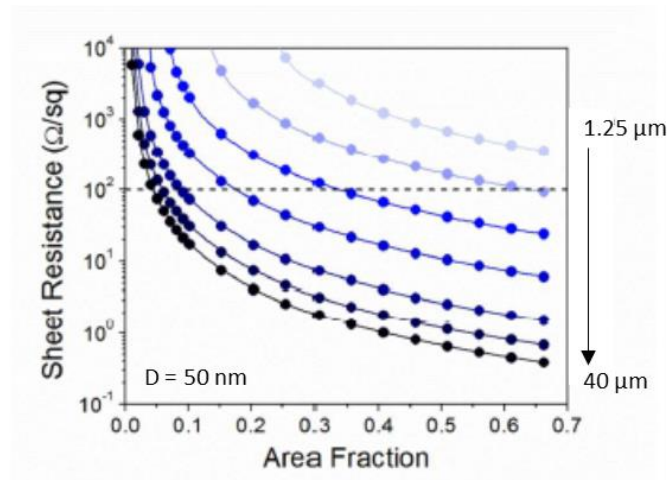


Figure 28. Evolution de la résistance de surface en fonction de la quantité de nanofils déposés pour différentes longueurs¹³⁸.

La résistance de surface a été évaluée pour chaque densité de nanofils correspondant à un facteur de forme différent avec un diamètre fixé à 50nm. Pour une même densité la valeur de la résistance diminue lorsque le facteur de forme augmente (résultats de simulations).

Comme indiqué dans la partie I.3, les AgNW, tout comme les CNTs, sont sujets à des résistances de contact au niveau des jonctions, ce qui tend à diminuer la conduction.

L'augmentation de la longueur permet de « masquer » celle-ci en augmentant le nombre de jonctions mais un traitement supplémentaire est beaucoup plus efficace. Les types de traitements opérés dans la littérature tendent à venir souder les nanofils au niveau des jonctions afin d'améliorer durablement la conduction. Une oxydation à la surface des nanofils, suivi d'une réduction permettent de fusionner deux nanofils aux points de contact (figure 29d et 29e).

Typiquement, les traitements thermiques sont utilisés. Contrairement aux CNTs ou bien l'ITO, dès 50°C le traitement devient efficace avec une diminution progressive de la résistance de surface due aux soudures qui s'opèrent¹³² (figure 29b).

En méthodes physiques, la soudure sous l'effet de la lumière a également été utilisée. Celle-ci est possible grâce à la chaleur générée par les photons¹³⁹ (figure 29c).

Des méthodes chimiques d'améliorations existent également. Sous forte humidité (85 % HR), à une température de 45°C, il est possible de souder les nanofils aux jonctions¹⁴⁰. D'autres méthodes basées sur l'utilisation d'halogénures ont également été reportées dans la littérature¹⁴¹ (figure 29a). Toutes ces techniques permettant d'améliorer la résistance de

surface offrent de très bons résultats, l'amélioration est possible jusqu'à 3 décades, de plus la mise en œuvre à basse température les rend complètement compatibles avec les substrats flexibles.

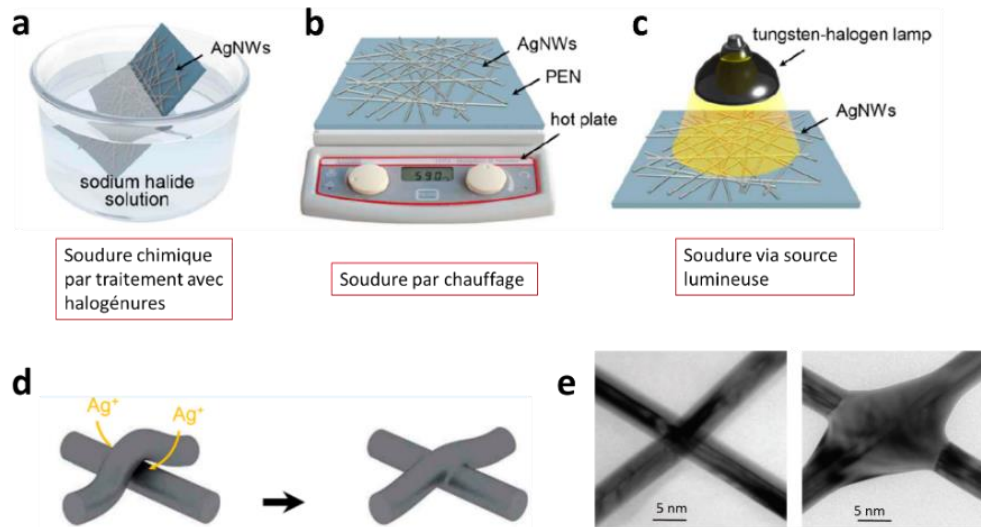


Figure 29. Techniques d'amélioration de la résistance de surface des AgNW¹⁴¹.

a : amélioration de la résistance de surface des électrodes par bain chimique. **b** : amélioration par traitement thermique des électrodes. **c** : amélioration par chauffage via une source lumineuse. **d** : principe de la fusion au niveau des jonctions. **e** : image MET d'une jonction avant et après traitement par irradiation lumineuse¹³⁹.

La modulation de la résistance de surface et de la transparence permet d'élargir la gamme de propriétés optoélectroniques des AgNW.

Comme l'indique le schéma ci-dessous (figure 30), différentes résistances de surface sont susceptibles de satisfaire diverses applications.

Ainsi, pour les applications tactiles une résistance de surface de l'ordre de 500 à 300 ohm/sq est suffisante tandis que pour les applications solaires les résistances de surface doivent être en deçà de 10 ohm/sq. D'où l'intérêt des traitements vu précédemment afin de fritter les jonctions et diminuer drastiquement cette grandeur.

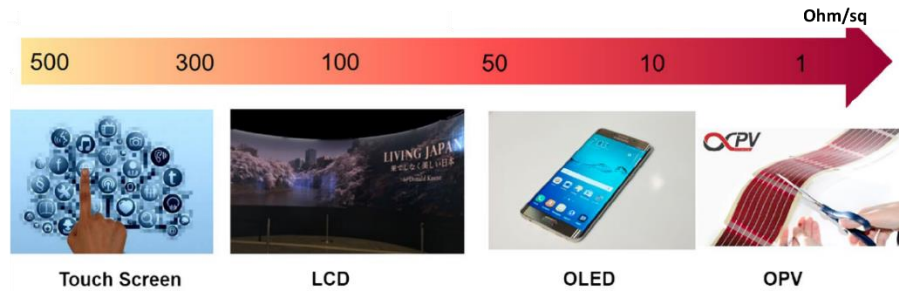


Figure 30. Résistance de surface requise pour divers applications³⁸.

Les propriétés optiques ainsi que les facteurs influençant vont être discutés dans la partie suivante.

- **Transparence et diffusion**

La mesure de la transmittance de l'électrode permet d'apprécier la transparence, soit la capacité du matériau à laisser passer la lumière.

Le faisceau de lumière ayant traversé l'échantillon est noté comme étant la transmittance totale, celle-ci se compose de la lumière non déviée en sortie par rapport à l'angle d'incidence appelée transmittance spéculaire et celle partant dans les autres directions de l'espace appelée transmittance diffuse.

La mesure de la transmittance totale et diffuse se fait à l'aide d'un équipement spécifique permettant de contenir et détecter toute la lumière transmise à travers l'échantillon, une sphère d'intégration (la méthode de mesure est explicitée en annexe 2.2).

La connaissance de ces deux grandeurs permet d'obtenir le taux de diffusion ou haze de l'échantillon correspondant au rapport de la transmittance diffuse par la transmittance totale. Ce dernier permet d'apprécier la netteté au travers de l'échantillon, facteur important pour les dispositifs comportant un écran par exemple.

Ce qui est remarquable avec les nanofils d'argent c'est que la transparence s'opère sur tout le spectre visible. Ce qui n'est pas le cas pour de l'argent massif par exemple, qui, même en très fine couche, reste relativement opaque. En comparaison, les oxydes métalliques comme l'ITO ou le FTO présentent des fluctuations dans le domaine visible³⁹, comme nous pouvons le constater à la figure 31a

Tout comme la résistance de surface, la transmittance totale est également liée à la morphologie et à la quantité de nanofils déposés sur le substrat. Ainsi, pour des nanofils ayant un diamètre fixé, à une résistance donnée, la transmittance augmente lorsque la longueur augmente¹³⁸ (figure 31b). Lorsque la quantité de nanofils augmente sur le substrat la transmittance diminue¹³⁸ (figure 31c).

Le taux de diffusion, quant à lui, est inversement proportionnel à la transmittance totale, et est fortement liée au diamètre des nanofils. Les objets de faibles diamètres diffusent moins que les épais, comme l'indique la figure 31d, les AgNW de 30 nm diffusent beaucoup moins que les AgNW de 120 nm. Ceci s'explique tout simplement par le fait que la part de lumière diffuse traversant l'objet augmente avec son diamètre. Ce phénomène est notamment associé à la théorie de diffusion de Mie pour des particules sphériques^{74,142,143}.

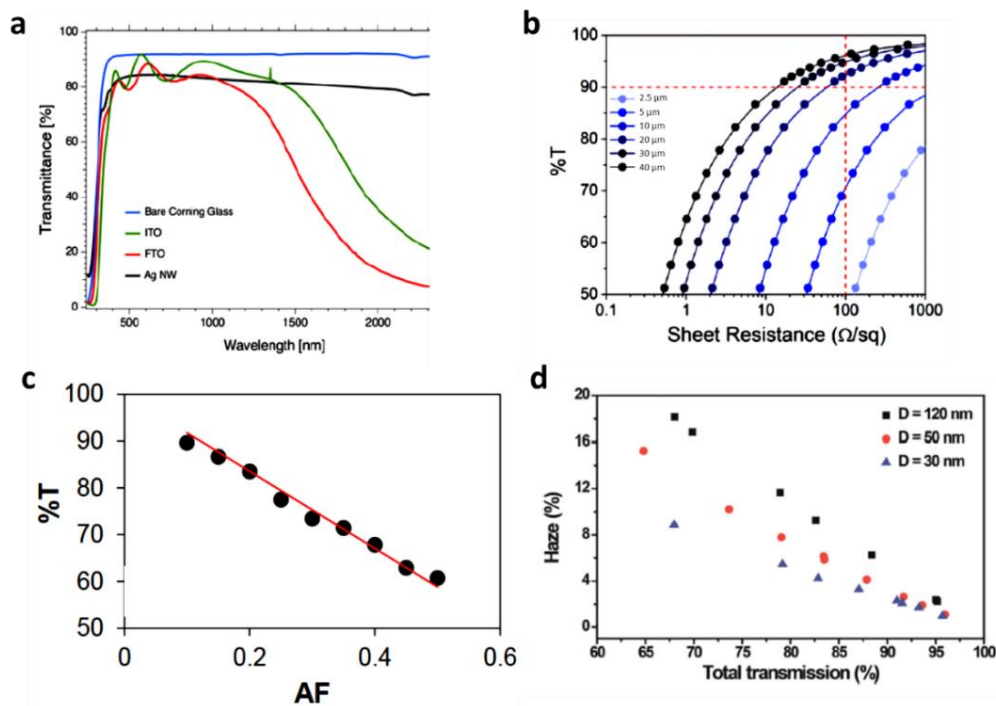


Figure 31. Propriétés optiques des nanofils d'argent.

a : transmittance en fonction de la longueur d'onde, sur un substrat en verre, de l'ITO, du FTO et des nanofils d'argent (AgNW). Contrairement aux oxydes métalliques, la transmittance dans le visible pour les nanofils d'argent et la même sur tout le domaine du spectre³⁹. **b** : transmittance en fonction de la résistance de surface pour différentes longueur de nanofils ayant un diamètre fixé à 40nm. Nous remarquons, que pour une résistance donnée la transmittance augmente avec la longueur des AgNW¹³⁸. **c** : transmittance en fonction de la densité de nanofils. Nous remarquons que celle-ci diminue linéairement lorsque la densité augmente pour une morphologie donnée¹³⁸. **d** : le facteur de diffusion (haze) en fonction de la transmittance pour différents diamètres de nanofils. La diffusion est inversement proportionnelle à la transmittance et est fortement liée au diamètre. Plus les nanofils sont fins, moins la diffusion est marquée¹⁴².

Les nanofils d'argent sont voués à être déposés principalement sur des substrats souples, conformables et étirables. Nous pouvons donc nous poser la question sur la tenue dans le temps des nanofils d'argent face aux différentes contraintes mécaniques qui seront imposées à l'électrode. La partie suivante porte donc sur la tenue mécanique des nanofils d'argent.

III.2.2-Tenue mécanique

Les appareils électroniques flexibles sont tenus de subir plusieurs types de contraintes mécaniques. Prenons l'exemple d'un téléphone pliable, celui-ci serait voué à être plié et déplié plusieurs fois dans une journée sans compter les autres types de contraintes possibles.

Pour évaluer la tenue mécanique des nanofils, les électrodes sur substrats ont subi plusieurs tests de flexions et d'étirements dans la littérature.

Globalement, les AgNW sont nettement plus souples que les oxydes métalliques types ITO.

Des mesures de résistance mécanique des électrodes comparant les AgNW à l'ITO et au FTO, ont pu montrer que même au bout de plusieurs cycles de flexions, la résistance des électrodes reste constante contrairement aux films à base d'oxydes métalliques qui perdent très vite la conduction⁵⁶ (figure 32c).

Kang et al.¹⁴⁴, en étudiant deux méthodes de dépôt, un dépôt de surface et une incorporation dans le substrat, ont conclu que selon le type de dépôt la tenue mécanique peut différer. Les nanofils déposés en surfaces résistent beaucoup moins que lorsqu'ils sont incorporés dans le substrat. Ainsi pour le PDMS, lors de cycles d'étirements, la résistance de surface des électrodes ayant les nanofils dans la matrice ne subit aucun changement même après plus de 1000 cycles. Tandis que pour les AgNW simplement déposés, la conduction est perdue très rapidement (figure 32a).

De l'abrasion a également été effectuée sur ces mêmes systèmes. Les électrodes avec les nanofils juste déposés perdent très vite la conduction, tandis que pour celle où les nanofils sont dans la matrice du substrat, la résistance initiale est maintenue jusqu'à 100 cycles d'abrasion (figure 32b).

Pour montrer un fonctionnement continu même sous contraintes, Liang et al¹⁴⁵ ont fabriqué un module OLED flexible à base de nanofils d'argent toujours fonctionnels même durant des phases de flexions ou d'étirements (figure 32d).

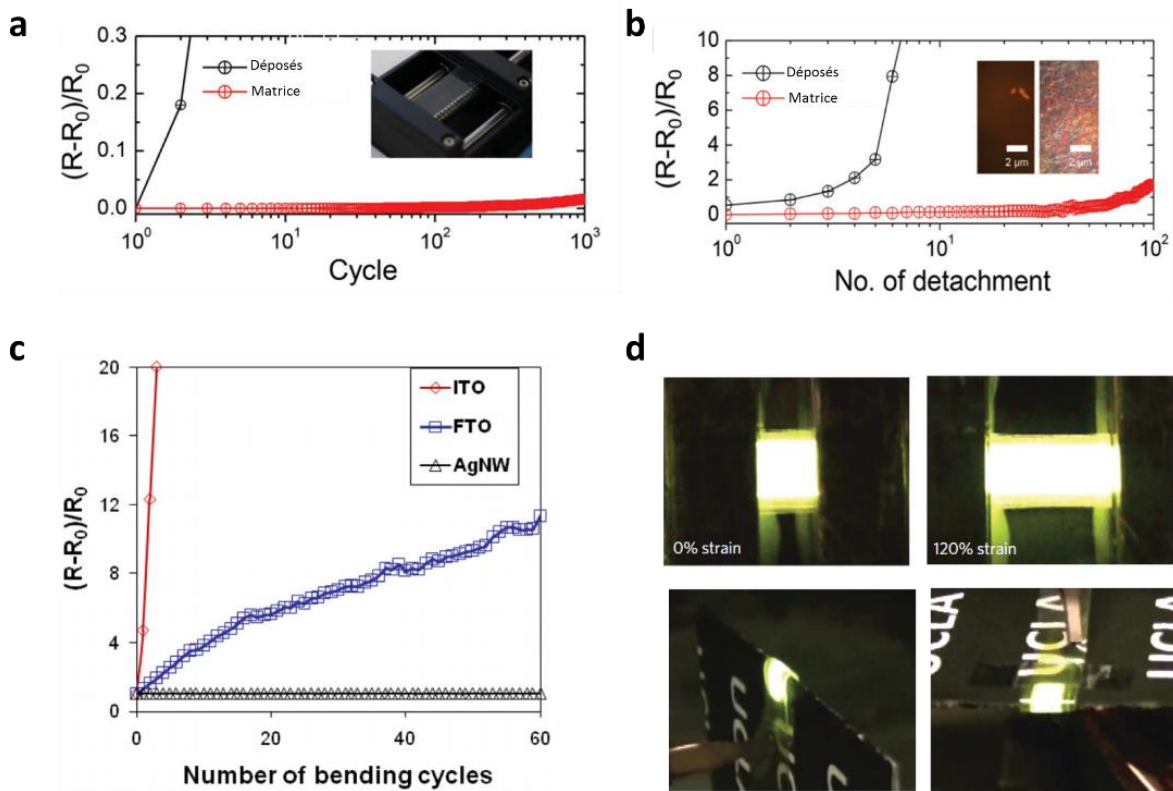


Figure 32. Tenue mécanique des nanofils d'argent.

a : résistance aux flexions des nanofils déposés ou incorporés à un substrat PDMS¹⁴⁴. **b :** résistance à l'abrasion de nanofils déposés ou incorporés à un substrat PDMS¹⁴⁴. **c :** tenue mécanique des nanofils d'argent par rapport aux oxydes métalliques⁵⁶. **d :** module OLED flexible à base de nanofils d'argent étiré et plié, il reste toujours fonctionnel durant les contraintes.

Dans la partie suivante nous allons découvrir quels types de contraintes autres que mécaniques peuvent subir les électrodes et surtout comment s'en affranchir.

III.3-Stabilité et protection des électrodes

Une fois sur les marchés les dispositifs comportant des électrodes à base de nanofils d'argent seront soumis aux contraintes d'utilisations autre que mécanique, par exemple les films chauffants intégrés dans les pare brises de voiture seront soumis à de l'humidité, la lumière du soleil ainsi qu'à de fortes variations de températures dans certains cas.

Les nanofils d'argent sont-ils inertes face à ces différentes attaques ? Dans le cas d'effets néfastes, dans quelles mesures sont-ils touchés et comment les protéger ?

Cette partie aura pour but de donner des éléments d'informations à ces multiples interrogations autour de la stabilité des nanofils d'argent.

III.3.1-Stabilités des électrodes sous différentes contraintes

A l'instar de tous les autres métaux, l'argent est également sujet à des agressions atmosphériques qui mènent à la corrosion. Cette corrosion s'opère quasi-systématiquement via les composés soufrés.

Dès lors que les nanofils d'argent sont laissés à l'air libre, ceux-ci sont attaqués et une couche de sulfure d'argent se forme autour corrodant petit à petit le nanofils jusqu'à la rupture totale¹⁴⁶.

Comme l'indique les images MEB de la figure 33b, après 3 semaines à l'air libre une couche d'Ag₂S se forme à la surface du nanofil. Ce phénomène conduit inévitablement à la perte des chemins de percolation et donc, à terme, perdre complètement la conduction électrique.

D'autres phénomènes de réarrangement des nanofils sous forme de nanoparticules forment une cassure nette également sur les chemins de percolation, et la présence de soufre n'est pas détectée dans ces cas¹⁴⁷ (figure 33c).

La corrosion des AgNW étant un phénomène de surface, le diamètre des nanofils est un facteur important sur la cinétique. Les nanofils de plus faible diamètre auront tendance à se détériorer beaucoup plus rapidement, comme nous pouvons le constater sur le graphe de la figure 33d.

L'effet de densité est également important, la cinétique de détérioration dépend également de la quantité de nanofils, ainsi plus les électrodes sont denses plus la détérioration sera lente¹⁴⁷ (figure 33e).

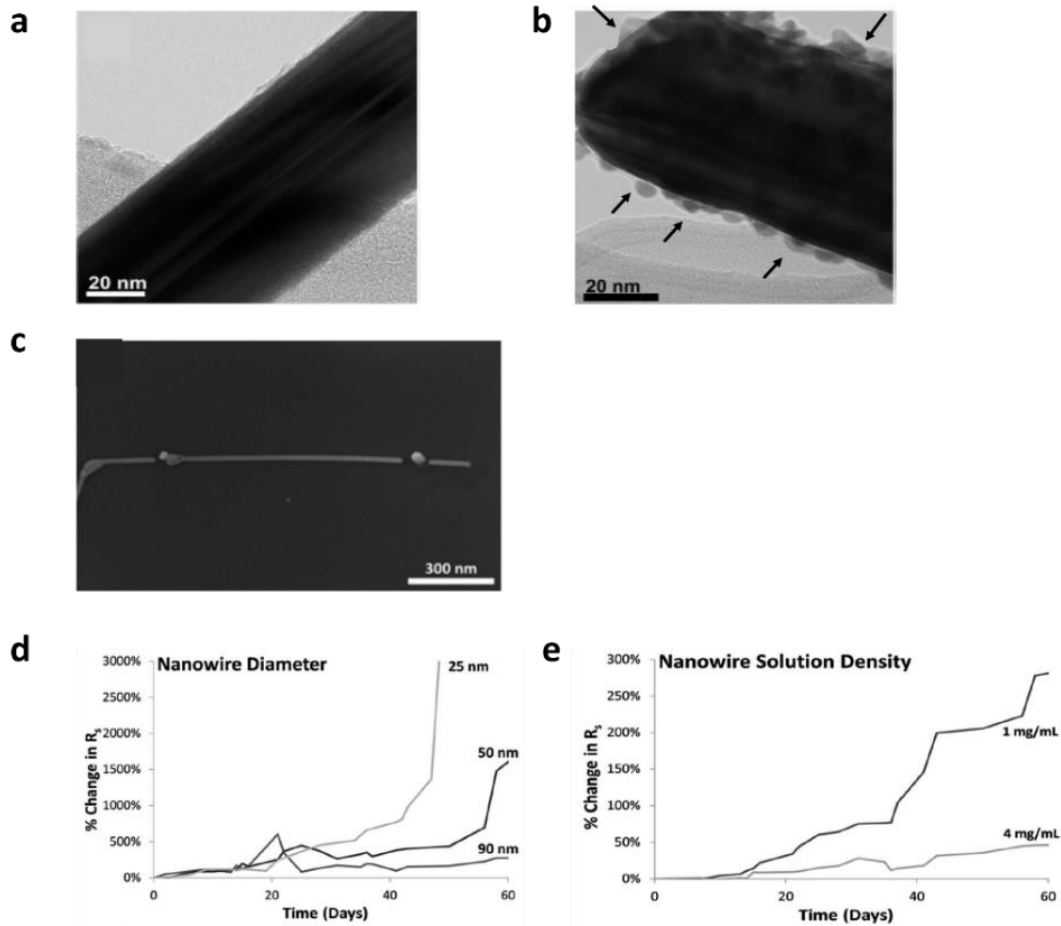


Figure 33. Stabilité des électrodes d'AgNW sous atmosphère ambiante.

a : image MET d'un AgNW non vieilli, la surface ne présente aucune rugosité¹⁴⁶. **b** : image MET d'un agNW après 4 semaines de vieillissement sous atmosphère ambiante, des particules sont visibles à la surface (flèches noires) formant une rugosité. Particules associées à de l'Ag₂S après analyses complémentaires¹⁴⁶. **c** : image MEB d'un AgNW après 60 jours de vieillissement, la surface semble lisse et ponctuellement des nanoparticules coupent le fil en deux¹⁴⁷. **d** : graphique représentant la variation de la résistance en fonction du temps pour des électrodes vieilles avec différents diamètres pour les nanofils. Les nanofils les plus fins ont une cinétique de vieillissement beaucoup plus rapide¹⁴⁷. **e** : graphique représentant la variation de la résistance en fonction de la densité des électrodes. Les électrodes ayant une plus faible densité d'AgNW ont une cinétique de vieillissement plus rapide¹⁴⁷.

Les paramètres environnementaux tels que l'humidité, l'exposition à la lumière comme les ultra-violets par exemple ou la chaleur sont des facteurs aggravants de la corrosion et l'accélère fortement une fois combinés. Les électrodes sous atmosphère ambiante sont capables de tenir jusqu'à au moins deux ans sans perte de conduction selon la plus longue période recensée tandis que lorsque les facteurs environnementaux sont accélérées la stabilité ne dépasse pas les 4 mois^{148,149}.

Cependant, l'utilisation prolongée également peut être un facteur de dégradation. Lorsque les nanofils sont soumis à un courant, la perte de chaleur par effet joule peut se montrer néfaste. Lorsque le courant imposé est très important ou lors d'une durée prolongée, les nanofils présentent une très forte rugosité en surface (figure 34b).

La conséquence est similaire lorsque les nanofils sont chauffés à hautes températures ($\geq 250^\circ\text{C}$), et sur une durée prolongée nous avons une sphéroïdisation des nanofils qui serait due à une instabilité de Plateau-Rayleigh pour la chaleur (figure 34a).

Lorsqu'un courant est imposé l'effet joule combiné à une électromigration cause la présence de points chauds aux jonctions. A la figure 34c, une simulation montre que l'intensité du courant est beaucoup plus importante au niveau des jonctions inter-nanofils^{48,150,151}.

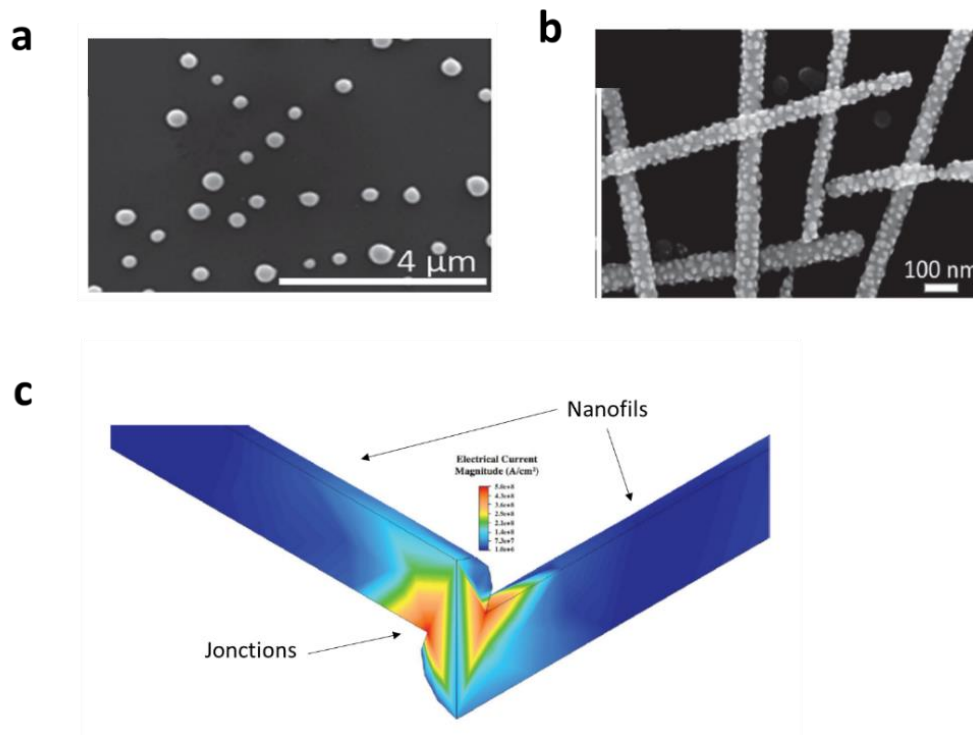


Figure 34. Vieillesse des nanofils d'argent sous contraintes thermiques et électriques.

a : sphéroïdisation des nanofils après un chauffage $> 250^\circ\text{C}$ ⁴⁸. **b** : rugosité de surface après l'application d'un courant continu sur 2 semaines sur une électrode AgNW⁴⁸. **c** : simulation de la répartition de la densité de courant lorsque l'électrode à base d'AgNW est soumise à un champ électrique¹⁵¹.

Ces différentes agressions (chimique, thermique, électrique) réduisent considérablement la durée de vie des électrodes. Toutefois, des méthodes en vue d'apporter une protection sont à l'étude.

III.3.2-Protection des électrodes

Pour protéger les nanofils d'argent des dégradations, il faut les isoler du milieu extérieur mais sans pour autant sacrifier les propriétés optoélectroniques.

Plusieurs voies ont été étudiées dans la littérature dont la plus prometteuse qui est le dépôt par couche atomique (ALD, Atomic Layer Deposition) qui consiste à venir « enrober » les électrodes de nanofils par un matériau plus résistant avec une épaisseur contrôlée afin de garder les propriétés conductrices des nanofils. Cette technique dérivée de la CVD permet de déposer avec précision une mono couche ou plus d'oxydes métalliques à partir d'un précurseur sur les électrodes de nanofils à basse température, ce qui est compatible avec les substrats flexibles^{152,153}.

Dérivée de cette méthode nous avons également la SALD (Spatial Atomic Layer Deposition) qui permet d'effectuer le même type de dépôt mais cette fois sous atmosphère ambiante au lieu du vide ce qui permet de limiter les coûts^{154,155}.

Parmi les oxydes déposés on retrouve l'oxyde zinc (ZnO) qui est le plus souvent utilisé (figure 35a et 35b), celui-ci permet de donner à la fois une meilleure stabilité électrique et thermique avec par exemple une très bonne résistance à des températures au-delà de 250°C (Figure 35c), on retrouve également de l'alumine ou bien du dioxyde de titane comme matériaux couramment déposés sur les nanofils d'argent^{39,48,156,157}.

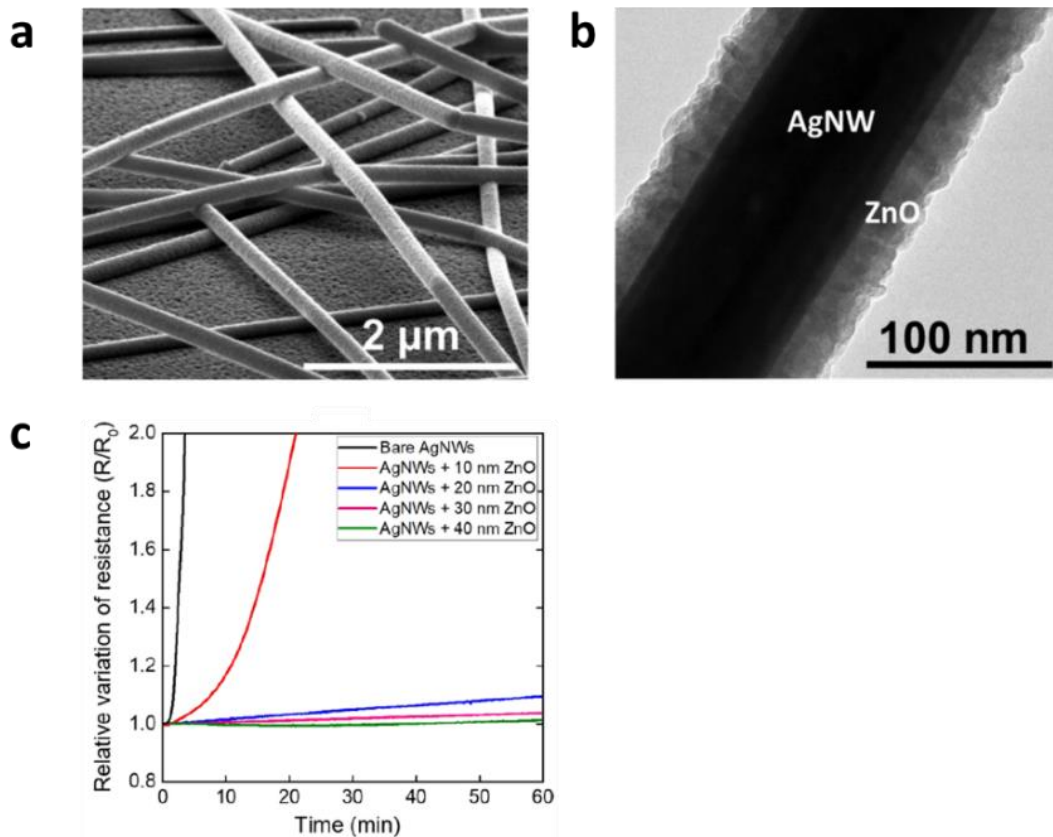


Figure 35. Electrodes d'AgNW recouvert de ZnO par SALD et propriétés thermiques¹⁵⁷.

a : image MEB d'une électrode d'AgNW après dépôt d'une couche de 30 nm de ZnO par SALD. **b** : image MET permettant de voir le nanofil entouré de ZnO. **c** : graphique représentant un vieillissement sous 350°C d'électrodes à base d'AgNW nus et avec différentes épaisseurs de ZnO.

Des voies de protection en solution ont également été proposées dans la littérature notamment pour protéger les nanofils contre les agressions chimiques, dont la corrosion en renforçant l'encapsulation PVP déjà présente, comme par exemple l'utilisation de la triphénylphosphine (PPh₃). Les électrodes avec les nanofils traités avec ce composé ont montré une résistance de surface quasi identique durant plus de 100 jours stockées dans les conditions normales de pression et températures tandis que les électrodes avec les nanofils non traités ont doublé de résistance au bout de 30 jours⁵⁰ (figure 36b).

Il est également possible de mettre en place des structures cœur-coquilles en solution, comme l'a montré Jeong et son équipe¹⁵⁸ en venant enrober l'argent avec du palladium. Cette structure procure une très grande résistance en milieu fortement oxydant, comme nous pouvons le voir sur la figure 36a en milieu H₂O₂ les électrodes avec les nanofils protégés ne subissent pas de changement de résistance de surface.

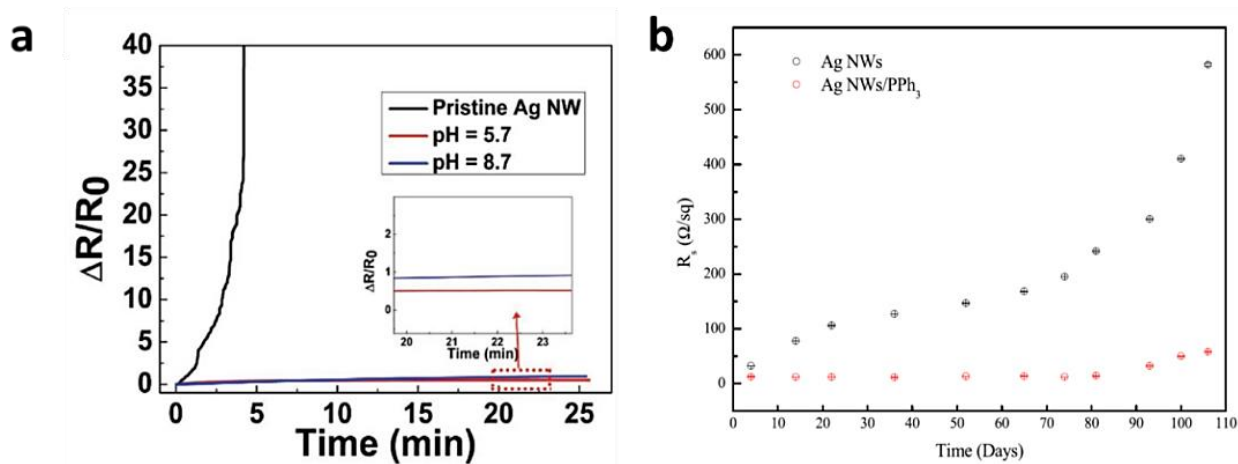


Figure 36. Exemples de protection des AgNW par voies liquides.

a : graphique représentant la variation de la résistance de surface en fonction du temps pour des électrodes AgNW baignant dans une solution à 5 % de H₂O₂. Nous avons l'électrode d'AgNW nus et des électrodes d'AgNW enrobés par du palladium sous deux conditions de pH différentes¹⁵⁸. **b** : graphique représentant la variation de la résistance de surface en fonction du temps pour des électrodes d'AgNW exposé aux conditions atmosphériques. Comparaison entre des AgNW nus et des AgNW traité avec du PPh₃⁵⁰.

L'utilisation de matériaux hybrides également permet d'accroître la stabilité des électrodes. Souvent ce sont des empilements type sandwich avec les nanofils d'argents se retrouvant au milieu comme l'indique le schéma de la figure 37c donnant l'exemple d'une structure graphène\AgNW\graphène¹⁵⁹⁻¹⁶¹. Cette structure proposée par Lee et al.¹⁶¹ permet de renforcer la stabilité chimique des électrodes (figure 37a) et également d'améliorer la tenue mécanique (figure 37b).

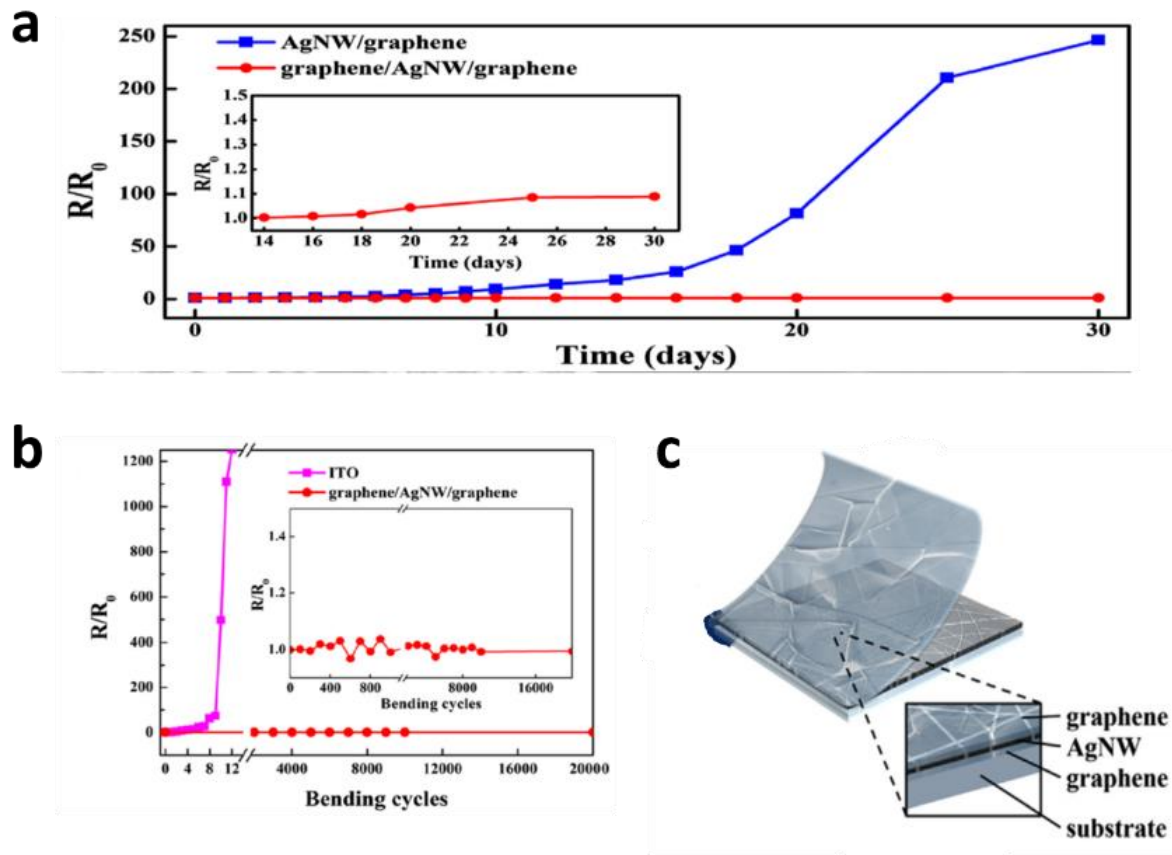


Figure 37. Stabilité chimique et tenue mécanique d'une structure sandwich à base de graphène\AgNW\graphène⁶¹. **a** : graphique donnant la variation de la résistance de surface en fonction du temps pour des électrodes d'AgNW sur une couche de graphène et une structure sandwich graphène\AgNW\graphène. Le vieillissement s'est déroulé à une température de 70°C pour une humidité relative de 70 %. **b** : comparaison de la tenue mécanique d'une électrode sandwich graphène\AgNW\graphène et une électrode ITO. **c** : schéma explicatif de la configuration d'une électrode type sandwich.

Les parties précédentes ont permis d'avoir une vision globale sur la mise en œuvre des nanofils d'argent, leurs performances ainsi que leurs limites et les multiples façons de les améliorer. Les sels d'argent sont connus pour induire de la toxicité, toutefois, sous forme de nanomatériaux, la toxicité est-elle toujours présente, diminuée ou bien aggravée ?

La partie suivante nous permettra de discuter sur la toxicité inhérente aux nanofils d'argent, les avancées actuelles ainsi que les méthodes de protection contre les effets néfastes.

IV-Toxicité des nanofils d'argent

La toxicité d'une substance concerne sa capacité à provoquer des effets néfastes sur le vivant en général (animaux, végétaux, bactéries et champignons). Celle-ci dépend de deux facteurs importants, la dose et la sévérité des effets sur l'organisme.

La toxicité est dite aigüe lorsque la dose est importante par exemple et que les effets sont immédiats, subaigüe lorsque la dose est modérée mais absorbée de façon chronique réduisant la sévérité des effets néfastes, et à long terme dans le cas par exemple des produits s'accumulant dans l'organisme.

In vivo, la toxicité est exprimée par la dose létale permettant de tuer 50 % d'une population (DL50, exprimée en mg/kg couramment), celle-ci est différente selon les substances d'où l'intérêt de faire notre étude uniquement sur les nanofils d'argent. Lorsque les études sont effectuées *in vitro*, la mesure de la toxicité se fait via la concentration d'inhibition de l'activité cellulaire pour 50 % de la population (IC50).

Selon les études menées par le Woodrow Wilson International Center for Scholars (WWICS), les nanomatériaux font partie de notre quotidien et se retrouvent dans de nombreux produits de consommation courante. Parmi les plus utilisés, nous avons le dioxyde de titane (TiO₂) que l'on retrouve dans diverses applications allant de l'agroalimentaire aux cosmétiques et peintures, puis les nanoparticules d'argent (AgNP), grâce à leur propriété biocide, que l'on retrouve également dans la cosmétique, le textile ou bien dans des systèmes d'épuration.

La figure 38 ci-dessous montre une croissance constante depuis 2007 de l'utilisation des nanomatériaux dans les produits de consommation par grand domaine d'application (automobile, électronique, textiles, agroalimentaire...). Aujourd'hui, les données de toxicité sont encore en phase de compilation pour chaque type de nanomatériau, de plus ceux-ci sont parfois combinés dans les produits ce qui rajoute une difficulté supplémentaire sur la prédiction des effets toxiques¹⁶².

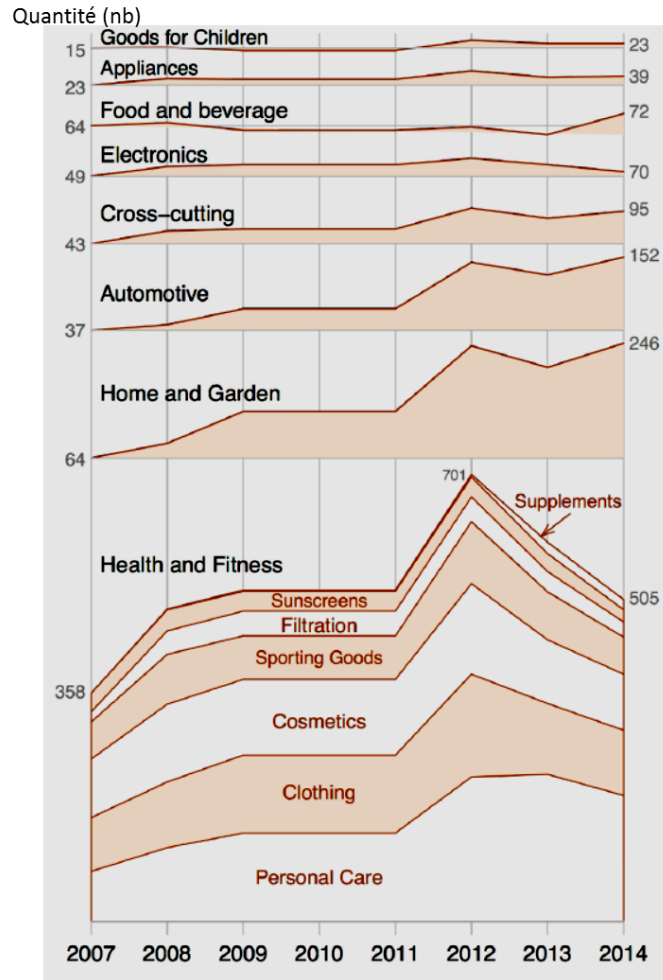


Figure 38. Nombre de produits contenant des nanomatériaux par secteur d'activité de 2007 à 2014¹⁶²

Les produits composés de nanomatériaux circulant sur le marché sont utilisés de différentes manières, soit sous forme d'aérosols, de suspensions dans un liquide ou bien sous forme solide. L'étude menée par le WWICS nous indique, grâce aux données récoltées, trois voies principales de pénétration possibles pour chaque classe chimique de nanomatériaux. Les voies d'exposition principales pour les nanomatériaux de types métalliques sont la voie dermique, puis l'inhalation et enfin l'ingestion¹⁶². Baeza-Squiban et al.¹⁶³ identifient également ces voies de pénétration notamment en tenant compte de leur surface d'échange respective et des interactions possibles.

L'appareil respiratoire représente une importante surface d'échange avec l'air ambiant (jusqu'à 15 m³ de volume d'air échangé par jour), et plus les nanomatériaux ont un petit diamètre, plus il leur sera facile de pénétrer loin dans l'appareil respiratoire. Le schéma de

la figure 39, reprenant l'appareil respiratoire, présente une prédiction du niveau de pénétration des particules selon leurs dimensions. Les matériaux ayant un diamètre micrométrique ($\geq 1 \mu\text{m}$) ne dépassent pas les voies respiratoires supérieures (bleu), tandis que les particules aux dimensions nanométriques (1-100 nm) pénètrent facilement jusqu'aux voies inférieures (vert et rouge) pour aller se déposer jusque dans les alvéoles¹⁶⁴.

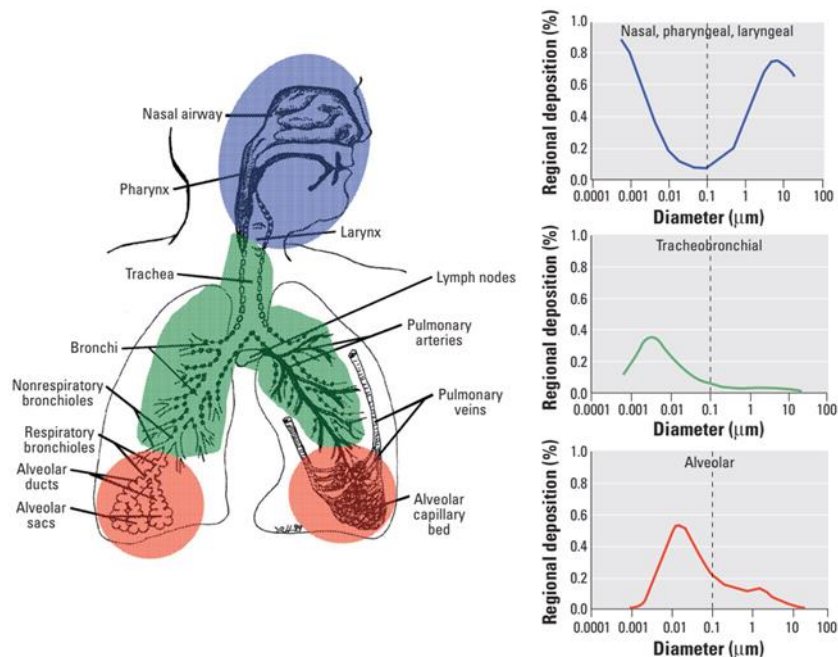


Figure 39. Simulation des zones potentielles de dépôt des particules selon leur taille¹⁶⁴.

Les particules microniques se déposeront préférentiellement sur les voies respiratoires supérieures (bleu), tandis que les particules nanométriques pénétreront jusqu'aux voies inférieures (rouge et vert) et exposant ainsi les poumons et les alvéoles.

Les nanomatériaux peuvent également entrer dans la circulation via l'appareil digestif, les matériaux avec un diamètre inférieur à $20 \mu\text{m}$ sont susceptibles de traverser cette barrière et atteindre la circulation, il en est de même par contact cutané où les milliers de pores de la peau sont des voies d'entrées potentielles pour les nanomatériaux^{164,165}. Ce constat sur des nanomatériaux autres que les AgNW, peut être extrapolé à l'identique : les applications optoélectroniques visées telles que les surfaces tactiles font que la majorité des interactions lors de l'utilisation se fera avec la peau, le risque le plus important sera l'inhalation qui provient des conditions de mise en œuvre des électrodes (dépôt des nanofils sous forme d'aérosols).

La question à se poser maintenant est la suivante : la voie de pénétration a-t-elle une influence sur la sévérité des effets toxiques ? La notion de dose a son importance dans la détermination du risque, a-t-on été en contact de façon répétée à de petites quantités ou est-ce une quantité importante en une seule exposition ? Pour les nanomatériaux fibreux (type CNTs ou amiante) se rajoute également la notion du facteur de forme et du besoin d'emmagasinier des données supplémentaires pour la toxicité des AgNW.

Dans un système *in vivo*, il est difficile de prédire le devenir des nanomatériaux une fois en contact. Différentes voies d'exposition mènent à des chemins différents de distribution et de métabolisation. Par exemple les nanomatériaux inhalés se retrouveront essentiellement dans les poumons tandis que ceux ingérés seront dans l'estomac, mais des phénomènes de diffusion ne sont pas à exclure, notamment avec les nanomatériaux métalliques.

Généralement, après avoir été métabolisés, les corps étrangers sont éliminés du corps en suivant le cheminement standard. Cependant, dans le cas des nanomatériaux des phénomènes d'accumulation peuvent être observés, notamment dans les reins et le foie, ce qui soulève des questionnements sur la persistance et leur effet à long terme.

Cependant, il reste difficile de donner une tendance car, de par leurs structures, leurs natures et leurs morphologies, les nanomatériaux réagissent différemment dans le corps. De plus, une fois internalisé, les nanomatériaux sont entourés d'une couronne de protéines dont la composition est dépendante de multiples facteurs et celle-ci peut affecter leur métabolisme. Par exemple, des nanoparticules de polystyrène peuvent être accumulées pendant plusieurs mois tandis que les nanoparticules d'argent sont très vite métabolisées et éliminées en moins de 30 jours. Il est donc important de pouvoir connaître et étudier le devenir de chaque type de nanomatériaux manufacturés pour chacun des schémas de pénétration^{163,166}.

L'internalisation des nanomatériaux dans les cellules se fait le plus souvent par endocytose : ce mécanisme permet l'internalisation par invaginations membranaires qui se referment dans la cellule pour former des vésicules, appelés endosomes qui permettent la neutralisation et l'évacuation. Dans le cas de phagocytes (macrophages, neutrophiles...), le phénomène est appelé phagocytose (formation de phagosomes) et permet l'internalisation de matériaux plus volumineux qu'une endocytose classique opérée par les cellules non immunitaires¹⁶³.

L'internalisation n'est pas systématique pour tous les nanomatériaux, les matériaux ayant des charges de surface positives rentreront plus facilement en interaction avec les cellules, et selon la taille et la forme le mécanisme d'internalisation peut différer.

La figure 40 ci-dessous schématise les mécanismes d'internalisation possibles pour différentes tailles de nanoparticules. Certaines voies sont clairement identifiées (les différentes variantes de l'endocytose) tandis que certaines internalisations observées sont encore inexplicables, notamment pour les cellules incapables d'endocytoses comme les globules rouges par exemple^{167,168}.

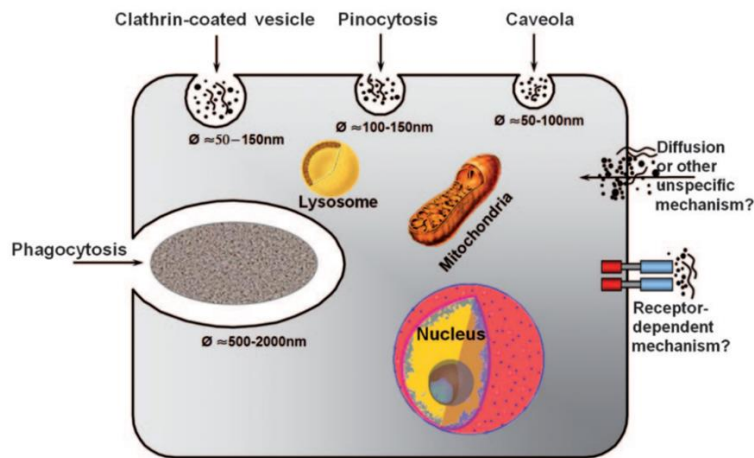


Figure 40. Différentes voies d'internalisation des nanomatériaux¹⁶⁸.

Selon le type cellulaire, les nanomatériaux peuvent être internalisés selon différentes variantes de l'endocytose. Les cellules ne pouvant pas faire d'endocytose sont capables également d'internaliser les nanomatériaux par des voies qui sont encore inconnues.

Dans la littérature, la voie de pénétration la plus étudiée pour les AgNW est l'inhalation. Cela s'explique par le fait que lors de la fabrication des électrodes par nébulisation, nous sommes plus sujet à rentrer en contact par inhalation avec le matériau que lors de l'utilisation où des couches d'encapsulation protègent les nanofils. La pénétration par voie dermique n'est pas à négliger mais le risque est a priori plus important lors de la mise en œuvre que lors de l'utilisation par un accès direct aux AgNW lors de l'étape de dépôt.

Dans la littérature, l'étude de la toxicité liée aux nanofils d'argent est très récente et bien que les premiers documents trouvés datent de 2005, cela fait seulement 8 ans que l'on porte un intérêt tout particulier à ce sujet. De ce fait, peu de documents traitent de ce sujet, bien que les nanofils d'argent soient déjà commercialisés. A contrario, la toxicité des nanoparticules d'argent est extrêmement bien documentée comme le montre le graphe ci-

dessous (figure 41) tiré de Scopus, avec comme mots clés « (silver nanowire* or agnw*) and (toxicity) » et « (silver nanoparticle* or agnp*) and (toxicity) ».

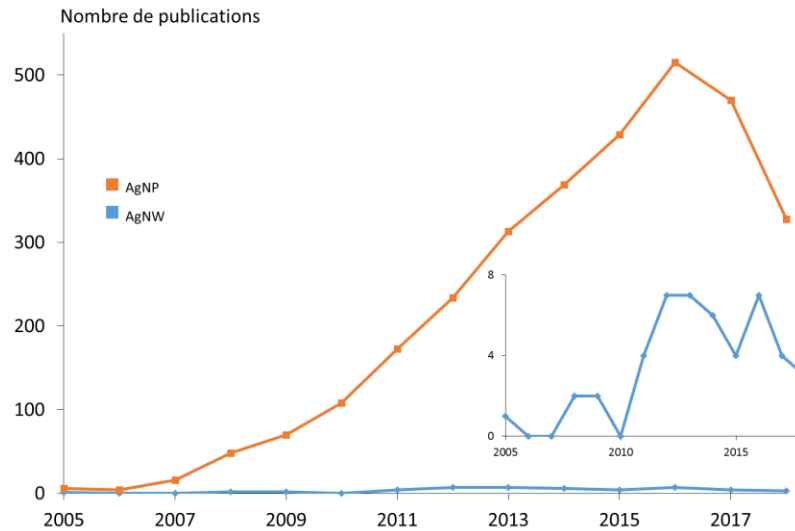


Figure 41. Littérature portant sur la toxicité des nanofils (AgNW) et nanoparticules (AgNP) d'argent.

La toxicité des AgNP est extrêmement bien documentée dans la littérature tandis que pour les AgNW les études commencent à émerger (Scopus).

Les études peu nombreuses et récentes sur les AgNW contrastent avec l'utilisation effective du matériau, nous devons donc emmagasiner davantage de données toxicologiques. La forme différente des nanoparticules d'argent ne permet pas d'extrapoler une prédiction des effets, des études spécifiques sont donc nécessaires.

Dans la suite du manuscrit, nous allons dans un premier temps nous intéresser au risque lié aux nanomatériaux, puis nous discuterons de la toxicité des nanofils d'argent, et enfin nous nous attarderons sur les démarches dites « safer by design » qui ont pour but de proposer des nanomatériaux plus sûrs pour l'homme et l'environnement.

IV.1-Toxicité des nanomatériaux à haut facteur de forme

IV.1.1-Evaluation du risque lié aux nanomatériaux

Du fait de la complexité des structures des nanomatériaux et des méthodes d'évaluation de la toxicité pas encore pleinement adaptées à ces nouvelles structures, Lai propose un

mécanisme général de prédiction de la sévérité des effets toxiques des nanomatériaux basé sur une relation structure-activité. Dans cette étude six facteurs ont été identifiés comme importants pour définir la dangerosité d'un matériau :

- **La taille**, plus précisément le diamètre qui joue un rôle important sur la surface d'interaction.
- **La morphologie**, pour identifier les différentes structures possibles nous pouvons citer notamment les sphères, les fibres, ou bien les plaquettes. Toutes ces structures engendrent des effets différents.
- **La tendance à l'agglomération** est également à prendre en compte, effectivement des nanomatériaux agglomérés ont tendance à être moins toxiques.
- **La nature chimique de la surface ou l'encapsulation** des nanomatériaux est un facteur important. Ce paramètre prend en compte à la fois la réactivité et la charge de surface, comme par exemple pour les nanoparticules de TiO_2 , la toxicité dépend plus de leur réactivité de surface que de la taille.
- **La solubilité**, qui est notamment liée à la persistance, effectivement un nanomatériau peu soluble sera plus difficilement métabolisé et éliminé. Cependant un matériau plus soluble n'est pas forcément moins toxique comme le cas des nanoparticules d'oxydes de zinc (ZnO) qui doivent leur toxicité à la dissolution.
- **La composition chimique intrinsèque** des nanomatériaux.

Dans cette étude, la dangerosité des nanomatériaux est donc classée selon les critères présentés avec cinq niveaux de risque. Le schéma ci-dessous (figure 42) indique le niveau de recommandation proposé pour chaque morphologie et propriétés physicochimiques des nanomatériaux : le risque bas (L, low), le risque modérément bas (LM, low-moderate), le risque modéré (M, moderate), le risque intermédiaire haut (HM, high moderate) et le risque haut (H, high). Les risques les plus hauts (HM et H) concernent particulièrement les nanomatériaux à fort facteur de forme, peu solubles et/ou les nanomatériaux ayant une forte réactivité de surface.

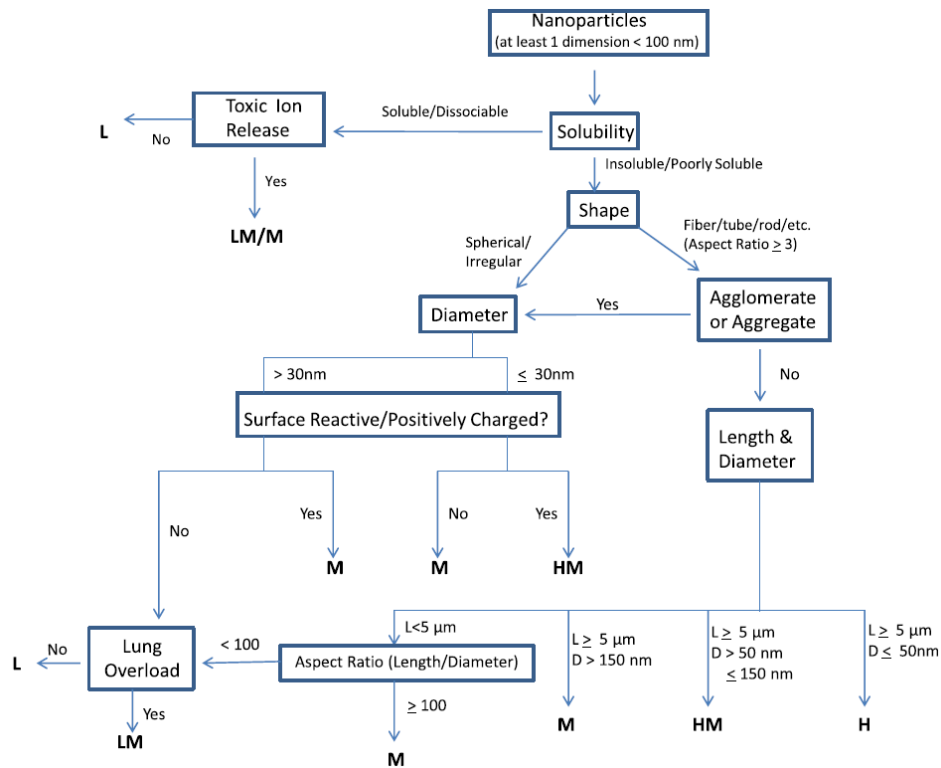


Figure 42. Analyse du risque lié aux nanomatériaux¹⁶⁹.

Les nanomatériaux à grand facteur de forme sont classés avec le risque le plus haut.

Cette proposition de classement des risques liés aux nanomatériaux est peut-être discutable sur certains matériaux si l'on se réfère aux différents travaux de la littérature, mais elle permet déjà de se faire une idée du ressenti de la communauté dans le cas des nanofils d'argent.

Du fait du facteur de forme élevé rappelant celui de l'amiante, il sera difficile de faire accepter ce matériau sans que la non-dangérosité soit avérée. Pourquoi les nanomatériaux à haut facteur de forme sont-ils classés à part en termes de toxicité ? Dans les paragraphes suivants nous allons tenter de répondre à cela en présentant l'impact sur le vivant que peut provoquer ce type de nanomatériau.

IV.1.2-Effet du facteur de forme

La persistance avérée des fibres d'amiante causant des maladies chroniques à long terme notamment au niveau des poumons, nous renvoie au paradigme des fibres, tout matériau à haut facteur de forme est dangereux. Dans la littérature, le terme haut facteur de forme en

toxicité est difficile à définir, certains préconisent un rapport longueur/diamètre supérieur à 100 pour que l'on qualifie un matériau de fibre.

Avec l'utilisation récente des AgNW peu de données existent, l'évaluation de la toxicité doit s'appuyer sur des modèles de prédiction basés sur les données recueillies pour l'amiante. Trois paramètres majeurs sont à prendre en compte d'après le modèle : la longueur, le diamètre et la persistance¹⁷⁰.

Ainsi, en prenant en compte seulement ces paramètres physiques, le mécanisme de toxicité pour les AgNW serait très proche de l'amiante, largement étudié dans la littérature, et des CNTs ayant tous des facteurs de forme proches. De par leurs utilisations et procédés de fabrication, la voie de pénétration la plus probable est encore une fois l'appareil respiratoire.

Les dimensions sont importantes car, *in vivo*, le dépôt des fibres dans les poumons et la translocation dans la plèvre est fonction de la longueur. Les fibres les plus courtes ($\leq 5 \mu\text{m}$) auront tendance à passer les barrières plus facilement. Les matériaux plus longs ($\geq 5 \mu\text{m}$), amiante ou CNTs, induisent une réponse inflammatoire qui augmente avec la longueur.

Cette inflammation induit une accumulation de macrophages tentant d'internaliser les matériaux. Ce qui conduit à un phénomène de phagocytose frustrée, qui, à terme peut induire des granulomes suite à une inflammation chronique. La toxicité dépend également du diamètre mais les résultats sont assez contradictoires. La rigidité des fibres, dépendant de la longueur et du diamètre, serait le facteur dominant dans l'inflammation des cellules¹⁷¹.

Cette modélisation ne tient compte que des possibles effets dus au facteur de forme, mais nous avons également de la toxicité liée à la nature chimique des nanofils : l'argent sous forme ionique conduit à des réactions de stress oxydatif (ROS).

Ce type de stress, comme l'indique le schéma de la figure 43, induit des dommages importants au niveau de la cellule qui peuvent induire des dommages au niveau de l'ADN (Acide Désoxyribonucléique), perturber le cycle cellulaire et, à terme, induire la mort de la cellule¹⁷². Dans le cas des nanoparticules d'argent, le principal facteur de toxicité est la dissolution. Celle-ci est tout de même dépendante de la fonctionnalisation de surface : des nanoparticules d'argent sans stabilisateur en surface se dissolvent plus rapidement¹⁷³.

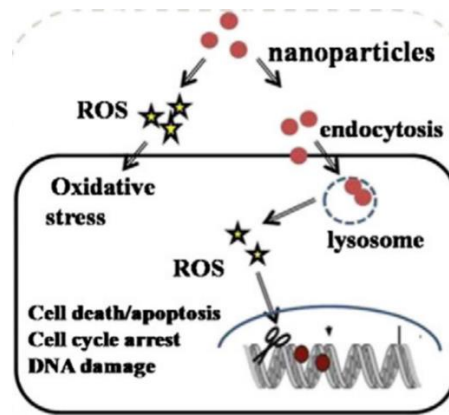


Figure 43. Possibles effets néfastes lors de l'internalisation de nanoparticules¹⁷².

Les nanoparticules internalisées ou à l'interface des cellules peuvent induire un stress oxydant, caractérisé par la génération de ROS. Ce stress peut aboutir à des dommages au niveau de l'ADN, à l'arrêt du cycle cellulaire et à la mort de la cellule.

Nous venons de voir que les nanofils d'argent, du fait de leur haut facteur de forme, sont abusivement assimilés directement à l'amiante. Dans la classification du risque lié aux nanomatériaux, nous sommes donc au niveau le plus élevé. D'où l'importance de connaître les possibles effets néfastes, d'autant plus que nous avons très peu de documentation sur le sujet. Le contexte étant donné, nous allons voir les différentes études menées afin d'évaluer et positionner la toxicité expérimentalement.

IV.2-Toxicité des nanofils d'argent en milieu biologique

- *Voie respiratoire*

L'inhalation étant la voie d'exposition la plus probable et la plus étudiée dans la littérature, Schinwald et al.^{174,175} se sont attelés à déterminer le seuil de longueur de « l'effet fibre » des nanofils d'argent dans les poumons et également dans la plèvre.

Pour ce faire, des nanofils ayant des diamètres de 115-130nm pour une longueur qui varie de 3µm à 28µm ont été soit inhalés soit injectés directement dans la plèvre de souris. Dans les deux cas, ils ont remarqué que la sévérité des effets augmente avec la longueur, ainsi pour la plèvre le seuil de longueur pour induire une inflammation est de 5µm et pour les poumons 10µm.

Dans la figure 44a, nous voyons plusieurs macrophages tentant d'internaliser un nanofils très long et dans la figure 44b les nanofils de petites tailles sont complètement internalisés.

Les AgNW jusqu'à 10 μ m sont donc complètement internalisés par les macrophages, cependant cela provoque tout de même une inflammation.

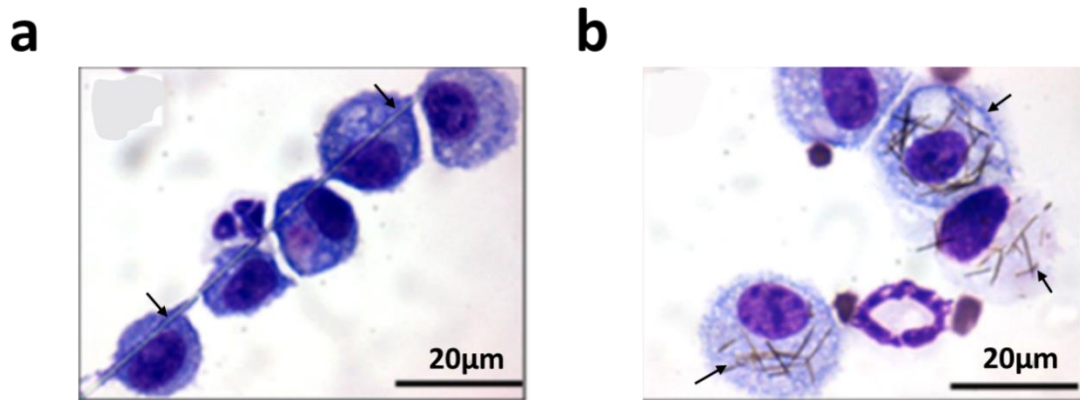


Figure 44. Macrophages phagocytant des nanofils d'argent¹⁷⁴.

a : Plusieurs macrophages tentant de phagocyter un nanofil très long. **b** : macrophages ayant internalisés des nanofils de moins de 10 μ m

Avec ces seuils de tolérance dépendant du type de cellules, nous devons tester chaque type cellulaire car les mécanismes de détoxification peuvent différer comme c'est le cas ici avec la plèvre et les poumons. Les nanomatériaux sont évacués de l'espace pleural vers les ganglions sachant que les pores de la plèvre sont de 10 μ m maximum. Sur les poumons, les macrophages alvéolaires transportent les nanomatériaux jusqu'aux voies supérieures aériennes pour la détoxification.

La détermination du seuil de « l'effet fibre » a été faite *in vivo*, cependant des modèles *in vitro* sont également utilisés pour des études de toxicité. Selon le modèle les mécanismes peuvent être très différents. Schinwald et Donaldson¹⁷⁶ ont confronté les deux modèles en comparant des macrophages en culture et des souris qui ont subi le même traitement avec des AgNW. Différentes longueurs de nanofils d'argent ont été étudiées, de 3 μ m à 28 μ m. Le seuil de « l'effet fibre » à 5 μ m pour le *in vivo* est décalé à 14 μ m pour le *in vitro*, comme nous pouvons le constater sur le tableau récapitulatif suivant.

	AgNW ₃	AgNW ₅	AgNW ₁₀	AgNW ₁₄	AgNW ₂₈
Frustrated phagocytosis <i>in vitro</i>	-	-	-	+	+++
Frustrated phagocytosis <i>in vivo</i>	-	-	+++	++++	+++
Pleural inflammation	-	+++	+++	+++	+++

Tableau 4. Seuil de longueur de l'effet fibre pour les AgNW *in vivo* et *in vitro*, et seuil d'inflammation de la plèvre¹⁷⁶.

Cette étude est intéressante car elle conclut sur des résultats mitigés sur le seuil de longueur, ce qui implique à être vigilant lorsque l'on mène des études *in vivo* ou *in vitro*. Les auteurs préconisent de privilégier le *in vivo* qui se rapprochent des conditions réelles. Ce qui est assez contradictoire avec les questions d'éthiques qui préconisent d'abord des études poussées en *in vitro*, notamment avec ce type de matériaux dont nous ne savons que peu de choses.

Une étude *in vivo* menée par Silva et al.¹⁷⁷, comparant également différentes longueurs de nanofils d'argent, est intéressante car la notion de dose ici est mise en avant. Des nanofils de 2 µm et 20 µm ont été instillés à des rats à différentes doses et le suivi a été fait pendant 21 jours. Il s'avère que, pour que les effets toxiques soient significatifs pour les deux types de nanofils, des doses de 0.5 mg/kg et 1 mg/kg ont été administrées.

A ces niveaux de dose, même si les nanofils courts ne forment pas de phagocytes frustrés, il y a tout de même une inflammation et des réorganisations sous forme de particules qui font que la sévérité de la toxicité est similaire pour les deux longueurs tout en ayant des mécanismes différents¹⁷⁷.

En restant encore dans cette notion de dose, Aude-Garcia et al. ont démontré sur une étude menée avec des nanoparticules d'argent sur des macrophages, que la quantité de nanomatériaux administrés et la façon de le faire peut changer complètement le mécanisme de détoxification comme l'indique le schéma-ci-dessous (figure 45).

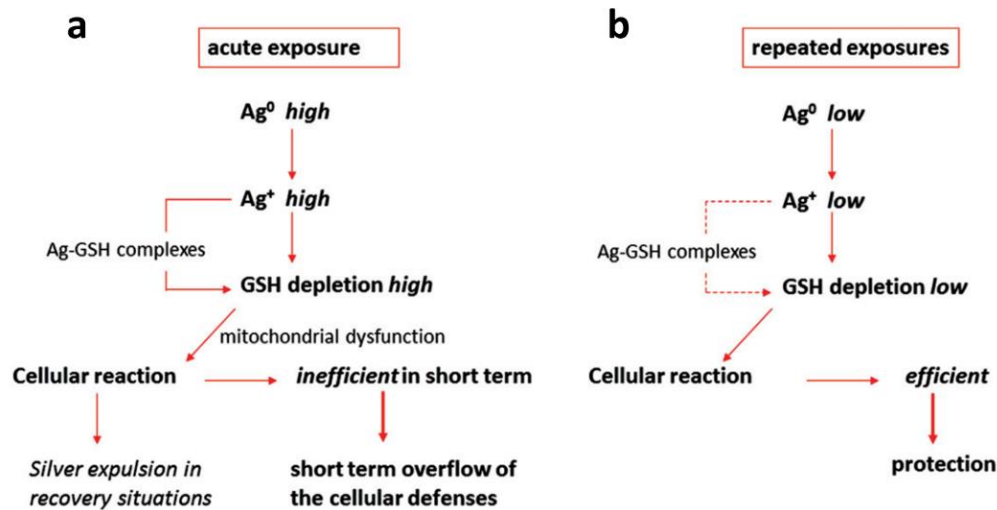


Figure 45. Mécanisme de détoxification selon le mode d'exposition.

a : mécanisme en cas de fortes doses d'argent. Les GSH recrutés sont peu nombreux par rapport à la dose d'argent, ainsi celui-ci peut se retrouver dans le cytoplasme et causer d'autres dommages. **b** : mécanisme en cas de petites doses répétées dans le temps. La quantité d'argent est assez faible pour que les GSH puissent la contenir et détoxifier la cellule, jusqu'à la prochaine dose.

Plusieurs scénarios d'intoxication ont été traités : une forte dose unique, de petites doses étalées dans le temps jusqu'à atteindre le niveau de la forte dose. La détoxification des cellules au contact des nanoparticules d'argent passe par la formation de complexes avec le glutathion (GSH). Les auteurs précisent que, lors d'une forte dose les cellules sont contraintes de réagir « dans l'urgence » ce qui met en place un mécanisme différent de celui mis en œuvre lorsque nous avons plusieurs petites doses étalées dans le temps qui laissent aux cellules le temps de réagir de façon « naturelle » face à un élément extérieur¹⁷⁸.

Lors de la mise en œuvre et de l'utilisation des nanofils d'argent dans les dispositifs, le cas le plus probable serait des petites doses étalées dans le temps, il n'est tout de même pas exclu d'être exposé à une forte dose de façon ponctuelle durant la mise en œuvre ou la fin de vie. Il faut donc tenir compte que selon la dose les mécanismes peuvent différer.

- **Voie cutanée**

La plupart des études sur les AgNW se sont focalisées sur les macrophages, pourtant le contact cutané est très probable lors de l'utilisation d'un dispositif comme un téléphone

portable ou les textiles par exemple. Il est donc préférable de savoir si les AgNW sont capables ou non de traverser cette barrière et rentrer dans le corps.

Lehmann et al.¹⁷⁹, grâce à une étude *in vitro* sur une peau reconstituée et des kératinocytes, ont tenté de donner des éléments de réponse à cette problématique. Cette étude, menée également sur deux longueurs de nanofils différentes, montre que les autres types cellulaires peuvent également internaliser les AgNW.

Les deux longueurs testées ont globalement une toxicité équivalente sur les kératinocytes, bien qu'il faille souligner que la dose est 50 fois plus élevée que pour de l'argent ionique pour avoir une réponse.

Sur la peau reconstituée, une imperméabilité remarquable aux deux types d'AgNW a été observée. Donc même si les nanofils d'argent sont potentiellement dangereux pour les kératinocytes, il semblerait que la peau soit une barrière assez solide pour éviter toute pénétration tant que celle-ci n'est pas endommagée¹⁷⁹.

- **Génotoxicité**

Comme c'est le cas pour la plupart des nanomatériaux, les nanofils d'argent sont également soupçonnés d'induire des dommages au niveau de l'ADN.

Dans l'étude menée par Lehmann et al. aucun des deux types de nanofils n'était rentré dans le noyau¹⁷⁹.

Charehsaz et al.¹⁸⁰ ont réalisé des études de génotoxicité (dommages sur l'ADN) *in vivo*, en comparant des AgNW fraîchement synthétisés avec des AgNW vieillis sous lumière UV.

Ces travaux ont démontré, bien sûr, que les AgNW vieillis sont les plus toxiques et cela serait dû à une détérioration de l'encapsulation de PVP. Dans cette étude, une quelconque génotoxicité n'a pas pu être démontrée, mais il est difficile de conclure si celle-ci est bien réelle ou non.

D'autant plus, que pour les nanoparticules d'argent, la génotoxicité serait causée par la dissolution. Cependant, même pour les nanoparticules, il subsiste des controverses sur ce sujet. Donc pour conclure, étant donné que le contraire n'a pas été démontré, nous devons garder en tête que les nanofils d'argent peuvent induire une génotoxicité.

Dans cette partie, nous avons discuté des possibles mécanismes de toxicité des nanofils d'argent. A première vue, la toxicité s'apparente beaucoup à celle de l'amiante du fait du haut facteur de forme. Un consensus sur la longueur a donc été mis en place pour diminuer au maximum cet « effet fibre ». De nombreux facteurs, dont la dose ou le mode d'administration, peuvent influencer le mécanisme de détoxification.

Les nanomatériaux sont déjà présents dans notre quotidien et leur utilisation ne fait qu'accroître. Du fait de leurs propriétés inédites et encore peu maîtrisées, nous ne pouvons prédire de façon certaine les effets néfastes sur l'homme ou bien l'environnement.

Dans la partie suivante, nous allons discuter des différentes actions menées afin d'appréhender au mieux le risque lié aux nanomatériaux et les méthodes proposées pour l'éradiquer ou tout au moins le diminuer au maximum.

IV.3-« Safer by design », contrôle de la toxicité

L'utilisation des nanomatériaux aujourd'hui dans quasiment toutes les industries devient un réel problème. D'une part, car les bases de données ne sont pas assez fournies, ce qui est sûrement dû aux propriétés uniques de chaque type de nanomatériaux. Et d'autre part, la réglementation actuelle liée seulement au risque chimique n'est pas appropriée.

Comme nous l'avons discuté dans la partie précédente, les études de toxicité présentent des résultats contradictoires selon les équipes. Ceci est sûrement dû en grande partie au fait que les tests ne sont peut-être pas adaptés aux nanomatériaux et qu'une harmonisation n'est pas évidente.

Conscients de ce décalage, plusieurs acteurs dont le consortium SERENADE¹⁸¹ finançant cette thèse, se sont attelés à proposer des solutions pour que l'on puisse maîtriser et s'approprier cette nouvelle technologie : d'un point de vue éthique, scientifique et industriel.

Le but final étant de mieux connaître les nanomatériaux, donc une meilleure maîtrise des propriétés physicochimiques et biologiques. Ce qui va permettre de pouvoir proposer des matériaux qui soient à la fois performants et sûrs pour l'homme et l'environnement durant tout le cycle de vie.

Cette approche dite « safer by design » place au même niveau la santé, l'environnement et les performances, ce qui n'était pas forcément le cas auparavant¹⁸²⁻¹⁸⁴.

Une harmonisation du risque lié aux nanomatériaux est en place également, pour compléter l'actuelle réglementation REACH (Enregistrement, Evaluation et Autorisation des Produits Chimiques) afin d'intégrer les nanomatériaux et leurs spécificités via le projet NanoReg¹⁸⁵. Mais en quoi consiste ce concept de « safer by design » ?

Ce concept d'éco-conception et d'éco-responsabilité se structure sur toute la durée de vie des matériaux et permet un travail mutuel des acteurs scientifiques, industriels et l'opinion publique. Le « safer by design », selon SERENADE, se divise en 5 actions.

- L'éco-design, la conception d'un nanomatériau performant et non dangereux durant tout le cycle de vie avec l'ambition d'un matériau industrialisable.
- L'exposition, de la synthèse à l'utilisation de l'objet, l'exposition doit être la plus basse possible.
- Le respect des milieux biologiques, les nanomatériaux en fin de vie n'auront certainement pas les mêmes propriétés donc nous devons être vigilants sur les possibles transformations qui peuvent subvenir.
- Les « rejets » émis par les matériaux durant le vieillissement par exemple, nous devons être capable de les identifier.
- L'étude du risque, grâce à la mise en place d'une base de données regroupant différents critères pertinents pour chaque nanomatériau.

- *Exemple de stratégie safer by design*

Partant d'un modèle d'éco-conception, des études ont été menées sur les nanomatériaux à base d'argent afin de réduire les effets toxiques sur l'homme et l'environnement.

Par exemple Levard et al.¹⁸⁶, en partant du postulat de la toxicité par dissolution, ont utilisé une coquille à base de sulfure d'argent (Ag_2S) afin de contrôler la dissolution des nanoparticules d'argent (figure 46).

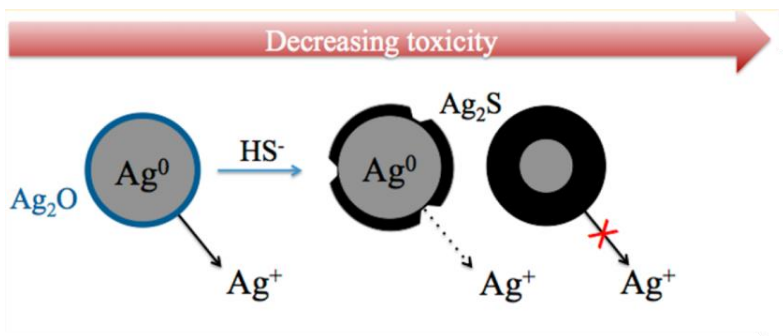


Figure 46. Diminution de la dissolution des AgNP par sulfuration de la surface¹⁸⁶.

Ainsi en modulant la coquille d' Ag_2S pour que la nanoparticule ne soit pas totalement insoluble, le taux de dissolution est modulé. Cependant cela peut poser certains problèmes dont l'accumulation par exemple si la dissolution est trop lente.

Dans une autre façon, Gorka et al.¹⁸⁷ ont tenté de réduire la toxicité des nanomatériaux d'argent en se basant sur le changement de morphologies. En utilisant différentes formes d'argent, des nanoparticules, des nanocubes et des nanofils, les auteurs ont montré que les nanocubes en ayant les mêmes propriétés bactéricides que les nanoparticules, présentent une toxicité moins élevée¹⁸⁷.

Ces deux voies peuvent être appliquées pour les nanofils d'argent, des voies de synthèse permettant d'obtenir des structures cœur-coquille existent dans la littérature pour les nanofils métalliques, et également, grâce à la synthèse polyol nous avons la possibilité de changer la morphologie des objets.

Bilan du chapitre 1

Les films conducteurs transparents composent la couche active de nombreux dispositifs optoélectroniques du quotidien, tels que les écrans, les surfaces tactiles ou bien les films chauffants. Les oxydes métalliques, notamment l'ITO, s'approprient le marché actuel grâce à des performances alliant grande transparence ($\geq 90\%$) et faible résistance de surface ($\leq 50\ \text{ohm/sq}$). De nombreuses prédictions et études de marchés indiquent une intégration croissante de la flexibilité dans les dispositifs, si bien que, d'ici 2030 la part des dispositifs

flexibles dépassera la moitié du marché. Les tentatives d'intégration de l'ITO dans le flexible ont été nombreuses mais cela se heurte à divers verrous technologiques dont la nécessité d'avoir une cristallinité élevée (possible seulement avec recuit $\geq 600^{\circ}\text{C}$) et des films déposés non-résistants aux flexions. De plus, la production et la transformation de l'indium, composant principal de l'ITO, sont actuellement délocalisées sur le continent asiatique, la présence systématique dans tous les dispositifs électroniques actuels en fait un métal très stratégique sensible aux fluctuations du marché.

L'utilisation d'autres types de matériaux est nécessaire pour l'électronique flexible. Matériaux résistants aux flexions, pouvant être déposés sur substrats à basse température ($\leq 200^{\circ}\text{C}$), ayant des performances similaires à l'ITO, et si possible, s'affranchir de l'oligopole asiatique. Les types de matériaux privilégiés correspondants à ces critères sont les matériaux carbonés et les métaux.

Les matériaux carbonés presentis sont des nanotubes de carbone, du graphène et des polymères conducteurs. Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés mécaniques et optiques ainsi qu'une grande stabilité chimique. Cependant, les propriétés électriques sont en retrait, de par leurs limites respectives, ces trois matériaux atteignent difficilement des faibles résistances de surface ($\leq 50 \text{ ohm/sq}$) tout en gardant une grande transparence.

L'utilisation de métaux offre l'avantage d'avoir des conductivités électriques très élevées, parmi les potentiels candidats pour l'électronique flexible, l'argent et le cuivre sont les matériaux privilégiés. Sous forme de réseaux percolants de nanofils ou de grilles, les performances optoélectroniques sont beaucoup plus modulables, notamment avec la possibilité de se positionner aisément sur les faibles résistances de surface. Cette modularité dans les performances permet une intégration dans des dispositifs plus variés. Bien que les performances soient meilleures, la stabilité chimique de l'argent et du cuivre, est relativement moins bonne que celle des matériaux carbonés.

Pour un gain de stabilité, les structures coeurs-coquilles sont employées pour les métaux : avec un cœur composé du matériau conducteur (argent ou cuivre) et la coquille composée d'un matériau résistant à toutes sortes d'agressions pour protéger le métal. L'utilisation des matériaux carbonés dans des structures dites hybrides avec les métaux, permet d'améliorer leurs propriétés mécaniques et également la stabilité. Les couches de graphène ou de nanotubes sont déposées au-dessus de la couche métallique ce qui confère un meilleur soutien et amplifie l'adhérence au substrat.

La synthèse de nanofils par le procédé polyol est peu coûteuse et facile à mettre en œuvre, ainsi que la fabrication des électrodes qui s'ensuit (*spray coating*, sérigraphie, barre de Meyer...). Concrètement, les AgNW sont fabriqués en solution à partir de sels d'argent et de nombreux industriels (Blue Nano, BASF, Protavic...) commercialisent des AgNW souvent synthétisés via ce procédé. Bien que ce procédé de synthèse soit privilégié dans l'industrie, la compréhension est toujours à l'étude. Les paramètres tels que la température de synthèse, la quantité de réactifs ou bien la nature peuvent avoir un impact fort sur les dimensions des objets synthétisés et ainsi définir une morphologie précise d'AgNW avec des propriétés optoélectroniques propres. Le but ici est donc de pouvoir maîtriser les dimensions pour un « réglage plus fin » des performances qui confèrera un adressage plus précis pour les dispositifs.

Aujourd'hui, les nanomatériaux sont largement utilisés mais leurs effets néfastes sont mal connus du fait de la nature complexe (nanoparticules de différentes formes géométriques) et de la composition chimique différente. Selon ces critères les réactivités sont complètement différentes. Pour évaluer le risque, des propositions de classements ont été soumises dans la littérature. Les nanofibres sont recensées comme étant les nanomatériaux les plus dangereux, notamment à cause de l'amiante qui a été prise comme base pour la classification du fait de peu de données sur les autres types de nanomatériaux de type fibre (CNTs, AgNW, CuNW...).

Les AgNW, du fait de leur facteur de forme, sont donc classifiés comme étant très toxiques, l'intérêt porté pour l'intégration dans des dispositifs optoélectroniques flexibles suscite des questionnements quant à leur réelle toxicité. Les études menées sur les AgNW ont mis en évidence une toxicité fortement dépendante de la longueur, plus les nanofils sont longs plus ils sont toxiques, avec un seuil à 5 μm avant l'apparition de la toxicité induite par « l'effet fibre » (phagocyte frustré). Ce seuil est tout de même dépendant du type cellulaire et peut aller jusqu'à 10 μm . L'effet toxique est donc différent selon le type cellulaire pour un même nanomatériau.

La réglementation actuelle européenne sur les produits chimiques ne tient pas compte des spécificités des nanomatériaux, une proposition de réglementation (s'intégrant à REACH) permettant une meilleure intégration des nanomatériaux (NanoReg) a été faite afin d'appréhender au mieux cette technologie. Cette spécificité d'interaction des nanomatériaux

nécessite une attention particulière durant toute leur durée de vie (de la conception à la fin de vie), une approche adaptée aux nanomatériaux ainsi qu'aux risques inhérents est nécessaire. Cette approche dite « Safer by Design », explicitée par différents groupes dans la littérature, est une façon permettant l'intégration des nanomatériaux dans les dispositifs tout en prenant compte l'aspect sociétal ainsi que les éventuels effets néfastes pour l'Homme et pour l'Environnement.

La philosophie de cette thèse consiste à prendre en compte tous ces paramètres (applications, performances, toxicité) afin de proposer des nanofils d'argent à morphologies variées afin d'évaluer toutes les potentialités optoélectroniques. Et surtout pouvoir présenter des données toxicologiques cohérentes qui permettront une meilleure connaissance du risque des AgNW à la fois pour l'homme (durant la période de mise en œuvre et d'utilisation) et pour l'environnement (durant la fin de vie). Et ainsi, proposer un matériau *safer by design* susceptible d'être intégré dans différentes applications optoélectroniques.

Le schéma de la figure 47 ci-dessous reprend ces grandes lignes qui structurent également la partie suivante : pour viser différentes propriétés, une maîtrise de la synthèse via un contrôle des dimensions sera nécessaire. Pour chaque morphologie synthétisée, des mesures de performances ainsi que des études de stabilité seront menées. En parallèle de cela, des études de toxicité *in vitro*, sur des cellules de peau et de poumon (afin de mimer les deux principales voies d'exposition), seront entreprises pour dégager le meilleur compromis en termes de performance et toxicité.

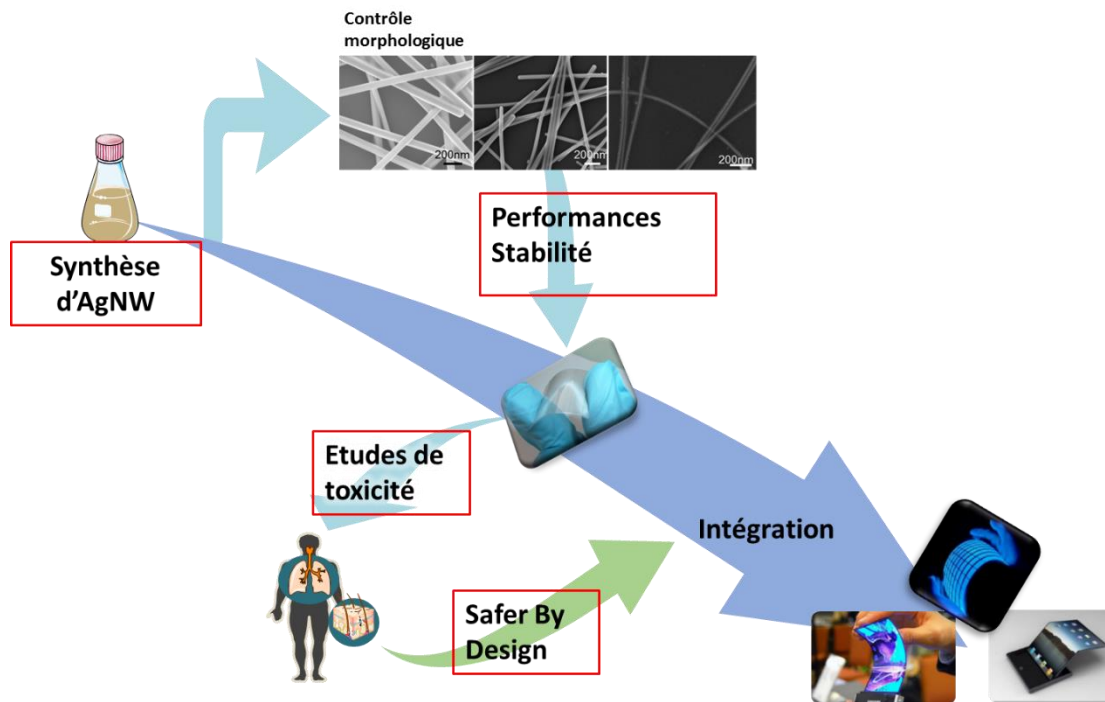


Figure 47. Grandes lignes de la thèse.

Chapitre 2 : Synthèse de nanofils d'argent à morphologie contrôlée

La mise en forme et l'intégration des nanofils d'argent dans des dispositifs optoélectroniques, est une des activités du laboratoire de Synthèse et Intégration des Nanomatériaux (LSIN) du CEA de Grenoble. Avec plus de dix ans de savoir-faire, initié avec la thèse de Céline Mayousse¹²³, une méthode de synthèse basée sur le procédé polyol est déjà en place et bien maîtrisée aussi bien sur petit volume (100 mL) que sur réacteur grand volume (5 à 20 L). Cette dernière permet d'obtenir des quantités à l'échelle du gramme. Cette synthèse reproductible, a été développée pour la fabrication d'une seule morphologie d'AgNW. Ce procédé standard du laboratoire permet d'obtenir des nanofils d'un diamètre moyen de 60nm pour une longueur moyenne de 8-10 μ m (le protocole de cette synthèse est disponible en Annexe 1). Ces dimensions permettent déjà l'intégration des nanofils dans divers applications tels que les films chauffants par exemple¹⁸⁸. Cependant les propriétés optoélectroniques actuelles ne satisfont pas toutes les applications notamment celles nécessitant une très bonne qualité optique (faible haze).

Pour satisfaire les applications, la maîtrise des dimensions est un atout essentiel. La bonne dimension permettra d'avoir les meilleures performances possibles. Cette étude sur le contrôle des dimensions n'a de sens, bien sûr, que si les objets conservent leurs très bonnes performances en réseau. Dans cette partie, nous allons expliciter la stratégie permettant le contrôle indépendant du diamètre et de la longueur des AgNW via le procédé polyol. En second lieu, nous discuterons des voies d'amélioration concernant le rendement de la synthèse et la pureté des nanofils.

I-Etude paramétrique de la synthèse polyol

Le procédé de synthèse dit polyol, comme les autres synthèses de nanomatériaux, est très sensible aux changements de paramètres, cela tant sur le plan des réactifs que du procédé. Pour comprendre l'impact de chacun de ces paramètres sur les dimensions, nous nous sommes appuyés sur les paramètres standards de synthèse du laboratoire, que l'on retrouve dans le tableau de la figure 48 ci-dessous, correspondant à une synthèse dans 120 mL d'éthylène glycol. Pour rappel : le nitrate d'argent est la source d'argent, le PVP40

(40 000 g/mol), l'agent encapsulant qui facilite la croissance unidimensionnelle est en large excès par rapport à l'argent (la quantité calculée est ramenée à l'unité monomérique, 111 g/mol), le NaCl est le nucléant (qui permet la formation des germes) et le solvant sert d'agent réducteur. La durée totale de la synthèse est de 1h30 à une température de 160°C. Les images MEB sous le tableau permettent de visualiser la morphologie des nanofils standards ainsi que la distribution typique des longueurs et diamètres en encadré. Les dimensions des nanofils sont déterminées via un comptage visuel des objets sur les images MEB avec le logiciel ImageJ. Les dimensions reportées (longueur ou diamètre) permettent de construire les histogrammes donnant l'occurrence de chaque dimension. Cela permet le calcul de la valeur moyenne des dimensions, pondérée par l'écart-type donnant des informations sur la polydispersité des dimensions. L'idéal serait de viser la distribution la plus étroite possible. Dans notre cas, l'écart-type moyen obtenu pour les diamètres est de 15 % et pour la longueur 30 %. Pour chaque donnée de dimensions évoquée dans ce manuscrit, au moins 60 mesures ont été effectuées.

	Quantité (mmole)	ratio/AgNO₃	Température	160°C
AgNO₃	4	∅		
PVP40 (encapsulant)	16	4		
NaCl (nucléant)	0,085	0,021	Durée	1h30

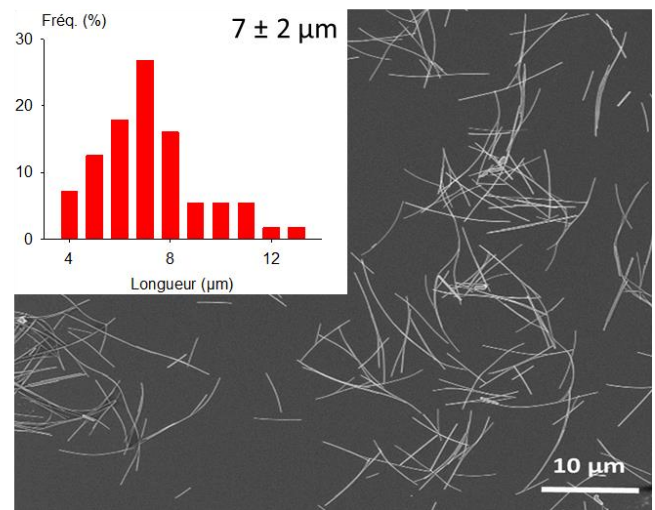
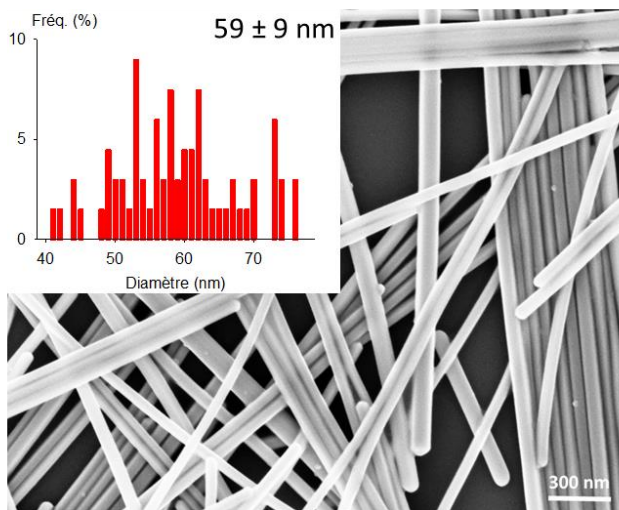


Figure 48. Paramètre de la synthèse d'AgNW standards développée au LSIN via le procédé polyol, et les dimensions typiques des objets synthétisés.

L'obtention de nouvelles morphologies passe par une étude de ces paramètres. Pour cette partie, les principaux paramètres qui ont été étudiés sont :

- La température,
- La masse molaire de PVP,
- La quantité de nucléant,
- L'ajout d'un co-nucléant.

Comme vu dans la bibliographie (chapitre 1.II.2.2), chacun de ces paramètres est susceptible d'agir à la fois sur le diamètre et la longueur des AgNW. Cette étude a pour objectif de connaître leur rôle dans la modulation des dimensions afin de proposer une méthode permettant de changer le diamètre et la longueur de façon indépendante.

I.1-Contrôle du diamètre des AgNW

Dans la littérature, les paramètres identifiés comme ayant un impact fort sur le contrôle du diamètre sont la température, la masse molaire de PVP, l'ajout d'un co-nucléant et le ratio PVP:AgNO₃. Ces paramètres, à l'exception du ratio PVP:AgNO₃, ont été étudiés dans cette partie.

I.1.1-Variation de la température du milieu réactionnel

Pour étudier l'influence de la température, nous sommes partis des paramètres standards de la réaction, à savoir ceux reportés dans le tableau de la figure 48 (vu précédemment). Toutes choses égales par ailleurs, seule la température et la masse molaire de PVP ont été modulées. L'étude est faite sur deux masses molaires de PVP, 40 000 g/mol et 360 000 g/mol.

Les graphes de la figure 49, nous présentent la variation du diamètre et de la longueur en fonction de la température du milieu. Celle-ci a été modulée de 150°C à 180°C.

Nous pouvons observer que le diamètre varie fortement avec la température. Sur la figure 49a à 150°C, nous avons obtenu un diamètre moyen de 90 ± 10 nm, à 160°C (correspondant aux conditions standards) le diamètre moyen est de 65 ± 9 nm, et à 180°C le diamètre

moyen relevé est de 50 ± 8 nm. Nous observons clairement une diminution du diamètre lorsque la température augmente.

Cependant, sur la figure 49b, la longueur également subit une diminution, nous passons de 9 ± 3 μm à 150°C pour atteindre 6 ± 2 μm de moyenne à 180°C .

La température de réaction agit sur le pouvoir réducteur de l'EG et donc sur le taux de conversion des ions $\text{Ag}^{+87,89}$. Dans la synthèse polyol des AgNW, le taux de conversion est toujours supérieur à 90 % dès lors que l'on se place à des températures permettant d'oxyder l'EG. Le rôle du changement de température est de moduler la cinétique de conversion. Ainsi plus la température du milieu est élevée plus la vitesse de réduction de l' Ag^+ sera importante.

Selon Bergin et al., à basse température nous nous plaçons dans des conditions thermodynamiques : lorsque la vitesse de conversion est très basse, la nucléation est très lente d'où la formation de MTPs plus larges (donc plus stables). Ce qui expliquerait que les diamètres soient plus larges à basse température⁸⁹.

Bien que les conditions de synthèses (quantités réactifs, procédé...) ne soient pas les mêmes dans cette étude ni dans celle menée par Coskun et al.⁷⁷, nous trouvons la même dépendance du diamètre avec la température.

En ce qui concerne la longueur, difficile de donner une tendance car les observations divergent dans la littérature^{77,89}. De plus certains auteurs comme Hu et al. n'ont trouvé aucune influence de la température ni sur le diamètre ni sur la longueur. Avec une fourchette de température identique (140°C - 180°C)⁸⁸, nous trouvons que la longueur n'est que très peu influencée. Ces observations soulignent encore le côté très empirique de la synthèse et la vigilance que nous devons apporter à chaque paramètre.

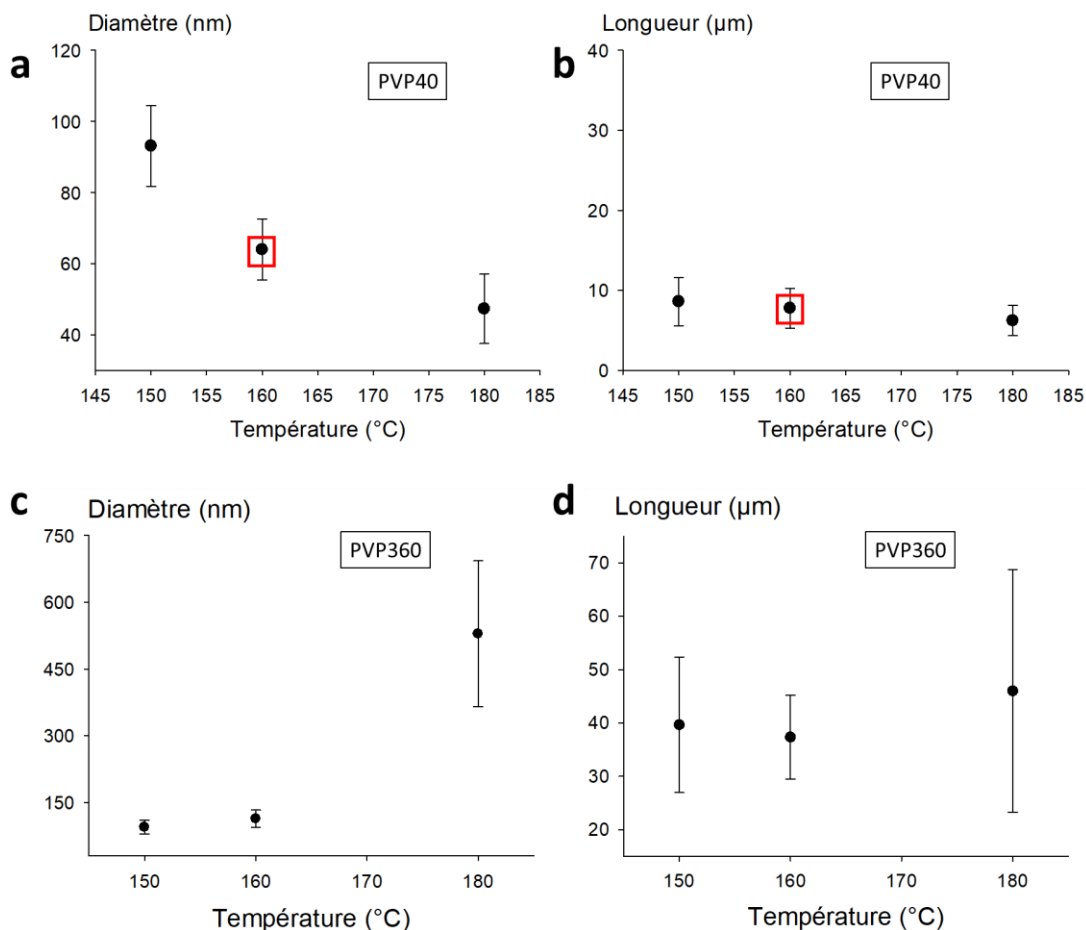


Figure 49. Variation du diamètre et de la longueur des AgNW en fonction de la température de réaction pour des synthèses avec du PVP40 et PVP360.

Le rectangle rouge représente les dimensions dans les conditions standards de synthèse. Lors de l'utilisation du PVP40, **a** : lorsque la température augmente le diamètre diminue. **b** : La longueur n'est que faiblement affectée par la variation de la température. Avec le PVP360, **c** : lorsque la température augmente le diamètre augmente également. **d** : La longueur est faiblement affectée par la variation de la température.

Les figures 49c et 49d reprennent les résultats de la même étude réalisée avec du PVP360 (360 000 g/mol). Avec l'utilisation du PVP360, les observations sur le diamètre (figure 49c) sont à l'inverse de celles pour le PVP40, lorsque la température augmente, le diamètre augmente également. A 150°C le diamètre est de 95 ± 15 nm, à 160°C celui-ci augmente à 115 ± 20 nm et à 180°C le diamètre est de 530 ± 160 nm soit plus de 30 % de dispersion par rapport au diamètre moyen contre 16 % pour 150°C et 160°C.

Quant à la longueur, figure 49d, celle-ci reste relativement stable malgré le changement de température. A 150°C, la longueur moyenne est de 40 ± 13 µm, celle-ci reste similaire à 160°C avec une moyenne de 37 ± 8 µm, et à 180°C la longueur moyenne est de 46 ± 23 µm.

A la température de 180°C, la dispersion est plus importante avec 50 % tandis qu'elle n'excède pas 30 % pour les deux autres températures étudiées.

Avec le PVP360, les différences de diamètre et longueur ne sont que très légères pour les synthèses à 150°C et 160°C, si l'on tient compte des écart-types, ces dimensions peuvent même être qualifiées d'identiques pour les deux températures. A 180°C, à l'inverse des observations faites dans la littérature par Coskun et al. et Bergin et al., le diamètre augmente fortement et l'écart-type de la longueur augmente également. Sun et al.⁸³, quant à eux, ont observé une diminution du facteur de forme des nanofils pour des synthèses à une température $\geq 185^\circ\text{C}$. Ceci peut correspondre aux observations faites avec le PVP360.

Avec nos procédés de synthèse, augmenter la température permet de faire diminuer le diamètre. Pour une gamme de température de 150-180°C nous sommes capables de proposer des diamètres allant de 90 nm à 50 nm tout en conservant une longueur quasi similaire d'environ 8 μm . Et également proposer une longueur de 40 μm pour des diamètres compris entre 90 nm et 500 nm grâce au PVP360.

1.1.2-Utilisation de différentes longueurs de l'agent encapsulant

Dans cette partie, nous allons décrire l'impact de la masse molaire du PVP sur les dimensions, notamment le diamètre des nanofils d'argent. Pour ce faire, les masses molaires suivantes ont été étudiées : PVP29 (29 000 g/mol), PVP40 (40 000 g/mol), PVP360 (360 000 g/mol). Les autres paramètres sont calés sur les valeurs de la synthèse standard.

Les morphologies obtenues lors des synthèses effectuées avec les trois différentes masses molaires de PVP sont reportées sous forme graphique dans la figure 50 ci-dessous.

La figure 50a représente le diamètre des nanofils formés en fonction du PVP utilisé. Pour le PVP29, le diamètre moyen obtenu est de 40 ± 15 nm (image MEB en figure 50e), pour la synthèse avec le PVP40 le diamètre moyen obtenu est de 65 ± 9 nm, et pour la synthèse avec le PVP360 le diamètre moyen est de 115 ± 20 nm (image MEB en figure 50f).

La figure 50b correspond aux longueurs mesurées lors des synthèses avec les trois masses molaires. Nous avons obtenu une longueur de 4 ± 2 μm pour la synthèse avec du PVP29 (image MEB en figure 50c), 8 ± 2 μm pour la synthèse avec du PVP40, et 40 ± 8 pour la synthèse avec du PVP360 (image MEB en figure 50d).

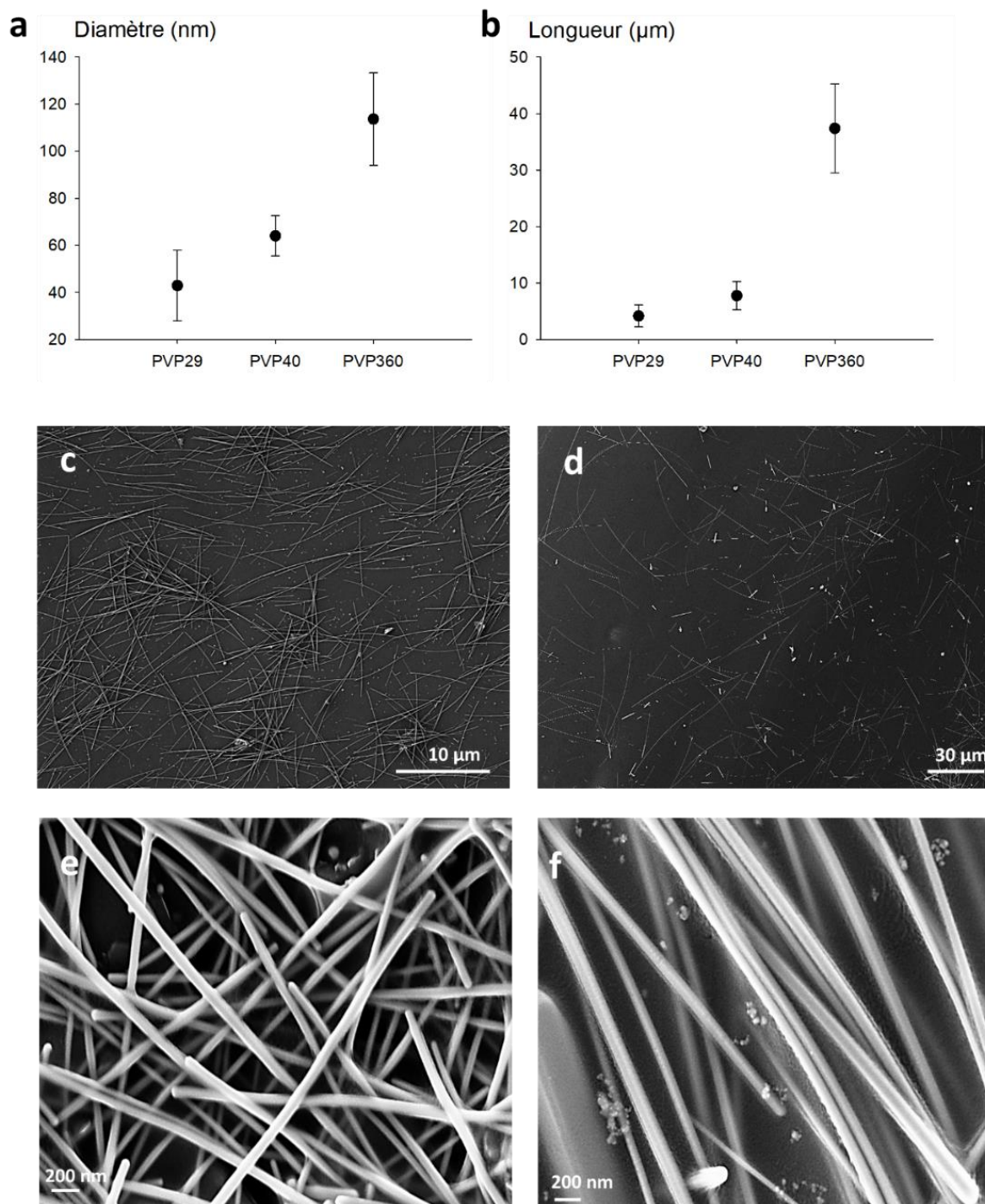


Figure 50. Diamètre et longueur des AgNW en fonction de la masse molaire de PVP.

Le diamètre (a) et la longueur (b) augmentent avec la masse molaire de PVP. c, e : images MEB de la synthèse avec du PVP29, après purification. d, f : images MEB de la synthèse avec du PVP360, après purification.

En modulant la masse molaire du PVP de 29 000 g/mol à 360 000 g/mol, nous pouvons faire varier le diamètre de 40 nm à 120 nm et la longueur de 5 μm à 40 μm . Les résultats obtenus sont globalement en accord avec la littérature¹⁰³⁻¹⁰⁵, mais nous pouvons souligner une fois de plus que la morphologie finale est fortement liée aux autres paramètres de la synthèse.

Effectivement, dans cette étude et celle menée par Moon et al.¹⁰⁵, où les paramètres extérieurs (ratio PVP:AgNO₃, température, quantité de NaCl ou de AgNO₃) sont identiques ou du même ordre, nous avons des résultats similaires bien que le solvant utilisé soit du glycérol et dans le cadre de ces travaux de l'éthylène glycol. Tandis que Zeng et al.¹⁰³, ayant des paramètres complètement différents (FeCl₃ à la place du NaCl et synthèse à 130°C), concluent qu'il est impossible d'obtenir des nanofils avec un PVP avec une masse molaire en deçà de celle du PVP40 sauf si la synthèse est réalisée à haute température (> 200°C).

En conclusion, l'augmentation de masse molaire du PVP permet bien d'augmenter le diamètre mais cela influence aussi fortement la longueur. En comparaison avec l'impact de la température du milieu réactionnel, nous constatons que jouer sur la masse molaire du PVP n'apporte pas de réelle plus-value car nous avons une gamme de diamètres accessibles similaires. De plus, la longueur est également affectée ce qui ne permet pas d'avoir un vrai contrôle de la morphologie. Nous ne pouvons donc atteindre des diamètres en deçà de 40 nm, ni en jouant sur la température ni avec la masse molaire de PVP. Cependant nous pouvons tout de même citer Ran et al. qui ont réussi à atteindre des diamètres de 25 nm en ne jouant que sur la masse molaire du PVP. Pour arriver à cela ils ont décidé de mixer différentes masses molaires de PVP (55 000 g/mol et 360 000 g/mol), selon des ratios bien précis¹⁸⁹. Cependant, sur cette étude les écart-types sont assez conséquents.

Dans la partie suivante, nous allons détailler la stratégie utilisée pour obtenir des diamètres inférieurs à 40 nm.

1.1.3-Ajout d'un réactif de type co-nucléant

- *Effet de l'halogénure*

Dans la bibliographie, nous avons pu constater que pour synthétiser des AgNW avec des diamètres fins, nous devons absolument utiliser des sels d'halogénures. Dans cette partie,

en fixant toujours les paramètres de la synthèse standard, un autre réactif de type halogénure a été ajouté en tant que co-nucléant afin d'apprécier son effet sur le diamètre.

Dans cette partie, les co-nucléants suivants ont été étudiés : du bromure de potassium (KBr), du bromure de sodium (NaBr), du chlorure de sodium (NaCl), du chlorure de potassium (KCl), de l'iodure de potassium (KI) et du fluorure de potassium (KF). A une quantité de matière identique au NaCl utilisé en tant que nucléant.

La figure 51a ci-dessous permet de visualiser les morphologies obtenues avec chacun des co-nucléants en comparaison à la synthèse standard (Std).

Pour NaBr et KBr en tant que co-nucléant nous avons un diamètre de 20 ± 3 nm pour une longueur de respectivement 12 ± 5 μ m et 14 ± 5 μ m (image MEB du diamètre en figure 51e).

L'utilisation de NaCl ou KCl en co-nucléant donne conjointement un diamètre de 51 ± 7 nm pour une longueur de 6 ± 1 μ m (image MEB du diamètre en figure 51c).

Pour KF, le diamètre obtenu est de 71 ± 10 nm pour longueur de 12 ± 5 μ m (image MEB du diamètre en figure 51d).

La synthèse effectuée avec KI n'apparaît pas ici car celle-ci n'a pas donné de nanofils, seulement des particules ont été formées (figure 51b).

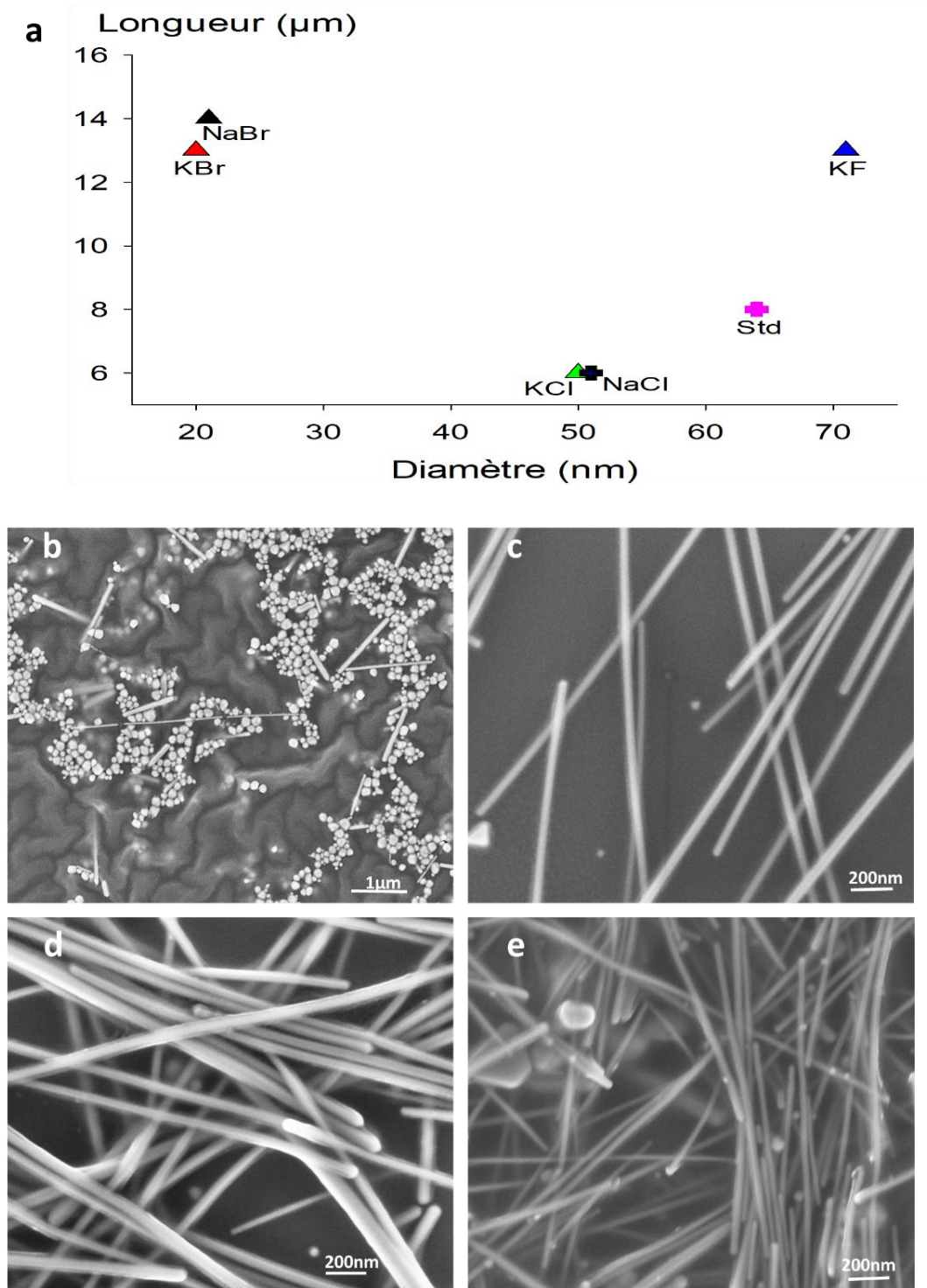


Figure 51. Variation des dimensions en fonction de la nature du co-nucléant.

a : graphe représentant la variation du diamètre et de la longueur par rapport à la synthèse standard (Std) en fonction de la nature du co-nucléant. **b** : image MEB des AgNW obtenus lors de la synthèse en utilisant du **KI** en tant que co-nucléant, (**c**) du **KCl**, (**d**) du **KF** et (**e**) du **KBr**, après purification.

L'effet des ions bromures en tant que co-nucléant a bien été étudié dans la littérature^{78,86,107}. Tandis que les autres halogénures n'ont quasiment pas été étudiés. Cela est sans doute dû au fait que les dimensions proposées par les autres halogénures sont tout simplement synthétisables sans passer par l'ajout d'un co-nucléant. Cependant, nous pouvons tout de même nous demander pourquoi ces différences dans les dimensions ? L'effet pourrait s'expliquer par la quantité des espèces AgX formées qui servent de germes pour la croissance des nanofils, comme le suggère Wang et al¹¹⁰.

En effet, en s'aidant des constantes de dissociation de la littérature¹⁹⁰, la concentration en espèce AgX totale dans le milieu (nucléant + co-nucléant) a été calculé pour voir son influence sur les dimensions obtenues.

La figure 52a donne le diamètre en fonction de la concentration en AgX. Si l'on se réfère aux seules synthèses avec le co-nucléant, cette concentration semble bien affecter le diamètre. La synthèse avec KBr ayant le moins d'AgX formé donne les plus petits diamètres et la synthèse avec KF ayant la plus grande concentration en AgX propose les diamètres de nanofils les plus importants. Cela rejoint donc les constats de la littérature.

Cependant, la quantité d'AgX formées avec KBr en co-nucléant est relativement proche de celle de la synthèse standard, d'autres considérations inhérentes à chaque halogénure doivent également jouer sur les dimensions.

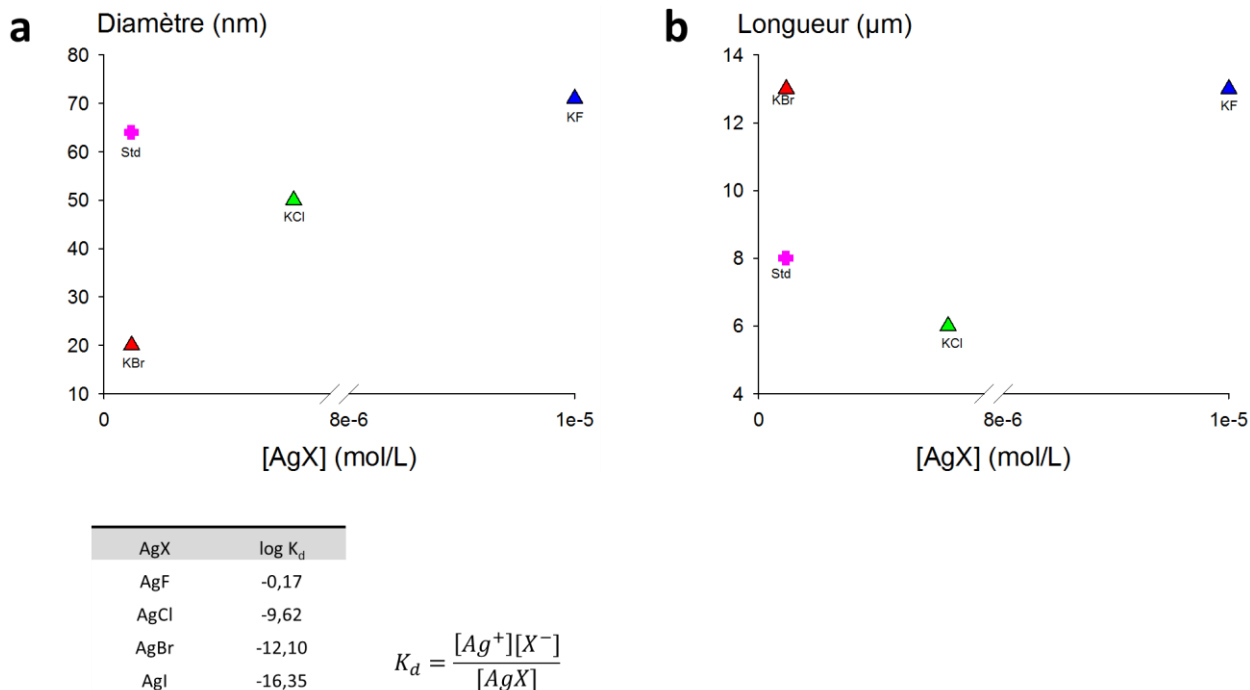


Figure 52. Diamètres et longueurs des AgNW en fonction de la concentration d'AgX formé pour chaque co-nucléant. Le tableau représente les constantes de dissociations (K_d) des AgX issues de la littérature¹⁹⁰. Le calcul de la quantité d'AgX présent a été effectué selon la formule proposée. **a** : diamètre des AgNW en fonction de la concentration en AgX. **b** : longueur des AgNW en fonction de la concentration en AgX

Effectivement, lorsque l'on rajoute KCl ou NaCl en tant que co-nucléant au NaCl déjà présent, nous doublons seulement la quantité initiale d'ions chlorures. Nous voyons que cela diminue légèrement le diamètre. Les types de germes restent donc identiques, nous n'avons que des AgCl.

D'après Schuette et Buhro, dans une synthèse polyol avec AgCl en tant que germes, les dimensions des nanofils sont gouvernées entre autre par la quantité d'évènement de nucléation¹⁹¹. Le fait d'avoir plus de site de nucléation en augmentant la quantité d'ions chlorures contribue donc à une diminution de la longueur mais également du diamètre.

En ce qui concerne les ions bromures, la littérature s'accorde sur le fait que la présence d'AgBr augmente drastiquement les évènements de nucléation, plus que pour le NaCl, d'où les diamètres beaucoup plus bas^{78,86,107}. Une autre explication serait que les ions bromures viennent s'adsorber sur les faces latérales {100} et empêchent une croissance latérale des AgNW¹⁹². Des analyses plus poussées, notamment en imagerie TEM (microscope électronique à transmission), auraient permis de trancher.

Pour la longueur, la tendance par rapport aux espèces AgX formées n'est pas aussi claire que pour Wang et al¹¹⁰, pour rappel, la longueur diminue avec la quantité d'AgX.

Le graphe de la figure 52b ne permet de dégager aucune relation avec la longueur, la synthèse avec KBr formant le moins d'AgX donne la même longueur que la synthèse avec KF formant le plus d'AgX. En ce qui concerne les ions bromures, l'augmentation de la longueur est un phénomène déjà observé dans la littérature¹⁰⁷.

L'hypothèse retenue ici, du moins, sur l'augmentation de longueur pour les ions bromures serait une simple conservation de la matière.

Effectivement, la quantité d'AgX formée pour la synthèse standard et celle avec du brome en co-nucléant sont très proches, pourtant le diamètre et la longueur sont différents. En permettant la diminution du diamètre, toutes choses égales par ailleurs (taux de conversion de l'argent, nombre de nanofils formés), la matière se reporte donc sur la longueur d'où des nanofils plus longs.

Cette hypothèse est importante car elle joue un rôle clé pour notre vision sur le contrôle de la longueur.

Parmi les halogénures étudiés, seuls les ions bromures ont donc permis de descendre à des diamètres inférieurs à 40 nm. L'impact de la quantité de bromures sur les dimensions a également été étudié.

- *Impact de la quantité des bromures en co-nucléant*

La figure 53 montre la variation des dimensions en fonction de la quantité de KBr présente dans le milieu en tant que co-nucléant. La concentration a été évaluée depuis la synthèse standard (sans KBr) jusqu'à atteindre 700 $\mu\text{mol/L}$ (un rapport 1:1 avec NaCl).

L'augmentation de la quantité de KBr contribue à la diminution du diamètre. En augmentant la quantité, nous passons donc graduellement de 60 ± 10 nm à 20 ± 3 nm. Il en est de même pour la longueur, qui subit une augmentation de 8 ± 3 μm (sans KBr) jusqu'à 12 ± 5 μm (700 $\mu\text{mol/L}$ de KBr).

Des mesures faites au-delà de 700 $\mu\text{mol/L}$ de KBr, permettent de descendre plus bas jusqu'à 15 nm de diamètre, cependant la quantité de sous-produits devient trop importante.

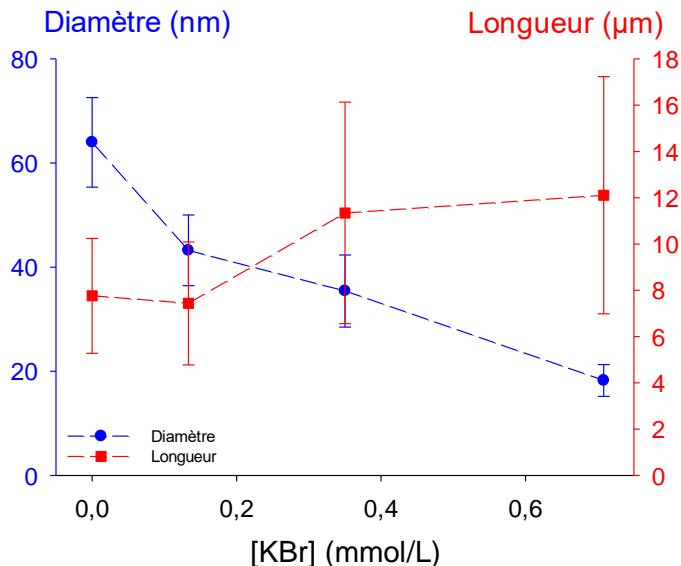


Figure 53. Evolution de la longueur et du diamètre en fonction de la quantité de KBr en tant que co-nucléant.

Ajuster la quantité de KBr permet donc de maîtriser finement le diamètre des AgNW dans la gamme comprise entre 60 nm et 20 nm, cependant la longueur augmente également à mesure de l'ajout de KBr.

Dans la littérature, l'étude du KBr en tant que co-nucléant, menée par Zhang et al.¹⁰⁷, indique une diminution du diamètre en fonction de la quantité de KBr, et une augmentation puis une diminution de la longueur après avoir atteint un optimum (ce qui n'a pas été observé ici).

Il est possible également d'utiliser les ions bromures pour contrôler les hauts diamètres, comme l'a démontré Moon et al.¹⁰⁵ en utilisant du PVP360 et des bromures, le diamètre est passé de 90nm à 70nm tout en conservant la grande longueur.

Li et al.⁸⁶, quant à eux, ont montré que même en changeant le PVP, le fait de remettre la même quantité de bromures donne des diamètres similaires⁸⁶. Le co-nucléant semble donc avoir une action exclusive sur le diamètre.

Ce qui rejoint l'hypothèse émise précédemment que le changement de longueur est simplement dû à la conservation de la matière.

Pour résumer cette partie, l'utilisation d'halogénures en tant que co-nucléant affecte la longueur et le diamètre.

L'ajout de bromures permet d'atteindre des diamètres inférieurs à 60 nm, et ajuster la quantité permet de contrôler le diamètre jusqu'à 20 nm.

Dans la recherche de la modulation des dimensions, la diminution de la température de synthèse permet d'augmenter le diamètre jusqu'à 90 nm sans affecter la longueur.

Et pour finir, l'augmentation de la masse molaire de PVP permet d'obtenir des gammes de diamètre similaire tout en ayant une longueur plus importante jusqu'à 40µm.

Nous pouvons donc dire que les paramètres permettant un réel contrôle du diamètre sont la température et le co-nucléant. Cependant la longueur reste difficilement contrôlable dans ces conditions.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser aux stratégies que nous avons mis en place pour le contrôle de la longueur sans modification du diamètre.

I.2-Contrôle de la longueur des AgNW

Dans cette partie, nous nous sommes attelés à développer des méthodes permettant le contrôle des longueurs des AgNW sur une très large gamme allant du micron jusqu'à la centaine de micron.

Pour cela, deux méthodes ont été étudiées : une méthode physique, la découpe des nanofils par sonication pour diminuer la longueur, et chimique, à travers le paramétrage de la quantité de nucléant durant la synthèse. Le but étant de pouvoir proposer différentes longueurs d'AgNW à diamètre fixe.

I.2.1-Procédé physique post synthèse, la sonication

Pour procéder à la maîtrise de la longueur des nanofils par sonication, il a été nécessaire de former des fils longs puis de les raccourcir en modulant le temps de sonication afin d'obtenir différentes longueurs.

Le procédé de sonication a été réalisé avec un doigt sonore plongé directement dans la solution, et afin d'éviter l'évaporation du solvant, la solution est plongée dans un bain de glace.

L'échantillon de départ que nous allons analyser est composé de nanofils fins de 31 ± 3 nm de diamètre pour une longueur de 15 ± 4 μm dans le méthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.

Les AgNW sont placés sous un doigt sonore de 200 W (Hielscher UP200S, 24 KHz) à une puissance de 70 %. La longueur des nanofils est relevée toutes les 2,5 minutes, comme nous pouvons le visualiser sur le graphe de la figure 54a ci-dessous.

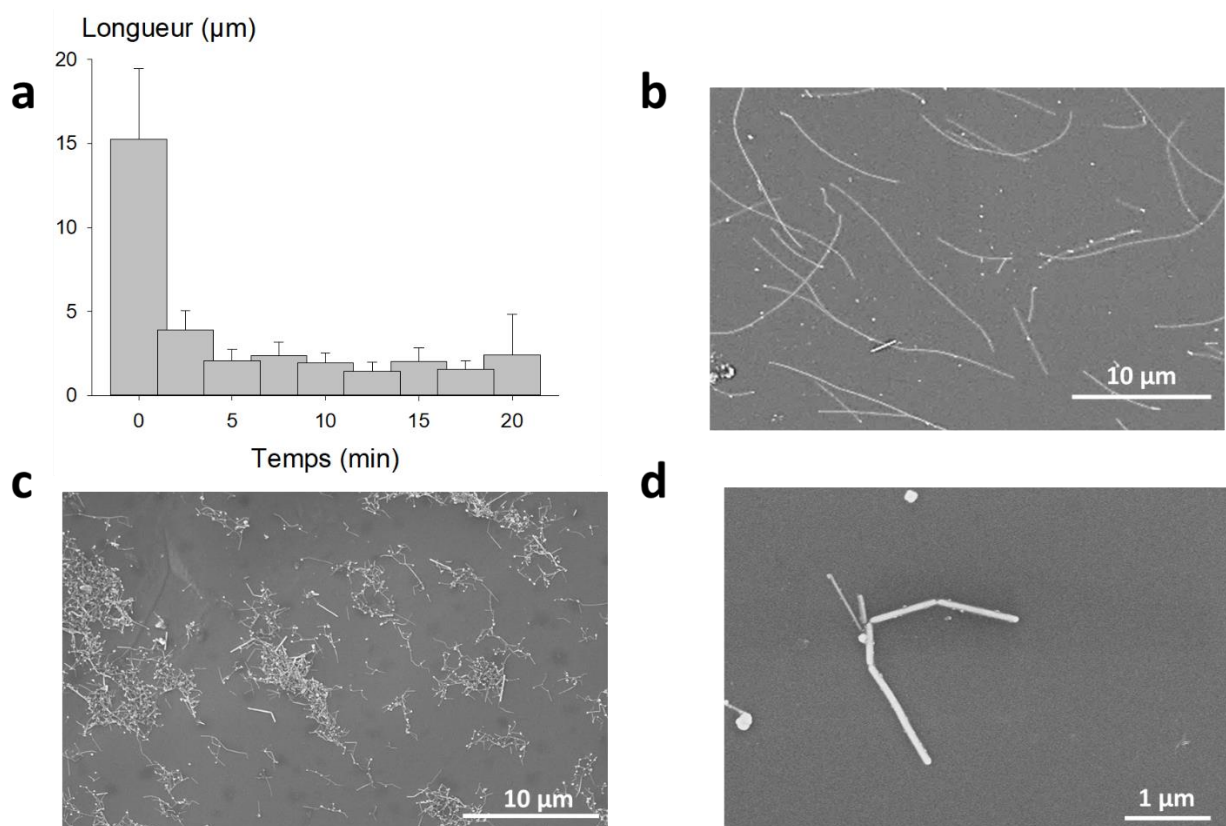


Figure 54. Modulation de la longueur des AgNW par sonication.

a : longueur des nanofils en fonction du temps de sonication. **b** : aspect général des nanofils avant sonication. **c** : aspect général des solutions après sonication, beaucoup de nanoparticules sont générées par l'impact des ondes. **d** : aspect des nanofils après 10 minutes de sonication, plusieurs points d'impacts apparaissent sur les nanofils qui ne sont pas entièrement coupés.

Sur le graphique (figure 54a), dès le premier prélèvement, la longueur chute drastiquement de $15 \pm 4 \mu\text{m}$ de moyenne à $4 \pm 1 \mu\text{m}$. Puis après 5 minutes supplémentaires, la longueur baisse jusqu'à $2 \mu\text{m}$ et stagne à cette valeur pendant toute la durée des mesures. Cette technique permet bien un abaissement de la longueur bien que celle-ci soit difficilement maîtrisée. L'aspect des nanofils a également été observé au MEB.

Sur la figure 54b nous voyons que la plupart des nanofils sont coudés à plusieurs points sans pour autant être entièrement coupés, de plus la figure 54c montre que cette méthode génère beaucoup de nanoparticules et nano bâtonnets, comparée aux conditions initiales avant la sonication (figure 54d).

La sonication permet de diminuer la longueur des nanofils comme nous l'avons vu plus haut, cependant le contrôle n'est pas aussi précis que ce qu'ont pu montrer Large et al.¹⁹³ en utilisant la même technique.

Effectivement, avec la sonication ils ont réussi à contrôler la longueur de $10 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$ de façon incrémentale en diminuant de $2 \mu\text{m}$ à chaque fois.

Pourtant, nous obtenons des résultats similaires à Park et al., des nanofils coudés à cause de points d'impacts et une forte génération d'objets à petit facteur de forme¹⁹⁴.

La forme coudée des nanofils obtenus serait préjudiciable si ceux-ci étaient intégrés : en effet, en termes de stabilité, les points d'impacts pouvant être de potentiels zones de fragilité sous différents types de stress environnementaux. Ce qui potentiellement limiterait la durée de vie des électrodes.

En résumé, la sonication permet bien de moduler le diamètre mais le contrôle n'est pas aussi précis que nous le souhaitions. De plus, les nanofils coudés obtenus ne seront pas robustes en termes de stabilité et sont susceptibles d'introduire une toxicité aggravée par rapport aux autres AgNW, notamment avec une dissolution plus importante.

Nous devons donc nous tourner vers une autre méthode aboutissant à un meilleur contrôle de la longueur. De ce fait, nous avons tenté de passer sous le contrôle de la synthèse.

I.2.2-Variation de la quantité de nucléant durant la synthèse

Comme vu précédemment, la méthode physique employée pour contrôler les longueurs n'a pas donné les résultats escomptés. Nous nous sommes donc penchés sur une méthode de synthèse en se basant sur l'hypothèse la conservation de la matière énoncée selon les observations faites avec les ions bromures.

Le schéma de la figure 55 ci-dessous reprend de façon concrète l'hypothèse que l'on souhaite vérifier ici. Pour cette hypothèse, nous avons pris parti pour le mécanisme de nucléation proposé par Schuette et Buhro à partir de germe d'AgCl⁸⁴, bien que l'hypothèse soit complètement valable également pour le mécanisme proposé par Sun et al.⁸³ car le nombre de germes nanométriques varie également avec la quantité de nucléant.

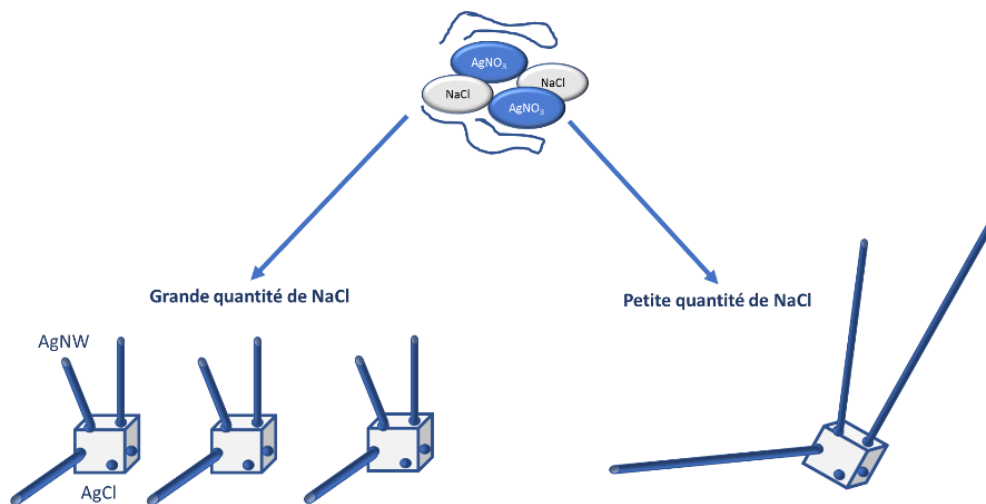


Figure 55. Hypothèse mis en place pour la modulation de la longueur via la synthèse polyol.

Lorsque le diamètre est fixé (par la température ou du KBr), la longueur dépend seulement de la quantité de nucléant. Les germes d'AgCl formés vont dépendre de cette quantité.

Ainsi, une grande quantité de germes aboutira à des nanofils plus nombreux et plus courts tandis qu'une quantité plus faible donnera moins de nanofils mais plus longs. Ceci permettrait donc une modulation de la longueur sans affecter le diamètre et s'affranchir de la méthode par sonication.

Pour illustrer cette stratégie nous allons nous pencher sur un cas concret. Le diamètre a été fixé à environ 40 nm avec 350 $\mu\text{mol/L}$ de KBr, puis la quantité de NaCl a été modulée de 500 $\mu\text{mol/L}$ jusqu'à 2,5 mmol/L. Les autres paramètres tels que la température, la quantité d'argent et le PVP40, ainsi que le ratio PVP:AgNO₃ sont identiques à la synthèse standard.

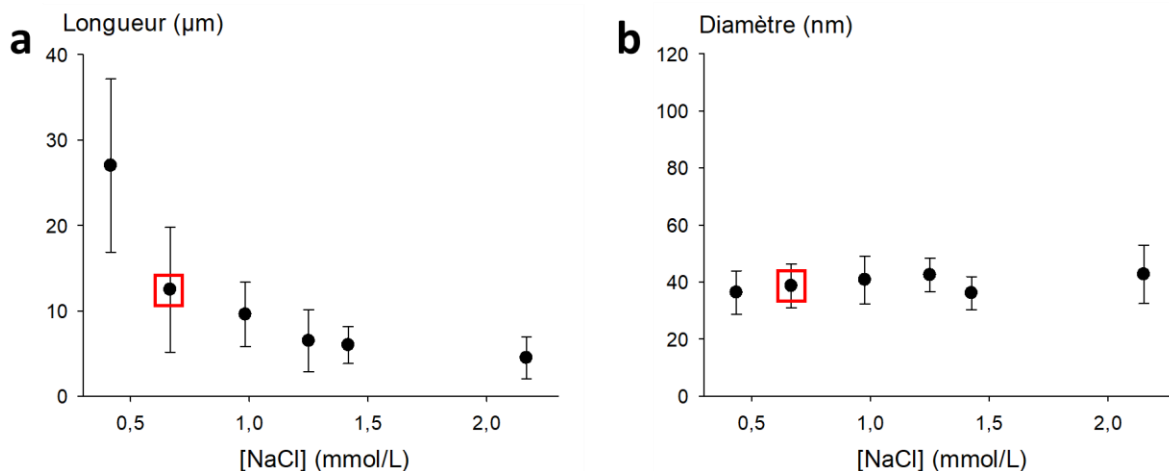


Figure 56. Modulation de la longueur avec la concentration de NaCl pour des synthèses avec du PVP40.

a : Variation de la longueur en fonction de la quantité de NaCl, la longueur diminue lorsque la quantité de NaCl augmente.
b : Variation du diamètre en fonction de la quantité de NaCl, le diamètre n'est pas affecté par la quantité de NaCl. Le diamètre est fixé avec du KBr (350 $\mu\text{mol/L}$).

Les graphes de la figure 56 permettent de suivre la variation de la longueur (figure 56a) et du diamètre (figure 56b) en fonction de la concentration en NaCl.

Si l'on se penche sur le diamètre nous pouvons déjà visualiser que peu importe la quantité de NaCl utilisée celui-ci reste vraiment stable, et confirme le rôle des ions bromures sur la fixation du diamètre.

Par contre, la longueur est fortement affectée par la concentration en NaCl. Pour la plus petite concentration (500 $\mu\text{mol/L}$), nous avons une longueur moyenne de 27 μm , qui décroît à mesure que l'on rajoute du NaCl jusqu'à 3 μm pour une concentration de 2,5 mmol/L.

Nous avons effectué des synthèses au-delà de ces extremums, mais dans les deux cas nous aboutissons à des nanoparticules.

Avec les paramètres de la synthèse standard et un diamètre fixé par la présence de KBr, il nous a été possible de faire varier la longueur de façon très précise sur une décade.

Lorsque du PVP360 est utilisé, la longueur varie de 40 μm à 100 μm pour les mêmes quantités de NaCl, comme on peut les voir sur le graphe de la figure 57 ci-dessous. La tendance est complètement différente, on observe une augmentation de la longueur lorsque la quantité de NaCl augmente.

Pour une concentration en NaCl de 500 $\mu\text{mol/L}$ à 1 mmol/L, la longueur décroît, comme pour le PVP40, de 50 μm à 40 μm . A partir de 1 mmol/L jusqu'à 2 mmol/L, la longueur augmente jusqu'à 100 μm .

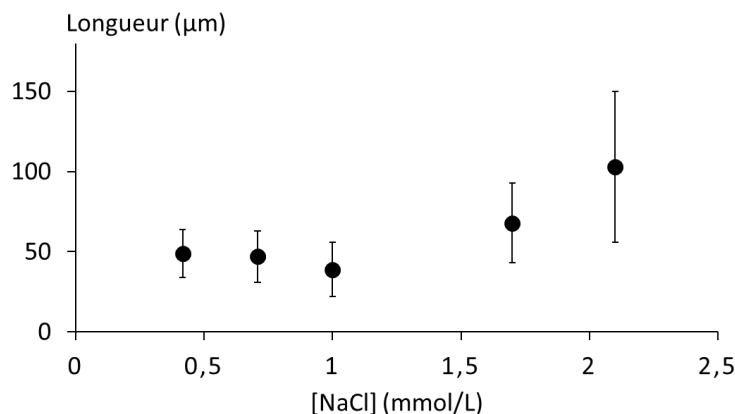


Figure 57. Variation de la longueur en fonction de la concentration en NaCl pour des synthèses avec du PVP360.

Au regard de ces deux études, nous constatons bien une corrélation entre la longueur des nanofils et la quantité de nucléant. L'hypothèse émise au début sur une longueur basée sur la quantité de germes d'AgCl semble être validée pour les synthèses avec du PVP40, cependant, avec du PVP360 les variations de la longueur avec la concentration en NaCl ne sont pas celles attendues.

Les tentatives de contrôle de la longueur à un diamètre fixe trouvées dans la littérature sont basées, soit sur le contrôle de la température couplé au temps de synthèse⁸⁹ ou bien une reprise de synthèse sur des nanofils déjà formés pour ne pouvoir augmenter que la longueur⁷³.

La synthèse basée sur la température demande des temps très long, par exemple pour avoir une morphologie 40 nm/20 μm il faut 4 heures de synthèse, alors que selon notre méthode des durées standards ($\approx 1\text{h}$) de synthèse suffisent pour la même morphologie⁸⁹. Et pour la seconde synthèse seuls les longs nanofils ($> 100\mu\text{m}$) sont visés, pour des applications type écrans ou tactiles⁷³.

Concernant la stratégie de modulation de la longueur avec la quantité de nucléant, il est difficile de se positionner par rapport à la littérature. Les conclusions sur les effets du nucléant sont assez controversées avec des observations contradictoires. Soit le fait d'augmenter la quantité de nucléant diminue la longueur⁸⁴, soit au contraire cela fait augmenter la longueur¹¹¹, ou bien cela n'a aucune influence sur les dimensions¹⁹¹.

Pour résumer de façon globale cette étude sur la modulation indépendante des dimensions : les facteurs critiques qui agissent sur le diamètre sont la température et le co-nucléant et pour la longueur ce sont le nucléant et la masse molaire de PVP.

La figure 58a ci-dessous schématise la stratégie utilisée pour la variation du diamètre, et la figure 58b celle utilisée pour la variation de la longueur.

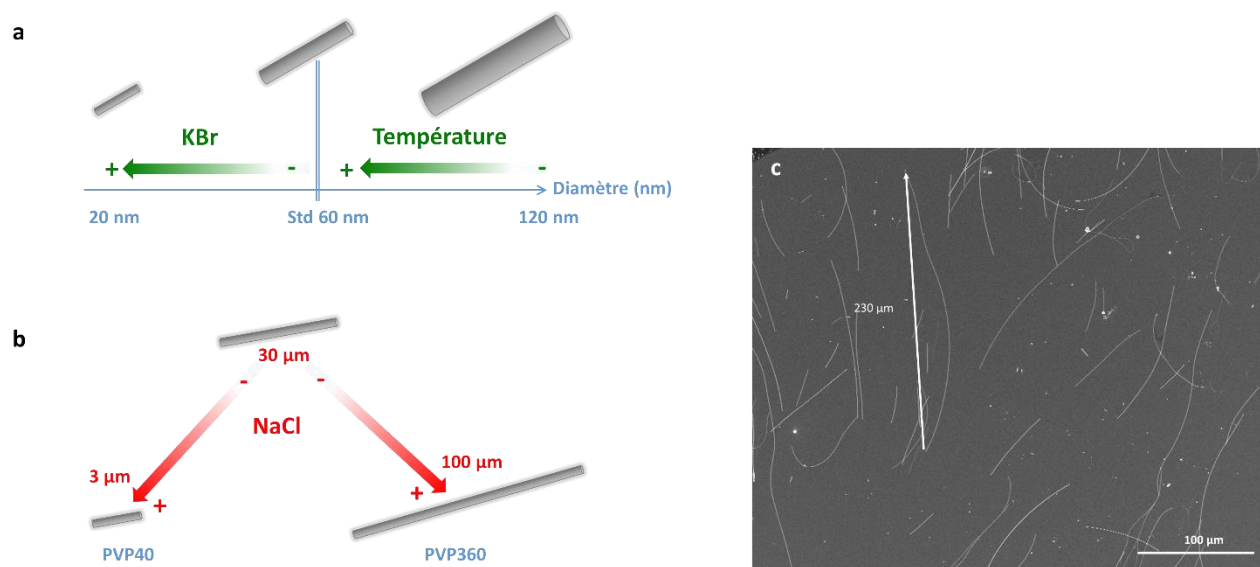


Figure 58. Schéma récapitulatif de la stratégie de synthèse à dimensions contrôlées.

a : variation du diamètre, diminuer la température permet d'augmenter le diamètre. Rajouter un co-nucléant (KBr) permet de diminuer le diamètre. **b** : Pour du PVP40, la variation de la quantité de NaCl permet de faire varier la longueur de 3 μm à 30 μm . Pour du PVP360, changer la quantité de NaCl, contribue à faire augmenter la longueur jusqu'à 100 μm . **c** : lorsque la masse molaire du PVP est encore plus grande (1 300 000 g/mol), la longueur augmente au-delà de 100 μm .

Ce qui est important de souligner, c'est que dès l'ajout de KBr le diamètre ne change plus, ce qui permet aisément de se concentrer sur la longueur.

Nous pouvons donc synthétiser, à façon, des AgNW dans une gamme de diamètres comprise entre 20 nm et 120 nm pour une gamme de longueurs comprise entre 3 μm et 100 μm . Nous pouvons, si cela est nécessaire, proposer des longueurs supérieures à 100 μm sans changer la stratégie, juste en passant à une masse molaire de PVP de 1 300 000 g/mol (figure 58c).

Dans cette étude, nous n'avons pas évoqué le rendement de synthèse en nanofils. Comme indiqué dans la bibliographie, il est difficile de réaliser une synthèse exempte de sous-produits. Nous allons donc, maintenant nous intéresser aux méthodes de purification que l'on a mis en place.

II-Amélioration du rendement et de la pureté des solutions d'AgNW

Dans la synthèse polyol, les sels d'argent introduits sont pratiquement tous convertis en argent solide^{89,191}, cependant, comme cela a été vu dans le chapitre 1, tout l'argent solide ne se transforme pas en nanofils. Plusieurs structures cristallines se forment, seuls les MTPs deviennent des nanofils⁹⁴ et les autres sont des sous-produits qui doivent être séparés des nanofils avant les études de performances ou de toxicité.

La méthode de purification privilégiée dans ces travaux de thèse est la décantation telle que décrite par Céline Mayousse¹²⁴.

Pour rappel, celle-ci se fait en deux étapes : d'abord une première décantation de 2 jours dans le brut de synthèse afin de séparer les AgNW des AgNP. En deuxième lieu, le décantât est remis à décanter dans du méthanol (20 h), beaucoup moins visqueux, et le surnageant contenant les nanofils est récupéré. Pour les deux décantations la hauteur de liquide est de 3 cm.

La figure 59 ci-dessous présente schématiquement les images MEB correspondantes à chacune des étapes. A cette étape, les nanofils sont considérés comme propres et la concentration en argent est mesurée par absorption atomique afin d'évaluer le rendement en nanofils.

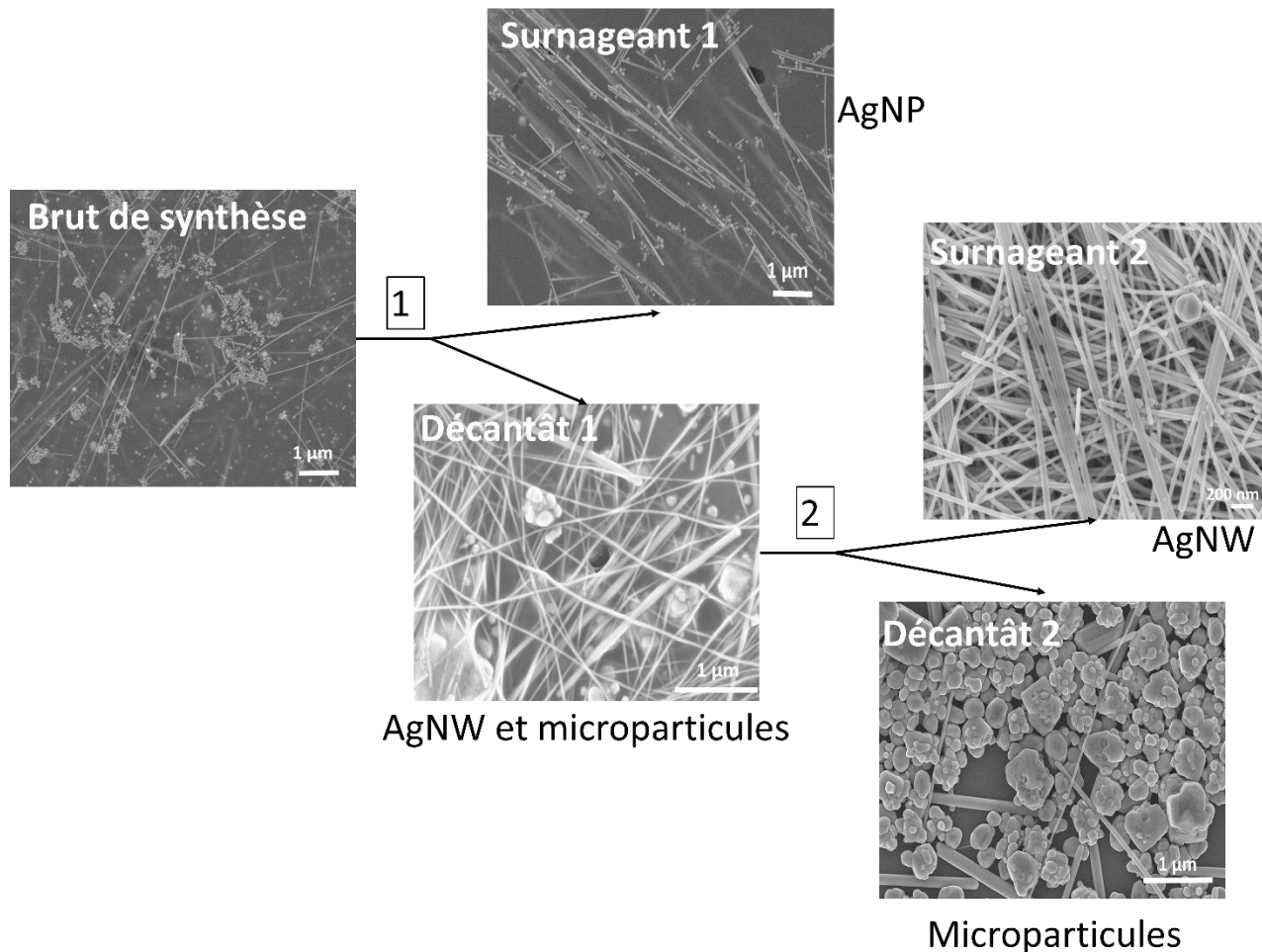


Figure 59. Images MEB associées au procédé de purification par décantation adopté au laboratoire.

Le décantât (contenant des nanofils et des grosses particules) provenant de la première décantation du brut de synthèse (1) est récupéré pour une seconde décantation dans le méthanol (2). Pour cette seconde étape, c'est le surnageant, contenant les nanofils, qui est conservé.

Nous pouvons identifier deux limites à cette méthode de purification.

La première, lors de la première décantation du brut de synthèse, de nombreux nanofils subsistent encore dans le surnageant et sont perdus.

La seconde concerne l'étape 2 de décantation dans le méthanol. Le surnageant 2, recueilli lors de la seconde décantation dans le méthanol, comporte bien les nanofils mais des nanoparticules sont également présentes.

Dans cette partie, le but est donc de proposer des méthodes de purification permettant, d'une part, d'améliorer la quantité de nanofils recueillis lors de la première étape. Et d'autre

part, de réduire de façon efficace les particules présentes dans les solutions qui peuvent nuire aux performances optoélectroniques.

II.1-Amélioration de la quantité d'AgNW recueillis

La quantité d'AgNW recueilli après la double décantation est déterminée par absorption atomique, via un spectromètre AAnalyst 400 de la marque Perkin Elmer (la procédure est disponible en Annexe 1). Le rendement en AgNW est déduit en s'appuyant sur la masse initiale d'argent introduite.

La technique de décantation des nanofils standards, ne permet pas une purification homogène de toutes les morphologies. Les nanofils ayant un grand diamètre (≥ 90 nm) sont mieux décantés que ceux avec un diamètre fin.

Pour exemple, sur des nanofils de ≈ 10 μm de longueur l'ordre de grandeur des rendements est de ≈ 80 % pour les nanofils à grand diamètre (≥ 90 nm), ≈ 40 % pour les nanofils standards (≈ 60 nm) et ≈ 20 % pour les nanofils fins (≤ 40 nm). Ces mesures moyennes sont déduites de la double décantation effectuée pour différentes morphologies d'AgNW.

La stratégie pour augmenter la quantité de nanofils récupérés, notamment pour les nanofils standards et fins, sans changer de méthode, est basée sur la diminution de la viscosité du milieu durant la première décantation.

Pour ce faire, durant la première phase de décantation dans le brut de synthèse, de l'isopropanol (IPA) est ajouté. Différentes proportions ont été étudiées.

Pour illustrer la méthode, nous allons étudier le cas pour des nanofils standards. Après la synthèse, la décantation standard a été comparée aux décantations en co-solvant avec 30 % volumique d'IPA et 50 % volumique d'IPA. La masse d'argent récupérée est ensuite comparée. Le schéma de la figure 60 ci-dessous résume la méthode.

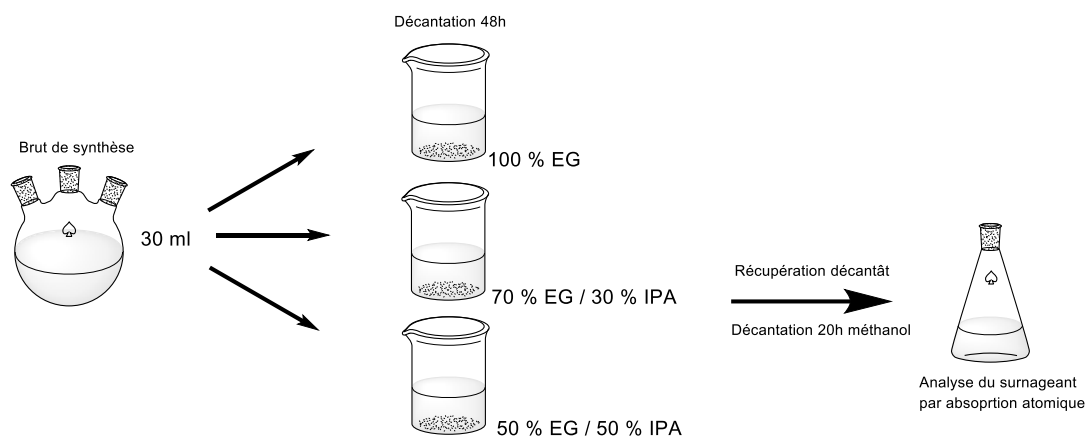


Figure 60. Schéma de principe de la décantation en co-solvant.

Deux mélanges d'EG/ IPA ont été comparés à une décantation « classique » (100 % EG). Les étapes de décantations sont identiques.

Néanmoins, l'abaissement de la viscosité pourrait avoir un effet néfaste sur la qualité de la séparation, notamment en favorisant la décantation des nanoparticules de faibles facteurs de forme. La figure 61 ci-dessous, nous indique la masse d'argent récupérée et les dimensions des nanofils pour chaque proportion d'IPA utilisée.

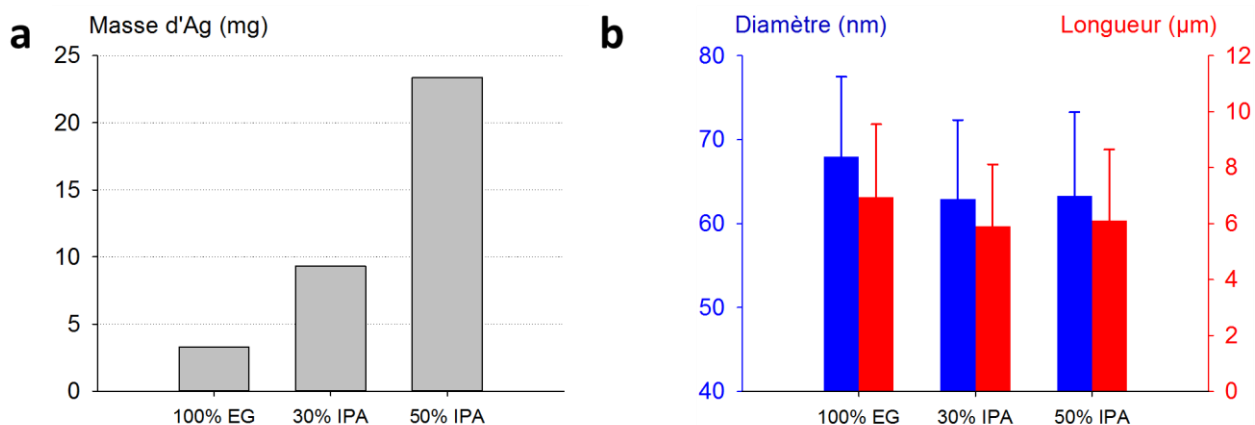


Figure 61. Quantité d'argent récupérée et dimensions des AgNW selon le solvant de décantation.

a : quantité d'argent recueillie en fonction de la proportion en IPA. **b** : dimensions des AgNW en fonction de la proportion d'IPA.

Sur la figure 61a nous avons la masse d'argent récupérée en fonction du solvant utilisé lors de la première étape de décantation. Pour la décantation dans de l'EG, 3,3 mg d'argent ont

été récupérés, avec 30 % volumique d'IPA la quantité récupérée est de 9,3 mg, et pour la solution à 50 % volumique IPA, 23,4 mg d'argent ont été récupérés. En augmentant la proportion d'IPA, une quantité plus importante de nanofils est décantée.

Les dimensions des AgNW sont reportées sur le graphe de la figure 61b. Pour la décantation avec 100 % d'EG, le diamètre moyen mesuré est de 68 ± 10 nm pour une longueur de 7 ± 2 μ m. Lors de la décantation avec 30 % d'IPA, le diamètre est de 63 ± 9 nm et la longueur est de 6 ± 2 μ m. Et pour la décantation avec 50 % d'IPA, le diamètre mesuré est de 63 ± 10 nm et la longueur est de 6 ± 2 μ m. Lors d'ajout d'IPA, jusqu'à 50 % en volume, les dimensions des AgNW récupérés ne sont quasiment pas affectées.

Le mélange EG/ IPA permet de récupérer d'avantage d'argent lors de la décantation que lorsque l'EG est utilisé seul. Avec 50 % d'IPA la quantité d'argent récupérée, dans cette étude, est 7 fois supérieure à celle récupérée pour de l'EG seul. La quantité d'AgNW décantée avec cette méthode est donc améliorée de façon significative.

La viscosité dynamique η du milieu se retrouve diminuée en mélangeant de l'IPA ($\eta_{IPA} = 2,4$ mPa.s à 20°C) beaucoup moins visqueux que l'EG ($\eta_{EG} = 15,9$ mPa.s à 20°C), les viscosités ont été déterminées à partir de données de la littérature¹⁹⁵. Ainsi plus la quantité d'IPA augmente, plus on se rapproche de la viscosité de celui-ci, et plus il est aisé pour les objets de décanter. Pour avoir un ordre d'idée sur la valeur de la viscosité finale, l'équation suivante, tirée de données empiriques, peut être utilisée :

$$\eta = (\eta_{EG} \times x_{EG}) + (\eta_{IPA} \times x_{IPA})$$

Avec x correspondant à la fraction volumique de chaque solvant. En employant cette formule on retrouve un ordre de grandeur de 9,2 mPa.s si l'on considère un mélange à 50 % d'IPA.

Ainsi même avec un abaissement significatif de la viscosité, la qualité de séparation est tout de même préservée avec des AgNW d'une pureté similaire.

Au lieu de la stratégie faisant intervenir un co-solvant, nous aurions pu simplement opter pour une décantation plus longue (> 48h) dans l'EG qui permettrait d'avoir des résultats similaires. Mais la contrepartie du temps plus long de purification a conditionné notre choix.

L'IPA a été choisi comme co-solvant grâce à sa viscosité relativement proche de celle de l'EG. Permettant donc un abaissement de la viscosité du milieu au profit d'une plus grande vitesse de sédimentation pour les AgNW, tout en gardant une viscosité assez élevée pour garder en suspension les nanoparticules et conserver la même qualité de séparation des

objets. A temps de décantation identique, l'utilisation de l'IPA en co-solvant permet un meilleur tri que la décantation classique.

Lors d'une décantation standard, nous avons remarqué que des nanoparticules sont toujours présentes après la seconde décantation dans les solutions purifiées. Bien que la purification en co-solvant offre un meilleur tri, des nanoparticules subsistent encore. Ainsi l'image MEB ci-dessous permet de voir des nanofils après purification en co-solvant et dans le méthanol, nous voyons bien la présence de nanoparticules de petite taille (≤ 200 nm).

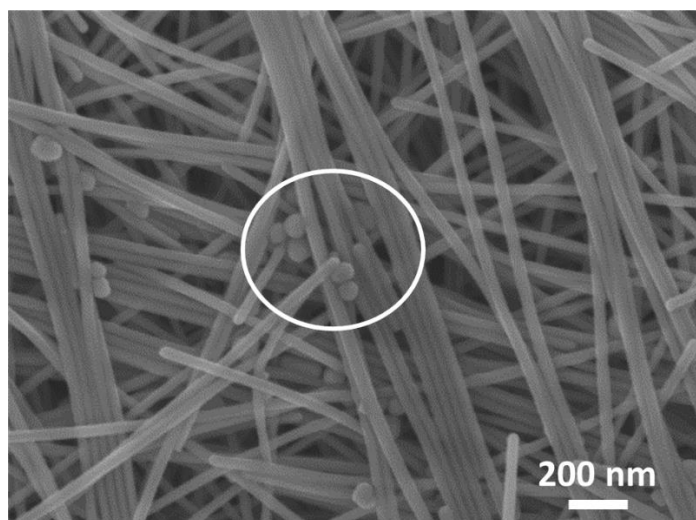


Figure 62. Morphologie des objets récupérés après décantation en co-solvant. Des nanoparticules sont encore présentes après purification (cercle blanc).

L'utilisation de l'IPA en co-solvant permet de récupérer une quantité d'AgNW bien supérieure que lors d'une décantation classique pour le même temps. Cependant, comme pour la décantation classique, des nanoparticules sont encore présentes, surtout pour les AgNW fins. Celles-ci sont susceptibles de modifier les performances des nanofils et également leur toxicité, il est donc nécessaire de pouvoir s'en affranchir.

Dans la partie suivante, la stratégie utilisée pour s'affranchir des petites particules sera explicitée.

II.2-Augmentation de la pureté des AgNW

La première décantation en co-solvant permet d'augmenter la quantité d'AgNW récupérés, donc, améliorer le rendement global en nanofils après purification. Toutefois, la séparation des AgNW avec les AgNP n'est pas parfaite. Afin de proposer une amélioration, nous nous sommes, une fois de plus, appuyés sur de la décantation. En réalisant des décantations successives dans le méthanol.

Pour le retrait des derniers sous-produits des fils nettoyés, les solutions sont remises à décanter dans le méthanol. Dans la décantation classique, le but était de garder les nanofils en suspension à la seconde étape de la double décantation (dans le méthanol). Ici, nous allons procéder à une décantation similaire à la première étape, en laissant les nanofils décanter afin de retirer les nanoparticules en suspension.

Les solutions d'AgNW dans le méthanol sont laissées à décanter avec une hauteur de liquide d'environ 7 cm afin de séparer au maximum les objets. Cette hauteur de liquide module également le temps de décantation, plus le liquide sera haut et plus les nanofils décanteront lentement mais seront mieux séparés des nanoparticules.

Lorsque tous les nanofils sont dans le décanât, le surnageant est analysé au MEB afin de vérifier la morphologie des objets. S'il reste des nanoparticules, l'étape est répétée, jusqu'à ce que seuls des nanofils soient recueillis dans le surnageant. Pour décanter entièrement les AgNW, il faut entre 5 jours (≥ 90 nm) et 15 jours (≤ 40 nm).

La figure 63 reprend le déroulement typique d'une décantation successive dans le méthanol afin de réduire la part de nanoparticules.

La figure 63a, est une photo permettant de voir les différentes phases de la décantation avec à chaque fois l'image MEB associée. De gauche à droite :

- Une solution de nanofils fins dans le méthanol avant la décantation successive, pour rappel, celle-ci a déjà été purifiée par la décantation classique en deux étapes.
- Surnageant 1 : la solution après une première décantation, les nanofils sont au fond du flacon (flèche blanche) et le surnageant est relativement opaque. La figure 63b correspond à l'image MEB du surnageant, celui-ci est composé majoritairement de

nanoparticules. Le surnageant est donc remplacé par une même quantité de méthanol pour recommencer la décantation.

- Surnageant 2 : la solution après une seconde décantation, les nanofils au fond du flacon sont repérés par la flèche blanche. Le surnageant est encore trouble mais plus transparent que celui de la première décantation. L'image 63c du surnageant montre un mélange de nanofils et de nanoparticules (cercles rouges). Le surnageant est également remplacé pour une nouvelle décantation.
- Surnageant 3 : la solution après une troisième décantation, les nanofils sont au fond du flacon (flèche blanche). Le surnageant est très transparent, ce qui laisserait à penser que plus aucune particule n'est présente. Les images 63d et 63e, représentent la morphologie des objets présents. Nous pouvons voir qu'aucune particule n'est présente, seulement des nanofils, même sur l'image d'une vue d'ensemble (figure 63e) les nanofils sont vraiment propres.

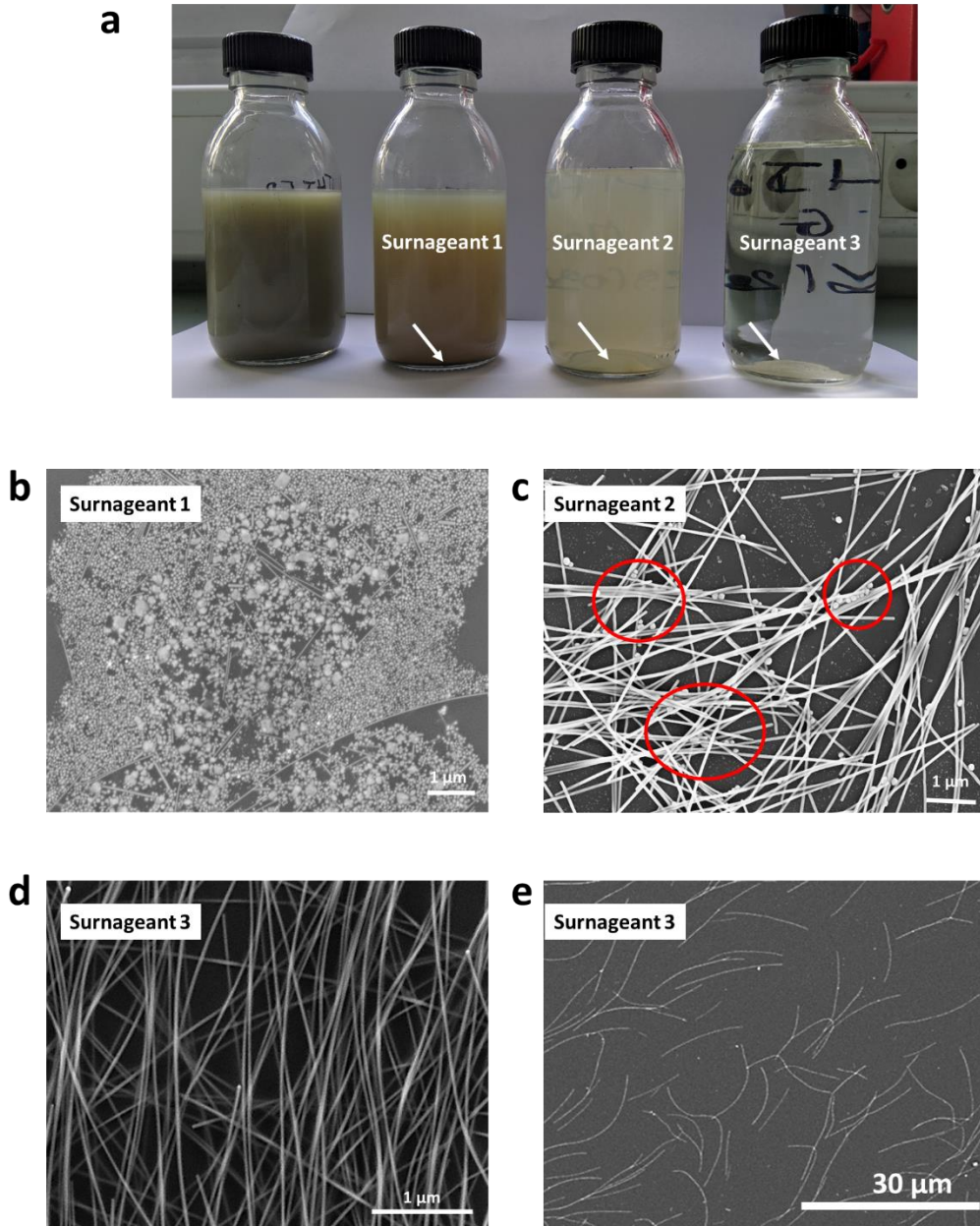


Figure 63. Décantation successive des solutions d'AgNW pour retirer les nanoparticules.

a : photo des solutions après trois étapes de décantation successive. De gauche à droite : solution non décantée, solution après une première décantation, solution après une seconde décantation, solution après une troisième décantation. **b** : Image MEB des objets présents dans le surnageant de la première décantation. **c** : Image MEB des objets présents dans le surnageant de la seconde décantation. **d** et **e** : Images MEB des objets présents dans le surnageant de la 3^{ème} décantation.

Cette méthode est performante quel que soit le facteur de forme ou bien la concentration de départ. Sur toutes les morphologies de nanofils et les différentes concentrations obtenues, la séparation est effective.

Le point faible de cette stratégie est clairement la durée conséquente (≥ 5 jours). Dans la littérature, notamment Li et al.⁸⁶, utilisent une méthode de séparation des petites nanoparticules des nanofils via l'addition d'acétone. Celle-ci est beaucoup plus rapide mais extrêmement demandeuse en solvant. Au vu du gain de temps, il serait intéressant de la tester et mesurer son efficacité par rapport à notre méthode.

La 2^{ème} voie proposée pour améliorer la pureté des solutions est de pouvoir s'affranchir complètement de ces petites particules durant la synthèse. Dans la partie suivante, nous allons voir la stratégie que nous avons adopté afin de tenter de contrôler la quantité de nanoparticules durant la synthèse.

II.3-Synthèse basse température

II.3.1-Influence des paramètres sur la formation des cristaux

Le but, ici, est de mettre en place une méthode de synthèse permettant une diminution des sous-produits. Avec cette nouvelle stratégie, nous pourrions nous affranchir des étapes de décantation successive. Nous allons nous appuyer sur le contrôle du phénomène de corrosion (ou « *oxidative etching* » en anglais) omniprésent durant la synthèse polyol.

Dans la littérature, le phénomène de corrosion (*oxidative etching*) est bien connu pour être à l'origine de la sélection des structures cristallines des nanoparticules formées et contribue également à l'équilibre entre ces différentes formes^{76,94}. Pour rappel, les espèces oxydantes dans le milieu (halogénures, oxygène, acide) tendent à orienter les structures d'argent formées.

Selon les conditions de synthèse, la force de corrosion peut être modulée. Dans la littérature, la force de corrosion est responsable des structures cristallines^{90,93-95}.

Le schéma ci-dessous (figure 64) permet de visualiser cette sélection en fonction des conditions cinétique ou thermodynamique⁹⁴.

- Dans les conditions thermodynamiques : la force de corrosion peut être faible à modérée. Lorsqu'une faible corrosion est opérée dans le milieu réactionnel, les structures cristallines les plus fragiles sont dissoutes par une oxydation

halogène/oxygène. Les structures détruites sont les particules à macles multiples (MTP). La force de corrosion modérée, quant à elle, renvoie à une dissolution de toutes particules maclées, ne laissant que les monocristaux.

- Dans les conditions cinétiques : la force de corrosion opérée est assez forte pour dissoudre toutes les structures cristallines.

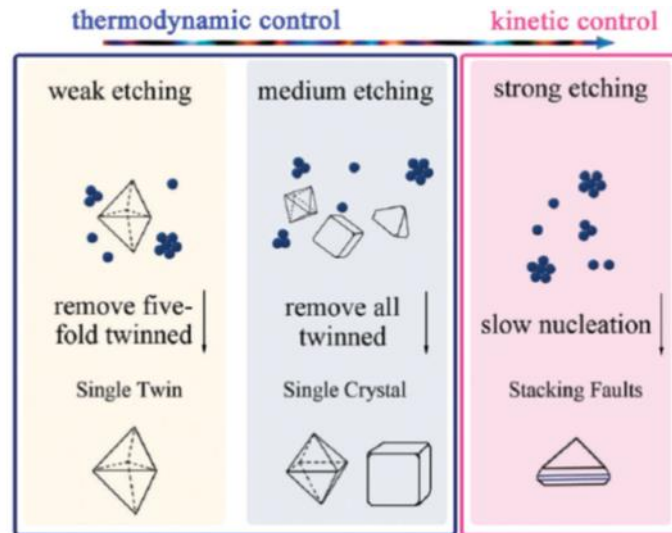


Figure 64. Force de la corrosion selon le régime de contrôle cinétique ou thermodynamique⁹⁴.

Si l'on se réfère à la littérature, dans nos synthèses, les conditions sont plutôt celles d'une force de corrosion faible d'où la présence systématique de nanoparticules. Et, la corrosion serait en défaveur des MTP, permettant la formation des AgNW^{90,94-96}.

Pour favoriser la formation des AgNW, il est conseillé de réduire cet effet afin de conserver le maximum de MTP. Ce qui n'empêche pas la formation de sous-produits mais favorisent un plus grand nombre de nanofils. Les méthodes utilisées sont des pièges à oxygène comme du FeCl_3 ou bien du CuCl_2 , mais également, des synthèses sous atmosphère inerte^{96,98}.

Différentes synthèses ont donc été effectuées, pour trouver le meilleur compromis entre nanofils et nanoparticules :

- Des synthèses issues des recommandations de la littérature, dont le but est de priver le milieu d'oxygène afin de favoriser les nanofils. Une synthèse sous argon et une synthèse en utilisant du CuCl_2 à la place du NaCl .

- Des synthèses dont le but est de favoriser la corrosion, ce qui serait défavorable à la formation de nanofils. Une synthèse dans les conditions standards mais de longue durée, et une synthèse à basse température et de longue durée.

Toutes les synthèses ont été faites avec et sans co-nucléant (KBr, à 85 μmol) afin de voir si la morphologie des nanoparticules reste identique. Le tableau ci-dessous récapitule les synthèses réalisées.

Type de synthèse	Nucléant	Quantité (μmol)	Durée	Température
Standard (std)	NaCl	85	1h30	160°C
Argon (Ar)	NaCl	85	1h30/ 8h	160°C
Cuivre (Cu)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42	1h30	160°C
Longue durée (LD)	NaCl	85	8h	160°C
Basse température (BT)	NaCl	85	8h	140°C

Tableau 5. Tableau récapitulatif des essais réalisés pour étudier l'impact de la force de corrosion dans les synthèses.

Après synthèse et purification par décantation (sans co-solvant), les matériaux formés sont observés au MEB en se concentrant essentiellement sur les particules. Les types de particules formées pour chaque synthèse sont comparés à la synthèse standard. Dans un premier temps, nous allons commenter les synthèses tirées des recommandations de la littérature, puis, nous discuterons des deux synthèses longue durée. Les morphologies des objets synthétisés sont sur la figure 65 ci-dessous

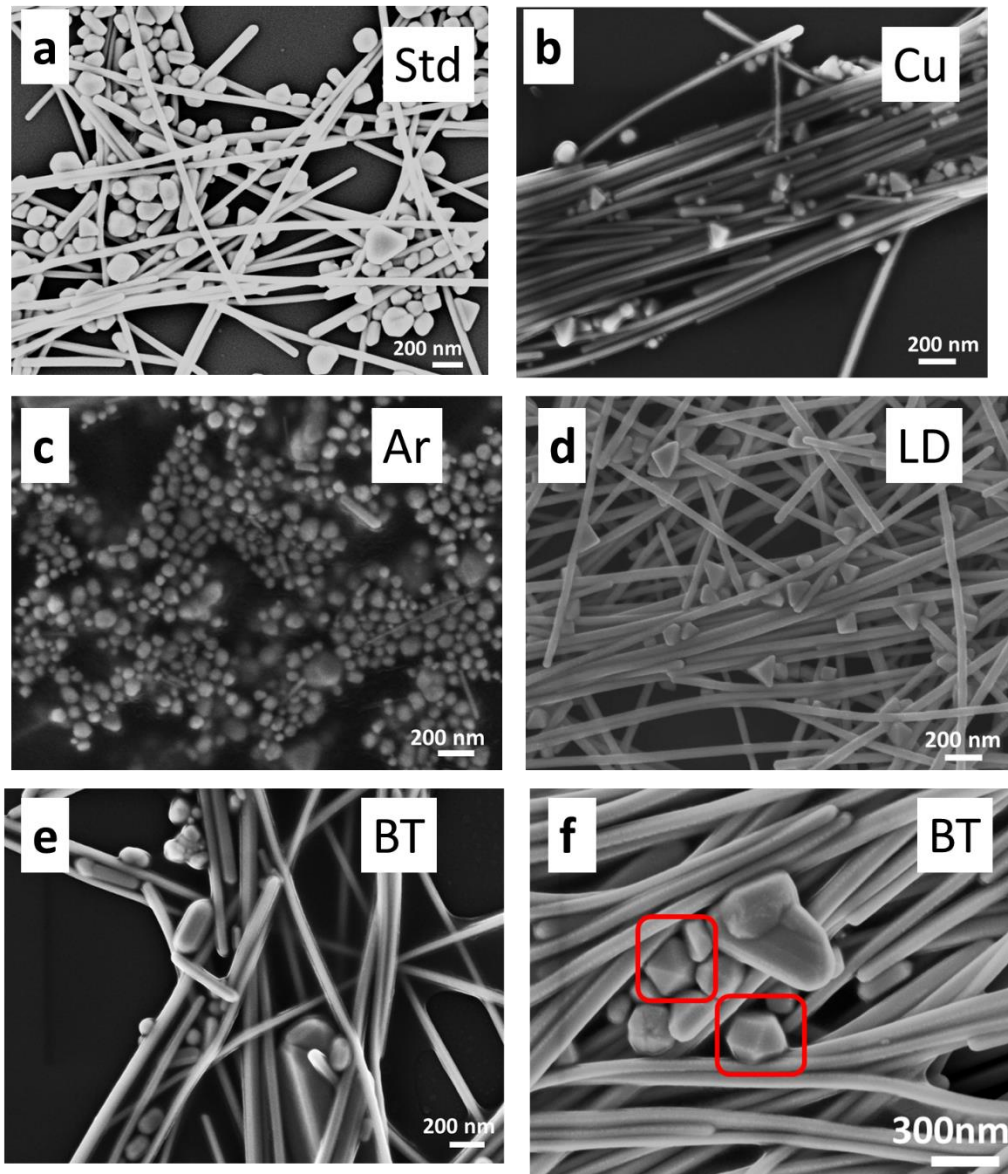


Figure 65. Aspect des sous-produits lors de différentes conditions de synthèses d'AgNW.

a : synthèse standard à 160°C, des sous-produits de diverses morphologies sont formés. **b** : synthèse en remplaçant NaCl par CuCl_2 , les sous-produits sont beaucoup plus petits avec plusieurs formes mais une majorité de forme pyramidale. **c** : synthèse sous argon à 160°C, les produits obtenus sont majoritairement des nanoparticules. **d** : synthèse standard de longue durée (8h), les sous-produits formés sont exclusivement de forme pyramidale. **e** : synthèse à 140°C de longue durée (8h), les sous-produits formés sont de forme allongée type nano grains, nano bâtonnets. **f** : agrandissement sur les sous-produits de la synthèse basse température, les formes cristallines s'apparentent à des MTPs

La figure 65a est une image MEB montrant les nanoparticules typiques que l'on fabrique lors d'une synthèse standard (std). Nous constatons qu'aucune morphologie de nanoparticules n'est privilégiée, un mélange de plusieurs structures (bâtonnets, sphères,

pyramides, cubes). Cette observation confirme le fait que, dans une synthèse typique au laboratoire, l'effet de corrosion est faible.

La figure 65b est l'image MEB montrant la morphologie des nanoparticules avec la synthèse en utilisant du CuCl_2 à la place du NaCl (Cu). Nous avons également diverses structures de nanoparticules, mais majoritairement des pyramides. L'effet de corrosion semble être plus fort que la synthèse std pour le même temps de synthèse.

La figure 65c est l'image MEB d'une synthèse sous argon (Ar) avec l'utilisation d'un co-nucléant. Que cela soit pour 1h30 ou bien 8h de synthèse, seulement des nanoparticules sont formées. Ceci, contraste avec la synthèse sous argon sans co-nucléant où des AgNW de façon très majoritaire sont formés. Cette synthèse est la seule, ne donnant pas des résultats similaires lorsqu'un co-nucléant est ajouté.

L'utilisation du cuivre pour orienter la synthèse et fortement dépendant de la quantité de cuivre. Ainsi, selon la quantité, cette espèce peut soit servir de piège à oxygène ou contribuer à la corrosion^{94,96}. Dans notre cas, il semblerait que la quantité utilisée induit une orientation vers une corrosion. La présence majoritaire de pyramides (structures mono cristallines) avec la présence des autres structures cristallines indique une corrosion qui reste relativement faible mais qui tend vers le modéré (cf. figure 64). Dans notre gamme de concentration, le cuivre n'est donc pas adapté en tant que piège à oxygène pour augmenter la quantité de nanofils.

La synthèse Ar, est également un moyen de favoriser la formation des nanofils, en privant la synthèse d'oxygène. Sans co-nucléant la synthèse forme des nanofils de façon majoritaire alors que seulement des nanoparticules de morphologies diverses sont formées lors de l'utilisation de co-nucléant. Cette observation est, semble-t-il, à l'encontre des préconisations de la littérature concernant l'oxygène, certains auteurs font même buller de l'argon dans le milieu réactionnel avant synthèse⁸⁶, mais la réaction se déroule sous atmosphère ambiante. Pourtant, l'étude menée par Kisner et al⁹⁶ sur des nanofils d'or, indique une impossibilité de former des nanomatériaux à haut facteur de forme sans la présence d'oxygène.

Au vu des résultats, nous pouvons nous interroger sur la quantité d'halogénures, celle-ci n'aurait pas eu un impact sur la synthèse sous argon ? Pour rappel, la quantité d'halogénures pour la synthèse avec co-nucléant est deux fois plus importante que pour la synthèse standard. Dans tous les cas, la voie de synthèse sous atmosphère inerte n'est pas à privilégier car ne permet pas d'avoir des nanofils de faibles diamètres.

La figure 65d est l'image MEB de la morphologie des objets obtenus pour une synthèse standard longue durée (LD). Un seul type de sous-produits est représenté pour cette synthèse, seulement des pyramides. Ces particules sont issues de mono cristaux, notamment de nanocubes. La force de la corrosion semble plus importante que pour une durée standard de synthèse.

Les figures 65e et 65f sont les images MEB des objets synthétisés lors d'une synthèse longue durée à basse température (BT). Les sous-produits présents sont de forme allongée (nanobâtonnets), comme l'indique la figure 65e, un seul type de sous-produits est également représenté ici. Un agrandissement sur les particules (figure 65f) permettant de voir la structure cristalline indique une forme pentagonale, la forme typique des particules aboutissant aux nanofils.

Lors de la synthèse LD, pour 6h de synthèse supplémentaire, la forme des sous-produits a radicalement changé. De particules de forme quelconque (std), les sous-produits obtenus lors de la synthèse LD se retrouvent sous forme pyramidale. Pour cette synthèse aucune mesure n'a été prise pour ralentir l'effet de corrosion. La présence d'un seul type de sous-produits montre tout de même une orientation très forte vers des structures monocristallines. Ce qui est typique d'une corrosion modérée. Ces observations sont d'ailleurs cohérentes avec la littérature^{91,95}. Cette méthode de synthèse longue durée semble plus intéressante pour contrôler les sous-produits et orienter la synthèse vers l'augmentation de la quantité de nanofils.

La même synthèse reproduite à plus basse température (140°C au lieu de 160°C), donne d'autres types de sous-produits (nanobâtonnets) tous de forme allongée et la forme cristalline s'apparente à une structure pentagonale (particules multimacées). Si l'on se réfère au diagramme de la force de corrosion (figure 64), ce type de structure correspondrait à un effet très faible de corrosion comme pour la synthèse standard. Pourtant une sélection du type de sous-produits est bien présente.

Dans la littérature, la température joue un rôle important dans la maîtrise des sous-produits, ainsi Wu et al¹⁹⁷ pour la fabrication de nanocubes d'argent, ont observé que, pour un même temps de synthèse, à 180°C des sous-produits de formes diverses était présents et à 140°C les nanocubes étaient très homogènes avec quasiment pas de sous-produits. Dans notre cas le schéma serait peut-être semblable, les sous-produits sous forme allongée seraient en fait des nanofils qui n'ont pas pu grandir suffisamment par manque de temps.

Si cette hypothèse est mise en avant, cela implique que l'effet de la corrosion est assez fort pour dissoudre toutes les particules présentes, bien plus forte qu'à 160°C. Ce qui contraste avec la littérature, à basse température la corrosion n'est pas assez forte pour complètement dissoudre tous les types de forme cristalline⁹⁴.

L'hypothèse pour expliquer les observations est basée sur une corrosion forte permettant de dissoudre tous les cristaux qui n'ont pas grandi en nanofils. Lors de la reformation des cristaux dans le milieu réactionnel, les décaèdres grandissent en nanofils et les autres structures cristallines se retrouvent à nouveau complètement dissous et le cycle recommence. Ainsi, au bout de plusieurs cycles, l'équilibre tend vers la formation de nanofils (plus stables dans ces conditions) d'où la présence exclusive de nanobâtonnets en guise de sous-produits.

Les résultats précédents pour déterminer un moyen de contrôler les sous-produits, nous ont guidé vers la méthode de synthèse longue durée à basse température qui semble orienter la synthèse vers une formation quasi exclusive des MTPs. La figure 66, qui s'appuie également sur les travaux de Long et al⁹⁴ et Wiley et al⁹⁵, permet de schématiser la stratégie.

Pour des synthèses avec des temps longs, toutes les particules multicristallines sont dissoutes à 160°C via une corrosion modérée impliquant l'oxygène et les halogénures, il ne reste que les monocristallines d'où la présence d'un seul type de particules en tant que sous-produit.

A 140°C, Toutes les particules, même les monocristallines sont dissoutes via une forte corrosion. En se reformant, les particules tendent préférentiellement vers les formes MTPs (décaèdre) au fur et à mesure des dissolutions. Il y a donc un équilibre entre la dissolution des particules (quelle que soit la sorte) et la formation des nanofils, qui penche fortement en faveur des nanofils.

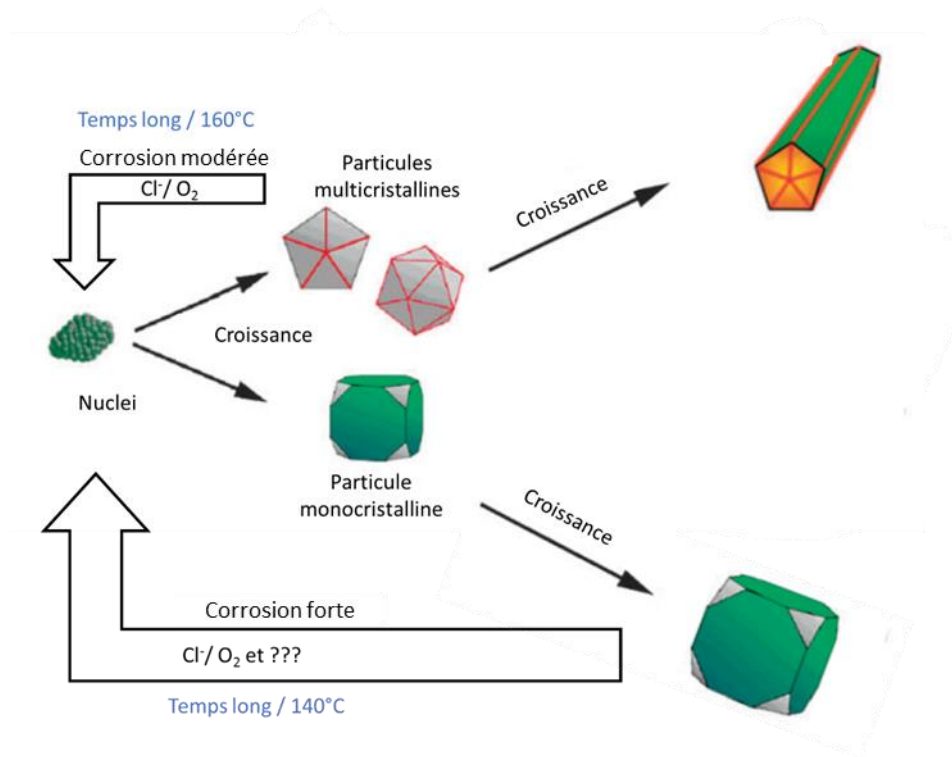


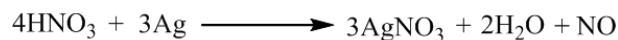
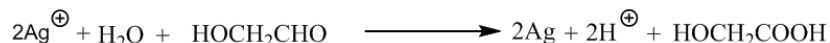
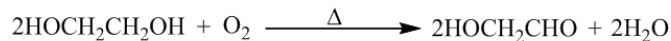
Figure 66. Régime de corrosion des particules à haute et basse température.

A haute température, la corrosion est surtout due aux halogénures et à l'oxygène, ce qui ne permet de dissoudre que les particules multicristallines. A basse température, les particules monocristallines sont également dissoutes, donc la force de corrosion est renforcée

La synthèse temps long et basse température est donc la voie la plus prometteuse pour orienter la synthèse vers une mise en œuvre quasi exclusive de nanofils en s'affranchissant des sous-produits. Cependant, une investigation devrait être mise en œuvre pour comprendre les mécanismes qui accentuent la corrosion à 140°C. Dans la partie suivante, nous allons essayer de donner des éléments de réponses.

II.3.2-Mécanisme influençant la force de corrosion du milieu réactionnel à basse température

En s'appuyant sur l'équation (en rappel ci-dessous), la réaction de réduction de l'argent par le glycolaldéhyde engendre la formation d'acide nitrique, qui, suivant la température peut se dégrader notamment en monoxyde d'azote⁸⁹ mais peut également être un facteur de corrosion des objets formés.



Equation 2. Réactions chimiques mis en jeu lors de la réduction de l'Ag⁺ en milieu polyol.

Dans un premier temps l'éthylène glycol est oxydé en glycolaldéhyde sous l'action de la température en présence d'oxygène, puis celui-ci vient réduire l'argent en formant en sous-produit de l'acide nitrique qui, à son tour, est susceptible de réoxyder l'Ag⁰ en en Ag⁺.

Dans la littérature, l'acide nitrique ou d'autres acides sont souvent ajoutés lors des synthèses pour accentuer la corrosion et orienter vers un type particulier de cristaux^{198,199}. Peu d'auteurs s'intéressent à la quantité d'acide formé *in situ*, et ceux qui s'y intéressent, considèrent l'acide formé comme néfaste car participant à la corrosion des MTPs, ce qui est en défaveur des nanofils. Ils cherchent plutôt un moyen de diminuer son effet⁹². Nous pensons, à contrario, que l'effet fort de la corrosion, accentué par la présence d'acide nitrique à basse température est bénéfique pour une synthèse d'AgNW exempt de sous-produits.

Pour vérifier l'hypothèse, la quantité d'acide formée a été suivie dans le temps pour des synthèses à 160°C et 140°C.

Une synthèse contenant seulement du nitrate d'argent a été effectuée à 160°C, celle-ci sert de contrôle.

Concrètement, des prélèvements du milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers ont été effectués. Après dilution dans de l'eau distillée la mesure du pH est effectuée avec un pH-mètre (la méthode détaillée est disponible en Annexe 1). L'acide nitrique étant un acide fort, la conversion en concentration d'acide est donnée selon la formule suivante :

$$[\text{HNO}_3] = 10^{-\text{pH}}$$

Avec $[\text{HNO}_3]$ en mol/L.

Les valeurs de concentration sont directement calculées sans tenir compte de l'éventuelle différence du fait de la dilution.

Le graphe de la figure 67 ci-dessous est le report du suivi de la concentration d'acide, sur un total de 1400 minutes (23h20min).

La courbe de couleur noire indique le contrôle (synthèse AgNO₃ seul à 160°C), la concentration en acide augmente rapidement de 10⁻⁷ mol/L à 3.10⁻⁴ mol/L en 60 min (1h),

puis une baisse est observée jusqu'à atteindre la quantité initiale après 300 min (5h). Pour cette synthèse, aucun nanofil ne s'est formé, seule une pâte d'argent solide.

La courbe jaune de la figure 67 représente le suivi pour la synthèse à 160°C, la première partie de la courbe est identique avec une augmentation de la concentration en acide de 10^{-7} mol/L à $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L à 60 min (1h). Puis une baisse jusqu'à 10^{-5} mol/L à 120 min (2h), suivi d'une augmentation immédiate jusqu'à $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L au bout de 300 min (5h). Enfin une diminution jusqu'à la valeur initiale qui s'est opérée entre 300 min (5h) et 800 min (13h20min). Les valeurs intermédiaires entre 400 min et 800 min ne sont pas disponibles pour toutes les courbes car l'accessibilité de la zone de prélèvement était restreinte.

La courbe de couleur bleue matérialise les valeurs de concentration d'acide pour une synthèse à 140°C. La synthèse est plus longue à s'amorcer et cela se voit par une variation de la quantité d'acide seulement au bout de 130 min (2h10min). Entre 130 min (2h10min) et 300 min (5h), la quantité d'acide passe de 10^{-7} mol/L à $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L, puis décroît continuellement durant toute la synthèse pour atteindre une valeur de $1.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L au bout de 1400 min (23h20min).

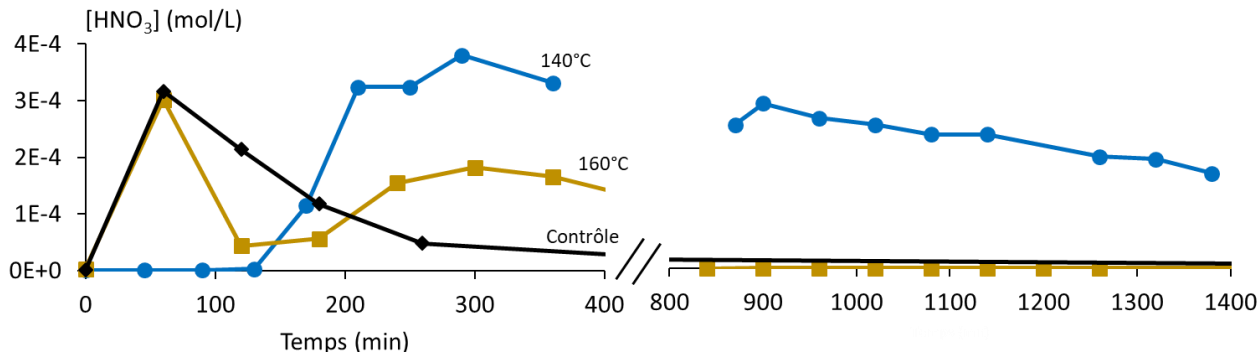


Figure 67. Suivi de la quantité d'acide formé au cours de la synthèse selon la température du milieu réactionnel.

a : suivi de la quantité d'acide formé in situ au cours d'une synthèse polyol d'AgNW à 160°C (courbe jaune), la quantité augmente jusqu'à atteindre un optimum à 60 min puis diminue jusqu'à 120 min et augmente à nouveau jusqu'à 300 min pour de nouveau diminuer. A 140°C (courbe bleue), la quantité d'acide augmente avec la même intensité qu'à 160°C puis diminue très lentement sans jamais atteindre la quantité initiale au cours des 1400 min de suivi.

L'acide nitrique se forme lors de la conversion de l'argent ionique en argent métallique. Le maximum d'acide formé au bout d'une heure à 160°C coïncide avec le maximum de taux de conversion de l'argent ionique en argent solide relevé dans la littérature à 160°C⁸⁹.

Pour le contrôle, avec AgNO_3 seul, dès que le maximum est atteint la quantité chute rapidement sans plus aucune autre variation, signe que tout l'argent est passé sous forme métallique.

Pour la synthèse standard nous remarquons un second pic juste après le premier mais moins prononcé : il y'a production d'acide donc de l'argent ionique est réduit, or celui-ci était censé être consommé entièrement. Ce qui veut dire qu'une partie de l'argent métallique est repassé en solution, la seule explication plausible serait une corrosion, due à la présence d'halogénures dans le milieu. Ce qui permettrait la dissolution d'une partie de l'argent métallique (les structures maclées qui sont les plus vulnérables).

D'autres mesures effectuées par ailleurs au laboratoire ont montré que la brusque chute de la quantité d'acide correspondrait à une altération de l'acide nitrique avec l'apparition de monoxyde d'azote.

A 160°C , la corrosion serait donc en grande partie due seulement aux halogénures présents dans le milieu d'où la présence de monocristaux (pyramides) difficilement solubles. Le temps long de synthèse est tout de même important pour avoir le minimum de particules, l'optimum se situerait entre 400 min et 800 min lorsque le deuxième pic regagne la concentration initiale d'acide.

La synthèse à 140°C nous montre une diminution très lente de la quantité d'acide : nous pouvons déduire, dans un premier temps, qu'à cette température l'acide n'est pas altéré. Et deuxièmement, l'acide nitrique participe à la corrosion des nanomatériaux métalliques lorsque sa concentration est suffisante comme cela a été démontré dans la littérature^{92,198}. La diminution graduelle de la concentration d'acide nitrique serait donc causée par la réaction de corrosion avec les sous-produits présents dans le milieu.

Ainsi avec une synergie entre la corrosion produite par les halogénures/oxygène et l'acide, il serait possible d'avoir un effet assez fort pour dissoudre entièrement les petites particules. Et comme à 140°C nous sommes dans les conditions thermodynamiquement favorables à la formation des MTPs, celles-ci tendent à se former plus facilement menant préférentiellement à la formation quasi exclusive de nanofils.

Pour résumer, la synthèse basse température permet de former des nanofils quasiment sans sous-produits grâce à l'effet de corrosion combiné des halogénures et de l'acide formé *in situ*.

Toutefois, la synthèse reste encore à être optimisée, la reproductibilité n'est pas totalement maîtrisée.

Une étude sur le temps de synthèse a également été effectuée afin de voir l'éventuel impact sur les dimensions.

II.3.3-Effet de la durée sur les synthèses à basse température

Précédemment, nous avons vu que la synthèse à basse température est une stratégie remarquable pour fabriquer des AgNW avec un minimum de sous-produits. Cependant nous ne connaissons pas l'impact de la durée de synthèse sur les dimensions. D'autant plus que Bergin et al⁸⁹ ont trouvé que lorsque le temps de synthèse augmente, cela augmente également le diamètre et la longueur. Ce qui contraste avec notre volonté de maîtrise des dimensions, notamment si l'on souhaite des AgNW à petit diamètre (≤ 40 nm).

Dans cette partie, nous allons étudier l'évolution de la morphologie des AgNW de faible diamètre en fonction du temps de synthèse, à basse température.

Pour cette étude, deux synthèses de nanofils fins à basse température ont été faites avec deux temps de synthèse différents, l'une des synthèses a été arrêtée au bout de 6h et l'autre a été arrêtée à 16h. Pour ces synthèses, du NaBr a été utilisé en tant que co-nucléant (350 $\mu\text{mol/L}$) de sorte à fixer le diamètre à environ 40 nm pour une température de 140°C, et les autres paramètres sont ceux d'une synthèse standard.

Les morphologies des AgNW obtenus après purification par décantation sont reportées dans la figure 68 ci-dessous.

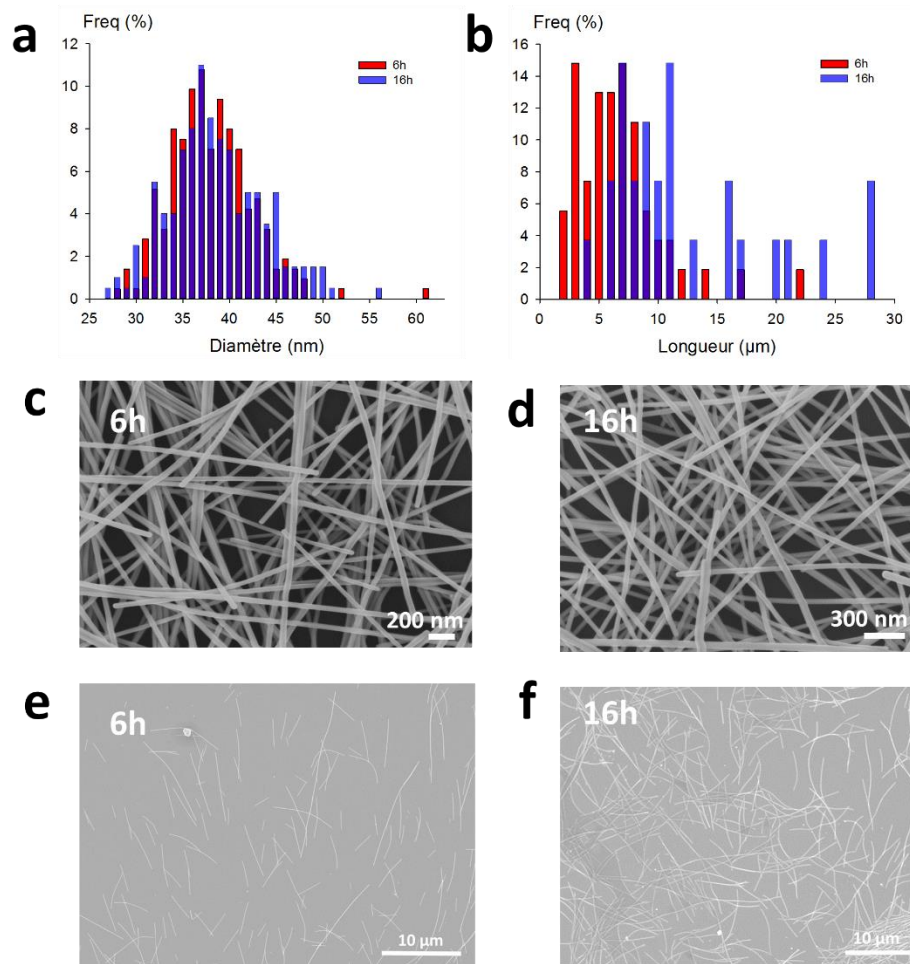


Figure 68. Morphologie des nanoobjets fabriqués dans une synthèse basse température en fonction du temps de synthèse

a : diamètre moyen des AgNW synthétisés à basse température, les diamètres sont monodisperses quel que soit le temps de synthèse. **b** : longueur moyenne des AgNW synthétisés à basse température, la longueur augmente avec le temps de synthèse. **c**, **d**, **e** et **f** : images MEB des synthèses basses températures, les solutions sont exemptes de nanoparticules.

La figure 68a est un graphe qui représente la distribution des diamètres pour les deux temps de synthèses : l'histogramme bleu correspond à la synthèse de 6h et l'histogramme rouge à la synthèse de 16h. La distribution des diamètres est similaire pour les deux types de synthèse, nous avons 38 ± 4 nm et 39 ± 5 nm, respectivement pour 6h et 16h de synthèse. Les figures 68c et 68d sont les images MEB correspondantes. Le diamètre ne semble donc pas être affecté par le temps de synthèse

La figure 68c est un histogramme qui représente les longueurs obtenues pour ces deux temps de synthèse, l'histogramme bleu pour la synthèse de 6h et le rouge pour la synthèse de 16h.

La longueur est de $7 \pm 4 \mu\text{m}$ pour 6h de synthèse, tandis que celle-ci est de $13 \pm 7 \mu\text{m}$ pour 16h de synthèse. Les figures 68e et 68f sont les images MEB correspondantes. Le constat est que la longueur augmente avec le temps de synthèse.

Le tableau ci-dessous (tableau 6) permet de faire un récapitulatif du rendement de cette synthèse en tenant compte de l'étape de décantation.

Temps de synthèse	Dimensions	Concentration (mg/ml)	Rendement
6h	$7 \pm 4 \mu\text{m}$ $38 \pm 4 \text{ nm}$	4,8 mg/ml	80 %
16h	$13 \pm 7 \mu\text{m}$ $39 \pm 5 \text{ nm}$	5,1 mg/ml	85 %

Tableau 6. Morphologie des nanofils fins synthétisés en basse température et longue durée, et rendements après purification.

L'utilisation d'un co-nucléant a permis de fixer le diamètre des AgNW, ce qui a eu pour conséquence de ne moduler que la longueur. Pour rappel, les rendements pour les nanofils fins sont de 20 % pour une synthèse à 160°C à une durée standard (1h30) et la morphologie des objets obtenus est d'environ 40 nm pour le diamètre et $12 \mu\text{m}$ pour la longueur. Pour le temps le plus long (16h), nous nous rapprochons donc de la morphologie des objets selon une synthèse dans les conditions standards.

En mesurant la concentration des nanofils recueillis lors de la seconde décantation dans le méthanol, nous nous rendons compte que la quantité d'argent est quasiment la même pour les deux temps de synthèse. Le rendement obtenu est de 80-85 % après purification.

Avec un temps de synthèse optimisé à basse température il est donc possible d'obtenir des morphologies similaires à une synthèse standard, avec une plus grande quantité d'AgNW.

Les synthèses sont censées être exemptes de sous-produits, pour vérifier cela, nous avons analysé le surnageant de la décantation du brut de synthèse, qui permet de séparer les AgNP et AgNW, et le décantât de la décantation dans le méthanol, qui permet de séparer les

AgNW des particules de grande taille (≥ 300 nm). Les résultats sont reportés dans la figure 69 ci-dessous.

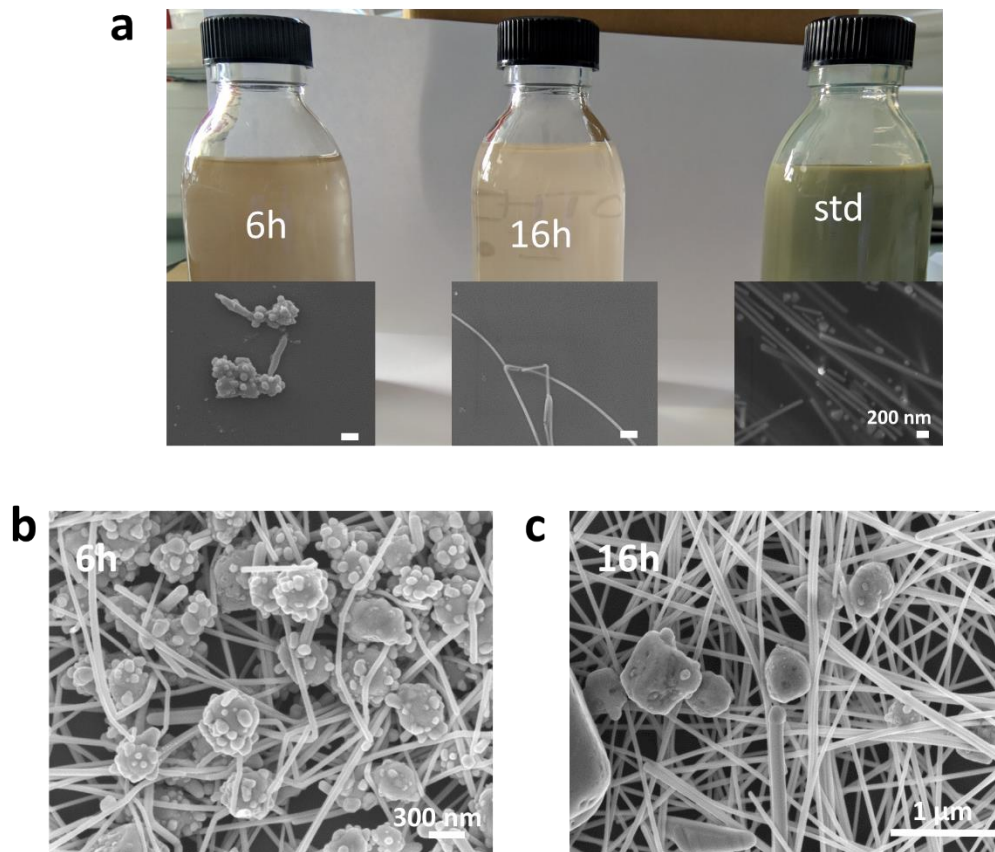


Figure 69. Morphologie des objets présents dans le surnageant et le décantât après purification.

a : aspect des surnageants après 5 jours de décantation du brut de synthèse, pour une synthèse basse température de 6h, 16h et une synthèse dans les conditions standards. **b** et **c** : décantât récupéré après décantation dans le méthanol, au milieu des nanofils seulement des particules de grande taille (≥ 300 nm) sont observées.

La figure 69a montre l'aspect des surnageants après 7 jours de décantation du brut de synthèse, ainsi que les images MEB correspondantes.

A gauche, nous avons la synthèse à 6h : le surnageant est clair, de couleur marron, et l'image MEB montre des petits agrégats de particules d'argent. La concentration en argent mesurée (par absorption atomique) est de $90 \mu\text{g/mL}$.

L'image centrale, la synthèse à 16h : le surnageant est également très clair avec une couleur marronne, l'image MEB montre des objets ayant un haut facteur de forme. La concentration en argent mesurée tourne autour de $15 \mu\text{g/mL}$.

A droite, c'est un surnageant d'une synthèse de nanofils fins dans les conditions standards : la couleur est grise et l'image MEB montre une grande quantité d'objets de différentes formes (nanofils, nanoparticules). La coloration des solutions est caractéristique des types d'objets présents⁹⁰.

La coloration grise et l'image MEB du surnageant de la synthèse standard confirme la présence majoritaire d'AgNW même après 7 jours de décantation, contrairement aux synthèses basse température qui présentent un surnageant marron ayant des concentrations très basses par rapport aux synthèses standards.

Les figures 69b et 69c sont des images MEB des décantâts après la seconde décantation dans le méthanol. Pour les deux temps de synthèse, on observe des nanofils et des particules de grandes tailles (≥ 300 nm). A 6h de synthèse, ces particules ont une surface granuleuse tandis qu'à 16h la surface est moins rugueuse.

Ces particules de grandes dimensions sont les seuls objets, autres que nanofils, obtenus dans ces synthèses. Cette méthode permet donc de s'affranchir des nanoparticules. Cependant, les microparticules sont tout de même présentes, réduisant ainsi le rendement.

L'hypothèse serait que ces particules seraient les amorces des nanofils d'argent, tel qu'identifié par Schuette et Buhro⁸⁴, sous forme de germes d'AgCl. Pour confirmer cela, des analyses de composition chimique ont été effectuées. Le MEB utilisé est couplé avec un détecteur permettant d'effectuer des analyses dispersives en énergie des rayons X (EDX) émis par l'échantillon afin d'en connaître la composition chimique. Sur cette analyse élémentaire, nous avons effectué des cartographies chimiques de l'argent, du chlore et du brome, car de l'AgCl et de l'AgBr sont susceptibles de se former.

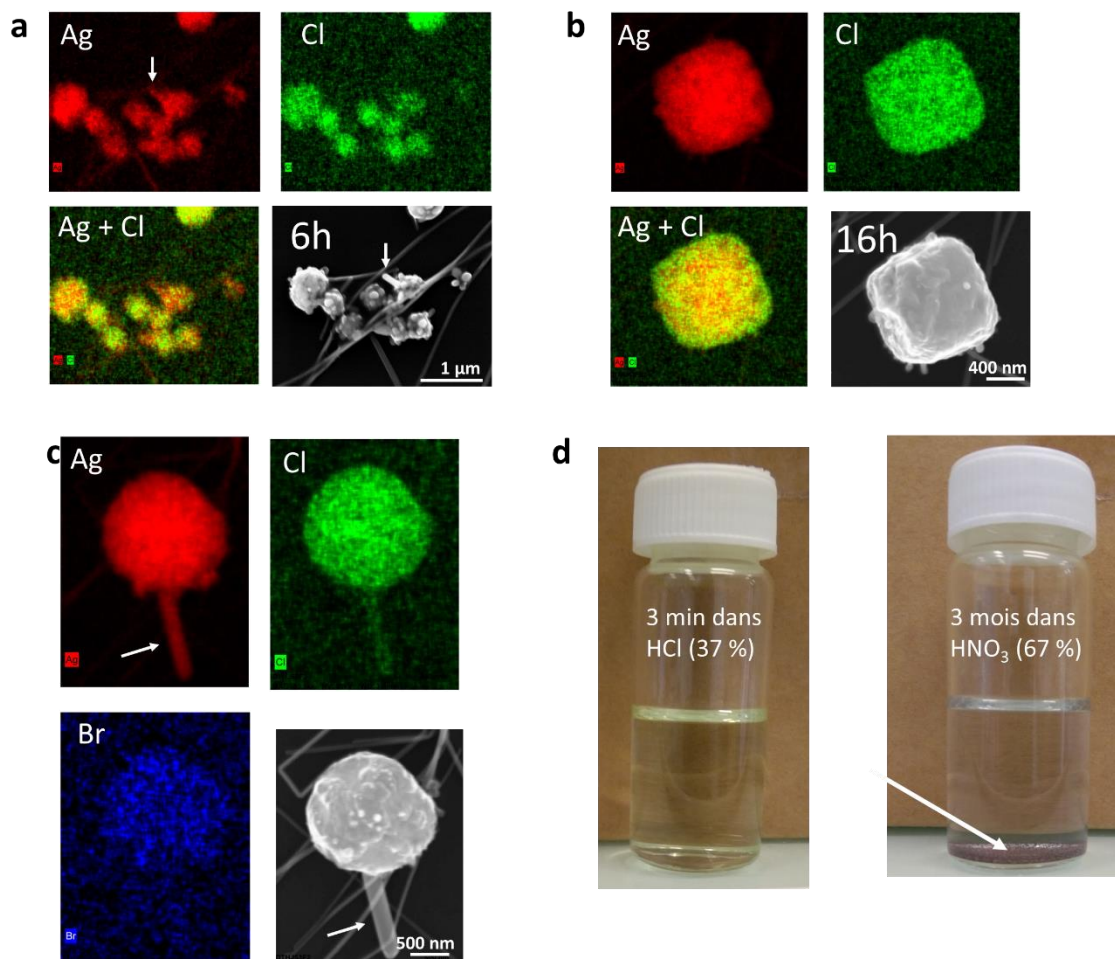


Figure 70. Détermination de la nature chimique des particules retrouvées dans le décantât.

a : analyse EDX des particules retrouvées dans la synthèse de 6h. **b** : analyse EDX des particules retrouvées dans le synthèse de 16h. **c** : recherche de brome par EDX dans les particules. **d** : test de solubilité des particules dans de l'acide concentré.

La figure 70a est une cartographie chimique des particules, à la recherche d'argent et de chlore, pour la synthèse de 6h. L'argent est en rouge et le chlore en vert, Les particules contiennent de l'argent et du chlore et de plus la colocalisation donne une superposition des deux atomes. De plus, un objet à haut facteur de forme semble émerger d'une particule (flèche blanche), l'analyse chimique indique qu'il y a de l'argent mais pas de chlore.

La figure 70b est également une cartographie chimique mais sur les particules à 16h de synthèse. Les observations sont semblables que pour la figure 70a, la particule contient de l'argent et du chlore, et les deux sont colocalisés aux mêmes endroits avec une proportion d'argent qui semble plus importante au centre de la structure.

La figure 70c est une cartographie chimique des particules à 16h de synthèse mettant en évidence la présence d'argent (rouge), de chlore (vert) et de brome (bleu). En plus de l'argent et du chlore, du brome est également observé comme constituant de la particule.

La figure 70d correspond à des tests de dissolution des particules dans du HNO₃ concentré et du HCl concentré. A gauche, dans 5 mL de HCl, les particules ont été entièrement dissoutes en moins de 3 min. A droite, dans 5 mL de HNO₃, la dissolution est plus difficile, même 3 mois après les particules sont encore présentes.

La caractérisation chimique des particules décantées a permis de se faire une idée précise sur leur nature. Les particules granuleuses, constituées d'argent et de chlore, à 6h de synthèse semble être les mêmes qu'à 16h mais sans les objets autour qui seraient constitués d'argent. En se basant sur la littérature nous pouvons confirmer que ce sont bien sur les germes d'AgCl que les AgNW amorcent leur croissance^{84,111}.

Les tests de dissolution confortent également cette conclusion, l'AgCl est insoluble dans de l'acide nitrique et se solubilise très vite dans l'acide chlorhydrique. A 16h de synthèse, les particules sont moins granuleuses car tout l'argent est réduit sous forme de nanofils, d'où des nanofils plus longs observés.

Les analyses chimiques indiquent également la présence de brome dans les particules aux mêmes endroits que l'argent et le chlore. Avec l'ajout de brome, nous serions donc en présence de particules mixtes AgCl_xBr_y (avec $y = 1-x$), qui ont été déjà mises en évidence dans la littérature par Rui et al²⁰⁰ en montrant l'existence de ce type de structure dans la synthèse d'AgNW fins.

Au vu de la quantité de particules formées et la quantité d'halogénures introduite très inférieure par rapport à l'argent (100 fois plus d'argent), la logique pencherait plutôt pour des structures type cœur-coquille, avec au cœur une nanoparticule d'argent, et une structure externe composée d'AgX.

Bien que le rendement soit déjà excellent, nous devons tout de même revoir notre méthode de purification afin de mieux séparer les AgNW des particules AgCl/Br, qui ne sont en fin de compte pas des sous-produits mais une espèce nécessaire pour l'obtention des nanofils. Cela pourrait passer par exemple par une augmentation de la hauteur de liquide pendant la décantation dans le méthanol afin de favoriser la séparation, pour rappel, la hauteur de

liquide actuelle est à 3 cm durant les décantations. Ou bien une dilution pourrait également être envisagée, cela améliore également la séparation.

Bilan du chapitre 2

A travers ce chapitre consacré à la synthèse des nanofils d'argent et à leur purification : nous avons mis en place une méthode de synthèse basée sur le procédé polyol permettant de fabriquer des AgNW à façon avec une maîtrise indépendante de la longueur et du diamètre. La variation de la température ainsi que l'ajout d'un co-nucléant ont permis de maîtriser le diamètre, et la modulation de la longueur a été possible grâce à une variation de la quantité de nucléant couplé à la masse molaire du PVP. Ainsi nous pouvons proposer des nanofils dans une gamme de diamètres allant de 20 nm à 120 nm pour une longueur de 3 μm à 100 μm . La méthode de purification standard n'étant pas adaptée pour les nouvelles morphologies, nous avons dû procéder à une optimisation.

La décantation en co-solvant en remplacement de la décantation standard a permis de récupérer plus de nanofils et ainsi augmenter la quantité de nanofils récupérés. Cependant cela ne résout pas le problème des nanoparticules présentes après purification. Afin d'améliorer la pureté, des décantations successives dans le méthanol ont été effectuées. Cette stratégie permet d'avoir des nanofils en plus grande quantité et exempts de nanoparticules. Nous nous sommes tout de même tournés vers un second axe, permettant la réduction de la quantité de nanoparticules directement pendant la synthèse.

Pour s'affranchir de la longue étape de purification par décantation successive, nous nous sommes également appuyés sur la synthèse afin de changer le ratio nanofils/nanoparticules en faveur d'une formation exclusive de nanofils. L'augmentation du temps de synthèse permet de diminuer une grande partie des sous-produits (toutes les particules multicristallines), et l'abaissement de la température contribue à l'élimination des nanoparticules monocristallines. Ce phénomène est possible grâce à une action synergique, dans la durée, de la corrosion induite par les halogénures/oxygène et de l'acide nitrique formé *in situ*.

Le chapitre suivant sera consacré aux propriétés optoélectroniques et physico-chimiques des AgNW synthétisés, avec mesures des performances et de stabilité sous différentes contraintes environnementales.

Chapitre 3 : Propriétés optoélectroniques et stabilité

L'objectif de ce chapitre est de pouvoir évaluer les performances optoélectroniques des différentes morphologies synthétisées, à travers la fabrication d'électrodes. L'objectif est également, d'évaluer l'impact des morphologies sur la stabilité des électrodes soumises à différentes conditions climatiques.

Les grandeurs importantes pour évaluer les performances sont la résistance de surface (R_s), la transparence (T) et le facteur de diffusion ou haze (Hz).

L'influence des dimensions des AgNW sur les performances sera étudiée, ainsi que sur la stabilité des électrodes. Les résultats pourront être comparés à l'étude réalisée au laboratoire auparavant par Céline Mayousse sur les AgNW de dimension standard.

I-Méthodes de dépôt

Pour la mise en œuvre des électrodes nous avons utilisé le *spray coating*. Comme présenté dans la bibliographie, cette technique permet un dépôt rapide de couches homogènes de nanofils d'argent sur différents types de substrats. Cette technique ne nécessite pas de formulation particulière des solutions d'AgNW avant dépôt. Les dépôts ont été réalisés avec un spray automatique ultrasonique SonoTek ExactaCoat, qui permet de régler finement plusieurs paramètres pour optimiser le dépôt :

- La température du substrat,
- La pression d'air venant plaquer les gouttelettes,
- Le débit de solution,
- La vitesse de balayage de la tête de dépôt,
- La concentration de la solution.

Le tableau ci-dessous, reprend les paramètres utilisés lors des dépôts.

Conditions expérimentales	
Température substrat	80 °C
Pression jet d'air	2 bar
Débit	0,75 mL/ min
Vitesse de balayage	25 mm/ sec
Concentration	0,1 mg/mL

Tableau 7. Conditions de dépôt des AgNW au spray automatique ultrasonique

La concentration des dépôts pour les nanofils standards a été déterminé à 0,2-0,4 mg/mL, cependant à ces concentrations les nanofils longs ($\geq 20 \mu\text{m}$) ont du mal à être déposés, la concentration a dû être ajusté à 0,1 mg/mL pour obtenir un dépôt homogène. En effet, comme nous pouvons le visualiser sur l'image MEB de la figure 71b, sur un dépôt d'AgNW longs, les objets sont cassés et courbés ce qui crée un dépôt inhomogène. Pouvant influencer fortement les propriétés du réseau. Cette difficulté à déposer des objets à très grands facteurs de forme serait due à la taille des gouttelettes formées à la sortie de la tête ultrasonique. Pour nos dépôts, une tête cadencée à une fréquence de 120 kHz est utilisée. La figure 71c est un graphe donnant le diamètre moyen des gouttelettes formées selon la fréquence pour les têtes ultrasoniques SonoTek. La tête 120 kHz formerait des gouttelettes de 13 μm , ce qui fortement contraignant pour les AgNW avec une longueur $\geq 20 \mu\text{m}$, d'où la difficulté de dépôt et des cassures lorsque les gouttelettes sont concentrées.

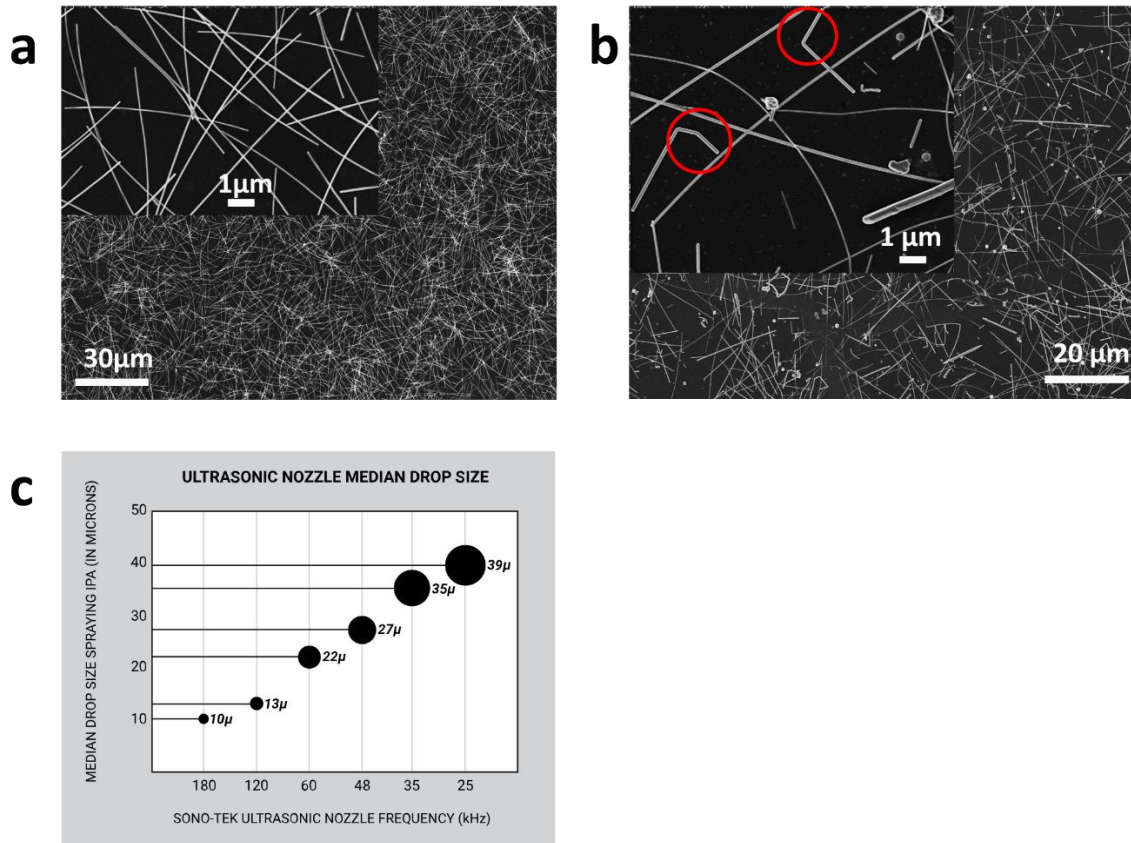


Figure 71. Image MEB des dépôts d'AgNW au spray SonoTek ExactaCoat et taille des gouttelettes selon la fréquence de la tête de dépôt.

a : dépôt d'AgNW longs ($\geq 20 \mu\text{m}$) à une concentration de 0,1 mg/mL. Le dépôt est homogène et les AgNW n'ont subi aucun dommage. **b** : dépôt d'AgNW longs ($\geq 20 \mu\text{m}$) à une concentration de 0,2 mg/mL. Les AgNW sont cassés et le dépôt est inhomogène. **c** : taille moyenne des gouttelettes en fonction de la fréquence de la tête de dépôt ultrasonique²⁰¹.

Avant le dépôt des nanofils purifiés en suspension dans le méthanol, le substrat doit être traité pour permettre une meilleure adhésion des nanofils. La surface des substrats est activée grâce à un traitement plasma, ce qui permet de renforcer les interactions entre les nanofils et celui-ci en rendant la surface plus hydrophile. L'utilisation d'un solvant volatil comme le méthanol permet un dépôt à une température de 80°C et une évaporation rapide, ce qui permet la possibilité de déposer sur des substrats flexibles tels que le PEN.

Nous allons, dans la partie suivante, nous focaliser sur les performances optoélectroniques des électrodes réalisées.

II-Influence des dimensions sur les propriétés optoélectroniques

Les paramètres étudiés ici sont la résistance de surface (R_s), la transparence (T) et le haze (H_z). La résistance de surface nous permettra d'évaluer le niveau de conduction de nos électrodes. Une R_s faible est à associer avec un niveau de conduction élevé. La transparence et le haze permettront de déterminer le taux de lumière transmise et celle diffuse au travers de l'électrode.

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la longueur et du diamètre des AgNW sur les performances des électrodes. Le tableau ci-dessous résume les morphologies des AgNW étudiés.

D (nm)	L (μm)		
	4	10	20
30	$4 \pm 1 \mu\text{m}; 40 \pm 10 \text{ nm}$	$9 \pm 3 \mu\text{m}; 36 \pm 4 \text{ nm}$	$19 \pm 7 \mu\text{m}; 37 \pm 6 \text{ nm}$
60	$5 \pm 1 \mu\text{m}; 58 \pm 7 \text{ nm}$	$9 \pm 2 \mu\text{m}; 55 \pm 8 \text{ nm}$	\emptyset
90	$6 \pm 2 \mu\text{m}; 86 \pm 16 \text{ nm}$	$9 \pm 3 \mu\text{m}; 93 \pm 11 \text{ nm}$	$23 \pm 6 \mu\text{m}; 101 \pm 14 \text{ nm}$

Tableau 8. Dimensions des AgNW utilisés pour les mesures de performances.

D : diamètre ; L : longueur

Pour la suite du manuscrit, les nanofils de ce tableau seront désignés sous l'appellation D_xL_y , avec x correspondant au diamètre et y la longueur. Ainsi, pour désigner les AgNW de 40 nm et 20 μm la notation sera $D40L20$.

Les résultats des mesures faites pour l'évaluation de la résistance de surface et la transparence vont être présentés en premier lieu, puis, ceux concernant le haze suivront.

II.1-Transparence et résistance de surface

La détermination de la transparence des électrodes a été effectuée en mesurant la transmittance totale de différentes densités de réseaux d'AgNW, mesurée à la longueur d'onde de 550nm (sensibilité maximale de l'œil humain). Les densités sont identifiées grâce à leur résistance de surface, plus celle-ci est basse plus les électrodes sont denses. En

augmentant le nombre d'AgNW, nous augmentons également le nombre de chemins de percolation. Le schéma ci-dessous permet de l'illustrer l'évolution de la transmittance en fonction de la résistance de surface.

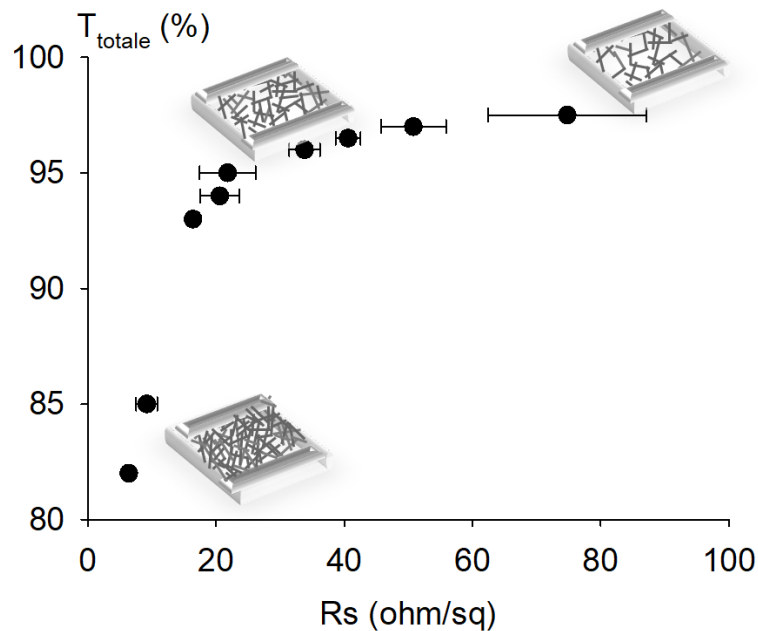


Figure 72. Résistance de surface des électrodes d'AgNW en fonction de la transmittance et de la résistance de surface.

Lorsque la densité en AgNW des électrodes augmente, le nombre de chemins de percolation augmentent ainsi que le niveau de conduction. Ce qui a pour conséquence, la diminution de la résistance de surface ainsi que de la transmittance.

Dans la suite, nous allons étudier l'effet de la longueur et du diamètre sur ces paramètres.

- **Influence du diamètre des AgNW**

Pour faciliter l'analyse des graphes qui suivront, les comparaisons se feront à une résistance de surface donnée de 50 ohm/sq.

Les performances mesurées pour des électrodes élaborées avec des nanofils de 10 μm sont retranscrites sur le graphe de la figure 73.

Les nanofils D40L10 (losange rouge) ont la plus grande transmittance avec 96 % à 50 ohm/sq, puis 93 % de transparence à 50 ohm/sq pour les nanofils D60L10 (carré noir) et 90 % de transparence à 50 ohm/sq pour les D90L10 (triangle bleu).

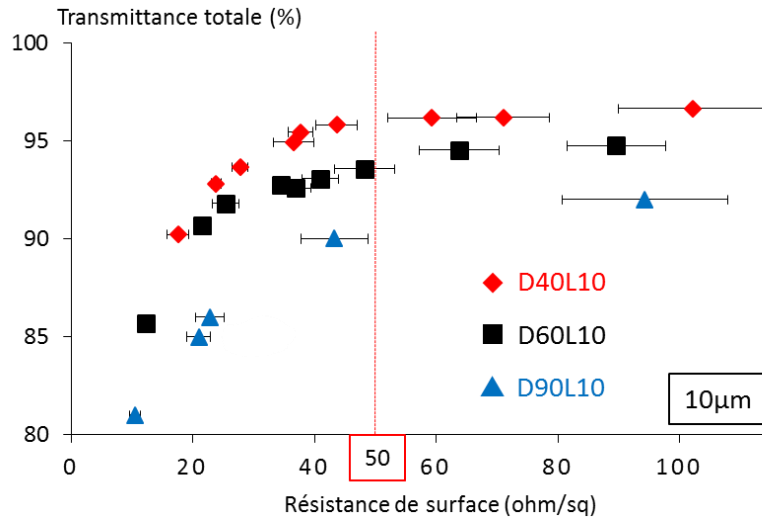


Figure 73. Transmittance totale des électrodes en fonction de la résistance de surface pour différents diamètres d'AgNW.

Augmenter le diamètre des AgNW diminue la transmittance à résistance donnée.

Sur des électrodes fabriquées à partir d'AgNW de même longueur, les performances sont modulées par le diamètre. Pour une R_s donnée, la transmittance diminue à mesure que le diamètre augmente.

Les observations de la transmittance des électrodes sont en accord avec la littérature. L'augmentation de la densité contribue à la diminution de la transmittance et de la résistance de surface. Et à résistance équivalente, la transparence augmente à mesure que le diamètre diminue^{105,142}. Ce phénomène est à associer fait que lorsque le diamètre augmente cela engendre une plus grande diffusion de la lumière traversant l'électrode.

- *Influence de la longueur*

Pour cette étude nous allons voir l'effet de la longueur sur les électrodes à base d'AgNW D40 (40 nm) et D90 (90 nm), les diamètres extrêmes qui ont été synthétisés. Pour ce faire, la transmittance et la résistance de surface ont été mesurées pour des électrodes fabriquées à partir d'AgNW de 4 µm et de 20 µm.

La figure 74a correspond aux électrodes réalisées avec les nanofils de 20 µm de longueur. Les nanofils D40L20 (losange rouge) et D90L20 (triangle bleu) ont été mesurés avec, respectivement, 96% de transparence et 95% de transparence à 50 ohm/sq.

La figure 74b reprend les mêmes mesures sur des électrodes faites à partir d'AgNW de 4 μm . La transmittance totale est de 80 % et 81% respectivement pour les électrodes D40L4 et D90L4.

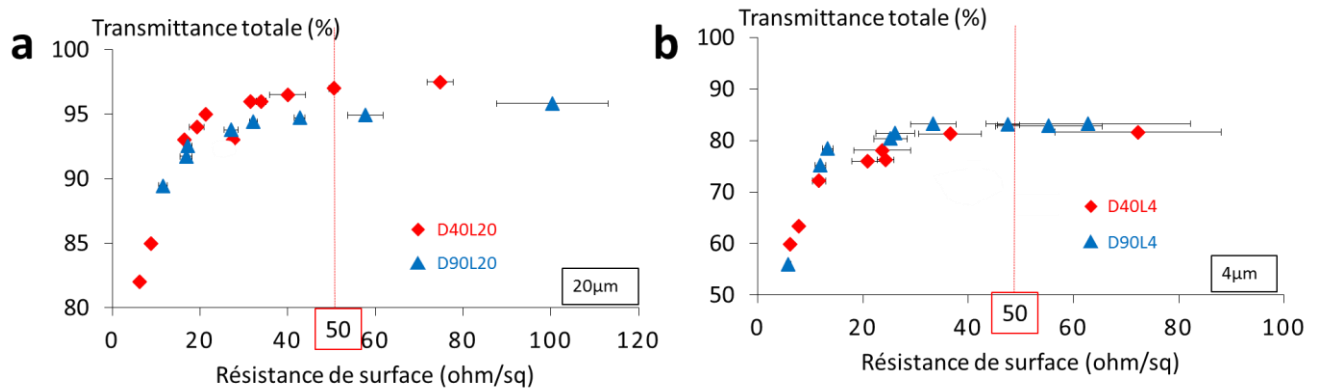


Figure 74. Transmittance totale en fonction de la résistance de surface des électrodes pour des diamètres d'AgNW de 40 nm et 90 nm pour différentes longueurs.

a : transmittance totale en fonction de la résistance de surface pour les électrodes D40L20 et D90L20. **b** : transmittance en fonction de la résistance pour les électrodes D40L4 et D90L4.

Dans la globalité, quel que soit la longueur des objets à résistance de surface donnée, la même tendance est observée. Les nanofils fins sont les plus transparents, puis suivent les standards et enfin les nanofils de gros diamètre. En diminuant la longueur, la transparence maximale des électrodes diminue également, passant ainsi de 96 % pour des AgNW de 20 μm de long (50 ohm/sq, D40L20) à 80 % pour 4 μm de longueur (50 ohm/sq, D40L4).

Lorsque la longueur des AgNW diminue, la transparence diminue également. Cette observation est en accord avec le fait que la percolation soit directement liée à la longueur, des objets plus longs percolent à des taux de couverture plus bas³⁹. Ainsi pour des électrodes fabriquées à partir de nanofils plus longs la quantité de nanofils pour atteindre la percolation sera moindre que pour des objets plus courts d'où une plus grande transparence (moins d'AgNW utilisés).

La morphologie des AgNW influe bien sur les performances des électrodes réalisées. Ainsi, à diamètre d'AgNW égal, la transparence est fonction de la longueur, les nanofils les plus courts donnent des électrodes moins transparentes.

A longueur d'AgNW égale, les électrodes réalisées avec les nanofils les plus épais seront les moins transparentes. Les nanofils longs offrent les électrodes les plus transparentes même pour les diamètres épais.

Toutes les morphologies d'AgNW synthétisées sont ainsi fonctionnelles sur les électrodes fabriquées.

L'autre paramètre important non étudié ici est le haze, pour certains types d'application ce paramètre est extrêmement important. Nous allons voir, dans la partie suivante, l'effet de la morphologie sur ce paramètre.

II.2-Haze

Le facteur de diffusion ou haze, est un paramètre déterminant pour diverses applications, par exemple les écrans qui nécessite un haze très faible ($\leq 3\%$) ou les cellules solaires qui exigent un haze élevé ($\geq 10\%$). Dans cette partie, le facteur de diffusion a été mesuré pour chaque morphologie d'AgNW afin d'étudier l'effet de la longueur et du diamètre.

Dans un premier temps, la variation du haze en fonction des dimensions des AgNW a été étudiée. Puis la variation du haze en fonction de la densité des électrodes.

- *Haze en fonction des dimensions des AgNW*

Pour étudier le facteur de diffusion des électrodes, les mesures effectuées pour toutes les morphologies ont été reportées sur le même graphe, représentant le haze en fonction de la transmittance totale.

Sur ce graphe (figure 75), nous constatons que la répartition du haze est étroitement liée à la longueur des nanofils pour les trois diamètres étudiés (40 nm, 60 nm, 90 nm). Comme nous pouvons le voir sur le graphique, les électrodes ayant les transparences les plus basses et les hazes les plus importants sont ceux fabriqués avec les AgNW de 4 μm (zone verte), avec un haze minimum de 10 %. Puis, les électrodes à base de nanofils de 10 μm (zone blanche), présentent un haze compris entre 3 % et 12 %. Et enfin celles fabriquées avec les nanofils de 20 μm (zone rouge), ont un haze est $\leq 5\%$.

Les électrodes fabriquées à partir de nanofils fins (D40, courbe bleue) ont le haze le plus bas quel que soit la longueur, et celles fabriquées avec les nanofils à gros diamètre (D90, courbe

rouge) ont les hazes les plus fort. Pour exemple, à 75 % de transparence, le haze est de 10 % pour les nanofils fins (D40L4) et 15 % pour les nanofils à gros diamètre (D90L4).

Le troisième point à souligner est le fait que plus la transparence augmente plus l'écart de haze entre les diamètres diminue. A 60 % de transparence les électrodes D40L14 ont un haze de 17 % et les électrodes D90L4 ont un haze de 25 %. Tandis qu'à 90 % de transparence, les électrodes D40L10 ont un haze de 4 % et les électrodes D90L10 ont un haze de 6 %.

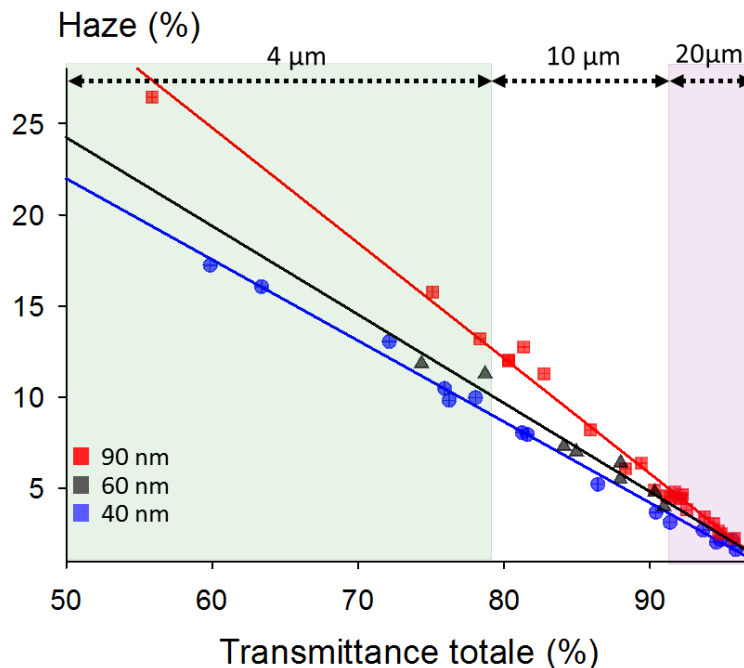


Figure 75. Haze des électrodes en fonction de la transmittance et des dimensions des AgNW.

Pour chaque diamètre d'AgNW, le haze évolue de façon linéaire avec la transmittance. La pente des droites augmente avec le diamètre, les nanofils fins auront donc un haze toujours plus bas que les nanofils épais. La différence de haze entre les différents diamètres est plus marquée pour les AgNW de petite longueur. Plus la longueur augmente plus l'écart de haze diminue entre les diamètres. Ainsi à 20 µm la différence de haze n'est que de 1% entre les AgNW de 40 nm et de 90 nm.

Dans cette étude, grâce aux différentes morphologies d'AgNW, nous avons couvert une gamme de haze allant de 1 % jusqu'à 25 %.

Cette étude permet donc de confirmer qu'il existe une relation forte entre les dimensions des nanofils et le haze des électrodes. Le diamètre semble être plus critique que la longueur pour les AgNW courts ($\leq 10 \mu\text{m}$), comme le montre le graphique. Et pour des AgNW assez longs ($\geq 20 \mu\text{m}$), l'effet du diamètre est vraiment faible, le haze des électrodes est quasiment identique.

Le haze des électrodes est fortement dépendant de la morphologie des nanofils utilisés et également de la densité des électrodes (quantité de nanofils). Comme cela a été démontré par plusieurs groupes dans la littérature, diminuer le diamètre des nanofils permet une diminution du haze^{105,143,202}. Cela est possible car la part de lumière diffuse après avoir traversé les nanofils diminue avec le diamètre¹⁴³, ainsi, dans la littérature la modulation du haze se fait souvent via un abaissement de diamètre. Jang et al., pour proposer un haze très bas (1 % de haze pour 20 ohm/sq à 95 % de transmittance), ont réussi à proposer une synthèse hydrothermale d'AgNW permettant d'atteindre des diamètres jusqu'à 15 nm⁷⁴. Cependant des nanofils ayant un diamètre beaucoup plus bas que le libre parcours moyen des électrons ($\approx 40 \text{ nm}$) peuvent perturber la circulation des électrons⁴⁸.

Notre étude montre qu'agir sur la longueur, est également un bon moyen de pouvoir adapter le haze des électrodes.

- *Influence de la densité sur le haze*

Une seconde étude portant sur l'influence de la densité des électrodes sur le haze a été menée. Quatre morphologies ont été étudiées, D40L10, D60L10, D40L20 et D90L20. Le haze de ces morphologies a été mesurée sur quatre valeurs de résistance de surface, 20 ohm/sq, 30 ohm/sq, 40 ohm/sq, et 50 ohm/sq.

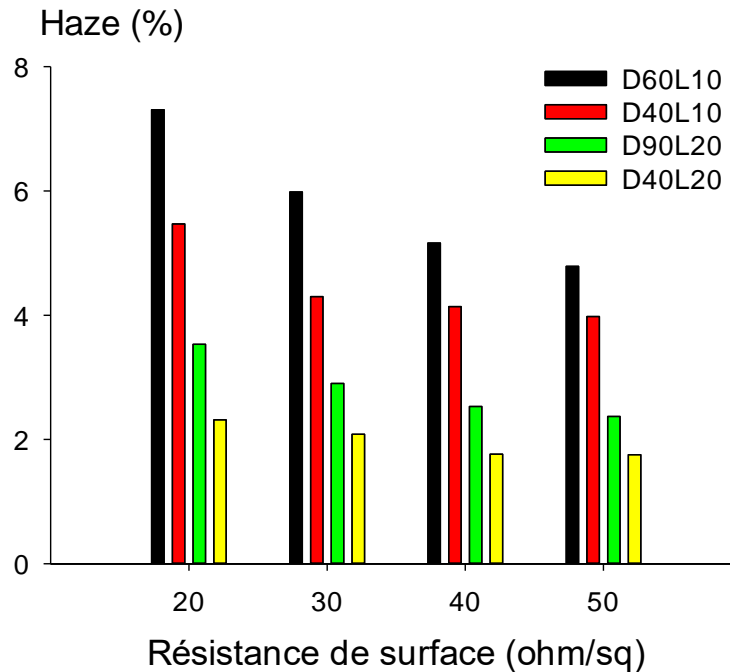


Figure 76. Haze des électrodes en fonction de la R_s pour différentes morphologies d'AgNW.

A R_s égale, les AgNW fins ont un haze plus bas. En diminuant la R_s , le haze augmente. L'augmentation de la longueur diminue le haze des électrodes à R_s égale.

Lorsque la résistance de surface diminue (donc quand la densité de nanofils augmente), le haze augmente pour toutes les morphologies. Les électrodes D60L10 (histogramme noir) et D40L10 (histogramme rouge) permettent de constater que l'effet du diamètre observé précédemment est toujours le même, les nanofils les plus fins diffusent moins la lumière, à densité donnée. Les électrodes D90L20 et D40L20, quant à elles, confirment l'effet de longueur observé précédemment, les nanofils plus longs ont un haze plus bas même si le diamètre est plus élevé, à densité donnée. Pour les nanofils longs (20 μm), le haze est très bas (< 4%), même pour les électrodes les plus denses (20 ohm/sq).

De façon cohérente avec les observations précédentes, seules certaines longueurs de nanofils d'argent, indépendamment du diamètre, permettent d'accéder à une gamme de haze et de transparence bien précise.

Sur l'image ci-dessous (figure 77) nous avons, à gauche une électrode fabriquée avec des AgNW D40L4, et à droite, une électrode D40L20, présentant toutes deux une résistance de surface de 20 ohm/sq.

L'électrode D40L4, possède un haze élevé (10 %) et une bonne transparence (78 %). Tandis que l'électrode D40L20, possède un faible haze (2 %) et une grande transparence (95 %). Ainsi les transparences et les hazes sont complètement différents, ce qui permet d'envisager différentes applications pour ces électrodes.

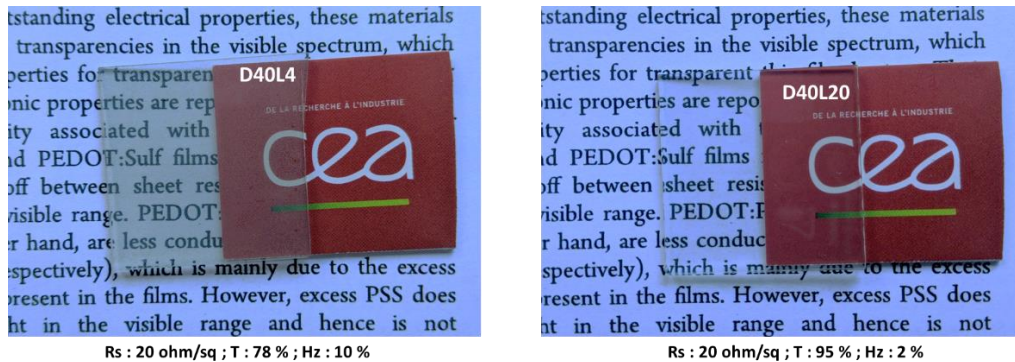


Figure 77. Photographie des électrodes en verre déposées avec différentes morphologies d'AgNW.

Les électrodes qui ont été réalisées permettent de voir qu'en augmentant la longueur des nanofils, nous pouvons obtenir des hazes très bas ($\leq 2\%$) même avec de gros diamètres de nanofils (≈ 90 nm). La théorie de la percolation prédit une percolation atteinte plus rapidement lorsque la longueur des nanofils augmente³⁹, le fait d'augmenter la longueur permet donc de diminuer la quantité de nanofils sur les électrodes. En réduisant la quantité de nanofils, la diffusion est donc réduite.

L'évaluation des performances optoélectroniques a permis de mettre en évidence l'étroite relation entre les dimensions des AgNW et leurs propriétés, et ainsi, la possibilité de les moduler finement selon l'application visée. De plus, avec des paramètres bien choisis, plusieurs morphologies peuvent convenir à une même application comme pour les nanofils très longs où les propriétés sont semblables malgré des diamètres bien différents.

Les différentes morphologies d'AgNW ont permis de mettre en œuvre des électrodes fonctionnelles avec des résistances de surface allant de ≈ 5 ohm/sq à 120 ohm/sq pour des transmittances totales de $\approx 50\%$ à $\approx 97\%$ et des hazes de $\approx 1\%$ à $\approx 25\%$. Avec cette

différence de propriétés entre les électrodes de morphologies variées, nous pouvons nous questionner sur la stabilité, sera-t-elle identique ou corrélée à une morphologie ?

Dans la suite du manuscrit, nous allons étudier la stabilité des électrodes sous différentes contraintes climatiques.

III- Stabilité des nanofils d'argent sous contraintes climatiques

L'étude de la stabilité des électrodes est un moyen de pouvoir évaluer le comportement des électrodes à base d'AgNW face aux contraintes qui seront imposées. Dans la littérature, il a été montré que les agressions extérieures, comme par exemple l'humidité ou le soleil, mais aussi l'utilisation des électrodes, par exemple les cycles de mise sous tension ou les flexions, peuvent être à l'origine de la détérioration des nanofils réduisant les performances des électrodes^{146,148,149,203}.

Dans cette partie, des mesures de stabilité des nanofils sous différentes contraintes en vieillissement accéléré ont été réalisées :

- Forte humidité,
- Irradiation solaire,
- Stress combiné de l'irradiation lumineuse et d'une atmosphère humide,
- Air sec.

Des encapsulations afin de protéger les électrodes seront également été évaluées.

Les électrodes ont été préparées de sorte à ce que les performances optoélectroniques testées soient celles des conditions d'utilisation. La stabilité des AgNW de morphologie standard (D60L10) a été menée auparavant par Celine Mayousse sous les contraintes énoncées précédemment^{123,149}.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons pu voir l'impact fort des changements morphologiques des AgNW sur les propriétés optoélectroniques. Le but ici est donc d'étudier la stabilité des électrodes fabriquées. Les résultats sur les nanofils standards (D60L10) seront pris comme point de comparaison.

Les électrodes d'AgNW ont été fabriquées sur un substrat en verre. Pour ne pas impacter le système lors des suivis de vieillissement, les mesures de résistance ont été effectuées via une mesure classique de résistance. Pour ce faire, de la laque d'argent sert d'élément conducteur pour la réalisation des électrodes de contact situées aux extrémités des réseaux d'AgNW pour mesurer la résistance, comme schématisés sur la figure 78 ci-dessous.

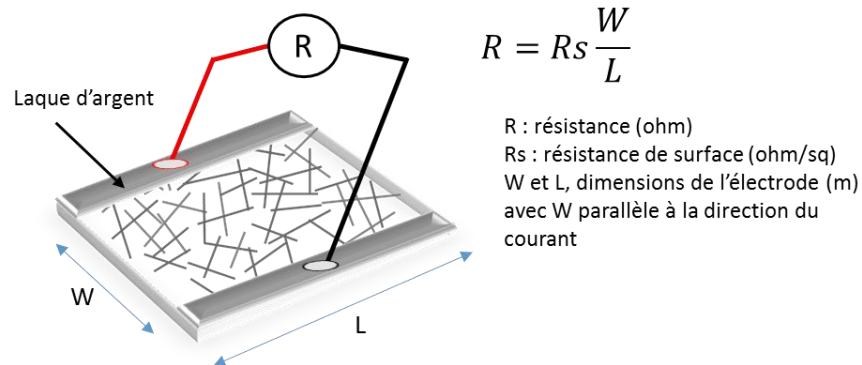


Figure 78. Schéma représentatif de la mesure des résistances des électrodes à AgNW.

Cette configuration ne permet pas d'avoir la résistance de surface mais seulement la résistance globale de l'électrode, avec la formule proposée il est tout de même possible d'évaluer la résistance de surface. Dans le cadre d'une électrode carrée ces valeurs seraient semblables. Des électrodes de surface 2,5x2,5 cm² ont été utilisées avec une couche de laque d'argent recouvrant au total 0,5x2,5 cm². Dans notre configuration, la résistance de surface est donc 1.25 fois supérieure à la résistance mesurée.

II.1- Stabilité sous atmosphère ambiante

II.1.1- Rappel des résultats antérieurs de stabilité sous atmosphère ambiante des AgNW standards

Avant de présenter les résultats de notre étude, nous allons rappeler brièvement les conclusions de Céline Mayousse sur les AgNW standards (D60L10) ayant vieillis dans des conditions similaires¹⁴⁹.

Les électrodes sont tout simplement stockées dans un placard à l'abri de la lumière. Le graphe ci-dessous (figure 79) donne les résultats de vieillissement après plus d'une année de stockage sous atmosphère ambiante.

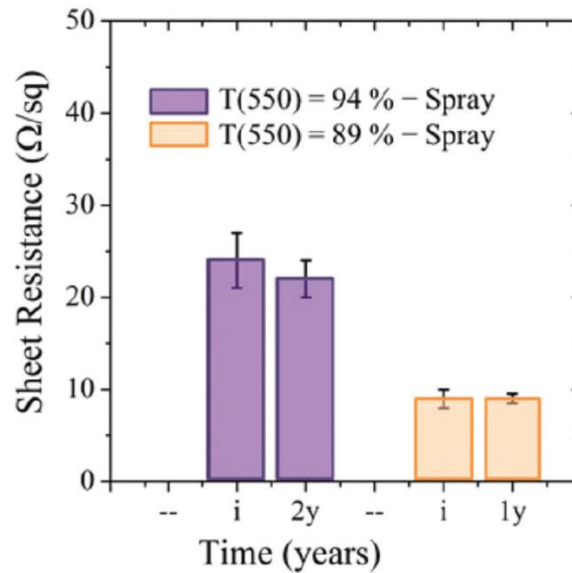


Figure 79. Variation de la R_s des électrodes à base d'AgNW standards D60L10 après un vieillissement de plus d'un an sous atmosphère ambiante⁴⁹

Après une période de plus d'un an, les résistances des électrodes sont restées très stables. De plus, une légère diminution de la résistance de surface est observable.

Ces résultats permettent de conclure sur une très grande stabilité des AgNW standards stockés dans le noir sous atmosphère ambiante.

II.1.2- Etude de stabilité sous atmosphère ambiante des nouvelles morphologies d'AgNW

- **Analyse de la résistance de surface**

Plusieurs morphologies, synthétisées et vieilles dans le noir sous atmosphère ambiante durant plus d'une année, ont été analysées (avec la collaboration d'Anthony Cabos un autre thésard du laboratoire). L'impact de la densité de réseau a également été étudié, en observant différentes densités de réseau.

Les résultats sont reportés dans le graphe ci-dessous, sous forme d'histogramme donnant la résistance initiale et la résistance finale au bout de 500 jours. Les différentes morphologies sont comparées aux électrodes avec des nanofils à morphologie standard de même densité. Les astérisques sur certains acronymes signifient que les lots sont différents de ceux utilisés dans les autres parties du manuscrit, mais que les dimensions sont similaires.

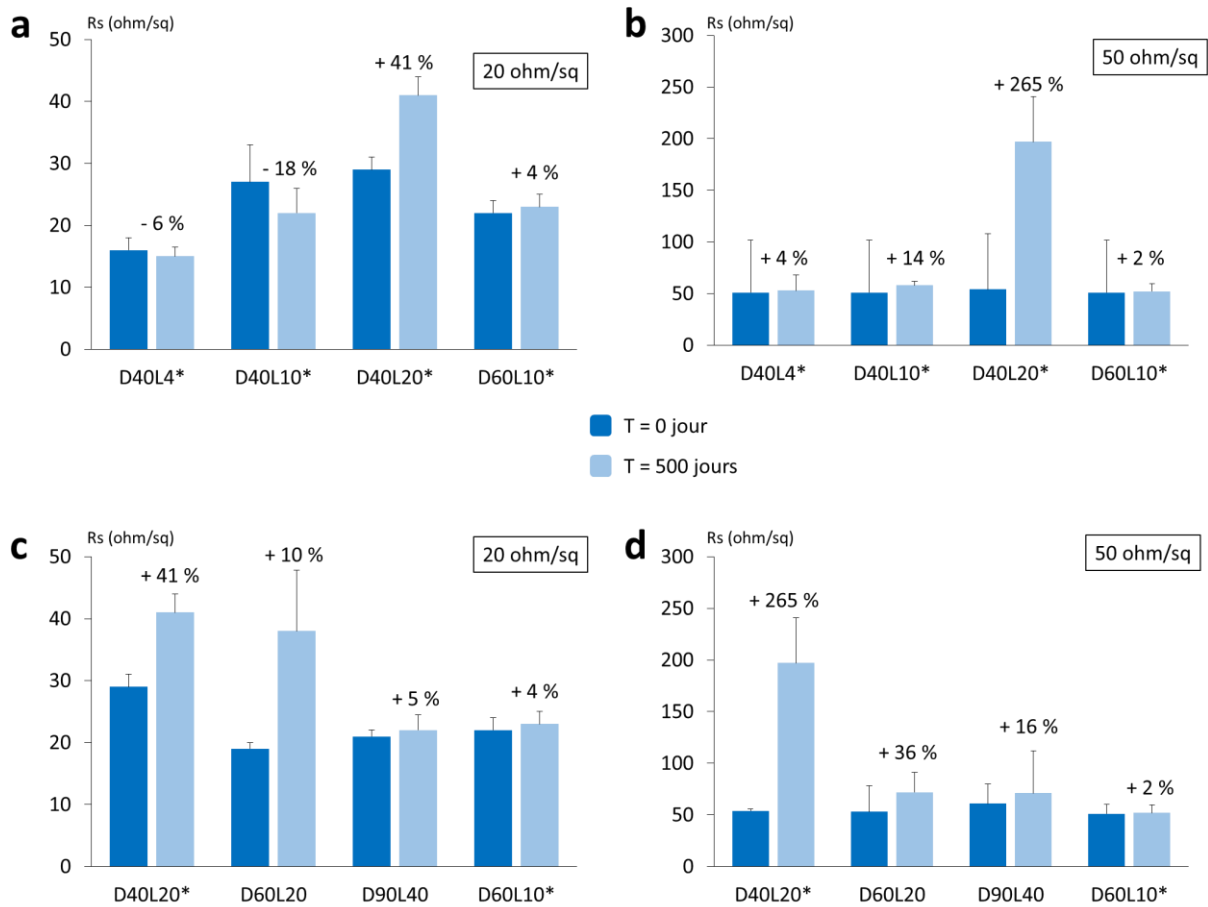


Figure 80. Variation de la Rs d'électrodes d'AgNW de diamètre et longueur fixés, vieillies sous atmosphère ambiante sur 500 jours.

Les électrodes D60L10 sont utilisées en tant que référence. **a** : variation de la Rs en fonction de la longueur, pour une Rs initiale de 20 ohm/sq. **b** : variation de la Rs en fonction de la longueur, pour une Rs initiale de 50 ohm/sq. **c** : variation de la Rs en fonction du diamètre, pour une Rs initiale de 20 ohm/sq. **d** : variation de la Rs en fonction du diamètre, pour une Rs initiale de 50 ohm/sq.

Les figures 80a et 80b correspondent au suivi de vieillissement en fonction de la longueur des nanofils, avec un échantillon standard (D60L10*) comme point de repère, sur des Rs de 20 ohm/sq et 50 ohm/sq.

Globalement, les électrodes semblent très stables pour les deux densités. Nous observons même des améliorations de la Rs jusqu'à 18 % par exemple pour D40L10* et 6 % pour les D40L4, tandis que les standards D60L10* ont subi une augmentation de 4 %.

Les seules électrodes qui ont fortement augmenté de Rs sont les D40L20*, et ce pour les deux densités. Toutefois, l'augmentation n'est que de 41 % après une année de vieillissement pour les électrodes à 20 ohm/sq.

Nous pouvons observer un effet de densité, les électrodes avec un Rs de 50 ohm/sq subissent une plus grande augmentation. De plus, La variation de la Rs augmente avec la longueur des nanofils, un effet de la longueur est donc présent.

L'effet de longueur est lié au nombre critique de nanofils pour atteindre la percolation, les nanofils les plus longs atteignent plus rapidement la percolation car moins de nanofils sont requis³⁹. Ce qui fait que la quantité de nanofils est moindre, donc moins de chemins parallèles de percolations par rapport aux électrodes avec des nanofils plus courts, d'où une moins bonne stabilité.

L'effet de densité s'explique également par la différence de nombre de jonctions, et donc de chemins de percolation. Les électrodes moins denses contiennent moins de chemin de percolation que les plus denses, ce qui fait que la perte d'un chemin impact plus fortement la conduction globale de l'électrode, d'où une augmentation plus forte de la résistance.

Les figures 80c et 80d, correspond au même suivi mais cette fois en fonction du diamètre des nanofils. Ici, les électrodes sont également très stables au bout de 500 jours.

Les électrodes D40L20* subissent une augmentation de 40 % pour une Rs de 20 ohm/sq. Puis les D60L20 présentent une augmentation de 10 % et les D90L40 avec une augmentation de 5 %, pour des électrodes à 20 ohm/sq.

Lorsque la densité est moindre, 50 ohm/sq, la variation de la résistance subit une augmentation plus importante pour les 3 morphologies en 500 jours (figure 80d). Les électrodes à base des nanofils D60L10*, plus courts, ont subi le moins d'augmentation pour

les deux densités. Les électrodes ayant des nanofils plus fins semblent plus affectées par l'environnement.

Les nanofils les plus fins seraient plus sensibles à la corrosion que les nanofils de diamètres plus importants, car la quantité d'argent à dégrader est plus faible¹⁴⁷.

Toutes les morphologies d'AgNW offrent une très bonne stabilité sous atmosphère ambiante, comparable aux observations de Céline Mayousse sur les D60L10. Par contre, un effet de dimension est bien présent. Les électrodes à base de nanofils courts seront plus stables que les électrodes à base de nanofils longs, à résistance de surface égale. De même pour le diamètre, les électrodes à base de nanofils fins, seront moins stables que les électrodes à base de nanofils épais, à résistance de surface égale.

Pour la suite des études de vieillissement, nous allons nous focaliser sur l'effet de diamètre avec les AgNW D40L20 et D90L20 utilisés pour les mesures de performances, et proposant des performances similaires. Sur la première étude sous atmosphère ambiante, la stabilité des nanofils D90L20 n'a pas pu être évaluée car lors du début de l'étude cette morphologie n'était pas encore maîtrisée. Ce choix de dimension a été fait en se basant sur le fait que plusieurs morphologies sont susceptibles d'avoir des propriétés optoélectroniques semblables à longueur égale et diamètre différent. Dans la littérature, pour atteindre de faibles hazes par exemple, les études se sont plutôt tournées vers des AgNW fins, pourtant, nous avons montré que des diamètres plus importants pouvaient proposer des hazes très bas. Ainsi, pour des propriétés similaires, nous avons le choix entre diamètres fins ou épais. L'étude de la stabilité selon le diamètre présente donc tout son intérêt.

II.1.2.1- Etudes de stabilité sous atmosphère ambiante des électrodes D90L20 et D40L20

Nous allons voir l'évolution de la résistance des électrodes réalisées avec les nanofils D40L20 et D90L20 lors d'un vieillissement sous atmosphère ambiante dans les mêmes conditions que les études antérieures avec les nouvelles morphologies d'AgNW.

Afin de pouvoir également étudier un effet de densité sur le vieillissement, trois résistances ont été étudiées pour les deux types de dimensions d'objets choisies pour cette étude, 80 ohms (100 ohms/sq), 40 ohms (50 ohms/sq) et 20 ohms (25 ohms/sq).

Pour cette étude, ainsi que tous les autres stress qui seront présentés, le même code couleur sera conservé. Un carré bleu pour désigner les électrodes à 80 ohms, un triangle noir pour les électrodes à 40 ohms, et un losange rouge pour les électrodes à 20 ohms.

- *Suivi de la résistance de surface*

Le suivi de la résistance des électrodes s'exprimera en pourcentage de variation par rapport à la résistance initiale, selon la formule suivante :

$$\%R = \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right) \times 100$$

Avec $\%R$ correspondant à la variation de la résistance, R la résistance mesurée, et R_0 la résistance initiale.

La variation de la résistance sous atmosphère ambiante en fonction du temps de stockage pour les électrodes D40L20 est reportée sur la figure 81a, et pour les électrodes D90L20 sur la figure 81b. Les mesures ont été effectuées sur une durée de 150 jours. Pour les électrodes D40L20 et D90L20, les allures de courbe de vieillissement sont identiques, quel que soit la résistance initiale.

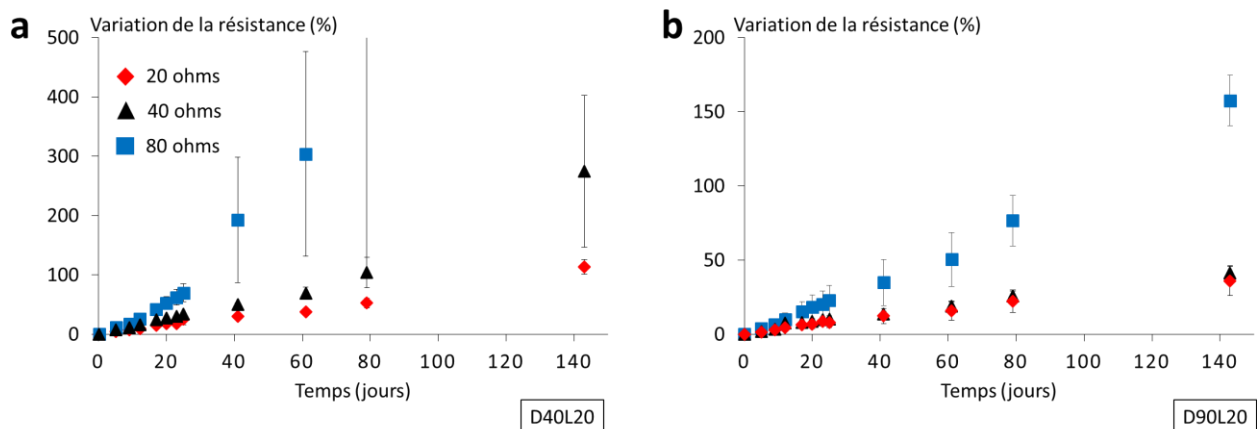


Figure 81. Variation de la résistance des électrodes en fonction du temps durant un vieillissement sous atmosphère ambiante.

Les électrodes ont été vieilles sous atmosphère ambiante dans l'obscurité, pour 3 densités de réseau pour chacun, 20 ohms (losange rouge), 40 ohms (triangle noir), 80 ohms (carré bleu). **a** : électrodes D40L20 sous atmosphère ambiante. **b** : électrodes D90L20 sous atmosphère ambiante.

Une augmentation constante de la résistance est observée avec différentes pentes selon la résistance initiale. Ainsi les électrodes les moins denses (80 ohms, carré bleu) vieillissent les plus vite, et les plus denses (20 ohms, losange rouge) vieillissent le moins vite.

Les électrodes à base de nanofils fins (D40L20), subissent cependant un effet plus marqué. A 60 jours de vieillissement, les D40L20 de 80 ohms ont une augmentation de la résistance de près de 300 % et ne sont plus fonctionnelles au bout de 150 jours, tandis que les D90L20 de 80 ohms n'ont augmenté que de 50 % pour le même temps de vieillissement, et au bout de 150 jours atteignent une augmentation de 150 %.

En ce qui concerne les électrodes les plus denses (20 ohms), au bout de 150 jours, les D40L20 ont atteint 100 % de la valeur initiale, tandis que les D90L20 sont à 30 %.

Dans cette étude, les électrodes ayant une faible densité de nanofils ont une résistance qui augmente plus vite. Ceci permet donc de souligner l'effet de densité observé auparavant. Les électrodes les plus denses (20 ohms) se détériorent le moins vite et inversement.

En comparant avec l'étude sur 500 jours sur plusieurs types de nanofils, ces morphologies semblent moins stables. L'allure des courbes de vieillissement se rapproche plus de ce l'on peut observer dans la littérature⁵⁰, plutôt que de la très bonne stabilité observée pour les premières expériences ainsi que celles de Céline Mayousse. En se basant seulement sur ces observations, ces deux morphologies ont une moins bonne stabilité que les AgNW standards à résistance de surface égale.

Cette étude est intéressante, car elle contraste avec les résultats obtenus précédemment, notamment avec les électrodes D40L20 et D90L20 perdant très vite la conduction au bout de 150 jours (figure 81a et 81b). Les résultats sont plutôt cohérents avec les conclusions de Céline Mayousse sur les morphologies standards, des nanofils d'argent vraiment stables sous atmosphère ambiante.

Des morphologies similaires, synthétisées suivant le même protocole, présentent des stabilités complètement différentes. Le graphe ci-dessous permet de comparer les vieillissements sur 150 jours des électrodes D40L20* et D40L20 issues de 2 lots de fils de dimension identique, à une densité de 20 ohms. Nous voyons bien que sur 150 jours, la résistance des électrodes D40L20* a augmenté de 30 % tandis que pour les électrodes D40L20 celle-ci a augmenté de 110 %.

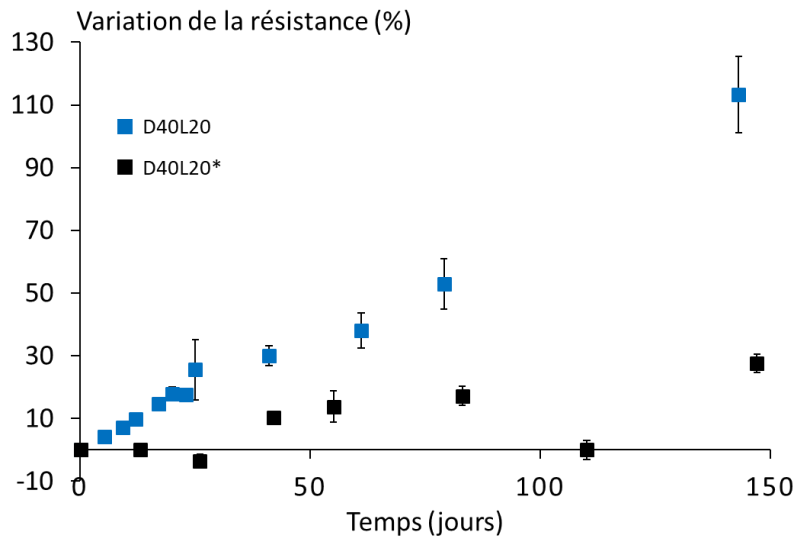


Figure 82. Variation de la résistance pour les électrodes fabriquées à partir de 2 lots différents de dimensions identiques, D40L20 et D40L20*, pour une résistance de départ de 20 ohms.

Les AgNW D40L20* ont été purifiés avec la double décantation standard. Les AgNW D40L20 ont été purifiés par une décantation successive avec beaucoup plus d'étapes.

La différence de traitement entre les nanofils D40L20 et D40L20* (de même que pour toutes les morphologies de l'étude sur 500 jours) est la purification. Les D40L20* n'ont pas été purifiés avec la décantation successive mais juste une décantation standard. Cette étape de purification supplémentaire aurait-elle un impact sur l'épaisseur de la couche de PVP encapsulant les AgNW ? Il est connu que la couche de PVP sert de protection contre les agressions atmosphériques et améliore la stabilité des AgNW²⁰⁴, si celle-ci se retrouve déstabilisée ou diminuée à la surface du nanofil, la stabilité s'en trouverait amoindrie. Des analyses complémentaires en TEM, par exemple, permettront de mesurer de façon précise l'épaisseur de la coquille de PVP résiduelle. Également, une analyse thermogravimétrique (ATG) permettrait de confirmer s'il y a bien une différence de recouvrement, en déduisant la perte de masse liée au PVP.

Pour étayer cette hypothèse, nous avons procédé à une analyse ATG de ces deux lots, une analyse beaucoup plus accessible que le TEM.

La figure 83a est le spectre d'ATG des nanofils D40L20* n'ayant pas subi de décantations successives. La perte de masse liée à la partie organique (donc la couche de PVP), a été

évaluée à 9 % de la masse totale de l'échantillon mesuré. La figure 83b correspond au spectre d'ATG des nanofils D40L20 qui ont été purifiés grâce à la décantation successive. La perte de masse relevée dans la même zone de température est de 2 %.

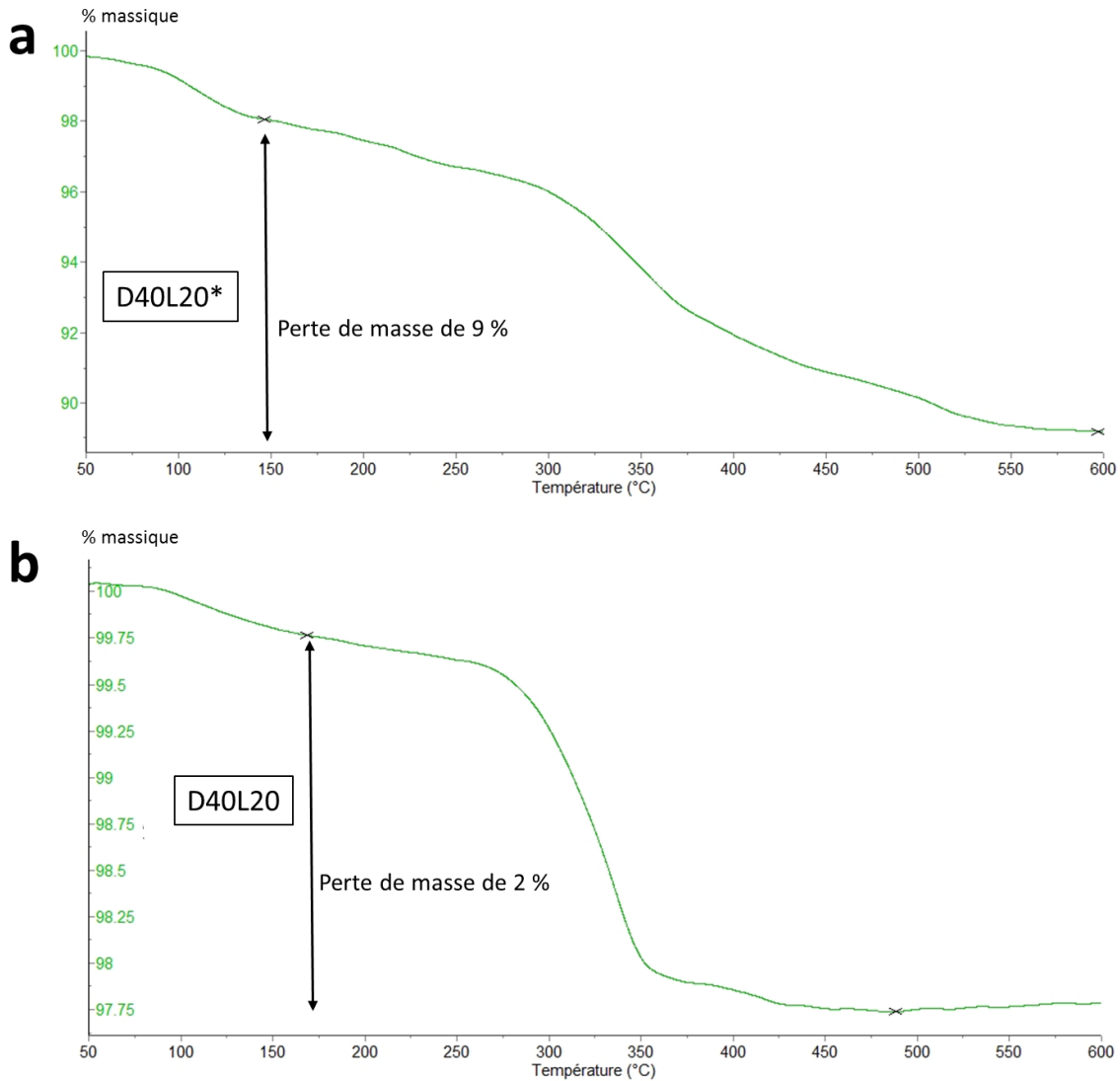


Figure 83. Analyse thermogravimétrique pour déterminer la quantité de PVP résiduelle de nanofils de mêmes dimensions ayant subi ou non des décantations successives.

a : spectre ATG de nanofils D40L20* purifiés avec la double décantation standard. **b** : spectre ATG de nanofils D40L20 purifiés avec la méthode de décantations successives.

Cette analyse de la température de dégradation du PVP, confirme qu'il y a bien une différence de recouvrement selon la purification. Multiplier les décantations permet d'avoir

des objets d'une meilleure pureté, mais induit également un effet négatif sur la stabilité, surement en solubilisant une partie du PVP dans le méthanol. Un compromis devra surement se faire à ce niveau.

Les électrodes D40L20 et D90L20 ont été également observées au MEB après vieillissement sous atmosphère ambiante.

- ***Modification morphologique des AgNW après vieillissement sous atmosphère ambiante***

La morphologie des nanofils après le vieillissement a été observée au MEB, des analyses élémentaires type EDX (analyse dispersive en énergie) ont également été menées afin d'identifier les éventuels éléments à l'origine de la détérioration des électrodes. Et ainsi, proposer des mécanismes provoquant la destruction du réseau d'AgNW.

Les observations MEB de la figure 84 ci-dessous permettent d'identifier les changements morphologiques opérés sur les réseaux de nanofils D90L20 après 140 jours de vieillissement à atmosphère ambiante.

La figure 84a est une vue d'ensemble du réseau, les nanofils ne présentent aucune anomalie particulière à ce grandissement. La figure 84b est un grandissement qui permet de constater la présence de particules sur les nanofils. De plus, à certains endroits des zones des frittages inter-objet au niveau des jonctions (flèches jaunes). La figure 84c montre d'autres types de modifications morphologiques avec une rupture totale ou partielle des nanofils (flèches rouges).

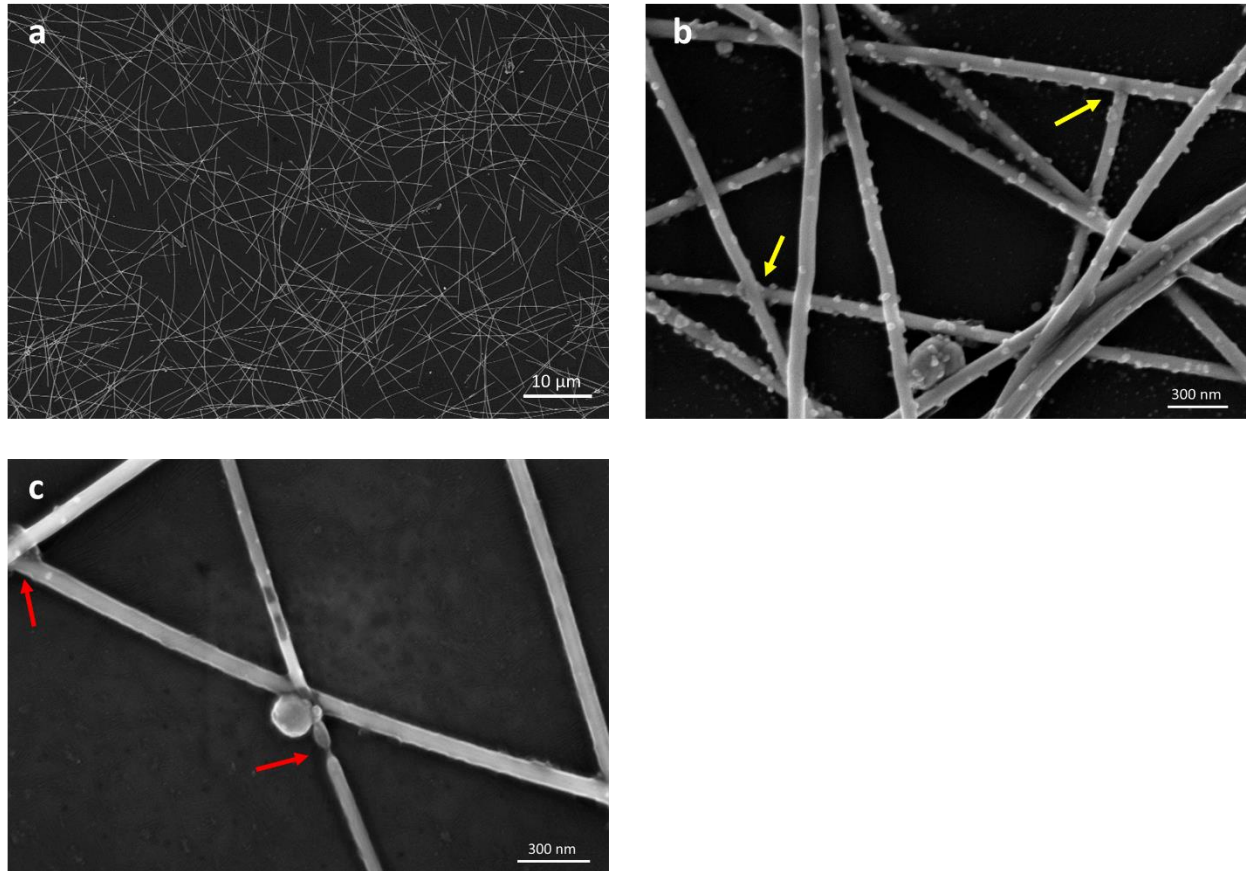


Figure 84. Aspect des AgNW constituant les électrodes D90L20 après 140 jours de vieillissement sous atmosphère ambiante.

a : vue d'ensemble du réseau après vieillissement sous atmosphère ambiante. **b** : zoom de l'image (a), des particules sont apparues à la surface des nanofils, des jonctions frittées sont également visibles (flèche jaune). **c** : grandissement dans une autre zone de l'image (a), des scissions sont observées (flèches rouges).

Les observations réalisées au MEB des électrodes indiquent différents types de modifications morphologiques importantes au niveau des nanofils lorsqu'ils sont stockés à l'atmosphère ambiante. Comme l'apparition de nanoparticules ainsi que des scissions à certains endroits qui induisent une perte des chemins de percolation du réseau et donc une diminution de la conduction des électrodes. En plus de cela, des zones de frittages sont également observées. Les électrodes sous air sec, étant protégées de l'atmosphère extérieure, n'ont subi aucun changement morphologique (tout au moins visible au MEB).

Elechiguerra et al.¹⁴⁶, ont observé des changements similaires sur des électrodes entreposées à atmosphère ambiante durant 6 mois. D'après les auteurs, ces changements sont dus à la corrosion de la surface des nanofils par les composés soufrés et l'oxygène contenus dans l'air.

Ainsi, la rugosité de surface observée serait due à la formation d'Ag₂S. Deignan et Goldthorpe¹⁴⁷ ont des conclusions similaires sur la nature de la surface des AgNW rugueux.

Les scissions observées seraient dues à des instabilités de Plateau-Rayleigh (minimisation des énergies de surface) causées par la durée du stockage. Ce type d'observation est fréquemment rapporté lorsque les électrodes sont soumises à une forte température ou un courant électrique intense^{48,147}.

Afin de connaître la nature chimique de la surface des nanofils exposés et confirmer les observations de la littérature, des analyses élémentaires type EDX ont été réalisées avec le MEB. En utilisant les photons X générés par les échantillons, il est possible de remonter à la composition élémentaire de ce dernier par une analyse dite EDX (le principe est détaillé en Annexe 5.2). Les analyses quantitatives avec ce type de mesures étant sujet à interprétation, nous nous sommes focalisés sur des considérations qualitatives.

- *Analyses élémentaires des échantillons stockés sous atmosphère ambiante*

La figure 85 est une analyse élémentaire des électrodes vieilles sous air ambiant. Nous avons ciblé une zone avec des nanofils ayant des nanoparticules à leurs surfaces (point vert sur l'image MEB en insert). Dans ce type d'analyse la zone ciblée permet de se repérer mais il faut garder en tête que l'analyse se fait sur un rayon beaucoup plus grand (de l'ordre du micron). Ainsi sur le spectre montrant les raies d'émissions X de chaque élément, nous avons des pics correspondants aux matériaux et d'autres correspondants au substrat, il est donc primordial de bien connaître la composition de l'échantillon de départ.

Notre substrat est un verre sodocalcique composé de différents oxydes : SiO₂ (73 %), Na₂O (14 %), CaO (7 %), MgO (4 %) et Al₂O₃ (2 %). Ces éléments sont bien retrouvés sur le spectre avec des pics correspondants à l'oxygène, au sodium, au magnésium, au silicium, au calcium et à l'aluminium. Les autres pics pointés par des flèches grises correspondent à l'argent, une recherche de soufre a été effectuée mais comme nous pouvons le constater (flèche verte) aucun pic n'est visible.

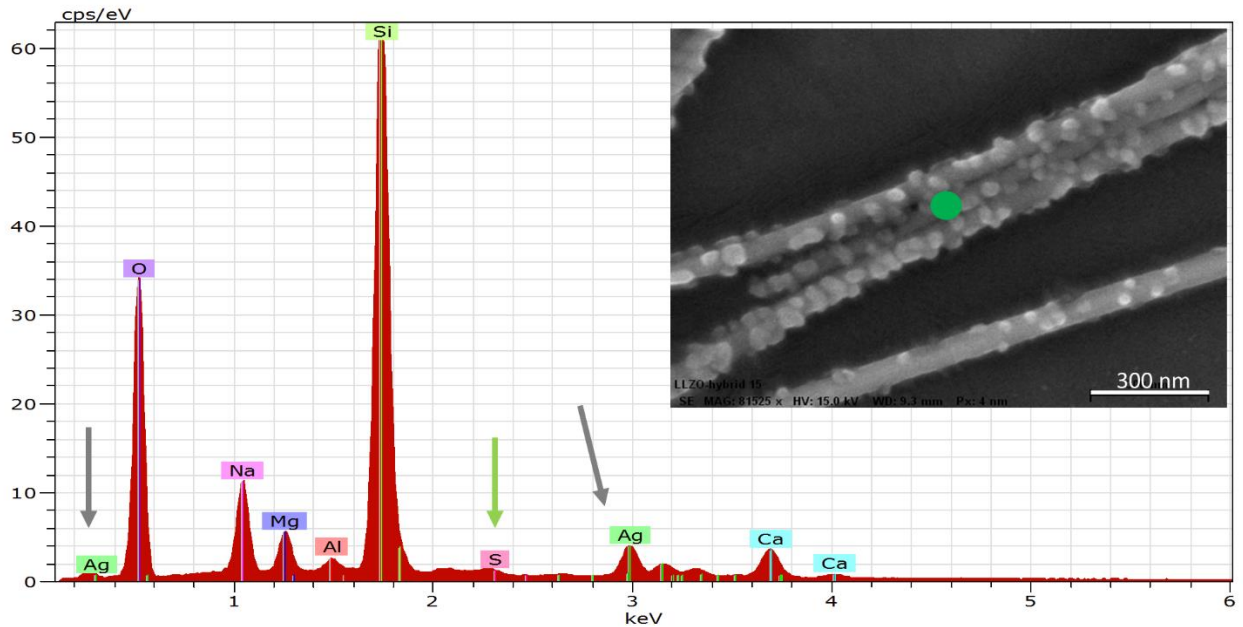


Figure 85. Analyses élémentaires EDX des électrodes vieilles sous atmosphère ambiante.

Analyse EDX d'une électrode vieillie sous atmosphère sèche, la zone analysée correspond au point vert de l'image MEB. Les pics correspondants à l'argent sont pointés par des flèches grises et celui du soufre par une flèche verte.

En plus des spectres, des profils analysant les éléments d'intérêts (argent, soufre et oxygène) ont également été faits.

La figure 86a est un profil permettant suivre des éléments précis sur un échantillon. Les éléments présents sur l'image MEB, en dessous du graphique, donnent un pic correspondant sur le graphe se trouvant au-dessus.

L'oxygène et le soufre étant les oxydants principaux de l'argent à l'air ambiant, les éléments recherchés sont donc le soufre (graphe vert), l'oxygène (graphe rouge) et l'argent (graphe bleu).

Le signal de l'oxygène est très haut dès le départ car celui-ci compose en grande partie le substrat. Ici le but est de déterminer la présence de soufre et d'oxygène sur les nanofils dégradés.

Lorsque l'on est en présence de nanofils, nous voyons bien un pic correspondant à l'argent (graphe bleu). Pour l'oxygène et le soufre, l'allure des graphes reste plate ce qui signifie que du soufre n'a pas été détecté et que le niveau d'oxygène ne semble pas dépasser celui détecté pour le substrat. Sauf sur une particule où le niveau de l'oxygène (flèche rouge) et du soufre (flèche verte) ont nettement augmenté.

La figure 86b est le profil d'une autre zone de l'électrode avec les nanofils présentant une rugosité de surface.

A chaque fois qu'un nanofil est présent sur l'image MEB, un pic est aperçu sur le graphe de l'argent (graphe bleu). La quantité d'oxygène (graphe rouge) est inchangée sur toute la zone balayée. Pour le soufre (graphe vert), nous pouvons tout de même distinguer une légère variation au niveau du nanofil présentant des rugosités (flèche verte).

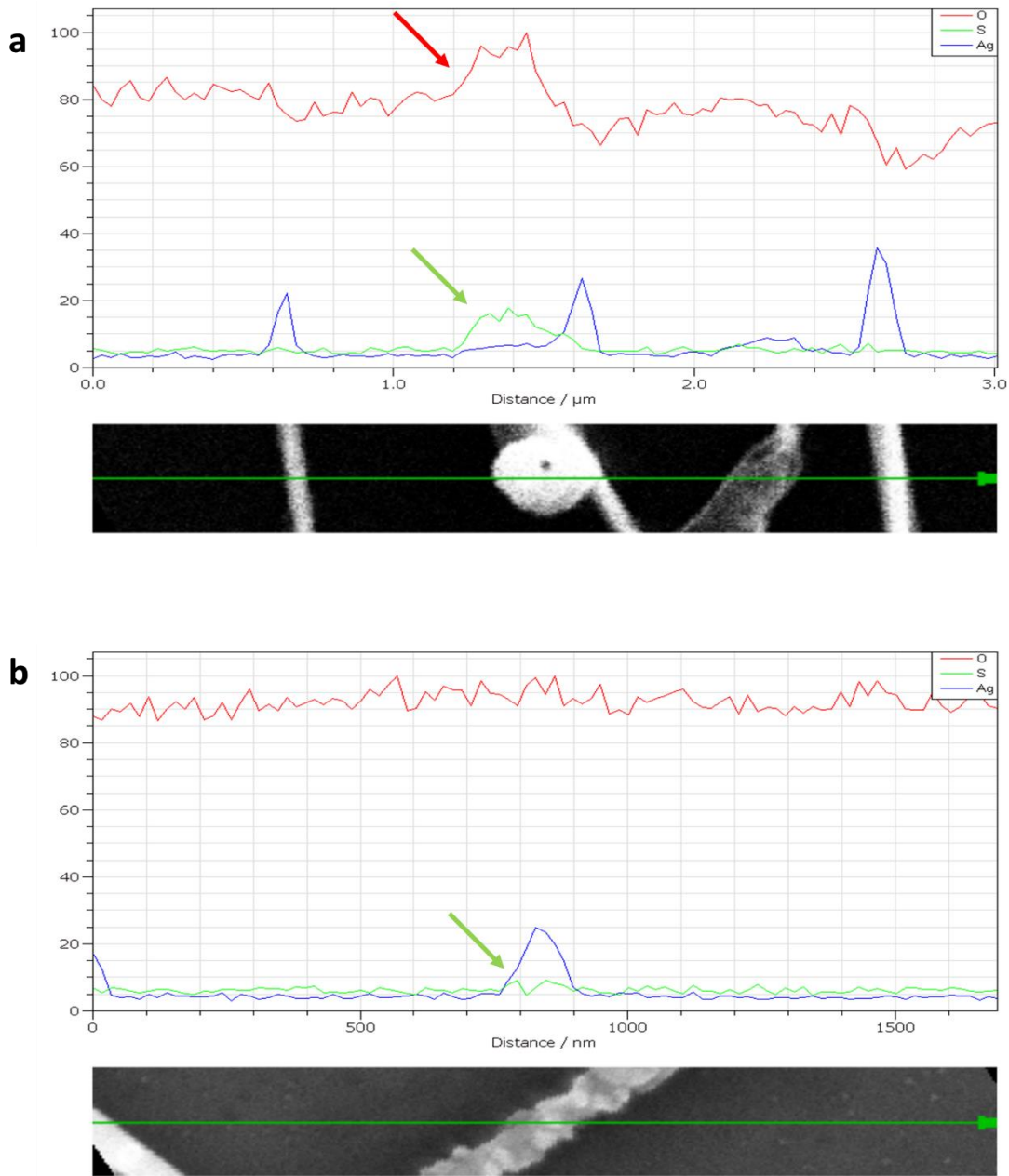


Figure 86. Profil EDX sur une électrode vieillie sous atmosphère ambiante.

Les profils permettent une recherche ciblée d'éléments sur la zone sélectionnée, les éléments recherchés ici sont l'argent (graphe bleu), le soufre (graphe vert) et l'oxygène (graphe rouge). **a** : profil d'une zone où les nanofils ne présentent pas de rugosité de surface mais avec présence de nanoparticules. La présence de soufre (flèche verte) et d'oxygène (flèche rouge) n'est détectée que sur la particule. **b** : profil d'un nanofil présentant des rugosités de surface. L'oxygène n'est pas détecté, mais il semble y avoir du soufre (flèche verte) sur le nanofil même si la variation du graphe est faible.

La recherche de polluants type oxygène et soufre sur les nanofils dégradés à atmosphère ambiante, offre des constats semblables à ceux de la littérature.

Des AgNW non rugueux mais avec des scissions, formant des nanoparticules d'argent qui se trouvent corrodées par le soufre et l'oxygène. Deignan et Goldthorpe ont remarqué que ce cas de figure est beaucoup plus présent dans les AgNW de petits diamètres (≤ 40 nm)¹⁴⁷.

Le second cas, des nanofils rugueux dont le changement morphologique est causé par une sulfuration progressive de la surface, qui consomme le nanofil jusqu'à rupture et perte du chemin de percolation^{146,147}. La non-détection de soufre dans notre cas ne signifie pas qu'il n'y en a pas sur les nanofils, mais seulement que la quantité est en deçà de la limite de détection de la machine. Pour ce type d'analyse, la limite de détection est de l'ordre 0.1 % en poids. Le soufre est vraiment à la limite de détection avec la technique EDX, une analyse plus puissante type XPS (spectrométrie photoélectronique X) permettrait de mieux trancher. Mais au vu de l'aspect des nanofils semblable aux résultats de la littérature, nous pouvons penser que les résultats vont dans le même sens.

Pour comprendre la contribution de l'humidité ambiante, des études sous air sec ont également été menées.

II.1.2.1- Etudes de stabilité sous atmosphère sèche des électrodes D90L20 et D40L20

- *Analyse de la résistance de surface des électrodes stockées sous air sec*

Les électrodes D40L20 et D90L20 ont été stockés dans le noir sous air sec, avec une humidité relative contrôlée de 13 %, durant 140 jours. La variation de la résistance a été mesurée durant toute l'étude. Trois densités d'électrodes ont été étudiées.

La figure 87a représente la variation de la résistance pour les électrodes D40L20 en fonction du temps de stockage, et la figure 87b correspond à la variation de la résistance pour les électrodes D90L20.

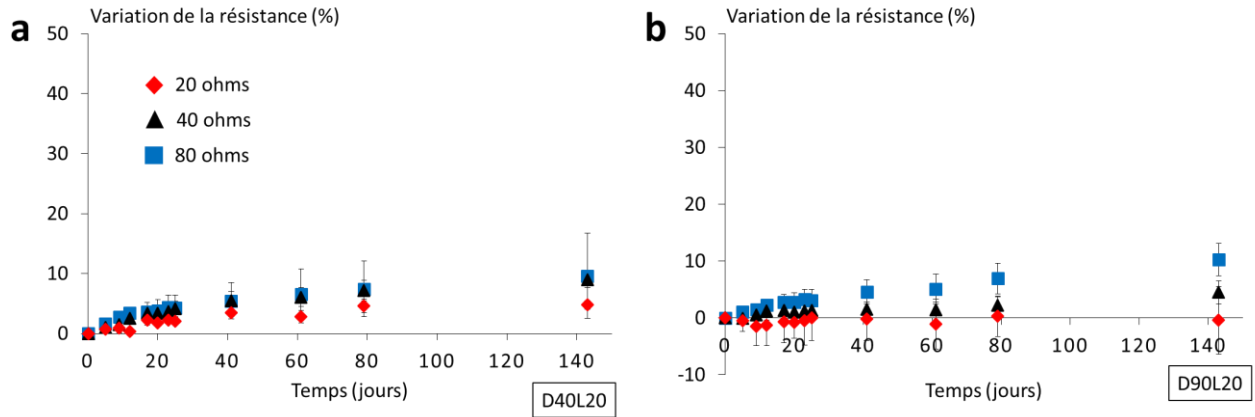


Figure 87. Variation de la résistance des électrodes D40L20 et D90L20 lors d'un vieillissement sous air sec.

Pour les électrodes D40L20 et D90L20, l'augmentation de la résistance ne dépasse pas 10 % au bout de 140 jours pour les électrodes les moins denses (80 ohms). Le vieillissement est similaire pour les deux diamètres.

A 40 ohms, les électrodes D40L20 ont la même allure de vieillissement que les électrodes D40L20 à 80 ohms, avec une augmentation de 10 % au bout de 140 jours. Les électrodes D90L20 à 40 ohms, ont subi une augmentation de 5 % au bout de 140 jours.

Pour une résistance de départ de 20 ohms, les électrodes D40L20 ont subi une augmentation de 5 % au bout de 140 jours, tandis que les électrodes D90L20 n'ont subi aucune variation de résistance pour cette période.

Comparativement aux études menées sous atmosphère ambiante, les électrodes montrent une plus grande stabilité, pour les trois densités étudiées. Bien qu'une légère dégradation soit tout de même remarquable.

Une observation MEB des électrodes après vieillissement (figure 88) ne montre aucune modification morphologique, même si la résistance de surface augmente légèrement.

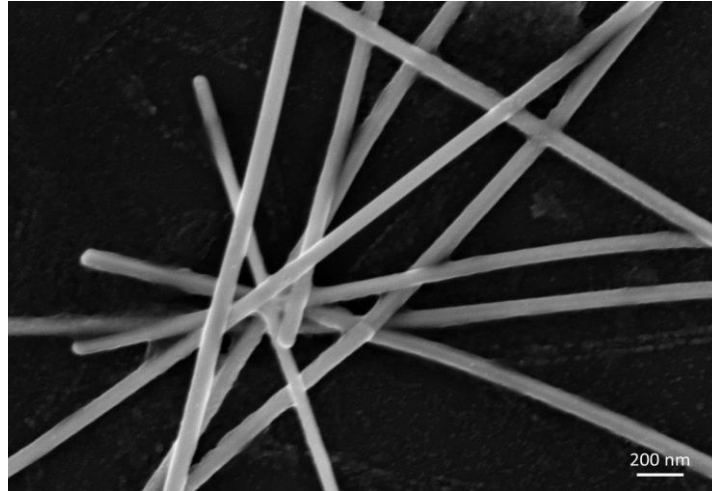


Figure 88. Morphologies des nanofils D90L20 après vieillissement de 140 jours sous air sec.

Les nanofils ne semblent avoir subi aucune modification morphologique sur cette durée, mais l'augmentation de la résistance de surface indique que la détérioration s'opère, avec une cinétique beaucoup plus lente. Nous pouvons donc penser que l'oxygène et/ou le soufre présents entraînent une détérioration de l'argent. En plus de ces deux espèces, l'humidité ambiante permet donc d'accélérer la dégradation des électrodes.

L'effet de diamètre est présent, même si celui-ci paraît moins évident que pour le stockage sous atmosphère ambiante.

Pour conclure sur cette partie, le mécanisme de dégradation des électrodes sous atmosphère ambiante est initié par une oxydation de surface causée par l'oxygène et le soufre. Ainsi qu'une instabilité des AgNW, qui est plus accentuée pour les nanofils fins entraînant une dégradation plus rapide.

De plus, des frittages au niveau des jonctions ont pu être observés, ce qui expliquerait un gain de résistance pour certaines électrodes après 500 jours de vieillissement.

Sous atmosphère sèche, la dégradation des électrodes est fortement diminuée. L'humidité ambiante doit donc également jouer un rôle moteur dans ces mécanismes.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser au vieillissement sous forte humidité.

II.2- Stabilité sous forte humidité

L'humidité est un facteur connu comme pouvant déstabiliser les nanomatériaux à base d'argent, notamment en permettant leur dissolution grâce à la formation d'une couche d'Ag₂O, soluble, qui corrode le matériau¹⁷³.

Pour évaluer l'impact de ce paramètre sur les électrodes, celles-ci ont été vieilles en enceinte climatique, Weiss WKL 100, permettant de réguler l'humidité ambiante et la température. Les paramètres de vieillissement reportés dans les tests précédents des travaux de Céline Mayousse seront conservés¹²³. À savoir, une humidité relative de 90% à une température de 38°C en continu dans une étuve non éclairée.

II.2.1- Rappel des résultats antérieurs de stabilité sous humidité sur AgNW standards

Pour élément de comparaison, nous allons rappeler brièvement les résultats obtenus pour les nanofils D60L10, en gardant en tête que les traitements de purification ont été différents pour D90L20 et D40L20.

L'étude sur les AgNW D60L10 faite par Céline Mayousse a duré 4 mois sous une humidité ambiante de 90 % à deux températures, 38°C et 60°C. La variation de la Rs, ainsi que les images MEB correspondants aux AgNW après vieillissement sont reportées sur la figure 89 ci-dessous.

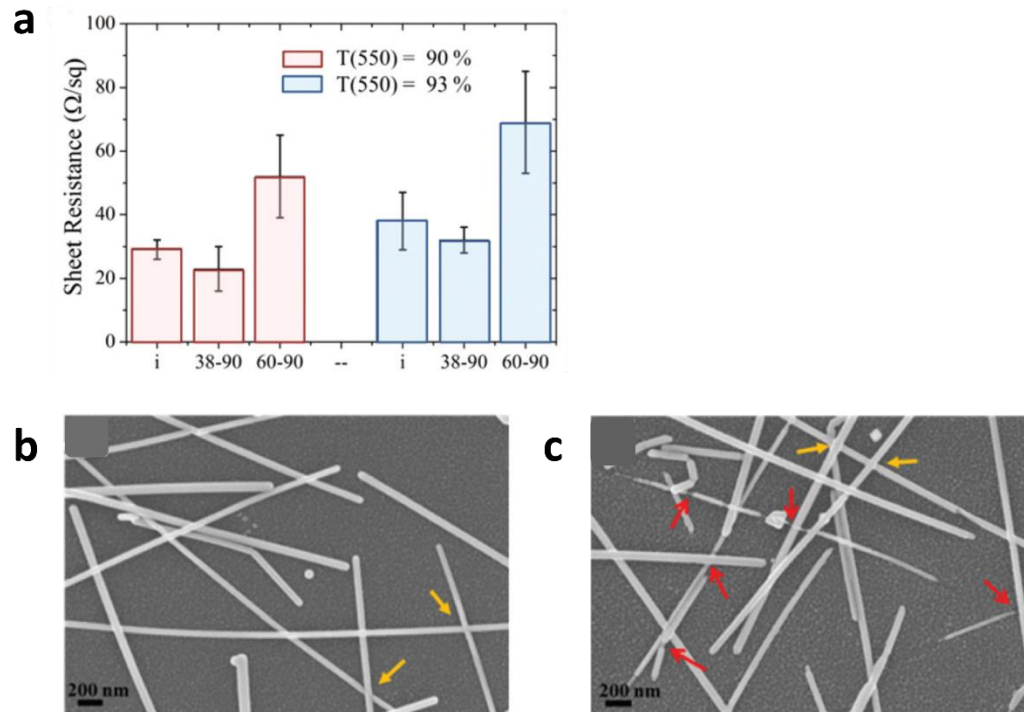


Figure 89. Vieillissement des électrodes à base d'AgNW standards sous forte humidité issu des travaux antérieurs de l'équipe.

Les électrodes à base d'AgNW standards ont vieillis sous une humidité de 90 % à 38°C et 60°C. **a** : variation de la Rs après 4 mois de vieillissement. **b** : image MEB correspondant aux AgNW vieillis à 38°C. **c** : image MEB des AgNW vieillis à 60°C.

A 38°C-90 % de HR (les conditions qui seront utilisées dans ce manuscrit), la Rs initiale des électrodes est améliorée de 20 % au bout de 4 mois (figure 89a). L'image MEB correspondante permet d'expliquer cela par du frittage local au niveau des jonctions AgNW-AgNW (flèche jaune, figure 89b).

A 60°C-90 % de HR, la Rs initiale des électrodes a augmenté de 80 % pour la même durée de test (figure 89a). L'image MEB correspondante montre du frittage sur certaines zones (flèches jaunes), mais également des nanofils tronqués (flèches rouges, figure 89c).

Cette étude démontre la bonne stabilité des AgNW D60L10 sous forte humidité. Mais souligne également une compétition entre frittage (diminution de la résistance) et scission (augmentation de la résistance) sous humidité, qui se trouve être thermiquement activée. Lorsque les paramètres tels que la température, la HR, et le temps d'exposition sont bien

maîtrisés, un ajustement fin permet soit l'amélioration de la conduction, ou la destruction du réseau de nanofils. Cela a d'ailleurs été déjà traité dans la littérature¹⁴⁰.

A présent, nous allons nous focaliser sur la stabilité sous HR des nouvelles morphologies d'AgNW (D90L20 et D40L20) en regardant l'effet du diamètre et l'effet de densité également.

II.2.2- Etudes de stabilité sous forte humidité des nouvelles morphologies d'AgNW

- ***Analyse de la résistance de surface des électrodes vieillies sous forte humidité***

Les électrodes à base d'AgNW D40L20 et D90L20 ont été placées dans une enceinte climatique à une température de 38°C sous une HR de 90 %, la variation de la résistance des électrodes a été mesurée durant 100 jours. Comme pour l'étude sous atmosphère ambiante, trois résistances différentes ont été étudiées pour chacun des deux diamètres.

Les résultats de cette étude sont reportés dans la figure 90 ci-dessous. Pour rappel, les électrodes de résistance égale à 20 ohms sont représentées par des losanges rouges, les triangles noirs désignent les électrodes de résistance égale à 40 ohms, et les carrés bleus représentent les électrodes de résistance égale à 80 ohms. Pour faciliter la lecture des graphiques, une échelle logarithmique a été utilisée pour l'axe des ordonnées.

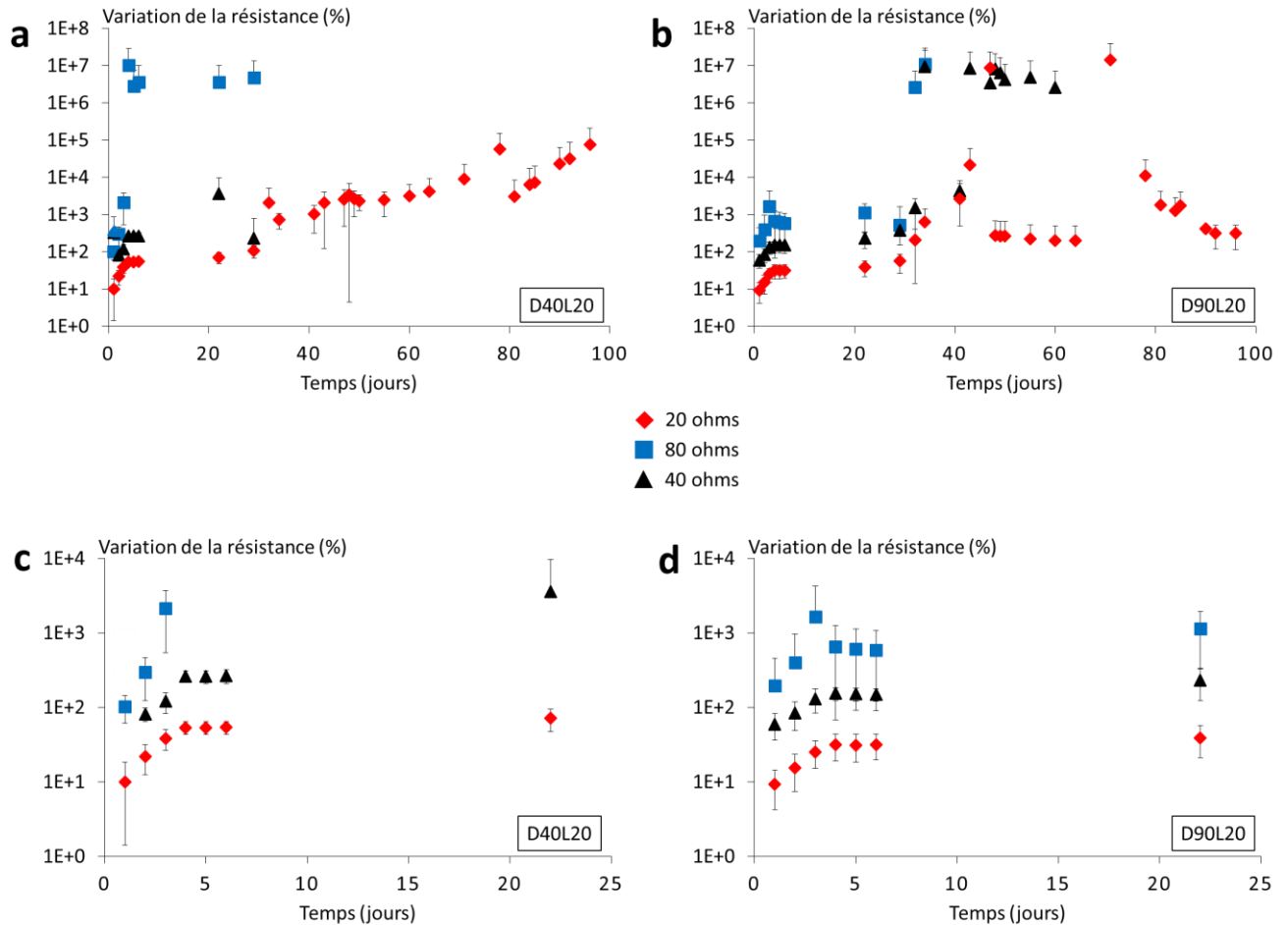


Figure 90. Variation de la résistance des électrodes vieillies sous humidité.

Les électrodes sont placées dans une enceinte climatique à une température de 38°C pour une HR de 90 %. Représentation en échelle logarithmique. **a** et **c** : suivi du vieillissement des électrodes D40L20, (**c**) est un zoom sur les 25 premiers jours de suivi. **b** et **d** : suivi du vieillissement des électrodes D90L20, (**d**) est un zoom sur les 25 premiers jours de suivi.

Les figures 90a et 90c représentent la variation de la résistance pour les électrodes D40L20, la figure 90c étant un agrandissement des 25 premiers jours de vieillissement.

La résistance des électrodes de 80 ohms augmente très rapidement en 5 jours jusqu'à plus de 10^7 % d'augmentation de la résistance initiale, puis se stabilisent à cette valeur jusqu'à une perte de conduction totale au bout de 30 jours.

Les courbes des électrodes de 40 ohms ont exactement la même allure mais avec une variation moins importante de la résistance. La résistance initiale subit une augmentation de 260 % puis stagne à cette valeur jusqu'à la perte de conduction au bout de 30 jours également.

Les courbes des électrodes les plus denses (20 ohms) adoptent la même allure que les autres durant les 30 premiers jours. Une augmentation très rapide de la résistance jusqu'à 50 % au bout de 4 jours, puis une stagnation à cette valeur jusqu'à 30 jours, mais cette fois-ci pas de perte de conduction. Un saut de résistance est observé, avec une augmentation soudaine à 2000 % suivi d'une stagnation jusqu'à 50 jours. Puis, une augmentation progressive de la résistance jusqu'à atteindre 5000 % au bout de 78 jours, à ce moment, une perte de conduction est observée.

Sur deux jours, les valeurs de résistance étaient au-delà de la limite du multimètre (> 34 méga ohms), ce que l'on associe donc à une perte de conduction. Mais de façon surprenante, à 81 jours, les électrodes ont eu un recouvrement de la conduction avec une valeur à 3000 % supérieure à la résistance initiale puis une augmentation jusqu'à une seconde perte de conduction au bout de 100 jours.

Les figures 90b et 90d sont les mêmes mesures pour les électrodes D90L20, avec la figure 90d correspondant à un agrandissement des 25 premiers jours de suivi. Les allures de vieillissement sont comparables à celles des nanofils fins, notamment pour les 30 premiers jours.

Les électrodes 80 ohms subissent une augmentation rapide de la résistance jusqu'à 500 % au bout de 5 jours, puis une stagnation jusqu'à 30 jours, suivi d'un gain considérable (10^7 %) juste avant la perte de conduction à 34 jours de mesure. Les électrodes 40 ohms adoptent une courbe semblable, avec une rapide augmentation de la résistance au bout de 5 jours à 150 %, puis une stagnation jusqu'à 30 jours. Entre 30 jours et 45 jours, une nouvelle augmentation de la résistance s'est produite jusqu'à 10^7 %, suivi d'une stagnation avant une perte de conduction au bout de 60 jours. Les électrodes 20 ohms ont également une courbe de vieillissement semblable aux autres durant les 30 premiers jours, une augmentation rapide sur les 5 premiers jours jusqu'à 30 % de la résistance initiale, suivi d'une stagnation jusqu'à 30 jours. Entre 30 et 45 jours, une augmentation rapide jusqu'à 10^7 %, puis un gain de résistance au 41^{ème} jour, qui fait baisser celle-ci jusqu'à 200 % de la résistance initiale, avec une stagnation à cette valeur jusqu'à 65 jours.

Comme pour les électrodes denses D40L20, une perte de conduction est observée à cette date, et ce, durant 5 jours. Au bout du 71^{ème} jour, une résistance est relevée, à 10^7 % de la valeur initiale, et décroît rapidement jusqu'à atteindre 300 % au bout de 100 jours de

vieillissement. A la fin de cette période de mesures, les électrodes sont toujours fonctionnelles.

Les électrodes D40L20 et D90L20 adoptent la même allure de vieillissement, pour les 3 résistances étudiées. Systématiquement, il y a une phase d'augmentation de la résistance suivie d'une stagnation, sur une période de 30 jours. Pour les électrodes les moins denses (80 ohms) une seule période est observée, puis deux périodes avec les électrodes à 40 ohms, et enfin 3 périodes avec les électrodes à 20 ohms.

Les électrodes à base de nanofils D40L20 semblent, une fois de plus, plus sensibles aux contraintes imposées que les électrodes fabriquées à partir de nanofils de plus gros diamètre D90L20. Les variations de résistance sont assez similaires pour les deux types de nanofils, mais les phases de gain de résistance sont beaucoup plus marquées pour les nanofils ayant un gros diamètre.

Il faut également souligner le regain de résistance observé pour les électrodes les plus denses (20 ohms), quel que soit le diamètre, qui amène à se poser des questions sur la nature du mécanisme de détérioration lors de l'exposition à l'humidité. Notamment, lorsque l'on voit que des périodes de recouvrance de conduction et de stagnation de la résistance se suivent.

Si l'on se base sur ces données brutes et que l'on compare avec les résultats obtenus par Céline Mayousse sur les AgNW standards, ces nouvelles morphologies paraissent moins stables, du fait que l'augmentation de la résistance initiale est plus importante. Cependant, étant donné que les traitements des AgNW n'ont pas été les mêmes la comparaison reste difficile.

Par contre, l'information intéressante que l'on peut tirer de cette étude est l'allure périodique de vieillissement valable pour les deux morphologies.

Sur les études antérieures du laboratoire ainsi que dans la littérature (au moment de l'écriture du manuscrit), un tel mécanisme n'a pas été observé. Celui-ci est souvent linéaire dans le temps, suivi d'une augmentation rapide de la résistance avant la perte de conduction des électrodes^{147,148}.

Pour tenter de mieux comprendre la nature de ce mécanisme qui dégrade le réseau d'AgNW, des images MEB ainsi que des analyses EDX ont été effectuées.

- *Observation des changements morphologiques des électrodes vieilles sous humidité*

La figure 91 ci-dessous est une succession de plusieurs images MEB montrant les changements morphologiques opérés lors de la phase de vieillissement sous humidité des électrodes D90L20.

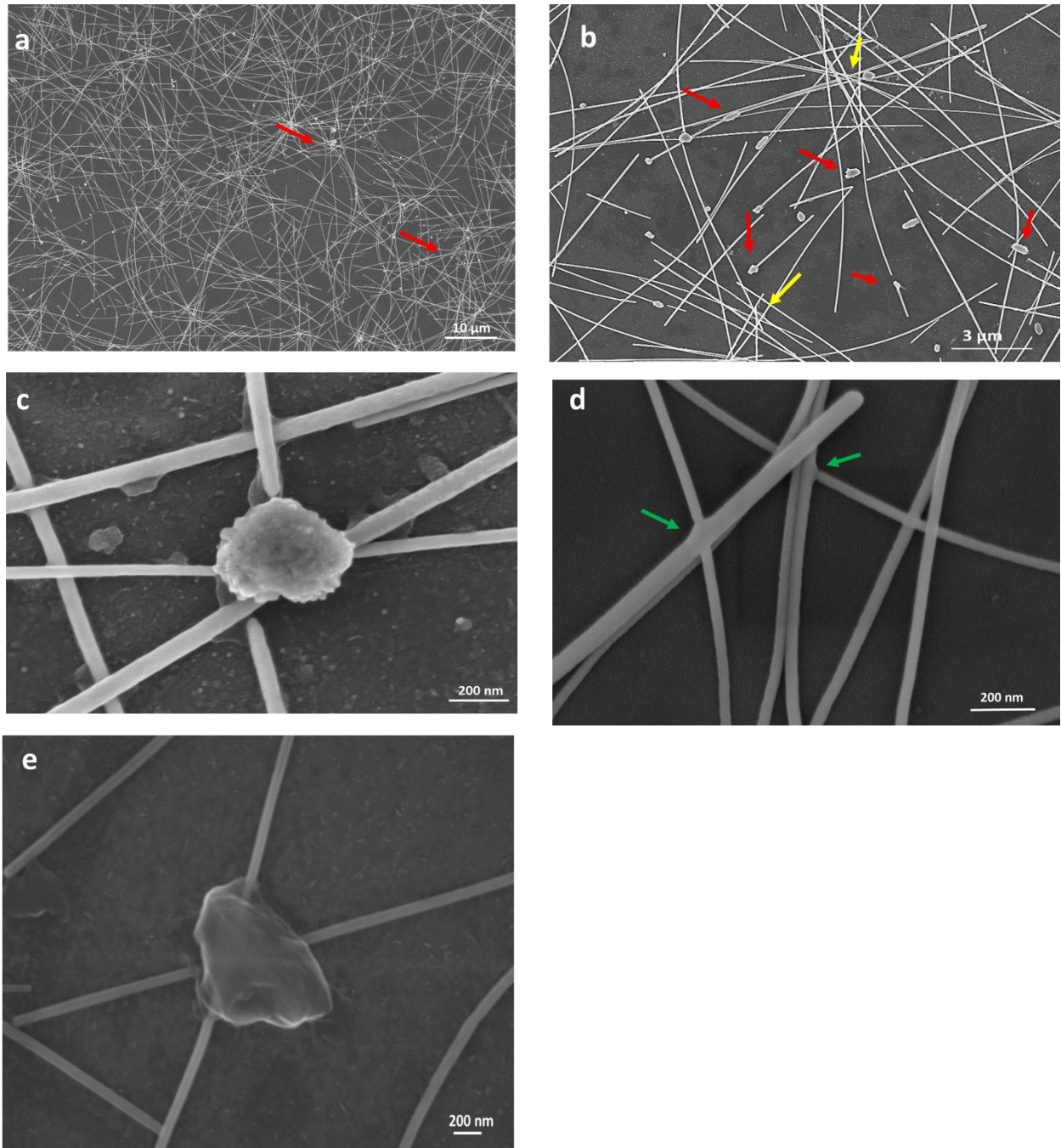


Figure 91. Images MEB des nanofils après vieillissement de 90 jours sous forte humidité.

a : vue d'ensemble de l'électrodes, des particules sont apparentes (flèches rouges). **b** : Grandissement de l'image de la figure (a). Des particules sont visibles aux intersections des nanofils (flèches rouges), et de la migration d'argent est visible (flèche jaune). **c** : grandissement sur les formes de particules repérées. **d** : certaines jonctions ont subi du frittage (flèche verte). **e** : sur certaines zones des formes ressemblant à de la migration d'argent.

Sur la figure 91a représentant une vue d'ensemble d'une électrode D90L20 après 90 jours de vieillissement. Nous pouvons souligner la présence de particules (flèches rouges). Pour rappel, du fait de la méthode de purification employée, les solutions d'AgNW sont exemptes de nanoparticules.

La figure 91b est un agrandissement de la figure Xa. Les particules (indiquées par les flèches rouges) sont de taille micrométrique et s'observent de façon aléatoire sur le réseau. D'autres « anomalies » sont également observées, indiquées par les flèches jaunes, cela ressemble à une migration de l'argent au niveau des jonctions. La figure 91c est un agrandissement qui permet de visualiser une zone comprenant une nanoparticule. Nous voyons que des nanofils semblent coupés. La figure 91d, correspondant à une électrode D40L20, montre la présence de frittage au niveau de certaines jonctions (flèches vertes). La figure 90e est un agrandissement d'une zone avec ce qui semble être de la migration d'argent autour d'une jonction.

En comparaison avec l'étude menée par Mayousse et al.¹⁴⁹ sur les AgNW standards, du frittage au niveau des jonctions a été observé ainsi que des strictions avec une rugosité à la surface des AgNW. Dans notre étude, le frittage est présent ainsi que des cassures mais aucune rugosité à la surface des AgNW n'a été observée.

Ce phénomène de frittage sous atmosphère humide est décrit dans la littérature, certains l'utilisent notamment pour améliorer la résistance des électrodes¹⁴⁰.

La formation de particules sans aucun autre signe de dégradation a déjà été observée par Deignan et Goldthorpe¹⁴⁷ lors de la dégradation de AgNW sous atmosphère ambiante. D'après les auteurs, trois observations de modifications morphologiques sont possibles pour les mêmes conditions de vieillissement : des nanofils ayant une rugosité de surface, des nanoparticules ponctuelles cassant les nanofils, et des amas de particules. Ceci, permettrait d'expliquer les observations différentes entre cette étude et l'étude antérieure menée sur les nanofils D60L10 par Céline Mayousse (des rugosités de surface ont été observées).

L'explication proposée serait que la migration de l'argent sur les AgNW observée serait le précurseur des nanoparticules causant une coupure des AgNW. Cela correspondrait à la première phase, qui se caractérise par une augmentation rapide de la résistance de surface. Puis en second lieu, une migration aux jonctions qui causerait un frittage. Ce qui, normalement entraîne une baisse de la résistance. Du fait de la migration de l'argent sur certaines zones des nanofils, il y a une compétition entre l'amélioration et la destruction du

réseau d'où une stagnation de la résistance de surface (équilibre). Et le second saut de résistance se produit lorsque les particules sont effectivement formées, entraînant la rupture définitive de certaines jonctions. Et le cycle continue, mais avec une résistance de départ toujours plus haute jusqu'à rupture complète des chemins de percolation entraînant la perte de conduction de l'électrode.

Sur les électrodes denses (D40L20 et D90L20), une perte, puis, reprise de la conduction a été observée sensiblement à la même période. Même après la perte de conduction, les électrodes étaient tout de même restées dans l'enceinte, ce qui veut dire que les mécanismes de vieillissement se sont poursuivis, comme la migration d'argent et le frittage aux jonctions.

Pour compléter cette étude, des analyses EDX ont également été effectuées.

- *Analyse élémentaire des nanofils vieillis sous humidité*

Afin de connaître la nature chimique de ces transformations, des analyses élémentaires type EDX ont été réalisées avec le MEB.

Les figures ci-dessous sont des spectres d'analyse élémentaire par EDX des électrodes D90L20 après 90 jours de vieillissement sous forte humidité.

La figure 92a correspond au spectre de l'analyse EDX effectuée sur le point vert positionné sur l'image en insert. Cette zone correspond à des nanofils qui n'ont subi aucun dommage visible. La contribution du substrat est bien retrouvée sur le spectre avec des pics correspondants à l'oxygène, au sodium, au magnésium, au silicium et au calcium. Les autres pics pointés appartiennent à l'argent (flèches grises), étant donné que l'argent s'oxyde ou se sulfure facilement lorsqu'il est soumis à des stress, une recherche de pic de soufre a également été menée mais sans résultat comme nous le voyons sur le spectre (flèche verte). Seul l'argent a été identifié comme élément présent, outre la réponse du substrat.

La figure 92b, est le spectre d'une zone où les nanoparticules apparaissent, comme le montre l'image dans l'insert : les pics observés sont les mêmes que ceux du graphe de la figure 91a, en plus du substrat, seul l'argent est observé (flèche grise). Les nanoparticules formées semblent être constituées d'argent seulement, sans la moindre trace de soufre (flèche verte).

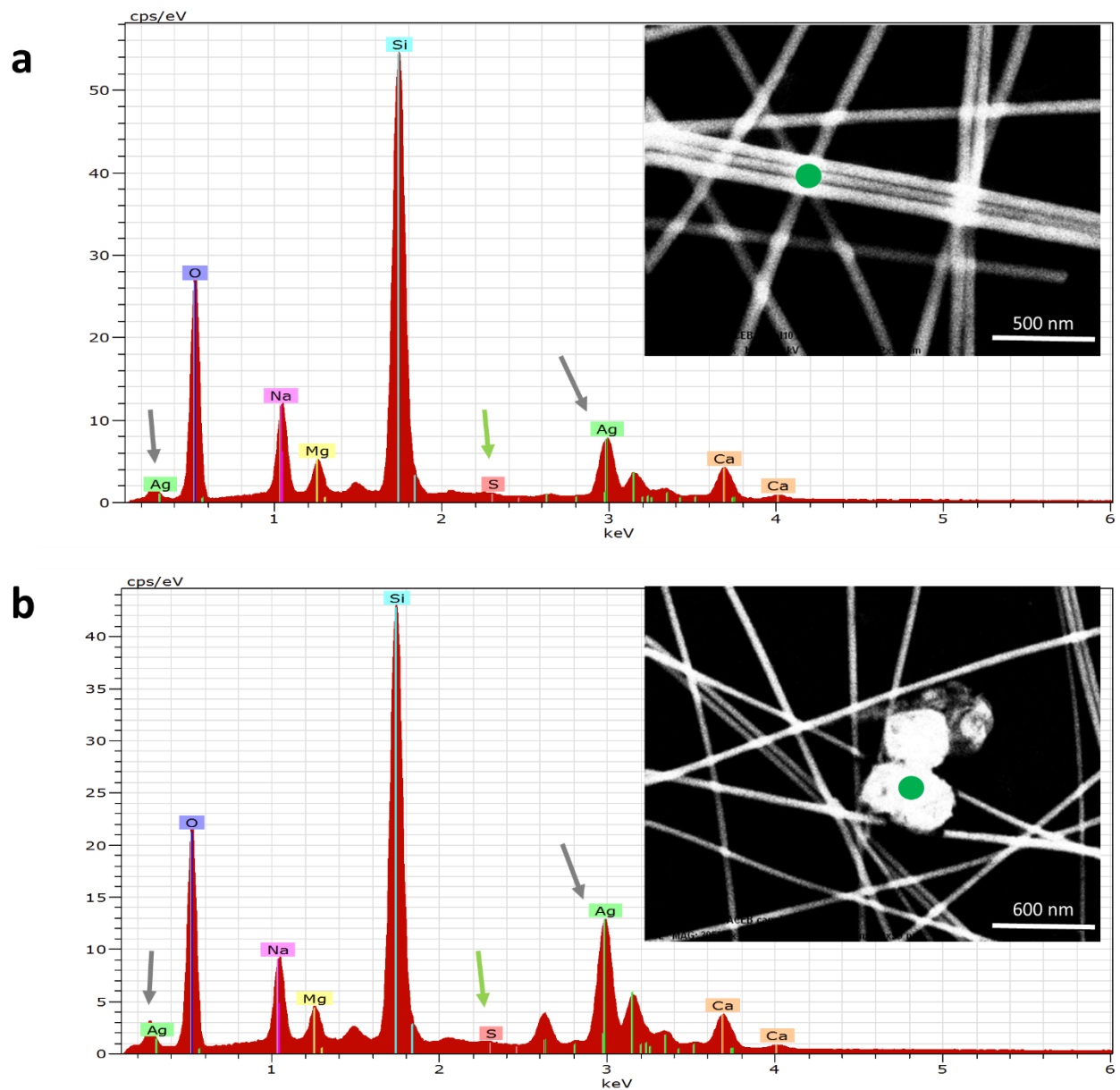


Figure 92. Analyses EDX sur un point du réseau d'AgNW après vieillissement de 90 jours sous forte humidité.

a : analyse élémentaire des nanofils D90L20. A part les pics du substrat, seuls les pics de l'argent sont visibles (flèche grise). **b** : analyse élémentaire sur les particules formées. Seul l'argent est détecté (flèche grise) sur les particules.

Des profils focalisés sur les particules et les zones de migration ont également été effectués.

La figure 93a est un spectre de profil d'une zone avec une migration de l'argent (comme le montre l'image en insert) en ne ciblant que les éléments d'intérêt, à savoir, l'argent (spectre bleu), l'oxygène (spectre vert), et le soufre (spectre rouge).

L'oxygène faisant partie du substrat donne un signal beaucoup plus élevé que les autres éléments. Sur tout le spectre, la quantité d'argent et de soufre sont au minimum, sauf au niveau de la jonction de nanofils avec la zone de migration, où la quantité d'argent augmente tandis que le soufre et l'oxygène restent constants.

La figure 93b est également un spectre de profil, qui se focalise sur les particules formées (comme le montre la photo en insert) entre les nanofils. La même mesure a été faite : recherche de l'oxygène (graphe vert), du soufre (graphe rouge) et de l'argent (graphe bleu).

Le signal de l'oxygène est également élevé sur le spectre. L'argent et le soufre sont au minimum, et lorsque l'on se place sur un nanofil ou une particule, le signal de l'argent augmente tandis que le soufre reste au minimum.

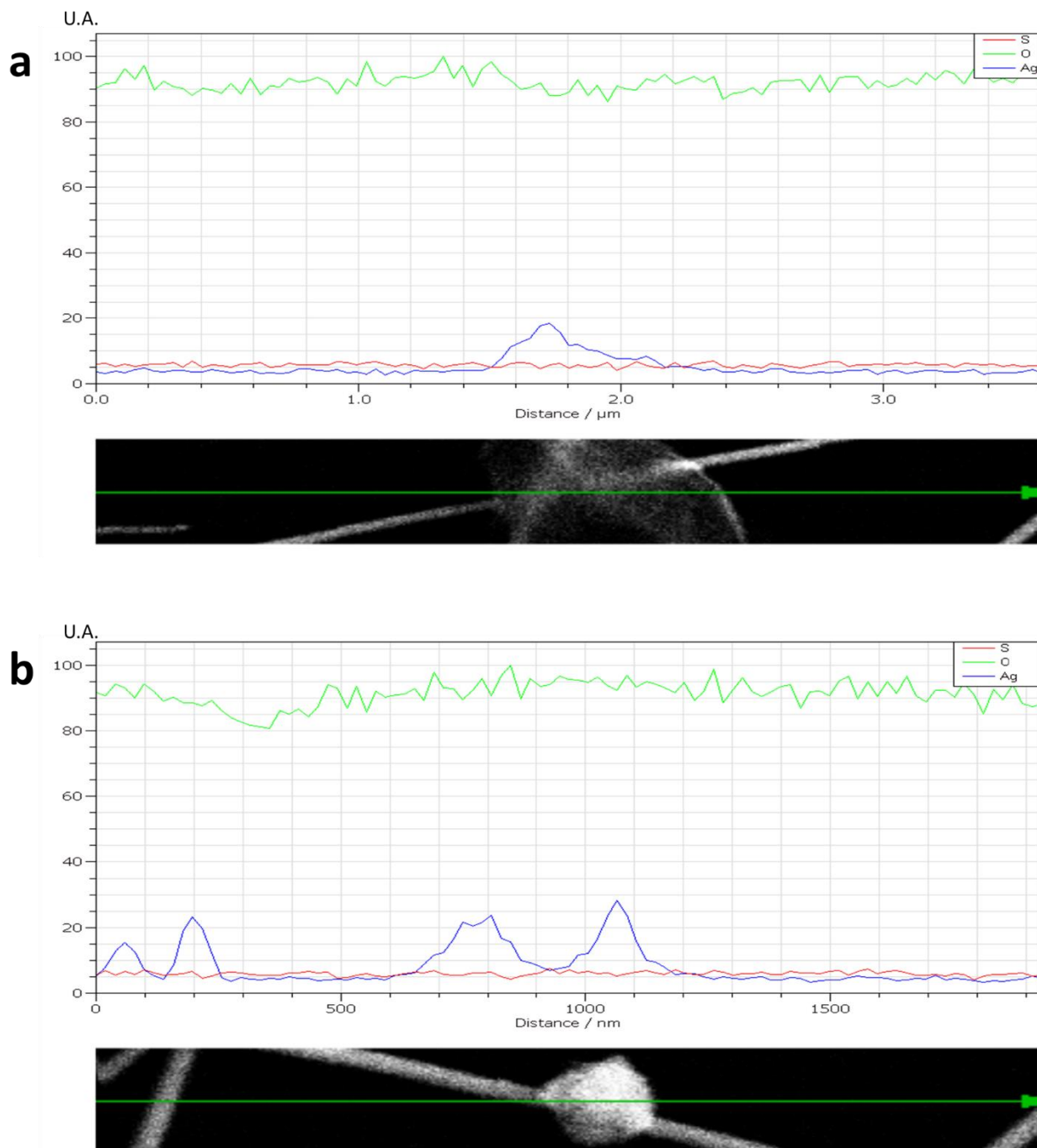


Figure 93. Profils EDX des zones de migration d'argent et des particules.

Les profils de l'argent (spectre bleu), du soufre (spectre rouge), et de l'oxygène (spectre vert) sont présentés. a : profil de la zone de migration sous forme d'amas, seul l'argent est détecté. b : profil d'une particule, seul de l'argent est détecté.

La quantité importante d'oxygène dans le substrat ne permet pas d'affirmer la présence ou non d'oxygène sur les formes d'argent retrouvées dans les électrodes, aucune trace de soufre également quel que soit la forme d'argent.

Bien que n'étant pas détecté avec cette méthode, il est fort possible qu'une couche d'oxyde à la surface des nanofils contribue à leur destruction. Effectivement, sous forte humidité ou en milieu aqueux, une couche d'Ag₂O se forme à la surface de l'argent, ce qui amorce la dégradation^{186,205}. Une analyse complémentaire type XPS permettrait de confirmer la présence de liaison Ag-O de type oxyde d'argent sur les nanofils. Cette espèce étant un semi-conducteur avec une conductivité plus faible que celle de l'argent^{206,207}, cela expliquerait la forte augmentation de la résistance dès les premiers jours de vieillissement.

Pour conclure cette partie, l'humidité est un facteur contribuant à la déstabilisation des électrodes. La formation spontanée de nanoparticules d'argent, suite à une migration qui semble être amorcé par l'oxygène ou bien une instabilité de Plateau-Rayleigh due au stress¹⁴⁷, contribue à l'augmentation de la résistance et à casser les chemins de percolation des électrodes. En dehors de ces nanoparticules, aucune autre forme de déstabilisation des nanofils n'a été observée.

Par ailleurs, la migration également contribue à un frittage aux jonctions, qui nuance cette destruction du réseau en permettant une amélioration de la résistance. Ainsi, la présence de ces deux mécanismes antagonistes est matérialisée par la période de stagnation de la résistance des électrodes.

II.3-Stabilité sous illumination

Les AgNW, de par leur propriétés optoélectroniques, sont susceptibles d'être utilisés dans des applications telles que le photovoltaïque, ce qui induit une utilisation par forte chaleur et sous illumination constante du soleil. Des études de vieillissement accéléré sous illumination mimant le spectre solaire ont été réalisées sur les trois résistances (80 ohms, 40 ohms, 20 ohms) pour les deux types d'AgNW (D40L20 et D90L20).

Comme pour les vieillissements précédents, nous allons d'abord analyser la variation des résistances de surface, puis les changements morphologiques observés au MEB, et enfin des analyses élémentaires permettront d'identifier les éléments présents sur les électrodes vieilles.

Le vieillissement sur les électrodes d'AgNW a été mené dans une enceinte climatique (Atlas SunTest CPS+) à température contrôlée de 55°C (température maximale de la chambre), l'irradiance (assurée par une lampe Xénon) est fixée à 620 W/m² en continue durant toute l'étude. L'enceinte permet de simuler l'irradiation du soleil, sur une gamme de longueur d'onde de 300 nm à 800 nm.

- *Analyse de la résistance de surface des électrodes*

La figure 94 ci-dessous reprend le suivi de la résistance de surface des électrodes D40L20 et D90L20 sous une illumination continue sous soleil artificiel jusqu'à la perte de conduction de toutes les électrodes. L'effet de densité est également étudié avec l'utilisation des électrodes à 80 ohms (carrés bleus), 40 ohms (triangles noirs) et 20 ohms (losanges rouges).

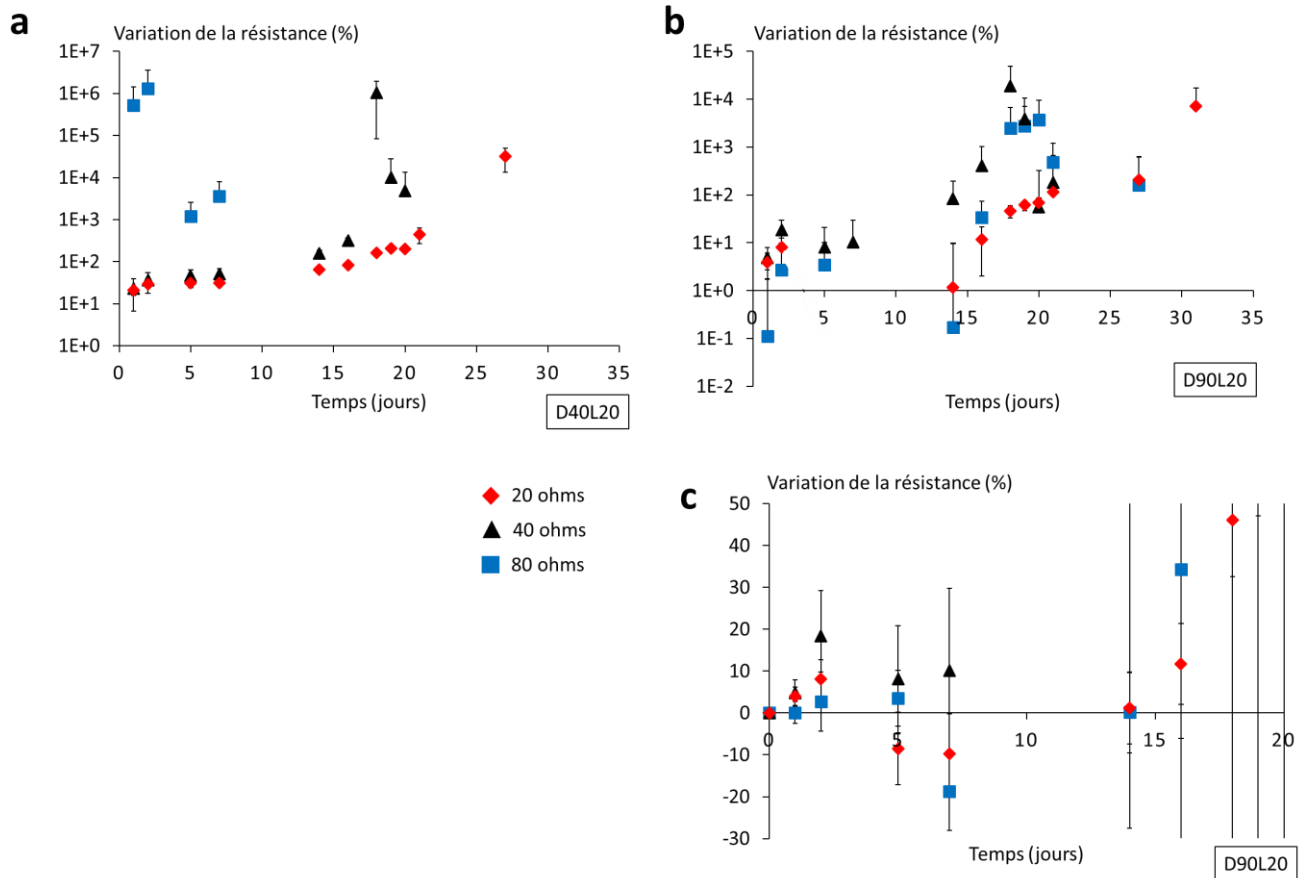


Figure 94. Variation de la résistance des électrodes D40L20 et D90L20 sous illumination continue.

Pour les électrodes D90L20 et D40L20, 3 résistances sont étudiées (20 ohms, 40 ohms et 80 ohms). **a** : variation de la résistance des électrodes D40L20. **b** et **c** : variation de la résistance des électrodes D90L20, la figure (c) est un agrandissement des 20 premiers jours de vieillissement, en échelle linéaire. Les électrodes ont été exposées sous le spectre solaire (300 à 800 nm) à une température de 55°C pour une irradiance de 620 W/m².

La figure 94a correspond au suivi de la résistance des électrodes D40L20, le graphique est en échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées.

Les électrodes à 80 ohms subissent une augmentation très rapide de la résistance, dès le 1^{er} jour d'illumination, celle-ci augmente jusqu'à 10⁶ % de la valeur initiale. Puis, au bout du 3^{ème} jour celle-ci diminue jusqu'à 10³ % de la valeur initiale à 5 jours de suivi. Celle-ci reste la même jusqu'au 7^{ème} jour où une perte de conduction est observée.

Les électrodes à 40 ohms subissent également une augmentation rapide de la résistance dès le 1^{er} jour, celle-ci est de 20 % de la valeur initiale, puis, s'en suit une augmentation progressive jusqu'à 150 % au bout de 14 jours. Entre 14 et 18 jours, la résistance passe à 10⁶ % de la résistance initiale, suivi d'une chute brutale de la résistance le jour suivant à

10^4 % de la valeur initiale jusqu'à la perte de conduction au bout de 20 jours. L'allure du graphique est semblable à celui des électrodes de 80 ohms avec un décalage dans le temps. Les électrodes à 20 ohms voient également leur résistance augmenter très vite à 20 % de la valeur initiale dès le 1^{er} jour, puis une augmentation progressive jusqu'à 200 % au bout de 20 jours. Entre 20 et 27 jours la variation de la résistance est passée à 10^4 %, juste avant la perte de conduction des électrodes.

Les figures 94b et 94c reprennent la variation de la résistance des électrodes D90L20, la figure 94c étant un zoom de la figure 94b sur les 20 premiers jours de suivi. La figure 94b est logarithmique pour l'axe des ordonnées, tandis que pour la figure 93c, il est linéaire.

La résistance des électrodes à 80 ohms augmente très lentement, 3 % au bout 5 jours d'illumination, puis une diminution brutale jusqu'à atteindre une amélioration de 20 % de la résistance à 7 jours. Entre 7 et 18 jours, la résistance augmente jusqu'à 10^3 % de la valeur initiale, puis celle-ci stagne jusqu'à 20 jours, suivi d'une diminution jusqu'à 200 % de sa valeur initiale avant la perte de conduction à 27 jours de suivi.

Les électrodes à 40 ohms subissent une augmentation rapide de la résistance jusqu'à 20 % au bout de 2 jours de suivi, puis une diminution à 10 % à 5 jours, suivi d'une augmentation jusqu'à 10^4 % de la valeur initiale de la résistance au 18^{ème} jour. La résistance diminue jusqu'à 200 % de la valeur initiale au 21^{ème} jour de suivi avant une perte de conduction des électrodes. Le profil de vieillissement est semblable à celui des électrodes à 80 ohms.

Les électrodes à 20 ohms, les plus denses, subissent une augmentation de la résistance dès les premiers jours, avec une variation de 8 % au bout de 2 jours de suivi. Puis, les électrodes subissent une amélioration de résistance pour atteindre un gain de 10 % par rapport à la valeur de résistance initiale au 7^{ème} jour. Entre 7 et 18 jours de suivi, la résistance augmente rapidement jusqu'à 50 % de la résistance initiale, suivi d'une stagnation jusqu'au 21^{ème} jour. Entre 21 et 31 jours de suivi, la résistance augmente jusqu'à 10^4 % de la valeur initiale avant une perte de conduction.

Pour les électrodes D40L20, l'effet de densité est beaucoup plus marqué que pour les électrodes D90L20. Effectivement, pour les nanofils D40L20, les électrodes de 80 ohms perdent d'abord la conduction, puis les électrodes de 40 ohms et enfin les électrodes de 20 ohms, avec des intervalles de temps bien séparés. Tandis que pour les nanofils D90L20, pour les trois valeurs de résistances, la perte de conduction est quasiment dans le même intervalle de temps à 5 jours près.

La différence de diamètre s'observe sur l'allure des courbes de vieillissements. Comme pour le vieillissement sous forte humidité, nous avons une phase d'augmentation de la résistance, puis de l'amélioration dans le cas des nanofils de D90L20. Les nanofils D40L20 fins ont, quant à eux, une augmentation puis une stagnation de la résistance. Ces observations correspondent au mécanisme de compétition entre frittage et scission, déjà évoqué lors du vieillissement sous forte humidité.

Grâce aux données fournies par le constructeur de l'appareil, la dose d'éclairement (irradiance) reçu a pu être extrapolée et celle-ci permet de remonter aux durées d'exposition dans des conditions « normales » d'ensoleillement. La dose d'éclairement exprimée en J/m^2 correspond à l'irradiance (en W/m^2) multipliée par la durée d'exposition (en seconde). Ainsi, en ramenant cette dose à une année d'exposition, il est possible d'estimer le temps nécessaire à la dégradation des électrodes. La dose d'éclairement annuelle moyenne en Europe centrale est de $2050 MJ/m^2$, via la formule suivante :

$$N_{Ir} = \frac{I_m \times 365}{2050 \times 10^6}$$

Avec N_{Ir} le nombre de jours réels d'irradiance et I_m l'irradiance calculée grâce au temps d'exposition.

Pour notre étude, 30 jours d'exposition (perte de conduction des électrodes) correspondent donc à 286 jours d'exposition sous le climat de l'Europe centrale pour la perte de conduction des électrodes, soit 8 mois.

Les électrodes les plus denses (20 ohms) que cela soit pour les D40L20 ou D90L20 ont tenu jusqu'à 15 jours d'illumination avant que la résistance de départ ne soit doublée, cela correspond à 143 jours soit plus de 4 mois sans que la résistance ne soit affectée.

En se basant sur ces résultats, il est donc aisé de constater que les électrodes nues de nanofils d'argent, D40L20 et D90L20, sont relativement résistantes au spectre visible du soleil (spectre de 300 à 800 nm).

Afin de visualiser l'aspect des réseaux de nanofils et également confirmer la nature des nanoobjets après vieillissement, des visualisations en microscopie électronique couplées à des analyses EDX ont été effectuées.

- *Observations des changements morphologiques des AgNW après vieillissement sous illumination*

Les images MEB ci-dessous permettent de visualiser l'aspect des électrodes à AgNW de 20 ohms de résistance après vieillissement sous illumination.

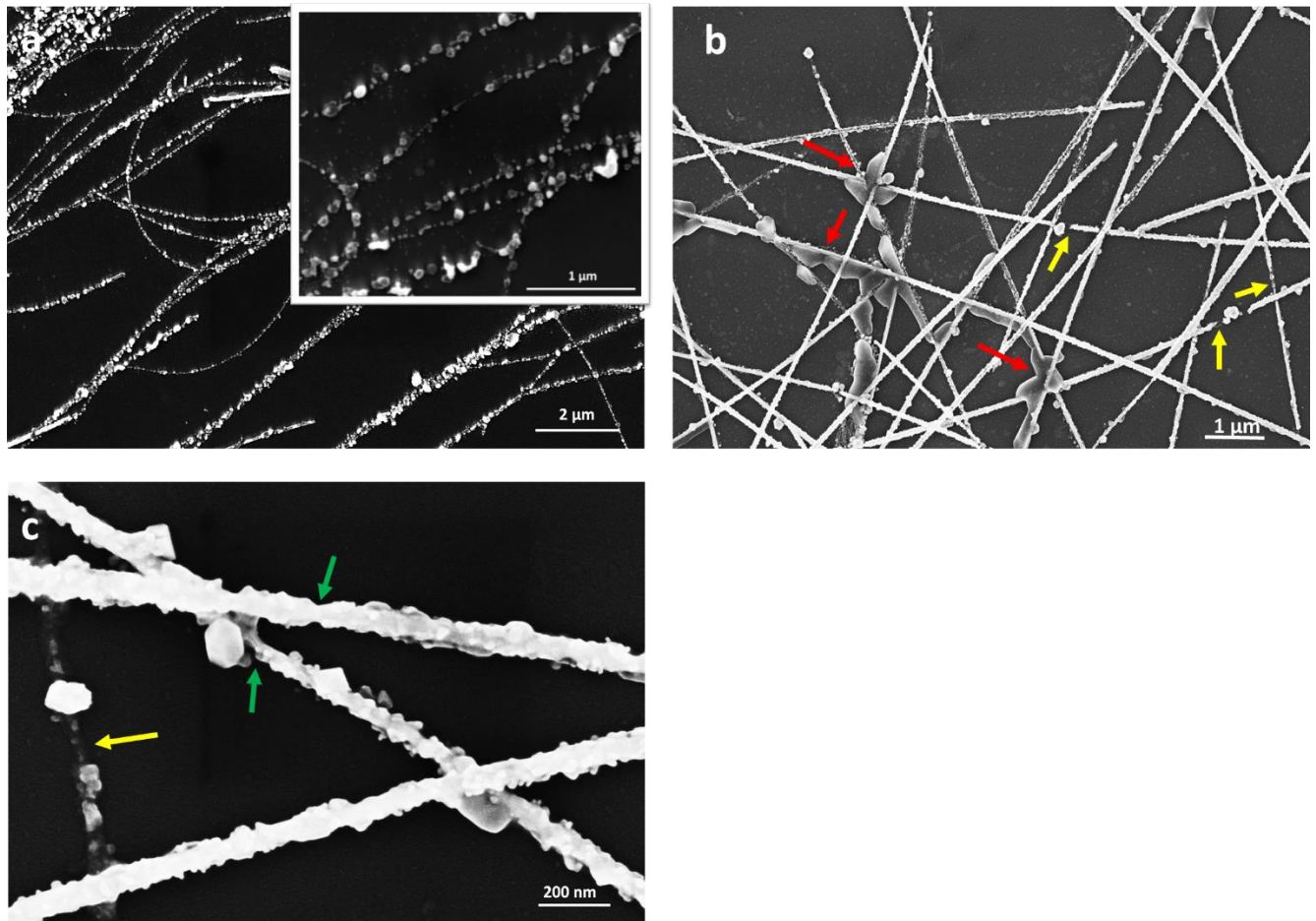


Figure 95. Images MEB d'AgNW ayant subi un vieillissement sous illumination.

a : AgNW D40L20 après 30 jours sous illumination. Les nanofils sont quasiment tous détériorés sous forme de nanoparticules. **b** : AgNW D90L20 après 30 jours sous illumination. Les nanofils sont encore présents avec des scissions à plusieurs endroits (flèches jaunes) et de la migration au niveau des jonctions (flèches rouges). **c** : grandissement de la figure (b), les nanofils sont très rugueux avec des débuts de striction (flèches vertes) ainsi que des zones avec des nanofils complètement rompus (flèches jaunes).

La figure 95a est une vue d'ensemble au MEB d'une électrode D40L20 à 20 ohms, après 30 jours d'irradiation. Les nanofils sont complètement détériorés seulement des nanoparticules sont visibles à la place des nanofils.

La figure 95b est une vue d'ensemble d'une électrode D90L20 à 20 ohms, après 30 jours d'irradiation. Les flèches rouges pointent sur ce qui semble être une migration d'argent au niveau des jonctions du réseau, et les flèches jaunes montrent des nanofils qui ont subi une coupure.

L'image de la figure 95c, permet de constater une très forte rugosité des nanofils qui semble être causée par une corrosion avancée avec des zones proches de la rupture où la quantité d'argent est très amoindrie (flèches vertes) ainsi que des zones où les nanofils sont rompus (flèches jaunes).

L'observation au MEB permet de confirmer les hypothèses avancées menant à la dégradation des réseaux de nanofils constituant les électrodes. Avec la présence de frittage au niveau des jonctions en compétition avec de la striction des nanofils.

En premier lieu, on observe un frittage des jonctions permettant l'amélioration de la résistance. Une rugosité de surface matérialisée par l'apparition de nanoparticules sur les nanofils est également observée. La rugosité des nanofils s'intensifie dans le temps, induisant une rupture totale, celle-ci est notamment plus marquée pour les nanofils D40L20 au bout de 30 jours. Ce qui corrobore avec les résultats de la littérature, indiquant une striction plus importante pour les nanofils de faibles diamètres (≤ 40 nm)¹⁴⁷.

La lumière du soleil est donc un facteur dégradant les nanofils d'argent. Dans la littérature, il apparaît que les rayons ultra-violet (UV) en seraient la principale cause. Effectivement, lors de l'irradiation sous lampe UV d'une électrode à base de nanofils d'argent, les changements au niveau de la résistance (diminution puis augmentation) ainsi que les changements morphologiques (rugosité de surface, coupure) sont observés de la même façon que pour les études réalisées au laboratoire^{140,208}. Dans ces conditions, nous n'avons que la contribution des UV-A (300 à 400 nm). Cependant, Jiu et al.¹⁴⁸ ont pu observer une dégradation plus marquée des électrodes (vieillessement sur un spectre de 310 nm à 800 nm) que lorsque toute la partie UV est coupée (480 nm à 800 nm). La dégradation est donc induite par les UV, mais la température peut également accentuer à la corrosion¹⁴⁸.

La lumière solaire, ainsi que la chaleur dégradent les nanofils d'argent, il apparaît que le spectre UV est la partie la plus critique dans le spectre solaire étudié (300-800 nm).

Afin de connaître la composition des zones dégradées du réseau, des analyses élémentaires de type EDX ont également été menées.

- *Analyse élémentaire des AgNW après vieillissement sous illumination*

Pour cette étude afin de déterminer la composition des électrodes, les éléments recherchés sont l'oxygène et le soufre, présent lors de la dégradation des AgNW.

Une électrode dense (20 ohms) D90L20 vieillie durant 30 jours a été utilisée pour cette étude. Dans ces analyses nous avons tenté de déterminer la composition des zones critiques : les zones de migration d'argent et les zones où les nanofils sont détériorés en nanoparticules.

Pour des analyses plus précises sur ces zones, des profils ciblant l'argent, le soufre et l'oxygène ont été également effectués.

La figure 96a, ci-dessous, est un profil correspondant à une zone de migration d'argent. Le spectre vert correspond à l'oxygène, le spectre bleu à l'argent et le spectre rouge au soufre. En dehors de la zone de migration de l'argent, seul l'oxygène est identifié, et lorsque l'on se trouve au cœur nous voyons que le graphe correspondant à l'oxygène est fortement diminué tandis que l'argent et le soufre ont augmenté drastiquement. Cette structure est donc bien constitué d'argent et de soufre.

La figure 96b est un profil permettant de cibler les nanofils ayant une rugosité, on distingue également une zone de migration (comme le montre l'image en insert).

Les nanofils rugueux, indiqués par les flèches vertes, montrent une présence claire de soufre en plus de l'argent. Et pour la présence d'oxygène il est difficile de conclure. La zone de migration d'argent sous forme d'amas à côté des nanofils, présente une présence de soufre mais également d'oxygène en plus de l'argent.

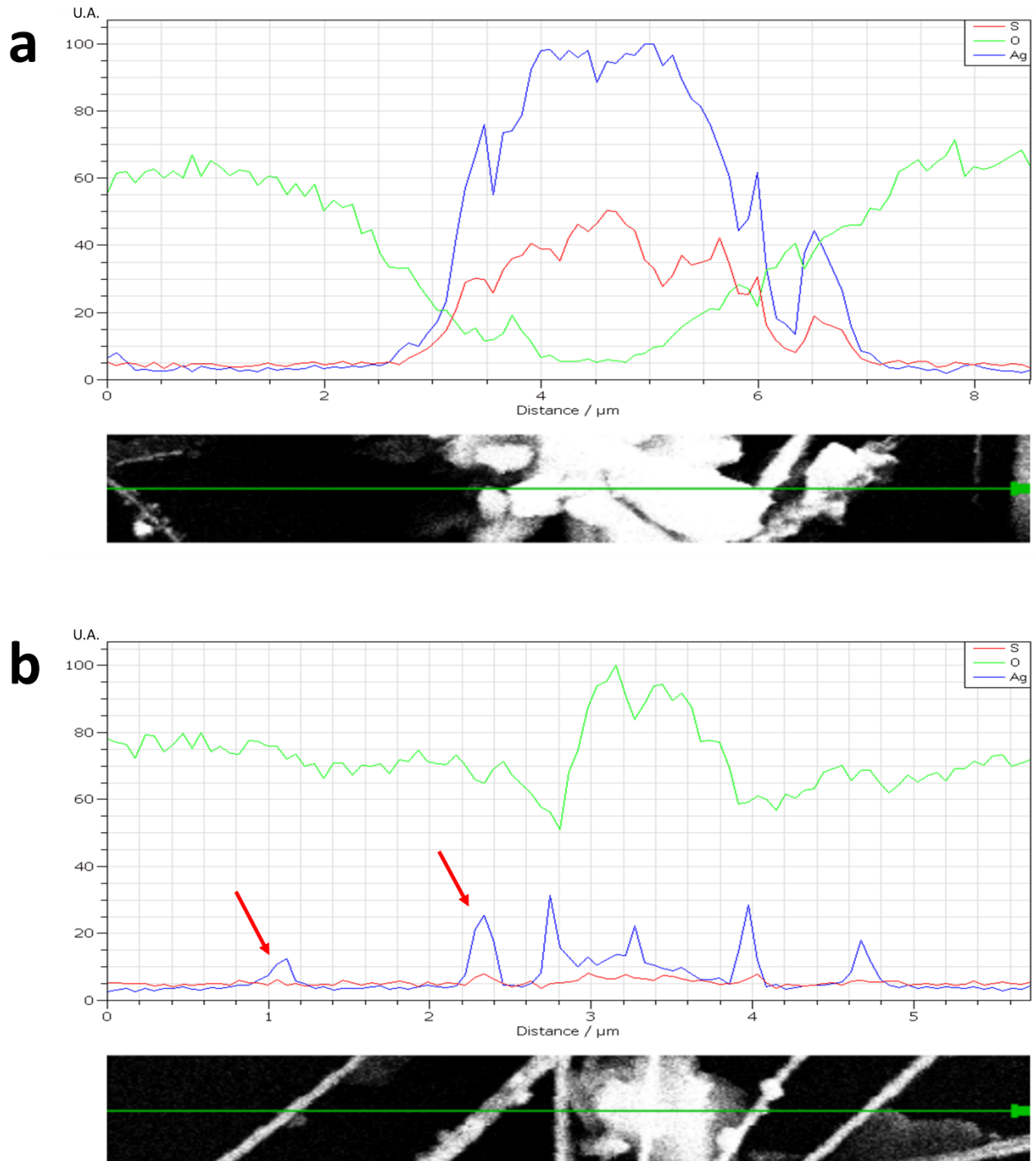


Figure 96. Profils de composition chimique des AgNW vieillis sous illumination.

a : amas d'argent, une grande quantité de soufre est également identifiée. **b** : la présence de soufre est détectée sur les nanofils ayant une surface rugueuse (flèches rouges), et de l'oxygène, ainsi que du soufre sont détectés pour l'amas d'argent.

Cette analyse élémentaire a donc permis de déceler la présence de soufre et d'oxygène dans les morphologies d'argent visibles après vieillissement sous irradiation lumineuse. La corrosion contribue donc à la détérioration des nanofils.

Bien que la présence de ces éléments oxydant l'argent ait été confirmé, il est impossible avec cette technique d'affirmer le type d'oxyde formé à la surface des matériaux. Les oxydes susceptibles de se former avec les éléments présents sont des oxydes d'argent (Ag_2O et AgO) ou du sulfure d'argent (Ag_2S). Des analyses XPS seraient à mener pour confirmer la nature précise des oxydes et sulfures formés.

Cette analyse EDX permet de mettre en évidence la présence d'oxygène et de soufre contribuant à l'oxydation des nanofils lors de l'exposition au soleil. D'après la littérature, les rayons UV seraient à l'origine en oxydant la surface des nanofils. Ce qui fragilise celle-ci, et permet une attaque plus facile des éléments susceptibles de corroder l'argent et ainsi détruire le réseau^{208,209}. Bien que les mécanismes soient semblables aux mécanismes de vieillissement observés sous forte humidité, ici l'élément déclencheur seraient les rayons UV à la place de l'humidité.

Cette étude globale de vieillissement, sous atmosphère ambiante, sous forte humidité et sous stress lumineux, a mis en évidence un effet clair de la morphologie sur la stabilité des électrodes.

A la fois le diamètre et la longueur sont importants, ainsi à résistance égale les nanofils plus courts seront plus stables du fait d'une quantité d'AgNW plus importante. Et les AgNW ayant un plus grand diamètre seront également plus stables car les phénomènes de détérioration, tels que les striction, sont moins marqués lorsque le diamètre est important. A morphologie égale, la densité de nanofils est également un facteur important sur la stabilité des électrodes. Les électrodes les plus denses auront toujours une meilleure stabilité.

Sous vieillissements accélérés (forte humidité et illumination), les deux diamètres de nanofils étudiés (40 nm et 90 nm), ont montré de très bonnes stabilités. Les électrodes ont été fonctionnelles jusqu'à 3 mois sous humidité, et sous illumination, les électrodes sont restées fonctionnelles sur une durée corrélée de 8 mois (avec le calcul de la durée équivalente en illumination réelle).

Ces études de vieillissement faisant intervenir une seule contrainte à la fois, permettent de décorrélérer les stabilités propres à chaque type de stress. Cependant, en utilisation réelle en dispositifs, les électrodes seront amenées à subir plusieurs stress combinés (température, humidité, lumière...)

L'objet de la partie suivante est de pouvoir étudier le comportement des électrodes dans un environnement avec stress combiné. Nous avons choisi d'exposer les électrodes à l'humidité et sous soleil.

En complément de cette étude, des méthodes de protection des nanofils vont également être étudiées dans ces mêmes conditions.

II.4-Stabilité sous stress croisés : illumination et humidité

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement des électrodes soumises à un stress, pouvant correspondre à l'environnement d'utilisation pour certaines applications. L'exposition sous lumière du soleil et forte humidité relative en simultanée a été étudiée. Pour cette étude, des méthodes de protection des réseaux d'AgNW ont également été proposées et testées. Comme notamment l'utilisation d'un dépôt de vernis commercial type siloxane (AE12) et un film barrière, commercial également de marque 3M, (Optical Clear Adhesive, OCA) ont été testés.

Les limitations de l'enceinte climatique utilisée (Qsun Xe-3 HSC) n'ont pas permis de reprendre les paramètres précédents de l'étude sur l'humidité seule ou l'irradiation seule. Les électrodes ont été soumises à une température de 38°C pour une humidité relative de 68 % et l'irradiation est donnée pour 0.68 W/m² à 340 nm (le spectre d'irradiation est de 300 nm à 800 nm), cette dernière est lue directement sur l'enceinte selon le temps de vieillissement. L'irradiation correspondrait à la lumière du soleil en été à midi en Europe.

Les résultats seront présentés en faisant un comparatif avec réseaux nus et réseaux encapsulés des électrodes D40L20 et D90L20. Les trois mêmes résistances seront reprises (80 ohms, 40 ohms et 20 ohms), pour étudier à nouveau l'effet de densité. Nous allons, dans un premier temps, étudier le comportement des électrodes nues, puis, nous nous concentrerons sur l'impact du film OCA, et enfin, nous étudierons l'impact du vernis AE12.

- *Electrodes nues sous stress croisés*

Le suivi des électrodes a été effectué sur une durée totale de 400 h, soit ≈ 16 jours.

Les graphes de la figure 97 ci-dessous, donnent la variation de la résistance des électrodes D40L20 et D90L20 en fonction du temps passée dans l'enceinte. Le même code couleur que les autres types de vieillissement est utilisé pour les différentes résistances initiales, carrés bleus pour 80 ohms, triangles noirs pour 40 ohms, et losanges rouges pour 20 ohms.

La figure 97a correspond au suivi des électrodes D40L20 sans encapsulation (l'axe des ordonnées est en échelle logarithmique). Les électrodes de 80 ohms subissent une augmentation rapide de la résistance avec un maximum à 600 % de la résistance initiale au bout de 218 heures (9 jours) d'exposition. Puis, un plateau jusqu'au 16^{ème} jour (400 heures). L'allure des courbes des électrodes à 40 ohms et à 20 ohms est semblable, une augmentation continue de la résistance jusqu'à 400 heures (≈ 16 jours) avec, respectivement, une augmentation à 170 % pour les électrodes à 40 ohms et une augmentation à 70 % pour les électrodes denses à 20 ohms.

L'insert que l'on voit sur le graphique est un suivi des 200 premières heures de stress avec l'axe des ordonnées en échelle linéaire, nous remarquons que pour les 3 résistances, les électrodes subissent d'abord une amélioration jusqu'à 10 % avant de voir leur résistance augmenter. Toutes les électrodes sont fonctionnelles à la fin des 400 heures de vieillissement.

La figure 97b est le suivi des électrodes D90L20 nues, l'axe des ordonnées est en échelle logarithmique. Les électrodes de 80 ohms ont subi une augmentation dans le temps, jusqu'à 10^4 % de la valeur initiale au bout de 400 heures de suivi (≈ 16 jours).

Les électrodes de 40 ohms et 20 ohms ont une allure semblable. Une augmentation continue de la résistance, pour les deux électrodes, jusqu'à l'arrêt du suivi au bout de 400 heures (≈ 16 jours). Les électrodes de 40 ohms ont tout de même eu une variation de résistance plus importante que pour les électrodes à 20 ohms. Ainsi à la fin de l'étude, la résistance des électrodes de 40 ohms est à plus de 600 % de la valeur initiale, et à 80 % de la valeur initiale pour les électrodes à 20 ohms. Les électrodes sont toutes fonctionnelles à la fin du suivi.

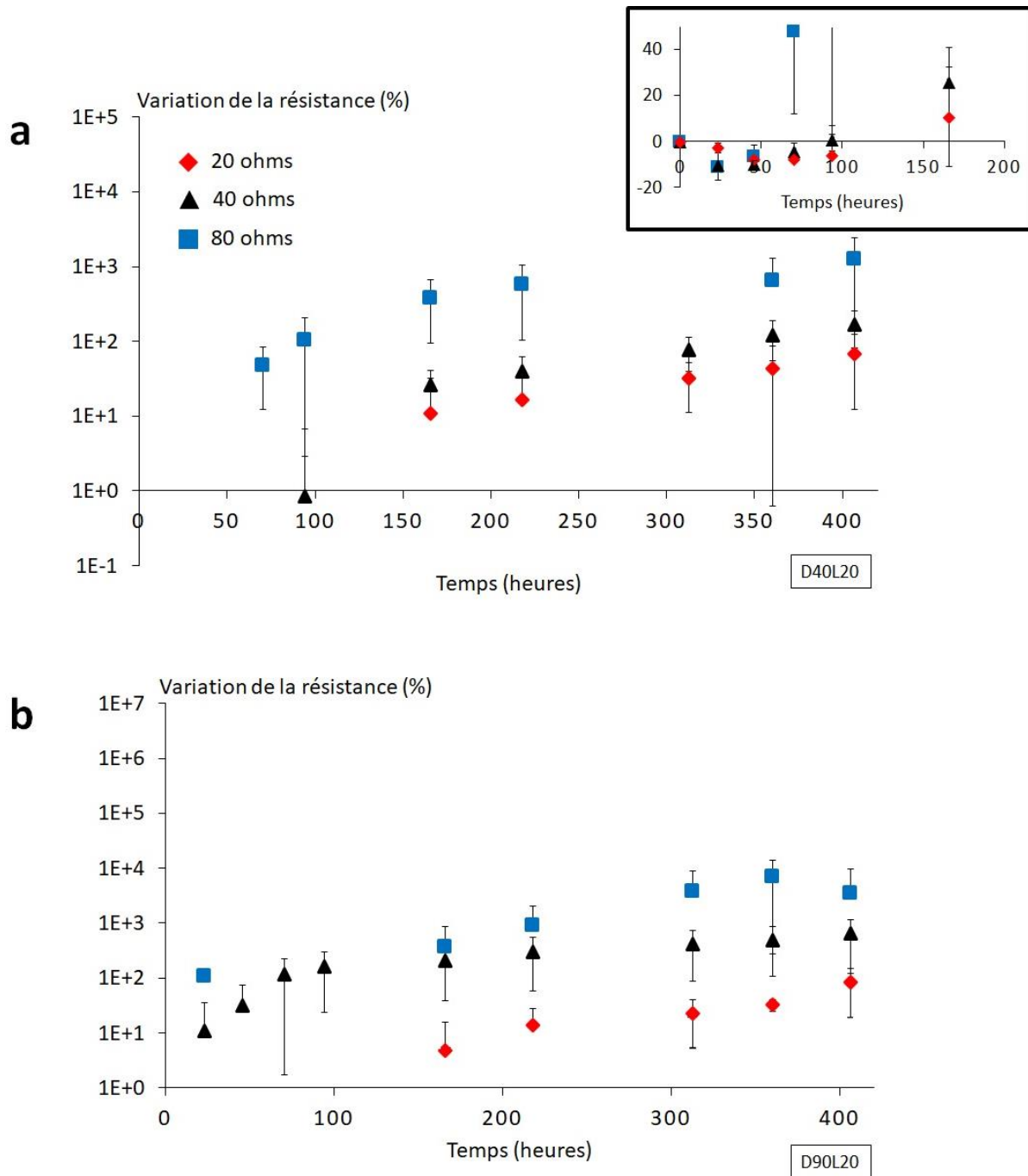


Figure 97. Variation de la résistance D90L20 et D40L20 sous stress croisés (illumination/humidité) en fonction du temps.

a : variation de la résistance des électrodes à base d'AgNW D40L20. **b** : variation de la résistance des électrodes à base d'AgNW D90L20.

Les contraintes d'accès de l'enceinte ne nous ont pas permis de pouvoir exposer les électrodes jusqu'à la perte de conduction. Il est donc difficile de comparer les résultats par rapport aux

stress d'humidité et de soleil isolés. De plus, les conditions sont moins drastiques (68 % de HR et 38°C). Cependant, nous pouvons tout de même souligner une très bonne stabilité dans ces conditions. Sur 16 jours de vieillissement, les électrodes les plus denses de 20 ohms (D90L20 et D40L20) n'ont pas doublé de résistance. Bien que les conditions soient moins agressives que lors des stress seuls, la dégradation des électrodes ne semble pas être accélérée avec cette combinaison, contrairement à ce que l'on pourrait penser.

Curieusement, l'effet de diamètre n'est aussi clair que sur les autres stress, pour les trois densités d'électrodes, les nanofils D40L20 et D90L20 semblent avoir la même stabilité.

L'effet de densité est, par contre, observé, avec les électrodes de 80 ohms qui ont subi la plus grande augmentation de résistance, puis les électrodes de 40 ohms, et enfin les électrodes de 20 ohms.

Les variations de résistance observées pour les électrodes nues serviront de point de comparaison pour les électrodes encapsulées afin d'évaluer la pertinence de la méthode d'encapsulation.

- *Encapsulation avec film barrière*

Dans cette partie, le niveau de protection du film barrière (OCA) est étudié. Cette protection est, notamment, utilisée lorsque l'on souhaite une imperméabilité à l'eau. Le film est déposé sur les électrodes par laminage juste avant l'étude.

Un effet de densité avec plusieurs résistances initiales (20 ohms, 40 ohms et 80 ohms), ainsi qu'effet de diamètre sont également étudiés.

La figure 98 correspond au suivi de la résistance des électrodes à base d'AgNW D40L20 et D90L20 encapsulées avec l'OCA dans les conditions de stress croisés.

Le graphe de la figure 98a correspond à la variation de la résistance des électrodes D40L20 en fonction du temps d'exposition. Durant les 100 premières heures de suivi (≈ 4 jours), la résistance ne change pas, pour les électrodes de 80 ohms.

Les électrodes à 40 ohms et à 20 ohms ont des allures de variation de la résistance semblables aux électrodes de 80 ohms. Un plateau durant les 100 premières heures, puis une augmentation, pour atteindre 60 % de la valeur initiale au bout de 400 heures (≈ 16 jours) pour les électrodes à 40 ohms et à 20 % pour les électrodes à 20 ohms.

La figure 98b reprend le suivi de la variation de résistances lorsque les électrodes D90L20 sont encapsulées par le film OCA. Les trois densités d'électrodes (80 ohms, 40 ohms et 20 ohms) suivent également une variation de résistance vraiment identique, avec une augmentation continue dès le début de l'exposition. Ainsi au bout de 400 heures de stress, pour les électrodes à 80 ohms la résistance finale est de 21 % de la valeur initiale, à 40 ohms celle-ci est de 16 %, et à 20 ohms la résistance finale est de 11 % la résistance initiale.

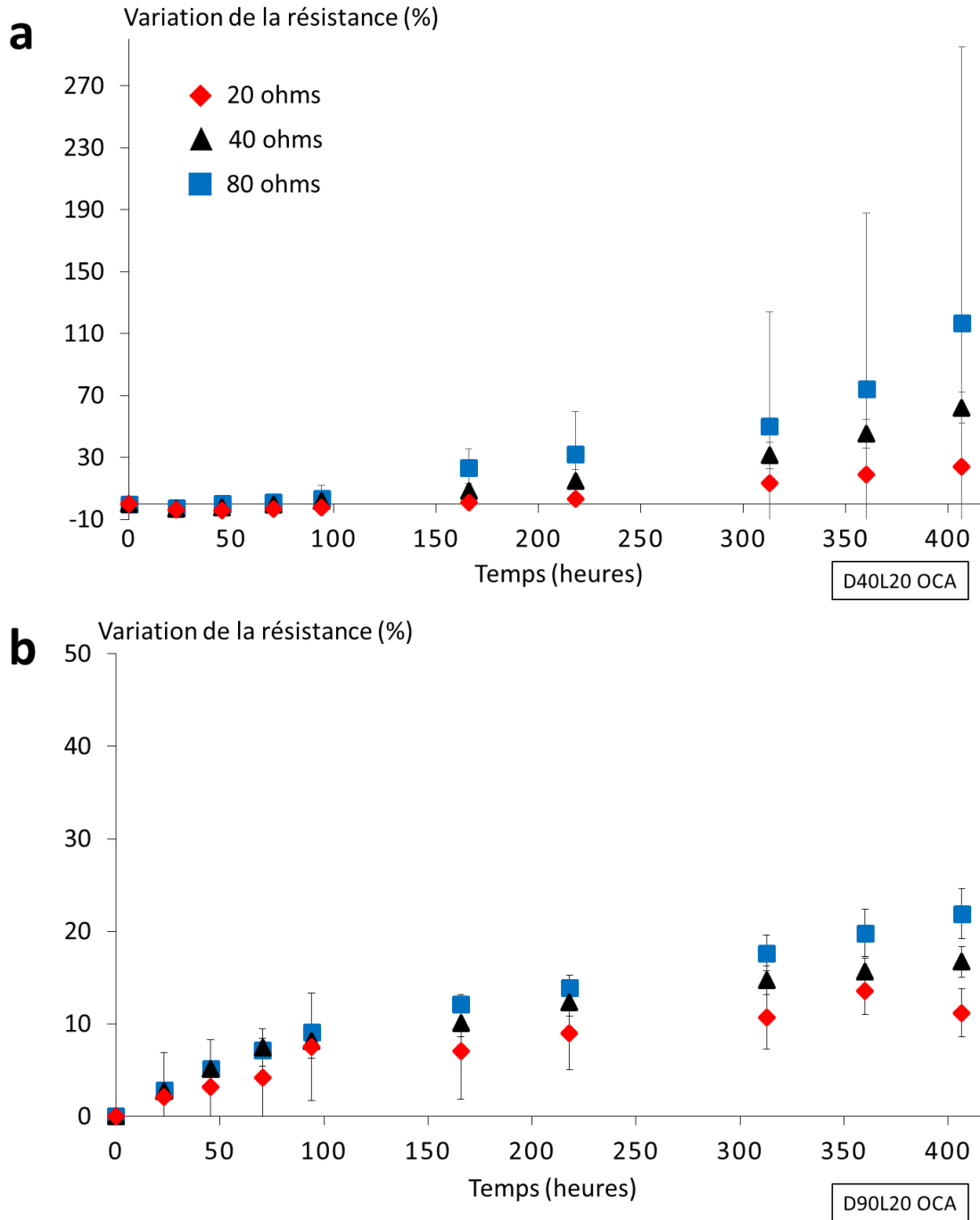


Figure 98. Variation de la résistance des électrodes D40L20 et D90L20 sous stress croisés avec une encapsulation OCA.

a : suivi de la résistance des électrodes D40L20 avec une encapsulation OCA. **b** : suivi de la résistance des électrodes D90L20 avec une encapsulation OCA.

L'effet du diamètre est marqué de façon significative sur les électrodes encapsulées avec de l'OCA. Effectivement, à densité de nanofils égale, au bout de 16 jours de suivi, les électrodes D40L20 subissent une plus grande augmentation de la résistance que les électrodes D90L20.

La densité également modifie la cinétique de dégradation, pour les deux types de nanofils (D90L20 et D40L20), les électrodes les moins denses subissent une augmentation plus marquée de la résistance de surface.

Avec cette protection, la résistance initiale augmente, ce qui souligne que la protection n'est pas complète et qu'une dégradation peut se produire. Le film OCA étant censé être imperméable, nous pouvons penser que cette dégradation est causée par l'insolation et la température. Cependant, la protection est efficace comparativement aux électrodes nues. La résistance pour les trois densités mesurées n'a pas doublé sur toute la durée du suivi

- *Encapsulation avec un vernis*

Pour la suite, nous allons nous pencher sur les résultats de vieillissement obtenus lors de l'encapsulation avec le vernis AE12 de marque IsoChem. Ce vernis de type polysiloxane est utilisé communément en tant qu'anti rayures, les propriétés barrières n'ont donc pas été évaluées par le fournisseur.

Les graphes de la figure 99 ci-dessous donnent le suivi de la variation de la résistance des électrodes encapsulés par le vernis AE12.

La figure 99a correspond à la variation de la résistance des électrodes D40L20 encapsulées par le vernis AE12. Les trois gammes de résistances étudiées ici (80 ohms, 40 ohms et 20 ohms) ont une allure de vieillissement semblable. Dès 24 heures de vieillissement, toutes les électrodes subissent un gain de conduction avec le temps, si bien qu'à 360 heures (15 jours) de stress, les électrodes à 40 ohms et 20 ohms de résistances initiales subissent une diminution de 30 % par rapport à la résistance initiale, et les électrodes de 80 ohms ont subi un abaissement de 15 %. Ces valeurs sont restées les mêmes lors de l'arrêt du suivi, à 400 heures (\approx 16 jours).

La figure 99b est le même graphe pour le suivi des électrodes D90L20. L'allure de la variation de la résistance est semblable à celui des électrodes D40L20. Toutes les électrodes de départ subissent également une amélioration de la résistance jusqu'à atteindre un abaissement de 15 % pour les trois résistances à 400 heures d'exposition (\approx 16 jours).

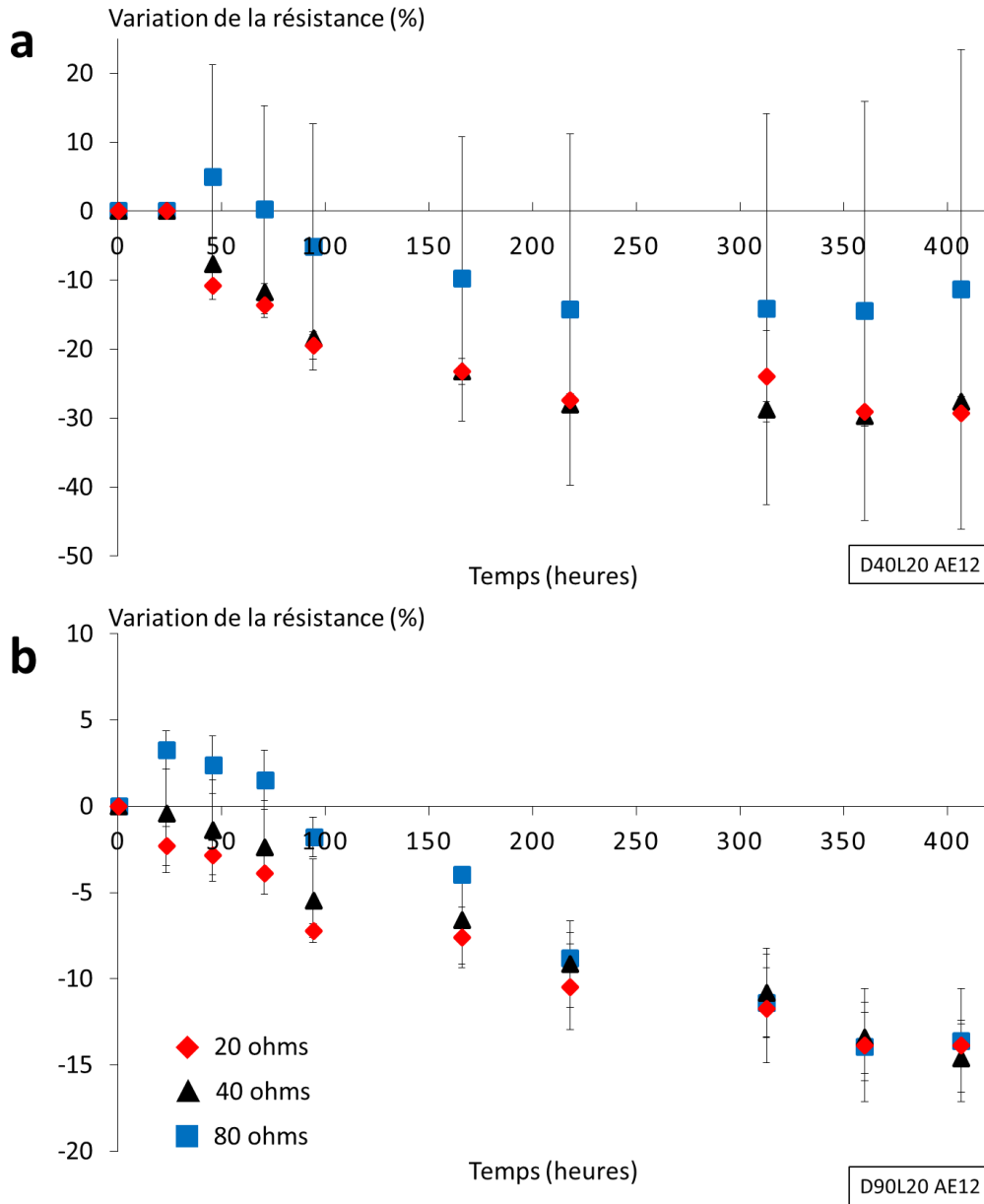


Figure 99. Variation de la résistance des électrodes D40L20 et D90L20 encapsulé avec AE12.

a : variation de la résistance des électrodes D40L20 encapsulées avec le vernis AE12. **b** : variation de la résistance des électrodes D90L20 encapsulées avec du vernis AE12.

L'encapsulation avec ce vernis semble être un bon choix de protection contre les stress environnementaux, bien que cela ne soit pas sa fonction première. De façon surprenante, le vernis fait mieux que protéger les électrodes, nous avons carrément un gain de performances avec la diminution de la résistance initiale.

Sur les deux diamètres de nanofils, il est difficile de conclure sur un réel effet de densité, car les résistances à la fin de l'étude sont semblables pour les trois densités étudiées (sauf les électrodes D40L20 de 80 ohms).

Le diamètre des nanofils pourrait influencer la cinétique de la variation de résistance. Les nanofils D40L20 ont une plus grande variation de résistance que les électrodes D90L20, sur la même période.

En comparaison avec l'OCA, la conclusion est donc que le vernis AE12 serait une meilleure encapsulation. En effet, au lieu de simplement retarder la détérioration (comme observé avec l'OCA), une amélioration de la conduction est observée. Pour pouvoir confirmer ces résultats, l'étude doit être faite sur une plus longue période.

Précédemment, grâce aux vieillissements sous illumination et sous forte humidité, nous avons conclu que l'amélioration était due à un frittage des jonctions, amorcé par l'humidité ou les UV. Le vernis étant déjà réticulé avant étude, celui-ci est censé être inerte au stress appliqué. L'amélioration de la résistance laisse à penser qu'une interaction est tout même possible, nous avons donc deux hypothèses : soit le vernis n'est pas totalement imperméable ce qui permet un frittage local dû à de l'humidité ou des rayons UV, ou bien, le vernis lui-même interagirait avec le réseau en permettant un frittage local. Pour étayer cette hypothèse des analyses complémentaires seraient nécessaires, notamment de l'XPS pour étudier l'interface vernis/nanofils (en passant par une préparation spécifique).

Bilan du chapitre 3

Dans cette partie, à la fois les performances et la stabilité sous différents stress des différentes morphologies de nanofils synthétisés ont pu être évaluées grâce à la fabrication d'électrodes sur substrats flexibles (type PEN).

Les électrodes ont été fabriquées en utilisant une méthode de dépôt par spray automatique directement sur le substrat. L'avantage est un dépôt contrôlé, homogène, reproductible et réalisable sur de grandes surfaces, et surtout permettant le dépôt d'une majorité de morphologies d'AgNW. De plus, l'avantage des AgNW en réseau percolant réside dans une

utilisation amoindrie de matière, le dépôt nécessite l'utilisation de très peu d'argent (moins de 1g/m² pour une électrode à 40 ohm/sq).

- *Propriétés optoélectroniques*

Les électrodes fabriquées ont été évaluées sur trois critères : la résistance de surface, la transmittance et le haze.

A résistance de surface semblable, les électrodes fabriquées avec des nanofils courts présentent une transmittance plus basse que celles des nanofils longs. Les électrodes fabriquées avec les nanofils courts (4 µm) n'excèdent pas 80 % de transparence maximale avec une gamme comprise entre 50 % et 80 %, tandis que les nanofils les plus longs étudiés (20 µm) permettent d'avoir des électrodes allant jusqu'à 97 % de transparence. A longueur d'AgNW égale la transmittance décroît avec le diamètre, dans des gammes similaires de transparence.

Le haze est également lié à la morphologie des nanofils, ainsi à transparence égale les nanofils fins ont un haze plus bas que les nanofils épais. Pour des AgNW courts (5 µm), le haze est fortement dépendant du diamètre. Plus la longueur augmente moins le diamètre influence le haze. Ainsi, pour des AgNW de 20 µm, le haze entre des nanofils de 40 nm et de 90 nm est très peu différent. Cette modulation permet de viser des hazes compris entre 1 % et 25 %.

Ces mesures ont donc permis d'identifier des propriétés pouvant se rapporter à des types de morphologies d'AgNW. Ainsi, les nanofils courts, ayant une bonne transparence couplée à une résistance de surface faible et un haze élevé sont compatibles avec la mise en œuvre de cellules solaires. Tandis que les nanofils de grande longueur, pour une résistance de surface faible, leur transparence est élevée et le haze très faible, ce qui en fait de très bons candidats pour les applications type écrans. Cette étude a permis également de constater que différentes morphologies d'AgNW peuvent donner des performances semblables.

- *Stabilité*

Au vu des très bonnes performances optoélectroniques, il était intéressant d'étudier l'impact des dimensions des AgNW sur la stabilité des électrodes.

Pour étudier l'impact de la morphologie sur la stabilité des réseaux d'AgNW, différentes densités de réseau (80 ohms, 40 ohms, 20 ohms) pour chacune des dimensions des AgNW

ont été étudiées sous différents environnements. Les environnements imposés sont l'atmosphère ambiante, la forte humidité, et l'illumination continue du soleil.

La morphologie des nanofils influence la stabilité des électrodes quel que soit le stress étudié dans ce chapitre. Les nanofils les plus fins seront moins stables, ainsi que les plus longs, pour des électrodes à résistance de surface égale. De plus, la densité également influe sur la stabilité, les réseaux les moins denses vieillissent plus rapidement. Les analyses de la variation de la résistance des électrodes, couplées avec des observations MEB et des analyses élémentaires EDX, ont permis de proposer un mécanisme de dégradation faisant intervenir à la fois du frittage au niveau des jonctions du réseaux (amélioration de la résistance) et de la striction des nanofils (dégradation de la résistance). Les facteurs menant à la détérioration des AgNW sont la corrosion (soufre oxygène), les UV, la température et l'humidité.

Globalement, les AgNW sont relativement stables sous forte humidité ou sous illumination continue, les électrodes à 20 ohms sont encore conductrices même après 90 jours de stress.

Dans cette étude, des méthodes de protection des électrodes ont également été étudiées, l'encapsulation avec un film barrière transparent (OCA) et avec un vernis anti-rayure (AE12), tous deux disponibles dans le commerce.

L'utilisation d'encapsulation pour protéger le réseau permet un gain considérable en stabilité, avec une cinétique de détérioration très diminuée pour le film OCA par rapport à une électrode nue. Et pour le vernis AE12, la conduction de départ est même améliorée avec une diminution, jusqu'à 30 %, de la résistance de départ. Contrairement à l'OCA qui ne fait que retarder la détérioration, l'AE12 améliore le réseau, des analyses supplémentaires devront être menées pour définir la nature de cette amélioration.

Maintenant que les propriétés optoélectroniques et physico-chimiques de chaque morphologie ont été établies, nous allons nous intéresser dans le chapitre suivant à la réponse biologique des cellules en présence des différentes morphologies de nanofils.

Chapitre 4 : Etudes de toxicité

Les mesures de performances des électrodes à réseaux 2D d'AgNW développées dans le chapitre 3 nous ont permis de constater que plusieurs morphologies de nanofils peuvent conduire à des performances équivalentes. De plus, plusieurs méthodes de *Safer by Design* ont été évoquées (Cf. Chapitre 1.IV.3), comme l'encapsulation ou un changement morphologique, pour tenter de contrôler la toxicité de nos nanofils.

Les stratégies retenues pour le *Safer by Design* dans le cadre de ces travaux pourraient être l'utilisation d'une structure cœur-coquille en utilisant une coquille type Ag₂S et le changement morphologique :

- La structure Ag₂S permet de maîtriser la dissolution des matériaux en milieu biologique¹⁸⁶, cette dernière à l'origine des propriétés biocides des AgNP est également le facteur principal de toxicité. Pour les nanofils, la toxicité par dissolution est tout de même contestée dans la littérature¹⁷⁶, et celle-ci ne semble pas être la cause principale.
- Le contrôle morphologique concerne le changement des dimensions et de la forme des AgNW. Les dimensions et la rigidité sont des facteurs importants de toxicité pour les nanomatériaux à fort facteur de forme¹⁷¹. Avec la synthèse polyol, nous avons la possibilité de changer les dimensions (comme vu dans le chapitre 2) mais également d'élaborer d'autres structures, comme les nanocercles.

Dans cette quête de structure *safer by design*, il faut tout de même garder en tête que les propriétés optoélectroniques des AgNW ne doivent pas être altérées.

La littérature concernant les nanomatériaux à fort facteur de forme met plus en avant « l'effet fibre » que la dissolution dans la toxicité. Nous nous sommes donc concentrés en premier lieu sur le changement morphologique, de plus, les propriétés optoélectroniques auront moins tendance à être altérées via cette approche.

- *Approche safer by design : contrôle morphologique*

Pour cette approche morphologique, nous avons fait le choix du contrôle des dimensions (avec les nanofils déjà synthétisés) et également un contrôle de la forme avec la synthèse de nanocercles. Ces deux structures pourront donc être comparées au niveau de la toxicité mais également dans les propriétés optoélectroniques.

Dans cette partie nous allons évoquer brièvement la stratégie de mise en œuvre des nanocercles.

La synthèse des nanocercles se fait via un procédé polyol modifié tiré de la littérature²¹⁰.

Les réactifs sont similaires à la synthèse de nanofils d'argent, de l'AgNO₃ comme source d'argent, du PVP en tant qu'encapsulant et l'utilisation de deux nucléants (NaCl et NaBr), seul le procédé diffère.

Contrairement à la synthèse d'AgNW, la nucléation se fait à chaud : le solvant est thermalisé à 148°C, puis les réactifs en solubilisés séparément (solution d'AgNO₃ dans EG et solution de PVP + nucléants dans EG) sont ajoutés via un goutte-à-goutte très lent (0.75 mL/min). La synthèse est arrêtée 15 min après l'ajout, puis une purification par décantation est effectuée.

A partir de cette synthèse de référence, une brève étude paramétrique a été faite afin d'étudier un éventuel impact morphologique, comme l'indique le tableau ci-dessous.

Référence de synthèse	Quantité de PVP	Quantité de nitrate d'argent	Quantité de NaCl	Quantité de NaBr	Température	Débit de l'ajout des solutions
DTHJ08	1.77 g (PVP360)	680 mg	50 μ mol	65 μ mol	160°C	10 ml/min
DTHJ037 (synt. littérature)	950 mg (PVP55)	950 mg	Traces (EG non distillé)	75 μ mol	148°C	0.75 ml/h
DTHJ039	1.77 g (PVP360)	680 mg	50 μ mol	65 μ mol	160°C	7 ml/min
DTHJ040	1.77g (PVP360)	680 mg	35 μ mol	65 μ mol	160°C	7 ml/min
DTHJ041	1.77 g (PVP360)	680 mg	50 μ mol	65 μ mol	160°C	4.2 ml/min
DTHJ043	1.77 g (PVP360)	680 mg	Traces (EG non distillé)	65 μ mol	160°C	3 ml/min

Tableau 9. Etude paramétrique de la synthèse de nanocercles d'argent.

Les paramètres de la littérature ont très vite été mis de côté (DTHJ037, dans le tableau), car, dans un premier temps, la quantité de nanocercles était très basse au regard des autres produits synthétisés (nanofils, nanoparticules), et en second lieu, nous nous sommes rendu compte qu'avec la synthèse DTHJ08 (permettant la synthèse de nanofils fins et longs) des nanocercles étaient présents en faible quantité également.

L'étude paramétrique s'est donc focalisée sur une optimisation de la synthèse DTHJ08 afin d'orienter la synthèse vers une plus grande quantité de nanocercles.

La figure 100 ci-dessous est une visualisation au MEB des structures obtenues, le diamètre des cercles obtenus se trouve dans une gamme de 8 μ m à 30 μ m pour des diamètres de nanofils de l'ordre de 200 nm.

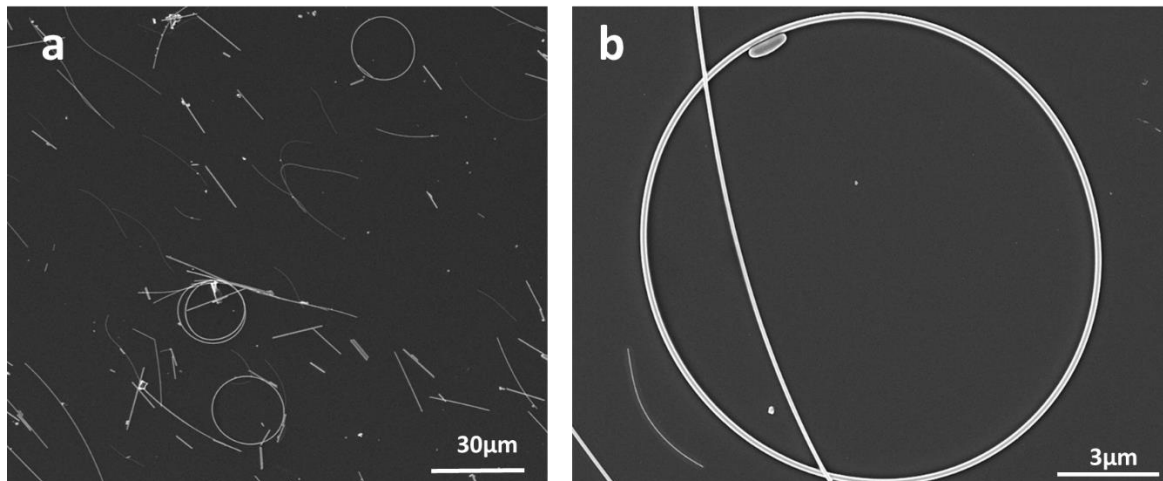


Figure 100. Images MEB de nanocercles purifiés.

a : vue d'ensemble ; **b** : agrandissement sur un nanocercles.

Ces premières synthèses permettent de fabriquer des nanocercles mais une étude paramétrique poussée doit être mise en place.

De plus, la purification est très délicate car nous n'avons actuellement aucune méthode permettant de les isoler des autres produits afin d'étudier leur toxicité et faire des électrodes.

Cette première étude ne permettant pas d'améliorer la quantité des nanocercles synthétisée, l'étude des effets du diamètre et de la longueur a donc été retenue.

Les dimensions correspondant à celles étudiées dans le chapitre 3, et qui ont démontrées leurs potentialités en performance.

Plusieurs morphologies ayant des performances similaires peuvent satisfaire un même type d'application, le but est d'étudier la réponse toxicologique de ces structures pour trouver optimiser le couple toxicité/performance des AgNW.

- **Stratégie pour la détermination de la toxicité des AgNW**

Les voies de pénétration identifiées dans la littérature sont la voie cutanée, l'appareil respiratoire et l'appareil digestif. Dans cette étude, deux voies ont été simulées via des études *in vitro* sur des fibroblastes (voie cutanée) et sur des macrophages (voie respiratoire).

L'étude sur les fibroblastes, réalisée en collaboration avec Benjamin Gilbert (Berkeley Lab), permet de mettre en évidence la réponse typique d'une cellule non immunitaire face à une mise en contact avec les nanofils d'argent de dimensions compatibles avec une intégration.

L'étude sur les macrophages, menée en collaboration avec Thierry Rabilloud et Catherine Aude-Garcia (CEA/BIG), donne la réponse d'une cellule immunitaire face à un contact dans les mêmes conditions que les fibroblastes.

Du fait de la grande attention apportée à la purification des objets (chapitre 2.II.2), les résultats de toxicité obtenus reflètent bien une contribution unique des nanofils, sans interférence avec une réponse qui pourrait être induite par des sous-produits.

Dans les parties suivantes, nous allons détailler ces deux études en mettant en avant les spécificités de détoxification de chaque type cellulaire lors d'une intoxication avec les nanofils d'argent et ainsi trouver les dimensions *safer by design*.

I-Toxicité sur les fibroblastes

Les fibroblastes sont des cellules non immunitaires présentes dans les tissus dits conjonctifs de l'organisme. Ces tissus permettant le soutien et la protection des organes sont la peau, les tendons ou bien le cartilage. Le choix d'étude sur ce type cellulaire permet de mimer le comportement cellulaire suite à une contamination par voie cutanée.

Les études réalisées sur cellules non immunitaires ont pu être menées grâce à la collaboration des Dr Sylvia Lehmann et Dr Muriel Viau de ISTerre.

La plupart des études menées dans la littérature sur la toxicité des nanofils d'argent sont faites sur des cellules immunitaires ou pulmonaires^{175,211-213}. Pourtant les autres cellules sont également capables d'internaliser les nanomatériaux via un mécanisme d'endocytose et il a été démontré que les nanomatériaux peuvent traverser la barrière épithéliale¹⁷⁹.

Les nanofils, bien qu'ils soient encapsulés dans les dispositifs, peuvent entrer en contact avec la peau principalement durant le procédé de fabrication ou à la fin de vie du dispositif.

Cette étude *in vitro* sur les cellules non immunitaires, à savoir les fibroblastes, a pour but d'évaluer la sévérité des effets des nanofils d'argent lors d'une éventuelle mise en contact avec la peau. L'effet du diamètre a également été étudié. Pour s'assurer que la dissolution

n'interagit pas dans la toxicité, des tests de dissolution ont été menés. Puis, nous avons évalué la viabilité cellulaire et enfin des mesures de stress oxydatif ont été faites.

I.1-Viabilité cellulaire pour les fibroblastes

L'étude de viabilité cellulaire permet de déterminer la dose d'AgNW nécessaire pour inhiber l'activité cellulaire de la moitié de la population de cellules étudiées, cette dose est notée IC50 (concentration d'inhibition de 50 % de la population). En deçà de cette dose, les nanofils ne sont pas considérés comme étant toxiques.

Dans cette étude, nous avons exposé différentes morphologies d'AgNW à des fibroblastes de souris (L929) et des fibroblastes humains (HPFM 168).

Le tableau ci-dessous reprend les morphologies des AgNW utilisés pour les tests : nous avons fixé la longueur à 10 μm , puis le diamètre a été modulé à 40 nm (D40L10), 60 nm (D60L10) et 90 nm (D90L10).

Le but ici est de pouvoir étudier un effet de diamètre. Les AgNW ont été incubés avec les cellules pendant 24h dans un milieu DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) à 37°C à différentes concentrations puis la viabilité par rapport au contrôle a été évaluée.

	D40L10	D60L10	D90L10
Diamètre (nm)	36 \pm 4 (lot 1)	55 \pm 8 (lot 1)	93 \pm 11 (lot 1)
	33 \pm 3 (lot 2)	65 \pm 11 (lot 2)	Idem sans décantation successive (lot 2)
Longueur (μm)	9 \pm 3 (lot 1)	9 \pm 2 (lot 1)	9 \pm 3
	8 \pm 3 (lot 2)	9 \pm 2 (lot 2)	
FF	250 (lot 1)	164 (lot 1)	97
	243 (lot 2)	139 (lot 2)	

Tableau 10. Dimensions des AgNW utilisés pour les études de toxicologie sur les fibroblastes.

1.1.1-Dissolution dans le milieu

Afin de s'assurer que la dissolution des nanofils d'argent n'impacte pas la toxicité, nous avons d'abord incubé les nanofils seuls dans le milieu biologique et dans les conditions expérimentales, puis nous avons mesuré la quantité d'argent ionique présent dans le milieu par ICP-MS (Couplage Plasma Induit par haute fréquence – Spectrométrie de Masse).

Pour vérifier la répétabilité des mesures, deux lots différents d'AgNW ont été mesurés. Les nanofils ont été incubés à une concentration de 5 µg/mL (détail en Annexe 4.1).

Sur le graphe ci-dessous (figure 101), la concentration en argent dissous pour chaque morphologie après 24h d'incubation a été relevée.

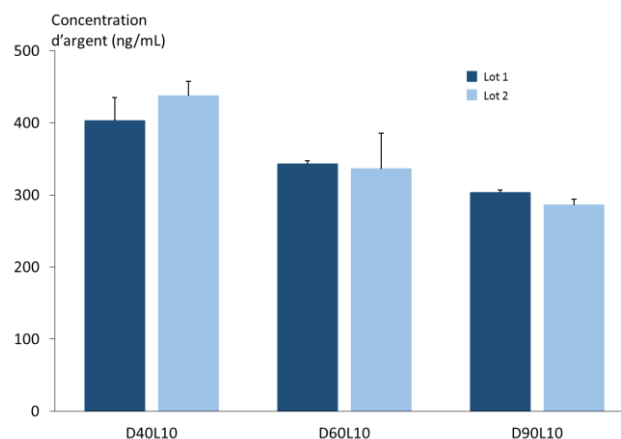


Figure 101. Quantité d'argent dissous durant 24h d'incubation dans le milieu biologique.

Nous remarquons que pour chaque type de nanofils, les deux lots testés présentent une dissolution similaire. La concentration maximale d'ions argent relevé est de 400 ng/mL pour les nanofils fins de 40 nm (D40L10) et la minimale obtenue est de 300 ng/mL pour les plus gros à 90 nm (D90L10), les nanofils standards de 60 nm (D60L10) présentent une concentration intermédiaire de 350 ng/mL.

La quantité d'argent dissoute relevée pour la plus haute concentration pour D40L10, est de seulement 8% de la concentration d'argent initialement introduite, et la plus basse est de 6% (pour D90L10).

Nous pouvons distinguer ce qui pourrait ressembler à un effet de diamètre sur la dissolution mais l'écart très bas de seulement 2% ne nous permet pas de donner des certitudes en ce sens.

La quantité d'argent ionique étant largement inférieure à la concentration provoquant de la toxicité (1µg/mL), nous pouvons affirmer que, par les études présentées ci-après, la toxicité des nanofils dépendra bien seulement du facteur de forme et non de l'argent dissous.

1.1.2-Viabilité cellulaire : traitement par MTT

La longueur des nanofils a été fixée afin de pouvoir étudier l'effet du diamètre. L'analyse MTT (3-(4,5-diMethylThiazol-2-yl)-diphenyl-Tetrazolium bromide) est une mesure de l'activité cellulaire grâce à une réduction du MTT (jaune) en formazan (de couleur violette). L'intensité est mesurée par absorbance avec comme référence les cellules non incubées avec les AgNW.

Pour la détermination de l'IC50 nous avons incubé pendant 24h les nanofils avec des fibroblastes à 37°C, suivant différentes concentrations d'AgNW allant de 0,2 µg/mL à 360 µg/mL. Puis les cellules ont été traitées au MTT et la mesure s'est faite par absorbance avec un lecteur de microplaques.

Les graphes de la figure 102 ci-dessous donne la viabilité cellulaire en fonction de la dose en AgNW, pour les cellules L929 (figure 102a) et HPFM 168 (figure 102b).

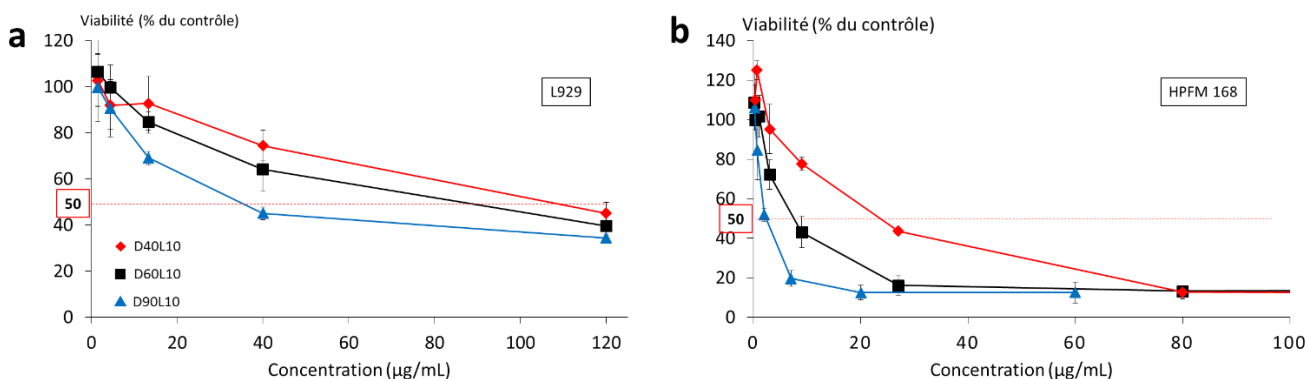


Figure 102. Viabilité des fibroblastes selon différentes doses de nanofils d'argent.

a : L929 ; **b** : HPFM 168. Les cellules sont incubées avec différentes morphologies d'AgNW, D40L10, D60L10 et D90L10, de diamètre croissant. La toxicité augmente avec le diamètre pour les deux types de fibroblastes.

Sur la figure 102a, les nanofils de diamètre épais D90L10 présentent la IC50 la plus basse de 40 µg/mL, puis nous avons les nanofils de diamètre intermédiaire D60L10 avec une IC50 de 80 µg/mL, et enfin les nanofils fins D40L10 qui donne une IC50 de 100 µg/mL.

Sur la figure 102b, les nanofils D90L10 présentent une IC50 de 3 µg/mL, les nanofils D60L10 engendrent une IC50 de 10 µg/mL, et les nanofils D40L10 donnent une IC50 de 21 µg/mL.

La première chose constatée est la dose élevée qu'il faut administrer pour atteindre l'IC50 pour les cellules L929, même pour les AgNW les plus toxiques il faut 40 fois la dose correspondante à celle des ions argent.

Pour les HPFM 168, les doses mesurées sont anormalement basses comparées à l'autre type cellulaire, si bien que la toxicité des nanofils les plus épais (D90L10) est quasiment au niveau du nitrate d'argent mesuré (2,5 µg/mL). Malgré cela, la même tendance est observée, plus le diamètre augmente, plus les nanofils sont toxiques.

Au moment où ce manuscrit est écrit, aucune étude de ce type n'a été publiée dans la littérature, l'étude de l'effet de la longueur a largement été privilégiée. Nous n'avons donc pas de point de comparaison pour interpréter les résultats, l'hypothèse émise est donc qu'il y a une différence d'interaction entre les nanofils de faible et de grand diamètre une fois dans la cellule ou bien une différence d'internalisation.

Les études qui suivent ont été réalisées seulement avec les fibroblastes L929.

Nous avons donc mesuré dans un premier temps l'internalisation des AgNW aux diamètres extrêmes, soit les nanofils D40L10 et D90L10. Pour cette analyse ainsi que les suivantes, nous nous sommes basés sur le nombre de nanofils plutôt que la concentration.

Ci-dessous la formule utilisée pour passer de la concentration massique en argent au nombre de nanofils par unité de volume :

$$N = \frac{C}{\pi R^2 l \rho}$$

Avec N le nombre moyen de nanofils par mL, C la concentration massique en argent (g/mL), R le rayon moyen du nanofil (cm), l la longueur moyenne du nanofil (cm) et ρ la masse volumique de l'argent métallique (g/cm³).

Nous avons fait ce choix car c'est le système qui serait le plus approprié si l'on se base seulement sur la toxicité liée au facteur de forme, dans littérature certains auteurs

préconisent l'utilisation d'alternatives plus juste pour les nanomatériaux comme la surface spécifique ou le nombre de matériaux à la place de la masse¹⁶⁴.

En effet, en se basant sur la concentration massique, si nous avons plus de nanofils fins que d'épais ce serait susceptible de biaiser les observations. Nous avons d'ailleurs converti les résultats de viabilité en fonction du nombre de fils, la tendance reste identique (Cf Annexe 4.1).

L'internalisation par les cellules a été mesurée au microscope optique à fluorescence (figure 103), après une incubation de 24h avec les nanofils D40L10 et D90L10 à une concentration de 10^6 NF/mL (NF pour nanofils).

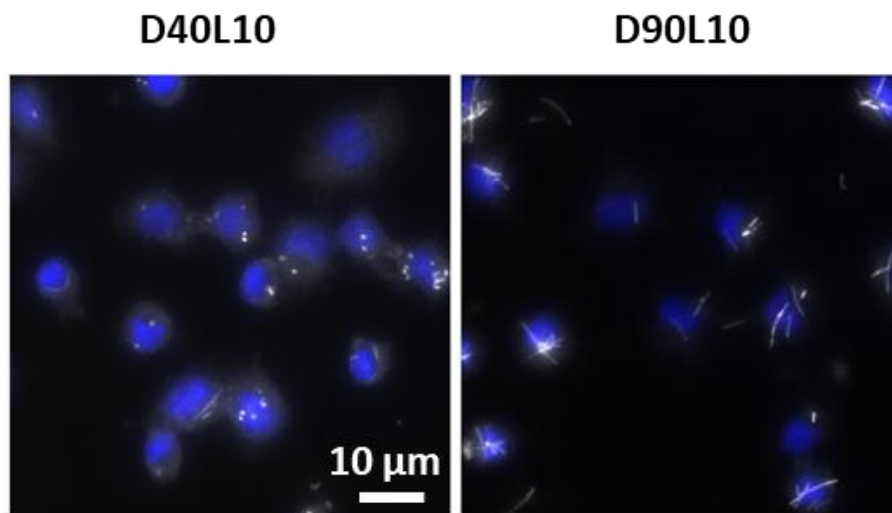


Figure 103. Internalisation des nanofils D40L10 (gauche) et D90L10 (droite) dans les fibroblastes L929, visualisés en microscopie à fluorescence

Images de microscopie en fluorescence des nanofils internalisés dans les cellules, aucune différence d'internalisation entre les deux diamètres observés. Les zones bleues représentent les noyaux cellulaires révélés par une coloration Hoechst. Les zones blanches sont les nanofils.

Les images de la figure 102 permettent de voir les nanofils internalisés en microscopie à fluorescence, le noyau cellulaire apparait en bleu grâce à une coloration Hoechst qui permet de marquer l'ADN (Acide désoxyribonucléique) et de visualiser plus facilement le noyau. En blanc, nous avons les nanofils, les D40L10 apparaissent sous forme de points blancs, tandis que les D90L10 ont la forme rectiligne.

Sur ces observations, l'internalisation semble comparable pour les nanofils D40L10 et D90L10, il semblerait donc que les nanofils sont internalisés de la même façon pour les deux diamètres. Cependant, nous pouvons souligner une forme différente dans les cellules. Les nanofils D40L10 apparaissent sous forme de points, comme une réorganisation sous forme de particules, et les D90L10 gardent leur forme rectiligne de nanofils.

Si l'internalisation est la même, la différence de toxicité serait donc due à des interactions différentes dans la cellule qui seraient liées au diamètre.

Des analyses complémentaires par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) ont été menées pour visualiser et analyser les interactions qui s'opèrent entre les cellules et les nanofils internalisés. Pour chaque diamètre de nanofils, une cartographie chimique de l'argent a été faite pour faciliter la visualisation intracellulaire. La combinaison avec des analyses tomographiques a permis d'étayer notre hypothèse.

La figure 104 ci-dessous reprend les résultats de ces études menées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble avec la collaboration du Dr Ana-Elena Pradas del Real.

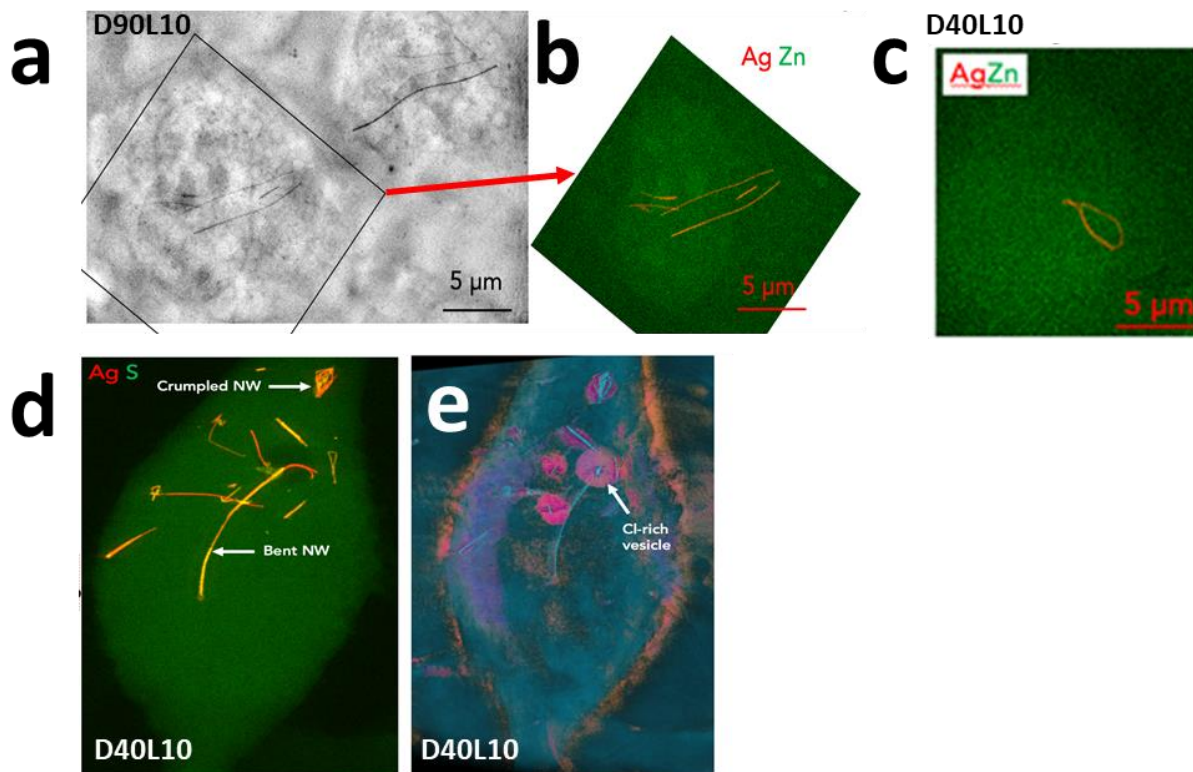


Figure 104. Analyse des mécanismes d'internalisation par spectrométrie de fluorescence des rayons X et tomographie. **a** : Image TEM de nanofils épais D90L10 internalisés dans une cellule. **b** : Cartographie chimique de l'argent et du zinc. **c** : Cartographie chimique des nanofils fins (D40L10). Les nanofils épais restent droits dans la cellule tandis que les fins sont recourbés. **d** : Cartographie chimique de l'argent et du soufre dans une cellule ayant internalisé des nanofils. **e** : idem à la figure d reprise en holotomographie, les zones en rose sont les vésicules.

Sur la figure 104a nous avons une image d'une cellule ayant internalisé des nanofils de gros diamètre (D90L10) (à gauche), puis la zone avec un cadre noir a été reprise par cartographie chimique de l'argent et du zinc (figure 104b) : les nanofils localisés sont rectilignes.

La figure 104c est également une cartographie chimique des nanofils fins (D40L10) internalisés par une cellule : les nanofils semblent recourbés sur eux-mêmes. Nous remarquons que les AgNW D90L10 conservent une forme droite même dans la cellule, tandis que les AgNW D40L10 semblent être déformés et repliés.

La figure 104d reprend une autre cellule ayant internalisé des nanofils fins : une cartographie chimique de l'argent et du soufre a été effectuée. Nous voyons que certaines parties des nanofils contiennent du soufre. Les nanofils sont soit totalement enroulés ou bien incurvés.

La même cellule observée par tomographie (figure 104e) permet de mettre en évidence des zones riches en chlore (en rose) et les nanofils d'argent se trouvent partiellement ou totalement à l'intérieur de la cellule lorsqu'ils sont enroulés.

En comparant les deux images (figure 104e et 104d), nous constatons que les parties sulfurées des nanofils d'argent sont en dehors des zones chlorées. Le phénomène de sulfuration est également observé sur les AgNW D90L10 dans les cellules, cependant dans le milieu biologique seul, aucune transformation n'a été observée même après 7 jours d'incubation.

Dans la littérature, la sulfuration des nanomatériaux a été évoquée comme faisant partie du mécanisme de défense de la cellule^{212,214}, d'où la non spécificité dans notre étude, nos deux types de nanofils sont sulfurés.

Les zones roses identifiées sur l'image par tomographie correspondraient à des vésicules type endosomes/Lysosomes d'où la forte concentration en chlore due à la sécrétion d'acide hypochloreux (HClO) et d'autres composés chlorés²¹².

Les nanofils fins enroulés se trouvent dans les endosomes, et certains, seulement recourbés ne sont pas totalement dans l'endosome.

Partant de ce constat, nous pouvons déduire que les nanofils épais (D90L10), rectilignes dans les cellules, ne sont pas totalement dans les endosomes. A partir de ces résultats, il apparaît donc que les nanofils de petit diamètre sont suffisamment flexibles pour être contenus dans les endosomes, contrairement aux nanofils avec un grand diamètre.

Les études de viabilité cellulaire ont permis de mettre en évidence une toxicité dépendante du diamètre, plus les nanofils sont fins, moins ils sont toxiques.

Les études complémentaires de XRF couplées à de la tomographie indiquent une conformation différente des nanofils lorsqu'ils sont internalisés, les nanofils fins ont tendance à s'enrouler dans les vésicules tandis que les nanofils épais restent rectilignes.

Le stress oxydant est la conséquence la plus rapportée dans la littérature lors de contacts avec les nanomatériaux. Le niveau de stress oxydant doit être très différent entre les nanofils de faible et de grand diamètre, étant donnée une dose différente de toxicité.

Dans la partie suivante nous allons nous intéresser à l'étude du stress oxydant.

I.2-Stress oxydant

Dans les cellules, il existe naturellement des espèces réactives oxydantes qui sont produites et détoxifiées selon un équilibre bien établi. Les espèces oxydantes les plus communes sont essentiellement des espèces oxygénées (exemple le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2) ou bien nitrées (exemple le monoxyde d'azote radicalaire $NO\cdot$). On parle de stress oxydant lorsque cet équilibre est rompu et que la quantité d'espèces oxydantes se trouve en excès par rapport à la capacité de détoxification de la cellule, ce qui conduit à différents dommages pouvant causer la mort cellulaire. Les espèces contribuant au déséquilibre sont notamment les métaux, ce qui inclut donc les nanomatériaux métalliques, d'où ici, la nécessité de quantifier ce stress oxydant.

Pour pouvoir déterminer l'intensité du stress oxydant pour les nanofils D40L10 et D90L10, les fibroblastes ont été incubés avec 10^6 NF/mL et 10^8 NF/mL durant 24h. Les mesures ont été faites par microscopie de fluorescence après l'introduction de sondes pour chaque type d'indicateur analysé.

Pour cette étude, nous avons sondé la génération de ROS en utilisant la sonde CM- H_2DCFDA , la diminution de l'intégrité de la membrane mitochondriale (MMP) en utilisant la sonde JC-1, la libération de calcium intracellulaire (Ca) en utilisant la sonde Fluo-4 AM, et l'intégrité membranaire de la cellule (PI) avec de l'iodure de propidium. La mesure de la fluorescence a été effectuée via ImageJ.

Le graphe de la figure 105 ci-dessous nous donne les résultats des analyses effectuées.

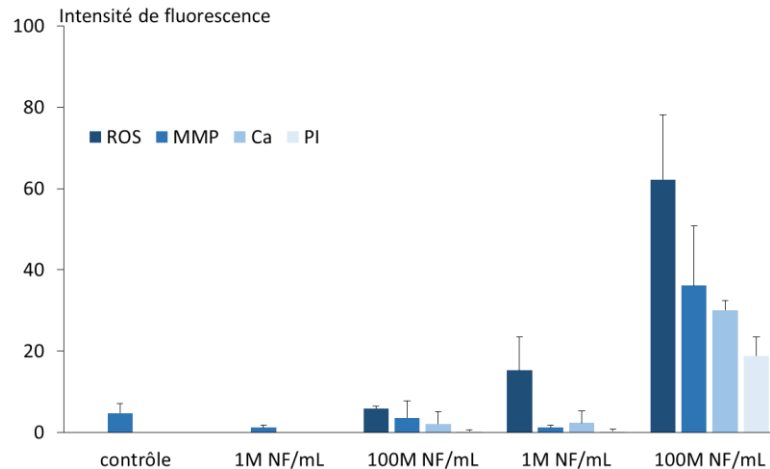


Figure 105. Mesures des indicateurs de stress oxydant pour les nanofils fins (D40L10) et épais (D90L10).

ROS : Taux d'espèces réactifs de l'oxygène. **MMP** : Changement du potentiel de la membrane mitochondriale. **Ca** : Taux de calcium intracellulaire. **PI** : Intégrité membranaire.

Pour la génération de ROS, les nanofils D40L10 ne présentent aucune augmentation significative tandis que D90L10, pour la dose la plus élevée (100M NF/mL), présentent une augmentation de plus de 60%.

L'intégrité de la membrane mitochondriale (MMP) n'est pas affectée pour les nanofils D40L10 sur les deux doses administrées, pour D90L10 seulement la dose la plus élevée donne une augmentation significative d'une perturbation de la membrane de 40%.

Pour la libération de calcium (Ca) nous avons également, à dose équivalente, une augmentation significative de la libération de calcium pour les nanofils D90L10 tandis que pour les nanofils fins rien n'est mesuré (au niveau du contrôle).

Nous trouvons de même pour la mesure de l'intégrité membranaire (PI), seuls les nanofils D90L10 indiquent une perméabilité membranaire pour la plus grande dose tandis que les nanofils D40L10 ne montrent aucun signe de perturbation de la membrane cellulaire.

L'analyse de ces résultats de stress oxydant montre que les nanofils les plus épais (D90L10) sont en tout point largement plus toxiques que les fins (D40L10), pour des objets de 10 μm de longueur. La différence de conformation des nanofils dans les cellules serait un facteur déterminant dans la toxicité. Mais pourquoi les nanofils fins sont enroulés dans les endosomes alors que les épais restent droits ?

Pour donner des éléments de réponse, une hypothèse portant sur les forces d'interaction mis en jeu lors de l'internalisation et l'élimination des nanofils dans les endosomes a été émise. Des calculs de force de courbure des nanofils en fonction du diamètre et l'élasticité des endosomes ont été effectués par l'équipe de Benjamin Gilbert (Berkeley Lab), dans l'optique de confirmer les mécanismes de toxicité.

D'une part, le calcul des forces requises pour déformer chacun des nanofils testés a été fait. Ce calcul est basé sur la formule ci-dessous, tirée de la mécanique des milieux continus :

$$F_B = \frac{\pi^2 E I_{pent}}{4L^2}$$

Avec F_B la force de déformation des AgNW en Newtons (N), E le module d'Young appliqué aux AgNW en Pascals (Pa) et la valeur est appliquée selon des mesures effectuées dans la littérature²¹⁵⁻²¹⁷, L la longueur des nanofils en mètres (m) et I_{pent} exprimé en mètre à la puissance 4 (m^4), est le moment quadratique liée à la déformation et est dépendant de la géométrie du matériau. Ainsi, pour une géométrie pentagonale I_{pent} s'écrit :

$$I_{pent} = \frac{1}{16} \frac{(3 - \sqrt{5})}{(3 + \sqrt{5})} \sqrt{265 + 118\sqrt{5}} r^4$$

Avec r correspondant au rayon du pentagone (la forme du nanofil est associée à un pentagone régulier) en mètres (m).

Ainsi avec la formule de la force de déformation, en utilisant un module d'Young de $E = 81$ GPa, et en admettant le fait que les nanofils soient de forme pentagonale, le calcul des forces requises pour la déformation des 3 morphologies des nanofils donne les résultats reportés dans le tableau ci-dessous.

AgNW	D40L10	D60L10	D90L10
Force de déformation (nN)	0.9	14	73

Tableau 11. Calcul des forces nécessaires pour déformer les AgNW utilisés pour cette étude.

Et d'autre part, le calcul de la force des vésicules d'endocytoses lorsqu'elles se ferment a également été calculée. Une formule basée sur des calculs de la littérature pour des bicouches lipidiques a été proposée^{218,219} :

$$F_M = \frac{1}{2} \frac{\pi \kappa}{R_0}$$

Avec F_M la force exercée par la membrane en Newtons (N), κ constante de courbure élastique dépendante de la courbure de Gauss et de la température, pour les bicouches lipidiques, et R_0 le rayon de courbure.

Les calculs, ainsi que les résultats de la littérature donnent une force de l'ordre de 10 pN²²⁰, ce qui est nettement inférieur aux forces calculées nécessaires pour déformer les AgNW (tableau 11). Pourtant, les nanofils fins sont bien recourbés dans les vésicules malgré une force exercée 100x inférieure.

Ces résultats sont basés sur des calculs empiriques avec des approximations, et il s'avère que dans notre cas, les calculs théoriques ne suivent pas la réalité, du moins pour les nanofils à faible diamètre.

La force des vésicules semble très minimisée par rapport à la réalité, soit l'élasticité des nanofils à un certain facteur de forme est beaucoup plus importante. Ceci est notamment visible sur les images MEB ci-dessous des nanofils sur une plaque de silicium dont le solvant a été séché par évaporation.

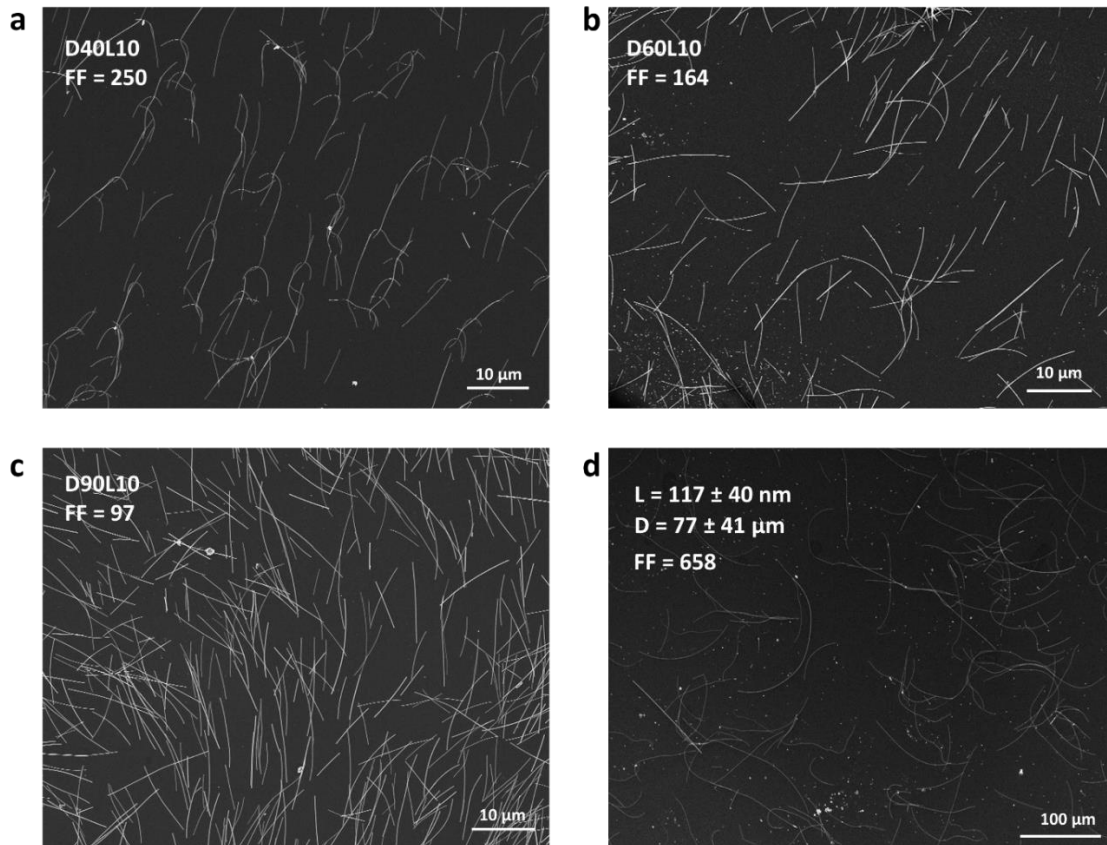


Figure 106. Images MEB montrant la conformation des nanofils après évaporation du solvant.

a : D40L10, les nanofils sont quasiment tous recourbés. **b** : D60L10, les nanofils sont droits. **c** : D90L10, les nanofils sont droits. **d** : nanofils à très grand facteur de forme, les nanofils sont quasiment tous recourbés malgré le diamètre de 117 nm.

Les nanofils D40L10, ayant un facteur de forme de 250 (figure 106a), sont quasiment tous recourbés suivant le flux d'évaporation. Tandis que les D60L10, avec un facteur de forme de 164 (figure 106b), et les D90L10, avec un facteur de forme de 97 (figure 106c) restent très rigide. Cependant, les nanofils de la figure 106d, bien qu'ayant un diamètre de 117 nm, sont également très flexibles avec leur facteur de forme de 658.

Cet effet du diamètre serait donc plus un effet de facteur de forme, à l'instar des nanotubes de carbone.

Pour une longueur de 10 μm , les nanofils ayant un diamètre ≤ 40 nm sont donc assez flexibles pour se tordre et être confinés dans les endosomes pour être évacués de façon normale, ce qui fait que la toxicité est très faible.

Pour les nanofils ayant un diamètre plus épais, étant trop rigides, ils ne sont pas complètement internalisés et transpercent la membrane de l'endosome. Ce qui conduit au déversement des enzymes et autres réactifs de dégradation directement dans le cytoplasme, d'où un stress oxydant beaucoup plus prononcé.

Le schéma ci-dessous récapitule les explications sur les deux mécanismes de toxicité proposés.

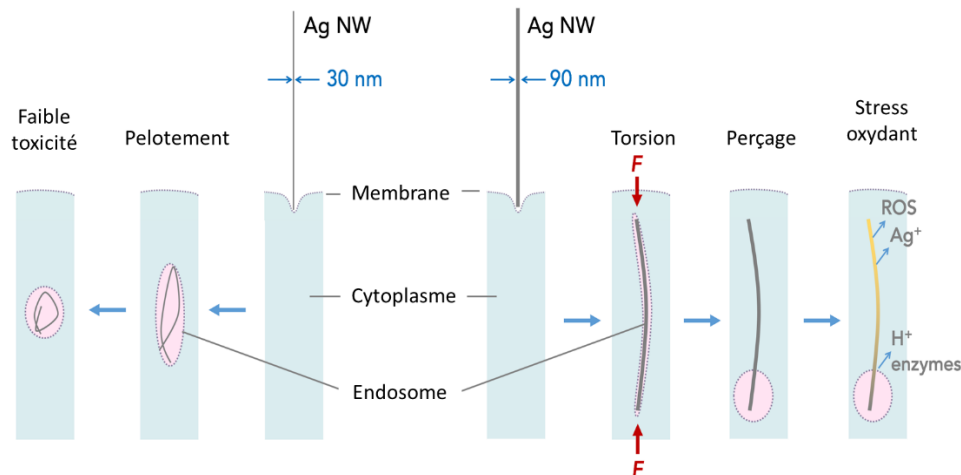


Figure 107. Proposition de mécanismes de toxicité des nanofils de diamètres fins et épais pour des longueurs de $10 \mu\text{m}$.

Les nanofils fins (40 nm), une fois internalisés, sont assez flexibles pour être enroulés dans l'endosome et être évacués sans risque. Les nanofils épais (90 nm), beaucoup plus rigides, transpercent la membrane de l'endosome, ce qui déverse les réactifs de dégradation directement dans le cytoplasme.

Cette étude menée sur les fibroblastes avec des nanofils de différents diamètres, a démontré que le diamètre influence fortement la toxicité à longueur équivalente sur des cellules non immunitaires. Des nanofils ayant un diamètre assez petits présentent une très faible toxicité grâce à leur grande flexibilité, comme ce que l'on peut avoir sur les nanotubes de carbone très longs capables de s'enrouler lorsqu'ils sont internalisés²²¹. Par contre, les nanofils ayant un grand diamètre, beaucoup plus rigides, causent des dommages importants dans la cellule bien que la longueur soit suffisamment basse pour que les nanofils soient complètement internalisés dans les fibroblastes.

- *Conclusion de l'étude*

Pour conclure cette étude de toxicité sur les fibroblastes. Les nanofils, avec une grande pureté, utilisés pour les études ont permis de s'affranchir de la contribution des sous-produits (notamment des nanoparticules) lors de l'évaluation de la toxicité.

Avec la mesure de la dissolution dans le milieu de culture, nous avons pu constater que la part de la dissolution des AgNW est minime avec une dissolution inférieure à 10 % quel que soit le diamètre de nanofils.

Les études de viabilité ont mis en évidence, à longueur équivalente, une toxicité basée sur le diamètre, la toxicité augmentant avec le diamètre.

Les analyses complémentaires de spectroscopie à fluorescence X ont permis de visualiser deux types de conformation dans les cellules : les nanofils fins (40 nm) sont enroulés dans les vésicules, les nanofils épais (90 nm) restent droits dans les cellules avec une partie hors des vésicules.

L'analyse des marqueurs de stress oxydant montre une très faible perturbation des cellules pour les nanofils fins, tandis que les nanofils épais induisent un fort stress oxydant.

Des calculs théoriques sur la force de flexion des nanofils et l'élasticité des vésicules, en complément des observations, permettent d'émettre une hypothèse sur la différence de toxicité selon le diamètre. Les résultats sur les 3 diamètres de nanofils ont montré une force requise plus importante que celle théoriquement produite par des vésicules. Pourtant, les nanofils fins (40 nm) sont enroulés dans les vésicules pour être évacués sans risque. Tandis que les nanofils épais (90 nm) restent droits et percent l'endosome, d'où un stress oxydatif beaucoup plus élevé.

Les calculs étant empiriques, nous pouvons donc nous questionner sur une minimisation de la force réelle appliquée par les vésicules sur les nanofils d'argent ou bien une contribution négligée de la flexibilité des nanofils avec un haut facteur de forme (≥ 250). Des études supplémentaires, basées, sur les facteurs de forme seraient intéressantes. Notamment en utilisant différentes longueurs et diamètres de nanofils d'argent.

En termes de *safer by design*, en se basant sur les résultats obtenus pour les fibroblastes, les nanofils fins sont donc les meilleurs candidats pour une utilisation plus sûre. Sachant que la toxicité des nanomatériaux diffère selon le type cellulaire, nous nous sommes également tournés vers des cellules immunitaires de type macrophages.

II-Toxicité sur les macrophages

Les macrophages sont des cellules immunitaires non spécifiques présentes dans l'organisme entier. Leur rôle est de « débarrasser » le corps de toutes substances néfastes, nanomatériaux inclus. Ce sont les premières barrières de lutte une fois que les agents néfastes se retrouvent dans la circulation.

Des études sur ces cellules immunitaires semblent pertinentes, leur ubiquité permet de mimer la réaction immunitaire typique dans tout l'organisme, comme une intoxication par les voies respiratoires pour les travailleurs, lors de la mise en œuvre des électrodes à base de nanofils d'argent.

Ces travaux sur cellules immunitaires ont pu être faits grâce la collaboration des Dr Catherine Aude-Garcia et Dr Thierry Rabilloud du CEA de Grenoble.

Plusieurs études ont déjà été menées sur les macrophages avec des résultats concluants de l'importance de la longueur sur la sévérité des effets, notamment en causant des phagocytes frustrés.

Au vu des résultats précédents sur les fibroblastes, nous allons nous focaliser à la fois sur l'effet du diamètre et de la longueur. L'effet de la longueur est communément rapporté dans la littérature, et très peu d'études sur le diamètre.

Cette étude, *in vitro*, sur les macrophages a pour but d'évaluer à la fois l'effet du diamètre sur la toxicité mais également l'effet de la longueur. Pour ce faire, de la même façon que pour les fibroblastes, une première étude de dissolution des AgNW dans le milieu biologique a été menée afin de pouvoir écarter une éventuelle toxicité due à l'argent en solution. Puis des études de viabilité cellulaire ont été menées, et pour compléter l'étude, l'intensité de la réaction inflammatoire a été mesurée en tenant compte également d'un éventuel effet de persistance.

II.1-Viabilité cellulaire sur les macrophages

Dans cette étude, pour pouvoir évaluer un effet de diamètre, nous avons repris les mêmes dimensions de nanofils que pour l'étude des cellules non immunitaires. A savoir, des nanofils

avec une longueur fixée à 10µm et des diamètres variables de 40 nm, 60 nm et 90 nm, nommés respectivement D40L10, D60L10 et D90L10.

Pour l'étude de l'effet de la longueur, le diamètre est fixé à 40 nm et la longueur ajustée à 4 µm, 10 µm et 20 µm, nommés respectivement D40L4, D40L10 et D40L20. Le tableau ci-dessous représente les dimensions des nanofils utilisés.

	D40L4	D40L10	D40L20	D60L10	D90L10
Diamètre (nm)	40 ± 10	36 ± 4	37 ± 6	55 ± 8	93 ± 11
Longueur (µm)	3 ± 1	9 ± 3	19 ± 7	9 ± 2	9 ± 3
FF	75	250	513	164	97

Tableau 12. Morphologies des nanofils d'argent utilisés pour les études de toxicité sur les macrophages.

Ces matériaux ont été exposés à des macrophages de souris de type RAW 264.7 pendant 24h à 37°C dans un milieu RPMI 1640 et à différentes concentrations. La viabilité par rapport au contrôle a été évaluée.

II.1.1-Dissolution dans le milieu biologique

La dissolution des nanomatériaux à base d'argent peut dépendre du milieu biologique selon les études menées dans la littérature²²². Et pour s'assurer que celle-ci n'interfère pas et ne modifie pas les résultats, nous avons également effectué des mesures de dissolution des différentes morphologies de nanofils qui seront utilisées dans l'étude.

Les nanofils ont été incubés dans le milieu biologique dans les mêmes conditions que pour les tests mais sans les cellules.

Dans cette étude nous avons également comparé les cinétiques de dissolution entre les nanofils de dimensions diverses (cités plus haut) et deux types de nanoparticules, des nanoparticules d'argent stabilisées au PVP (NP-PVP, 59 ± 18 nm) ayant un diamètre semblable aux nanofils standards D60L10 et des nanoparticules d'argent stabilisées au citrate (NP-Cit).

Les NP-Cit se dissolvant rapidement²²³, permettent de positionner la cinétique des nanofils par rapport à la littérature, les NP-PVP permettent de comparer l'effet du facteur de forme pour des matériaux ayant un diamètre similaire. La concentration en NP-Cit est six fois inférieure à la concentration utilisée pour les autres matériaux qui est de 2,5 µg/mL. La détermination de la concentration s'est faite via ICP-MS.

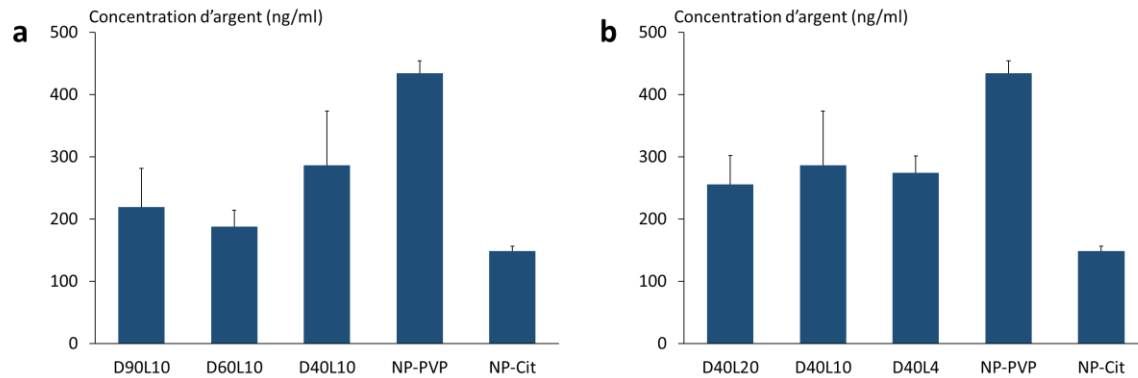


Figure 108. Dissolution des AgNW dans le milieu biologique RPMI 1640.

Les AgNW sont comparés avec des AgNP stabilisés au PVP (NP-PVP) de diamètre similaire aux AgNW standard (60 nm) et des AgNP stabilisés au citrate (NP-Cit) connus pour se dissoudre plus rapidement en tant que contrôle positif (la concentration est 6x inférieure). **a** : dissolution en fonction du diamètre des AgNW. **b** : dissolution en fonction de la longueur des AgNW.

La figure 108a est la dissolution des nanofils en fonction du diamètre, les AgNW sont ceux de l'étude sur les fibroblastes (D40L10, D60L10, D90L10) comparés également avec les NP-PVP et NP-Cit (NP-Cit dilués 6x).

Les NP (PVP et Cit) se dissolvent plus rapidement que les nanofils avec respectivement 430 ng/mL et 150 ng/mL pour les NP-PVP et NP-Cit. Les nanofils qui se dissolvent le plus rapidement sont les plus fins (D40L10) avec 280 ng/mL d'argent ionique présent, puis les nanofils standards (D60L10) et avec un diamètre épais (D90L10) présentent un taux de dissolution similaire avec 190 ng/mL et 210 ng/mL respectivement.

La figure 108b est la dissolution des nanofils en fonction de la longueur, avec des AgNW de 4 µm (D40L4), 10 µm (D40L10) et 20 µm (D40L20), comparés toujours aux mêmes nanoparticules d'argent (NP-PVP et NP-Cit).

Ici encore les AgNP se dissolvent plus rapidement que les AgNW. Les nanofils, par contre, présentent une dissolution similaire pour les 3 longueurs avec 260 ng/mL pour D40L20, 280 ng/mL pour D40L10 et 275 ng/mL pour D40L4.

Les nanoparticules se dissolvent plus vite que les nanofils d'argent même avec un stabilisateur et un diamètre semblable (NP-PVP), ce qui confirme le fait que la dissolution n'est pas le premier facteur de toxicité pour les nanofils d'argent.

Contrairement à l'étude sur les fibroblastes, il est difficile de définir une tendance en fonction du diamètre des nanofils, bien que les AgNW les plus fins se dissolvent plus vite dans les deux milieux biologiques.

La longueur, par contre, semble n'avoir aucune influence sur la vitesse de dissolution des AgNW. Les concentrations d'argent relevées sont du même ordre de grandeur que pour le milieu biologique des fibroblastes, et le pourcentage de dissolution des nanofils fins ne dépasse pas 6 % en 24h.

Dans cette partie également, seul l'effet des dimensions sera prépondérant pour la détermination du seuil de toxicité des AgNW sur les macrophages.

II.1.2-Viabilité cellulaire : traitement au rouge neutre

Pour déterminer la dose inhibitrice pour chaque morphologie d'AgNW nous avons utilisé le test du rouge neutre qui est parfaitement adapté pour les macrophages. Les détails de la méthode sont disponibles en Annexe 4.2. Après traitement la mesure de l'activité est effectuée par spectroscopie UV-Visible.

Les images de microscopie optique de la figure 109 ci-dessous permettent d'observer la différence entre les cellules traitées et non traitées.

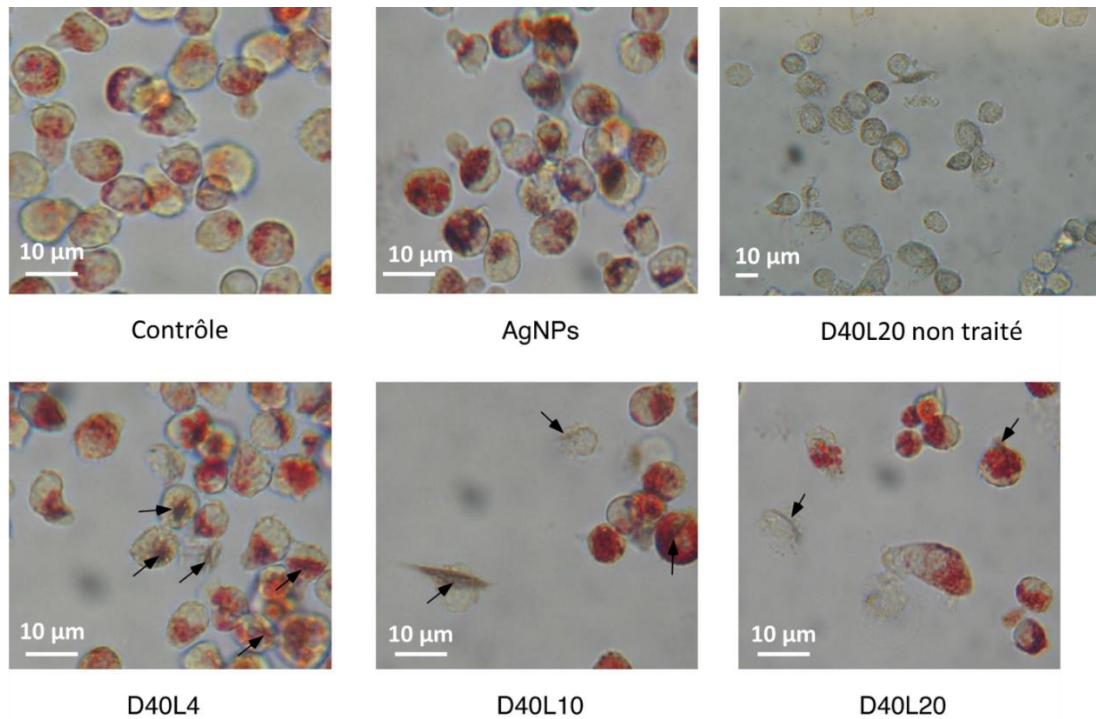


Figure 109. Images typiques des cellules RAW 264.7 traitées au rouge neutre.

Les cellules incubées avec les nanomatériaux sont ensuite traitées au rouge neutre afin de pouvoir déterminer l'activité cellulaire. Les cellules rouges sont actives et celles incolores inactives. Celles-ci sont comparées avec le contrôle qui a seulement subi le traitement au rouge neutre. Nous pouvons observer les nanofils (flèches noires) sur les cellules rouges en activité ou bien sur les cellules incolores inactives. Nous ne pouvons tout de même pas savoir si les nanofils sont à l'intérieur ou à l'extérieur des cellules. Pour observer le contraste, nous avons également une image de cellules non traitées au rouge neutre.

La coloration rouge sur les cellules traitées représente les lysosomes, donc les cellules en activités, alors que celles non colorées n'ont pas d'activité. Nous pouvons également distinguer les nanofils (matérialisés par les flèches noires) à différents endroits, dans les zones actives ou aux abords des cellules sans activité. Cependant ce type d'observation ne peut pas nous donner d'informations quant à l'internalisation effective des AgNW.

Dans cette étude nous avons testé des doses allant de 20 µg/mL à 100 µg/mL en nanofils pour chaque morphologie et les résultats sont repris dans la figure 110 ci-dessous.

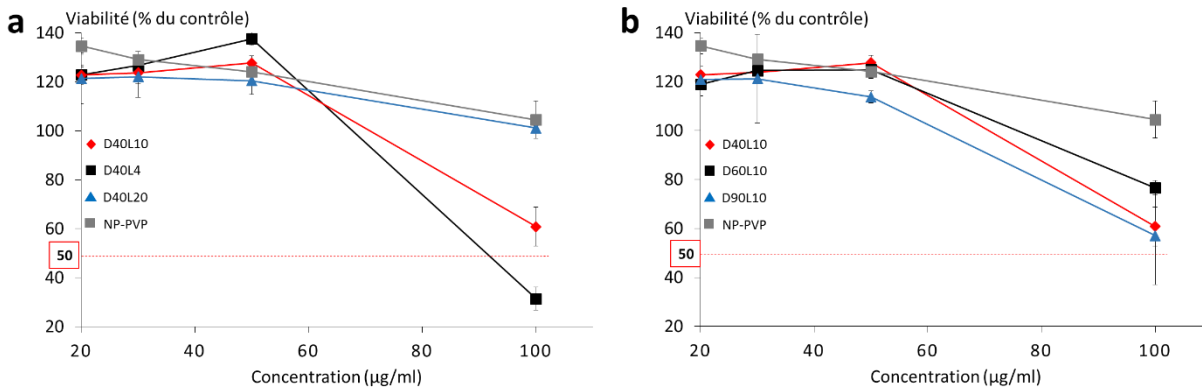


Figure 110. Viabilité cellulaire des macrophages RAW 264.7 suivant différentes concentrations en AgNW.

a : viabilité en fonction de la longueur des nanofils. b : viabilité en fonction du diamètre.

Les mesures ont été normalisées par rapport au contrôle mais nous avons observé un regain d'activités pour toutes les cellules incubées au nanofils, par contre cela n'a pas d'influence sur les mesures.

La figure 110a représente la viabilité en fonction de la longueur des AgNW avec des nanofils de 4 µm (D40L4, carré noir), 10 µm (D40L10, losange rouge), et 20 µm (D40L20, triangle bleu). Avec comme contrôle nanoparticulaire, les AgNP stabilisés au PVP (NP-PVP, carré gris).

Dans la gamme de concentration étudiée, les nanofils D40L20 et les NP-PVP ne montrent aucun signe d'inhibition de l'activité cellulaire, les nanofils D40L10 présentent une inhibition de 60 % à 100 µg/mL (la concentration maximale testée) et les nanofils D40L4 présentent une IC50 de 90 µg/mL.

La figure 110b est l'étude de la viabilité en fonction du diamètre des nanofils, ainsi, les mêmes morphologies utilisées pour les fibroblastes ont été testées, D40L10 (losange rouge), D60L10 (carré noir), et D90L10 (triangle bleu). Les NP-PVP (carré gris) sont également utilisées en tant que contrôle, et comme pour l'étude en fonction de la longueur, celles-ci ne présentent aucune toxicité aux doses étudiées.

Les nanofils D40L10 présentent une inhibition de 60 % à 100 µg/mL, les nanofils D60L10 sont à 80 % à 100 µg/mL, et les nanofils D90L10 présentent une inhibition de 60 % à 100 µg/mL.

Dans cette étude nous pouvons dégager trois tendances, les nanofils D40L4 les plus courts sont les plus toxiques, puis les nanofils D40L10, D60L10 et D90L10 avec la longueur intermédiaire ont une toxicité modérée, et enfin les nanofils D40L20 les plus longs qui ne présentent aucun signe de toxicité aux doses étudiées.

La première chose à souligner dans cette étude est la dose élevée qu'il a fallu atteindre pour perturber l'activité cellulaire, l'IC₅₀ des nanofils les plus toxiques est cent fois supérieure à celle de l'argent ionique.

Les nanofils les plus longs ne présentent aucune toxicité sur ces doses mesurées. Cette toxicité basée sur la longueur des nanofils correspond à ce que nous rencontrons dans la littérature, cependant les conclusions sont plutôt à l'inverse de ce que nous constatons¹⁷⁶.

La plupart des nanofils utilisés pour les tests dans la littérature ont un diamètre supérieur à 60 nm^{174,177,212} et présentent donc une certaine rigidité par rapport à nos nanofils avec un diamètre de 40 nm.

L'explication, encore ici, serait peut-être dû à un facteur de forme assez important pour permettre une extrême flexibilité, et ainsi, les nanofils pourraient s'enrouler dans les cellules comme pour les nanotubes de carbones²²¹. Ce qui permettrait d'avoir une plus faible toxicité.

Les nanofils les plus longs semblent donc être les moins toxiques. Cependant dans la littérature, il a été démontré que les nanofils d'argent peuvent induire une réaction inflammatoire dès 5 µm de longueur, et ce, même si les nanofils sont totalement internalisés¹⁷⁴.

Dans la partie suivante nous allons donc nous focaliser sur la réponse inflammatoire de ces AgNW.

II.2-Réponse inflammatoire et persistance

La réaction inflammatoire est le mécanisme de défense de l'organisme contre toute substance qui lui est étrangère. Celle-ci se manifeste, à notre échelle, par des rougeurs, des gonflements ou bien des douleurs. Au niveau de l'organisme, des cellules immunitaires détruisent les agents pathogènes et envoient également des signaux chimiques pour recruter d'autres

cellules. L'intensité des signaux envoyés est fonction de la difficulté à se débarrasser des corps étrangers. Dans cette partie, nous allons donc évaluer l'intensité de ces signaux chimiques pour les différentes morphologies de nanofils étudiées.

Afin de compléter cette étude sur les macrophages, nous avons mesuré l'intensité de la réaction inflammatoire des cellules après incubation avec les AgNW. Cette seconde partie est vraiment intéressante car même si la viabilité cellulaire est très peu perturbée, l'inflammation peut être importante et si elle est prolongée, nous pouvons nous retrouver dans des cas de phagocytes frustrées comme pour l'amiante.

Pour évaluer l'inflammation, la production de deux cytokines majeures a été mesurée : l'interleukine 6 (IL-6) et le facteur de nécrose tumorale alpha (TNF- α), tous deux étant des marqueurs d'un état pro-inflammatoire.

Dans cette étude, nous nous sommes placés à une dose de 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$, dose à laquelle aucune morphologie d'AgNW ne présente d'effet toxique.

Pour comparer les résultats, des nanoparticules de silice amorphes et cristallines (LS30, BCR66, BCR70) connues dans la littérature pour induire une réaction inflammatoire ont également été testées²²⁴ en tant que contrôle nanoparticulaire. Les particules amorphes LS30 sont de forme sphérique, tandis que les particules que les particules cristallines BCR66 et BCR70 sont non sphériques (quartz) avec une longueur maximum de 4 μm et 20 μm respectivement.

Pour avoir une idée de l'inflammation à long terme, la persistance de cet état inflammatoire a été mesurée jusqu'à trois jours après incubation ponctuelle avec les nanomatériaux. Le mode opératoire de la manipulation est également disponible en annexe 4.2.

La figure ci-dessous permet de visualiser les résultats obtenus pour la sécrétion de TNF- α (figure 111a) et IL-6 (figure 111b).

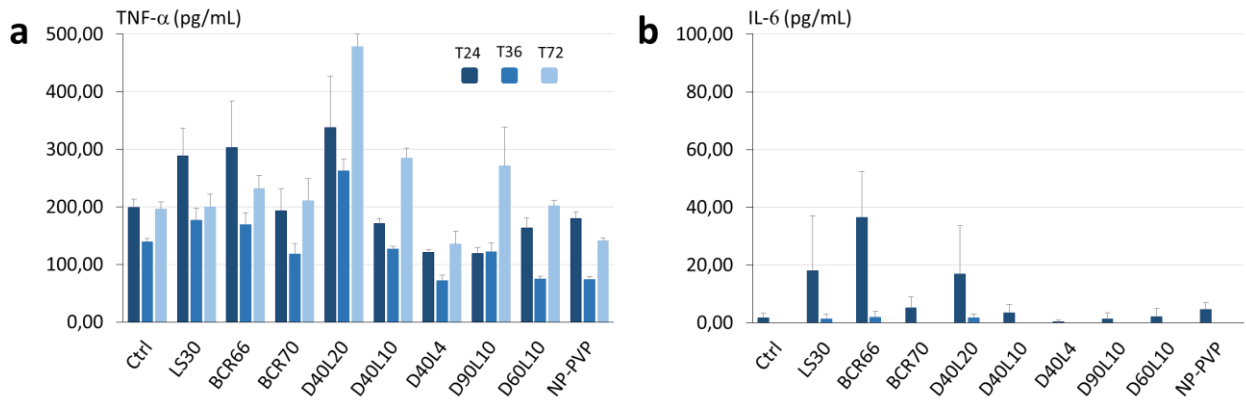


Figure 111. Sécrétions de cytokines pro-inflammatoires.

Les nanofils d'argent sont comparés à des nanoparticules de silice (LS30, BCR66, BCR70) connues pour être pro-inflammatoires. **a** : Sécrétion de TNF- α après mise en contact avec les nanomatériaux. Toutes les morphologies d'AgNW sont au même niveau que le contrôle, sauf pour les nanofils les plus longs (D40L20) où l'on a une légère augmentation de la sécrétion de TNF- α et qui semble être soutenue dans le temps jusqu'à 3 jours (T72). **b** : la sécrétion de IL-6 est également très faible pour les nanofils d'argent, ici encore seuls les D40L20 présentent une légère augmentation par rapport au contrôle.

Nous avons pour chaque matériau, la quantité de cytokines produites par les cellules après 24h (T24), 36h (T36) et 72h (T72), après avoir été en contact avec les AgNW.

Les nanoparticules de silice, notamment LS30 et BCR66, attestent bien d'une inflammation. Même si, celle-ci se trouve être très légèrement au-dessus du contrôle pour les deux cytokines (figure 111a et 111b).

Les 5 morphologies d'AgNW étudiées, présentent également une très faible sécrétion de TNF- α (figure 111a) et IL-6 (figure 111b), au niveau du contrôle jusqu'à T72. Excepté pour D40L20, les nanofils longs, où les concentrations en TNF- α et IL-6 sont sensiblement les mêmes que pour BCR66 et LS30. Nous pouvons également souligner qu'à T72 la quantité de TNF- α reste soutenue pour D40L20.

Pour résumer, les observations sur les nanofils d'argent, la réaction pro-inflammatoire induite est quasiment nulle exceptée pour les nanofils longs où la sécrétion de cytokines est au niveau des nanoparticules de silice, qui induisent une faible inflammation.

Même si l'inflammation est négligeable pour les nanofils longs, celle-ci reste soutenue dans le temps, contrairement aux nanoparticules de silice.

Celle-ci pourrait peut-être être due à la présence de phagocytes frustrés après l'incubation avec les nanofils, au vu de la longueur importante (20 μm).

L'effet de longueur semble donc être confirmé avec la sécrétion de cytokines, mais les nanofils les plus longs semblent être les plus à surveiller sur le long terme.

Au moment de l'écriture du manuscrit, aucune étude de persistance *in vitro* n'a été trouvée dans la littérature. Ces résultats obtenus sont cohérents avec les études *in vivo* qui ont été faites^{176,211}, ce qui souligne la pertinence du modèle choisi. La comparaison avec d'autres nanomatériaux, pro-inflammatoires et disponibles commercialement (notamment autorisées par la commission européenne pour des tests standards), permet de mieux contextualiser et relativiser la toxicité liée aux AgNW.

L'étude sur les macrophages nous a permis de constater une toxicité basée sur des effets dus à la longueur des AgNW. Les nanofils les plus longs semblent présenter la toxicité la plus faible, du moins à court terme. Effectivement, les études sur la réaction inflammatoire ont souligné le côté très peu inflammatoire des nanofils d'argent quelle que soit la longueur. Cependant, les nanofils les plus longs semblent montrer de la persistance dans l'inflammation, ce qui serait à étudier plus en détail pour évaluer la toxicité à long terme.

- **Conclusion sur l'étude globale de toxicité**

Les deux études de toxicité (fibroblastes et macrophages) apparaissent comme complémentaires pour la détermination des dimensions « idéales » en termes de *safer by design*.

Les cellules non immunitaires apparaissent comme sensibles au changement de diamètre des nanofils d'argent lorsque la longueur est fixe, et les cellules immunitaires sont sensibles à la longueur.

Bien que les nanofils longs étudiés ne montrent aucun signe d'abaissement de l'activité cellulaire même à de fortes doses, la persistance mesurée de l'inflammation pousse à un questionnement quant à l'utilisation systématique de ces longueurs ($\geq 20 \mu\text{m}$).

Les mesures de performances des électrodes ont démontré que dès 10 μm les propriétés des AgNW fins ($\leq 40 \text{ nm}$) sont suffisantes pour atteindre des niveaux de R_s et T suffisantes pour pouvoir les intégrer dans des dispositifs demandant une grande transparence.

Dans une approche *safer by design*, l'intégration se tournerait donc vers l'utilisation de nanofils ayant un petit diamètre (≤ 40 nm) et une longueur de l'ordre de 10 μ m si l'on désire des nanofils longs pour l'insertion dans des applications demandant une grande transparence.

Bilan du chapitre 4

Cette partie a pour but d'évaluer la toxicité intrinsèque des nanofils d'argent, afin de pouvoir anticiper les possibles effets néfastes lors d'une exposition.

Pour l'utilisateur final des dispositifs, l'exposition avec les nanofils est très faible car ceux-ci seront nécessairement encapsulés dans plusieurs couches de matériaux, induisant un risque finalement assez bas. Mais lors de la mise en œuvre des électrodes et durant la synthèse des nanofils, le contact est beaucoup plus probable, donc cette étude s'adresse plutôt aux travailleurs durant les étapes du procédé de fabrication. Lors de ce processus, les voies de pénétration identifiées sont la voie cutanée, l'inhalation et dans une moindre mesure l'ingestion.

Des études *in vitro* ont été menées sur des fibroblastes et des macrophages, cellules non immunitaires et immunitaires, afin de déceler un éventuel mécanisme de toxicité propre à chaque type cellulaire. Dans cette étude, différentes morphologies de nanofils ont été étudiées dans le but de visualiser un éventuel effet de diamètre ou de longueur.

L'étude de toxicité sur les fibroblastes a été menée avec des nanofils de longueur identique, à 10 μ m, pour s'affranchir des mécanismes de phagocytose frustrée lors de l'internalisation. Les diamètres varient de 40 à 90 nm pour cette étude. Les résultats ont révélé une toxicité en fonction du diamètre, les nanofils les plus fins sont les moins toxiques et les plus épais sont les plus toxiques avec tout de même un IC50 assez élevé.

Des observations en spectroscopie de fluorescence X et de tomographie ont montré que les nanofils fins sont enroulés à l'intérieur des vésicules tandis que les nanofils épais restent droits avec une grande partie à l'extérieur des vésicules et directement dans le cytoplasme.

Des analyses de stress oxydant ont été menées pour confirmer que les conformations observées sont à l'origine de la différence de toxicité entre les deux diamètres les plus extrêmes. Les nanofils fins ne semblent induire qu'un très faible stress cellulaire.

Avec ces résultats et les observations en tomographie, l'hypothèse émise serait que les nanofils épais sont assez rigides pour ne pas être enroulés dans les vésicules contrairement

aux nanofils fins. Les nanofils fins s'enroulent sans problème grâce à une plus grande flexibilité. Cependant, cette flexibilité se remarque également dans les fils de grande longueur même si les diamètres sont épais (> 90 nm), donc cet effet de diamètre pourrait être dû en grande partie au facteur de forme. Des études supplémentaires seraient nécessaires pour le vérifier.

L'étude sur les macrophages s'est faite avec le même lot d'AgNW avec en plus des nanofils courts (≈ 4 μm) et longs (≈ 20 μm) afin de pouvoir étudier un effet de longueur, en plus du diamètre.

L'étude de viabilité cellulaire a montré une toxicité plutôt basée plus sur la longueur que sur le diamètre pour ce type cellulaire. Les nanofils les plus courts sont les plus toxiques, les nanofils à 10 μm ayant des diamètres différents présentent une toxicité semblable et les nanofils les plus longs ne sont pratiquement pas toxiques dans la gamme de concentration étudiée.

Les nanofils les plus toxiques (4 μm) présentent tout de même une IC50 assez élevée (≈ 80 $\mu\text{g}/\text{mL}$). Cette toxicité très peu élevée des nanofils longs serait due à une non-intériorisation par les macrophages, ou bien les nanofils ont un facteur de forme assez important pour s'enrouler dans les phagosomes à la manière des nanotubes de carbone.

Les particules types fibres étant connues comme induisant des effets néfastes à long terme, une étude d'inflammation a été faite et la persistance de l'inflammation après contact avec les nanofils a été mesurée sur trois jours.

La référence utilisée est composée de nanoparticules de silice connues comme étant pro-inflammatoires. Toutes les morphologies d'AgNW testées présentent une inflammation très faible, de l'ordre du contrôle négatif, excepté pour les nanofils les plus longs l'inflammation est de l'ordre des nanoparticules de silice. Aucune persistance n'est relevée pour les nanoparticules de silice et les nanofils étudiés, excepté les nanofils longs qui présentent une production de cytokines soutenue même trois jours après la mise en contact.

Les nanofils longs sont donc très peu toxiques à court terme mais la réaction inflammatoire est susceptible d'être soutenue dans le temps bien que l'inflammation soit très basse.

L'étude de toxicité permet de constater que, selon les types cellulaires, le mécanisme induisant la toxicité peut être différent. Le diamètre ou la longueur peuvent être critiques, la solution serait donc un compromis entre ces deux dimensions.

En se basant sur les résultats, le compromis à faire sur les dimensions, à performance donnée, serait l'utilisation d'AgNW ayant un diamètre fin et une longueur $\leq 10 \mu\text{m}$ pour s'affranchir des éventuels problèmes de persistance.

Conclusion générale

Les nanofils d'argent apparaissent depuis quelques années comme étant de sérieux candidats au remplacement de l'ITO sur le marché en pleine expansion de l'électronique et l'optoélectronique flexibles. Leurs performances optoélectroniques ont été démontrées dans la littérature, d'où le vif intérêt dans ces travaux de thèse. Le fil conducteur de ce projet est le « Safer by Design », la nécessité de lier performances et innocuité dans toute la durée de vie des nanofils. Le but premier de ce projet est donc l'anticipation de la mise sur le marché des nanofils, avec des données plausibles de performances, de stabilités et de toxicités pour diverses morphologies de nanofils d'argent.

Ces données expérimentales pourront enrichir la base des connaissances sur les nanofils d'argent, notamment en toxicité. En vue d'une future intégration, ces connaissances pourront orienter vers la morphologie qui soit la plus performante et la plus sûre.

Ce projet fait partie intégrante des objectifs mis en place au sein du Labex Serenade (financeur de ce projet) : la mise en place de procédés « Safer by Design » pour la synthèse et l'utilisation des nanomatériaux, en respectant les contraintes industrielles tout en étant sûrs à la fois pour l'Homme et l'Environnement.

Ces travaux sur la synthèse polyol des nanofils d'argent ont permis de moduler les dimensions disponibles au laboratoire, en termes de longueur et de diamètre.

L'étude paramétrique approfondie, portant sur les paramètres identifiés comme étant critiques pour le contrôle morphologique des nanofils d'argent (la température de synthèse, la quantité de nitrate d'argent, la quantité de nucléant, la masse molaire de l'agent encapsulant) ont été étudiés dans le but d'identifier leur impact précis sur les dimensions. Partant des paramètres utilisés pour la synthèse standard, nous avons identifié quatre paramètres agissant directement sur la longueur ou bien le diamètre : la température, la masse molaire de l'agent encapsulant, la quantité de nucléant, et l'ajout d'un co-nucléant.

Le schéma ci-dessous permet de résumer la stratégie mise en place pour le contrôle indépendant de la longueur et du diamètre. Partant du diamètre de la synthèse standard, 60 nm, en diminuant la température, le diamètre augmente jusqu'à 120 nm, ce qui permet de viser les hauts diamètres. Ajouter du KBr en tant que co-nucléant, permet de viser les

diamètres fins jusqu'à 20 nm. Lorsque le diamètre est fixé (température, quantité de KBr données), la longueur peut être ajustée avec la quantité de NaCl et la masse molaire de l'agent encapsulant. Avec une masse molaire de 40 000 g/mol, la longueur est ajustée de 30 μm à 3 μm en augmentant la quantité de NaCl. Avec une masse molaire de 360 000 g/mol, la longueur est ajustée de 30 μm à 100 μm en augmentant la quantité de NaCl.

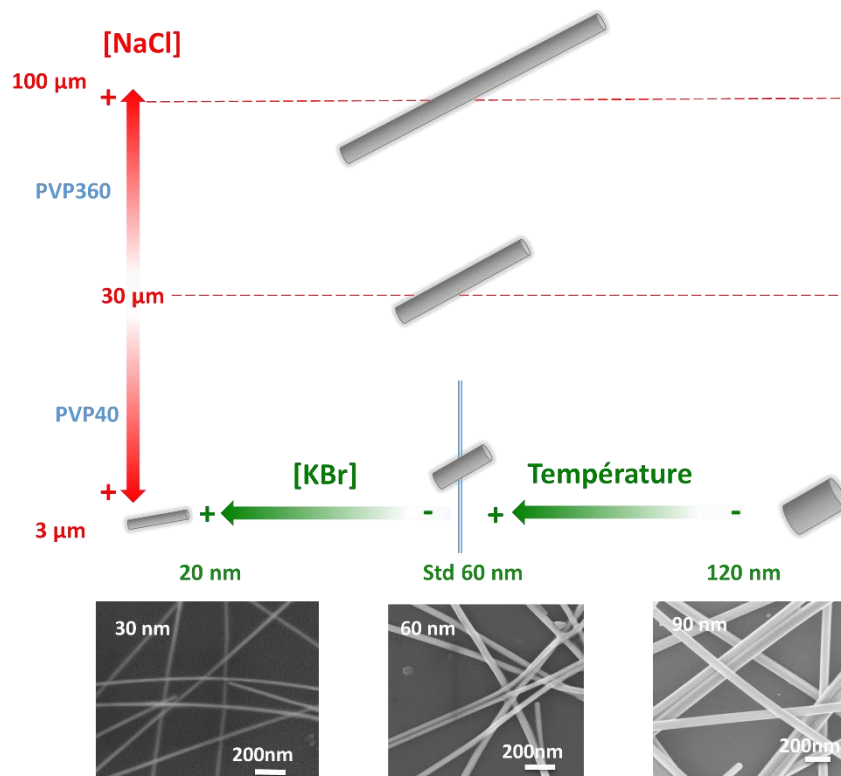


Figure 112. Schéma général de la stratégie de paramétrisation de la synthèse polyol de nanofils d'argent pour la modulation indépendante de leur longueur et leur diamètre.

Cette étude paramétrique permet donc une synthèse à façon de nanofils d'argent, grâce à la faculté de pouvoir jouer la longueur ou le diamètre des nanofils de façon indépendante. Les gammes de dimensions couvertes sont, de 3 μm à 100 μm pour la longueur, et de 20 à 120 nm pour le diamètre. Très peu d'études, actuellement, dans la littérature ne traitent de synthèses à façon, seule l'une ou l'autre des dimensions est maîtrisée.

La synthèse des nouvelles morphologies de nanofils d'argent induit des modifications des conditions de purification. Pour améliorer le rendement, deux axes d'étude ont été privilégiés, à savoir : une purification post synthèse par décantation et une optimisation du procédé de synthèse. L'optimisation de la décantation a été effectuée en proposant un abaissement de la viscosité du milieu (ajout de 50 % d'IPA) durant la décantation du brut de synthèse. Ainsi, la quantité d'argent récupérée est jusqu'à 7 fois supérieure à une décantation standard et la séparation est améliorée.

L'autre voie explorée, est focalisée sur la synthèse, avec l'ajustement du temps de synthèse et la température. Avec un temps de synthèse long (≥ 6 h) et une température à la limite de l'oxydation de l'éthylène glycol (140 °C), nous avons pu maîtriser de façon très précise les phénomènes d'oxydation et de réduction de l'argent, en compétition durant la synthèse. Ce qui a permis d'ajuster le rapport nanofils d'argent sur sous-produits en faveur des nanofils d'argent. Ainsi, après retrait des résidus organiques de synthèse, le rendement a pu être très significativement augmenté avec plus de 85 %. Avec une quantité de sous-produits très basse. Cette méthode de synthèse de nanofils d'argent « propres » ne semble pas avoir été rapportée dans la littérature et reste à optimiser.

L'intérêt de ces morphologies n'est avéré qu'après évaluation des performances des électrodes fabriquées avec ces derniers. Nous avons donc étudié l'influence de la morphologie des nanofils d'argent sur les propriétés optoélectroniques. Avec les électrodes fabriquées grâce aux différents types de nanofils synthétisés, nous avons mesuré les résistances de surface, les transmittances et les hazes, trois paramètres importants pour les films conducteurs transparents.

Grâce à cette étude, nous avons démontré qu'à la fois le diamètre et la longueur influent sur les propriétés. Pour un diamètre donné, la transmittance des électrodes est gouvernée par la longueur. La transmittance augmente à mesure que la longueur augmente pour une même résistance de surface.

Pour une longueur fixe et à une résistance de surface donnée, l'augmentation du diamètre diminue la transmittance. Ces modulations permettent d'avoir des gammes de transmittance de 50 % à 97 % pour des résistances de 5 ohm/sq à 100 ohm/sq.

Le haze, qui permet de mesurer le taux de diffusion des électrodes, est également dépendant du diamètre et de la longueur. Pour des longueurs de l'ordre de 10 μ m et moins, le haze est complètement dépendant du diamètre. L'augmentation du diamètre contribue à

l'augmentation du haze. Tandis que pour des grandes longueurs de nanofils, 20 μm , le diamètre n'a plus aucune influence sur le haze des électrodes. Celui-ci est quasiment identiques quel que soit le diamètre. Les gammes de haze accessibles sont de 1 % à 25 % pour des résistances de surface de 5 ohm/sq à 100 ohm/sq.

Nous avons également tenté de comprendre quel était l'influence de la modification des dimensions des AgNW sur la stabilité des électrodes réalisées. Les études de stabilité environnementale menée sur ces nouvelles morphologies de nanofils d'argent, indiquent également une forte influence des dimensions. Ces expériences ont été menées sous atmosphère ambiante et des stress unique d'illumination et humidité, puis, une combinaison des deux stress. Pour chaque type de stress, un suivi de la résistance des électrodes, une observation morphologique au MEB, ainsi qu'une analyse chimique type EDX ont été effectués.

L'étude menée sous atmosphère ambiante, visant à évaluer à la fois l'influence du diamètre et de la longueur, a permis de conclure sur une très bonne stabilité des électrodes pour les différentes morphologies. Après plus de 500 jours de vieillissement toutes les électrodes étaient encore fonctionnelles avec des résistances qui sont restées proche de la valeur initiale. Des disparités selon la morphologie ont tout de même pu être observées. La stabilité des électrodes augmente avec le diamètre des nanofils pour une résistance donnée. Tandis que pour la longueur, la stabilité augmente lorsque celle-ci diminue.

Pour les stress accélérés sous illumination et sous humidité, nous avons décidé de nous intéresser qu'à l'effet du diamètre car des AgNW de diamètre différent peuvent avoir les mêmes performances optoélectroniques, ainsi la stabilité pourra trancher sur la morphologie à privilégier. Les mécanismes de dégradation des électrodes sont similaires pour les deux stress, deux phénomènes opposés s'opèrent, il y a compétition entre du frittage au niveau des jonctions permettant une amélioration de la conduction, et de la striction sur les nanofils qui mène à la détérioration de la résistance. Dans ces conditions d'humidité (90 % HR et 38°C) ou d'illumination continue (620 W/m² et 55°C), les électrodes sont toujours fonctionnelles après 90 jours de vieillissement pour les deux diamètres étudiés (40 nm et 90 nm), mais une cinétique de détérioration plus rapide pour les diamètres fins a été observée. Les cinétiques de vieillissement de l'étude avec ces deux stress croisés, ont été sensiblement les mêmes que pour les deux stress uniques.

Compte tenu des résultats de stabilité, dans le but de protéger les électrodes, deux types d'encapsulation ont été étudiés, un film adhésif barrière imperméable à l'eau et un vernis

anti-rayure polysiloxane. Ces deux encapsulations offrent une très bonne protection. Le film barrière retarde considérablement la dégradation du réseau. Tandis que, pour le vernis, la protection semble meilleure avec en plus un gain en performance intéressant par rapport aux performances initiales des électrodes.

Ces résultats de stabilité peuvent déjà donner une première orientation sur le choix des morphologies à privilégier lors d'une future intégration. Cependant, la réponse toxicologique est un facteur déterminant dans notre approche *safer by design*.

Pour évaluer le seuil de toxicité des nanofils d'argent synthétisés, des morphologies pertinentes ont été sélectionnées pour des études *in vitro*. Lors de la mise en œuvre ou de l'utilisation des dispositifs, les voies de pénétration les plus probables sont le contact cutané et l'inhalation, nous avons donc basé notre étude sur ces différentes voies. Des cellules non immunitaires (fibroblastes) mimant un contact par voie cutanée, et des cellules immunitaires (macrophages) pour mimer un contact par inhalation, ont été choisies.

Pour l'étude réalisée sur les fibroblastes, des nanofils de 10 μm à diamètre variable ont été choisis (40 nm, 60 nm, 90 nm). Sur cette étude, la toxicité semble dépendre du diamètre. Plus le diamètre augmente plus la dose toxique est faible. Pour la dose la plus faible, nous sommes tout de même à une dose 40 fois supérieure à la dose de l'argent ionique mesuré. Des investigations poussées, notamment grâce à des analyses XRF ont permis de proposer un mécanisme de toxicité différent selon la rigidité des nanofils. Les nanofils fins, beaucoup plus souples, s'enroulent très facilement dans les endosomes, au contraire des nanofils ayant un diamètre plus important, qui sont trop rigides et percent l'endosome.

Dans l'étude sur les macrophages, les mêmes morphologies de nanofils utilisées pour les fibroblastes ont été reprises, avec en plus l'intégration de l'effet de longueur. Avec des nanofils à 4 μm et 20 μm en plus des AgNW à 10 μm . Contrairement à l'étude sur les fibroblastes, le diamètre n'a que très peu d'influence, la toxicité semble être gouvernée par la longueur. Une observation en adéquation avec la littérature. La dose de toxicité la plus faible mesurée est de 80 fois celle de l'argent ionique. Cependant, dans la littérature, la toxicité augmente avec la longueur des nanofils. Dans notre cas, l'effet est inverse. Nous pensons que ces observations, sont liées au facteur de forme des nanofils, à l'instar des nanotubes de carbone. Une étude de l'inflammation a également été menée. Les nanofils ont été comparé à des nanoparticules de silice connues pour être faiblement pro-inflammatoire. Les résultats ont démontré une inflammation similaire pour les nanofils d'argent avec aucune

persistance de l'inflammation (au bout de 3 jours). Excepté pour les nanofils longs (20 μm), où une persistance est présente, bien que l'inflammation soit faible.

En conclusion globale de ces deux études de toxicité, nous constatons que, pour des nanofils ayant un diamètre de 40 nm et moins, la toxicité liée à l'effet fibre (persistance, phagocytose frustré) est secondaire lorsque la longueur est de 10 μm et moins. Cependant, pour des plus grandes longueurs, 20 μm et plus, la toxicité immédiate est relativement faible, mais de la persistance est observée.

Les données de stabilité suggèrent de privilégier les nanofils ayant un diamètre épais afin de pouvoir conserver les performances le plus longtemps possible, cependant, la conclusion sur les études de toxicité mènent plutôt vers l'utilisation de nanofils fins avec une longueur de 10 μm maximale. Les AgNW fins de 10 μm ont démontré des performances similaires aux AgNW de 20 μm , il est donc possible de se cantonner à une longueur de 10 μm maximale pour satisfaire une multitude d'application. En ce qui concerne le diamètre, les résultats de toxicité couplés à l'approche *safer by design* oriente les choix vers les diamètres fins.

Toutes ces données permettent d'avoir une vision rassurante sur l'utilisation des nanofils d'argent dans les prochains dispositifs optoélectroniques.

La synthèse à dimensions contrôlés, ainsi que l'étude de performances, et l'étude de toxicité sur les macrophages, ont pu être valorisées par une publication acceptée dans le journal *Environmental Science Nano* sous l'intitulé « *A toxicology-informed, safer by design approach for the fabrication of transparent electrodes based on silver nanowires* ».

L'étude de toxicité sur les fibroblastes est en cours de valorisation par une publication soumise au journal *Nature Nanotechnology* sous l'intitulé « *Crumpling versus puncturing: A biomechanical threshold for the acute cellular toxicity of silver nanowires* ».

Les perspectives à donner à ce travail vont être données selon les trois axes développés dans cette thèse : la synthèse des nanofils d'argent, l'étude des performances et de la stabilité, et l'étude de la toxicité.

La synthèse basse température mise en place est très prometteuse mais un manque de reproductibilité subsiste. Des études approfondies, notamment sur la cinétique de dissolution des nanoparticules et l'influence de l'acidité du milieu réactionnel sur la formation des nanofils permettraient de mieux comprendre les phénomènes observés. Une étude également sur l'étape de nucléation, par des analyses TEM sur les germes, permettrait de mieux définir la nature des germes formés et comprendre la sélection des dimensions lors des différentes conditions de synthèse.

La synthèse de nanocercles initiée lors de ces travaux de thèses est une voie d'obtention de nouvelles morphologies qui pourraient avoir un intérêt si les performances optoélectroniques sont comparables aux nanofils. L'optimisation de la synthèse et de la purification de ces objets seraient parmi les perspectives à privilégier.

Dans la partie stabilité, les études à intégrer dans un premier temps, serait la compréhension des phénomènes à l'interface vernis/nanofils, via des analyses XPS, avec une préparation spécifique permettant de mener l'étude. Un outil d'abrasion de la surface du vernis par un bombardement d'atomes (développé au CEA de Grenoble) permet de se placer à l'interface vernis/nanofils tout en préservant la structure chimique.

Une étude de compréhension des phénomènes de frittage et de scission qui se produisent lors des vieillissements accélérés doit également être menée. Il faudrait donc mettre en place les méthodes de caractérisation et de suivi, notamment de la thermographie infrarouge, permettant un suivi en temps réel du comportement des chemins de percolation durant le vieillissement. Faire des études de vieillissement sur des électrodes déjà optimisées (frittage thermique ou électrique) permettrait de voir si cette étape supplémentaire influence le mécanisme et la cinétique de vieillissement.

Les études de toxicité *in vitro* ont permis de mieux de cerner le risque pour l'Homme durant la mise en œuvre des nanofils d'argent. La stratégie de *safer by design*, basée sur les dimensions des nanofils, offre des résultats clairs sur la morphologie des objets à privilégier lors d'une mise sur le marché. La voie des nanocercles, également amorcée, semble être une alternative intéressante. Une étude de toxicité permettrait une comparaison entre les nanofils et les nanocercles, et également injecter de nouvelles données sur la toxicité des nanomatériaux. Dans le cadre de la poursuite des études actuelles, des tests avec les fibroblastes sur des nanofils de morphologies différentes mais ayant des facteurs de formes

similaires permettrait de mieux définir l'effet de diamètre observé. Pour les macrophages également, une étude avec des nanofils de diamètres plus importants (90 nm) devrait être menée afin de confirmer l'effet de longueur contraire à la littérature observé, ou, si cet effet est fonction du diamètre.

Une étude de génotoxicité pourrait également être mise en place, étant donné que la nature génotoxique des nanofils d'argent n'est toujours pas clairement définie dans la littérature.

Dans l'optique de l'étude des effets des nanofils d'argent sur l'environnement, une collaboration avec l'Université de Floride a été mise en place pour des études *in vitro* et *in vivo* d'écotoxicité, avec les Dr Devrah Arndt et Dr Christopher Vulpe. Les premières études menées sur des cellules intestinales de truite arc-en-ciel semblent confirmer l'effet de diamètre observé sur cellules non immunitaires, et cet effet est retrouvé même pour des grandes longueurs de nanofils. Comme l'indique le graphe ci-dessous représentant la viabilité cellulaire en fonction du nombre de nanofils

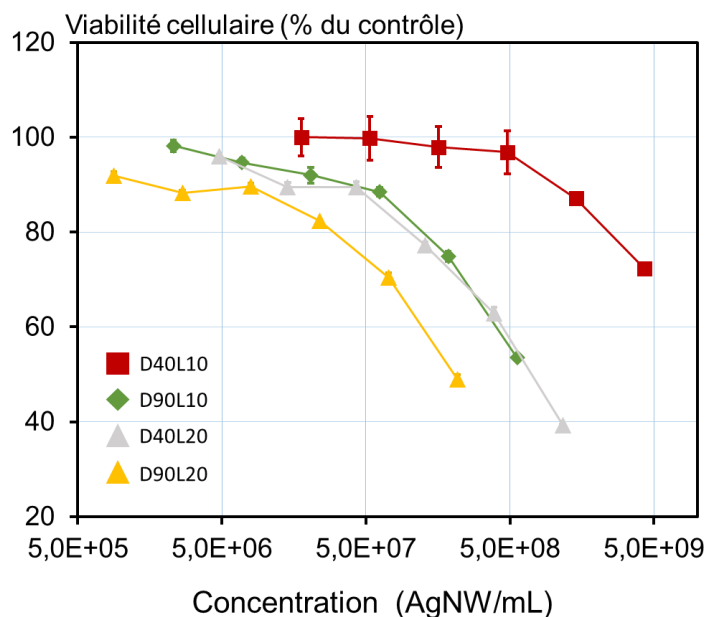


Figure 113. Premières études d'écotoxicité sur les nanofils menées sur des cellules intestinales de truite arc-en-ciel.

Dans une approche *safer by design*, la fin de vie des matériaux doit également prendre part à la réflexion. Le recyclage des électrodes, afin d'en récupérer l'argent par oxydation des électrodes est également envisagé grâce à une collaboration avec l'Université de Lille, avec

les Dr Annette Hofmann et Dr Brenda Omana. Les premiers résultats sont très prometteurs, notamment en montrant la possibilité de récupérer l'argent dans des films minces encapsulés.

Annexes

Annexe 1 : synthèse des nanofils d'argent.

A1.1- Synthèse des nanofils d'argent

La synthèse des nanofils d'argent est basée sur le procédé polyol développé au laboratoire. Les réactifs proviennent de Sigma-Aldrich et sont utilisés tels que réceptionnés sans purification supplémentaire, excepté pour l'EG qui est distillé avant utilisation. L'EG contient des ppm d'impuretés notamment des halogénures métalliques susceptibles de perturber la synthèse et de biaiser les résultats au vu des faibles quantités de chlore utilisées pour les synthèses développées dans le manuscrit.

- **Protocole standard (AgNW 60 nm/ 8 μ m)**

Dans un monocol A 1.77 g de PVP40 ainsi que 5 mg de NaCl sont dissous dans 80 mL d'EG, en chauffant à 120°C sous agitation afin de faciliter la dissolution du PVP. Durant ce temps, dans un tricol B protégé de la lumière par du papier aluminium, 680 mg d'AgNO₃ sont dissous dans 40 mL d'EG sous agitation (700 rpm) à température ambiante. Une fois le PVP du monocol A dissout, la solution est refroidie à température ambiante. Le contenu du monocol A est ajouté au tricol B (toujours sous agitation) à l'aide d'une pompe péristaltique VWR Fastload à raison d'une vitesse d'ajout de 10 mL/min. A la fin de l'ajout, le tricol B est laissé sous agitation durant 15 mn supplémentaire et le bain d'huile est préchauffé à 160°C. Le tricol B est ensuite mis à chauffer dans le bain d'huile en utilisant un montage à reflux sous très faible agitation (60 rpm), la solution prend alors une couleur rouge brique avec la montée de température puis vire au gris en l'espace de 15 mn, à ce stade, le chauffage est maintenu durant 1h puis la solution est refroidie à température ambiante.

- **Contrôle du diamètre**

Variation de la température : en s'appuyant sur la synthèse standard, la température est fixée de 150°C à 180°C. En augmentant la température dans cette gamme, le diamètre diminue de 90 nm à 50 nm.

Changement de la masse molaire de PVP : à la synthèse standard, différentes masses molaires de PVP ont été utilisés également pour faire varier le diamètre, du PVP29 au PVP360. L'augmentation de la masse molaire de PVP contribue également à l'augmentation du diamètre de 40 nm à 120 nm.

Utilisation de co-nucléants : les sels d'halogénures (KF, KI, KBr/NaBr, KCl) sont ajoutés au tricol B en même temps que l'AgNO₃ en quantité équivalente au NaCl (85 µmol).

Pour l'étude exclusive sur les bromures, la quantité de KBr a été maintenue de 16 µmol à 85 µmol afin de moduler le diamètre. L'augmentation de la quantité diminue le diamètre de 60 nm à 20 nm.

- *Variation de la longueur*

À la synthèse standard du KBr/NaBr sont ajoutés au tricol B afin de fixer le diamètre (42 µmol pour 40 nm) et la quantité de NaCl a été ajustée de 20 µmol à 300 µmol afin d'étendre la gamme de longueur entre 3 µm à 30 µm.

Pour atteindre des longueurs supérieures à 30 µm et jusqu'à 200 µm, du PVP360 ou PVP1300 ont été utilisés avec les mêmes quantités de NaCl.

- *Synthèse longue durée*

Le mode opératoire est identique à la synthèse à diamètre contrôlé avec l'aide KBr/NaBr. La différence est que la synthèse est effectuée à 140°C au lieu de 160°C, ce qui impacte la cinétique de changement de couleur : le milieu réactionnel devient rouge brique avec la montée de température et cette couleur est observée durant au moins 3h avant l'apparition de la couleur grise progressive. Le changement de couleur complet de rouge brique à gris prend 1h de plus, la durée totale de synthèse est de 16h.

Le tableau ci-dessous résume les conditions des synthèses ainsi que les morphologies d'AgNW obtenus.

AgNO ₃ (mmol)	NaCl ou KCl (μmol)	NaBr ou KBr (μmol)	PVP (mmol)	Température (°C)	Temps	Morphologie
4	260	65	16 (PVP40)	180°C	1h30	4 ± 1 μm 40 ± 10 nm
4	260	∅	16 (PVP40)	180°C	1h30	5 ± 1 μm 58 ± 7 nm
4	200	65	16 (PVP40)	180°C	1h30	9 ± 3 μm 36 ± 4 nm
4	85	∅	16 (PVP40)	160	1h30	9 ± 2 μm 55 ± 8 nm
4	85	∅	16 (PVP40)	150	2h30	9 ± 3 μm 93 ± 11 nm
4	50	65	16 (PVP40)	180	1h30	19 ± 7 μm 37 ± 6 nm
4	65	∅	16 (PVP360)	150	2h30	23 ± 6 μm 101 ± nm
4	85	65	16 (PVP360)	180	1h30	21 ± 6 μm 31 ± 5 nm
4	50	65	16 (PVP360)	180	1h30	49 ± 15 μm 35 ± 6 nm
4	120	65	16 (PVP360)	180	1h30	39 ± 17 μm 42 ± 7 nm
4	85	∅	16 (PVP1300)	160	1h30	54 ± 17 μm 300 ± 74 nm
4	85	∅	16 (PVP1300)	180	1h30	67 ± 21 μm 308 ± 170 nm
4	260	65	16 (PVP1300)	180	1h30	121 ± 41 μm 121 ± 22 nm
4	85	∅	16 (PVP29)	160	1h30	4 ± 2 μm 40 ± 15 nm

AgNO ₃ (mmol)	NaCl ou KCl (μmol)	CuCl ₂ ·2H ₂ O (μmol)	NaBr ou KBr (μmol)	PVP (mmol)	Température (°C)	Temps	Morphologie
4	∅	45	∅	16 (PVP40)	160	1h30	9 ± 3 μm 92 ± 14 nm
4	85	∅	∅	16 (PVP40)	160	8h	4 ± 1 μm 57 ± 9 nm
4	85	∅	∅	16 (PVP40)	140	8h	7 ± 2 μm 67 ± 11 nm
4	85	∅	85	16 (PVP40)	160	8h	Sous argon AgNP
4	85	∅	85	16 (PVP40)	140	8h	Sous argon AgNP
4	85	∅	85	16 (PVP40)	140	6h	7 ± 4 μm 38 ± 4 nm
4	85	∅	85	16 (PVP40)	140	16h	13 ± 7 μm 39 ± 5 nm

Tableau 13. Tableau des synthèses réalisées lors de la thèse.

A1.2- Purification

- *Décantation*

La purification des AgNW par décantation reprend exactement le protocole proposé par Céline Mayousse¹²³. A savoir, une première décantation du brut de synthèse durant 48h avec une hauteur de liquide de 3 cm, cette première étape permet d'enlever les particules de petite taille. Puis, le décantât est recueilli pour être décanté une seconde fois dans le même volume de méthanol durant 20h, l'étape permet la séparation des nanofils des particules de taille micrométrique restantes. Le surnageant, contenant les nanofils, est alors récupéré. Le schéma ci-dessous permet d'illustrer la méthode.

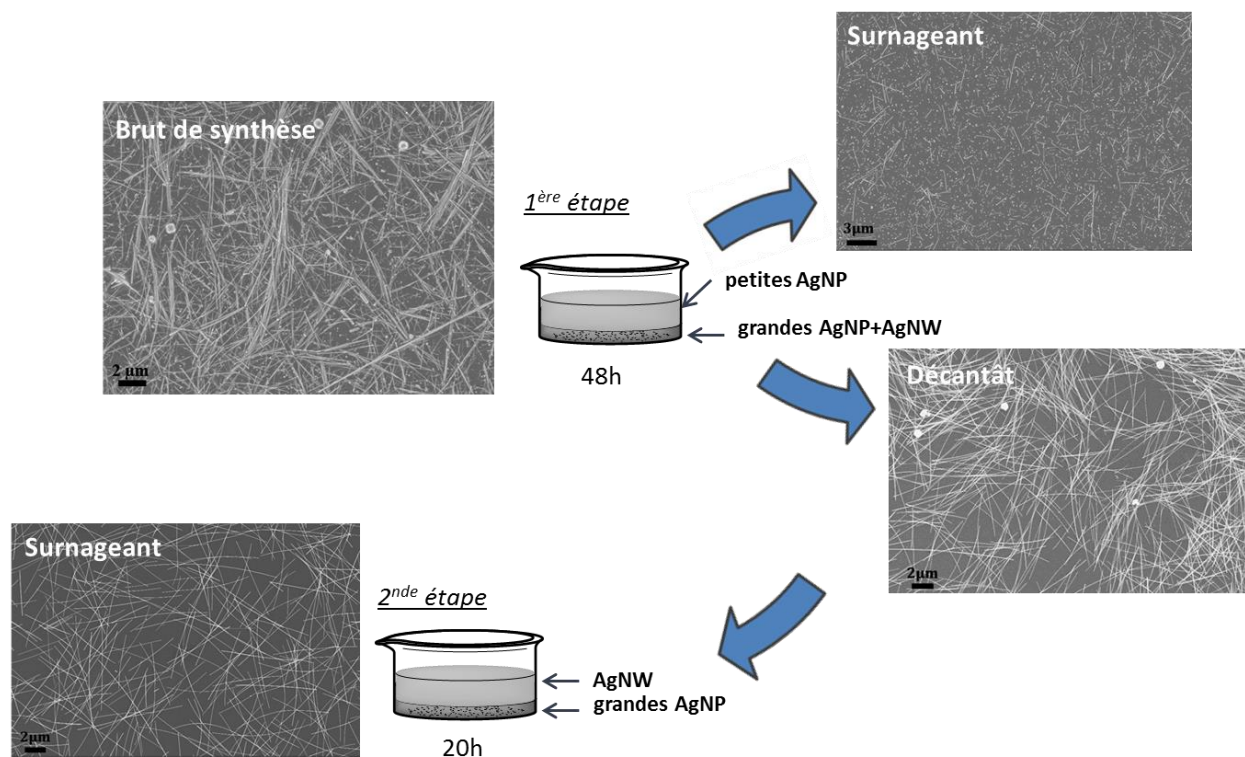


Figure 114. Purification des AgNW par double décantation.

- *Détermination du rendement*

La détermination du rendement en nanofils est faite par un dosage de l'argent par absorption atomique grâce au spectromètre AAnalyst 400 de Perkin Elmer.

Mode opératoire

300 mg de solution d'AgNW dans le méthanol sont prélevées, puis mis à digérer dans 5 g d'acide nitrique à 10 % sous agitation durant 24 h. Cette étape permet la dissolution de l'argent afin de n'avoir que des ions Ag^+ dans la solution.

Une fois l'argent digéré, la solution est diluée par un facteur 100 avant le passage au spectromètre.

Cette méthode informe sur la quantité totale d'argent dans la solution sans tenir compte de sa nature (nanoparticules, nanofils, ions).

- *Principes des techniques de dosage de l'argent*

Principe de l'absorption atomique

L'absorption atomique est une méthode spectroscopique utilisée pour l'analyse minérale en solution. Les avancées actuelles en font une technique avec une grande sensibilité, la limite de détection est de l'ordre du mg/kg.

La méthode est basée sur le principe d'excitation des atomes, ainsi, le passage d'un état fondamental à un état excité entraîne une absorption d'énergie. C'est donc cette absorption qui est quantifiée, celle-ci étant fonction du nombre d'atomes, il est aisé de remonter à la concentration de l'échantillon.

Chaque atome doit être excité à une longueur d'onde bien précise permettant le passage d'un état fondamental à l'état excité directement supérieur, d'où la nécessité de n'analyser qu'un seul élément à la fois. Bien que cette limite semble être contournée avec les nouveaux équipements d'absorption atomique.

Un spectromètre d'absorption atomique est composé de :

- Une source lumineuse caractéristique de l'élément à doser qui produit des photons à la longueur d'onde correspondante.
- Un atomiseur qui permet de générer l'élément à doser (typiquement des ions en solution) sous forme d'atomes à l'état fondamental, qui vont ensuite absorber les photons provenant de la source. L'atomiseur peut être une flamme (typiquement de type acétylène-air) ou bien un four.

- Ensuite, un monochromateur sélectionne seulement la lumière émise par la longueur d'onde d'intéressement et l'envoie au détecteur qui, avec l'aide d'un système électronique, converti l'intensité lumineuse en concentration.

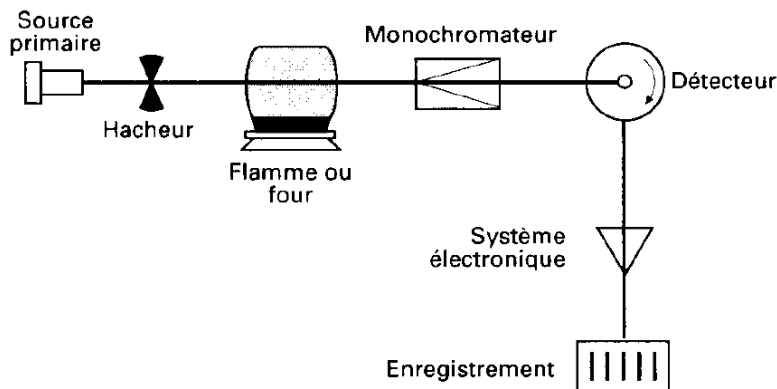


Figure 115. Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption atomique²²⁵.

Principe de l'analyse ICP-MS

L'analyse par ICP-MS est une analyse élémentaire de solutions minérales permettant d'avoir des informations similaires à l'absorption atomique. Cependant, l'ICP-MS est beaucoup plus sensible avec une limite de détection avoisinant le pg/kg pour les systèmes les mieux équipés. Etant équipé d'un spectromètre de masse, il est également possible de procéder à une analyse isotopique de l'échantillon.

Le principe repose également sur une atomisation de l'échantillon. Celui-ci est nébulisé sous forme de fines gouttelettes ($\leq 10 \mu\text{m}$) avant d'être envoyé dans la chambre d'atomisation par un gaz vecteur. A l'aide d'un plasma généré par un gaz noble, avec un courant à haute fréquence, l'échantillon est atomisé puis acheminé vers un spectromètre de masse qui sélectionne les ions selon la masse avant d'être envoyés vers le détecteur.

Le spectromètre de masse peut être de différente nature, la résolution et la sensibilité dépendent du séparateur utilisé. Actuellement l'ICP peut être couplé à un spectromètre de type quadripolaire, à secteur magnétique, TOF (time of flight) ou bien avec une trappe à ions²²⁶.

Pour nos analyses, nous avons utilisé un spectromètre ICP-MS ICAP Q de Thermo Scientific, qui est muni d'un quadripôle. Ci-dessous, l'image de l'équipement.

Annexe 2 : Mesures des performances optoélectroniques

A2.1- Notion de résistance de surface

Les couches minces étant considérés comme des films en 2D, la mesure de la résistance s'effectue sur le plan horizontal du film, d'où l'appellation résistance de surface. Cette grandeur correspond à la mesure de la résistance autour d'un carré théorique de l'échantillon ce qui permet de s'affranchir de sa dimension totale pour déterminer la résistance.

La relation générale d'une résistance est définie de la façon suivante :

$$R = \rho \frac{W}{S} = \rho \frac{W}{eL} = Rs \frac{W}{L}$$

Avec R la résistance (ohm), ρ la résistivité électrique du matériau (ohm.m), W la longueur (m), S la surface (m²), e l'épaisseur (m), L la largeur (m), et Rs la résistance de surface (ohm/sq). La figure ci-dessous permet de visualiser chaque grandeur à partir d'un schéma de couche mince. D'après l'équation, il est donc aisé de remonter à la résistance du matériau lorsque les dimensions sont connues, et lorsque les échantillons ont une forme carrée leur résistance de surface correspond à la résistance « conventionnelle », avec deux pointes.

Les nanofils d'argent ne formant pas une couche mince continue, la détermination de l'épaisseur pour remonter à la résistivité est compliquée, la résistance de surface est donc directement mesurée via un outil dédié, le quatre-pointes.

La résistance de surface peut être déterminée de façon pratique avec une mesure 4 pointe ou via la méthode Van der Pauw. Pour les mesures au laboratoire, un appareil de mesure 4 pointes a été utilisé, le MCP-T360 de Loresta-EC. De façon concrète, comme nous le voyons sur la figure X ci-dessous : sur les 4 pointes alignées, les deux pointes externes envoient un courant sur l'échantillon tandis que les pointes internes mesurent la variation de tension causée par cette impulsion. La mesure de ces deux grandeurs et l'intégration d'un coefficient appelé RCF (Resistivity Correction Factor) permet à l'appareil d'évaluer la résistance de surface. Le RCF est une grandeur sans dimension dépendante de plusieurs facteurs dont l'épaisseur et la géométrie de l'échantillon, de la position des pointes dans l'échantillon et leur écartement. Dans le cas des électrodes utilisées pour les études, la valeur du coefficient RCF est fixée à 4.414.

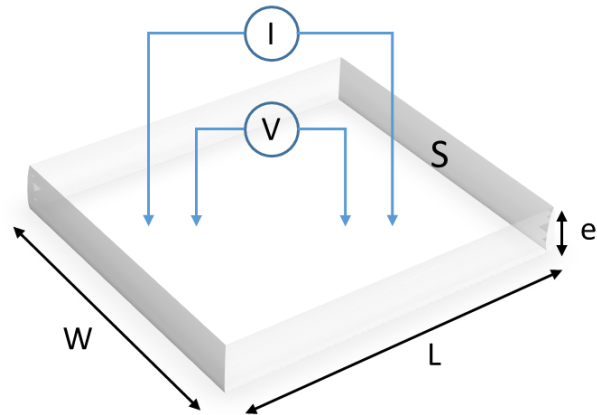


Figure 116. Schéma de principe d'une mesure quatre pointes sur un film mince.

A2.2- Propriétés optiques

Les propriétés optiques des électrodes ont été mesurées grâce à un spectromètre UV-Vis-PIR Cary UV-5000 d'Agilent. Bien que l'appareil couvre une large gamme de longueur d'onde (175 à 3500 nm), les mesures ont été effectuées à 550 nm. Cette longueur est choisie car cela correspond au maximum de sensibilité pour un œil humain. Les mesures de transmittance totale et de transmittance spéculaire ont été effectuées grâce à la mise en place d'une sphère d'intégration sur l'appareil.

Pour reprendre le schéma de la figure 117 ci-dessous : lorsque l'échantillon est traversé par la lumière celle-ci empreinte différents états. Une grande partie de la lumière est transmise à travers l'électrode (Transmittance totale), tandis que le reste est absorbé (Absorbance) ou bien réfléchi (Réflectance). La lumière transmise est ce qui nous intéresse pour définir la transparence des électrodes. Celle-ci est, bien sûr, renvoyée dans tout l'espace après avoir traversé l'échantillon et la sphère d'intégration permet de récolter et mesurer les différents types de rayons. La lumière transmise perpendiculaire à l'échantillon correspond à la transmittance spéculaire et les autres rayons éparpillés dans l'espace correspondent à la transmittance diffuse.

La connaissance de la transmittance totale et de la transmittance diffuse permet de remonter au facteur de diffusion ou haze selon l'équation suivante :

$$Haze = \frac{T_{dif}}{T_{tot}}$$

Avec T_{dif} correspondant à la transmittance diffuse et T_{tot} la transmittance totale.

Ce facteur de diffusion est notamment à l'origine de l'effet flou à travers l'électrode, d'où la nécessité qu'il soit le plus bas possible pour des applications où l'interaction visuelle est primordiale comme les écrans par exemple.

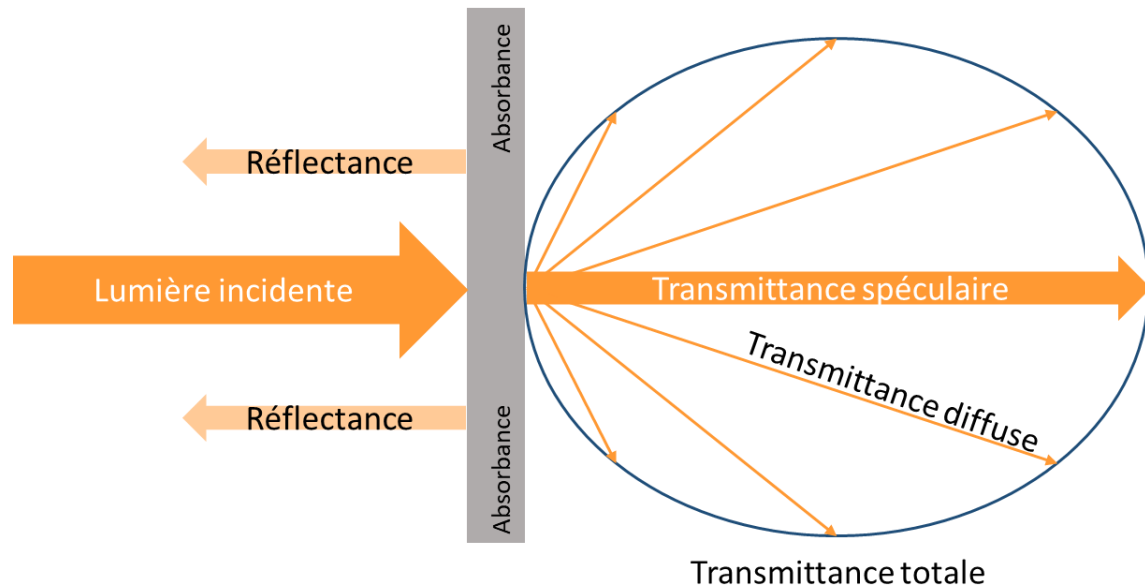


Figure 117. Schéma de l'interaction entre la lumière et les électrodes durant la mesure des propriétés optiques.

Annexe 3 : Etudes de vieillissement

Air sec : les électrodes sont placées dans un dessiccateur contenant un dessiccant type gel de silice. L'air intérieur est remplacé par de l'air sec, puis les échantillons sont placés dans un endroit à l'abri de la lumière pendant toute la durée de l'étude. Grâce à un hygromètre placé à l'intérieur du dessiccateur, une humidité relative de 13-14 % a été mesurée durant toute l'étude.

Air ambiant : les électrodes sont simplement stockées dans un carton à l'abri de la lumière au même endroit que les échantillons sous air sec.

Air humide : les électrodes sont placées dans une enceinte climatique de type Weiss WKL 100 permettant de réguler la température et l'humidité relative. La température sélectionnée est de 38°C pour une humidité relative de 90 %, à l'abri de la lumière.

Soleil : les électrodes sont placées dans une enceinte climatique de type Atlas Suntest CPS+ ayant la possibilité de réguler la température et l'irradiance. La température imposée est de 55°C pour une irradiance de 620 W/m².

Stress croisés : les électrodes sont placées dans une enceinte de type Qsun Xe-3 HSC permettant de contrôler la température, l'illumination et l'humidité relative. La température imposée est de 38°C maximum pour les échantillons et 68°C maximum pour la chambre, une humidité relative de 60 % et une illumination de 0.680 W/m² à 340 nm (sur un spectre de 300 nm à 800 nm). Un filtre type Window Q apposé sur l'appareil ajuste l'illumination à 0.6 W/m² à 340 nm. L'humidité ainsi que l'irradiation sont imposées en continu.

Préparation des encapsulations

En plus des électrodes nues étudiées, deux types d'électrodes encapsulées ont été soumis au stress croisé. Une encapsulation avec un film adhésif barrière de marque 3M : le film découpé à la dimension de l'électrode est laminé dessus par adhésion, le film est imperméable à l'eau mais ne dispose d'aucun filtre contre l'irradiation solaire.

La seconde encapsulation est faite avec un vernis anti-rayure polysiloxane sous le nom commercial d'AE12 vendu par PMC Isochem : le vernis est déposé sur les électrodes par *flow-coating*, puis réticulé à 100°C durant 75 min. Après refroidissement, les électrodes sont soumises aux stress croisés.

Annexe 4 : Etudes de toxicité

A4.1- Cellule non immunitaire

Matériel : fibroblastes de souris type L929 cultivés dans du DMEM complété avec 10 % de sérum de veau foetal (fetal bovin serum, FBS) ainsi que de la pénicilline et de la streptomycine. Fibroblastes primaires humains type 168 (HPFM 168) cultivés dans du DMEM avec supplément de Glutamax, complété avec 15 % de FBS ainsi que de la pénicilline et de la streptomycine. Dispersion de nanofils d'argent synthétisés (D40L10, D60L10, D90L10, deux lots différents pour chaque morphologie) dans 20 % wt d'éthanol dans de l'eau distillée.

Toutes les analyses ont été réalisées en tripliquas.

Dissolution dans le milieu : Les solutions de nanofils sont diluées dans le milieu biologique complet sans les cellules, à raison de 5 µg/mL, et incubées en plaque 12 puits (1.5 mL) à 37°C pendant 24h dans une enceinte à climat contrôlé. Après 24h, les solutions sont centrifugées à 2000 **G** durant 15 mn, puis le surnageant (1 mL) est collecté pour l'analyse ICP-MS.

Analyse ICP-MS : A 500 µL de la solution de surnageant, il est ajouté 500 µL d'acide nitrique concentré (60 %) pour détruire les éventuelles liaisons de l'argent avec les molécules du milieu. Les solutions sont laissées sous agitation durant 20h, puis les solutions sont diluées dans de l'acide nitrique 0.65 % de sorte à ce que la concentration totale soit comprise entre 0.5 – 50 ppb (partie par milliard) pour analyse. L'analyse est effectuée avec un ICP-MS modèle ICAP-Q de Thermo Scientific.

Viabilité cellulaire : L'étude de viabilité cellulaire a été menée en utilisant le test MTT. Les cellules ont étéensemencées dans des plaques de 96 puits, à raison de 8000 cellules/mL. Après 24h, les cellules sont traitées avec 100 µL de différentes concentrations de solutions de nanofils (0.16, 0.49, 1.48, 4.44, 13.33, 40 et 120 µg/mL), puis laissées incubé pendant 24h. Les cellules sont ensuite lavées deux fois avec une solution saline tamponnée au phosphate (PBS) puis 0.5 mg/mL de MTT dans du milieu de culture sont ajoutés. Le MTT sera métabolisé par les mitochondries pour être transformé en formazan (sous forme solide) de

couleur violette, seules les cellules encore actives après incubation avec les nanofils auront une activité métabolique. Après 3h d'incubation à 37°C, 100 µL de DMSO sont ajoutés pour dissoudre le formazan formé. Puis, la quantité formée est mesurée par absorbance à l'aide d'un lecteur de microplaques à 560 nm (FLUOstar OMEGA de BMG Labtech). Les résultats de viabilité cellulaire sont normalisés par rapport au contrôle négatif, correspondant aux cellules non traitées avec les nanofils.

Le graphe ci-dessous correspond aux résultats de tests MTT réalisés avec les cellules HPFM 168 et L929 exprimés par rapport à la quantité de nanofils plutôt que la concentration. Les résultats montrent toujours la même viabilité en fonction du diamètre des nanofils, plus le diamètre augmente plus l'IC₅₀ est basse. L'expression en nombre de nanofils semble plus adaptée pour comparer les nanofils, car à concentration égale un nombre différent de nanofils sera présent suivant la morphologie donc une concentration différente en nanofils même si la concentration d'argent est identique.

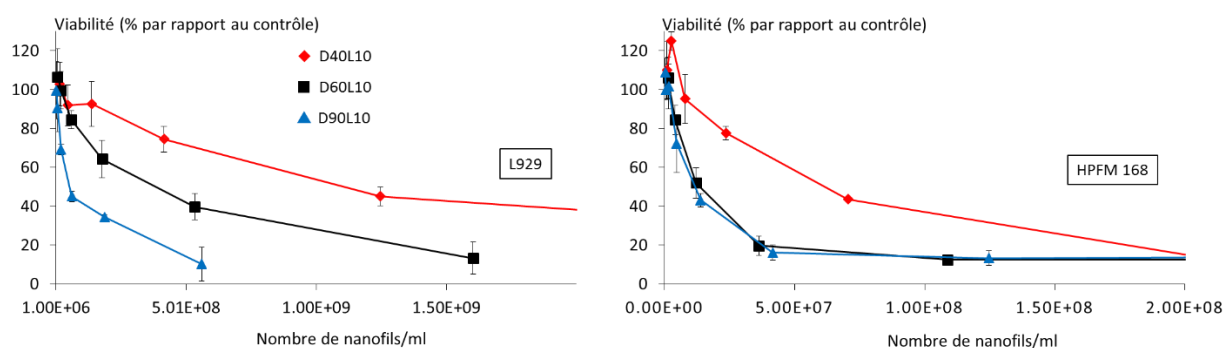


Figure 118; Viabilités cellulaires des fibroblastes L929 et HPFM 168 en fonction du nombre de nanofils.

Mesure des marqueurs de stress oxydatif : L'intégrité membranaire, la production d'espèces réactives de l'oxygène, le taux de calcium intracellulaire et le changement de potentiel de la membrane mitochondrial ont été évalués en tant que marqueurs de stress oxydatif par sondes florescentes proposées en kit (Invitrogen). Les cellules L929 ont étéensemencées dans des plaques 96 puits à raison de 3200 cellules par puits, après 24h celles-ci ont été incubées avec différentes concentration de nanofils D40L10 et D90L10 (1.10^6 , 1.10^7 et 1.10^8 nanofils/mL) durant 24h. Les cellules sont ensuite lavées deux fois avec du rouge de phénol et du DMEM, puis traitées et incubées durant 30 mn à 37°C avec 100 µL d'une solution contenant la sonde fluorescente.

Pour chaque type de mesure, les sondes suivantes ont été utilisées : 5 μ M de CM-H2DCFDA (pour les espèces réactives de l'oxygène) et 1 μ M Hoechst (colorant), 1 μ M de JC-1 (pour le potentiel membranaire mitochondrial) + 1 μ M Hoechst, 5 μ M de Fluo4-AM (pour le taux de calcium) + 1 μ M Hoechst et 5 μ M de PI (pour l'intégrité membranaire). Les cellules sont ensuite lavées deux fois avec du rouge de phénol et du DMEM avant visualisation au microscope à fluorescence.

A4.2- Cellule immunitaire

Matériel : Macrophages de souris type RAW 264.7 (obtenu de European Animal Cell Culture Collection) cultivés dans du milieu RPMI 1640 complété avec 10 % de FBS. Pour les besoins des études, les cellules ont étéensemencées à raison de 500 000 cellules/mL, le traitement avec les nanomatériaux s'est déroulé 24h après.

Les nanomatériaux utilisés dans cette étude sont : des nanoparticules d'argent sphériques stabilisées au PVP40 (< 100 nm, Sigma-Aldrich) à 5 % wt dans de l'EG, des nanoparticules d'argent stabilisées au citrate (Sigma-Aldrich), des nanoparticules de silices de différentes références (BCR66, BCR70 et LS30, Sigma-Aldrich), et des dispersions de nanofils d'argent synthétisés (D40L4, D40L10, D60L10, D90L10, D40L20) dans 20 % wt d'éthanol dans de l'eau distillée.

Dissolution dans le milieu et analyses ICP-MS : Le protocole est identique à celui utilisé pour les cellules non immunitaires (Cf. Annexe 4.1).

Viabilité cellulaire : L'étude de viabilité cellulaire a été menée en utilisant la méthode du rouge neutre selon le protocole publié par Repetto et al²²⁷. Les cellules, en plaques 12 puits, ont été traitées avec différentes concentrations de nanomatériaux (20, 30, 50 et 100 μ g/mL). Après 24 h d'incubation, 40 μ g/mL de rouge neutre ont été ajoutés et les cellules ont été incubées pour 1h. Les cellules ont ensuite été rincées deux fois avec du PBS

Production de cytokines et persistance : La concentration en TNF- α et IL-6 a été déterminée en utilisant de la cytométrie en flux grâce à un kit d'inflammation pour souris (BD Pharmingen). Du lipopolysaccharide bactérien (LPS) a été utilisé en tant que contrôle

positif (200 ng/mL). Les cellules ont été incubées durant 24 h avec les nanomatériaux à une concentration en deçà de l'IC50 (50 µg/mL), puis le milieu est prélevé pour déterminer la quantité de cytokines présentes. Les cellules ont ensuite été réincubées dans un nouveau milieu (sans nanomatériaux) pour une période de 36 h, puis le milieu est encore prélevé pour déterminer la quantité de cytokine. L'étape est une fois de plus répétée pour une autre période de 36 h, ce qui couvre une période totale de 72 h de mesure. Les mesures ont été effectuées avec un cytomètre FACSCalibur de BD.

Annexe 5 : notions de spectroscopie à rayons X et imagerie MEB

A5.1- Spectroscopie de fluorescence X (XRF)

La XRF est une technique d'analyse chimique de la matière se reposant sur la fluorescence des rayons X émis lorsque celle-ci est bombardée par des rayons de haute énergie (jusqu'à 100 keV). L'énergie de fluorescence est observée après désexcitation de la matière soumise à un bombardement énergétique. Ce phénomène est unique à chaque élément, ce qui permet de connaître la composition d'un échantillon. La force de la technique réside dans l'analyse quantitative d'échantillon allant jusqu'au ppm.

L'analyse des rayons émis par l'échantillon peut se faire par analyse dispersive en énergie (ED-XRF) ou analyse à dispersion de longueur d'onde (WD-XRF).

Pour l'analyse ED-XRF, les photons X sont envoyés directement dans le détecteur ce qui permet une analyse simultanée et rapide de l'échantillon.

Tandis que pour l'analyse WD-XRF, les photons passent d'abord par un analyseur avant d'atteindre le détecteur. L'analyseur est un solide cristallin permettant le passage par diffraction des photons que sur un certain angle, ainsi pour analyser complètement l'échantillon l'angle doit être constamment changé, cette analyse est donc dite séquentielle.

Bien que plus longue et laborieuse par rapport à l'ED-XRF, cette seconde analyse est bien plus précise en analyse quantitative et la résolution des spectres est meilleure.

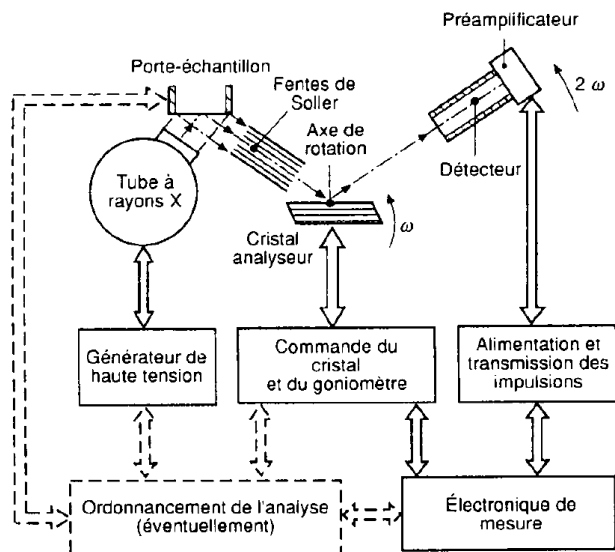


Figure 119. Schéma de principe d'un WD-XRF²²⁸.

Les analyses XRF pour ce projet ont été réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble).

A5.2- Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDX)

L'analyse MEB est une technique d'observation de surface permettant de passer outre les limites de la microscopie optique classique et obtenir des images en trois dimensions de haute résolution. L'utilisation des électrons permet d'atteindre des résolutions de l'ordre du nanomètre contre 200 nm pour un microscope optique classique très puissant.

Le principe repose sur des interactions électrons-matière : un faisceau d'électron est envoyé sur l'échantillon qui réagit en émettant des rayonnements qui sont collectés dans le détecteur. Chaque point d'impact correspond à un signal électrique, ce qui permet, après traitement du signal, d'avoir une cartographie en relief de la zone balayée par le faisceau d'électrons.

De façon succincte, l'appareil se compose d'un canon à électrons qui envoie le faisceau sur l'échantillon. Avant d'atteindre de l'échantillon, le faisceau passe par une colonne électronique composée de lentilles électroniques permettant de réduire le diamètre, et une bobine de balayage. Le schéma ci-dessous reprend le principe de fonctionnement d'un MEB.

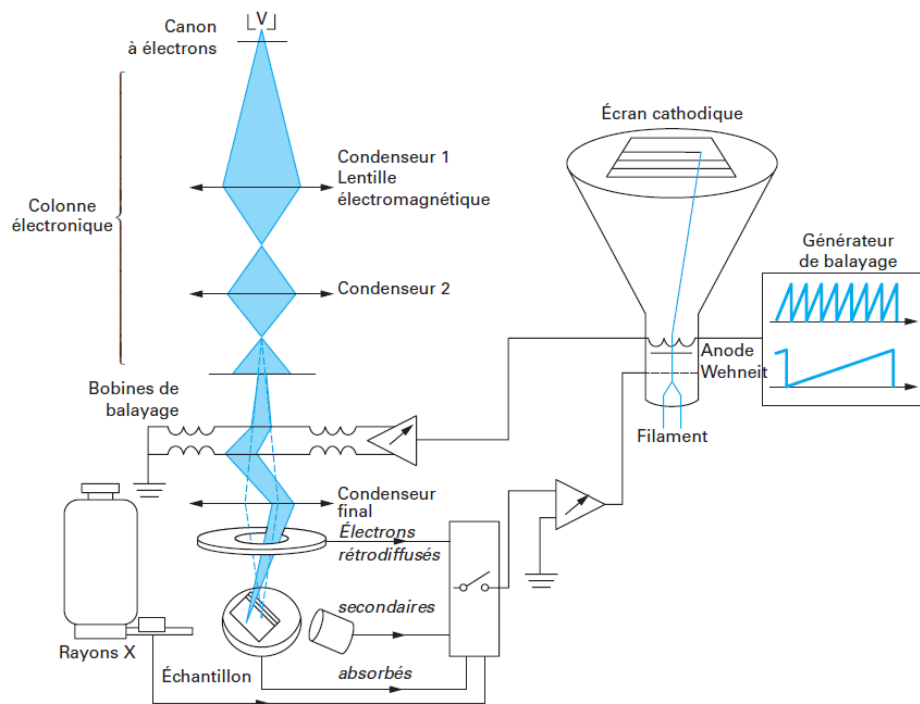


Figure 120. Schéma de principe d'un MEB²²⁹.

L'échantillon bombardé par le faisceau d'électrons émet différents types de rayonnements : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger ou bien des rayons X.

Les analyses menées lors de ces travaux ont été effectués avec un MEB LEO 1530 VP (FEG), équipé de détecteurs permettant l'analyse d'électrons secondaires, rétrodiffusés et les rayons X. Le détecteur à rayons X permet d'effectuer des analyses dispersives en énergie (EDX) et ainsi cartographier chimiquement la surface d'un échantillon. Cette analyse offre des informations similaires aux autres analyses utilisant les rayons X comme l'XRF (évoqué précédemment).

Bibliographie

1. Janglin Chen & Liu, C. T. Technology Advances in Flexible Displays and Substrates. *IEEE Access* **1**, 150–158 (2013).
2. Rim, Y. S., Bae, S.-H., Chen, H., De Marco, N. & Yang, Y. Recent Progress in Materials and Devices toward Printable and Flexible Sensors. *Adv. Mater.* **28**, 4415–4440 (2016).
3. Chen, S., Jiang, K., Lou, Z., Chen, D. & Shen, G. Recent Developments in Graphene-Based Tactile Sensors and E-Skins. *Adv. Mater. Technol.* **3**, 1700248 (2018).
4. Choi, S., Lee, H., Ghaffari, R., Hyeon, T. & Kim, D.-H. Recent Advances in Flexible and Stretchable Bio-Electronic Devices Integrated with Nanomaterials. *Adv. Mater.* **28**, 4203–4218 (2016).
5. Liao, C. *et al.* Flexible Organic Electronics in Biology: Materials and Devices. *Adv. Mater.* **27**, 7493–7527 (2015).
6. Ghaffarzadeh, K. Transparent Conductive Films and Materials. *www.IDTechEx.com/tcf* (2018).
7. Stadler, A. Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview. *Materials* **5**, 661–683 (2012).
8. BRGM. Fiche de synthèse sur la criticité des métaux - L'indium. *www.mineralinfo.fr* (2017). Available at: http://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/upload/documents/Fiches_criticite/fichecriticiteindium170921.pdf. (Accessed: 11th May 2018)
9. Kurdesau, F., Khripunov, G., da Cunha, A. F., Kaelin, M. & Tiwari, A. N. Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperature. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 1466–1470 (2006).
10. Aijo John, K., Philip, R. R., Sajan, P. & Manju, T. In situ crystallization of highly conducting and transparent ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum* **132**, 91–94 (2016).
11. Chen, Z. *et al.* Fabrication of highly transparent and conductive indium–tin oxide thin films with a high figure of merit via solution processing. *Langmuir* **29**, 13836–13842 (2013).

12. Duta, M. *et al.* Sol-gel versus sputtering indium tin oxide films as transparent conducting oxide materials. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 4913–4922 (2016).
13. Li, Z.-H. & Ren, D.-Y. Preparation of ITO transparent conductive film by sol-gel method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **16**, 1358–1361 (2006).
14. Song, J., Kulinich, S. A., Li, J., Liu, Y. & Zeng, H. A General One-Pot Strategy for the Synthesis of High-Performance Transparent-Conducting-Oxide Nanocrystal Inks for All-Solution-Processed Devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* n/a-n/a (2014). doi:10.1002/anie.201408621
15. Lee, J. *et al.* A Facile Solution-Phase Approach to Transparent and Conducting ITO Nanocrystal Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 13410–13414 (2012).
16. Andersson, A. *et al.* Fluorine Tin Oxide as an Alternative to Indium Tin Oxide in Polymer LEDs. *Adv. Mater.* **10**, 859–863 (1998).
17. Qiao, Q., Beck, J., Lumpkin, R., Pretko, J. & Mcleskey, J. T. A comparison of fluorine tin oxide and indium tin oxide as the transparent electrode for P3OT/TiO₂ solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 1034–1040 (2006).
18. Han, C.-H., Han, S.-D., Gwak, J. & Khatkar, S. P. Synthesis of indium tin oxide (ITO) and fluorine-doped tin oxide (FTO) nano-powder by sol-gel combustion hybrid method. *Mater. Lett.* **61**, 1701–1703 (2007).
19. Minami, T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. *Thin Solid Films* **516**, 5822–5828 (2008).
20. Minami, T., Nanto, H. & Takata, S. Highly Conductive and Transparent Aluminium Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 280–282 (1984).
21. Minami, T. Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications. *Thin Solid Films* **516**, 1314–1321 (2008).
22. Liu, Y., Li, Y. & Zeng, H. ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance, and Processing. *J. Nanomater.* **2013**, 1–9 (2013).
23. Ahn, M. H., Cho, E. S. & Kwon, S. J. Characteristics of ITO-resistive touch film deposited on a PET substrate by in-line DC magnetron sputtering. *Vacuum* **101**, 221–227 (2014).

24. Muneshwar, T. P., Varma, V., Meshram, N., Soni, S. & Dusane, R. O. Development of low temperature RF magnetron sputtered ITO films on flexible substrate. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1448–1450 (2010).
25. Nathan, A. *et al.* Flexible Electronics: The Next Ubiquitous Platform. *Proc. IEEE* **100**, 1486–1517 (2012).
26. Kumar, A. & Zhou, C. The Race To Replace Tin-Doped Indium Oxide: Which Material Will Win? *ACS Nano* **4**, 11–14 (2010).
27. Geetha Bai, R., Ninan, N., Muthoosamy, K. & Manickam, S. Graphene: A versatile platform for nanotheranostics and tissue engineering. *Prog. Mater. Sci.* **91**, 24–69 (2018).
28. Hecht, D. S., Hu, L. & Irvin, G. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. *Adv. Mater.* **23**, 1482–1513 (2011).
29. Díez-Pascual, A., Luceño Sánchez, J., Peña Capilla, R. & García Díaz, P. Recent Developments in Graphene/Polymer Nanocomposites for Application in Polymer Solar Cells. *Polymers* **10**, 217 (2018).
30. Kim, Y.-J. *et al.* Low-temperature growth and direct transfer of graphene-graphitic carbon films on flexible plastic substrates. *Nanotechnology* **23**, 344016 (2012).
31. Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **110**, 132–145 (2010).
32. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* (2004). Available at: <http://science.sciencemag.org/content/sci/306/5696/666.full.pdf>. (Accessed: 7th May 2018)
33. Xia, Z. Y. *et al.* The Exfoliation of Graphene in Liquids by Electrochemical, Chemical, and Sonication-Assisted Techniques: A Nanoscale Study. *Adv. Funct. Mater.* n/a-n/a (2013). doi:10.1002/adfm.201203686
34. Li, D., Lai, W.-Y., Zhang, Y.-Z. & Huang, W. Printable Transparent Conductive Films for Flexible Electronics. *Adv. Mater.* **30**, 1704738 (2018).
35. Le graphène, un matériau miracle pour l'avenir de l'électronique. *Sciences et Avenir* Available at: https://www.sciencesetavenir.fr/fondamental/materiaux/le-graphene-un-materiau-miracle-pour-l-avenir-de-l-electronique_103901. (Accessed: 12th May 2018)

36. Yu, L., Shearer, C. & Shapter, J. Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films. *Chem. Rev.* **116**, 13413–13453 (2016).
37. Geng, H.-Z. *et al.* DEPENDENCE OF MATERIAL QUALITY ON PERFORMANCE OF FLEXIBLE TRANSPARENT CONDUCTING FILMS WITH SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES. *Nano* **02**, 157–167 (2007).
38. Zhou, Y. & Azumi, R. Carbon nanotube based transparent conductive films: progress, challenges, and perspectives. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **17**, 493–516 (2016).
39. Bellet, D. *et al.* Transparent Electrodes Based on Silver Nanowire Networks: From Physical Considerations towards Device Integration. *Materials* **10**, 570 (2017).
40. Chiang, C. K. *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
41. Mantione, D., del Agua, I., Sanchez-Sanchez, A. & Mecerreyes, D. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Derivatives: Innovative Conductive Polymers for Bioelectronics. *Polymers* **9**, 354 (2017).
42. Kaur, G., Adhikari, R., Cass, P., Bown, M. & Gunatillake, P. Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *RSC Adv.* **5**, 37553–37567 (2015).
43. Gueye, M. N. *et al.* Structure and Dopant Engineering in PEDOT Thin Films: Practical Tools for a Dramatic Conductivity Enhancement. *Chem. Mater.* **28**, 3462–3468 (2016).
44. Gueye, M. N., Carella, A., Demadrille, R. & Simonato, J.-P. All-Polymeric Flexible Transparent Heaters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 27250–27256 (2017).
45. Cho, A. *et al.* Influence of imidazole-based acidity control of PEDOT:PSS on its electrical properties and environmental stability. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **54**, 1530–1536 (2016).
46. Huang, P.-S. & Gao, T. Current development of 1D and 2D metallic nanomaterials for the application of transparent conductors in solar cells: Fabrication and modeling. *Nano-Struct. Nano-Objects* **15**, 119–139 (2018).
47. He, L. & Tjong, S. C. Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **109**, 1–101 (2016).
48. Sannicolo, T. *et al.* Metallic Nanowire-Based Transparent Electrodes for Next Generation Flexible Devices: a Review. *Small* (2016).

- 49.Celle, C. *et al.* Oxidation of copper nanowire based transparent electrodes in ambient conditions and their stabilization by encapsulation: application to transparent film heaters. *Nanotechnology* **29**, 085701 (2018).
- 50.Idier, J. *et al.* Modified silver nanowire transparent electrodes with exceptional stability against oxidation. *Nanotechnology* **27**, 105705 (2016).
- 51.Gao, T., Huang, P.-S., Lee, J.-K. & Leu, P. W. Hierarchical metal nanomesh/microgrid structures for high performance transparent electrodes. *RSC Adv.* **5**, 70713–70717 (2015).
- 52.Kang, M.-G., Kim, M.-S., Kim, J. & Guo, L. J. Organic Solar Cells Using Nanoimprinted Transparent Metal Electrodes. *Adv. Mater.* **20**, 4408–4413 (2008).
- 53.Xu, J.-L. *et al.* Embedded Ag Grid Electrodes as Current Collector for Ultraflexible Transparent Solid-State Supercapacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 27649–27656 (2017).
- 54.Kang, J. *et al.* Fabrication of high aspect ratio nanogrid transparent electrodes via capillary assembly of Ag nanoparticles. *Nanoscale* **8**, 11217–11223 (2016).
- 55.Oh, Y. S., Choi, D. Y. & Sung, H. J. Direct imprinting of thermally reduced silver nanoparticles via deformation-driven ink injection for high-performance, flexible metal grid embedded transparent conductors. *RSC Adv.* **5**, 64661–64668 (2015).
- 56.Langley, D. *et al.* Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review. *Nanotechnology* **24**, 452001 (2013).
- 57.Paek, J. *et al.* Stretchable electronic devices using graphene and its hybrid nanostructures. *FlatChem* **3**, 71–91 (2017).
- 58.Abbasi, N. M. *et al.* Preparation of silver nanowires and their application in conducting polymer nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* **166**, 1–15 (2015).
- 59.Preston, C. & Hu, L. Silver Nanowires. in *Handbook of Visual Display Technology* (eds. Chen, J., Cranton, W. & Fihn, M.) 1187–1203 (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-14346-0_180
- 60.Zhang, P. *et al.* Silver nanowires: Synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications. *Mater. Sci. Eng. B* **223**, 1–23 (2017).
- 61.Graves, J. E. *et al.* A new procedure for the template synthesis of metal nanowires. *Electrochem. Commun.* **87**, 58–62 (2018).

62. Peppler, K. & Janek, J. Template assisted solid state electrochemical growth of silver micro- and nanowires. *Electrochimica Acta* **53**, 319–323 (2007).
63. Keilbach, A., Moses, J., Köhn, R., Döblinger, M. & Bein, T. Electrodeposition of Copper and Silver Nanowires in Hierarchical Mesoporous Silica/Anodic Alumina Nanostructures. *Chem. Mater.* **22**, 5430–5436 (2010).
64. Muench, F. *et al.* Electrodeposition and electroless plating of hierarchical metal superstructures composed of 1D nano- and microscale building blocks. *Electrochimica Acta* **202**, 47–54 (2016).
65. Hsu, P.-C. *et al.* Electrolessly Deposited Electrospun Metal Nanowire Transparent Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10593–10596 (2014).
66. Riveros, G. *et al.* Silver nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates. *Nanotechnology* **17**, 561–570 (2006).
67. Xu, J., Hu, J., Peng, C., Liu, H. & Hu, Y. A simple approach to the synthesis of silver nanowires by hydrothermal process in the presence of gemini surfactant. *J. Colloid Interface Sci.* **298**, 689–693 (2006).
68. Yang, Z., Qian, H., Chen, H. & Anker, J. N. One-pot hydrothermal synthesis of silver nanowires via citrate reduction. *J. Colloid Interface Sci.* **352**, 285–291 (2010).
69. Sun, Y. & Xia, Y. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process. *Nature* **353**, 737 (1991).
70. Trung, T. N., Arepalli, V. K., Gudala, R. & Kim, E.-T. Polyol synthesis of ultrathin and high-aspect-ratio Ag nanowires for transparent conductive films. *Mater. Lett.* **194**, 66–69 (2017).
71. Meléndrez, M. F. *et al.* Quality and high yield synthesis of Ag nanowires by microwave-assisted hydrothermal method. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, (2015).
72. Chen, D., Qiao, X., Qiu, X., Chen, J. & Jiang, R. Convenient, rapid synthesis of silver nanocubes and nanowires via a microwave-assisted polyol method. *Nanotechnology* **21**, 025607 (2010).
73. Lee, J. *et al.* Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel. *Nanoscale* **4**, 6408 (2012).

74. Jang, H.-W., Kim, Y.-H., Lee, K.-W., Kim, Y.-M. & Kim, J.-Y. Research Update: Synthesis of sub-15-nm diameter silver nanowires through a water-based hydrothermal method: Fabrication of low-haze 2D conductive films. *APL Mater.* **5**, 080701 (2017).
75. Zhang, W. C. *et al.* Self-organized formation of silver nanowires, nanocubes and bipyramids via a solvothermal method. *Acta Mater.* **56**, 2508–2513 (2008).
76. Fiévet, F. *et al.* The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chem. Soc. Rev.* (2018). doi:10.1039/C7CS00777A
77. Coskun, S., Aksoy, B. & Unalan, H. E. Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study. *Cryst. Growth Des.* **11**, 4963–4969 (2011).
78. Lee, E.-J., Kim, Y.-H., Hwang, D. K., Choi, W. K. & Kim, J.-Y. Synthesis and optoelectronic characteristics of 20 nm diameter silver nanowires for highly transparent electrode films. *RSC Adv* **6**, 11702–11710 (2016).
79. Bari, B. *et al.* Simple hydrothermal synthesis of very-long and thin silver nanowires and their application in high quality transparent electrodes. *J. Mater. Chem. A* **4**, 11365–11371 (2016).
80. Anastas, P. T., Williamson, T. C., Hjeresen, D. & Breen, J. J. Peer Reviewed: Promoting Green Chemistry Initiatives. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 116A–119A (1999).
81. Liu, L. *et al.* Green synthesis of silver nanowires via ultraviolet irradiation catalyzed by phosphomolybdic acid and their antibacterial properties. *New J. Chem.* **37**, 2179 (2013).
82. Fievet, F., Lagier, J. P. & Figlarz, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. *MRS Bull.* **14**, 29–34 (1989).
83. Sun, Y., Yin, Y., Mayers, B. T., Herricks, T. & Xia, Y. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). *Chem. Mater.* **14**, 4736–4745 (2002).
84. Schuette, W. M. & Buhro, W. E. Silver Chloride as a Heterogeneous Nucleant for the Growth of Silver Nanowires. *ACS Nano* **7**, 3844–3853 (2013).
85. Chang, S., Chen, K., Hua, Q., Ma, Y. & Huang, W. Evidence for the Growth Mechanisms of Silver Nanocubes and Nanowires. *J. Phys. Chem. C* **115**, 7979–7986 (2011).

- 86.Li, B., Ye, S., Stewart, I. E., Alvarez, S. & Wiley, B. J. Synthesis and Purification of Silver Nanowires To Make Conducting Films with a Transmittance of 99%. *Nano Lett.* **15**, 6722–6726 (2015).
- 87.Skrabalak, S. E., Wiley, B. J., Kim, M., Formo, E. V. & Xia, Y. On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent. *Nano Lett.* **8**, 2077–2081 (2008).
- 88.Hu, M., Gao, J., Dong, Y., Yang, S. & Li, R. K. Y. Rapid controllable high-concentration synthesis and mutual attachment of silver nanowires. *RSC Adv.* **2**, 2055 (2012).
- 89.Bergin, S. M. *et al.* The effect of nanowire length and diameter on the properties of transparent, conducting nanowire films. *Nanoscale* **4**, 1996 (2012).
- 90.Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B. & Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 60–103 (2009).
- 91.Wu, J., Gao, W., Yang, H. & Zuo, J.-M. Dissolution Kinetics of Oxidative Etching of Cubic and Icosahedral Platinum Nanoparticles Revealed by *in Situ* Liquid Transmission Electron Microscopy. *ACS Nano* **11**, 1696–1703 (2017).
- 92.Zhang, W., Chen, P., Gao, Q., Zhang, Y. & Tang, Y. High-Concentration Preparation of Silver Nanowires: Restraining *in Situ* Nitric Acidic Etching by Steel-Assisted Polyol Method. *Chem. Mater.* **20**, 1699–1704 (2008).
- 93.Wiley, B., Sun, Y. & Xia, Y. Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties. *Acc. Chem. Res.* **40**, 1067–1076 (2007).
- 94.Long, R., Zhou, S., Wiley, B. J. & Xiong, Y. Oxidative etching for controlled synthesis of metal nanocrystals: atomic addition and subtraction. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6288 (2014).
- 95.Wiley, B., Herricks, T., Sun, Y. & Xia, Y. Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-Crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons. *Nano Lett.* **4**, 1733–1739 (2004).
- 96.Zheng, Y., Zeng, J., Ruditskiy, A., Liu, M. & Xia, Y. Oxidative Etching and Its Role in Manipulating the Nucleation and Growth of Noble-Metal Nanocrystals. *Chem. Mater.* **26**, 22–33 (2014).

- 97.Liu, W. *et al.* Activation of Oxygen-Mediating Pathway Using Copper Ions: Fine-Tuning of Growth Kinetics in Gold Nanorod Overgrowth. *Langmuir* **30**, 12376–12383 (2014).
- 98.Wiley, B., Sun, Y. & Xia, Y. Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Control of Product Morphology with Fe(II) or Fe(III) Species. *Langmuir* **21**, 8077–8080 (2005).
- 99.Sun, Y., Mayers, B., Herricks, T. & Xia, Y. Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence. *Nano Lett.* **3**, 955–960 (2003).
- 100.Saidi, W. A., Feng, H. & Fichtorn, K. A. Binding of Polyvinylpyrrolidone to Ag Surfaces: Insight into a Structure-Directing Agent from Dispersion-Corrected Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **117**, 1163–1171 (2013).
- 101.Sim, H. *et al.* Organic-Stabilizer-Free Polyol Synthesis of Silver Nanowires for Electrode Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 11814–11818 (2016).
- 102.Yunus, M., Suharyadi, E. & Triyana, K. Effect of stirring rate on the synthesis silver nanowires using polyvinyl alcohol as a capping agent by polyol process. *Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol.* **6**, 365–369 (2016).
- 103.Zeng, X. *et al.* Structural dependence of silver nanowires on polyvinyl pyrrolidone (PVP) chain length. *Nanotechnology* **25**, 495601 (2014).
- 104.Song, Y.-J., Wang, M., Zhang, X.-Y., Wu, J.-Y. & Zhang, T. Investigation on the role of the molecular weight of polyvinyl pyrrolidone in the shape control of high-yield silver nanospheres and nanowires. *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 1–8 (2014).
- 105.Moon, H., Won, P., Lee, J. & Ko, S. H. Low-haze, annealing-free, very long Ag nanowire synthesis and its application in a flexible transparent touch panel. *Nanotechnology* **27**, 295201 (2016).
- 106.Lin, J.-Y., Hsueh, Y.-L., Huang, J.-J. & Wu, J.-R. Effect of silver nitrate concentration of silver nanowires synthesized using a polyol method and their application as transparent conductive films. *Thin Solid Films* **584**, 243–247 (2015).
- 107.Zhang, K., Du, Y. & Chen, S. Sub 30nm silver nanowire synthesized using KBr as co-nucleant through one-pot polyol method for optoelectronic applications. *Org. Electron.* **26**, 380–385 (2015).
- 108.Chen, C. *et al.* Study on the synthesis of silver nanowires with adjustable diameters through the polyol process. *Nanotechnology* **17**, 3933 (2006).

109. Zhu, Q., Zhang, Z., Sun, Z., Cai, B. & Cai, W. Importance of cations and anions from control agents in the synthesis of silver nanowires by polyol method. *Appl. Phys. A* **122**, (2016).
110. Wang, C. *et al.* Probing the seeded protocol for high-concentration preparation of silver nanowires. *Nano Res.* **9**, 1532–1542 (2016).
111. Bae, S. *et al.* Growth of Silver Nanowires from Controlled Silver Chloride Seeds and Their Application for Fluorescence Enhancement Based on Localized Surface Plasmon Resonance. *Small* **13**, 1603392 (2017).
112. Pan, C.-T., Yang, T.-L., Hung, K.-H. & Ju, S.-P. A parametric study on synthesis of Ag nanowires with high aspect ratio. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 12415–12424 (2017).
113. Sun, Y., Gates, B., Mayers, B. & Xia, Y. Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing. *Nano Lett.* **2**, 165–168 (2002).
114. Hu, L., Kim, H. S., Lee, J.-Y., Peumans, P. & Cui, Y. Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes. *ACS Nano* **4**, 2955–2963 (2010).
115. Jo, H.-A., Jang, H.-W., Hwang, B.-Y., Kim, Y.-H. & Kim, J.-Y. Synthesis of small diameter silver nanowires via a magnetic-ionic-liquid-assisted polyol process. *RSC Adv.* **6**, 104273–104279 (2016).
116. Jarrett, R. & Crook, R. Silver nanowire purification and separation by size and shape using multi-pass filtration. *Mater. Res. Innov.* **20**, 86–91 (2016).
117. Zhang, Y., Guo, J., Xu, D., Sun, Y. & Yan, F. One-Pot Synthesis and Purification of Ultralong Silver Nanowires for Flexible Transparent Conductive Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 25465–25473 (2017).
118. Chen, C. *et al.* Fabrication of silver nanowire transparent conductive films with an ultra-low haze and ultra-high uniformity and their application in transparent electronics. *J Mater Chem C* **5**, 2240–2246 (2017).
119. Li, L., Xu, G. & Yu, H. Dynamic Membrane Filtration: Formation, Filtration, Cleaning, and Applications. *Chem. Eng. Technol.* **41**, 7–18 (2018).
120. Jaffrin, M. Y. Dynamic shear-enhanced membrane filtration: A review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems. *J. Membr. Sci.* **324**, 7–25 (2008).

121. Reis, R. van *et al.* High performance tangential flow filtration. *Biotechnol. Bioeng.* **56**, 71–82 (1997).
122. Pradel, K. C., Sohn, K. & Huang, J. Cross-Flow Purification of Nanowires. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 3412–3416 (2011).
123. Mayousse, C. Élaboration d'électrodes transparentes souples à base de nanofils métalliques. (Université de Grenoble, 2014).
124. Mayousse, C. *et al.* Improvements in purification of silver nanowires by decantation and fabrication of flexible transparent electrodes. Application to capacitive touch sensors. *Nanotechnology* **24**, 215501 (2013).
125. Akinwande, D., Petrone, N. & Hone, J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nat. Commun.* **5**, 5678 (2014).
126. Chesterfield, R., Johnson, A., Lang, C., Stainer, M. & Ziebarth, J. Solution-coating technology for AMOLED displays. *Inf. Disp.* **1**, 11 (2011).
127. Dai, H. & Spaid, M. 31-2: Invited Paper: Silver Nanowire Transparent Conductive Films for Flexible/Foldable Devices. in *SID Symposium Digest of Technical Papers* **49**, 397–400 (Wiley Online Library, 2018).
128. Pasquarelli, R. M., Ginley, D. S. & O'Hayre, R. Solution processing of transparent conductors: from flask to film. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5406 (2011).
129. Maisch, P. *et al.* Inkjet printed silver nanowire percolation networks as electrodes for highly efficient semitransparent organic solar cells. *Org. Electron.* **38**, 139–143 (2016).
130. Alamán, J., Alicante, R., Peña, J. & Sánchez-Somolinos, C. Inkjet Printing of Functional Materials for Optical and Photonic Applications. *Materials* **9**, 910 (2016).
131. Woo, J. S., Lee, G.-W., Park, S.-Y. & Han, J. T. Realization of transparent conducting networks with high uniformity by spray deposition on flexible substrates. *Thin Solid Films* **638**, 367–374 (2017).
132. Lagrange, M. *et al.* Optimization of silver nanowire-based transparent electrodes: effects of density, size and thermal annealing. *Nanoscale* **7**, 17410–17423 (2015).
133. Chen, Y. *et al.* Highly flexible, transparent, conductive and antibacterial films made of spin-coated silver nanowires and a protective ZnO layer. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **76**, 88–94 (2016).

- 134.Ye, S., Rathmell, A. R., Chen, Z., Stewart, I. E. & Wiley, B. J. Metal Nanowire Networks: The Next Generation of Transparent Conductors. *Adv. Mater.* **26**, 6670–6687 (2014).
- 135.Liu, C.-H. & Yu, X. Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 75 (2011).
- 136.Sannicolo, T. *et al.* Electrical Mapping of Silver Nanowire Networks: A Versatile Tool for Imaging Network Homogeneity and Degradation Dynamics during Failure. *ACS Nano* **12**, 4648–4659 (2018).
- 137.Sannicolo, T. *et al.* Direct Imaging of the Onset of Electrical Conduction in Silver Nanowire Networks by Infrared Thermography: Evidence of Geometrical Quantized Percolation. *Nano Lett.* **16**, 7046–7053 (2016).
- 138.Mutiso, R. M., Sherrott, M. C., Rathmell, A. R., Wiley, B. J. & Winey, K. I. Integrating Simulations and Experiments To Predict Sheet Resistance and Optical Transmittance in Nanowire Films for Transparent Conductors. *ACS Nano* **7**, 7654–7663 (2013).
- 139.Garnett, E. C. *et al.* Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions. *Nat. Mater.* **11**, 241–249 (2012).
- 140.Weiß, N. *et al.* Humidity assisted annealing technique for transparent conductive silver nanowire networks. *RSC Adv.* **5**, 19659–19665 (2015).
- 141.Kang, H., Kim, Y., Cheon, S., Yi, G.-R. & Cho, J. H. Halide Welding for Silver Nanowire Network Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 30779–30785 (2017).
- 142.Liu, Y. *et al.* High-yield and rapid synthesis of ultrathin silver nanowires for low-haze transparent conductors. *RSC Adv* **7**, 4891–4895 (2017).
- 143.Menamparambath, M. M. *et al.* Reduced haze of transparent conductive films by smaller diameter silver nanowires. *Nanotechnology* **27**, 465706 (2016).
- 144.Kang, H. *et al.* Mechanically Robust Silver Nanowires Network for Triboelectric Nanogenerators. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 7717–7724 (2016).
- 145.Liang, J., Li, L., Niu, X., Yu, Z. & Pei, Q. Elastomeric polymer light-emitting devices and displays. *Nat. Photonics* **7**, 817–824 (2013).
- 146.Elechiguerra, J. L. *et al.* Corrosion at the Nanoscale: The Case of Silver Nanowires and Nanoparticles. *Chem. Mater.* **17**, 6042–6052 (2005).

147. Deignan, G. & Goldthorpe, I. A. The dependence of silver nanowire stability on network composition and processing parameters. *RSC Adv.* **7**, 35590–35597 (2017).
148. Jiu, J. *et al.* The effect of light and humidity on the stability of silver nanowire transparent electrodes. *RSC Adv.* **5**, 27657–27664 (2015).
149. Mayousse, C., Celle, C., Fraczkiewicz, A. & Simonato, J.-P. Stability of silver nanowire based electrodes under environmental and electrical stresses. *Nanoscale* **7**, 2107–2115 (2015).
150. Khaligh, H. H. & Goldthorpe, I. A. Failure of silver nanowire transparent electrodes under current flow. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 235 (2013).
151. Chen, D. *et al.* Mitigation of Electrical Failure of Silver Nanowires under Current Flow and the Application for Long Lifetime Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1600167 (2016).
152. Kim, H., Lee, H.-B.-R. & Maeng, W.-J. Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices. *Thin Solid Films* **517**, 2563–2580 (2009).
153. Ponraj, J. S., Attolini, G. & Bosi, M. Review on Atomic Layer Deposition and Applications of Oxide Thin Films. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **38**, 203–233 (2013).
154. Muñoz-Rojas, D. & MacManus-Driscoll, J. Spatial atmospheric atomic layer deposition: a new laboratory and industrial tool for low-cost photovoltaics. *Mater Horiz* **1**, 314–320 (2014).
155. Musselman, K. P., Uzoma, C. F. & Miller, M. S. Nanomanufacturing: High-Throughput, Cost-Effective Deposition of Atomic Scale Thin Films via Atmospheric Pressure Spatial Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **28**, 8443–8452 (2016).
156. Chen, D. *et al.* Thermally Stable Silver Nanowire-Polyimide Transparent Electrode Based on Atomic Layer Deposition of Zinc Oxide on Silver Nanowires. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 7512–7520 (2015).
157. Khan, A. *et al.* Stability Enhancement of Silver Nanowire Networks with Conformal ZnO Coatings Deposited by Atmospheric Pressure Spatial Atomic Layer Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2018). doi:10.1021/acsami.8b03079
158. Song, J. H. *et al.* Enhanced Chemical Stability of Ag Nanowires by Slight Surface Modification with Pd. *Adv. Mater. Interfaces* 1800250 (2018). doi:10.1002/admi.201800250

- 159.Lee, E. *et al.* All-Solution-Processed Silver Nanowire Window Electrode-Based Flexible Perovskite Solar Cells Enabled with Amorphous Metal Oxide Protection. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702182 (2018).
- 160.Jun, K.-W., Kim, J.-N., Jung, J.-Y. & Oh, I.-K. Wrinkled Graphene–AgNWs Hybrid Electrodes for Smart Window. *Micromachines* **8**, 43 (2017).
- 161.Lee, D., Lee, H., Ahn, Y. & Lee, Y. High-performance flexible transparent conductive film based on graphene/AgNW/graphene sandwich structure. *Carbon* **81**, 439–446 (2015).
- 162.Vance, M. E. *et al.* Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 1769–1780 (2015).
- 163.Baeza-Squiban, A., Vranic, S. & Boland, S. Fate and Health Impact of Inorganic Manufactured Nanoparticles. in *Nanomaterials: A Danger or a Promise?* 245–267 (Springer, London, 2013). doi:10.1007/978-1-4471-4213-3_9
- 164.Oberdörster, G., Oberdörster, E. & Oberdörster, J. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environ. Health Perspect.* **113**, 823–839 (2005).
- 165.Buzea, C., Pacheco, I. I. & Robbie, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* **2**, MR17-MR71 (2007).
- 166.Wu, T. & Tang, M. Review of the effects of manufactured nanoparticles on mammalian target organs. *J. Appl. Toxicol.* **38**, 25–40 (2018).
- 167.Shang, L. *et al.* Nanoparticle interactions with live cells: Quantitative fluorescence microscopy of nanoparticle size effects. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 2388–2397 (2014).
- 168.Krug, H. F. & Wick, P. Nanotoxicology: An Interdisciplinary Challenge. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1260–1278 (2011).
- 169.Lai, D. Y. Approach to using mechanism-based structure activity relationship (SAR) analysis to assess human health hazard potential of nanomaterials. *Food Chem. Toxicol.* **85**, 120–126 (2015).
- 170.Tran, C. L. *et al.* A hypothetical model for predicting the toxicity of high aspect ratio nanoparticles (HARN). *J. Nanoparticle Res.* **13**, 6683–6698 (2011).
- 171.Lanone, S., Andujar, P., Kermanizadeh, A. & Boczkowski, J. Determinants of carbon nanotube toxicity. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **65**, 2063–2069 (2013).

- 172.Li, J. *et al.* Toxicity of inorganic nanomaterials in biomedical imaging. *Biotechnol. Adv.* **32**, 727–743 (2014).
- 173.Sotiriou, G. A., Meyer, A., Knijnenburg, J. T. N., Panke, S. & Pratsinis, S. E. Quantifying the Origin of Released Ag⁺ Ions from Nanosilver. *Langmuir* **28**, 15929–15936 (2012).
- 174.Schinwald, A., Chernova, T. & Donaldson, K. Use of silver nanowires to determine thresholds for fibre length-dependent pulmonary inflammation and inhibition of macrophage migration in vitro. *Part Fibre Toxicol* **9**, 47–47 (2012).
- 175.Schinwald, A. *et al.* The Threshold Length for Fiber-Induced Acute Pleural Inflammation: Shedding Light on the Early Events in Asbestos-Induced Mesothelioma. *Toxicol. Sci.* **128**, 461–470 (2012).
- 176.Schinwald, A. & Donaldson, K. Use of back-scatter electron signals to visualise cell/nanowires interactions in vitro and in vivo; frustrated phagocytosis of long fibres in macrophages and compartmentalisation in mesothelial cells in vivo. *Part. Fibre Toxicol.* **9**, 34 (2012).
- 177.Silva, R. M. *et al.* Short versus long silver nanowires: a comparison of in vivo pulmonary effects post instillation. *Part Fibre Toxicol* **11**, 52 (2014).
- 178.Aude-Garcia, C. *et al.* Different *in vitro* exposure regimens of murine primary macrophages to silver nanoparticles induce different fates of nanoparticles and different toxicological and functional consequences. *Nanotoxicology* **10**, 586–596 (2016).
- 179.Lehmann, S. *et al.* In Vitro Dermal Safety Assessment of Silver Nanowires after Acute Exposure: Tissue vs. Cell Models. *Nanomaterials* **8**, 232 (2018).
- 180.Charehsaz, M. *et al.* Genotoxicity study of high aspect ratio silver nanowires. *Toxicol. Environ. Chem.* **99**, 837–847 (2017).
- 181.Labex Serenade: Safe(r) ecodesign research and education applied to nanomaterial development. Available at: <http://www.labex-serenade.fr/>. (Accessed: 30th August 2018)
- 182.Bottero, J. Y. *et al.* SERENADE: safer and ecodesign research and education applied to nanomaterial development, the new generation of materials safer by design. *Env. Sci Nano* **4**, 526–538 (2017).

183. Dekkers, S. *et al.* Towards a nanospecific approach for risk assessment. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **80**, 46–59 (2016).
184. Morose, G. The 5 principles of “Design for Safer Nanotechnology”. *J. Clean. Prod.* **18**, 285–289 (2010).
185. Gottardo, S. *et al.* NANoREG framework for the safety assessment of nanomaterials. (2017).
186. Levard, C. *et al.* Sulfidation of Silver Nanoparticles: Natural Antidote to Their Toxicity. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 13440–13448 (2013).
187. Gorka, D. E. *et al.* Reducing Environmental Toxicity of Silver Nanoparticles through Shape Control. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 10093–10098 (2015).
188. Celle, C. *et al.* Highly flexible transparent film heaters based on random networks of silver nanowires. *Nano Res.* **5**, 427–433 (2012).
189. Ran, Y., He, W., Wang, K., Ji, S. & Ye, C. A one-step route to Ag nanowires with a diameter below 40 nm and an aspect ratio above 1000. *Chem Commun* **50**, 14877–14880 (2014).
190. Smith, R. M. & Martell, A. E. *Critical Stability Constants*. (Springer US, 1976). doi:10.1007/978-1-4757-5506-0
191. Schuette, W. M. & Buhro, W. E. Polyol Synthesis of Silver Nanowires by Heterogeneous Nucleation; Mechanistic Aspects Influencing Nanowire Diameter and Length. *Chem. Mater.* **26**, 6410–6417 (2014).
192. da Silva, R. R. *et al.* Facile Synthesis of Sub-20 nm Silver Nanowires through a Bromide-Mediated Polyol Method. *ACS Nano* **10**, 7892–7900 (2016).
193. Large, M. J. *et al.* Predicting the optoelectronic properties of nanowire films based on control of length polydispersity. *Sci. Rep.* **6**, 25365 (2016).
194. Park, M., Sohn, Y., Shin, W. G., Lee, J. & Ko, S. H. Ultrasonication assisted production of silver nanowires with low aspect ratio and their optical properties. *Ultrason. Sonochem.* **22**, 35–40 (2015).
195. Le Neindre, B. *Viscosité*. (Techniques de l'ingénieur, 1988).

- 196.Kisner, A. *et al.* The Role of Oxidative Etching in the Synthesis of Ultrathin Single-Crystalline Au Nanowires. *Chem. - Eur. J.* **17**, 9503–9507 (2011).
- 197.Wu, F., Wang, W., Xu, Z. & Li, F. Bromide (Br) - Based Synthesis of Ag Nanocubes with High-Yield. *Sci. Rep.* **5**, (2015).
- 198.Nie, S., Liu, C., Zhang, Z. & Liu, Y. Nitric acid-mediated shape-controlled synthesis and catalytic activity of silver hierarchical microcrystals. *RSC Adv* **6**, 21511–21516 (2016).
- 199.Zhang, J. *et al.* Shape-Controlled Synthesis of Palladium Single-Crystalline Nanoparticles: The Effect of HCl Oxidative Etching and Facet-Dependent Catalytic Properties. *Chem. Mater.* **26**, 1213–1218 (2014).
- 200.Rui, Y. *et al.* Understanding the Effects of NaCl, NaBr and Their Mixtures on Silver Nanowire Nucleation and Growth in Terms of the Distribution of Electron Traps in Silver Halide Crystals. *Nanomaterials* **8**, 161 (2018).
- 201.How Ultrasonic Nozzles Work. *Sono-Tek*
- 202.Preston, C., Xu, Y., Han, X., Munday, J. N. & Hu, L. Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films. *Nano Res.* **6**, 461–468 (2013).
- 203.Lagrange, M. *et al.* Understanding the mechanisms leading to failure in metallic nanowire-based transparent heaters, and solution for stability enhancement. *Nanotechnology* **28**, 055709 (2017).
- 204.Tomioka, A., Masuda, A., Fushii, S., Matsuba, Y. & Haru, Y. Role of polyvinylpyrrolidone bound on silver nanowire surface: Balancing among electrical conductance, sulfuration resistance, and flexibility: Role of polyvinylpyrrolidone bound on Ag nanowire surface. *Phys. Status Solidi B* **254**, 1600717 (2017).
- 205.Kleber, C. *et al.* Initial oxidation of silver surfaces by S²⁻ and S⁴⁺ species. *Corros. Sci.* **50**, 1112–1121 (2008).
- 206.Kim, I. & Chun, S. Effects of Solvent Type on Low-Temperature Sintering of Silver Oxide Paste to Form Electrically Conductive Silver Film. *J. Electron. Mater.* **40**, 1977–1983 (2011).
- 207.Kumar Barik, U., Srinivasan, S., Nagendra, C. . & Subrahmanyam, A. Electrical and optical properties of reactive DC magnetron sputtered silver oxide thin films: role of oxygen. *Thin Solid Films* **429**, 129–134 (2003).

208. Wang, J. *et al.* The effect of ultraviolet radiation on silver nanowire transparent electrode based on flexible polymeric film substrate. in *Nanotechnology (IEEE-NANO), 2015 IEEE 15th International Conference on* 526–529 (IEEE, 2015).
209. Wang, J. *et al.* The comprehensive effects of visible light irradiation on silver nanowire transparent electrode. *Nanotechnology* **29**, 435701 (2018).
210. Zhou, L. *et al.* Crystal structure and optical properties of silver nanorings. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 153102 (2009).
211. Chung, K. F. *et al.* Inactivation, Clearance, and Functional Effects of Lung-Instilled Short and Long Silver Nanowires in Rats. *ACS Nano* **11**, 2652–2664 (2017).
212. Theodorou, I. G. *et al.* Silver Nanowire Particle Reactivity with Human Monocyte-Derived Macrophage Cells: Intracellular Availability of Silver Governs Their Cytotoxicity. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **3**, 2336–2347 (2017).
213. Verma, N. K. *et al.* Autophagy induction by silver nanowires: A new aspect in the biocompatibility assessment of nanocomposite thin films. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **264**, 451–461 (2012).
214. Miclăuș, T. *et al.* Dynamic protein coronas revealed as a modulator of silver nanoparticle sulphidation in vitro. *Nat. Commun.* **7**, 11770 (2016).
215. Jing, G. Y. *et al.* Surface effects on elastic properties of silver nanowires: Contact atomic-force microscopy. *Phys. Rev. B* **73**, (2006).
216. Vlassov, S. *et al.* Elasticity and yield strength of pentagonal silver nanowires: In situ bending tests. *Mater. Chem. Phys.* **143**, 1026–1031 (2014).
217. Mets, M. *et al.* Structural factor in bending testing of fivefold twinned nanowires revealed by finite element analysis. *Phys. Scr.* **91**, 115701 (2016).
218. Jung, H.-T., Lee, S. Y., Kaler, E. W., Coldren, B. & Zasadzinski, J. A. Gaussian curvature and the equilibrium among bilayer cylinders, spheres, and discs. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **99**, 15318–15322 (2002).
219. Marsh, D. Elastic curvature constants of lipid monolayers and bilayers. *Chem. Phys. Lipids* **144**, 146–159 (2006).
220. Derényi, I., Jülicher, F. & Prost, J. Formation and Interaction of Membrane Tubes. *Phys. Rev. Lett.* **88**, (2002).

- 221.Harik, V. M. Geometry of carbon nanotubes and mechanisms of phagocytosis and toxic effects. *Toxicol. Lett.* **273**, 69–85 (2017).
- 222.Loza, K. *et al.* The dissolution and biological effects of silver nanoparticles in biological media. *J. Mater. Chem. B* **2**, 1634 (2014).
- 223.Huynh, K. A. & Chen, K. L. Aggregation Kinetics of Citrate and Polyvinylpyrrolidone Coated Silver Nanoparticles in Monovalent and Divalent Electrolyte Solutions. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 5564–5571 (2011).
- 224.Dalzon, B. *et al.* Differential proteomics highlights macrophage-specific responses to amorphous silica nanoparticles. *Nanoscale* **9**, 9641–9658 (2017).
- 225.Vandegans, J. & de Kersabiec, A.-M. *Spectrométrie d'absorption atomique.* **2**, (Ed. Techniques Ingénieur, 1971).
- 226.Paucot, H. *ICP-MS: couplage plasma induit par haute fréquence–spectrométrie de masse.* (Ed. Techniques Ingénieur, 2010).
- 227.Repetto, G., del Peso, A. & Zurita, J. L. Neutral red uptake assay for the estimation of cell viability/cytotoxicity. *Nat. Protoc.* **3**, 1125–1131 (2008).
- 228.Despujols, J. *Spectrométrie D'émission des Rayons X. Fluorescence X.* (Ed. Techniques Ingénieur, 2000).
- 229.Ruste, J. *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement.* (Ed. Techniques Ingénieur, 2013).

Le marché des dispositifs optoélectroniques (écrans, capteurs tactiles, cellules solaires...) transparents flexibles est en pleine expansion. Traditionnellement l'oxyde d'indium-étain (ITO) est utilisé comme électrode transparente, mais son importante fragilité mécanique couplée à une disponibilité future incertaine de l'indium (matériau classé comme critique par la commission européenne) nécessite de trouver des alternatives. Les nanofils métalliques, notamment à base d'argent, font partie des développements les plus avancés avec des performances optoélectroniques excellentes, ainsi qu'une mise en œuvre simple et des techniques d'impression bas coût compatibles avec les substrats flexibles. A l'aube d'une utilisation massive probable de ce nanomatériau, des questionnements émergent quant à leur toxicité potentielle, notamment en raison de leur facteur de forme rappelant celui de l'amiante. Ces travaux de thèse se déclinent selon trois axes : synthèse, propriétés et toxicité. L'optimisation du procédé polyol pour la synthèse des nanofils d'argent a conduit au contrôle indépendant des dimensions (diamètre et longueur). La détermination des performances optoélectroniques a permis un adressage précis des performances visées, en identifiant les morphologies adaptées à chaque domaine d'application. Le contact cutané et l'inhalation ayant été identifiés comme les principales voies d'exposition des nanofils d'argent durant leur mise en œuvre, des études de toxicité sur des fibroblastes et macrophages ont été réalisées. Ceci a permis l'identification de mécanismes biologiques différents selon la morphologie des nanofils mais également selon le type cellulaire. Ces nanofils apparaissent peu toxiques, notamment en comparaison à d'autres nanomatériaux connus. Cette approche dite « safer by design » permet in fine d'orienter la sélection des meilleurs nanofils en fonction de l'application ciblée.

The market of flexible transparent optoelectronic devices (displays, touch screens, solar cells, etc.) is expanding rapidly. Traditionally indium tin oxide (ITO) is used as a transparent conductive layer material, but its high mechanical fragility coupled with an uncertain future availability of indium (material classified as critical by the European Commission) requires alternative material to be found. Metal nanowires, especially silver-based, are among the most advanced developments with excellent optoelectronic performances, as well as simple processing and printing techniques compatible with flexible substrates. At the dawn of a probable massive use of this nanomaterial, questions are emerging regarding to their potential toxicity, in particular because of their shape factor reminiscent of that of asbestos. This thesis is based on three axes: synthesis, properties and toxicity. The optimization of the polyol process for the synthesis of silver nanowires led to the independent control of dimensions (diameter and length). The determination of the optoelectronic performances allowed to determine the targeted performances, by identifying the morphologies adapted to each field of application. Since dermal contact and inhalation were identified as the main routes of exposure for silver nanowires during their implementation, toxicity studies on fibroblasts and macrophages were conducted. This allowed the identification of different biological mechanisms according to nanowire morphology but also according to cell type. These nanowires appear to have a low toxicity, especially when compared to other known nanomaterials. This "safer by design" approach makes possible to orient the selection of the safer nanowires according to the required performances of targeted application.
