



**HAL**  
open science

# Nanotube inorganique d'imogolite à cavité interne hydrophobe : synthèse, fonctionnalisation et encapsulation de molécules organiques

Pierre Picot

► **To cite this version:**

Pierre Picot. Nanotube inorganique d'imogolite à cavité interne hydrophobe : synthèse, fonctionnalisation et encapsulation de molécules organiques. Chimie inorganique. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS051 . tel-02100868

**HAL Id: tel-02100868**

**<https://theses.hal.science/tel-02100868>**

Submitted on 16 Apr 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.

# Nanotube inorganique d'imogolite à cavité interne hydrophobe : synthèse, fonctionnalisation et encapsulation de molécules organiques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°571 Sciences Chimiques : Molécules, matériaux,  
instrumentation et biosystèmes (2MIB)  
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Saint-Aubin, le 12 mars 2019, par

**PIERRE PICOT**

Composition du Jury :

Hynd REMITA Directrice de Recherche, Université Paris Sud (UMR 8000)	Présidente
Anne GALARNEAU Directrice de Recherche, ICGM (UMR 5253)	Rapporteuse
Jocelyne BRENDLE Professeure, Université de Haute Alsace - IS2M (UMR 7361)	Rapporteuse
Clément LEVARD Chargé de Recherche, CEREGE (UMR 7330)	Examineur
Antoine THILL Chercheur CEA, CEA Saclay (UMR 3685)	Directeur de thèse
Thibaud CORADIN Directeur de Recherche, Université Pierre et Marie Curie (UMR 7574)	Examineur



# Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier les membres de mon jury, Anne Galarneau et Jocelyne Brendlé qui ont accepté de rapporter cette thèse, ainsi que Hynd Remita et Clément Levard pour avoir examiné ce travail. Merci pour les échanges que nous avons eus et pour les conseils que vous m'avez donnés durant la soutenance. Un remerciement plus particulier à Anne et Clément qui ont également été membres de mes deux comités de thèse. Merci de m'avoir suivi pendant ces trois années.

Un grand merci à mes deux encadrants, Antoine Thill et Thibaud Coradin. Merci pour m'avoir guidé et accompagné tout au long de ces trois années et pour la confiance que vous m'avez accordée pour mener à bien cette thèse. Thibaud, merci pour m'avoir recadré plus d'une fois afin que je ne parte pas dans tous les sens et que je prenne le temps d'analyser les données, d'extraire les informations utiles et de les interpréter (en évitant de les sur-interpréter). Merci d'avoir toujours été disponible malgré la distance. Mon plus grand regret sera de n'avoir pas passé plus de temps à Jussieu pour échanger, discuter et travailler avec toi et les personnes de ton laboratoire. Antoine, quand on s'est parlé pour la première fois il y a quatre ans, j'avais la volonté de faire une thèse mais je ne pensais pas que j'aurai la chance de la faire avec toi. Comme Clément qui t'a fait plonger dans le monde de l'imogolite il y a quelques années, tu m'as fait découvrir cette argile et tu m'y as entraîné aussi. Tu as été une source intarissable d'idées et de suggestions au cours de ces quatre années ce qui m'a encouragé à toujours explorer de nouvelles pistes et tester de nouvelles expériences. Merci pour ces années ensemble (et très sûrement pour les prochaines...).

A vous deux, merci pour m'avoir laissé une si grande autonomie, pour m'avoir fait grandir personnellement et professionnellement, pour les discussions que nous avons eues, les conseils que vous m'avez donnés et pour tout le temps que vous m'avez accordé.

Merci à Serge Palacin (chef de service) et Patrick Guenoun (chef de laboratoire) de m'avoir accepté au sein du LIONS durant ces quatre années tout d'abord comme stagiaire puis comme doctorant.

Je remercie Michèle Colin, Stéphanie Testamalle et Céline Delobel pour toutes les fois où elles m'ont aidé (notamment sur le plan administratif) et pour les discussions que nous avons eues. Vous avez toujours pris le temps de répondre à mes questions et vous l'avez toujours fait avec le sourire.

Je tiens à remercier l'équipe du LIDyl, Gérard Baldacchino, Thomas Gustavsson et Valentin Mafféïs, grâce à qui j'ai pu réaliser les essais en fluorescence résolue en temps et qui ont pris du temps (notamment Valentin qui était en rédaction) pour m'expliquer et faire les expériences avec moi.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du LIONS que j'ai rencontré durant ces quatre années. Malgré un environnement pas toujours optimal et idéal ponctué de travaux, bruits de marteau-piqueur, chute de pierres, poussière... j'ai passé quatre ans fantastiques grâce à la bonne ambiance qui règne dans ce laboratoire.

Merci à tous les étudiants qui ont toujours su maintenir cette bonne ambiance : Alban, Maxime, Kiarach, Fanny, Ioannis, Hernan, Elsa, Alexandre, Marine (ma seconde co-burette), Joëlle... et plus

## Remerciements

---

particulièrement ceux de la dernière année : Théo, Firmin, Malik, Joseph, Lucien, Bénédicte, Irma, Maëlle, Stan, François, Antoine, Anne-Sophie et Victoria (ma dernière co-burette, nos noms avec Tobias resteront à jamais inscrits sur la porte de notre bureau). Bon courage à vous tous et bonne continuation pour la suite.

Un grand merci à Adélaïde, ma nouvelle voisine, pour les excellents pancakes et brioche canadienne que tu as faits, pour les après-midis thé et le cassage de mur à coup de hache et de masse qui m'ont bien permis de relâcher la pression durant la période de la préparation de la soutenance.

Un immense merci à tous les doctorants que j'ai rencontré : Paul, Gaël, Laurent, Marine, Maxime avec qui j'ai passé de merveilleuses nuits en synchrotron à regarder Sakura chasseuse de cartes et à redécouvrir les relations malsaines qu'il y a dans ce manga, Baptiste pour les après-midis que nous avons passés enfermés en salle AFM à transpirer toute l'eau de notre corps et pour le magnifique surnom que tu m'as trouvé « Picowan Kenobi », Marine Protat ma première co-burette qui m'a fait découvrir les joies de la rédaction de thèse, Florian car tout laboratoire digne de ce nom se doit d'avoir un faiseur de momie et pour les magnifiques dessins que tu as faits, Rémy pour toutes les énigmes que tu as pu nous poser en salle café et enfin Joëlle (Giles pour les intimes, encore désolé de t'avoir roulé sur le pied) et Alicia avec qui j'ai passé d'excellents moments.

A mes deux camarades de promo Noémi et Alexy un très grand merci. Les galères que nous avons partagées, les nuits synchrotron, les midis mots croisés, les discussions que nous avons eues, les pauses cafés l'après-midi et les moments passés avec vous deux m'ont toujours permis de décompresser et m'ont toujours redonné le sourire.

Merci à tous les permanents qui ont toujours été disponibles pour prendre le temps de m'aider, pour répondre à mes questions et pour toutes les discussions que nous avons eues souvent autour d'un café : David, Christophe, Mickaël, Sandrine, Serge, Patrick, Jean-Philippe, Philippe, Corinne (encore désolé pour l'emprunt inopiné de ton écran d'ordinateur et le quiproquo qui en a suivi), Sophie pour les nuits synchrotron à écouter le cryostat toute la nuit, Fabienne discuté avec toi m'a toujours détendu et apaisé, Olivier pour toutes les fois où je suis venu te voir avec un soucis sur pySAXS ou sur le Xeuss et où tu te prenais la tête à trouver une solution, Luc qu'aurions nous fait sans notre maître des mots croisés (probablement regardé encore plus les solutions en fin de livre), Frédéric pour toutes les images cryo-TEM que tu as faites et qui nous ont permis de comprendre beaucoup de choses sur l'imogolite et qui nous ont apporté encore plus de questions, Florent pour ta pointe de folie, ton second degré et ta bonne humeur quotidienne et enfin Valérie pour les excellents canelés que tu as préparés (dont certains membres du LIONS n'ont jamais pu goûter grâce à Alexy et moi-même) et pour ton côté piquant mais toujours avec gentillesse.

Comment remercier le LIONS sans remercier le sourire et le rire (surtout) d'Elodie. Par deux fois nous avons failli être co-bureaux mais cela ne nous a jamais empêché de venir nous voir dans nos bureaux respectifs à discuter de tout et de rien. Tu es responsable d'une très grande partie de la bonne ambiance qui règne dans ce laboratoire, toujours avec le sourire et toujours à intégrer rapidement les nouveaux venus. Pendant ces quatre années, il y a eu quelques bas mais surtout beaucoup de hauts que je n'oublierai pas. Merci pour ton amitié, ta gentillesse, ta disponibilité et pour avoir rajouté le « te » indispensable à la fin de mon surnom.

Je tiens à remercier l'équipe imogolite, gardienne du savoir et de la sainte bible : Flora tu es la dernière recrue et je te souhaite le meilleur et bon courage pour ta thèse ; Marie-Claire cela fait déjà plusieurs mois que tu beignes dans cet océan qu'est le monde de l'imogolite et de ce que j'ai vu et entendu tu t'en tires très bien, bon courage aussi pour la thèse (et pense à noter les toutes idées d'Antoine) ; Yuanyuan tu as été la première personne à qui j'ai transmis mes quelques connaissances sur l'imogolite, j'ai passé de très bons moments avec toi notamment les nuits en synchrotron à écouter toutes sortes de musiques et merci pour m'avoir fait découvrir la merveilleuse chanson PPOP de Pikotaro ; Tobias le bout du tunnel est proche et je sais à quel point il a été long et difficile. Nos après-

midi à discuter, à galérer avec python, pySaxs, le Xeuss, l'imogolite... à savourer un café avec un carré ou plutôt une tablette de chocolat ou encore à faire les singes dans le bureau me manquent vraiment. La période de la rédaction n'est pas forcément la plus agréable je te souhaite donc viel Glück pour la dernière ligne droite.

Je tiens à remercier Raj et Andréa (mes tous premiers co-bureaux lorsque j'étais en stage) pour leur gentillesse, le temps qu'ils m'ont accordé et pour toutes les discussions en anglais que nous avons eues. Un remerciement plus particulier à toi Andréa, tu m'as montré comment utiliser une bonne partie des appareils du labo, tu as toujours pris du temps pour m'expliquer les choses et tu m'as évité pas mal de galères donc merci.

Merci à ma famille et mes amis pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de cette thèse. J'ai beaucoup de chance de vous avoir. Merci à toi Simon qui a fait le déplacement depuis les Pays-Bas pour m'écouter juste quelques heures et repartir dans la foulée pour Lille. Merci à mes grands-parents, à mes parents et à ma sœur pour toujours m'avoir fait confiance et cru en moi. Nathalie merci pour avoir trouvé ce magnifique nom d'imoglobite.

Enfin merci à toi Ophélie. Cela fait bientôt six années que nous sommes ensemble et tu as toujours été là pour me soutenir, m'épauler et me reconforter dans les moments difficiles et de doutes. Lorsque je passais des mauvaises journées, ta présence m'apaisait et me redonnait la force de continuer. Je n'aurai jamais assez de mots pour te dire combien tu me rends heureux jour après jour et ceci depuis le premier.

---

« Une personne sûrement. Mais en foule on est con, on panique comme une horde d'animaux. Et, tu le sais. N'oublie pas qu'il y a 1500 ans, tout le monde était sûr que la Terre était le centre de l'univers. N'oublie pas qu'il y a 500 ans tout le monde était sûr que la Terre était plate. Il y a 20 minutes, tu étais sûr qu'on était seul sur cette planète. Imagine de quoi tu seras sûr demain. »

---

Agent K (Tommy Lee Jones) – Men in Black (1997)



# Table des matières

---

<b>Introduction générale .....</b>	<b>15</b>
<b>1 L'eau : une ressource rare et menacée .....</b>	<b>19</b>
<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>20</b>
<b>1.2 Les polluants organiques persistants .....</b>	<b>22</b>
1.2.1 <i>Définition des polluants organiques persistants .....</i>	22
1.2.2 <i>Exemples de pollutions imputables aux polluants organiques persistants .....</i>	22
1.2.3 <i>Réglementations internationales vis-à-vis des polluants organiques persistants.....</i>	23
1.2.4 <i>Caractéristiques physico-chimiques des polluants organiques persistants.....</i>	25
1.2.5 <i>Utilisation des polluants organiques persistants.....</i>	26
1.2.6 <i>Effets des polluants organiques persistants sur la santé .....</i>	27
<b>1.3 Les différents systèmes de traitement afin d'éliminer les microcontaminants pour la réutilisation des eaux usées .....</b>	<b>28</b>
1.3.1 <i>Les membranes de filtration et les procédés d'osmose.....</i>	29
1.3.2 <i>Les adsorbants.....</i>	30
1.3.3 <i>L'ozonation .....</i>	31
1.3.4 <i>Conclusion sur les procédés permettant d'éliminer les microcontaminants .....</i>	32
<b>1.4 Détection, suivi et mesure des polluants grâce aux capteurs.....</b>	<b>33</b>
1.4.1 <i>Définition d'un capteur.....</i>	33
1.4.2 <i>Détection spécifique des analytes .....</i>	33
1.4.3 <i>Utilisation des nanotechnologies pour l'amélioration des capteurs .....</i>	34
1.4.4 <i>Conclusion sur les capteurs et biocapteurs.....</i>	36
<b>1.5 Bibliographie.....</b>	<b>37</b>
<b>2 L'imogolite : un nanotube naturel d'aluminosilicate.....</b>	<b>47</b>
<b>2.1 Description de l'imogolite .....</b>	<b>49</b>
2.1.1 <i>La synthèse d'imogolite : des nanotubes inorganiques artificiels .....</i>	51
2.1.1.1 <i>La température.....</i>	51
2.1.1.2 <i>Le rapport molaire Si/Al .....</i>	52
2.1.1.3 <i>Le rapport molaire OH/Al .....</i>	52
2.1.1.4 <i>La concentration.....</i>	53
2.1.1.5 <i>La nature de l'anion complexant.....</i>	53
2.1.2 <i>Les différents types de synthèses .....</i>	54
2.1.2.1 <i>Utilisation de sels d'aluminium et d'alcoxydes de silicium .....</i>	54
2.1.2.2 <i>Utilisation de sels d'aluminium et de silicate de sodium .....</i>	54



2.1.2.3	Utilisation d' alcoxydes d' aluminium et de silicium .....	55
2.1.2.4	Les autres protocoles .....	55
<b>2.2</b>	<b>La famille des ImoLS : prédictions et synthèses .....</b>	<b>55</b>
2.2.1	<i>Les imogolites à base de germanium <math>(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}(OH)</math> .....</i>	56
2.2.2	<i>Modification du caractère hydrophile des surfaces externe et interne : les premières imogolites hybrides.....</i>	58
2.2.2.1	Les imogolites hybrides : modification de la surface externe .....	58
2.2.2.2	Les imogolites hybrides : modification de la surface interne.....	60
<b>2.3</b>	<b>Un nanotube dispersé dans l' eau avec une nanocavité hydrophobe : l' imogolite-méthylée.....</b>	<b>62</b>
2.3.1	<i>Caractéristiques du nanotube hybride .....</i>	62
2.3.2	<i>Propriétés de l' imogolite-méthylée .....</i>	63
2.3.2.1	Adsorption de molécule hydrophobe en phase gaz.....	63
2.3.2.2	Adsorption de molécule amphiphile en solution .....	64
2.3.3	<i>Les paramètres influençant la qualité des dispersions d' imogolite-méthylée .....</i>	65
2.3.3.1	Le choix de l' acide .....	66
2.3.3.2	Le rapport molaire Si/Al .....	66
2.3.3.3	La proportion d' éthanol en solution .....	67
2.3.3.4	Le précurseur de silicium.....	67
<b>2.4</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>68</b>
<b>2.5</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>70</b>
<b>3</b>	<b>De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formations .....</b>	<b>75</b>
<b>3.1</b>	<b>Les premiers intermédiaires : mis en évidence de la proto-imogolite .....</b>	<b>77</b>
<b>3.2</b>	<b>Etude cinétique des premiers instants de la synthèse .....</b>	<b>80</b>
3.2.1	<i>Description des expériences .....</i>	80
3.2.2	<i>Synthèses en condition millimolaire : effet de la vitesse d' ajout de la soude.....</i>	83
3.2.2.1	Ajout lent de la soude.....	83
3.2.2.2	Ajout rapide de la soude .....	84
3.2.2.3	Comparaison des états finaux entre les ajouts lent et rapide .....	86
3.2.2.4	Conclusion sur l' effet de la vitesse d' ajout de la soude en condition millimolaire...	88
3.2.3	<i>Synthèses en condition centimolaire à base de TEOS.....</i>	89
3.2.3.1	Effet de la concentration.....	89
3.2.3.1.1	Etude de l' hydrolyse et de la condensation du TEOS pour la cinétique 3.....	89
3.2.3.1.2	Evolution du pH et de la diffusion pour la cinétique 3.....	91

3.2.3.1.3	Modélisation des courbes de diffusion par différentes populations de proto-imogolites pour la cinétique 3.....	94
3.2.3.1.4	Conclusion sur l'effet de la concentration .....	96
3.2.3.2	Effet de l'instant d'ajout du TEOS par rapport à la soude.....	98
3.2.3.2.1	Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEOS pour la cinétique 4.....	98
3.2.3.2.2	Evolution du pH et de la diffusion pour la cinétique 4.....	99
3.2.3.2.3	Modélisation des courbes de diffusion par des différentes populations de proto-imogolites pour la cinétique 4.....	102
3.2.3.2.4	Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEOS en l'absence du sel d'aluminium pour la cinétique TEOS réf.....	103
3.2.3.2.5	Conclusion sur l'effet de l'instant où le TEOS est injecté par rapport à la soude .....	104
3.2.4	<i>Synthèse en condition centimolaire à base de TEMS .....</i>	<i>105</i>
3.2.4.1	Effet du précurseur de silicium.....	105
3.2.4.1.1	Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEMS pour la cinétique 5.....	106
3.2.4.1.2	Evolution du pH et de la diffusion pour la cinétique 5.....	109
3.2.4.1.3	Modélisation des courbes de diffusion par différentes populations de proto-imogolites pour la cinétique 5.....	111
3.2.4.1.4	Conclusion sur l'effet du précurseur de silicium .....	113
3.2.4.2	Effet de l'instant où le TEMS est injecté par rapport à la soude.....	114
3.2.4.2.1	Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEMS pour la cinétique 6.....	114
3.2.4.2.2	Evolution du pH et de la diffusion pour la cinétique 6.....	115
3.2.4.2.3	Modélisation des courbes de diffusion par différentes populations de proto-imogolites pour la cinétique 6.....	118
3.2.4.2.4	Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEMS en l'absence du sel d'aluminium pour la cinétique TEMS réf.....	119
3.2.4.2.5	Conclusion sur l'effet de l'instant où le TEMS est injecté par rapport à la soude.....	120
3.2.4.3	Conclusion sur l'effet à long terme suivant le précurseur de silicium .....	122
3.2.4.4	Conclusion sur l'instant où le silane est injecté par rapport à la soude.....	123
3.2.5	<i>Conclusion générale sur les premiers instants de la synthèse.....</i>	<i>124</i>
<b>3.3</b>	<b>Fin de synthèse : formation d'imogolites et d'allophanes.....</b>	<b>125</b>
<b>3.4</b>	<b>La transition sphère tube.....</b>	<b>129</b>
3.4.1	<i>Définition du modèle proto-imogolites flexibles.....</i>	<i>129</i>
3.4.2	<i>Définitions des configurations initiales tubulaires et planes.....</i>	<i>130</i>
3.4.3	<i>Ajustement des paramètres permettant de reproduire la rigidité et la période dans l'axe c des tubes.....</i>	<i>132</i>
3.4.4	<i>Calcul des courbures des CIP en fonction de leur taille.....</i>	<i>133</i>
3.4.5	<i>Evolution temporelle des courbures pour deux dimensions de CIP : en dessous et au-dessus de la transition sphère/tube .....</i>	<i>134</i>
3.4.6	<i>Conclusion sur l'existence de la transition sphère/tube .....</i>	<i>135</i>

<b>3.5</b>	<b>Mécanismes expliquant la formation des imogolites et des allophanes .....</b>	<b>136</b>
3.5.1	<i>De la solution monomérique à la période vieillissement.....</i>	137
3.5.2	<i>De la période vieillissement à la synthèse d'allophane et d'imogolite.....</i>	139
<b>3.6</b>	<b>Conclusion générale sur les mécanismes de formation des imogolites et des allophanes .....</b>	<b>141</b>
<b>3.7</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>143</b>
<b>4</b>	<b>Les apports sur la synthèse de l'imogolite-méthylée .....</b>	<b>147</b>
<b>4.1</b>	<b>L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité de la dispersion .....</b>	<b>148</b>
4.1.1	<i>Description qualitative de l'effet du ratio sur la qualité des dispersions.....</i>	148
4.1.1.1	Modification de la viscosité et de la turbidité des dispersions .....	148
4.1.1.2	Mise en évidence de la présence de sous-produits : allophane, proto-imogolite et hydroxyde d'aluminium.....	150
4.1.2	<i>Quantification des différentes espèces présentes dans les dispersions .....</i>	154
4.1.2.1	Mesure des concentrations en aluminium et silicium par ICPMS.....	154
4.1.2.2	Evaluation du ratio Si/Al selon la taille des proto-imogolites et la présence de tétraèdres sur les bords.....	156
4.1.2.3	Calcul de la proportion d'hydroxyde d'aluminium et du nombre de lacunes dans la couche tétraédrique des nanotubes .....	159
4.1.2.4	Courbes de diffusion des dispersions avant et après dialyse.....	160
4.1.2.5	Description du modèle d'ajustement des courbes de diffusion .....	162
4.1.2.6	Ajustement du modèle et quantification des différentes espèces .....	164
<b>4.2</b>	<b>Effet de la température .....</b>	<b>168</b>
<b>4.3</b>	<b>Croissance des nanotubes .....</b>	<b>172</b>
<b>4.4</b>	<b>Effet de la dialyse .....</b>	<b>177</b>
<b>4.5</b>	<b>Effet du vieillissement .....</b>	<b>181</b>
<b>4.6</b>	<b>Synthèse d'allophane-méthylé .....</b>	<b>186</b>
<b>4.7</b>	<b>Conclusion sur les paramètres influençant la qualité des dispersions d'imogolite-méthylée et sur la synthèse d'allophane-méthylé .....</b>	<b>190</b>
<b>4.8</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>194</b>
<b>5</b>	<b>Dopage de la surface interne organique des imogolites-méthylées .....</b>	<b>197</b>
<b>5.1</b>	<b>Substitution initiale de 5 % du précurseur de silicium .....</b>	<b>200</b>
5.1.1	<i>Protocole de synthèse.....</i>	200
5.1.2	<i>Modification de la qualité des dispersions suivant le silane dopant .....</i>	200
5.1.3	<i>Conclusion sur la synthèse d'imogolite hybride avec 5 % du précurseur de silicium (TMMS) substitué .....</i>	207

---

<b>5.2</b>	<b>Substitutions initiales de 20 % et 50 % du précurseur de silicium .....</b>	<b>208</b>
5.2.1	<i>Caractérisation des imogolites hybrides.....</i>	208
5.2.2	<i>Courbes SAXS des dispersions à 20 % et 50 % de substitution .....</i>	209
5.2.3	<i>Spectres IR des dispersions à 20 % de substitution .....</i>	212
5.2.4	<i>Spectres IR des dispersions à 50 % de substitution .....</i>	215
5.2.5	<i>Conclusion sur la synthèse d'imogolite hybride avec 20 % et 50 % du précurseur de silicium (TMMS) substitué .....</i>	218
<b>5.3</b>	<b>Quantification du dopage de la cavité interne .....</b>	<b>218</b>
5.3.1	<i>Considérations théoriques.....</i>	218
5.3.2	<i>Mesures thermogravimétriques.....</i>	220
5.3.3	<i>Conclusion sur la quantification du dopage .....</i>	224
<b>5.4</b>	<b>Mise en évidence de la présence des groupes dopants par le piégeage d'un colorant solvatochromique : le Nile Red .....</b>	<b>225</b>
5.4.1	<i>Extraction du Nile Red par la cavité interne hydrophobe de l'imogolite-méthylée.....</i>	226
5.4.2	<i>Mise en évidence de la polarité de l'imogolite-méthylée.....</i>	228
5.4.3	<i>Mise en évidence du dopage des imogolites hybrides synthétisées avec une substitution à 5 % du TMMS.....</i>	228
5.4.4	<i>Extraction du Nile Red par l'allophane-méthylée.....</i>	230
5.4.5	<i>Conclusion sur la mise en évidence des groupes dopants pour les imogolites hybrides synthétisées avec 5 % du TMMS substitué.....</i>	231
<b>5.5</b>	<b>Conclusion générale sur la synthèse d'imogolites hybrides .....</b>	<b>232</b>
<b>5.6</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>233</b>
<b>6</b>	<b>Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides.....</b>	<b>237</b>
<b>6.1</b>	<b>Piégeage du Nile Red par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides.....</b>	<b>239</b>
6.1.1	<i>Considérations théoriques sur les capacités d'adsorption maximales d'un nanotube</i>	239
6.1.2	<i>Encapsulation du Nile Red dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides.....</i>	241
6.1.3	<i>Spectres d'absorbance du Nile Red piégé dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides.....</i>	244
6.1.4	<i>Agrégats de types H et J.....</i>	245
6.1.5	<i>Déconvolution spectrale des spectres d'absorbance du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides .....</i>	247
6.1.6	<i>Fluorescence résolue en temps du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides.....</i>	251
6.1.7	<i>Conclusion sur les propriétés optiques et sur le piégeage du Nile Red par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides .....</i>	252

<b>6.2</b>	<b>Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides.....</b>	<b>253</b>
6.2.1	<i>Description des expériences et de la méthodologie pour quantifier les quantités de colorant adsorbé.....</i>	253
6.2.2	<i>Isotherme d'adsorption du Nile Red dans du dodécane.....</i>	256
6.2.3	<i>Modélisation des isothermes d'adsorption .....</i>	261
6.2.4	<i>Déconvolution spectrale des spectres d'absorbance du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée et l'allophane-méthylé en présence de dodécane .....</i>	265
6.2.5	<i>Déconvolutions spectrales des spectres d'absorbance du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides .....</i>	268
6.2.6	<i>Conclusion sur les isothermes d'adsorption du Nile Red extrait depuis du dodécane par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides.....</i>	273
<b>6.3</b>	<b>Encapsulation de solvants et de polluants par l'imogolite-méthylée .....</b>	<b>274</b>
<b>6.4</b>	<b>Conclusion générale sur les propriétés optiques et sur l'encapsulation de molécules organiques par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides .....</b>	<b>279</b>
<b>6.5</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>281</b>
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>285</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>289</b>
<b>A</b>	<b>Techniques expérimentales, acquisition et traitement des données.....</b>	<b>291</b>
<b>A.1</b>	<b>La spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>292</b>
<b>A.2</b>	<b>La cryo-microscopie électronique en transmission .....</b>	<b>294</b>
<b>A.3</b>	<b>La diffusion des rayons X .....</b>	<b>297</b>
A.3.1	<i>Principe de la diffusion des rayons X.....</i>	297
A.3.2	<i>Paramètres influençant la diffusion des rayons X.....</i>	298
A.3.2.1	<i>Le facteur de forme .....</i>	299
A.3.2.2	<i>Le facteur de structure .....</i>	301
A.3.2.3	<i>Le contraste électronique.....</i>	302
<b>A.4</b>	<b>La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif .....</b>	<b>304</b>
<b>A.5</b>	<b>La Spectroscopie d'absorbance ultraviolet-visible .....</b>	<b>306</b>
<b>A.6</b>	<b>La spectroscopie de fluorescence.....</b>	<b>307</b>
<b>A.7</b>	<b>La spectroscopie de fluorescence résolue en temps .....</b>	<b>308</b>
A.7.1	<i>Principe de la fluorescence résolue en temps.....</i>	308
A.7.2	<i>Le comptage de photons uniques.....</i>	309
<b>A.8</b>	<b>L'analyse thermogravimétrique .....</b>	<b>311</b>
<b>A.9</b>	<b>La viscosimétrie.....</b>	<b>312</b>
A.9.1	<i>Principe.....</i>	312

---

A.9.2	Détermination de la longueur moyenne des imogolites.....	313
A.10	Protocole de synthèse et produits chimiques utilisés.....	315
A.11	Bibliographie .....	316
<b>B</b>	<b>Résultats complémentaires .....</b>	<b>319</b>
B.1	Modélisation des courbes de diffusion de la cinétique 4 .....	320
B.2	Modélisation des courbes de diffusion de la cinétique 5 .....	321
B.3	Modélisation des courbes de diffusion de la cinétique 6 .....	322
B.4	Effet du ratio molaire Si/Al : modélisation des courbes de diffusion X des échantillons 1 à 3 .....	323
B.5	Effet du ratio molaire Si/Al : modélisation des courbes de diffusion X des échantillons 4 à 6 .....	324
B.6	Effet du ratio molaire Si/Al : modélisation des courbes de diffusion X des échantillons 7 à 9 .....	325
B.7	Imogolites hybrides avec une substitution à 20 % du TMMS .....	326
B.8	Imogolites hybrides avec une substitution à 50 % du TMMS .....	328
B.9	Spectres IR de l'imogolite-amino et l'imogolite-vinyl à 5 % de substitution du TMMS et chauffées à 100°C.....	330
B.10	Isotherme d'adsorption du Nile Red extrait depuis la phase organique de dodécane par les imogolites hybrides .....	331
B.11	Déconvolution des spectres d'absorbance de l'isotherme imo-CH <sub>3</sub> /C12/NR...332	
B.12	Déconvolution des spectres d'absorbance de l'isotherme système imo-Bromo/C12/NR .....	334
B.13	Déconvolution des spectres d'absorbance de l'isotherme système imo-Chloro/C12/NR.....	336
B.14	Déconvolution des spectres d'absorbance de l'isotherme système imo-Amino/C12/NR.....	338
<b>C</b>	<b>Discussions théoriques sur les mesures thermogravimétriques et sur la fonctionnalisation de la cavité interne de l'imogolite-méthylée.....</b>	<b>341</b>
C.1	Mesures thermogravimétriques : origine du pic vers 250°C.....	342
C.2	Discussion sur la relation possible entre réactivité des silanes et dopage de la surface interne .....	344
C.3	Discussion sur la distribution des fonctions dopantes durant la formation des premiers intermédiaires .....	347
C.4	Bibliographie.....	350
	<b>Publications et congrès .....</b>	<b>351</b>

---



# Introduction générale

Bien que notre planète soit nommée la planète bleue et que les trois quarts de celle-ci soit recouverte par de l'eau, cette ressource semblant illimitée est pourtant rare et menacée. Plus particulièrement, l'accès à de l'eau potable, indispensable à la vie d'humaine, est un enjeu capital de notre siècle. En effet, avec l'augmentation des activités industrielles humaines et la mauvaise gestion des eaux usées, de plus en plus de contaminants se retrouvent dans le cycle de l'eau. Ceux-ci sont souvent volatiles et persistants dans l'environnement en partie à cause de leur faible dégradabilité. Il n'est ainsi pas rare de mesurer des concentrations élevées en polluants dans des zones dépourvues d'activités humaines. A titre d'exemple, la famille des « polluants émergents » (composés ayant des effets néfastes sur l'environnement et la santé et qui ne sont pas encore surveillés) regroupe un ensemble de plus de 1000 molécules parmi lesquelles se trouvent des produits pharmaceutiques, des additifs industriels, des produits de soins personnels... Dans le domaine du traitement de l'eau, une des techniques largement employée pour éliminer ces microcontaminants est basée sur l'adsorption de ceux-ci sur des matrices. Aujourd'hui, les charbons actifs et les zéolithes sont des matériaux couramment employés dans ces usines. L'efficacité et la capacité d'adsorption de ces matériaux reposent sur les interactions qu'ils peuvent partager avec les polluants (*i.e.* les groupes de surface) et sur leur surface spécifique. Une méthode permettant d'augmenter grandement cette surface est de diminuer la taille individuelle des objets qui composent le matériau adsorbant. Les nanomatériaux avec des surfaces spécifiques supérieures à quelques centaines de  $\text{m}^2$  par gramme sont ainsi des matrices idéales dans ce domaine. Par définition, ces objets ont au moins une de leurs grandeurs caractéristiques de l'ordre du nanomètre. A cette échelle, ils présentent des propriétés inédites par rapport à celles obtenues à l'échelle macroscopique notamment car une grande partie des atomes se trouve à la surface. Un autre aspect de ce domaine concerne la détection et le suivi des contaminants. De nombreuses études ont été menées afin de développer de nouvelles méthodes et de nouveaux matériaux permettant de détecter spécifiquement des molécules. Cependant, l'émergence de nouveaux contaminants rend indispensable le développement de nouveaux moyens de détection. Ainsi, les travaux effectués durant cette thèse visent à étudier les propriétés d'un nanotube inorganique appelé imogolite qui pourrait à la fois être utilisé comme adsorbant et comme capteur.

Une argile naturelle d'aluminosilicate, de forme tubulaire et de formule chimique  $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{OH})$  a été décrite pour la première fois en 1962. Elle a été découverte par des géologues dans les sols volcaniques au Japon. Cette argile, nommée imogolite, peut être synthétisée par chimie douce dans l'eau et a comme propriétés d'être : monodisperse en diamètre, dispersée en phase aqueuse et transparente dans le domaine du visible. Il s'agit d'un nanominéral qui, contrairement à l'or par exemple, n'a pas d'équivalent structural à l'échelle macroscopique. De nombreuses études ont été menées afin d'explorer les propriétés de cette argile ainsi que les possibles modifications chimiques et structurales. Elles mettent en évidence que l'imogolite naturelle n'est qu'un membre d'une famille plus large de nanominéraux qui partagent la même structure locale mais des compositions chimiques et des structures variées. Par exemple, en substituant l'atome de silicium par du germanium, il est possible de synthétiser des imogolites à double paroi dont la longueur moyenne est ajustable entre



quelques nanomètres à plusieurs microns. Il y a moins de 10 ans, un nouveau type de nanotube a été obtenu en remplaçant, dans le protocole de synthèse, le précurseur de silicium par un silane possédant une fonction non hydrolysable. Cette substitution a permis de synthétiser des imogolites dispersées dans l'eau mais ayant une nanocavité interne hydrophobe recouverte de groupes méthyles : l'imogolite-méthylée. C'est ce nouveau type de nanotube hybride qui est le cœur des recherches présentées dans cette thèse.

Il a été mis en évidence dans une thèse précédente que l'imogolite-méthylée peut piéger dans sa cavité un alcool soluble dans l'eau. Depuis les premiers travaux sur les imogolites hybrides, peu d'études ont été réalisées sur les capacités d'extraction et d'adsorption. Dans le domaine du traitement de l'eau, il existe plusieurs dizaines de molécules qui sont sujettes à des réglementations et à des normes quant à leur concentration limite acceptable dans les différents types de ressources en eau. Ces composés peuvent être regroupés dans différentes familles en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques et plus particulièrement suivant les fonctions chimiques qu'ils portent. Il est ainsi nécessaire de développer des matériaux fonctionnalisés et adaptés à ces différents groupes de molécules. Une partie des travaux sera dédiée à la possibilité de synthétiser de nouvelles imogolites hybrides qui seraient adaptées à ces différentes familles.

Le premier chapitre de cette thèse a pour but de présenter très succinctement les menaces pesant sur les ressources en eau à l'échelle mondiale. Une de ces menaces concerne des molécules regroupées dans une famille appelée les polluants organiques persistants (POP). Du fait de leur nocivité, deux textes internationaux ont été établis afin de définir un cadre légal quant à la production et à l'utilisation de ces composés. Une première partie de ce chapitre présente les caractéristiques physico-chimiques de cette famille de polluants ainsi que leurs effets indésirables sur la santé. Une deuxième partie s'intéresse aux techniques les plus couramment utilisées permettant d'éliminer les polluants présents dans l'eau. Enfin, dans une troisième partie de ce chapitre, nous nous intéresserons à l'utilisation de capteurs couplés à des nano- et biotechnologie afin de détecter spécifiquement des contaminants.

Le deuxième chapitre de cette thèse est un chapitre bibliographique présentant l'imogolite et qui s'intéresse en outre aux méthodes de synthèse permettant d'obtenir ce nanotube. Une partie est consacrée à la famille dite des ImoLS (en anglais *Imogolite Like Structure*) pour laquelle des modifications ont été prédites théoriquement et d'autres ont été obtenues expérimentalement. Notamment, la substitution de l'atome de silicium par du germanium a mis en évidence la possibilité de synthétiser des tubes à double paroi. Enfin, une dernière partie est consacrée à l'objet de cette thèse : l'imogolite-méthylée. Ce nanotube hybride a deux surfaces externe et interne qui sont respectivement hydrophile et hydrophobe avec des groupes Al-OH-Al et Si-CH<sub>3</sub>. Nous nous intéresserons aux propriétés de ce nanotube dispersé dans l'eau ainsi qu'aux travaux qui ont été réalisés afin d'améliorer la qualité des dispersions synthétisées.

Le chapitre trois est consacré à l'étude des premiers instants de la synthèse et a pour objectif de décrire les mécanismes expliquant la formation des imogolites et des allophanes. Bien que la première description de cette argile remonte à plus de 58 ans et le premier protocole de synthèse à plus de 41 ans, ces mécanismes ont été peu étudiés et ne sont pas encore parfaitement établis. De plus, les travaux menés par Laurence Denaix et Clément Levard révèlent que la synthèse d'imogolite dépend des conditions opératoires, notamment la concentration. Ce nanotube est ainsi généralement obtenu en régime dilué et à des concentrations plus élevées, c'est la forme sphérique (allophane) qui est formée. Les conditions millimolaires, favorisant la production d'imogolite, ne permettent pas d'étudier la cinétique des premiers instants de la synthèse avec des appareils standard de laboratoire. Les expériences menées sur Synchrotron nous ont permis de nous affranchir de cette limite liée à la concentration et nous ont apporté une résolution temporelle de l'ordre de la seconde. Au cours de ce

chapitre, nous explorerons par diffusion des rayons X, spectroscopie Raman et suivi du pH les premiers instants des réactions. Nous étudierons ces premiers temps pour des synthèses en conditions millimolaires (imogolite) et centimolaires (allophanes). De plus, nous analyserons l'effet des conditions opératoires (vitesse d'ajout de la soude, instant où le précurseur de silicium est ajouté par rapport à la soude, type de précurseurs de silicium) sur ces premiers instants. Une partie de ce chapitre sera également consacrée au comportement mécanique des proto-imogolites suivant leur taille. A partir des différents résultats, nous proposerons des mécanismes expliquant la formation de ces intermédiaires réactionnels depuis les précurseurs monomériques jusqu'à l'étape de croissance. Enfin, à partir des mesures faites sur les dispersions après cette étape de croissance, nous proposerons un mécanisme décrivant la formation des imogolites et des allophanes depuis les intermédiaires réactionnels.

Le quatrième chapitre porte sur la synthèse de l'imogolite-méthylée et plus particulièrement sur les paramètres permettant d'améliorer la qualité des dispersions. Contrairement à son analogue avec une cavité interne hydrophile, l'imogolite-méthylée, bien que dispersée dans l'eau, est présente sous forme de paquets de quelques tubes. L'origine de cette agrégation reste inconnue et les différents travaux menés sur ce nanotube n'ont pas permis de mettre en évidence des conditions affectant cet état. De plus, les dispersions d'imogolite-méthylée sont parfois turbides et des sous-produits de type hydroxydes d'aluminium coexistent avec le nanotube. Dans l'objectif d'utiliser ce système comme capteur passif, l'obtention de dispersions limpides est indispensable. Ainsi, au cours de ce chapitre nous étudierons en détail l'effet du ratio molaire Si/Al sur la proportion des différentes espèces présentes dans la dispersion et nous proposerons un modèle d'ajustement des courbes de diffusion permettant de quantifier ces proportions. Une partie sera consacrée aux effets liés à la température et à la dialyse, à la croissance des nanotubes et au vieillissement des dispersions. Une autre partie étudiera la possibilité de synthétiser des allophanes-méthylés dont la cavité interne est entièrement hydrophobe, recouverte de groupes méthyles. Enfin, nous proposerons des conditions opératoires permettant de maximiser la proportion en imogolite tout en minimisant celles des sous-produits.

Le cinquième chapitre est consacré à la synthèse en une seule étape et à la caractérisation de nouvelles imogolites hybrides dont une partie des groupes méthyles internes a été substituée par des fonctions dopantes. Des études ont été menées sur la fonctionnalisation des imogolites, certaines portant sur la modification de la surface externe (greffage de polymères), d'autre sur la modification de la paroi (substitution du silicium par du germanium ou de l'aluminium par du fer). Enfin, quelques travaux ont étudié la possibilité de modifier la surface interne des imogolites. L'obtention de cette fonctionnalisation peut se faire de deux manières : la première post-synthèse par ajout d'un agent silanisant qui va réagir avec les silanols internes ; la seconde *in situ* par substitution d'une partie du précurseur de silicium par un silane dopant. Dans le cas de l'imogolite-méthylée, aucune fonctionnalisation n'a été rapportée et la fonctionnalisation post-synthèse semble interdite du fait de l'absence des groupes silanols. Nous avons ainsi utilisé la méthode de la substitution du précurseur de silicium pour obtenir de nouvelles imogolites. Trois taux de substitution à 5 %, 20 % et 50 % ont été testés. Au cours de ce chapitre, nous démontrerons que nous avons réussi, pour la première fois, à fonctionnaliser la cavité interne des imogolites-méthylées en remplaçant une partie des groupes méthyles par des groupes dopants.

Le sixième et dernier chapitre concerne, quant à lui, le piégeage de molécules organiques dans la cavité des nanotubes et l'étude des propriétés d'adsorption et optiques de ces molécules présentes dans un environnement confiné. Une très grande partie de ce chapitre sera consacrée au colorant solvatochromique utilisé au chapitre précédemment pour mettre en évidence la présence des groupes dopants dans la cavité interne des imogolites hybrides. L'analyse des résultats obtenus en diffusion

des rayons X, spectroscopie d'absorbance UV-vis et fluorescence résolue en temps nous a permis de mettre en évidence que le colorant peut être piégé dans la cavité même sans solvant organique et que celui-ci est présent sous différentes « formes » suivant les interactions avec son environnement local. Les isothermes d'adsorption du colorant dans une phase organique et extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides ont, quant à elles, montré que les propriétés optiques du colorant dépendent du type d'adsorbant ainsi que de sa concentration dans la cavité interne. Enfin, une dernière partie sera consacrée aux piégeages de molécules organiques appartenant à la famille des POP par l'imogolite-méthylée.

# 1

## L'eau : une ressource rare et menacée

### Table des matières

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>20</b>
<b>1.2</b>	<b>Les polluants organiques persistants</b> .....	<b>22</b>
1.2.1	<i>Définition des polluants organiques persistants</i> .....	22
1.2.2	<i>Exemples de pollutions imputables aux polluants organiques persistants</i> .....	22
1.2.3	<i>Réglementations internationales vis-à-vis des polluants organiques persistants</i> .....	23
1.2.4	<i>Caractéristiques physico-chimiques des polluants organiques persistants</i> .....	25
1.2.5	<i>Utilisation des polluants organiques persistants</i> .....	26
1.2.6	<i>Effets des polluants organiques persistants sur la santé</i> .....	27
<b>1.3</b>	<b>Les différents systèmes de traitement afin d'éliminer les microcontaminants pour la réutilisation des eaux usées</b> .....	<b>28</b>
1.3.1	<i>Les membranes de filtration et les procédés d'osmose</i> .....	29
1.3.2	<i>Les adsorbants</i> .....	30
1.3.3	<i>L'ozonation</i> .....	31
1.3.4	<i>Conclusion sur les procédés permettant d'éliminer les microcontaminants</i> .....	32
<b>1.4</b>	<b>Détection, suivi et mesure des polluants grâce aux capteurs</b> .....	<b>33</b>
1.4.1	<i>Définition d'un capteur</i> .....	33
1.4.2	<i>Détection spécifique des analytes</i> .....	33
1.4.3	<i>Utilisation des nanotechnologies pour l'amélioration des capteurs</i> .....	34
1.4.4	<i>Conclusion sur les capteurs et biocapteurs</i> .....	36
<b>1.5</b>	<b>Bibliographie</b> .....	<b>37</b>

### 1.1 Introduction

L'accès à des ressources en eau potable de bonne qualité et en quantité suffisante pour une population mondiale grandissante est un enjeu capital du XXI<sup>ème</sup> siècle. Selon l'Organisation des Nations Unies (ONU), environ 30 % des êtres humains n'a pas accès à des services d'eau potable gérés de manière sûre, 340 000 enfants de moins de 5 ans meurent chaque année à cause de maladies diarrhéiques et les pénuries d'eau touchent 4 personnes sur 10.<sup>1</sup> Afin de pallier ces problèmes, l'Assemblée Générale de l'ONU a adopté en septembre 2015 la résolution 70/1 (transformer notre monde : le Programme de développement durable à l'horizon 2030) fixant 17 objectifs à atteindre, à l'orée de 2030, dont l'élimination de la pauvreté et de la faim, assurer la sécurité alimentaire, réduire les inégalités dans et entre les pays, préserver et restaurer les écosystèmes de façon durable et également garantir l'accès à tous à des services d'alimentation en eau et d'assainissement gérés de façon durable.<sup>2</sup> La problématique de l'accès à l'eau potable découle, en partie, de la mauvaise gestion des eaux usées à l'échelle de la planète.

En effet, il est estimé qu'environ 80 % des eaux usées retournent dans l'environnement sans traitements appropriés.<sup>3</sup> Cependant, le traitement de cette eau « sale » varie très fortement en fonction du niveau de développement des pays. Par l'exemple, il est estimé que dans les pays à forts revenus, 70 % des eaux usées générées sont traitées, dans les pays à revenu intermédiaire supérieur ce taux est de 38 % et il est à moins de 10 % pour les pays à faible revenu.<sup>4</sup> Cette mauvaise gestion a généralement pour origine : le manque d'informations des populations (sur les risques aux niveaux économique, de la santé et de l'environnement) ; le manque d'infrastructures efficaces (pour le traitement et le transport) ; le manque de cadres juridiques, réglementaires et légaux (définition de seuils limites pour les différents polluants) ; un manque de moyens financiers. Ainsi, l'enjeu du traitement des eaux usées nécessite la participation d'acteurs à tous les niveaux : international (pour le transfert de technologies adaptées, nouvelles et abordables des pays développés vers ceux en voie de développement) ; national (pour l'information des populations, le financement d'infrastructures adaptées) ; local (pour un changement des modes de consommation et des mentalités sur la réutilisation d'eaux usées non traitées).

De plus, le traitement des eaux usées pose également la question de la revalorisation de celles-ci. En effet, ce type d'eau est encore trop souvent considéré comme un déchet et non pas comme une ressource recyclable, réutilisable et valorisable. A titre d'exemple, les eaux usées (provenant des villes ou de l'agriculture) contiennent des nutriments et des boues convertissables en biogaz (et donc en énergie)<sup>5</sup> ce qui permettra de réduire les coûts d'exploitation et l'empreinte carbone des usines de traitements de l'eau. Un autre exemple est la récupération de l'azote et du phosphore contenus dans l'urine. Celle-ci contient 88 et 66 % de l'azote et du phosphore présents dans les déchets humains.<sup>3,6</sup> <sup>7</sup> Le premier élément est un composant essentiel au développement de la vie végétale et peut être réintroduit sous forme d'engrais.<sup>8</sup> La récupération du second élément peut servir de substitution fiable (22 % des besoins mondiaux)<sup>6</sup> à la raréfaction des ressources minérales d'extraction (prévue pour la fin du siècle).<sup>9,10</sup>

Ainsi les eaux usées peuvent être sources de réutilisation et de valorisation, mais celles-ci contiennent également des polluants dangereux, pour la faune et la flore, qui doivent être éliminés avant d'être rejetées dans l'environnement. Le Tableau 1.1 présente, pour différentes sources d'eaux usées, les différents composants types rencontrés. Nous pouvons remarquer qu'il existe des pollutions d'origines physique, chimique ou biologique qui nécessitent des traitements adaptés et spécifiques. Les substances toxiques et nocives présentant un risque, avéré ou non, pour l'environnement sont classées

selon leur dangerosité. Typiquement, la catégorie des « polluants émergents » regroupe des microorganismes et des composés naturels ou synthétiques qui ne sont pas couramment surveillés dans l'environnement mais qui ont le potentiel de pénétrer celui-ci et d'avoir des effets néfastes sur la santé et/ou sur l'environnement. Nous trouvons dans cette catégorie des produits pharmaceutiques, des hormones, des produits de soins personnels (parfums, microbilles, antiseptiques...), des surfactants, des additifs industriels.<sup>3</sup> Une autre catégorie, celles des polluants organiques persistants (POP), regroupe quant à elle des polluants dont le risque est avéré et pour lesquels des réglementations strictes ont été établies par les Etats.

Tableau 1.1 - Liste des composants types rencontrés dans différentes catégories d'eaux usées.<sup>3</sup>

Sources d'eaux usées	Composants types
Domestiques	Excréments humains (microorganismes pathogènes), nutriments et matières organiques, polluants émergents (médicaments, produits pharmaceutiques, perturbateurs endocriniens)
Municipales	Nutriments, matières organiques, métaux lourds, polluants émergents, microorganismes pathogènes
Ruissellement urbain	Produits de combustion incomplète (les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), du carbone noir, de la suie), métaux lourds, huile de moteur, déchets non dégradables/organiques (matières plastiques des routes et des espaces de parking), matières en suspension, engrais et pesticides (provenant des pelouses)
Ruissellement Agricole (écoulement de surface)	Microorganismes pathogènes, nutriments provenant des engrais, insecticides et pesticides
Production de bétail	Résidus de médicaments vétérinaires (antibiotiques, hormones de croissance artificielles)
Aquaculture terrestre	Matières organiques, matières en suspension (particules), métaux lourds, polluants émergents, nutriments dissous
Industrielles (dépendant du type d'industrie)	Pollution thermique (eau chauffée), niveaux élevés d'alcalinité ou d'acidités, de sels dissous, pesticides, produits pharmaceutiques, peintures, protéines, lipides, tensioactifs, antibiotiques, hormones de croissance, azote (sous forme de d'ammoniac ou de nitrates), HAP, particules solides, huiles hydrauliques, composés organiques chlorés (environ 500 identifiés dans l'industrie du papier), les POP
Activités minières	Matières en suspension, niveaux élevés d'alcalinité ou d'acidités, de sels dissous, de cyanure, de métaux lourds, éléments radioactifs
Production d'énergie	Pollution thermique (eau chauffée), azote (sous forme d'ammoniac ou de nitrates), sulfates, métaux lourds
Lessivat des décharges	Contaminants organiques et inorganiques, métaux lourds, produits chimiques dangereux

## 1.2 Les polluants organiques persistants

### 1.2.1 Définition des polluants organiques persistants

Les POP regroupent un ensemble de molécules qui sont définies à partir des quatre propriétés suivantes :

- Toxicité : avérée et prouvée sur la santé humaine et l'environnement.
- Bioaccumulation : ces molécules s'accumulent dans les tissus vivants des organismes et leur concentration augmente tout au long de la chaîne alimentaire. Ainsi des organismes qui ne sont pas en contact direct avec ces polluants peuvent y être exposés de façon chronique.
- Persistance : ces molécules sont peu biodégradables avec des temps de demi-vie longs.
- Mobilité : ces molécules sont transportées sur de longues distances.

Ainsi, du fait de leurs caractères bioaccumulantes, persistantes et mobiles, il n'est pas rare de mesurer des concentrations élevées de ces molécules dans des zones dépourvues d'activités humaines comme l'Arctique.<sup>11, 12</sup>

### 1.2.2 Exemples de pollutions imputables aux polluants organiques persistants

Il y a eu, durant le XX<sup>ème</sup> siècle, de nombreux cas, volontaires ou non, au cours desquels ces substances ont été libérées dans l'environnement. A titre d'exemple, durant la guerre du Vietnam, l'armée américaine a utilisé et épandu un défoliant (herbicide dont le but est de faire tomber les feuilles des arbres) appelé « agent orange ».<sup>13</sup> Cet agent est une combinaison de deux herbicides (l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) et l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique (2,4,5-T)) contaminé par la présence d'une dioxine : 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-para-dioxine (TCDD) (Figure 1.1). Celui a été utilisé afin de détruire les récoltes, de protéger et de sécuriser les abords des installations américaines en empêchant les soldats vietnamiens de se cacher dans les forêts avoisinantes. Des études menées sur les vétérans américains du Vietnam et sur des familles vietnamiennes montrent une forte corrélation entre l'augmentation des fausses couches, l'apparition de cancers et de malformations chez les enfants et l'exposition à l'agent orange.<sup>13-15</sup>

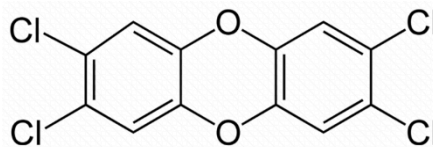


Figure 1.1 - Structure chimique du 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-para-dioxine (TCDD), « la dioxine Seveso ».

Un autre exemple, plus proche tant temporellement que géographiquement, est l'accident de l'usine chimique de Seveso en Italie survenu le 10 juillet 1976. Suite à une surchauffe d'un des réacteurs fabricant du 2,4,5-trichlorophénol, un nuage toxique contenant la dioxine TCDD est libéré sur la plaine lombarde. Cette molécule a été par la suite nommée la « dioxine de Seveso ». Suite à l'accident, de nombreux cas de chloracné (acné causé par une exposition à des agents chlorés) ont été détectés chez les enfants<sup>16</sup> et l'étude menée par Bertazzi et coll. montre une augmentation de la mortalité due aux

diabète et aux cancers des poumons et colorectal ainsi qu'une augmentation de l'apparition de leucémies myéloïdes et de cancers (lymphome de Hodgkin).<sup>17</sup> Cet accident a eu pour conséquence l'établissement de la directive Seveso 1 en juin 1982.<sup>18</sup> Cette directive européenne impose aux Etats membres d'identifier les sites industriels présentant des risques d'accidents majeurs et de maintenir un haut niveau de prévention. En 35 ans d'existence, celle-ci a évolué et dernièrement la directive Seveso 3 a été publiée en juillet 2012 (au journal officiel de l'Union Européenne), est entrée en vigueur en juin 2015 et concerne 1200 sites en France.<sup>19</sup>

### 1.2.3 Réglementations internationales vis-à-vis des polluants organiques persistants

Du fait de leurs toxicité et persistance dans l'environnement, des mesures ont été prises afin de contrôler la diffusion de ces substances dans l'environnement. Il existe, à l'échelle internationale, deux textes qui définissent une réglementation vis-à-vis des POP.

Le premier, le protocole d'Aarhus signé en 1998 dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution transfrontalière longue distance sous l'égide de la Commission économique des Nations Unies pour l'Europe, établit une liste de 16 substances comportant des pesticides, des produits chimiques industriels et des sous-produits/contaminants pour lesquelles les signataires doivent prendre des mesures afin réduire les émissions atmosphériques de celles-ci. La liste est présentée dans le Tableau 1.2.

*Tableau 1.2 - Liste des POP définis dans le protocole d'Aarhus. Les annexes I, II et III correspondent respectivement aux substances devant être éliminées, aux substances dont l'utilisation doit être limitée et aux substances dont les émissions annuelles doivent être diminuées. Les sources Pes, PCI et SP correspondent respectivement à pesticide, produit chimique industriel et sous-produit.*

POP	Annexe	Sources
Aldrine	I	Pes
Chlordane	I	Pes
Chlordécone	I	Pes
(1-1-1-Trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthane) (DDT)	I/II	Pes
Dieldrine	I	Pes
Endrine	I	Pes
Heptachlore	I	Pes
Hexabromobiphényle	I	PCI
Hexachlorobenzène	I	Pes/PCI
Hexachlorocyclohexane	II/III	Pes
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	III	SP
Mirex	I	Pes
Polychlorobiphényles (PCB)	I/II	SP
Polychlorodibenzo- <i>p</i> -dioxines (PCDD)	III	SP
Polychlorodibenzofuranes (PCDF)	III	SP
Toxaphène	I	Pes

Le protocole impose, notamment, la fin de l'utilisation et/ou de la production de certaines molécules (aldrine, chlordane, mirex, toxaphène...) et définit un cadre d'utilisations spécifiques pour d'autres. Par exemple, les produits comportant au moins 99 % de lindane ( $\gamma$ -hexachlorocyclohexane) ne peuvent



être utilisés que pour traiter les semences, comme traitement curatif par des professionnels et traitement industriel du bois d'œuvre et des grumes. Ce protocole impose également aux membres signataires de diminuer les émissions pour d'autres substances : les HAP, les dioxines/furanes et l'hexachlorobenzène, à des niveaux inférieurs à 1990. De plus, ce protocole s'axe également sur le partage d'informations et des technologie (article 5), sur la sensibilisation du public (article 6) ou encore sur la mise en place de méthodes de surveillance et de recherche-développement sur le suivi des émissions à longues distances des POP (article 8).<sup>20</sup> Bien que ce protocole soit le premier qui définisse un cadre et des obligations à respecter par les signataires vis-à-vis de substances toxiques à l'échelle mondiale, celui-ci a été signé ou ratifié par moins d'une cinquantaine états (essentiellement européen).<sup>21</sup> Il a été supplanté au niveau international par le second texte : la convention de Stockholm. Les substances concernés par la convention sont présentées Tableau 1.3.

Tableau 1.3 - Liste des POP définis par la convention de Stockholm. Les annexes A, B et C concernent respectivement l'élimination et la diminution des substances et la diminution des sous-produits. Les sources Pes, PCI et SP correspondent respectivement à pesticide, produit chimique industriel et sous-produit.

Année d'ajout	POP	Annexe	Source
2004	Aldrine	A	Pes
	Chlordane	A	Pes
	(1-1-1-Trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthane) (DDT)	B	Pes
	Dieldrine	A	Pes
	Endrine	A	Pes
	Heptachlore	A	Pes
	Hexachlorobenzène	A/C	Pes/PCI
	Mirex	A	Pes
	Polychlorobiphényles (PCB)	C	PCI/SP
	Polychlorodibenzo- <i>p</i> -dioxines (PCDD)	C	SP
	Polychlorodibenzofuranes (PCDF)	C	SP
	Toxaphène	A	Pes
2009	Alpha-hexachlorocyclohexane	A	Pes
	Bêta-hexachlorocyclohexane	A	Pes
	Chlordécone	A	Pes
	Hexabromobiphényle	A	PCI
	Hexabromodiphényléther et Heptabromodiphényléther	A	PCI
	Lindane	A	Pes
	Pentachlorobenzène	A/C	Pes/PCI/SP
	Acide perfluorooctane sulfonique, ses sels et fluorure de perfluorooctane sulfonyle	B	PCI
Tétabromodiphényléther et Pentabromodiphényléther	A	PCI	
2011	Endosulfan et ses isomères	A	Pes
2013	Hexabromocyclododécane	A	PCI
	Hexachlorobutadiène	A/C	PCI/SP
2015	Pentachlorophénol et ses sels et ses esters	A	Pes
	Polychloronaphtalènes	A/C	PCI/SP

Cette convention, bâtit sur le protocole d'Aarhus, a été signée en 2001 dans le cadre du Programme des Nations unies pour l'environnement et est entrée en vigueur en 2004. Aujourd'hui 181 pays ont signé et/ou ratifié cette convention.<sup>22</sup> Elle définissait tout d'abord une liste de 12 substances, classées

en trois catégories (les pesticides, les produits chimiques industriels et les sous-produits/contaminants) pour lesquelles les signataires doivent prendre des mesures afin de :

- Éliminer la production et/ou l'utilisation de certaines substances (annexe A).
- Réduire la production et/ou l'utilisation de certaines substances (annexe B).
- Diminuer la production et l'émission des sous-produits (annexe C).

Elle concerne non seulement la diminution des émissions atmosphériques de ces substances mais également les rejets dans l'environnement (sols, eaux...). De plus, comme pour le protocole d'Aarhus, elle impose, entre autres, aux signataires un devoir d'information envers les populations (article 10), l'échange d'informations (article 9), la mise en place de méthodes de surveillance et de recherche-développement sur le suivi des émissions à longues distances des POP (article 11) ou encore définir de nouveaux POP à ajouter (article 8). Ainsi, cette convention a été amendée 4 fois afin d'ajouter 14 nouvelles substances présentées dans le Tableau 1.3 et comporte aujourd'hui 26 substances.

### 1.2.4 Caractéristiques physico-chimiques des polluants organiques persistants

Les POP sont presque exclusivement des dérivés d'hydrocarbures halogénés (hormis les HAP) que l'on peut classer en 4 catégories :

- Les composés organobromés.
- Les composés organochlorés.
- Les composés organofluorés.
- Les composés organiques.

La Figure 1.2 présente les structures chimiques de 4 composés appartenant à la liste des POP (un par famille). Les molécules appartenant à cette liste ont des propriétés physico-chimiques très similaires aux niveaux du temps de demi-vie, du coefficient de partage et de la solubilité.

Le temps de demi-vie  $t_{1/2}$  correspond au temps nécessaire pour que la moitié (en masse) d'une substance disparaisse de l'eau ou du sol à la suite de transformation. Les principaux mécanismes de dégradation sont biologiques (biodégradation) et physico-chimiques (photolyse, hydrolyse...).

Le coefficient de partage  $K_{ow}$  correspond au rapport de concentrations d'une molécule dans deux liquides immiscibles, l'octan-1-ol et l'eau. L'octan-1-ol est un solvant qui possède une polarité similaire aux membranes lipidiques. Ainsi, le logarithme de  $K_{ow}$  renseigne sur la polarité des molécules et sur l'affinité des molécules vis-à-vis des environnements lipophiles (accumulation dans les graisses notamment) ou hydrophiles. Ces substances ont :

- Un temps de demi-vie long (supérieur à 180 jours) définissant une dégradabilité légère.
- Un coefficient de partage  $K_{ow}$  élevé (supérieur à 3) définissant des substances bioaccumulantes dans les lipides des organismes.
- Une solubilité quasi-nulle (inférieure à  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) définissant des molécules non solubles dans l'eau.
- Un point d'ébullition et une pression de vapeur saturante compris entre  $100 - 400^\circ\text{C}$  et  $10^{-9}$  à quelques Pa définissant des composés semi-volatiles.

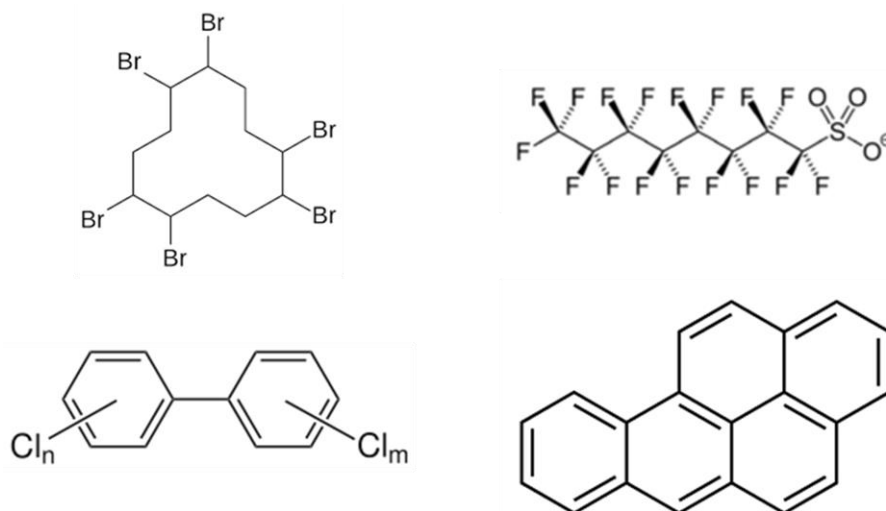


Figure 1.2 - Structures chimiques de composés appartenant à la liste des POP : en haut à gauche l'hexabromocyclododécane, en haut à droite l'acide perfluorooctane sulfonique, en bas à gauche la structure générale des polychlorobiphényles et en bas à droite le benzo[a]pyrène.

### 1.2.5 Utilisation des polluants organiques persistants

Selon leurs utilisations, les POP peuvent être classés selon 3 catégories : les pesticides, les produits chimiques industriels et les sous-produits. Nous pouvons remarquer qu'une grande majorité des substances du Tableau 1.3 est des pesticides et qu'il s'agit de molécules organochlorées. La première catégorie regroupe des pesticides qui ont été utilisés notamment afin de prévenir l'apparition de maladies (DDT insecticide efficace contre le moustique qui véhicule la Malaria dans les pays tropicaux),<sup>23</sup> pour traiter les sols ou le bois (aldrine, dieldrine),<sup>24</sup> comme fongicide (hexachlorobenzène)<sup>25</sup> ou encore dans des produits pharmaceutiques (lindane comme traitement contre les poux ou la gale).<sup>26, 27</sup> La deuxième catégorie correspond aux produits chimiques industriels. Nous y retrouvons essentiellement les composés organobromés et organofluorés, les PCB et l'acide perfluorooctane sulfonique (ses sels et ses esters). Du fait de leur stabilité chimique, résistance thermique et faible conductivité électrique, ils sont utilisés principalement dans les systèmes hydrauliques (des usines d'acier, de fer, de cuivre et d'aluminium), l'imagerie photo, les revêtements des semi-conducteurs (photorésistant et anti-réflexion) comme agent retardateur de flamme (dans les plastiques, le bois, le papier, les textiles ou les appareils électriques), fluides caloporteurs, lubrifiants, agents chimiques stabilisants (dans les peintures et les colorants), plastifiants (dans le caoutchouc naturel ou synthétique) ou encore comme dispersants (dans les formulations d'oxydes d'aluminiums).<sup>28-32</sup> La dernière catégorie correspond aux composés considérés comme les sous-produits formés de façon non intentionnelle. Elle regroupe les PCB, les PCDD (dioxines), les PCDF (furanes), les HAP et des composés organochlorés. Ceux-ci sont produits lors de procédés thermiques, faisant intervenir des matières organiques et du chlore, de réactions chimiques ou encore de combustions incomplètes. Ils sont formés au niveau des incinérateurs de déchets (municipaux, médicaux, boues d'épurations), lors du brûlage des déchets dangereux, des usines produisant des substances chimiques utilisant du chlore, des usines métallurgiques (production d'aluminium, de fer, d'acier), les chauffages domestiques (au bois ou au charbon) ou encore durant les feux en plein air (incendies de forêt ou brûlis après les récoltes).<sup>20</sup>

### 1.2.6 Effets des polluants organiques persistants sur la santé

Les POP sont des substances volatiles qui ont tendance à s'accumuler dans les organismes au niveau des tissus adipeux. Les concentrations mesurées de ces polluants sont généralement plus élevées que dans les milieux naturels du fait de cette bioaccumulation. Ainsi les organismes contaminés sont des « réservoirs » pour ces molécules qui peuvent être transportées par voie trophique le long de la chaîne alimentaire ou transmises au fœtus par le placenta ou aux nourrissons par le lait maternel.<sup>33, 34</sup>

De nombreuses études font état des conséquences néfastes des POP sur la santé des êtres vivants. Dès 1962, Rachael Crason évoque la situation préoccupante des aigles et des faucons exposés au DDT par leur alimentation (poissons contaminés).<sup>35</sup> Le DDT est un perturbateur endocrinien qui cause l'amincissement des coquilles d'œuf entraînant une diminution drastique des capacités de reproduction de ces oiseaux. Parmi les effets des POP sur la santé humaine nous pouvons noter :

- Des dommages à l'ADN via la formation d'espèces réactives à l'oxygène.<sup>36, 37</sup>
- Des cancers (du sein, de la prostate, des testicules, des ovaires, des poumons).<sup>17, 38-42</sup>
- L'augmentation des risques d'obésité.<sup>43, 44</sup>
- Des diabètes de type II (non insulino-dépendant).<sup>45-47</sup>
- L'altération du système immunitaire.<sup>48-50</sup>
- L'augmentation des risques de maladie cardiovasculaire et d'hypertension.<sup>51-53</sup>
- La perturbation du système nerveux centrale (diminution du QI, modification du comportement, retard de développement).<sup>54-56</sup>
- Perturbateurs endocriniens (diminution des naissances de mâle,<sup>57, 58</sup> augmentation du temps de gestation,<sup>59</sup> précocité de la puberté chez les filles,<sup>60</sup> cycle menstruel allongé,<sup>61</sup> diminution de la production des hormones sexuelles mâles,<sup>62</sup> altération des hormones et du fonctionnement de la thyroïde).<sup>63, 64</sup>
- La chloracné, la porphyrie, des déficiences neuropsychologiques, l'hépatotoxicité (dommages au foie), l'athérosclérose (perte d'élasticité des artères due à la sclérose).<sup>42, 65, 66</sup>

Ces polluants ont été utilisés dans de nombreux domaines alors qu'ils présentent de nombreux risques pour l'environnement et les êtres vivants. Bien que le Protocole d'Aarhus et la Convention de Stockholm imposent l'arrêt de la production et de l'utilisation de certaines de ces molécules, celles-ci (du fait de leur faible biodégradabilité et de leur mobilité) persistent dans l'environnement et se trouvent par tout sur la planète notamment au niveau des zones froides faibles en activités humaines (effet Grasshopper : évaporation des polluants dans les zones chaudes, transport de ceux-ci jusqu'aux zones froides par les courants d'air et enfin condensation et retombée des polluants dans les zones froides par la pluie).<sup>23</sup>

Ainsi, afin d'éliminer les polluants (POP et émergents) présents dans l'environnement (sols et eaux) et également les autres formes de pollutions (Tableau 1.1) les outils de dépollution doivent être variés, nombreux et adaptés.

## 1.3 Les différents systèmes de traitement afin d'éliminer les microcontaminants pour la réutilisation des eaux usées

Le traitement des eaux est un ensemble de procédés dont le but est d'éliminer les contaminants de ces eaux afin qu'elles puissent être utilisées de nouveau en toute sécurité ou réintégrées dans le cycle de l'eau avec un minimum d'impacts environnementaux. On distingue 4 niveaux de traitement qui dépendent du type de contaminants, de leur concentration et de l'utilisation finale de l'eau traitée. Il peut également exister un prétraitement qui vise à éliminer les éléments pouvant endommager les phases suivantes de traitement : les objets solides (les branches, les plastiques, les serviettes), le sable ou encore les graisses.

Les différents niveaux de traitement sont les suivants :

- Primaire → élimination d'une partie des matières solides et organiques en suspension.
- Secondaire → élimination des matières organiques biodégradables (en solution ou en suspension), des matières solides en suspension et des éléments nutritifs (azote et/ou phosphore).
- Tertiaire → élimination des matières en suspension résiduelles, élimination d'autres nutriments et désinfections.
- Quaternaire → élimination des micropolluants qui n'ont pas été éliminés par les traitements précédents.

Chaque traitement combine un ensemble de mesures physiques, chimiques et biologiques afin d'éliminer les polluants présents dans l'eau. Les procédés physiques reposent notamment sur l'utilisation de la gravité (décantation, flottation), de barrières physiques (grilles, tamis, filtres ou membranes) et des rayons ultraviolets (désinfection). Les procédés chimiques se basent sur l'utilisation de réactifs chimiques (chaux, oxydation au chlore ou à l'ozone, sels de fer et d'aluminium...) qui agissent notamment sur les métaux lourds, les matières organiques, les germes pathogènes et sur les propriétés de l'eau. Enfin, les mesures biologiques (réacteurs aérobies et anaérobies, fosses septiques, boue activée...) utilisent des microorganismes afin de dégrader les matières organiques biodégradables et d'éliminer les composés riches en azote ou phosphore. Les procédés classiques de traitement de l'eau sont peu ou pas performant pour éliminer les polluants émergents ou encore les POP. Il n'est pas ainsi inhabituel de mesurer des concentrations élevées de ces substances dans les milieux et dans les organismes, notamment dans les pays en voie de développement où les eaux usées ne subissent que très rarement des traitements avancés (tertiaires et/ou quaternaires).<sup>67-69</sup> Les progrès scientifiques récents dans le domaine des nanotechnologies pourvoient des opportunités pour le développement de nouveaux systèmes de traitement. Les technologies, actuellement les plus utilisées dans les usines des traitements pour l'élimination des micropolluants, sont les suivantes :

- Les membranes.
- Les adsorbants.
- L'ozonation.

### 1.3.1 Les membranes de filtration et les procédés d'osmose

Les membranes de filtration sont des barrières physiques qui permettent de purifier, de séparer ou de concentrer des espèces (dissoutes ou en suspension) dans un solvant. La force motrice permettant cette séparation est la pression osmotique ou hydrostatique de part et d'autre de la membrane. En fonction de la taille de leurs pores nous pouvons définir des membranes pour de la microfiltration (MF), de l'ultrafiltration (UF) et de la nanofiltration (NF) ainsi que des procédés d'osmose inverse (OI) ou directe (OD). Ces différentes membranes retiennent dans le rétentat différentes tailles de polluants. La Figure 1.3 présente l'échelle de taille de différents composants présents dans l'eau et les différents procédés de filtration efficaces pour les retenir. Plusieurs facteurs influencent l'efficacité des membranes : la répulsion de charge, le tamisage, l'adsorption sur la membrane, l'exclusion (effet stérique), les conditions d'utilisation ou encore la composition de la matrice. La MF et l'UF, traitement efficace pour diminuer la turbidité, sont généralement utilisés en prétraitement pour de la NF et l'OI afin d'éviter l'encrassement de ces dernières.

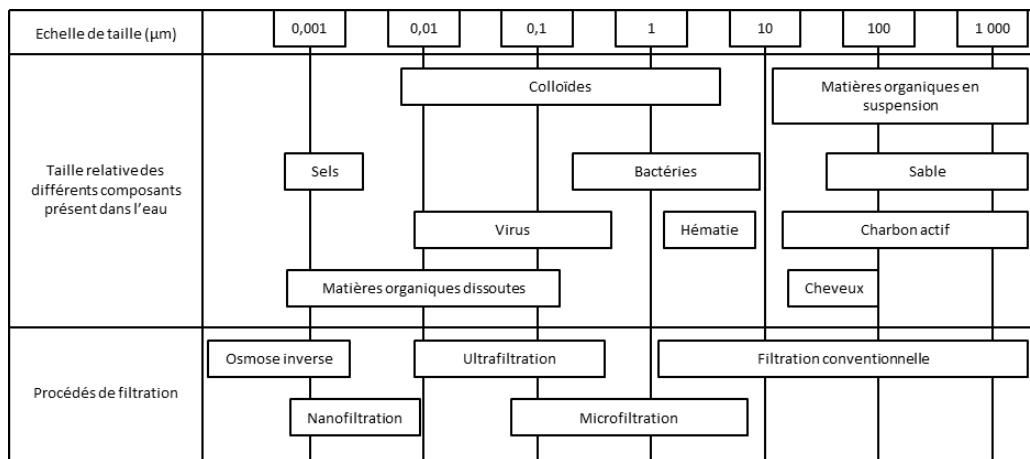


Figure 1.3 - Echelle de taille de différents composants présents dans les eaux usées et des procédés de filtration.<sup>70</sup>

L'UF et la MF sont des techniques qui sont peu efficaces pour éliminer les micropolluants. Des tests effectués sur des usines de traitements des eaux usées ont montré une faible rétention (généralement inférieure à 50 %) des polluants organiques (composés pharmaceutiques, œstrogènes non stéroïdiens, perturbateurs endocriniens).<sup>71-73</sup> Cependant leur efficacité peut être augmentée en les combinant à un traitement biologique (bioréacteur à membrane).<sup>74-76</sup>

La NF et l'OI sont plus efficaces pour la rétention des contaminants, avec des rétentions pouvant être supérieures à 90 % pour la plupart des polluants.<sup>71, 77, 78</sup> Cependant, elles sont moins efficaces en ce qui concerne les molécules de faible poids moléculaire, hydrophiles ou certains composés comme la caféine ou le bisphénol A.<sup>71, 73, 79-82</sup>

Une autre technique utilisant des membranes est l'OD. Contrairement à l'OI qui repose sur l'application d'une pression hydrostatique (sur un réservoir avec une haute pression osmotique), l'OD se base sur une différence de pression osmotique entre deux réservoirs. L'eau polluée (faible pression osmotique) est mise au contact (séparée par une membrane) d'une eau pompante avec une pression osmotique plus élevée. Par osmose, l'eau du compartiment pollué va diffuser vers l'autre compartiment. Cette méthode repose donc sur deux points clés : l'utilisation d'une eau de forte osmolarité et la séparation simple et efficace de l'eau. Les agents chimiques utilisés pour obtenir une eau pompante sont des sels (NaCl, bicarbonate d'ammonium...)<sup>83, 84</sup> Cependant, l'eau pompante nécessite par la suite un traitement thermique ou d'OI (énergivore) afin de séparer l'eau des composés

chimiques. Afin de réduire le coût de l'étape de séparation, les recherches actuelles portent sur l'utilisation de nanoparticules magnétiques.<sup>85, 86</sup>

Les procédés de filtration basés sur l'utilisation de membranes sont très employés dans les usines de traitement des eaux usées. Ceux-ci présentent de nombreux avantages (la plupart des micropolluants est retenue, les procédés peuvent être automatisés, besoin de main-d'œuvre réduit) mais également des inconvénients (aucune destruction des polluants, génération de rétentats plus pollués que les eaux usées en entrée de traitement, haute consommation énergétique, risque d'encrassement, diminution des performances au cours du temps) sur lesquels une grande importance doit être portée.<sup>73, 87</sup>

### 1.3.2 Les adsorbants

Les technologies basées sur les adsorbants sont très utilisées dans les usines de traitement des eaux usées. Il existe de nombreux matériaux disponibles (les zéolithes,<sup>88</sup> les nanotubes de carbone oxydés<sup>89</sup> ou non,<sup>90-92</sup> les nanoparticules d'oxydes métalliques,<sup>93</sup> les argiles,<sup>94</sup> les matériaux à bas prix)<sup>95</sup> mais celui qui est le plus utilisé dans les usines est le charbon actif (CA). Ce matériau est obtenu à partir de composés (animal ou végétal) riche en carbone (les os, le bois, le kéraf (chanvre du Deccan), les déchets issus de l'exploitation de l'huile de palme ou encore les coquilles de noix de coco)<sup>96-98</sup> qui subissent deux traitements :

- Un traitement thermique de carbonisation permettant la conversion des substances organiques en charbon.
- Un traitement d'activation chimique (utilisation d'activateurs tels que des acides ( $H_3PO_4$  ou  $H_2SO_4$ ), des composés alcalins ( $KOH$ ,  $K_2CO_3$ ), des sels de métaux de transition ( $ZnCl_2$ ) sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 600°C) ou physique (sous atmosphère de gaz oxydants comme le  $CO_2$ , l'air, de la vapeur ou des mélanges  $CO_2/N_2$  à des températures comprises entre 800 et 1100°C) permettant la formation de fonctions chimiques (carboxyles, alcools, chromènes, cétones...)<sup>97-99</sup>

Les propriétés des charbons actifs obtenus (taille des pores, surface spécifiques, quantités des hétéroatomes, types de fonctions chimiques, propriétés d'adsorption) dépendent à la fois de la matière première et des traitements qu'ils ont subis. Les deux types de CA qui sont les plus utilisés dans les usines sont ceux sous forme de poudre (CAP) et ceux sous formes de granulés (CAG). Une des principales différences entre ces deux formes est la taille de leurs grains. Les poudres ont généralement des particules avec un diamètre inférieur à 0,2 mm et les granulés sont plus gros avec un diamètre supérieur à 0,2 mm.<sup>100-103</sup> Ces composés ont généralement une surface spécifique comprise entre 200 et 2000  $m^2 \cdot g^{-1}$  et une densité entre 0,5 et 1,5  $g \cdot cm^{-3}$ .<sup>100-104</sup> Les études menées en laboratoire ou sur des pilotes pour le traitement des eaux usées montrent que l'efficacité des CAP et CAG dépendent des caractéristiques du polluants, du temps de contact, du type et de la concentration initiale en charbon actif.<sup>73, 105-107</sup> Les tests réalisés en laboratoire par Snyder et *coll.* indiquent, par exemple, que la rétention des polluants peut être supérieure à 90 % dans le cas de HAP (pyrène, fluorine, anthracène), comprise entre 50 et 75 % (70 % pour la caféine ou 60 % pour l'atrazine) ou inférieure à 50 % dans le cas du diclofénac (37 %), du méprobamate (32 %) ou de l'ibuprofène (16 %). Les tests réalisés sur un pilote avec un temps de contact et une concentration en CAP identiques aux tests précédents montrent, quant à eux, une rétention quasi nulle pour l'ibuprofène et le diclofénac ou plus faible pour la caféine (44 %) et l'atrazine (41 %). Les études menées par Margot et *coll.* révèlent que le taux de rétention est fortement lié à l'affinité entre les substances et le CAP. Les polluants

### 1.3 Les différents systèmes de traitement afin d'éliminer les microcontaminants pour la réutilisation des eaux usées

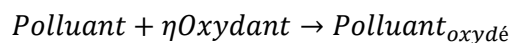
---

chargés négativement et hydrophiles sont faiblement retenus (inférieurs à 60 %) alors que ceux chargés positivement le sont fortement (supérieurs à 90 %).

Les procédés utilisant des CA sont très répandus dans les usines de traitement des eaux usées. Ils sont efficaces pour retenir une grande variété de polluants (notamment ceux chargés positivement) et leur efficacité peut être améliorée en augmentant leur concentration dans le système de traitement. Cependant, les polluants piégés ne sont pas éliminés par les CA et par conséquent l'efficacité de ces adsorbants diminue au cours du temps. Ainsi, ils doivent être régénérés périodiquement afin d'assurer que les polluants ne se retrouvent pas dans les effluents des usines. Ces régénérations peuvent être physique (pyrolyse),<sup>108</sup> chimique (tensioactif)<sup>109</sup> ou biologique.<sup>106, 110</sup> De plus, l'efficacité des CA est influencée par la présence de matières organiques dans l'eau affluente.<sup>73, 111, 112</sup> Ainsi, un prétraitement permettant l'élimination de celles-ci est nécessaire afin de maximiser leur propriété de piégeage. Enfin, les taux de rétention des différents microcontaminants varient en fonction de l'affinité entre ces substances et les CA. Celle-ci est influencée par le type de CA, la charge, le caractère hydrophile ou hydrophobe des polluants et également par les interactions de type liaisons hydrogènes ou  $\pi$ - $\pi$  entre la matrice et les contaminants.<sup>73, 111, 113</sup>

#### 1.3.3 L'ozonation

L'ozone  $O_3$  est un gaz (présent naturellement en grande quantité dans la haute atmosphère qui filtre une partie des rayons ultraviolets) et qui est un puissant oxydant avec un potentiel d'oxydoréduction des plus élevés, 2,07 V.<sup>114</sup> Ce composé, instable dans l'air (demi-vie de l'ordre de quelques jours) et très instable dans l'eau (demi-vie de l'ordre de quelques minutes),<sup>114, 115</sup> est pourtant très employé dans les procédés de traitement de l'eau. Dans l'eau, il se décompose et peut former une autre espèce oxydante : des radicaux hydroxyles  $HO^\bullet$ . Les mécanismes oxydations des polluants sont généralement des réactions cinétiques du 2<sup>nd</sup> ordre décrites par les équations suivantes :



$$-\frac{d[P]}{dt} = k[P][Ox] = \eta k'[P][Ox]$$

avec  $k$  la constante réaction en  $M^{-1}\cdot s^{-1}$ ,  $[P]$  et  $[Ox]$  les concentrations respectives en polluant et en oxydant en  $M$  et  $\eta$  un facteur stœchiométrique pour la quantité d'oxydant consommée pour chaque polluant transformé.<sup>116</sup>  $O_3$  et  $HO^\bullet$  dégradent efficacement une grande variété de microcontaminants, mais certains sont peu sensibles à ces oxydants.<sup>107, 117, 118</sup> Certains ne sont sensibles qu'à l'ozone. Il s'agit de composés qui disposent de groupements organiques riches en électron tels que les anilines, les phénols, les amines, les alcènes, les cycles aromatiques, les composés organosulfurés ou encore les amines déprotonées.<sup>107, 116</sup> Les constantes de réaction associées sont généralement supérieures à  $10^4 M^{-1}\cdot s^{-1}$  ( $5,7 \times 10^5 M^{-1}\cdot s^{-1}$  pour le sulfaméthoxazole (un antibiotique),<sup>119</sup>  $1 \times 10^6 M^{-1}\cdot s^{-1}$  pour le diclofénac (un médicament anti-inflammatoire))<sup>120</sup> et les pourcentages d'élimination sont au-dessus de 90 % pour des doses faibles en  $O_3$  (comprises entre 0,2 et 0,8 mg d' $O_3$  par mg de carbone organique dissous (COD)).<sup>107, 121-123</sup> D'autres composés sont plus sensibles aux radicaux hydroxyles qui sont des oxydants non sélectifs. Pour ces polluants, la réactivité avec l'ozone est faible et celle avec l' $HO^\bullet$  est plus élevée (pour le kétoprofène (un anti-inflammatoire non stéroïdien)  $k_{O_3} = 0,4 M^{-1}\cdot s^{-1}$  et  $k_{HO^\bullet} = 8,4 \times 10^9 M^{-1}\cdot s^{-1}$ ,<sup>124</sup> pour le métronidazole (un antibiotique et un antiparasitaire)  $k_{O_3} < 350 M^{-1}\cdot s^{-1}$  et  $k_{HO^\bullet} = 1,98 \times 10^9 M^{-1}\cdot s^{-1}$ ).<sup>125, 126</sup> Le taux d'élimination de ces composés est d'environ 60 % (aux doses en ozone décrites précédemment) et dépend de la concentration en radical qui est formé par réaction entre  $O_3$  et la



matière organique.<sup>127, 128</sup> Enfin, certains micropolluants ont une faible réactivité à la fois avec l'ozone et avec les radicaux hydroxyles et ont un taux d'élimination inférieur à 50 % (34 % pour l'atrazine, 38 % pour la gabapentine (médicament antiépileptique), 38 % pour l'iohexol (un agent de contraste iodé pour les rayons X)).<sup>107</sup> Comme pour les CA décrits précédemment, ces taux peuvent être améliorés en augmentant les doses d'ozone. Ainsi, avec une dose de 2,6 mg par mg de COD, les taux d'élimination pour l'atrazine, la gabapentine et l'iohexol sont respectivement de 66 %, 88 % et 82 %. Cependant, un des désavantages des techniques basées sur l'ozonation est la formation de sous-produits dont la concentration augmente avec la dose d'O<sub>3</sub>. On retrouve parmi ces sous-produits des composés bromés (l'ion bromate BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, le bromoforme, acide bromoacétique ou encore le dibromoacétonitrile) des nitrosamines, des aldéhydes, des cétones ou des acides carboxyliques.<sup>129-133</sup> Certains comme l'ion bromate, les nitrosamines ou le formaldéhyde sont des substances cancérigènes.<sup>132, 134</sup> Les traitements à l'ozone sont généralement suivis par une filtration au sable qui permet d'éliminer les sous-produits formés à l'exception du BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>.<sup>118, 133</sup> Une attention particulière doit être portée, notamment sur la concentration de cet ion, lorsque des doses élevées en ozone sont utilisées afin ne pas rejeter dans l'environnement des effluents autant ou plus toxiques que les affluents.<sup>106, 107, 122, 135-137</sup>

### 1.3.4 Conclusion sur les procédés permettant d'éliminer les microcontaminants

Trois procédés sont aujourd'hui très largement employés dans les usines de traitement des eaux usées pour une réutilisation en eau potable : les membranes (filtration ultra, micro et nano, osmose inverse ou directe), les adsorbants (poudre ou granulé de charbon actif) et des techniques d'oxydation à base d'ozone. Chaque système permet d'éliminer une grande partie des micropolluants à des taux élevés (supérieur à 85 %), mais leur utilisation peut également engendrer des difficultés financières (systèmes à base de membranes énergivores), d'entretien (régénération périodique des CA) ou d'utilisation (formation de rétentats très concentrés en polluants avec les membranes ou de sous-produits cancérigènes avec l'ozonation). Cependant, il n'existe actuellement aucun système unique qui fournit une barrière ultime à tous les micropolluants. En effet, ils regroupent un ensemble de molécules (plus de 1000)<sup>138</sup> appartenant à différentes familles (antibiotiques, désinfectants, composés oestrogéniques, retardateurs de feu, insecticides, pesticides, herbicides, médicaments, solvants, tensioactifs...) possédant des propriétés physico-chimiques diverses et variées (hydrophile, hydrophobe, neutre, chargé positivement ou négativement, composés halogénés, composés insaturés, linéaires ou avec des cycles aromatiques...). Ainsi, ces différents traitements sont généralement utilisés ensemble (ozonation suivie d'une filtration au sable, CA combiné à de l'UF, les membranes associées à des traitements biologiques). Mais la mise en place de ces procédés conjugués doit prendre en compte des questions de viabilité d'installation (ils doivent être facilement adaptables aux circuits des usines existant déjà) et financière (certaines techniques sont coûteuses économiquement et énergétiquement). D'autres défis concernant l'élimination des microcontaminants concernent leur détection et leur suivi tout au long du processus de traitement. Ces molécules sont présentes sous forme de traces dans l'eau à des concentrations souvent comprises entre le µg·L<sup>-1</sup> (ppb) et le ng·L<sup>-1</sup> (ppt) qui nécessitent des techniques avancées pour les détecter. Comme nous l'avons vu précédemment, l'efficacité de certains procédés d'élimination dépend de la concentration en adsorbant (CA) ou en agent oxydant (ozone) utilisée ce qui peut entraîner une augmentation des coûts de fonctionnements ou la formation de sous-produits toxiques. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux procédés ou matériaux qui soient plus efficaces et moins sélectifs ainsi que de développer des méthodes permettant de mesurer rapidement et facilement les concentrations des micropolluants tout au long des procédés de traitement des eaux usées.

## 1.4 Détection, suivi et mesure des polluants grâce aux capteurs

Dans le domaine du traitement de l'eau, la détection et la mesure des micropolluants se fait essentiellement par des techniques lourdes types chromatographie en phase gaz ou liquide couplée à la spectrométrie de masse ou haute performance ou électrophorèse capillaire qui nécessitent du personnel qualifié et des étapes de préparation des échantillons. Ces méthodes sont sensibles à un grand nombre de microcontaminants et disposent de limites de détection très basses de l'ordre du  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . Celles-ci permettent un suivi des polluants à chaque étape du traitement. Cependant, elles ne permettent pas une mesure en temps réel et en continu de la qualité de l'eau au cours de la purification et elles ne peuvent pas être utilisées directement sur place. L'utilisation de capteurs couplés à des bio et nanotechnologies permet, en grande partie, de pallier les défauts des méthodes classiques d'analyse de la qualité de l'eau.

### 1.4.1 Définition d'un capteur

Les capteurs sont des objets qui convertissent des paramètres physiques, chimiques ou biologiques en une grandeur utilisable, généralement un signal électrique, par l'intermédiaire d'un transducteur (Figure 1.4). Ceux-ci peuvent être classés dans différentes catégories. Nous pouvons les différencier selon leur fonctionnement : actif (capteur qui n'a pas besoin de source d'alimentation car la grandeur mesurée est directement convertissable en électricité) ou passif (capteur souvent résistif qui a besoin d'une source d'alimentation) ; selon la grandeur qu'ils mesurent (pression, température, débit réaction chimique...) ou encore selon le phénomène physique qu'ils utilisent (effet Hall, thermoélectricité, piézoélectricité...). Les principaux avantages des capteurs sont leur temps de réponse faible (de l'ordre de la minute), leur sensibilité, leur linéarité, leur résolution et leur reproductibilité.

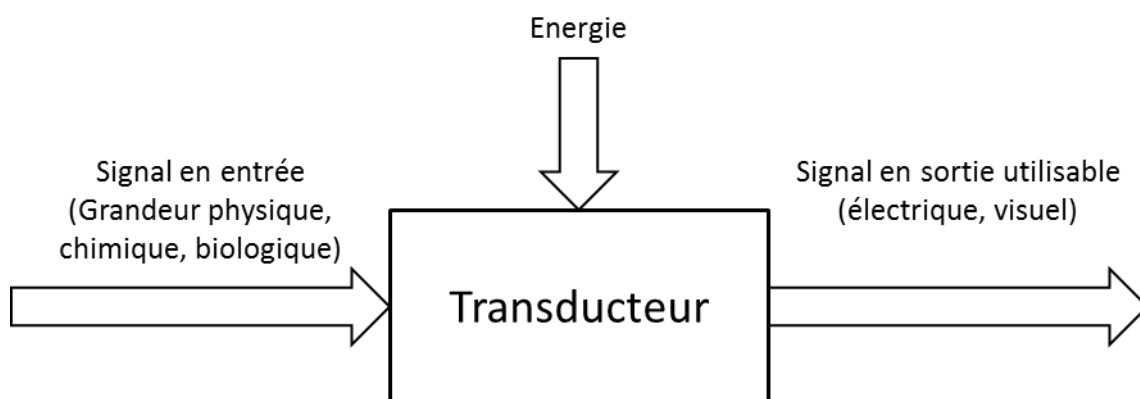


Figure 1.4 - Schéma de principe d'un capteur.

### 1.4.2 Détection spécifique des analytes

Les capteurs sont caractérisés en autres par leur sélectivité. Comme il a été dit précédemment la liste des polluants émergents comporte plus de 1000 molécules. Dans l'optique d'utiliser un capteur pour

la détection et la quantification d'une molécule unique, celui-ci doit disposer d'un élément supplémentaire qui va reconnaître spécifiquement ce polluant. Cet élément, qui sert d'agent de reconnaissance, peut-être une nanoparticule ou un élément biologique.

Dans le premier cas, la reconnaissance est basée sur les interactions spécifiques qui existent entre l'analyte et l'agent. Dans le cadre du suivi de la qualité de l'eau, la quantification du mercure présent dans l'environnement est d'une importance majeure. En effet, celui-ci présente des formes ioniques stables ( $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) qui peuvent endommager les organes et provoquer des retards de développements neurologiques à de faibles concentrations.<sup>139, 140</sup> L'or est un excellent candidat pour la détection de celui-ci notamment parce que ces deux métaux ont une interaction particulière. Lorsque l'or est mis en contact avec du mercure, qui est sous forme liquide à température ambiante, il se dissout comme du sel dans de l'eau. Le mercure a été intensivement utilisé dans l'extraction, la récupération et la purification de l'or. Lin et coll. démontrent ainsi que des nano-amas d'or stabilisés par de la lysozyme type VI (protéine extraite du blanc des œufs de poule) permettent de détecter le mercure présent dans l'eau.<sup>141</sup> La détection est faite par suivi du déclin de fluorescence des nanoparticules d'or lorsqu'ils se forment des liaisons métallophiles entre les ions de mercure et d'or.<sup>142</sup> Ce système nano-amas d'or/protéine est spécifique au mercure présent sous forme  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  et il n'est pas sensible à d'autres ions métalliques ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ...) ou à des anions ( $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ...). Enfin, les tests effectués sur de l'eau salée prélevée dans l'océan montrent que ce système est sensible à la matrice (présence d'anions  $\text{Cl}^-$  qui interagissent avec le mercure ionique) ce qui a pour effet de diminuer la limite de détection.

Dans le second cas où la reconnaissance est faite par un agent biologique on parle alors de biocapteur. Le premier rapport faisant état de l'utilisation d'un agent biologique pour la détection spécifique d'un analyte remonte à 1962 par Clark et Lyons.<sup>143</sup> Le capteur qu'ils ont développé repose sur l'interaction spécifique qu'il existe entre une enzyme (la glucose oxydase) et le glucose couplé à une électrode de platine. Cette enzyme dégrade le glucose en consommant de l' $\text{O}_2$  et l'évolution de la concentration de ce gaz est mesurée par l'électrode. Par la suite de nombreuses études ont été menées sur cette nouvelle catégorie de capteur. L'élément servant à la bio-reconnaissance peut être une enzyme,<sup>144, 145</sup> des anticorps,<sup>146, 147</sup> de l'acide désoxyribonucléique (ADN),<sup>148, 149</sup> des cellules<sup>150, 151</sup> ou encore des bactéries.<sup>152, 153</sup> L'intérêt d'utiliser des éléments biologiques est double : le premier est qu'il existe une large gamme d'enzymes ou d'anticorps existants ou facilement modifiables afin d'être sélectifs à un grand nombre de polluants ; le second est qu'il s'agit d'éléments vivants qui sont sensibles à la toxicité des échantillons analysés donnant ainsi une image plus complète de l'échantillon mesuré.<sup>154, 155</sup>

Les méthodes de transduction utilisées dans le cadre de ces capteurs et biocapteurs sont également variées. Elles peuvent être : acoustiques<sup>156</sup> ; optiques basées sur la bioluminescence<sup>154</sup> ou la fluorescence<sup>150</sup> ; électrochimiques basées sur l'ampérométrie<sup>144</sup>, la potentiométrie<sup>146</sup> ou la chronopotentiométrie<sup>148</sup>.

### 1.4.3 Utilisation des nanotechnologies pour l'amélioration des capteurs

Les techniques classiques d'analyse de la qualité de l'eau permettent d'analyser et de mesurer la concentration d'un grand nombre de polluants sous forme de trace. L'emploi de nanomatériaux et notamment de nanoparticules dans les capteurs permet à la fois d'augmenter leur résistance vis-à-vis de la matrice ainsi que de mesurer des concentrations faibles *i.e.* sous forme trace.

Les nanoparticules sont des objets dont une de leurs grandeurs caractéristiques est inférieure à 100 nm. Ces nanoobjets ont des propriétés uniques, différentes de celles des matériaux volumiques, notamment car ils disposent un grand ratio surface/volume, *i.e.* une grande proportion des atomes est à la surface. Leurs propriétés (électroniques, optiques, magnétiques...) sont modifiables en contrôlant la taille, la morphologie, le rapport d'aspect et les groupements de surface présents sur les nanoparticules. Celles qui sont généralement utilisées dans le cadre des capteurs sont à base de nanotubes de carbone (en anglais *Carbon Nanotubes* abrégé CNT), des *quantum dots* ou encore des nanoparticules à base de métaux nobles.

Les CNT sont des nanoparticules mono ou multi-parois (en anglais *Single-Walled* et *Multi-Walled Carbon Nanotubes* abrégés par SWCNT et MWCNT) dont le diamètre est compris entre quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres avec une longueur allant du nanomètre au micromètre.<sup>157</sup> Ils sont généralement utilisés pour de la transduction sous forme électrochimique en raison de leur excellente conductivité électrique. Du fait de leur propriété de surface, ils peuvent être fonctionnalisés par un grand nombre d'agents biologiques pour la détection spécifique de microcontaminants.<sup>158, 159</sup> De plus, les SWNTC disposent d'une très haute sensibilité grâce à leur facilité à transférer les électrons (en anglais *carbon nanotube field-effect transistor*). Sánchez-Acevedo et *coll.* ont ainsi fonctionnalisé des nanotubes de carbone simple paroi avec le récepteur ostrogénique alpha.<sup>160</sup> Ce récepteur agit à la fois comme détecteur et protège le nanotube d'adsorption non spécifique à sa surface. Par analyses électrochimiques, ils montrent que ce système est sélectif à la détection du bisphénol A et que la limite de détection est de l'ordre du picomolaire pour un temps de mesure de 2 minutes.

Les *quantum dots* sont des nanocristaux fluorescents faits à partir de matériaux semi-conducteurs (CdSe, CdTe, CdS...). Ils ont des spectres d'émission en fluorescence qui sont fins, stables et plus intense que des molécules organiques (10 à 1000 fois plus). Ils peuvent être employés pour leurs propriétés électroniques et optiques. Yin et *coll.* ont ainsi modifié des électrodes de carbone vitreux avec des dendrimères de PAMAN et des *quantum dots* à base de CoTe. Par des mesures électrochimiques ils montrent que ces électrodes modifiées détectent le bisphénol A jusqu'à 1 nM en 5 secondes et que la présence d'autres espèces (ions inorganiques ou complexes phénoliques) dans la matrice influence faiblement les résultats.<sup>161</sup> Ji et *coll.* ont, quant à eux, couplé des *quantum dots* type cœur-coquille de (CdSe)Zns avec une enzyme d'organophosphate hydrolase.<sup>162</sup> Ce système permet de détecter, par extinction de la photoluminescence, le paraoxone (substance active d'un insecticide) avec une limite de détection de l'ordre de 10 nM.

Les nanoparticules de métaux nobles tels que l'or peuvent être employées pour leurs propriétés électriques et optiques. Dans le cas de ces dernières, celles-ci sont dues aux interactions oscillantes cohérentes des électrons de surface avec une radiation électromagnétique. Lorsque la fréquence de la radiation coïncide avec celle des électrons, un phénomène de résonance plasmon de surface (en anglais *surface plasmon resonance* abrégé par SPR) a lieu. Cette fréquence dépend du type de la nanoparticule (taille, forme, groupements de surface) et également de son environnement local (agrégation, adsorption et désorption de molécules...). Ce phénomène SPR produit une augmentation forte du champ électromagnétique des particules qui accroît leur sensibilité et peut ainsi permettre de détecter quasiment des molécules seules.<sup>163</sup> Ainsi, dans le cas de l'exemple donné précédemment avec des nano-amas d'or stabilisés avec de la lysozyme type VI, les limites de détection obtenues par Lin et *coll.* pour le Hg<sup>2+</sup> sont de 3 pM pour les essais en laboratoire et de 0,51 nM pour les essais avec de l'eau provenant de l'océan après un temps d'incubation de 10 minutes. Ces valeurs sont bien inférieures à la limite maximale autorisée par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis qui est de 10 nM.<sup>141</sup>

### 1.4.4 Conclusion sur les capteurs et biocapteurs

L'utilisation de nanotechnologies et des bioéléments pour la fabrication d'une nouvelle génération de capteurs et biocapteurs permet de développer de nouveaux moyens pour la détection des micropolluants présents dans l'eau. La combinaison de nanoparticules à des éléments biologiques permet de coupler leurs propriétés uniques telles que leur sensibilité et leur sélectivité. Comparés aux systèmes d'analyses classiques, ils présentent comme avantages d'être utilisables sur place pour des mesures en temps réels, d'être peu chers ou encore de pouvoir être automatisés. La miniaturisation de ces capteurs rend possible la fabrication de puces multi-analyses et permet de réduire les coûts d'analyse, les volumes prélevés pour la mesure et les déchets générés. Bien que ces systèmes soient très prometteurs, ceux-ci ne sont pas employés comme moyens de caractérisation de routine. Il reste de nombreux tests à effectuer afin de vérifier leurs stabilités dans le temps et vis-à-vis de la matrice des échantillons (pH, température, matières organiques...). L'emploi de nanoparticules dans ces capteurs soulève également la question de leur risque potentiel. En effet, si elles ne sont pas suffisamment immobilisées ou retenues par des membranes, elles peuvent être relarguées. Il est donc intéressant de se poser des questions quant à leur devenir et leurs effets dans l'environnement ou dans des organismes si elles sont absorbées. Il y a des recherches menées sur ces sujets et les techniques permettant la détection de ces nanoparticules sont généralement coûteuses et demandent de nombreuses étapes de préparation.<sup>164, 165</sup> D'autres systèmes sont également en cours de développement tels que les électrodes sérigraphiées (en anglais *Screen Printed Electrodes* abrégé par SPEs)<sup>166, 167</sup>, les polymères à empreinte moléculaire (en anglais *Molecularly Imprinted Polymers* abrégé par MIPs)<sup>168-170</sup> ou encore les polymères conducteurs<sup>171</sup>. Les futurs progrès dans le domaine des communications, des bio- et nanotechnologies laissent à penser que cette nouvelle génération de capteurs et de biocapteurs miniaturisés sera de plus en plus employée dans le suivi de la qualité de l'eau.

---

## 1.5 Bibliographie

1. Nations Unies. Questions thématiques : L'eau. <http://www.un.org/fr/sections/issues-depth/water/index.html> (accessed 02/05/2018).
2. Nations Unies : Assemblée générale. Résolution 70/1 adoptée par l'Assemblée générale le 25 septembre 2015 : "Transformer notre monde : le Programme de développement durable à l'horizon 2030". [http://www.un.org/fr/documents/view\\_doc.asp?symbol=A/RES/70/1](http://www.un.org/fr/documents/view_doc.asp?symbol=A/RES/70/1) (accessed 02/05/2018).
3. *Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2017. Les eaux usées : une ressource inexploitée* UNESCO: Paris, France, 2017; p 203.
4. Sato, T.; Qadir, M.; Yamamoto, S.; Endo, T.; Zahoor, A., Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use. *Agricultural Water Management* **2013**, *130*, 1-13.
5. Meda, A.; Lensch, D.; Schaum, C.; Cornel, P., Energy and water: relations and recovery potential. In *Water-Energy Interactions in Water Reuse*, Lazarova, V.; Choo, K.-H.; Conel, P., Eds. IWA Publishing: London, UK, 2012; pp 21-35.
6. Mihelcic, J. R.; Fry, L. M.; Shaw, R., Global potential of phosphorus recovery from human urine and feces. *Chemosphere* **2011**, *84* (6), 832-839.
7. Vinnerås, B. *Faecal separation and urine diversion for nutrient management of household biodegradable waste and wastewater*; Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Agricultural Engineering: Uppsala, Sweden, 2001; p 20.
8. Sengupta, S.; Nawaz, T.; Beaudry, J., Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater. *Journal of Current Pollution Reports* **2015**, *1* (3), 155-166.
9. Steen, P., Phosphorus availability in the 21st century. Management of a non-renewable resource *Phosphorus and Potassium* **1998**, (217), 25-31.
10. Van Vuuren, D. P.; Bouwman, A. F.; Beusen, A. H. W., Phosphorus demand for the 1970-2100 period: A scenario analysis of resource depletion. *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions* **2010**, *20* (3), 428-439.
11. Bidleman, T. F.; Jantunen, L. M.; Falconer, R. L.; Barrie, L. A.; Fellin, P., Decline of hexachlorocyclohexane in the arctic atmosphere and reversal of air-sea gas-exchange. *Geophysical Research Letters* **1995**, *22* (3), 219-222.
12. Hoekstra, P. F.; O'Hara, T. M.; Backus, S. M.; Hanns, C.; Muir, D. C. G., Concentrations of persistent organochlorine contaminants in bowhead whale tissues and other biota from northern Alaska: Implications for human exposure from a subsistence diet. *Environmental Research* **2005**, *98* (3), 329-340.
13. Tuyet, L. T. N.; Johansson, A., Impact of chemical warfare with agent orange on women's reproductive lives in Vietnam: A pilot study. *Reproductive Health Matters* **2001**, *9* (18), 156-164.
14. Dai, L. C.; Phuong, N. T. N.; Thom, L. H.; Thuy, T. T.; Van, N. T. T.; Cam, L. H.; Chi, H. T. K.; Thuy, L. B., A comparison of infant-mortality rates between 2 vietnamese villages sprayed by defoliants in wartime and one unsprayed village. *Chemosphere* **1990**, *20* (7-9), 1005-1012.
15. Wolfe, W. H.; Michalek, J. E.; Miner, J. C.; Roegner, R. H.; Grubbs, W. D.; Lustik, M. B.; Brockman, A. S.; Henderson, S. C.; Williams, D. E., The air force health study: an epidemiologic investigation of health effects in air force personnel following exposure to herbicides, serum dioxin analysis of 1987 examination results. *Chemosphere* **1992**, *25* (1-2), 213-216.
16. Caputo, R.; Monti, M.; Ermacora, E.; Carminati, G.; Gelmetti, C.; Gianotti, R.; Gianni, E.; Puccinelli, V., Cutaneous manifestations of tetrachlorodibenzo-p-dioxin in children and adolescents - follow-up 10 years after the Seveso, Italy, accident. *Journal of the American Academy of Dermatology* **1988**, *19* (5), 812-819.
17. Bertazzi, P. A.; Consonni, D.; Bachetti, S.; Rubagotti, M.; Baccarelli, A.; Zocchetti, C.; Pesatori, A. C., Health effects of dioxin exposure: A 20-year mortality study. *American Journal of Epidemiology* **2001**, *153* (11), 1031-1044.

18. Directive n° 82/501/CEE du 24/06/82 concernant les risques d'accidents majeurs de certaines activités industrielles. [https://aida.ineris.fr/consultation\\_document/1097/](https://aida.ineris.fr/consultation_document/1097/) (accessed 04/05/2018).
19. Directive SEVESO III : Etablissements classés SEVESO. <http://www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/Directive-SEVESO-III.html> (accessed 04/05/2018).
20. Protocole a la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière a longue distance, de 1979, relatif aux polluants organiques persistants. <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/full%20text/1998.Pops.f.pdf> (accessed 06/05/2018).
21. Nations Unies : Collection des Traités. Signataires du Protocole d'Aarus. [https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=treaty&mtdsg\\_no=XXVII-13&chapter=27](https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=treaty&mtdsg_no=XXVII-13&chapter=27)(=fr (accessed 07/05/2018).
22. Nations Unies : Collection des Traités. Signataires de la Convention de Stockolm sur les polluants organiques persistants. [https://treaties.un.org/pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg\\_no=XXVII-15&chapter=27](https://treaties.un.org/pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg_no=XXVII-15&chapter=27)(=fr#1 (accessed 07/05/2018).
23. Carpenter, D. O., Health effects of persistent organic pollutants: the challenge for the Pacific Basin and for the world. *Rev. Environ. Health* **2011**, *26* (1), 61-69.
24. Tully, D. B.; Cox, V. T.; Mumtaz, M. M.; Davis, V. L.; Chapin, R. E., Six high-priority organochlorine pesticides, either singly or in combination, are nonestrogenic in transfected HeLa cells. *Reproductive Toxicology* **2000**, *14* (2), 95-102.
25. Bitri, L.; Dhaouadi, N.; Ouertani, L.; Maurel, D.; Ben Saad, M., Toxicity of hexachlorobenzene in *Meriones unguiculatus*: effects on thyroid and liver. *Comptes Rendus Biologies* **2007**, *330* (5), 410-418.
26. Mohebbipour, A.; Saleh, P.; Goldust, M.; Amirnia, M.; Zadeh, Y. J.; Mohamadi, R. M.; Rezaee, E., Treatment of Scabies: Comparison of Ivermectin vs. Lindane Lotion 1%. *Acta Dermatovenerologica Croatica* **2012**, *20* (4), 251-255.
27. Woollorton, E., Concerns over lindane treatment for scabies and lice. *Canadian Medical Association Journal* **2003**, *168* (11), 1447-1448.
28. de Wit, C. A.; Alae, M.; Muir, D. C. G., Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. *Chemosphere* **2006**, *64* (2), 209-233.
29. Li, P.; Dong, W. B.; Zhang, R. X.; Huang, L.; Ye, Z. L.; Hou, H. Q., Different reaction mechanisms of diphenylether and 4-bromodiphenylether with nitrous acid in the 355 nm laser flash photolysis of mixed aqueous solution. *Chemosphere* **2008**, *71* (8), 1494-1501.
30. Brito, E. M. S.; Vieira, E. D. R.; Torres, J. P. M.; Malm, O., Persistent organic pollutants in two reservoirs along the Paraíba do Sul-Guandu river system, Rio de Janeiro, Brazil. *Química Nova* **2005**, *28* (6), 941-946.
31. Walker, W. J.; McNutt, R. P.; Maslanka, C. K., The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic River: Sources and chemical characteristics. *Chemosphere* **1999**, *38* (2), 363-377.
32. Zushi, Y.; Hogarh, J. N.; Masunaga, S., Progress and perspective of perfluorinated compound risk assessment and management in various countries and institutes. *Clean Technologies and Environmental Policy* **2012**, *14* (1), 9-20.
33. Vizcaino, E.; Grimalt, J. O.; Fernandez-Somoano, A.; Tardon, A., Transport of persistent organic pollutants across the human placenta. *Environment International* **2014**, *65*, 107-115.
34. Someya, M.; Ohtake, M.; Kunisue, T.; Subramanian, A.; Takahashi, S.; Chakraborty, P.; Ramachandran, R.; Tanabe, S., Persistent organic pollutants in breast milk of mothers residing around an open dumping site in Kolkata, India: Specific dioxin-like PCB levels and fish as a potential source. *Environment International* **2010**, *36* (1), 27-35.
35. Carson, R., *Silent Spring*. Houghton Mifflin Company: Boston, United States of America, 1962; p 400.

36. Bagchi, D.; Bagchi, M.; Hassoun, E. A.; Stohs, S. J., In vitro and in vivo generation of reactive oxygen species, DNA damage and lactate dehydrogenase leakage by selected pesticides. *Toxicology* **1995**, *104* (1-3), 129-140.
37. Paz-y-Mino, C.; Arevalo, M.; Sanchez, M. E.; Leone, P. E., Chromosome and DNA damage analysis in individuals occupationally exposed to pesticides with relation to genetic polymorphism for CYP 1A1 gene in Ecuador. *Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* **2004**, *562* (1-2), 77-89.
38. Cogliano, V. J., Assessing the cancer risk from environmental PCBs. *Environmental Health Perspectives* **1998**, *106* (6), 317-323.
39. Virtanen, H. E.; Rajpert-De Meyts, E.; Main, K. M.; Skakkebaek, N. E.; Topparia, J., Testicular dysgenesis syndrome and the development and occurrence of male reproductive disorders *Toxicology and Applied Pharmacology* **2005**, *207* (2), 501-505.
40. Cabaravdić, M., Xenoestrogen effects of chemical compounds: influence on the breast cancer. *Medicinski Arhiv* **2006**, *60* (6), 97-100.
41. Hardell, L.; van Bavel, B.; Lindstrom, G.; Carlberg, M.; Eriksson, M.; Dreifaldt, A. C.; Wijkstrom, H.; Starkhammar, H.; Hallquist, A.; Kolmert, T., Concentrations of polychlorinated biphenyls in blood and the risk for testicular cancer. *International Journal of Andrology* **2004**, *27* (5), 282-290.
42. Alharbi, O. M. L.; Basheer, A. A.; Khattab, R. A.; Ali, I., Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids* **2018**.
43. Roos, V.; Ronn, M.; Salihovic, S.; Lind, L.; van Bavel, B.; Kullberg, J.; Johansson, L.; Ahlstrom, H.; Lind, P. M., Circulating Levels of Persistent Organic Pollutants in Relation to Visceral and Subcutaneous Adipose Tissue by Abdominal MRI. *Obesity* **2013**, *21* (2), 413-418.
44. Lee, D. H.; Lind, L.; Jacobs, D. R.; Salihovic, S.; van Bavel, B.; Lind, P. M., Associations of persistent organic pollutants with abdominal obesity in the elderly: The Prospective Investigation of the Vasculature in Uppsala Seniors (PIVUS) study. *Environment International* **2012**, *40*, 170-178.
45. Lee, D. H.; Lind, P. M.; Jacobs, D. R.; Salihovic, S.; van Bavel, B.; Lind, L., Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Plasma Predict Development of Type 2 Diabetes in the Elderly. *Diabetes Care* **2011**, *34* (8), 1778-1784.
46. Zeliger, H. I., Lipophilic chemical exposure as a cause of type 2 diabetes (T2D). *Reviews on Environmental Health* **2013**, *28* (1), 9-20.
47. Wu, H. Y.; Bertrand, K. A.; Choi, A. L.; Hu, F. B.; Laden, F.; Grandjean, P.; Sun, Q., Persistent Organic Pollutants and Type 2 Diabetes: A Prospective Analysis in the Nurses' Health Study and Meta-analysis. *Environmental Health Perspectives* **2013**, *121* (2), 153-161.
48. Ross, P.; DeSwart, R.; Addison, R.; VanLoveren, H.; Vos, J.; Osterhaus, A., Contaminant-induced immunotoxicity in harbour seals: Wildlife at risk? *Toxicology* **1996**, *112* (2), 157-169.
49. Bustnes, J. O.; Hanssen, S. A.; Folstad, I.; Erikstad, K. E.; Hasselquist, D.; Skaare, J. U., Immune function and organochlorine pollutants in arctic breeding glaucous gulls. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **2004**, *47* (4), 530-541.
50. Heilmann, C.; Budtz-Jorgensen, E.; Nielsen, F.; Heinzow, B.; Weihe, P.; Grandjean, P., Serum Concentrations of Antibodies Against Vaccine Toxoids in Children Exposed Perinatally to Immunotoxicants. *Environmental Health Perspectives* **2010**, *118* (10), 1434-1438.
51. Ha, M. H.; Lee, D. H.; Jacobs, D. R., Association between serum concentrations of persistent organic pollutants and self-reported cardiovascular disease prevalence: Results from the National Health and Nutrition Examination Survey, 1999-2002. *Environmental Health Perspectives* **2007**, *115* (8), 1204-1209.
52. Humblet, O.; Birnbaum, L.; Rimm, E.; Mittleman, M. A.; Hauser, R., Dioxins and Cardiovascular Disease Mortality. *Environmental Health Perspectives* **2008**, *116* (11), 1443-1448.
53. Goncharov, A.; Bloom, M.; Pavuk, M.; Birman, I.; Carpenter, D. O., Blood pressure and hypertension in relation to levels of serum polychlorinated biphenyls in residents of Anniston, Alabama. *Journal of Hypertension* **2010**, *28* (10), 2053-2060.



54. Ribas-Fito, N.; Torrent, M.; Carrizo, D.; Munoz-Ortiz, L.; Julvez, J.; Grimalt, J. O.; Sunyer, J., In utero exposure to background concentrations of DDT and cognitive functioning among preschoolers. *American Journal of Epidemiology* **2006**, *164* (10), 955-962.
55. Carpenter, D. O.; Nevin, R., Environmental causes of violence. *Physiology & Behavior* **2010**, *99* (2), 260-268.
56. Stewart, P. W.; Lonky, E.; Reihman, J.; Pagano, J.; Gump, B. B.; Darvill, T., The relationship between prenatal PCB exposure and intelligence (IQ) in 9-year-old children. *Environmental Health Perspectives* **2008**, *116* (10), 1416-1422.
57. Mocarelli, P.; Gerthoux, P. M.; Ferrari, E.; Patterson, D. G.; Kieszak, S. M.; Brambilla, P.; Vincoli, N.; Signorini, S.; Tramacere, P.; Carreri, V.; Sampson, E. J.; Turner, W. E.; Needham, L. L., Paternal concentrations of dioxin and sex ratio of offspring. *Lancet* **2000**, *355* (9218), 1858-1863.
58. Gomez, L. D.; Marshall, T.; Tsai, P. C.; Shao, Y. S.; Guo, Y. L. L., Number of boys born to men exposed to polychlorinated biphenyls. *Lancet* **2002**, *360* (9327), 143-144.
59. Buck, G. M.; Vena, J. E.; Greizerstein, H. B.; Weiner, J. M.; McGuinness, B.; Mendola, P.; Kostyniak, P. J.; Swanson, M.; Bloom, M. S.; Olson, J. R., PCB congeners and pesticides and female fecundity, New York State Angler Prospective Pregnancy Study. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2002**, *12* (2), 83-92.
60. Blanck, H. M.; Marcus, M.; Tolbert, P. E.; Rubin, C.; Henderson, A. K.; Hertzberg, V. S.; Zhang, R. H.; Cameron, L., Age at menarche and tanner stage in girls exposed in utero and postnatally to polybrominated biphenyl. *Epidemiology* **2000**, *11* (6), 641-647.
61. Cooper, G. S.; Klebanoff, M. A.; Promislow, J.; Brock, J. W.; Longnecker, M. P., Polychlorinated biphenyls and menstrual cycle characteristics. *Epidemiology* **2005**, *16* (2), 191-200.
62. Gupta, A.; Ketchum, N.; Roehrborn, C. G.; Schechter, A.; Aragaki, C. C.; Michalek, J. E., Serum dioxin, testosterone, and subsequent risk of benign prostatic hyperplasia: A prospective cohort study of air force veterans. *Environmental Health Perspectives* **2006**, *114* (11), 1649-1654.
63. Wang, S. L.; Su, P. H.; Jong, S. B.; Guo, Y. L.; Chou, W. L.; Papke, O., In utero exposure to dioxins and polychlorinated biphenyls and its relations to thyroid function and growth hormone in newborns. *Environmental Health Perspectives* **2005**, *113* (11), 1645-1650.
64. Melzer, D.; Rice, N.; Depledge, M. H.; Henley, W. E.; Galloway, T. S., Association between Serum Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Thyroid Disease in the US National Health and Nutrition Examination Survey. *Environmental Health Perspectives* **2010**, *118* (5), 686-692.
65. Pelclovä, D.; Urban, P.; Preiss, J.; Lukää, E.; Fenclovä, Z.; Navrátil, T.; Dubská, Z.; Senholdová, Z., Adverse health effects in humans exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) *Reviews on Environmental Health* **2006**, *21* (2), 119-138.
66. Meeker, J. D., Exposure to Environmental Endocrine Disruptors and Child Development. *Archives of Pediatrics & Adolescent Medicine* **2012**, *166* (10), 952-958.
67. Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M.; Llompарт, M.; Garcia-Jares, C.; Rodriguez, I.; Gomez, M.; Ternes, T., Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* **2004**, *38* (12), 2918-2926.
68. Suarez, S.; Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M., How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters?. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **2008**, *7* (2), 125-138.
69. Martin, J.; Camacho-Munoz, D.; Santos, J. L.; Aparicio, I.; Alonso, E., Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *239*, 40-47.
70. Gonzalez, O.; Bayarri, B.; Acena, J.; Perez, S.; Barcelo, D., Treatment Technologies for Wastewater Reuse: Fate of Contaminants of Emerging Concern In *Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse*, Barcelo, D.; Kostianoy, A. G., Eds. Springer, Cham: 2015; Vol. 45, pp 5-37.

71. Khan, S. J.; Wintgens, T.; Sherman, P.; Zaricky, J.; Schafer, A. I., Removal of hormones and pharmaceuticals in the advanced water recycling demonstration plant in Queensland, Australia. *Water Science and Technology* **2004**, *50* (5), 15-22.
72. Al-Rifai, J. H.; Gabefish, C. L.; Schafer, A. I., Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere* **2007**, *69* (5), 803-815.
73. Snyder, S. A.; Adham, S.; Redding, A. M.; Cannon, F. S.; DeCarolis, J.; Oppenheimer, J.; Wert, E. C.; Yoon, Y., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* **2007**, *202* (1-3), 156-181.
74. Alturki, A. A.; Tadkaew, N.; McDonald, J. A.; Khan, S. J.; Price, W. E.; Nghiem, L. D., Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. *Journal of Membrane Science* **2010**, *365* (1-2), 206-215.
75. Kovalova, L.; Siegrist, H.; Singer, H.; Wittmer, A.; McArdell, C. S., Hospital Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor: Performance and Efficiency for Organic Micropollutant Elimination. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46* (3), 1536-1545.
76. Trinh, T.; van den Akker, B.; Stuetz, R. M.; Coleman, H. M.; Le-Clech, P.; Khan, S. J., Removal of trace organic chemical contaminants by a membrane bioreactor. *Water Science and Technology* **2012**, *66* (9), 1856-1863.
77. Kosutic, K.; Dolar, D.; Asperger, D.; Kunst, B., Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. *Separation and Purification Technology* **2007**, *53* (3), 244-249.
78. Yangali-Quintanilla, V.; Maeng, S. K.; Fujioka, T.; Kennedy, M.; Li, Z. Y.; Amy, G., Nanofiltration vs. reverse osmosis for the removal of emerging organic contaminants in water reuse. *Desalination and Water Treatment* **2011**, *34* (1-3), 50-56.
79. Drewes, J. E.; Bellona, C.; Oedekoven, M.; Xu, P.; Kim, T. U.; Amy, G., Rejection of wastewater-derived micropollutants in high-pressure membrane applications leading to indirect potable reuse. *Environmental Progress* **2005**, *24* (4), 400-409.
80. Lee, J.; Lee, B. C.; Ra, J. S.; Cho, J.; Kim, I. S.; Chang, N. I.; Kim, H. K.; Kim, S. D., Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. *Chemosphere* **2008**, *71* (8), 1582-1592.
81. Sui, Q.; Huang, J.; Deng, S. B.; Yu, G.; Fan, Q., Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research* **2010**, *44* (2), 417-426.
82. Al-Rifai, J. H.; Khabbaz, H.; Schäfer, A. I., Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems *Separation and Purification Technology* **2011**, *77* (1), 60-67.
83. Cath, T. Y.; Childress, A. E.; Elimelech, M., Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science* **2006**, *281* (1-2), 70-87.
84. Qu, X. L.; Alvarez, P. J. J.; Li, Q. L., Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research* **2013**, *47* (12), 3931-3946.
85. Ge, Q. C.; Su, J. C.; Chung, T. S.; Amy, G., Hydrophilic Superparamagnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Performance in Forward Osmosis Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50* (1), 382-388.
86. Liu, Z. Y.; Bai, H. W.; Lee, J.; Sun, D. D., A low-energy forward osmosis process to produce drinking water. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (7), 2582-2585.
87. Justo, A.; Gonzalez, O.; Acena, J.; Perez, S.; Barcelo, D.; Sans, C.; Esplugas, S., Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *263*, 268-274.
88. Wang, S.; Peng, Y., Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *156* (1), 11-24.
89. Rao, G. P.; Lu, C.; Su, F., Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology* **2007**, *58* (1), 224-231.

90. Pan, B.; Xing, B., Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42* (24), 9005-9013.
91. Pan, B.; Lin, D.; Mashayekhi, H.; Xing, B., Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17 alpha-ethinyl estradiol on carbon nanomaterials. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42* (15), 5480-5485.
92. Yang, K.; Wu, W.; Jing, Q.; Zhu, L., Aqueous Adsorption of Aniline, Phenol, and their Substitutes by Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42* (21), 7931-7936.
93. Ali, I., New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (10), 5073-5091.
94. Adeyemo, A. A.; Adeoye, I. O.; Bello, O. S., Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science* **2017**, *7* (2), 543-568.
95. Gupta, V. K.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; Suhas, Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2009**, *39* (10), 783-842.
96. Worch, E., *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, Allemagne, 2012.
97. Shamsuddin, M. S.; Yusoff, N. R. N.; Sulaiman, M. A., Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *5th International Conference on Recent Advances in Materials, Minerals and Environment (Ramm) & 2nd International Postgraduate Conference on Materials, Mineral and Polymer (Mamip)* **2016**, *19*, 558-565.
98. Rashidi, N. A.; Yusup, S., A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *314*, 277-290.
99. Shafeeyan, M. S.; Daud, W. M. A. W.; Houshmand, A.; Shamiri, A., A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, *89* (2), 143-151.
100. Aygun, A.; Yenisoy-Karakas, S.; Duman, I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *66* (2-3), 189-195.
101. Chae, S.-H.; Kim, S.-S.; Jeong, W.; Park, N.-S., Evaluation of physical properties and adsorption capacity of regenerated granular activated carbons (GACs). *Korean Journal of Chemical Engineering* **2013**, *30* (4), 891-897.
102. Yener, J.; Kopac, T.; Dogu, G.; Dogu, T., Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *144* (3), 400-406.
103. Dali, A. M.; Ibrahim, A. S.; Hadi, A., General study about activated carbon for adsorption carbon dioxide. *Journal of Purity, Utility Reaction and Environment* **2012**, *1* (5), 236-251.
104. Ponkarthikeyan, P.; Sutha Sree, K., A Review Of Activated Carbon By Chemical Activation. *SSRG International Journal of Civil Engineering* **2017**, (Special issue ICRTCETM-2017), 524-531.
105. Grover, D. P.; Zhou, J. L.; Frickers, P. E.; Readman, J. W., Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *185* (2-3), 1005-1011.
106. Reungoat, J.; Escher, B. I.; Macova, M.; Keller, J., Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. *Water Research* **2011**, *45* (9), 2751-2762.
107. Margot, J.; Kienle, C.; Magnet, A.; Weil, M.; Rossi, L.; de Alencastro, L. F.; Abegglen, C.; Thonney, D.; Chevre, N.; Schaerer, M.; Barry, D. A., Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment* **2013**, *461*, 480-498.
108. Sabio, E.; Gonzalez, E.; Gonzalez, J. F.; Gonzalez-Garcia, C. M.; Ramiro, A.; Ganán, J., Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. *Carbon* **2004**, *42* (11), 2285-2293.
109. Purkait, M. K.; Maiti, A.; DasGupta, S.; De, S., Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *145* (1-2), 287-295.

110. Boehler, M.; Zwickenpflug, B.; Hollender, J.; Ternes, T.; Joss, A.; Siegrist, H., Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Science and Technology* **2012**, *66* (10), 2115-2121.
111. de Ridder, D. J.; Verliefde, A. R. D.; Heijman, S. G. J.; Verberk, J. Q. J. C.; Rietveld, L. C.; van der Aa, L. T. J.; Amy, G. L.; van Dijk, J. C., Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. *Water Science and Technology* **2011**, *63* (3), 416-423.
112. Newcombe, G.; Drikas, M.; Hayes, R., Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption .2. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Research* **1997**, *31* (5), 1065-1073.
113. de Ridder, D. J.; Villacorte, L.; Verliefde, A. R. D.; Verberk, J. Q. J. C.; Heijman, S. G. J.; Amy, G. L.; van Dijk, J. C., Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Water Research* **2010**, *44* (10), 3077-3086.
114. Hoigné, J., Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes. In *Quality and Treatment of Drinking Water II*, Hrubec, J., Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Heidelberg, Germany, 1998; Vol. 5, pp 83-141.
115. von Gunten, U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research* **2003**, *37* (7), 1443-1467.
116. Lee, Y.; von Gunten, U., Quantitative structure-activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment. *Water Research* **2012**, *46* (19), 6177-6195.
117. Rosal, R.; Rodriguez, A.; Antonio Perdigon-Melon, J.; Petre, A.; Garcia-Calvo, E.; Jose Gomez, M.; Aguera, A.; Fernandez-Alba, A. R., Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research* **2010**, *44* (2), 578-588.
118. Hollender, J.; Zimmermann, S. G.; Koepke, S.; Krauss, M.; McArdell, C. S.; Ort, C.; Singer, H.; von Gunten, U.; Siegrist, H., Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43* (20), 7862-7869.
119. Dodd, M. C.; Buffle, M. O.; Von Gunten, U., Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: Moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40* (6), 1969-1977.
120. Huber, M. M.; Canonica, S.; Park, G. Y.; Von Gunten, U., Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37* (5), 1016-1024.
121. Nakada, N.; Shinohara, H.; Murata, A.; Kiri, K.; Managaki, S.; Sato, N.; Takada, H., Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research* **2007**, *41* (19), 4373-4382.
122. Reungoat, J.; Macova, M.; Escher, B. I.; Carswell, S.; Mueller, J. F.; Keller, J., Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration. *Water Research* **2010**, *44* (2), 625-637.
123. Reungoat, J.; Escher, B. I.; Macova, M.; Argand, F. X.; Gernjak, W.; Keller, J., Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water Research* **2012**, *46* (3), 863-872.
124. Real, F. J.; Benitez, F. J.; Acero, J. L.; Sagasti, J. J. P.; Casas, F., Kinetics of the Chemical Oxidation of the Pharmaceuticals Primidone, Ketoprofen, and Diatrizoate in Ultrapure and Natural Waters. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48* (7), 3380-3388.
125. Sanchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Prados-Joya, G.; Ferro-Garcia, M. A.; Bautista-Toledo, I., Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system. *Water Research* **2008**, *42* (15), 4163-4171.

126. Johnson, M. B.; Mehrvar, M., Aqueous metronidazole degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in single-and multi-lamp tubular photoreactors: Kinetics and reactor design. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47* (17), 6525-6537.
127. Wert, E. C.; Gonzales, S.; Dong, M. M.; Rosario-Ortiz, F. L., Evaluation of enhanced coagulation pretreatment to improve ozone oxidation efficiency in wastewater. *Water Research* **2011**, *45* (16), 5191-5199.
128. Gonzales, S.; Pena, A.; Rosario-Ortiz, F. L., Examining the Role of Effluent Organic Matter Components on the Decomposition of Ozone and Formation of Hydroxyl Radicals in Wastewater. *Ozone-Science & Engineering* **2012**, *34* (1), 42-48.
129. Wert, E. C.; Rosario-Ortiz, F. L.; Drury, D. D.; Snyder, S. A., Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Research* **2007**, *41* (7), 1481-1490.
130. Richardson, S. D.; Thruston, A. D.; Caughran, T. V.; Chen, P. H.; Collette, T. W.; Floyd, T. L., Identification of new drinking water disinfection byproducts formed in the presence of bromide. *Environmental Science & Technology* **1999**, *33* (19), 3378-3383.
131. Richardson, S. D.; Thruston, A. D.; Caughran, T. V.; Chen, P. H.; Collette, T. W.; Floyd, T. L.; Schenck, K. M.; Lykins, B. W.; Sun, G. R.; Majetich, G., Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water. *Environmental Science & Technology* **1999**, *33* (19), 3368-3377.
132. Huang, W. J.; Fang, G. C.; Wang, C. C., The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water. *Science of the Total Environment* **2005**, *345* (1-3), 261-272.
133. Zimmermann, S. G.; Wittenwiler, M.; Hollender, J.; Krauss, M.; Ort, C.; Siegrist, H.; von Gunten, U., Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection. *Water Research* **2011**, *45* (2), 605-617.
134. Krauss, M.; Longree, P.; Dorusch, F.; Ort, C.; Hollender, J., Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants. *Water Research* **2009**, *43* (17), 4381-4391.
135. Petala, M.; Samaras, P.; Zouboulis, A.; Kungolos, A.; Sakellaropoulos, G. P., Influence of ozonation on the in vitro mutagenic and toxic potential of secondary effluents. *Water Research* **2008**, *42* (20), 4929-4940.
136. Stalter, D.; Magdeburg, A.; Weil, M.; Knacker, T.; Oehlmann, J., Toxication or detoxication? In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout. *Water Research* **2010**, *44* (2), 439-448.
137. Magdeburg, A.; Stalter, D.; Oehlmann, J., Whole effluent toxicity assessment at a wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation using aquatic key species. *Chemosphere* **2012**, *88* (8), 1008-1014.
138. NORMAN: Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances. Liste des polluants émergents. <https://www.norman-network.net/?q=node/19> (accessed 17/05/2018).
139. Holmes, P.; James, K. A. F.; Levy, L. S., Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health? *Science of the Total Environment* **2009**, *408* (2), 171-182.
140. Castoldi, A. F.; Johansson, C.; Onishchenko, N.; Coccini, T.; Roda, E.; Vahter, M.; Ceccatelli, S.; Manzo, L., Human developmental neurotoxicity of methylmercury: Impact of variables and risk modifiers. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **2008**, *51* (2), 201-214.
141. Lin, Y.-H.; Tseng, W.-L., Ultrasensitive Sensing of Hg<sup>2+</sup> and CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> Based on the Fluorescence Quenching of Lysozyme Type VI-Stabilized Gold Nanoclusters. *Analytical Chemistry* **2010**, *82* (22), 9194-9200.
142. Xie, J.; Zheng, Y.; Ying, J. Y., Highly selective and ultrasensitive detection of Hg<sup>2+</sup> based on fluorescence quenching of Au nanoclusters by Hg<sup>2+</sup>-Au<sup>+</sup> interactions. *Chemical Communications* **2010**, *46* (6), 961-963.
143. Clark, L. C.; Lyons, C., Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1962**, *102* (1), 29-&.

144. Deo, R. P.; Wang, J.; Block, I.; Mulchandani, A.; Joshi, K. A.; Trojanowicz, M.; Scholz, F.; Chen, W.; Lin, Y. H., Determination of organophosphate pesticides at a carbon nanotube/organophosphorus hydrolase electrochemical biosensor. *Analytica Chimica Acta* **2005**, *530* (2), 185-189.
145. Nistor, C.; Rose, A.; Farre, M.; Stoica, L.; Wollenberger, U.; Ruzgas, T.; Pfeiffer, D.; Barcelo, D.; Gorton, L.; Emneus, J., In-field monitoring of cleaning efficiency in waste water treatment plants using two phenol-sensitive biosensors. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *456* (1), 3-17.
146. Ercole, C.; Del Gallo, M.; Pantalone, M.; Santucci, S.; Mosiello, L.; Laconi, C.; Lepidi, A., A biosensor for Escherichia coli based on a potentiometric alternating biosensing (PAB) transducer. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2002**, *83* (1-3), 48-52.
147. Tschmelak, J.; Proll, G.; Gauglitz, G., Sub-nanogram per litre detection of the emerging contaminant progesterone with a fully automated immunosensor based on evanescent field techniques. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *519* (2), 143-146.
148. Marrazza, G.; Chianella, I.; Mascini, M., Disposable DNA electrochemical biosensors for environmental monitoring. *Analytica Chimica Acta* **1999**, *387* (3), 297-307.
149. Doong, R. A.; Shih, H. M.; Lee, S. H., Sol-gel-derived array DNA biosensor for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and biological samples. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2005**, *111*, 323-330.
150. Vedrine, C.; Leclerc, J. C.; Durrieu, C.; Tran-Minh, C., Optical whole-cell biosensor using Chlorella vulgaris designed for monitoring herbicides. *Biosensors & Bioelectronics* **2003**, *18* (4), 457-463.
151. Lefevre, F.; Chalifour, A.; Yu, L.; Chodavarapu, V.; Juneau, P.; Izquierdo, R., Algal fluorescence sensor integrated into a microfluidic chip for water pollutant detection. *Lab on a Chip* **2012**, *12* (4), 787-793.
152. Chee, G. J.; Nomura, Y.; Ikebukuro, K.; Karube, I., Optical fiber biosensor for the determination of low biochemical oxygen demand. *Biosensors & Bioelectronics* **2000**, *15* (7-8), 371-376.
153. Berno, E.; Marcondes, D. F. P.; Gamalero, S. R.; Eandi, M., Recombinant Escherichia coli for the biomonitoring of benzene and its derivatives in the air. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2004**, *57* (2), 118-122.
154. Lee, J. H.; Mitchell, R. J.; Kim, B. C.; Cullen, D. C.; Gu, M. B., A cell array biosensor for environmental toxicity analysis. *Biosensors & Bioelectronics* **2005**, *21* (3), 500-507.
155. Kostrzynska, M.; Leung, K. T.; Lee, H.; Trevors, J. T., Green fluorescent protein-based biosensor for detecting SOS-inducing activity of genotoxic compounds. *Journal of Microbiological Methods* **2002**, *48* (1), 43-51.
156. Pathirana, S. T.; Barbaree, J.; Chin, B. A.; Hartell, M. G.; Neely, W. C.; Vodyanoy, V., Rapid and sensitive biosensor for Salmonella. *Biosensors & Bioelectronics* **2000**, *15* (3-4), 135-141.
157. Andreescu, S.; Njagi, J.; Ispas, C.; Ravalli, M. T., JEM Spotlight: Applications of advanced nanomaterials for environmental monitoring. *Journal of Environmental Monitoring* **2009**, *11* (1), 27-40.
158. Wang, J., Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. *Electroanalysis* **2005**, *17* (1), 7-14.
159. Rogers, K. R., Recent advances in biosensor techniques for environmental monitoring. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *568* (1-2), 222-231.
160. Sanchez-Acevedo, Z. C.; Riu, J.; Rius, F. X., Fast picomolar selective detection of bisphenol A in water using a carbon nanotube field effect transistor functionalized with estrogen receptor-alpha. *Biosensors & Bioelectronics* **2009**, *24* (9), 2842-2846.
161. Yin, H.; Zhou, Y.; Ai, S.; Chen, Q.; Zhu, X.; Liu, X.; Zhu, L., Sensitivity and selectivity determination of BPA in real water samples using PAMAM dendrimer and CoTe quantum dots modified glassy carbon electrode. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *174* (1-3), 236-243.
162. Ji, X. J.; Zheng, J. Y.; Xu, J. M.; Rastogi, V. K.; Cheng, T. C.; DeFrank, J. J.; Leblanc, R. M., (CdSe)ZnS quantum dots and organophosphorus hydrolase bioconjugate as biosensors for detection of paraoxon. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (9), 3793-3799.

163. Nie, S. M.; Emery, S. R., Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science* **1997**, 275 (5303), 1102-1106.
164. Ferreira da Silva, B.; Perez, S.; Gardinalli, P.; Singhal, R. K.; Mozeto, A. A.; Barcelo, D., Analytical chemistry of metallic nanoparticles in natural environments. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2011**, 30 (3), 528-540.
165. Tiede, K.; Boxall, A. B. A.; Tear, S. P.; Lewis, J.; David, H.; Hasselov, M., Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment* **2008**, 25 (7), 795-821.
166. Granado Rico, M. A.; Olivares-Marin, M.; Pinilla Gil, E., Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II). *Talanta* **2009**, 80 (2), 631-635.
167. Farre, M.; Kantiani, L.; Perez, S.; Barcelo, D., Sensors and biosensors in support of EU Directives. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2009**, 28 (2), 170-185.
168. Holthoff, E. L.; Bright, F. V., Molecularly templated materials in chemical sensing. *Analytica Chimica Acta* **2007**, 594 (2), 147-161.
169. Navarro-Villoslada, F.; Urraca, J. L.; Moreno-Bondi, M. C.; Orellana, G., Zearalenone sensing with molecularly imprinted polymers and tailored fluorescent probes. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2007**, 121 (1), 67-73.
170. Uzun, L.; Turner, A. P. F., Molecularly-imprinted polymer sensors: realising their potential. *Biosensors & Bioelectronics* **2016**, 76, 131-144.
171. Lange, U.; Roznyatouskaya, N. V.; Mirsky, V. M., Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Analytica Chimica Acta* **2008**, 614 (1), 1-26.

# 2

## L'imogolite : un nanotube naturel d'aluminosilicate

### Table des matières

---

<b>2.1 Description de l'imogolite</b> .....	<b>49</b>
2.1.1 <i>La synthèse d'imogolite : des nanotubes inorganiques artificiels</i> .....	51
2.1.1.1 La température .....	51
2.1.1.2 Le rapport molaire Si/Al .....	52
2.1.1.3 Le rapport molaire OH/Al .....	52
2.1.1.4 La concentration .....	53
2.1.1.5 La nature de l'anion complexant .....	53
2.1.2 <i>Les différents types de synthèses</i> .....	54
2.1.2.1 Utilisation de sels d'aluminium et d'alcoxydes de silicium .....	54
2.1.2.2 Utilisation de sels d'aluminium et de silicate de sodium .....	54
2.1.2.3 Utilisation d'alcoxydes d'aluminium et de silicium .....	55
2.1.2.4 Les autres protocoles .....	55
<b>2.2 La famille des ImoLS : prédictions et synthèses</b> .....	<b>55</b>
2.2.1 <i>Les imogolites à base de germanium <math>(OH)_3Al_2O_3Si_xGe_{1-x}(OH)</math></i> .....	56
2.2.2 <i>Modification du caractère hydrophile des surfaces externe et interne : les premières imogolites hybrides</i> .....	58
2.2.2.1 Les imogolites hybrides : modification de la surface externe .....	58
2.2.2.2 Les imogolites hybrides : modification de la surface interne .....	60
<b>2.3 Un nanotube dispersé dans l'eau avec une nanocavité hydrophobe : l'imogolite-méthylée</b> .....	<b>62</b>
2.3.1 <i>Caractéristiques du nanotube hybride</i> .....	62
2.3.2 <i>Propriétés de l'imogolite-méthylée</i> .....	63
2.3.2.1 Adsorption de molécule hydrophobe en phase gaz .....	63



2.3.2.2	Adsorption de molécule amphiphile en solution .....	64
2.3.3	<i>Les paramètres influençant la qualité des dispersions d'imogolite-méthylée</i> .....	65
2.3.3.1	Le choix de l'acide .....	66
2.3.3.2	Le rapport molaire Si/Al .....	66
2.3.3.3	La proportion d'éthanol en solution .....	67
2.3.3.4	Le précurseur de silicium.....	67
<b>2.4</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>68</b>
<b>2.5</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>70</b>

## 2.1 Description de l'imogolite

L'imogolite est une argile naturelle qui a été identifiée pour la première fois en 1962 par Aomine et Yoshinaga.<sup>1</sup> Ces deux chercheurs l'ont observée dans la fraction argileuse de sols formée par l'altérations des roches volcaniques. A partir d'image en microscopie électronique à transmission (MET), Aomine et Yoshinaga ont décrit l'imogolite comme étant des particules filiformes de taille relativement uniforme avec des diamètres compris entre 10 et 20 nm (Figure 2.1.a). L'analyse par diffractions des rayons X (DRX) ne donne pas de raies de diffraction bien marquées rendant difficile la détermination de la structure de cette argile. Les études menées par la suite ont permis de confirmer cet aspect filiforme<sup>2</sup> et ont également permis d'identifier que ces fils sont constitués de fibres de diamètres compris entre 18 et 30 Å.<sup>3-5</sup> La structure tubulaire de cette argile a été montrée 8 années après leur découverte par Wada et coll.<sup>6</sup> A partir d'image MET à haute résolution, ils ont déterminé que les fibres d'imogolite sont constituées de nanotubes ayant un diamètre externe entre 17 et 21 Å et interne entre 7 et 10 Å (Figure 2.1.b). Ces nanotubes sont monodisperses en diamètre et polydisperses en longueur avec des tailles comprises entre la dizaine de nanomètres et quelques micromètres. L'imogolite est un objet 1D anisotrope. La structure atomique et la formule chimique,  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{OH})$ , adoptées et utilisées aujourd'hui, sont celles proposées par Cradwick en 1972 (Figure 2.2).<sup>7</sup> Celles-ci reposent sur la formation de trois liaisons Si–O–Al entre une couche dioctaédrique d'hydroxyde d'aluminium (de type gibbsite) et un tétraèdre de silicium qui s'insère à la verticale des lacunes de cette couche (Figure 2.3). La distance O–O dans le tétraèdre est plus courte que celle dans les octaèdres d'aluminium ce qui induit une courbure du feuillet de gibbsite lorsque le silicium s'y lie.

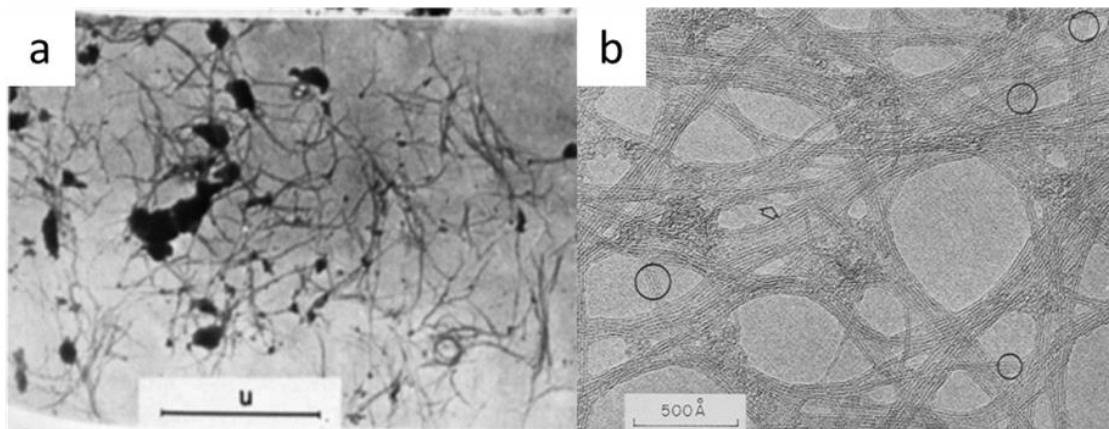


Figure 2.1 - Images MET d'imogolite naturelle de la région de (a) Kawanishi<sup>1</sup> et de (b) Kurayoshi en haute résolution. La flèche et les cercles mettent respectivement en évidence un tube coupé en deux et des fibres comportant quelques tubes parallèles.<sup>6</sup>

L'imogolite est une argile d'aluminosilicate originale dans le sens où contrairement à d'autres argiles qui présentent un ratio molaire Si/Al généralement supérieur ou égal à 1, ce nanotube du fait de l'environnement particulier du silicium a un ratio Si/Al de 0,5. Les tétraèdres de silicium liés aux octaèdres d'aluminium ne forment pas une couche polymérisée, exposant des groupes Si–O–Si (siloxane) à la surface, mais restent isolés les uns des autres. La surface interne du tube est ainsi recouverte de groupements Si–OH (silanol). Cette configuration spécifique des aluminiums et du silicium, appelée structure locale type imogolite (en anglais *Imogolite-like Local Structure* abrégé par ImoLS),<sup>8</sup> est caractérisée notamment par un déplacement chimique fin du <sup>29</sup>Si (environnement Q<sup>3</sup>(3Al) du silicium) en résonance magnétique nucléaire (RMN) à -78 ppm.<sup>9</sup> La présence de ce pic fin a été proposée par Barron et coll. comme caractéristique pour identifier l'imogolite dans un échantillon.

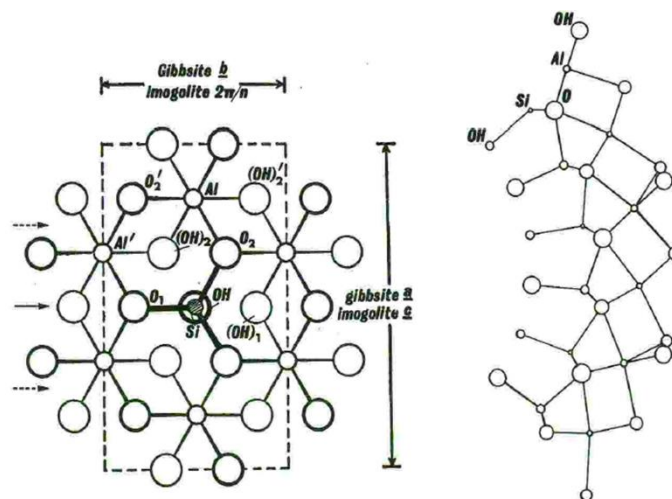


Figure 2.2 - Structure de l'imogolite proposée par Cradwick correspondant à un feuillet de gibbsite courbé.<sup>7</sup>

Ce nanotube est souvent associé à une autre espèce appelée allophane.<sup>1</sup> Celle-ci regroupe un ensemble de nanoparticules qui ont une forme globalement sphérique avec un diamètre compris entre 3 et 6 nm et un ratio molaire Si/Al pouvant varier entre 0,25 et 1.<sup>8, 10-12</sup> Certains types d'allophane ont une structure locale type ImoLS. Ceux-ci et les nanotubes d'imogolite peuvent être considérés comme des polymorphes de structure ImoLS. Le modèle structural proposé par Creton et coll. représente l'allophane comme un cubooctaèdre tronqué creux avec une ImoLS et 6 pores (d'environ 1 nm) au niveau des faces carrées à cause de contraintes structurales (Figure 2.4).<sup>13</sup> Les allophanes avec un ratio Si/Al supérieur à 0,5 possèdent des tétraèdres de silicium liés entre eux avec des environnements allant de Q<sub>1</sub> à Q<sub>4</sub>.<sup>8</sup> L'analyse par DRX effectuée par Aomine et Yoshinaga montrent que les allophanes et les imogolites présentent des diffractogrammes avec des formes différentes mais avec des pics larges observés aux mêmes positions.<sup>1</sup>

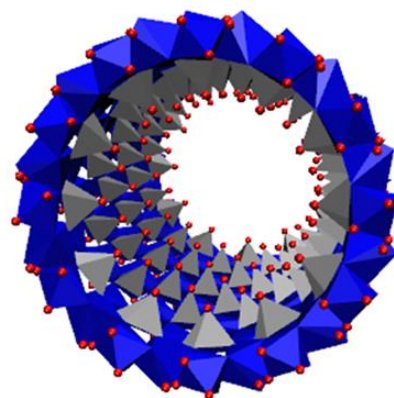


Figure 2.3 - Structure 3D d'une imogolite. Les octaèdres bleus et les tétraèdres gris sont respectivement les octaèdres d'aluminium et les tétraèdres de silicium. Les sphères rouges correspondent aux atomes d'oxygènes. Par souci de clarté, les atomes d'hydrogènes sont omis.

En milieu naturel, la composition et la formation des imogolites et des allophanes sont dépendantes des conditions environnantes. Afin d'étudier ces 2 argiles, il est nécessaire de les purifier notamment en séparant ces deux morphologies (tubulaire et sphérique) et en éliminant les composés organiques et les métaux.<sup>3, 4</sup> L'obtention de ces composés purs peut alors se révéler compliquée. Cette argile tubulaire est issue de l'altération des roches volcaniques. L'absence de gisements naturels, à partir

desquels il serait possible d'extraire de grandes quantités, suggère que ce composé a un domaine de stabilité très restreint.<sup>14</sup> Pour pallier ce problème, des équipes ont alors cherché à obtenir des imogolites par des voies de synthèse chimique.

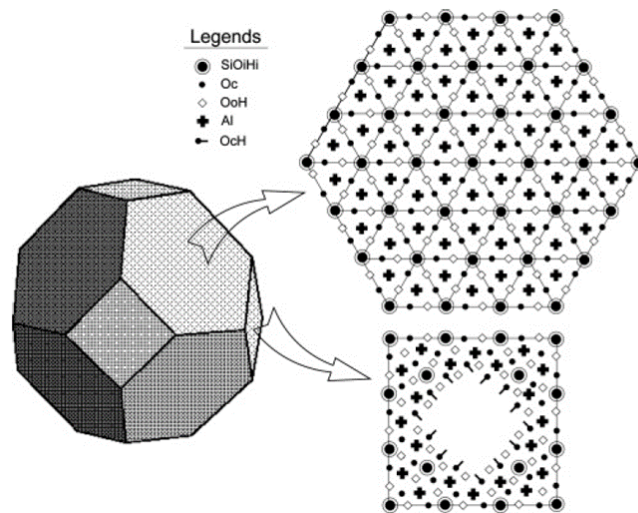


Figure 2.4 - Schéma d'un allophane proposée par Creton.<sup>13</sup> A gauche, un cubooctaèdre tronqué et à droite les faces remplies par des motifs type imogolite. Oi, Oo et Oc correspondent respectivement aux atomes d'oxygènes des tétraèdres de silicium et aux octaèdres d'aluminium et aux oxygènes des liaisons Si-O-Al.

### 2.1.1 La synthèse d'imogolite : des nanotubes inorganiques artificiels

La première synthèse d'imogolite a été proposée par Farmer en 1977.<sup>15</sup> Celle-ci se déroule en deux étapes : la co-hydrolyse des précurseurs et la croissance des nanotubes. Premièrement, une solution contenant un sel d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) et du  $\text{SiO}_2$  (le précurseur de silicium n'est pas défini dans le premier protocole de Farmer) en condition millimolaire ( $\text{pH} \approx 4$ ) est tout d'abord ajustée à un  $\text{pH}$  de 5 par ajout de soude puis est acidifiée par ajout d'un mélange d'acides (chlorhydrique et acétique avec ratio molaire de 1:2) pour avoir un  $\text{pH} < 4,5$ . Ensuite, la solution est maintenue proche de son point d'ébullition pendant 5 jours. La structure tubulaire de l'imogolite est détectée par spectroscopie infrarouge (IR) et diffraction électronique après seulement un jour à l'étuve. Farmer indique que ces nanotubes synthétiques sont légèrement moins réguliers que les meilleurs échantillons naturels. Les travaux menés par Wada et Farmer montrent que les imogolites synthétiques et naturelles ont des diamètres externes différents, respectivement 27 – 32 Å et 20 – 22 Å.<sup>16, 17</sup> Au cours des années, divers paramètres affectant la qualité de la dispersion (proportion des différentes espèces, rendement) ainsi que les caractéristiques des imogolites ont été étudiées.

#### 2.1.1.1 La température

Au cours de la synthèse, durant l'étape d'hydrolyse, ils se forment des structures intermédiaires appelées proto-imogolite.<sup>17</sup> La transformation de celles-ci en imogolite est dépendante de la température du milieu réactionnel. Autour de 95°C, la structure tubulaire est identifiée après un jour,<sup>15</sup> alors qu'à 25°C, après 100 jours, celle-ci n'est toujours pas observée.<sup>18</sup> La synthèse à température ambiante nécessite un temps de synthèse plus long mais permet d'obtenir des nanotubes qui ont un

diamètre externe plus proche des nanotubes naturelles ( $23 \pm 2 \text{ \AA}$ ).<sup>19</sup> A des températures plus élevées ( $150^\circ\text{C}$ ), la formation d'imogolite n'est pas favorisée et il se forme, à la place, de la silice amorphe et un oxyhydroxyde d'aluminium, la boehmite ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ).<sup>20</sup>

### 2.1.1.2 Le rapport molaire Si/Al

Le ratio stœchiométrique de l'imogolite est d'un Si pour deux Al. Cependant, dès le premier protocole proposé par Farmer en 1977, le précurseur de silicium est utilisé en léger excès. Il explique que cet excès permet d'inhiber la formation de la boehmite.<sup>15</sup> L'étude menée par Inoue et Huang montre, quant à elle, que les synthèses réalisées avec un fort excès du silicium (rapport molaire Si/Al de 1 au lieu de 0,5) produisent toujours majoritairement de l'imogolite mais favorisent également la formation d'allophane.<sup>21</sup>

### 2.1.1.3 Le rapport molaire OH/Al

Dans le premier protocole décrit par Farmer et *coll.*, une solution de chlorure d'aluminium, dont le pH est d'environ 4, est ajustée par ajout de soude jusqu'à 5. Celle-ci est ensuite acidifiée par injection d'une solution d'acides chlorhydrique et acétique (ratio molaire 0,5) jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 4,5.<sup>15</sup> Par la suite, cette dernière étape a généralement été supprimée des protocoles de synthèse. L'effet de ce ratio a été étudiée en partie par Wada et *coll.*<sup>16</sup> Ils ont notamment montré que l'imogolite coexiste toujours avec d'autres composés (allophane ou boehmite) et que les conditions où l'imogolite prédomine correspondent à des ratios Si/Al de 0,5 – 1 et OH/Al de 1 – 2,8 ( $\text{pH} \leq 5$ ). Au-delà de ces valeurs, la boehmite ou l'allophane est favorisé. Les premiers travaux étudiant en détail l'effet de ce ratio ont été réalisés par Laurence Denaix en 1993.<sup>22</sup> Par un suivi du pH de la réaction par rapport au taux d'hydrolyse d'une solution avec un ratio Si/Al = 0,5 et  $[\text{Al}] = 2 \text{ mM}$  (Figure 2.5), elle a en particulier démontré que le pH évolue faiblement (autour de 4,7) pour un rapport compris entre 0,5 et 2,5.

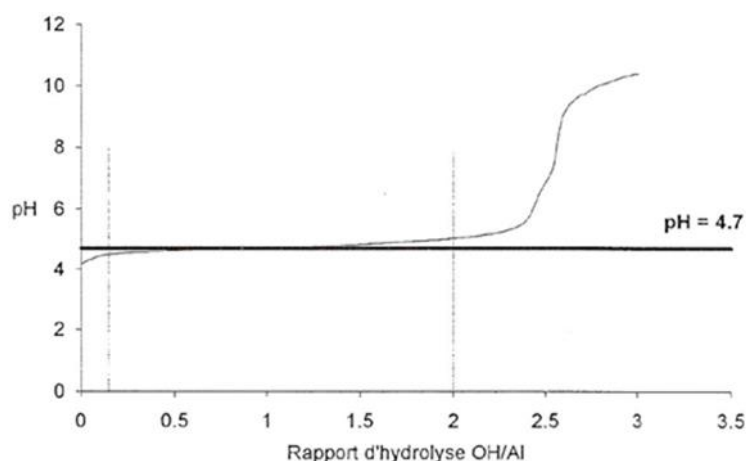


Figure 2.5 - Evolution du pH en fonction du rapport d'hydrolyse OH/Al pour une solution avec Si/Al = 0,5 et  $[\text{Al}] = 2 \text{ mM}$ .<sup>22</sup>

Au-dessus de ce taux d'hydrolyse, le pH augmente fortement pour rapidement atteindre 11 à un rapport de 3. Elle met également en évidence qu'il existe un rapport d'hydrolyse critique à 2,7 à partir duquel l'imogolite n'est plus formée confirmant ainsi les résultats observés par Wada et *coll.*<sup>16</sup> Ainsi, l'augmentation du pH jusqu'à 5 décrit par Farmer et *coll.* permet d'atteindre un ratio molaire OH/Al

suffisamment élevé, *i.e.* la fin du plateau du pH décrit par Denaix<sup>22</sup>, favorisant la formation de l'imogolite.<sup>15</sup> La ré-acidification opérée par la suite permet de revenir au niveau du plateau mais par la droite *i.e.* avec un ratio molaire OH/Al > 1,5. Cet « aller-retour » de pH a pour autre effet de changer la salinité du milieu réactionnel (ajout de Na<sup>+</sup> et de Cl<sup>-</sup>).

### 2.1.1.4 La concentration

La grande majorité des protocoles de synthèse d'imogolite se place en conditions millimolaires.<sup>15, 16, 22</sup> A ces concentrations, le silicium se trouve en dessous de la solubilité de la silice amorphe (environ 2 mM à 25°C)<sup>23</sup> et est essentiellement présent sous la forme d'acide silicique Si(OH)<sub>4</sub> à pH acide.<sup>22</sup> Il peut ainsi se lier avec les premiers hydroxydes d'aluminium et former les premières proto-imogolites. Les synthèses réalisées avec une concentration initiale en précurseur d'aluminium de l'ordre du décimolaire et un temps de croissance de 5 jours conduisent à la formation d'allophane.<sup>24, 25</sup> Cependant, plus récemment Levard et *coll.* ont montré que des synthèses en conditions décimolaires peuvent aboutir à la formation d'imogolite mais la croissance est beaucoup plus lente.<sup>26</sup> Dans les protocoles classiques, la forme tubulaire apparaît après 1 jour à l'étuve et la réaction est arrêtée au bout de 5 jours.<sup>15</sup> Dans celui proposé par Levard et *coll.*, les premières fibres d'imogolite n'apparaissent qu'au bout de 14 jours et ne font qu'une dizaine de nanomètre de long. Après quelques mois de croissance, l'aspect des fibres (d'une longueur d'environ une centaine de nanomètres avec des nanotubes qui ont un diamètre externe de 2,6 nm) est similaire à celle observée pour les protocoles millimolaires (Figure 2.6).

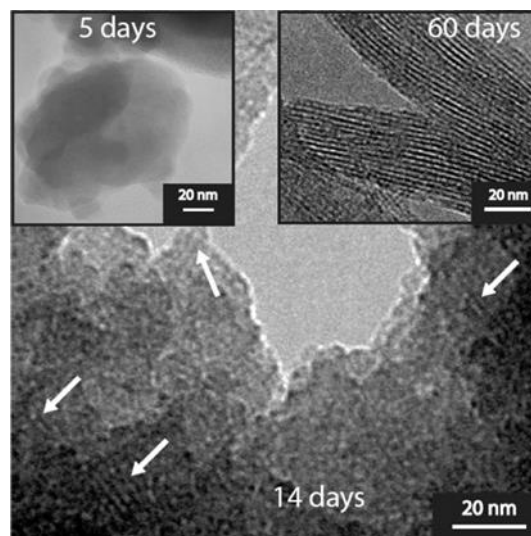


Figure 2.6 - Images MET de la croissance d'une synthèse en condition décimolaire à 5, 14 et 60 jours. Les flèches blanches indiquent la présence de courtes fibres d'imogolite.<sup>26</sup>

### 2.1.1.5 La nature de l'anion complexant

Le pouvoir complexant de l'anion présent dans le milieu réactionnel influence le rendement de la synthèse. Les ions les moins complexants permettent d'obtenir les meilleurs rendements (dans l'ordre ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>).<sup>17</sup> Plus récemment, les travaux menés par Yucelen et *coll.* révèlent que cet anion peut également modifier le diamètre des nanotubes.<sup>27</sup> Ils montrent que, suivant la nature des interactions

entre l'anion et l'ion aluminium, la courbure des intermédiaires réactionnels est modifiée et que le diamètre externe du tube varie entre 2,2 et 2,8 nm. Les nanotubes les plus fins sont obtenus avec l'ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , les diamètres intermédiaires (2,4 nm) avec l'ion chlorure et les plus larges avec  $\text{ClO}_4^-$ . De plus en jouant sur les proportions entre ces anions, il est possible d'obtenir des diamètres intermédiaires (avec un mélange 50/50 de  $\text{ClO}_4^-$  et de  $\text{Cl}^-$  le tube a un diamètre de 2,5 nm).

### 2.1.2 Les différents types de synthèses

Il existe trois principaux protocoles de synthèses permettant d'obtenir de l'imogolite. Ceux-ci diffèrent par le type des précurseurs d'aluminium et de silicium utilisés.

#### 2.1.2.1 Utilisation de sels d'aluminium et d'alcoxydes de silicium

En condition millimolaire, une solution contenant un sel d'aluminium est préparée. Ce sel peut être  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$  ou  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Le précurseur de silicium est ensuite ajouté avec un ratio molaire  $\text{Si}/\text{Al} \geq 0,5$ . La source de silicium généralement utilisée est le tétraéthoxysilane (TEOS) qui en s'hydrolysant forme de l'acide silicique. Cet acide peut être obtenu par dialyse de gels de silice.<sup>28</sup> Un temps de vieillissement de quelques heures peut avoir lieu ou non. Ensuite, une solution d'hydroxyde de sodium est ajoutée (ratio molaire  $\text{OH}/\text{Al} = 2$ ) afin de condenser les précurseurs. Cet ajout, généralement lent ( $10^{-2} - 10^{-3}$  moles de  $\text{NaOH}$  / moles d' $\text{Al}$  / minutes) et sous vive agitation,<sup>22, 29</sup> permet d'éviter la formation irréversible d'hydroxyde d'aluminium. De nouveau, à la fin de l'ajout une période de vieillissement de moins de 24 heures peut être observée. Enfin la solution est chauffée vers  $95^\circ\text{C}$  pendant plusieurs jours (3 – 7 jours) ou plusieurs années à température ambiante.

#### 2.1.2.2 Utilisation de sels d'aluminium et de silicate de sodium

Ces synthèses, comme les précédentes, utilisent un sel d'aluminium mais utilisent un silicate de sodium (généralement un mélange de soude et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  donnant  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  en solution) à la place d'un TEOS. Brièvement, en condition centimolaire, du  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  est mélangé à du chlorure d'aluminium (ratio molaire  $\text{Si}/\text{Al} = 0,667$ ) puis la solution (500 mL) est agitée pendant 30 minutes. Ensuite, le pH est ajusté par ajout lent ( $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) de soude concentrée (1 M) jusqu'à 6,7 où un précipité se forme. Le sel ( $\text{NaCl}$ ) est éliminé par trois étapes de centrifugation et de lavage à l'eau déminéralisée. Le précipité est dispersé dans l'eau déminéralisée (500 mL) par addition de 2 mL d'acide nitrique à 1 M puis chauffé sous reflux à  $95^\circ\text{C}$  pendant 5 jours.<sup>30</sup> Des variantes à cette synthèse existent où elles se font en condition millimolaire,<sup>21</sup> où l'étape de désalinisation est effectuée par dialyse (le temps de dialyse influençant les espèces formées par la suite)<sup>31, 32</sup> et où un acide ( $\text{HClO}_4$ ) est ajouté à la place de la soude.<sup>21, 33</sup>

### 2.1.2.3 Utilisation d'alcoxydes d'aluminium et de silicium

Certaines synthèses se font en utilisant du TEOS et de l'aluminium-tri-sec-butoxide (ASB). Les deux alcoxydes sont mélangés (généralement en boîte à gants sous atmosphère de N<sub>2</sub>) puis ajoutés à une solution acide (souvent perchlorique) avec des ratios molaires Si/Al/H<sup>+</sup> = 1:2:1 avec [Al] = 50 – 75 mM. Un précipité blanc se forme alors (identifié comme un oxyhydroxyde d'aluminium).<sup>34</sup> Celui-ci peut être éliminé en utilisant uniquement la phase surnageante<sup>34</sup> ou il peut se dissoudre progressivement en chauffant la solution à 70°C pendant 5 heures.<sup>20, 35, 36</sup> Dans ce cas, la solution est préalablement filtrée avant d'être chauffée (étuve ou à reflux) à 90 – 100°C pendant 3 – 4 jours.

### 2.1.2.4 Les autres protocoles

Il existe des protocoles plus originaux où le silicium provient de cendres de composés d'origine végétale (des coques de riz)<sup>37</sup> ou encore où la formation d'imogolite résulte de l'altération de cendres basaltiques vitreuses par une solution d'oxalate d'ammonium.<sup>38</sup>

## 2.2 La famille des ImoLS : prédictions et synthèses

L'imogolite est une argile tubulaire originale du fait de l'orientation du tétraèdre de silicium par rapport au feuillet de gibbsite. Contrairement aux autres argiles (smectite, montmorillonite, nontronite, saponite...) où les siliciums polymérisent entre eux et ne sont liés qu'une fois aux octaèdres d'aluminium (tétraèdre tête vers le bas), les tétraèdres de silicium sont liés à la couche dioctaédrique par trois liaisons Si–O–Al (tétraèdre tête vers le haut). Cette configuration particulière (Figure 2.7) est appelée la structure locale type imogolite (en anglais *Imogolite-like Local Structure* abrégé par ImoLS).

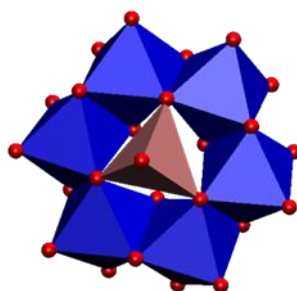
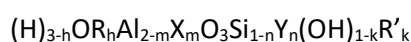


Figure 2.7 - Structure locale type imogolite (ImoLS). Les octaèdres en bleu correspondent aux octaèdres d'aluminium et le tétraèdre en rose au tétraèdre de silicium. Les atomes rouges correspondent aux atomes d'oxygènes. Par souci de clarté, les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés.

Nous pouvons ainsi définir la famille des composés ayant une ImoLS et dont la formule chimique théorique (découlant de celle de l'imogolite) est la suivante :



avec R et R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = Ga, In, Fe(III) et Y = Ge, Ti, As. Les listes des composés pour R, R', X et Y ne sont certainement pas exhaustives. Par conséquent, cette famille peut potentiellement regrouper des composés ayant des propriétés chimiques hétéroclites et avoir de nombreuses



applications dans des domaines variés. Les travaux théoriques menés sur des structures isomorphiques où le silicium est remplacé par des éléments du groupe IV (*i.e.* C, Ge ou Sn) et l'aluminium par des éléments du groupe III (*i.e.* Ga ou In) montrent que les nouvelles imogolites obtenues ont des propriétés structurales et électroniques différentes comparées à l'imogolite classique (Al,Si).<sup>39</sup> Ainsi la bande d'énergie (4,8 eV pour l'imogolite (Al,Si)) varie entre 4,3 eV pour une imogolite (Al,C) et 2,59 eV pour une imogolite (In,Ge). D'autres études envisagent également le remplacement du Si par des oxoanions de type arsenite ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), arsenate ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), phosphite ( $\text{PO}_3^{3-}$ ), phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).<sup>40</sup> De nouveau, les calculs effectués sur ces nouvelles imogolites montrent des propriétés modifiées sur la bande d'énergie (de 4,9 eV pour (Al,AsO<sub>3</sub>) jusqu'à 10 eV pour (Al,PO<sub>4</sub>)) ou sur les propriétés mécaniques (le module d'Young varie entre 340 GPa pour (Al,AsO<sub>4</sub>) jusqu'à 410 GPa pour (Al,AsO<sub>3</sub>)). Cependant, à l'heure actuelle, il n'y a que quelques structures isomorphiques qui ont été obtenues expérimentalement : la substitution (partielle ou totale) du Si par du Ge (Wada et *coll.* évoque également que le remplacement de l'aluminium par gallium a été tenté mais n'a pas abouti)<sup>41</sup> ; la substitution partielle de l'aluminium par du fer<sup>42</sup> ; le greffage d'acide phosphonique sur la surface externe<sup>43, 44</sup> ; la silanisation des surfaces externe et/ou interne<sup>45, 46</sup> ; la substitution totale des hydroxyles internes par des méthyles.<sup>47</sup> Ces isomorphes, appartenant à la famille ImoLS, ont été synthétisés soit de manière directe, soit par des modifications post-synthèse. Nous décrirons par la suite certains de ces nanotubes.

### 2.2.1 Les imogolites à base de germanium $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}(\text{OH})$

Une des premières modifications apportées à l'imogolite a été le remplacement de l'atome de silicium par du germanium. En 1982 Wada et *coll.* ont synthétisé des nanotubes ayant une ImoLS en substituant partiellement et totalement le Si par du Ge.<sup>41</sup> Les nanotubes d'aluminogermanate synthétisés sont plus courts (entre une dizaine et une vingtaine de nanomètres) et plus larges (3,3 nm de diamètre externe) que leur analogue d'aluminosilicate. Plus récemment, il a été montré que ce type d'imogolite à base de germanium peut être synthétisé à haute concentration (décimolaire)<sup>48</sup> ou encore former des nanotubes à double paroi.<sup>49</sup> Par analyse d'images obtenues en cryo-MET et par diffusion des rayons X aux petits angles (en anglais *Small Angle X-rays Scattering* abrégé par SAXS), Maillet et *coll.* ont montré que la synthèse de nanotubes à simple et à double paroi est contrôlée par la concentration en précurseur. Les tubes mono paroi sont obtenus pour les concentrations les plus élevées ( $[\text{Al}] = 0,5 \text{ M}$ ) et ont un diamètre externe de  $3,5 \pm 0,15 \text{ nm}$ . Les tubes double paroi sont obtenus pour les concentrations les plus faibles ( $[\text{Al}] = 0,25 \text{ M}$ ), ont un diamètre pour la paroi externe de  $4,0 \pm 0,1 \text{ nm}$ , pour la paroi interne de  $2,4 \pm 0,1 \text{ nm}$  et un espace entre les deux parois de  $2,7 \text{ \AA}$  (correspondant à une monocouche d'eau) (Figure 2.8). Les courbes SAXS suggèrent également que les deux tubes ont la même longueur.

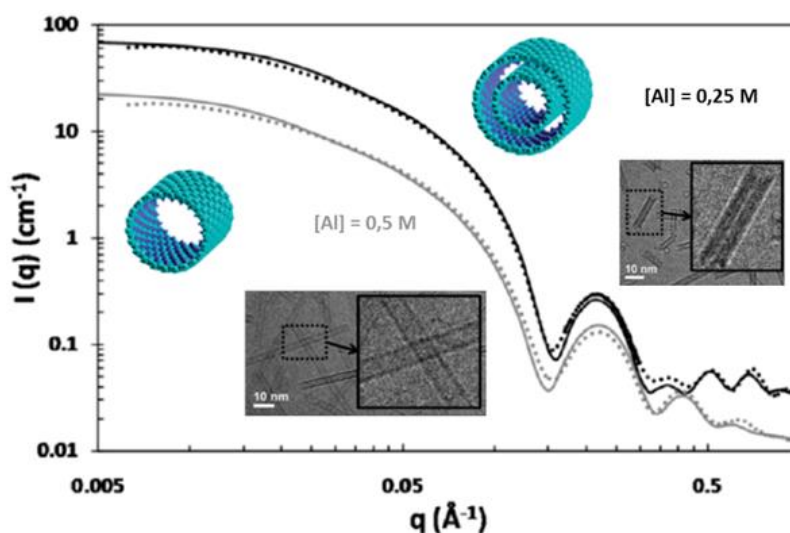


Figure 2.8 – Courbes SAXS des dispersions d'imogolite aluminogermanate à 0,25 (noir) et 0,5 M (gris). Les diagrammes expérimentaux et théoriques sont tracés respectivement en pointillé et en ligne pleine. Les deux inserts correspondent à des images obtenues par cryo-MET des deux synthèses.<sup>49</sup>

Un autre paramètre contrôlant la formation des tubes à simple et à double paroi est le rapport d'hydrolyse OH/Al. Thill et coll. ont démontré, par SAXS et spectroscopie infrarouge, qu'à faible ratio (OH/Al = 1,5) les tubes mono paroi sont favorisés et qu'à ratio plus élevé (OH/Al = 2,5) ce sont les tubes double paroi qui le sont.<sup>50</sup> Le mécanisme proposé expliquant la formation sélective des tubes simple ou double paroi résulte d'une compétition entre l'énergie élastique accumulée par la paroi (due à la courbure plus ou moins forte) et l'énergie due aux interactions électrostatiques (les surfaces internes et externes des imogolites sont respectivement chargées positivement et négativement) et aux liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles Ge–OH et HO–Al<sub>2</sub> des deux parois (Figure 2.9).

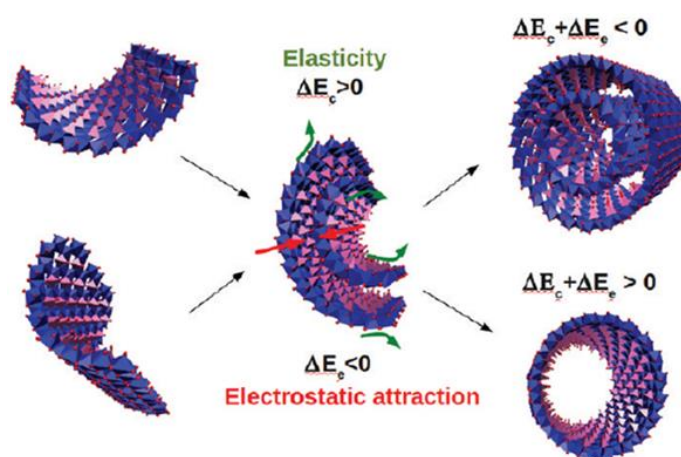


Figure 2.9 - Scénario schématique qualitatif de la transformation de proto-imogolites en tube simple ou double paroi. Les octaèdres bleus correspondent aux octaèdres d'aluminium et les tétraèdres roses à ceux de germanium. Les atomes rouges correspondent aux atomes d'oxygène. Par souci de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.<sup>50</sup>

La synthèse d'imogolite à base de germanium permet d'obtenir des nanotubes ayant des caractéristiques différentes de celles des imogolites à base de silicium (synthèse en concentration décimolaire, nanotube à double paroi, diamètres interne et externe plus large). Cependant l'anisotropie forte des imogolites Si n'est pas conservée dans le cas des imogolites Ge (longueur des tubes généralement inférieure à 100 nm). Ce verrou a été dépassé par Amara et coll. en modifiant la source d'apport en hydroxyde (Figure 2.10).<sup>51</sup>

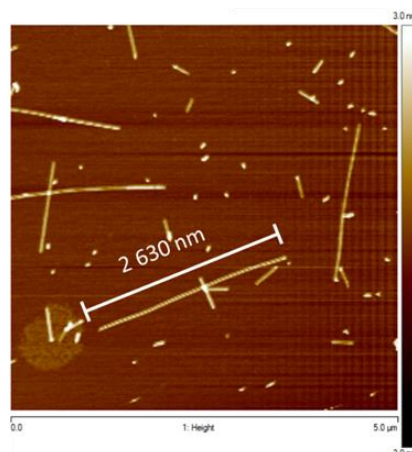


Figure 2.10 – Image par microscopie à force atomique d'imogolites Ge obtenues par la synthèse avec de l'urée comme source d'hydroxyde déposées sur une surface de mica.

Précédemment, les protocoles utilisés pour synthétiser des nanotubes d'aluminogermanate étaient les mêmes que ceux utilisés pour les imogolites à base de silicium. Par exemple, à une solution contenant les deux précurseurs (par exemple du tétraéthoxygermanium  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$  et de l'aluminium perchlorate  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ ) est ajoutée une solution de soude jusqu'à un rapport OH/Al donné (autour de 2). Puis, celle-ci est mise à l'étuve pendant plusieurs jours autour de  $90^\circ\text{C}$ . Dans le protocole décrit par Amara et *coll.* le composé permettant l'hydrolyse n'est plus NaOH mais repose sur la décomposition thermique de l'urée. Cette décomposition produit de façon homogène des ions hydroxydes dans le milieu réactionnel. Les nanotubes synthétisés avec ce protocole ont une longueur pouvant atteindre quelques micromètres et présentent généralement un rapport d'aspect (longueur par rapport au diamètre supérieur)  $> 100$ .<sup>51</sup>

### 2.2.2 Modification du caractère hydrophile des surfaces externe et interne : les premières imogolites hybrides

La substitution partielle ou totale des atomes de silicium par des atomes de germanium permet de synthétiser des nouveaux nanotubes avec des propriétés inédites comparées aux imogolites naturelles. Cependant, ces changements ne modifient pas le caractère hydrophile de ce nanotube. En effet, les surfaces interne et externe des imogolites ( $\text{Si-OH}$  ou  $\text{Ge-OH}$  et  $\text{Al-OH-Al}$ ) hydrophiles présentent des groupements hydroxyles. La modification de ces groupements et ainsi de ce caractère hydrophile permet d'envisager de nouvelles applications pour ces nanotubes.

Les modifications des imogolites peuvent être obtenues de deux façons : soit par un traitement post-synthèse, soit *in situ* par un changement de précurseurs. Nous pouvons alors envisager de synthétiser 4 types de nanotubes : doublement hydrophile (imogolite naturelle), hydrophile interne et hydrophobe externe, hydrophobe externe et hydrophile interne et enfin doublement hydrophobe.

#### 2.2.2.1 Les imogolites hybrides : modification de la surface externe

La première modification, rapportée et obtenue par Johnson et *coll.*, repose sur la silanisation de la surface externe de l'imogolite post-synthèse.<sup>45</sup> Une dispersion d'imogolite synthétique est mise en

contact avec une solution aqueuse contenant du (3-aminopropyl)triéthoxysilane (3-AmPTES) hydrolysé en milieu acide (pH = 3,6). Dans ces conditions, l'imogolite reste dispersée et le 3-AmPTES est rapidement hydrolysé. Les résultats IR et RMN du silicium indiquent que la structure de l'imogolite est conservée et que les silanes se greffent sur la surface externe sous la forme d'un polymère de siloxanes protonés. Cependant, ce greffage n'est pas stable et une simple dialyse contre de l'eau déminéralisée permet d'éliminer complètement tous les groupements 3-AmPTES (sous formes de polymère ou de monomère).

Une autre modification possible repose sur le greffage de composés à base de phosphore. Suggéré par Johnson et *coll.*, les composés organophosphorés (esters ou acides) ont une forte affinité pour les groupements Al–OH, *i.e.* la surface externe de l'imogolite.<sup>46</sup> Différentes molécules phosphorées ont été testées : l'acide octadécylphosphonique (AODP)<sup>43, 52</sup>, le méthacrylate d'acide éthylphosphonique (comme précurseur pour la polymérisation du polyméthacrylate de méthyle)<sup>53</sup>, l'acide tétradécylphosphonique<sup>54</sup> ou la pepsine, une enzyme ayant un groupement acide phosphonique (Figure 2.11).<sup>44</sup>

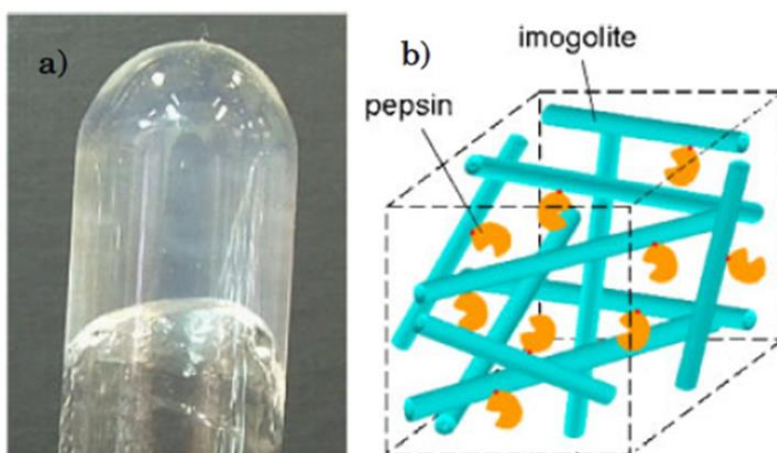


Figure 2.11 - Hydrogel d'imogolite modifiée avec de la pepsine. a) image et b) représentation schématique de l'hydrogel.<sup>44</sup>

La modification de la surface externe peut également avoir lieu *in situ*. Yamamoto et *coll.* ont ainsi formé des nanofibres d'imogolite recouvertes de poly(alcool vinylique) (PVAI) en l'ajoutant ce polymère au milieu réactionnel initial.<sup>55</sup> Le PVAI, de formule chimique  $-(\text{CH}_2\text{CHOH})_n-$ , est un polymère soluble dans l'eau qui dispose de nombreux groupes hydroxyles. Ceux-ci interagissent fortement avec la surface externe hydrophile de l'imogolite *via* la formation de liaisons hydrogènes. Thomas et *coll.* ont également obtenu, de façon *in situ*, des imogolites fonctionnalisées par de l'acide dodécanoïque (acide laurique) ou du monolaurate de glycérol.<sup>56</sup> Ces deux molécules sont amphiphiles. La partie hydrophile (composée de fonctions alcools ou acide carboxylique) interagit avec la surface externe de l'imogolite comme pour le PVAI. Les nanotubes hybrides synthétisés ne sont alors plus dispersés dans l'eau mais le sont dans des milieux organiques, la partie hydrophobe (chaîne alkyle de 11 carbones) étant la « nouvelle » surface externe.

La modification de la surface externe des imogolites permet de modifier les propriétés de celles-ci et d'envisager de nouvelles applications. Les nanotubes greffés avec des polymères adsorbés sur la surface externe permettent ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques (module de Young, résistance à la traction) tout en conservant les propriétés optiques (transparence) des polymères.<sup>44, 57</sup> Les imogolites fonctionnalisées avec de la pepsine sur la surface externe forment des hydrogels. Ceux-ci présentent une activité enzymatique réduite certainement à cause d'une faible diffusion du substrat dans la structure en réseau de l'hydrogel.<sup>44</sup> Enfin, le greffage de molécules organophosphorées permet

d'obtenir des imogolites hybrides insolubles dans l'eau et dispersées dans des solvants organiques (Figure 2.12).<sup>43</sup> Celles-ci peuvent également être utilisées afin de stabiliser des émulsions inverses (eau dans l'huile) de type Pickering (stabilisation d'émulsion à base de nanoparticule à la place de tensio-actif).<sup>58</sup>



Figure 2.12 - Imogolite d'aluminogermanate modifiée par de l'AODP dispersée dans de l'eau (A) et dans du chloroforme (B).<sup>43</sup>

### 2.2.2.2 Les imogolites hybrides : modification de la surface interne

Les premiers travaux menés par Johnson et *coll.* sur la silanisation de l'imogolite post-synthèse en utilisant le 3-AmPTES montrent que la modification de la surface intervient essentiellement sur la surface externe et non dans la cavité interne.<sup>45</sup> Cependant, en utilisant la RMN découplée  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  et en mesurant le relargage du 3-AmPTES par dialyse d'imogolite modifiée par ce composé, Johnson et *coll.* concluent qu'une partie des silanols internes (< 36 %) a été silanisée par le 3-AmPTES.<sup>46</sup>

Plus récemment Kang et *coll.* ont modifié la surface interne de l'imogolite par greffage covalent de groupements organiques post-synthèse.<sup>59</sup> Les molécules utilisées sont le trichlorosilane, le méthoxytriméthylsilane et le chlorure d'acétyle. Les résultats obtenus en DRX, adsorption de  $\text{N}_2$  et RMN  $^{29}\text{Si}$  indiquent que les groupements organiques se trouvent dans la cavité, que le greffage préserve la structure tubulaire et qu'il modifie les propriétés des nanotubes (taille des pores, caractère hydrophobe/hydrophile). De plus, les analyses en RMN  $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$  montrent que les agents fonctionnalisant testés se lient de plusieurs façons aux silanols internes (Figure 2.13). A titre d'exemple le trichlorosilane peut se lier à un, deux ou trois silanols internes modifiant alors les groupements de surface ( $\equiv\text{SiH}$ ,  $=\text{SiClH}$  ou  $-\text{SiCl}_2\text{H}$ ). Ainsi, l'adsorption de molécules d'eau dans la cavité (quantité et organisation) dépendra de ces groupes. De plus, la présence de groupes adaptés permet d'envisager des applications en catalyse, en séparation de molécules dans des membranes ou encore dans le domaine de la détection de molécules.

Ce traitement post-synthèse permet d'obtenir des nanotubes hybrides avec de nouvelles propriétés. Cependant, du fait des différents groupes de surface envisageables dans la cavité et du faible taux de remplacement (entre 20 et 40 % des silanols),<sup>59</sup> la modification interne de l'imogolite reste un défi pour entrevoir des applications industrielles. Le faible taux de remplacement observé par Johnson et par Kang peut-être dû à la faible diffusion des entités organiques à cause de l'obstruction partielle des pores de l'imogolite par les groupes organiques ayant déjà réagi et étant immobiles.<sup>46, 59</sup>

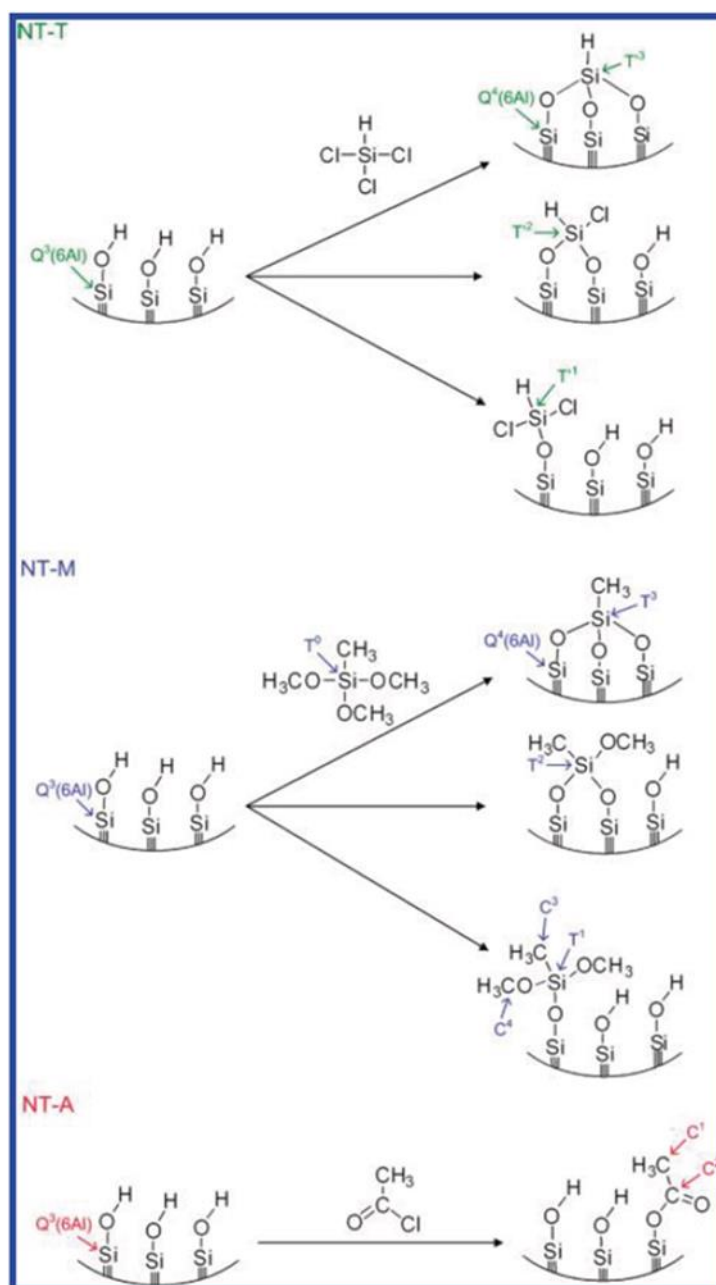


Figure 2.13 – Réactions entre les silanols internes de l'imogolite et les agents fonctionnalisant : le trichlorosilane (en haut), le méthoxytriméthylsilane (au milieu) et le chlorure d'acétyle (en bas). Les analyses en RMN  $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$  permettent d'identifier les différents environnements des agents.<sup>59</sup>

En 2011, Bottero et coll. sont parvenus à synthétiser *in situ*, des imogolites hybrides à cavité interne totalement hydrophobe : l'imogolite-méthylée (dans les figures imo- $\text{CH}_3$ ).<sup>47</sup> Ce nanotube sera décrit plus en détail dans la partie suivante.

## 2.3 Un nanotube dispersé dans l'eau avec une nanocavité hydrophobe : l'imogolite-méthylée

### 2.3.1 Caractéristiques du nanotube hybride

Ces nanotubes sont obtenus *in situ* en remplaçant le précurseur classique de silicium (TEOS) par un triéthoxyméthylsilane (TEMS). Ce composé dispose de trois groupes hydrolysables ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), qui après interaction avec les octaèdres d'aluminium forment les trois liaisons Si-O-Al (ImoLS). Le dernier groupe ( $-\text{CH}_3$ ) non hydrolysable est celui qui pointe vers la cavité interne (Figure 2.14).

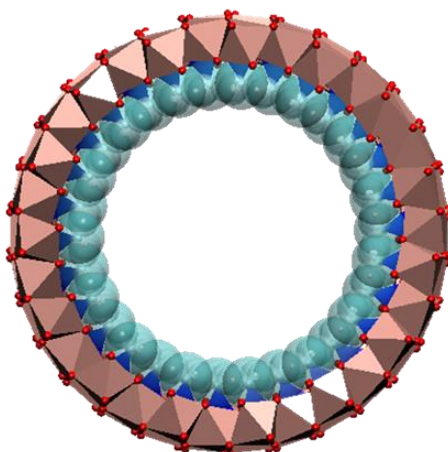


Figure 2.14 - Modèle 3D vue de côté d'une imogolite-méthylée. Les atomes en rouge et bleu clair transparent correspondent respectivement aux atomes d'oxygène et de carbone. Les octaèdres roses et tétraèdres bleus foncés sont respectivement les octaèdres d'aluminium et les tétraèdres de silicium. Par souci de clarté, les atomes d'hydrogène omis.

Les mesures en RMN  $^{29}\text{Si}$  (un pic fin à  $-42,6$  ppm caractéristique d'un silicium lié à un carbone et à des aluminiums *via* des ponts oxygènes)<sup>60, 61</sup> et  $^{27}\text{Al}$  (un seul pic large à  $5,9$  ppm typique d'une coordination octaédrique pour les atomes d'aluminium)<sup>62</sup> confirment que les silanols internes sont remplacés par des  $-\text{SiCH}_3$ . Les expériences en DRX sur des poudres montrent que cette imogolite-méthylée est plus large ( $3,02$  nm) que son analogue l'imogolite-hydroxyle ( $2,68$  nm). Plusieurs raisons peuvent expliquer l'augmentation du diamètre dans le cas de l'imogolite-méthylée :

- Un effet stérique : le groupement méthyle est plus large que le groupement hydroxyle.
- Un effet électronique : la longueur de la liaison Si-O dans les composés type  $(\text{YO})_3\text{Si-X}$  (avec  $\text{Y} = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ ) est dépendante de l'électronégativité du groupement X.<sup>63</sup> Cette substitution peut induire une modification de la relaxation du système et ainsi une modification de la courbure du nanotube.<sup>64</sup>
- L'absence du réseau de liaisons hydrogènes internes : une des raisons expliquant la monodispersité (qui correspond à un minimum d'énergie) du diamètre et la courbure forte de l'imogolite-hydroxyle est la formation d'un réseau de liaisons hydrogènes intramoléculaires par les silanols internes.<sup>65</sup> Ce réseau explique également la prédominance de la chiralité Zig-Zag (par analogie structurale avec les nanotubes de carbones) pour l'imogolite-hydroxyle. Pour l'imogolite-méthylée, il n'y a pas de silanols internes pouvant former un réseau de liaisons hydrogènes.

Enfin, les mesures IR confirment la présence des groupements méthyles. La Figure 2.15 présente les spectres IR de l'imogolite-hydroxyle (dans la figure imo-OH) (en rouge) et de l'imogolite-méthylée (en

bleu). La région  $4000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  correspond essentiellement aux élongations des groupes hydroxyles (eau,  $\text{Al}(\text{OH})\text{Al}$  et  $\text{Si}(\text{OH})$  de surfaces de l'imogolite) et méthyles tandis que la zone  $1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$  est associée aux pics de structure de l'imogolite. Les étoiles à  $2970$ ,  $2910$ ,  $1270$  et  $780 \text{ cm}^{-1}$  sont respectivement associées aux élongations antisymétrique et symétrique (C-H) des groupes  $\text{Si}-\text{CH}_3$ , à la déformation des groupes méthyles et enfin à élongation de la liaison  $\text{Si}-\text{C}$  et au *rocking* des groupes méthyles. Le doublet situé à  $910/955 \text{ cm}^{-1}$  pour l'imogolite-méthylée et à  $940/990 \text{ cm}^{-1}$  pour l'imogolite-OH correspond à l'élongation de la liaison  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ . Celui-ci est caractéristique de la forme tubulaire de l'imogolite comparativement au spectre IR de l'allophane qui ne présente qu'un seul pic dans cette région.<sup>66, 67</sup> Le décalage du doublet observé entre l'imogolite-hydroxyle et -méthylée est reliée à la différence de courbure entre les deux types de nanotubes. Moins le nanotube est courbé, plus le doublet est décalé vers des nombres d'onde bas. Pour les imogolites d'aluminogermanate, les bandes associées à l'élongation  $\text{Ge}-\text{O}-\text{Al}$  sont décalées vers  $920$  et  $840 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>41</sup> Ce décalage est à la fois due à la courbure plus faible de ces nanotubes et également à un effet de masse.<sup>68</sup>

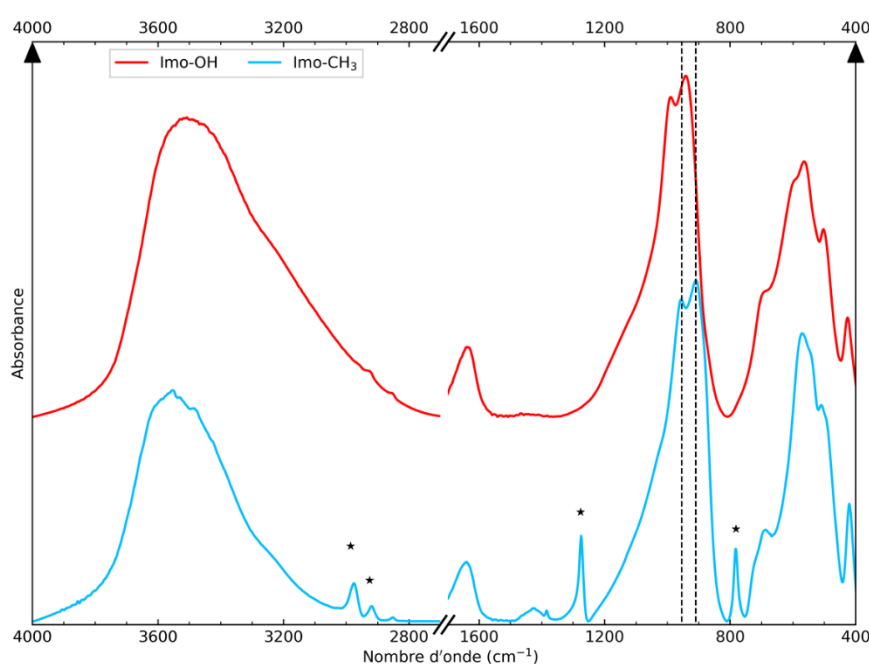


Figure 2.15 - Spectres IR d'une imogolite-hydroxyle (cyan) et d'une imogolite-méthylée (rouge). Les étoiles à  $2970$ ,  $2910$ ,  $1270$  et  $780 \text{ cm}^{-1}$  sont associées respectivement aux élongations anti et symétrique (C-H) des groupes méthyles, à la déformation des groupes méthyles et enfin à élongation de la liaison  $\text{Si}-\text{C}$  et au *rocking* des groupes méthyles. Les deux droites verticales en pointillé correspondent au nombre d'onde des maximums de l'imogolite-méthylée à  $910$  et  $955 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.2 Propriétés de l'imogolite-méthylée

#### 2.3.2.1 Adsorption de molécule hydrophobe en phase gaz

Du fait de la méthylation de la cavité interne, ce nanotube hybride présente des propriétés différentes de l'imogolite-hydroxyle. Nous pouvons remarquer que dans la région  $4000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  la bande massive (liée en partie à la présence d'eau) est moins intense dans le cas de l'imogolite-méthylée par rapport à l'imogolite-hydroxyle. Pour cette dernière l'eau peut s'adsorber à la fois à l'intérieur et à l'extérieur des nanotubes. Pour l'imogolite-méthylée, la surface interne hydrophobe diminue l'adsorption d'eau dans la cavité.<sup>69</sup> A contrario, ce nanotube hybride présente des capacités



d'adsorption plus élevées pour des molécules ayant une meilleure affinité pour les environnements hydrophobes. Les isothermes d'adsorption du méthane sur des poudres menées par Bottero et *coll.* montrent que l'imogolite-méthylée a une meilleure capacité d'adsorption que l'imogolite-hydroxyle (Figure 2.16).<sup>47</sup> Pour cette dernière, la capacité d'adsorption est de 1,7 %<sub>m</sub> alors qu'elle est de 2,7 %<sub>m</sub> pour le nanotube hybride. Cette différence s'explique à la fois par la présence de pore plus grand (cavité interne et espace entre les tubes) et également par la présence de la surface méthylée. Bien que cette capacité soit plus faible comparée à d'autres systèmes,<sup>70, 71</sup> cette imogolite-méthylée pourrait être employée pour la séparation de gaz ou le stockage.

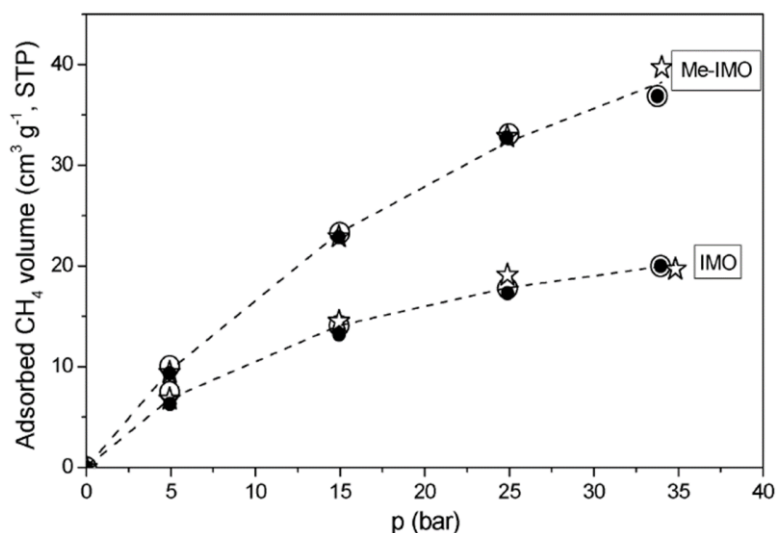


Figure 2.16 - Isothermes d'adsorption du méthane à 30°C, pour des pressions de 5 à 35 bars, par l'imogolite-méthylée (Me-IMO) et l'imogolite-hydroxyle (IMO). Les deux types de nanotube sont préalablement dégazés à 300°C. Les ronds pleins et vides correspondent respectivement au premier cycle d'adsorption/désorption. Les étoiles correspondent à un second cycle d'adsorption (après dégazage à 300°C). Les courbes en pointillé correspondent aux modèles obtenus en assumant une adsorption de type Langmuir.<sup>47</sup>

### 2.3.2.2 Adsorption de molécule amphiphile en solution

L'imogolite-méthylée se révèle être plus efficace pour adsorber le méthane que l'imogolite-hydroxyle. Elle peut également être utilisée pour le piégeage de molécules amphiphiles solubles dans l'eau. Par suivi SAXS de dispersions d'imogolite-méthylée auxquelles sont ajoutées différents volumes de 3-bromo-propan-1-ol (BRP), Amara et *coll.* démontrent que ce nanotube hybride capture cette molécule organique dans sa cavité interne (Figure 2.17).<sup>72</sup> Cette technique de diffusion des rayons X est entre autre sensible aux contrastes électroniques entre l'extérieur, la paroi et l'intérieur du nanotube (Figure A.7). Plus particulièrement, la position du premier minimum d'intensité diffusée  $q_{min_1}$  (situé vers  $0,17 \text{ \AA}^{-1}$  dans le cas où il n'y a pas de BRP), est directement reliée à la densité électronique interne (DEI), *i.e.* ce qui se trouve dans la cavité. Le décalage de ce minimum vers des vecteurs d'onde plus grands, avec les ajouts progressifs de BRP à la dispersion d'imogolite, traduit une augmentation graduelle de la DEI, *i.e.* le remplissage de la cavité par du BRP. A noter que le reste des diagrammes, la forme et la position des autres extremums ne varient pas, confirmant que l'évolution de  $q_{min_1}$  est due uniquement au remplissage de la cavité. A la saturation, la DEI déduite de  $q_{min_1}$  est inférieure à celle attendue pour le BRP ( $0,34 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$  de DEI au lieu de  $0,453 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$  pour le BRP). Cette  $DEI_{lim}$  est en fait très proche de celle de l'eau liquide ( $0,334 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ ). Du fait du caractère amphiphile du BRP, il est raisonnable d'envisager que lorsque l'alcool est piégé, celui-ci peut également entraîner des molécules d'eau dans

la cavité interne. Il agirait ainsi comme une monocouche intermédiaire entre la surface interne hydrophobe et le centre du tube hydrophile où irait l'eau. En supposant qu'il y ait effectivement des molécules d'eau dans la cavité interne, Amara et *coll.* calculent qu'il y a respectivement 7 et 27 molécules de BRP et d'eau par motif de répétition (dans l'axe du tube). En assumant, à l'inverse, qu'il n'y ait pas d'eau dans la cavité, le nombre de BRP est de 11 molécules par motif (soit 75 % de la valeur attendue).

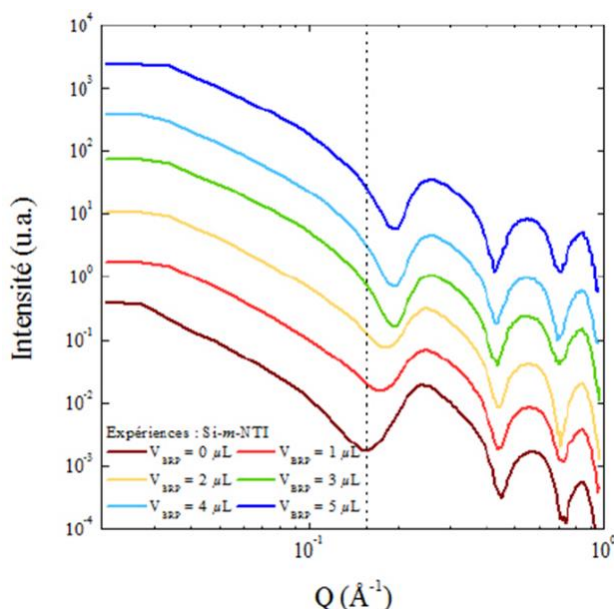


Figure 2.17 - Evolution des diagrammes SAXS d'une dispersion d'imogolite-méthylée après ajout de différents volumes de BRP. Le volume initial d'imogolite est de 300 µL à environ 15 g·L<sup>-1</sup>.<sup>73</sup>

Nous pouvons remarquer, au niveau de la Figure 2.17, que la première oscillation des diffractogrammes n'est pas régulière. La déformation vers 0,25 Å<sup>-1</sup> (pic de corrélation) est caractéristique de la formation de petits fagots composés de quelques tubes (Figure A.6). Il est connu qu'une fois séchées, les imogolites ont tendance à former des paquets comme nous pouvons le remarquer sur les images MET de la Figure 2.1 et de la Figure 2.6. Cependant, en solution, les diagrammes SAXS et les images cryo-MET des imogolites-hydroxydes (Si ou Ge) révèlent que les nanotubes sont bien dispersés. La première oscillation est régulière (Figure 2.8) comparée à celle de l'imogolite-méthylée (Figure 2.17). Les simulations menées par Amara et *coll.* montrent ainsi que la dispersion d'imogolite hybride est composée de 30 % de tubes isolés, de 30 % de fagots de deux tubes, de 30 % de fagots de trois tubes et de 10 % de fagots à quatre tubes.<sup>72</sup> Il n'y a à l'heure actuelle aucune explication permettant d'éclaircir l'origine de la formation de ces paquets.

### 2.3.3 Les paramètres influençant la qualité des dispersions d'imogolite-méthylée

Nous avons vu précédemment que plusieurs études ont été menées sur l'effet des conditions de synthèse (ratio molaire, choix des ions complexants, température...) sur les propriétés et la qualité des dispersions d'imogolite. Dans le cas de l'imogolite-méthylée, seule l'étude de Boyer et *coll.* explore l'effet de différents paramètres opératoires sur la dispersion des nanotubes hybrides.<sup>69</sup> Dans cet article les paramètres étudiés sont le ratio molaire Si/Al, le choix de l'acide ou du précurseur de silicium et l'ajout d'éthanol dans la solution. La synthèse consiste en une co-précipitation en milieu acide d'ASB et de TEMS (deux alcoxydes) pendant 5 jours à 90°C.

### 2.3.3.1 Le choix de l'acide

Trois acides ont été testés : chlorhydrique, perchlorique et méthanoïque. Nous avons évoqué auparavant que l'anion complexant a un rôle significatif sur les propriétés et le rendement des imogolites-hydroxydes. Un effet similaire est observé dans le cas de l'imogolite-méthylée. L'analyse des spectres IR et des diffractogrammes des dispersions obtenues avec les trois acides révèle que le choix de celui-ci influence très fortement la qualité de la dispersion. La photo en insert de la Figure 2.18 montre que la turbidité des dispersions diminue selon l'acide, dans l'ordre  $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{HClO}_4 > \text{HCl}$ . Cet aspect trouble, blanchâtre est dû à la présence d'impureté associée à de la gibbsite. Les spectres IR (Figure 2.18 A) confirment que les synthèses obtenues avec les acides chlorhydrique et perchlorique contiennent des imogolites-méthylées. Cependant, pour l'acide méthanoïque, de nombreux pics supplémentaires, marqués par des étoiles et caractéristiques de la gibbsite, apparaissent et masquent les pics associés à l'imogolite. De même, les diffractogrammes des dispersions obtenues pour les acides chlorhydrique et perchlorique (B) sont comparables à ceux de la Figure 2.17. En revanche, celui attribué à  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ne présente pas les oscillations typiques de la forme tubulaire. Ceci peut être dû à un problème de concentration. En effet, le rendement des synthèses (obtenu par masse sèche) change avec l'acide. Ainsi, le meilleur rendement est obtenu avec HCl (72 %), puis  $\text{HClO}_4$  (63 %) et ensuite  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (52 %). Nous pouvons également observer qu'à faible  $q$  (vers  $10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ) la pente est plus forte pour l'acide méthanoïque comparée aux autres acides, corroborant une proportion plus grande de gibbsite avec  $\text{CH}_3\text{COOH}$  par rapport à HCl et  $\text{HClO}_4$ . Enfin, bien que les deux premiers acides permettent de diminuer les quantités d'impuretés, le choix de l'acide ne semble pas influencer la formation des paquets (la première oscillation étant déformée de la même façon).

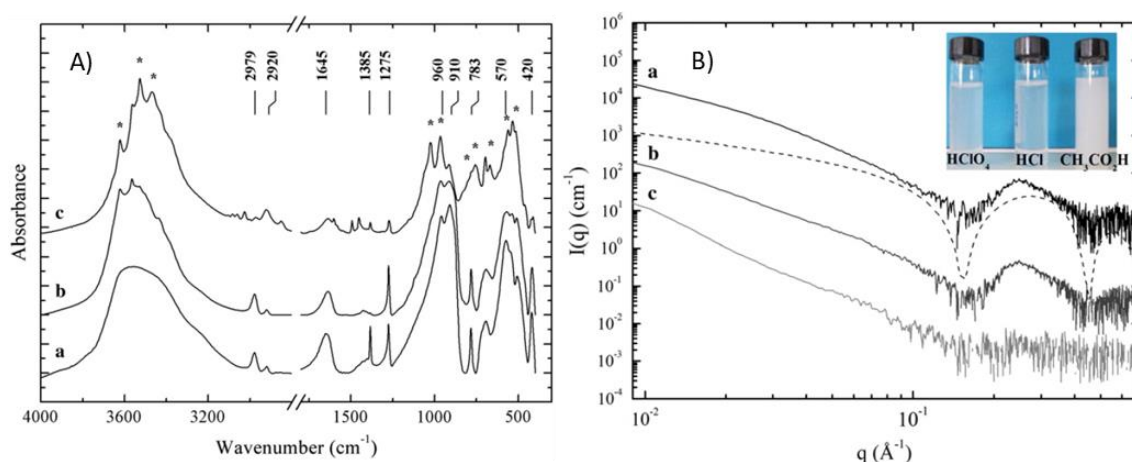


Figure 2.18 – Spectres IR (A) et courbes SAXS (B) de dispersions d'imogolite-méthylée obtenues avec HCl (a),  $\text{HClO}_4$  (b) et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (c). Les étoiles dénotent de la présence d'impuretés de type gibbsite. La courbe en pointillé correspond au diffractogramme théorique d'un modèle type coquille-noyau.<sup>69</sup>

### 2.3.3.2 Le rapport molaire Si/Al

Les ratios molaires Al/Si testés par Boyer et coll. varient entre 1,5 et 2,5. La grande majorité des protocoles de synthèse concernant l'imogolite se place généralement en léger excès de silicium afin d'éviter la formation d'hydroxyde d'aluminium. Nous pouvons observer un effet similaire dans le cas de ce nanotube hybride. En effet, pour les ratios à 1,5 (a) et 1,75 (b), les spectres IR (Figure 2.19 A) ne

présentent pas les pics caractéristiques de la gibbsite. A l'inverse, dans le cas d'un rapport stœchiométrique (c) ou en excès d'aluminium (d), les spectres ont des pics supplémentaires imputables à la présence de gibbsite (notamment visible pour le ratio le plus élevé où les pics se trouvent à la fois dans la zone des pics de structure de l'imogolite et dans celle des hydroxyles). Les diffractogrammes des quatre dispersions (Figure 2.19 B) sont très similaires. De nouveau, les nanotubes sont associés en fagots (déformation de la première oscillation) indiquant que la qualité des dispersions ne dépend pas du ratio initial des précurseurs. Le ratio entre les deux précurseurs d'aluminium et de silicium ne semble pas être un facteur déterminant sur l'état d'agrégation des imogolites-méthylées. Ceci tend à corroborer les observations de Bottero et *coll.* sur le fait que les tétraèdres de Si se trouvent dans la cavité et non pas sur la surface externe.<sup>47</sup> C'est au niveau de la turbidité que des différences notables apparaissent entre les échantillons (Figure 2.19 B insert). Seule la dispersion avec le ratio à 1,75 est transparente alors que les trois autres ont un aspect trouble. Boyer et *coll.* associent la turbidité à la formation de gibbsite pour les ratios 2 et 2,5 et à la précipitation de la silice hybride amorphe pour le ratio le plus faible.

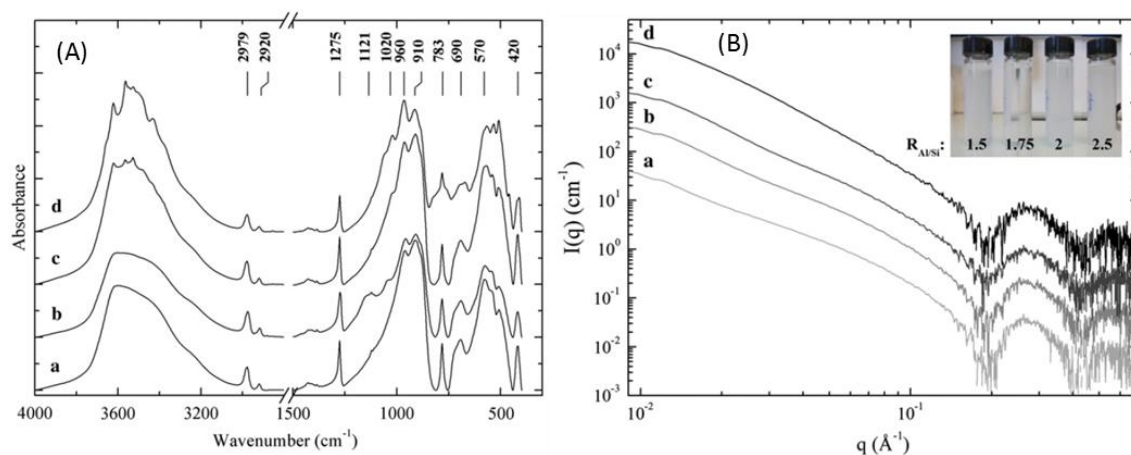


Figure 2.19 - Spectres IR (A) et courbes SAXS (B) de dispersions d'imogolite-méthylée obtenues avec des ratios molaires Al/Si de 1,5 a), 1,75 b), 2 c) et 2,5 d). Une photo des échantillons est ajoutée en insert.<sup>69</sup>

### 2.3.3.3 La proportion d'éthanol en solution

Du fait du choix des précurseurs, ASB et TEMS, durant l'étape d'hydrolyse des alcools (éthanol et butan-2-ol) se forment. Boyer et *coll.* ont également étudié l'effet de la proportion massique en éthanol sur la qualité des dispersions. L'analyse des spectres IR et courbes SAXS révèle que ce paramètre ne semble pas avoir d'effet particulier sur l'agrégation et la qualité de la dispersion (pas d'impureté particulière).

### 2.3.3.4 Le précurseur de silicium

La formation de l'imogolite repose sur l'hydrolyse et la condensation des précurseurs d'aluminium et de silicium. Le choix des précurseurs, et donc de la vitesse de ces réactions, peut influencer la qualité de la dispersion. Deux précurseurs de silicium ont été testés par Boyer et *coll.* : le TEMS et le triméthoxyméthylsilane (TMMS). Les silanes à base de méthoxy ( $-OCH_3$ ) s'hydrolysent plus rapidement que ceux à base d'éthoxy ( $-OC_2H_5$ ) en milieu acide.<sup>74</sup> Bien que les résultats IR (Figure 2.20 A) et SAXS

(Figure 2.20 B) semblent très similaires entre les deux dispersions, celle obtenue à partir du TMMS est moins turbide (Figure 2.20 C) et présente une biréfringence permanente (Figure 2.20 D) comparée à celle obtenue à partir du TEMS. Ces différences semblent indiquer que la proportion et/ou la taille des hydroxydes d'aluminiums diminuent et que la longueur moyenne des tubes augmente avec le précurseur de silicium qui s'hydrolyse le plus rapidement. Cependant, l'état d'agrégation des imogolites ne paraît pas être influencé par le type de précurseur de silicium choisi.

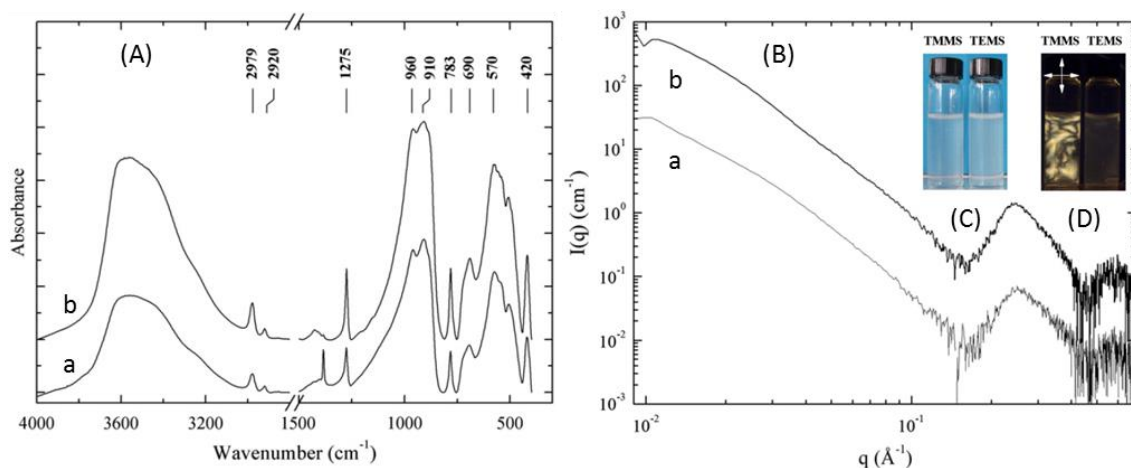


Figure 2.20 – Spectres IR (A) et courbes SAXS (B) des dispersions d'imogolite-méthylée synthétisées avec le TMMS a) et le TEMS b). Les deux inserts correspondent respectivement à des images des deux échantillons sous lumière naturelle (C) et entre polariseurs croisés (D).<sup>69</sup>

Ainsi, cette étude met en évidence que le choix des précurseurs et de leur proportion influencent grandement la qualité de la dispersion finale. Les meilleures dispersions (la plus faible quantité d'hydroxyde d'aluminium et les plus tubes les plus longs) d'imogolite-méthylée sont obtenues avec les composés suivants TMMS/ASB/HCl et avec les ratios molaires correspondant Si/Al = 0,57 et HCl/Al = 0,5. Cependant, l'état d'agrégation des tubes ne semble pas être influencé par les différents paramètres testés par Boyer et coll.<sup>69</sup>

L'origine de ces agrégats n'est pas déterminée. Une possible explication est qu'une très faible quantité de tétraèdres de silicium soit liée aux octaèdres d'aluminium sur la surface externe. Ils agiraient alors comme des points d'attache entre les tubes. Cependant, ceux-ci ne sont pas détectés en RMN <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al.<sup>47</sup> De plus, dans l'étude menée par Boyer et coll., les différents paramètres testés devraient influencer la présence de ces tétraèdres externes, hors, aucune modification notable n'est observée (déformation de la 1<sup>ère</sup> oscillation en diffusion X).<sup>69</sup>

## 2.4 Conclusion

Les différentes études menées sur les imogolites-hydroxydes et les nanotubes ayant une ImoLS ont permis d'approfondir les connaissances sur ces composés tubulaires. Comparés aux autres nanotubes inorganiques et organiques, ils présentent des propriétés avantageuses et inédites : la monodispersité et le contrôle du diamètre ; les possibles modifications (substitutions isomorphiques, fonctionnalisations des deux surfaces *in situ* ou post-synthèse) ; la synthèse en conditions douces (milieux aqueux, température autour de 95°C) ; la synthèse de nanotubes mono ou double paroi. Malgré son âge avancé (découvert il y a près de 60 ans) et ses qualités rares, cette famille de nanotubes est pourtant peu connue. Ceci peut s'expliquer par le manque de disponibilité. En effet, il n'existe pas

de gisements naturels et la synthèse en grande quantité reste encore compliquée. Seul Kodak a produit industriellement ce nanotube. L'imogolite était alors utilisée comme : revêtement antistatique pour les bandes cinématographiques et la photographie argentique ; filtre pour le piégeage des halogénures d'argent (utilisés dans le domaine médical en radiographie) et de l'acide acétique (produit par le support des films négatifs) ; agent protecteur pour prévenir de la décoloration des colorants présents dans les encres.<sup>75</sup>

Les imogolites-méthylées (bien plus récentes) sont une nouvelle catégorie de nanotubes hybrides dispersées dans l'eau et avec une cavité interne hydrophobe. L'étude menée par Boyer et *coll.* montre que le choix des paramètres de synthèse influent grandement sur la qualité des dispersions (longueurs des nanotubes et quantité de gibbsite).<sup>69</sup> Cependant, ceux testés ne semblent pas modifier l'état d'agrégations des nanotubes. En revanche, bien que les spectres IR soient très similaires entre les dispersions synthétisées, nous pouvons observer qu'il y a de légères différences au niveau des pics de structure. Plus particulièrement, l'intensité relative des pics du doublet autour de 910 et 960  $\text{cm}^{-1}$  évolue d'une synthèse à l'autre. Ce doublet est caractéristique de la forme tubulaire, une variation de celui-ci peut donc être due à des modifications au niveau de la structure ou à la présence de sous-produits. Une partie des travaux menée durant cette thèse porte sur les apports concernant la synthèse d'imogolite-méthylée et notamment sur la quantification des différentes espèces qui sont formées.

Il a été montré que cette imogolite-méthylée a une certaine affinité pour le piégeage de molécules hydrophobes (en phase gaz)<sup>47</sup> et amphiphile (en solution).<sup>72</sup> Nous avons vu au chapitre précédent que les polluants présents dans l'eau, qui sont surveillés et ceux qui ne le sont pas encore (appartenant à la classe des polluants émergents), regroupent un ensemble de molécules ayant des propriétés et des fonctions chimiques variées. Du fait de sa dispersion en milieu aqueux et de sa cavité interne hydrophobe, l'imogolite-méthylée est donc un nanotube hybride idéal pour encapsuler une partie de ces polluants. Dans la perspective de conférer une spécificité d'adsorption à ces imogolites vis-à-vis de certaines familles de polluants, il serait intéressant de pouvoir substituer en partie les groupes méthyles internes par des groupes ayant une interaction plus favorable avec les polluants. Cependant, à l'heure actuelle, aucune fonctionnalisation de la cavité interne pour les imogolites-méthylées n'a encore été rapportée. Une partie des travaux menée durant cette thèse porte sur la synthèse de nouvelles imogolites hybrides dont une partie des méthyles internes a été substituée par de nouveaux groupes dopants.

## 2.5 Bibliographie

1. Yoshinaga, N.; Aomine, S., Imogolite In Some Ando Soils. *Soil Science and Plant Nutrition* **1962**, *8* (3), 22-29.
2. Miyachi, N.; Aomine, S., Mineralogy of gel-like substance in the pumice bed in Kanuma and Kitakami Districts. *Soil Science and Plant Nutrition* **1966**, *12* (5), 19-22.
3. Wada, K.; Yoshinaga, N., The structure of "imogolite". *American Mineralogist* **1969**, *54* (1-2), 50-&.
4. Russell, J. D.; McHardy, W. J.; Fraser, A. R., Imogolite: a unique aluminosilicate. *Clay Minerals* **1969**, *8*, 87-99.
5. Yoshinaga, N.; Yotsumoto, H.; Ibe, K., An electron microscopic study of soil allophane with an ordered structure. *American Mineralogist* **1968**, *53* (1-2), 319-323.
6. Wada, K.; Yoshinaga, N.; Yotsumoto, H.; Ibe, K.; Aida, S., High resolution electron micrographs of imogolite. *Clay Minerals* **1970**, *8*, 487-489.
7. Cradwick, P. D.; Wada, K.; Russell, J. D.; Yoshinaga, N.; Masson, C. R.; Farmer, V. C., Imogolite, a hydrated aluminum silicate of tubular structure. *Nature-Physical Science* **1972**, *240* (104), 187-189.
8. Levard, C.; Doelsch, E.; Basile-Doelsch, I.; Abidin, Z.; Miche, H.; Masion, A.; Rose, J.; Borschneck, D.; Bottero, J. Y., Structure and distribution of allophanes, imogolite and proto-imogolite in volcanic soils. *Geoderma* **2012**, *183*, 100-108.
9. Barron, P. F.; Wilson, M. A.; Campbell, A. S.; Frost, R. L., Detection of imogolite in soils using solid-state Si-29 NMR. *Nature* **1982**, *299* (5884), 616-618.
10. Wada, S. I.; Wada, K., Density and structure of allophane. *Clay Minerals* **1977**, *12* (4), 289-298.
11. Parfitt, R. L.; Kimble, J. M., Conditions for formation of allophane in soils. *Soil Science Society of America Journal* **1989**, *53* (3), 971-977.
12. Kitagawa, Y., The "unit particle" of allophane. *The American Mineralogist* **1971**, *56*, 465-475.
13. Creton, B.; Bougeard, D.; Smirnov, K. S.; Guilment, J.; Poncelet, O., Structural model and computer Modeling study of allophane. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (2), 358-364.
14. Su, C. M.; Harsh, J. B., Gibbs Free-Energies of Formation at 298-K for Imogolite and Gibbsite from Solubility Measurements. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1994**, *58* (6), 1667-1677.
15. Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M., Synthesis of imogolite: A tubular aluminum silicate polymer. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1977**, (13), 462-463.
16. Wada, S. I.; Eto, A.; Wada, K., Synthetic allophane and imogolite. *Journal of Soil Science* **1979**, *30* (2), 347-355.
17. Farmer, V. C.; Fraser, A. R., Synthetic Imogolite, A Tubular Hydroxyaluminium Silicate. *Developments in Sedimentology* **1979**, *27*, 547-553.
18. Wada, S. I.; Wada, K., Formation, composition and structure of hydroxy-aluminosilicate ions. *Journal of Soil Science* **1980**, *31* (3), 457-467.
19. Wada, S., Imogolite synthesis at 25°C. *Clays and Clay Minerals* **1987**, *35* (5), 379-384.
20. Marzan, L. L.; Philipse, A. P., Synthesis of platinum nanoparticles in aqueous host dispersions of inorganic (imogolite) rods. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1994**, *90* (1), 95-109.
21. Inoue, K.; Huang, P. M., Influence of citric-acid on the formation of short-range ordered aluminosilicate. *Clays and Clay Minerals* **1985**, *33* (4), 312-322.
22. Denaix, L. Synthèse et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires : l'imogolite et les allophanes. Université Paris VI, Paris, France, 1993.
23. Morey, G. W.; Fournier, R. O.; Rowe, J. J., The Solubility of Amorphous Silica at 25°C. *Journal of Geophysical Research* **1964**, *69* (10), 1995-2002.
24. Denaix, L.; Lamy, I.; Bottero, J. Y., Structure and affinity towards Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *158* (3), 315-325.

25. Montarges-Pelletier, E.; Bogenez, S.; Pelletier, M.; Razafitianamaharavo, A.; Ghanbaja, J.; Lartiges, B.; Michot, L., Synthetic allophane-like particles: textural properties. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *255* (1-3), 1-10.
26. Levard, C.; Masion, A.; Rose, J.; Doelsch, E.; Borschneck, D.; Dominici, C.; Ziarelli, F.; Bottero, J.-Y., Synthesis of Imogolite Fibers from Decimolar Concentration at Low Temperature and Ambient Pressure: A Promising Route for Inexpensive Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (47), 17080-17081.
27. Yucelen, G. I.; Kang, D.-Y.; Guerrero-Ferreira, R. C.; Wright, E. R.; Beckham, H. W.; Nair, S., Shaping Single-Walled Metal Oxide Nanotubes from Precursors of Controlled Curvature. *Nano Letters* **2012**, *12* (2), 827-832.
28. Abidin, Z.; Matsue, N.; Henmi, T., *A new method for nano-tube imogolite synthesis*. 2007; p 222-223.
29. Su, C. M.; Harsh, J. B.; Bertsch, P. M., Sodium and chloride sorption by imogolite and allophanes. *Clays and Clay Minerals* **1992**, *40* (3), 280-286.
30. Kuroda, Y.; Kuroda, K., Layer-by-layer assembly of imogolite nanotubes and polyelectrolytes into core-shell particles and their conversion to hierarchically porous spheres. *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, *9* (2).
31. Nakanishi, R.; Wada, S.-I.; Suzuki, M.; Maeda, M., Heat-induced gelation of hydroxy-aluminosilicate synthesized by instantaneous mixing of sodium silicate and aluminum chloride. *Journal of the Faculty of Agriculture Kyushu University* **2007**, *52* (1), 147-151.
32. Nakanishi, R.; Suzuki, M.; Inukai, K.; Maeda, M.; Wada, S.-I., Effects of Dialysis on the Formation of Imogolite from Highly Concentrated Hydroxyaluminum-Silicate Solution. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **2008**, *33* (2), 493-496.
33. Farmer, V. C.; Adams, M. J.; Fraser, A. R.; Palmieri, F., Synthetic imogolite: properties, synthesis, and possible applications. *Clay Minerals* **1983**, *18* (4), 459-472.
34. Barrett, S. M.; Budd, P. M.; Price, C., The synthesis and characterization of imogolite. *European Polymer Journal* **1991**, *27* (7), 609-612.
35. Koenderink, G. H.; Kluijtmans, S.; Philipse, A. P., On the synthesis of colloidal imogolite fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *216* (2), 429-431.
36. Qi, X.; Yoon, H.; Lee, S.-H.; Yoon, J.; Kim, S.-J., Surface-modified imogolite by 3-APS-OsO<sub>4</sub> complex: Synthesis, characterization and its application in the dihydroxylation of olefins. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2008**, *14* (1), 136-141.
37. Hongo, T.; Sugiyama, J.; Yamazaki, A.; Yamasaki, A., Synthesis of Imogolite from Rice Husk Ash and Evaluation of Its Acetaldehyde Adsorption Ability. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52* (5), 2111-2115.
38. Garcia-Hernandez, J. E.; Rodriguez-Rodriguez, A., Altération expérimentale des cendres basaltiques dans l'oxalate d'ammonium 10<sup>-4</sup>M. *Sicence du Sol* **1990**, *28* (3), 193-201.
39. Alvarez-Ramirez, F., Theoretical Study of (OH)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>MOH, M = C, Si, Ge, Sn and N = Al, Ga, In, with Imogolite-Like Structure. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **2009**, *6* (5), 1120-1124.
40. Guimaraes, L.; Pinto, Y. N.; Lourenco, M. P.; Duarte, H. A., Imogolite-like nanotubes: structure, stability, electronic and mechanical properties of the phosphorous and arsenic derivatives. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (12), 4303-4309.
41. Wada, S.; Wada, K., Effects of substitution of germanium for silicon in imogolite. *Clays and Clay Minerals* **1982**, *30* (2), 123-128.
42. Ookawa, M.; Inoue, Y.; Watanabe, M.; Suzuki, M.; Yamaguchi, T., Synthesis and Characterization of Fe Containing Imogolite. *Clay Science* **2006**, *12* (Supplement2), 280-284.
43. Bac, B. H.; Song, Y.; Kim, M. H.; Lee, Y.-B.; Kang, I. M., Surface-modified aluminogermanate nanotube by OPA: Synthesis and characterization. *Inorganic Chemistry Communications* **2009**, *12* (10), 1045-1048.
44. Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Takahara, A., Preparation of novel polymer hybrids from imogolite nanofiber. *Polymer Journal* **2007**, *39* (1), 1-15.



45. Johnson, L. M.; Pinnavaia, T. J., Silylation of a Tubular Aluminosilicate Polymer (Imogolite) by Reaction with Hydrolyzed ( $\gamma$ -Aminopropyl)triethoxysilane. *Langmuir* **1990**, *6* (2), 307-311.
46. Johnson, L. M.; Pinnavaia, T. J., Hydrolysis of ( $\gamma$ -Aminopropyl)triethoxysilane-Silylated Imogolite and Formation of a Silylated Tubular Silicate-Layered Silicate Nanocomposite. *Langmuir* **1991**, *7* (11), 2636-2641.
47. Bottero, I.; Bonelli, B.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Tagliabue, M.; Armandi, M.; Garrone, E., Synthesis and characterization of hybrid organic/inorganic nanotubes of the imogolite type and their behaviour towards methane adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (2), 744-750.
48. Levard, C.; Rose, J.; Masion, A.; Doelsch, E.; Borschneck, D.; Olivi, L.; Dominici, C.; Grauby, O.; Woicik, J. C.; Bottero, J.-Y., Synthesis of large quantities of single-walled aluminogermanate nanotube. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (18), 5862-5863.
49. Maillet, P.; Levard, C.; Larquet, E.; Mariet, C.; Spalla, O.; Menguy, N.; Masion, A.; Doelsch, E.; Rose, J.; Thill, A., Evidence of Double-Walled Al-Ge Imogolite-Like Nanotubes. A Cryo-TEM and SAXS Investigation. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (4), 1208-1209.
50. Thill, A.; Maillet, P.; Guiose, B.; Spalla, O.; Belloni, L.; Chaurand, P.; Auffan, M.; Olivi, L.; Rose, J., Physico-chemical Control over the Single- or Double-Wall Structure of Aluminogermanate Imogolite-like Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (8), 3780-3786.
51. Amara, M.-S.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Krapf, M.-E. M.; Davidson, P.; Belloni, L.; Levard, C.; Rose, J.; Launois, P.; Thill, A., Single-step formation of micron long (OH)(3)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ge(OH) imogolite-like nanotubes. *Chemical Communications* **2013**, *49* (96), 11284-11286.
52. Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Wada, S.; Takahara, A., Surface modification of aluminosilicate nanofiber "imogolite". *Chemistry Letters* **2001**, (11), 1162-1163.
53. Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Wada, S. I., Preparation of a novel (polymer/inorganic nanofiber) composite through surface modification of natural aluminosilicate nanofiber. *Journal of Adhesion* **2002**, *78* (7), 591-602.
54. Park, S.; Lee, Y.; Kim, B.; Lee, J.; Jeong, Y.; Noh, J.; Takahara, A.; Sohn, D., Two-dimensional alignment of imogolite on a solid surface. *Chemical Communications* **2007**, (28), 2917-2919.
55. Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Wada, S. I.; Sohn, D.; Takahara, A., Transparent polymer nanohybrid prepared by in situ synthesis of aluminosilicate nanofibers in poly(vinyl alcohol) solution. *Soft Matter* **2005**, *1* (5), 372-377.
56. Thomas, B.; Coradin, T.; Laurent, G.; Valentin, R.; Mouloungui, Z.; Babonneau, F.; Baccile, N., Biosurfactant-mediated one-step synthesis of hydrophobic functional imogolite nanotubes. *Rsc Advances* **2012**, *2* (2), 426-435.
57. Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Wada, S. I.; Sohn, D.; Takahara, A., Preparation and properties of poly(methyl methacrylate)/imogolite hybrid via surface modification using phosphoric acid ester. *Polymer* **2005**, *46* (26), 12386-12392.
58. Picot, P.; Tache, O.; Malloggi, F.; Coradin, T.; Thill, A., Behaviour of hybrid inside/out Janus nanotubes at an oil/water interface. A route to self-assembled nanofluidics? *Faraday Discussions* **2016**, *191*, 391-406.
59. Kang, D.-Y.; Zang, J.; Jones, C. W.; Nair, S., Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes with Organic-Modified Interiors. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (15), 7676-7685.
60. Su, B. L.; Roussel, M.; Vause, K.; Yang, X. Y.; Gilles, F.; Shi, L.; Leonova, E.; Eden, M.; Zou, X., Organic group-bridged hybrid materials with a Faujasite X zeolite structure (ZOF-X). *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *105* (1-2), 49-57.
61. Yamamoto, K.; Tatsumi, T., ZOL: A new type of organic-inorganic hybrid zeolites containing organic framework. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (3), 972-980.
62. Fitzgerald, J. J.; Murali, C.; Nebo, C. O.; Fuerstenau, M. C., Synthesis, chemical analyses, and solid-state NMR studies of aluminum silicate hydrosols. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, *151* (2), 299-316.

- 
63. Sidorkin, V. F.; Shagun, V. A.; Pestunovich, V. A., Stereoelectronic effects and the problem of the choice of model compounds for organic derivatives of a pentacoordinated silicon atom (taking silatranes as an example). *Russian Chemical Bulletin* **1999**, *48* (6), 1049-1053.
64. Konduri, S.; Mukherjee, S.; Nair, S., Strain energy minimum and vibrational properties of single-walled aluminosilicate nanotubes. *Physical Review B* **2006**, *74* (3).
65. Lee, S. U.; Choi, Y. C.; Youm, S. G.; Sohn, D., Origin of the Strain Energy Minimum in Imogolite Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (13), 5226-5231.
66. Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M., Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1979**, *43* (9), 1417-1420.
67. Henmi, T.; Wada, K., Morphology and composition of allophane. *American Mineralogist* **1976**, *61*, 379-390.
68. Stubican, V.; Roy, R., A new approach to assignment of infra-red absorption bands in layer-structure silicates. *Zeitschrift für Kristallographie* **1961**, *115* (3-4), 200-214.
69. Boyer, M.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A., Aqueous dispersion state of amphiphilic hybrid aluminosilicate nanotubes. *Applied Clay Science* **2014**, *96*, 45-49.
70. Menon, V. C.; Komarneni, S., Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: A review. *Journal of Porous Materials* **1998**, *5* (1), 43-58.
71. Feroldi, M.; Neves, A. C.; Bach, V. R.; Alves, H. J., Adsorption technology for the storage of natural gas and biomethane from biogas. *International Journal of Energy Research* **2016**, *40* (14), 1890-1900.
72. Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouziere, S.; Guiose, B.; Krapf, M. E. M.; Tache, O.; Launois, P.; Thill, A., Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (5), 1488-1494.
73. Amara, M. S. Nanotubes d'imogolite et propriétés de l'eau confinée : organisation, structure et dynamique. Université Paris-Sud, 2014.
74. Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F., Hydrolysis of ethyl silicate. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72* (12), 5705-5712.
75. Poncelet, O.; Skrzypski, J., Industrial Implications in the Uses of Tubular Clay Minerals. In *Nanosized Tubular Clay Minerals : Halloysite and Imogolite*, Bergaya, F., Ed. Candice Janco, Elsevier: 2016; Vol. 7, pp 726-734.



# 3

## De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formations

### Table des matières

---

<b>3.1</b>	<b>Les premiers intermédiaires : mis en évidence de la proto-imogolite .....</b>	<b>77</b>
<b>3.2</b>	<b>Etude cinétique des premiers instants de la synthèse .....</b>	<b>80</b>
3.2.1	<i>Description des expériences .....</i>	80
3.2.2	<i>Synthèses en condition millimolaire : effet de la vitesse d'ajout de la soude.....</i>	83
3.2.2.1	Ajout lent de la soude.....	83
3.2.2.2	Ajout rapide de la soude .....	84
3.2.2.3	Comparaison des états finaux entre les ajouts lent et rapide .....	86
3.2.2.4	Conclusion sur l'effet de la vitesse d'ajout de la soude en condition millimolaire ...	88
3.2.3	<i>Synthèses en condition centimolaire à base de TEOS.....</i>	89
3.2.3.1	Effet de la concentration .....	89
3.2.3.1.1	Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEOS pour la cinétique 3.....	89
3.2.3.1.2	Evolution du pH et de la diffusion pour la cinétique 3.....	91
3.2.3.1.3	Modélisation des courbes de diffusion par différentes populations de proto-imogolites pour la cinétique 3.....	94
3.2.3.1.4	Conclusion sur l'effet de la concentration .....	96
3.2.3.2	Effet de l'instant d'ajout du TEOS par rapport à la soude.....	98
3.2.3.2.1	Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEOS pour la cinétique 4.....	98
3.2.3.2.2	Evolution du pH et de la diffusion pour la cinétique 4.....	99

## Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

---

3.2.3.2.3	Modélisation des courbes de diffusion par des différentes populations de proto-imogolites pour la cinétique 4.....	102
3.2.3.2.4	Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEOS en l'absence du sel d'aluminium pour la cinétique TEOS réf.....	103
3.2.3.2.5	Conclusion sur l'effet de l'instant où le TEOS est injecté par rapport à la soude.....	104
3.2.4	<i>Synthèse en condition centimolaire à base de TEMS.....</i>	105
3.2.4.1	Effet du précurseur de silicium.....	105
3.2.4.1.1	Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEMS pour la cinétique 5.....	106
3.2.4.1.2	Evolution du pH et de la diffusion pour la cinétique 5.....	109
3.2.4.1.3	Modélisation des courbes de diffusion par différentes populations de proto-imogolites pour la cinétique 5.....	111
3.2.4.1.4	Conclusion sur l'effet du précurseur de silicium.....	113
3.2.4.2	Effet de l'instant où le TEMS est injecté par rapport à la soude.....	114
3.2.4.2.1	Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEMS pour la cinétique 6.....	114
3.2.4.2.2	Evolution du pH et de la diffusion pour la cinétique 6.....	115
3.2.4.2.3	Modélisation des courbes de diffusion par différentes populations de proto-imogolites pour la cinétique 6.....	118
3.2.4.2.4	Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEMS en l'absence du sel d'aluminium pour la cinétique TEMS réf.....	119
3.2.4.2.5	Conclusion sur l'effet de l'instant où le TEMS est injecté par rapport à la soude.....	120
3.2.4.3	Conclusion sur l'effet à long terme suivant le précurseur de silicium.....	122
3.2.4.4	Conclusion sur l'instant où le silane est injecté par rapport à la soude.....	123
3.2.5	<i>Conclusion générale sur les premiers instants de la synthèse.....</i>	124
<b>3.3</b>	<b>Fin de synthèse : formation d'imogolites et d'allophanes.....</b>	<b>125</b>
<b>3.4</b>	<b>La transition sphère tube.....</b>	<b>129</b>
3.4.1	<i>Définition du modèle proto-imogolites flexibles.....</i>	129
3.4.2	<i>Définitions des configurations initiales tubulaires et planes.....</i>	130
3.4.3	<i>Ajustement des paramètres permettant de reproduire la rigidité et la période dans l'axe c des tubes.....</i>	132
3.4.4	<i>Calcul des courbures des CIP en fonction de leur taille.....</i>	133
3.4.5	<i>Evolution temporelle des courbures pour deux dimensions de CIP : en dessous et au-dessus de la transition sphère/tube.....</i>	134
3.4.6	<i>Conclusion sur l'existence de la transition sphère/tube.....</i>	135
<b>3.5</b>	<b>Mécanismes expliquant la formation des imogolites et des allophanes.....</b>	<b>136</b>
3.5.1	<i>De la solution monomérique à la période vieillissement.....</i>	137
3.5.2	<i>De la période vieillissement à la synthèse d'allophane et d'imogolite.....</i>	139
<b>3.6</b>	<b>Conclusion générale sur les mécanismes de formation des imogolites et des allophanes.....</b>	<b>141</b>
<b>3.7</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>143</b>

Nous avons vu précédemment que les conditions de synthèse influencent à la fois les propriétés des nanotubes et la qualité des dispersions. Suivant l'acide utilisé (méthanoïque, perchlorique ou chlorhydrique) le diamètre des imogolites varie entre 2,8 et 2,2 nm.<sup>1</sup> Suivant la concentration initiale en aluminium (milli ou décimolaire) ou le ratio molaire Si/Al ou HO/Al, l'imogolite peut être le composé majoritaire ou ne pas être synthétisée.<sup>2-4</sup> Les travaux menés par Boyer et *coll.* et par Amara et *coll.* ont mis en évidence que les paramètres expérimentaux influencent également la longueur moyenne des tubes.<sup>5,6</sup> Cependant, bien que l'imogolite soit connue depuis plus de 50 ans, le processus de formation depuis le stade de précurseurs monomériques jusqu'à la forme finale tubulaire n'est pas encore compris. Dans ce chapitre, nous étudierons les premiers instants de la synthèse entre la solution monomérique d'aluminium et l'instant avant l'étape de croissance à l'étuve. Puis, à partir des dispersions obtenues en fin de synthèse (*i.e.* après les étapes de croissance et de dialyse), nous proposerons un mécanisme permettant d'expliquer leur formation.

### 3.1 Les premiers intermédiaires : mis en évidence de la proto-imogolite

La première évocation de composés intermédiaires conduisant à la formation d'imogolite date de 1978 par Farmer et *coll.*<sup>7</sup> Ils définissent la proto-imogolite comme le matériau amorphe initial qui a une structure moléculaire similaire à l'imogolite mais qui ne présente pas sa structure tubulaire régulière. Ce matériau pouvant être assimilé à des morceaux de feuillets d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) auxquels des groupes d'orthosilicate sont attachés.<sup>8</sup> Un des premiers mécanismes proposé pour expliquer la formation de ces proto-imogolites est celui de Laurence Denaix en 1993 (Figure 3.1).<sup>2</sup>

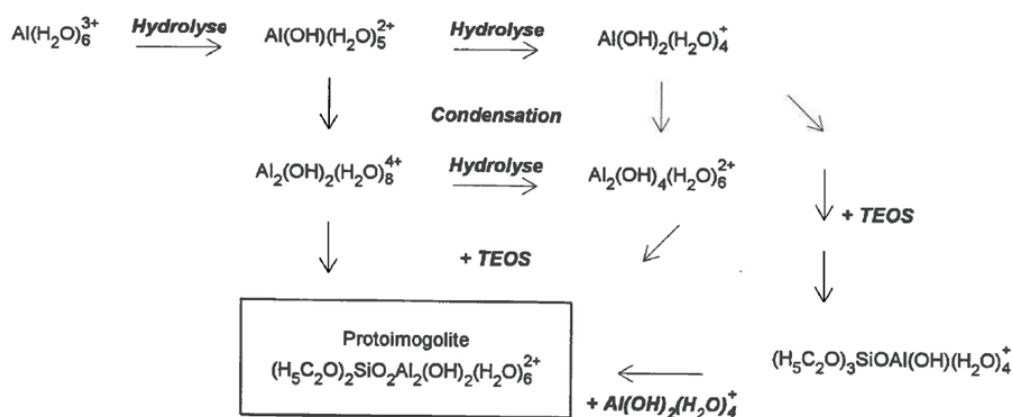
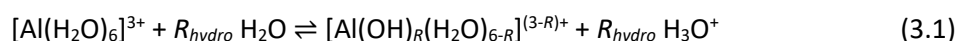


Figure 3.1 – Mécanisme de formation des proto-imogolites proposé par Laurence Denaix.<sup>2</sup>

L'aluminium est présent majoritairement en milieu aqueux et à  $\text{pH} < 5$  sous forme  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . En augmentant le  $\text{pH}$ , *i.e.* le rapport d'hydrolyse  $R_{\text{hydro}}$ , cet ion s'hydrolyse suivant la réaction :



Ces espèces partiellement ou totalement hydrolysées peuvent condenser pour former des assemblages polycationiques. Trois espèces sont majoritairement présentes aux  $\text{pH}$  et concentration considérés :  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ ,  $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$  et l'ion Keggin  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ .<sup>2, 9</sup> Ces polycations réagissent ensuite avec le précurseur de silicium, partiellement ou totalement hydrolysé, pour former le polycation de structure chimique  $[(\text{HO})_2\text{SiO}_2\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (Figure 3.2). Cette

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

structure a une diamètre d'environ 8 Å et peut-être vu comme la brique de base constitutive des proto-imogolites.

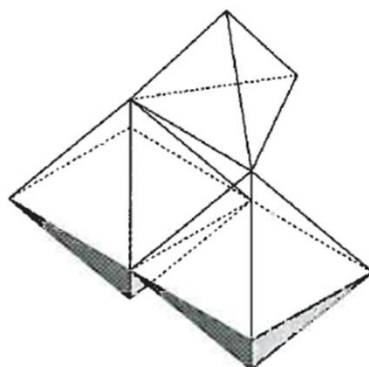


Figure 3.2 – Structure de proto-imogolite composée d'un tétraèdre de silicium et de deux octaèdres d'aluminium proposé par Laurence Denaix.<sup>2</sup>

Ces composés condensent par la suite par oxolation entre un groupe Si–OH d'une première proto-imogolite et un groupe Al–OH d'une seconde proto-imogolite conduisant à la formation des fibres d'imogolite.

En 2001, par RMN de l'aluminium, Wilson et *coll.* mettent en évidence que dans les premiers instants de la synthèse (en deçà de 7 heures) l'aluminium coexiste en coordinations octaédrique et tétraédrique.<sup>10</sup> Ils proposent un mécanisme en trois étapes au cours duquel, après réaction entre un octaèdre d'aluminium et un tétraèdre de silicium (première étape), certains aluminiums changent de coordination et sont présents sous forme tétraédrique (Figure 3.3 structure (1)). La réhydratation des tétraèdres d'aluminium est la force motrice conduisant à la formation de ces proto-imogolites (Figure 3.3 structure (2)). Par la suite, les proto-imogolites interagissent et forment les nanotubes d'imogolites après une période de croissance à 98°C pendant plusieurs heures. Il est intéressant de noter que les structures de proto-imogolite proposé par Laurence Denaix et Wilson et *coll.* sont différentes. En effet, pour la première les deux octaèdres sont liés par arrête alors que pour la seconde les octaèdres sont liés par une face.

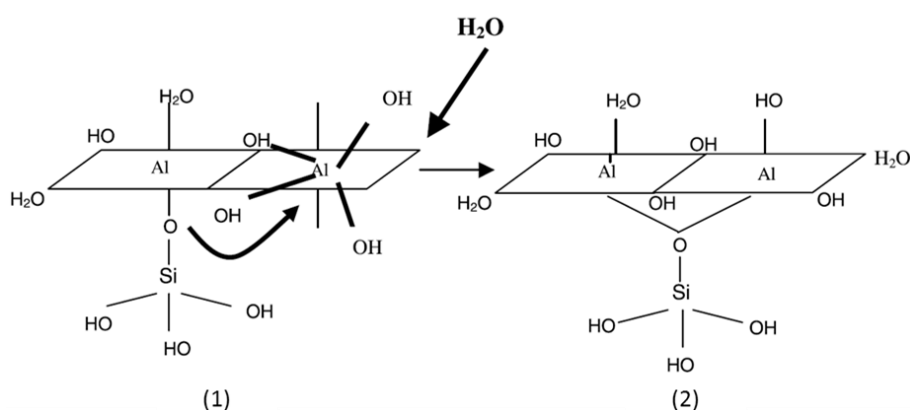


Figure 3.3 – Mécanisme proposé par Wilson et *coll.* expliquant la formation de proto-imogolite par conversion d'aluminium tétraédrique en aluminium octaédrique.<sup>10</sup>

En 2005 et 2007, par des mesures en absorbance UV-vis et en diffusion dynamique de la lumière (*dynamic light scattering* abrégé par DLS), Mukherjee et *coll.* proposent un autre mécanisme expliquant la formation de nanotubes d'imogolites.<sup>11, 12</sup> Ils mettent en évidence que les précurseurs monomériques et oligomériques d'aluminium et de silicium/germanium réagissent pour former des

### 3.1 Les premiers intermédiaires réactionnels : mis en évidence de la proto-imogolite

nanoparticules amorphes ayant une taille de 5 – 7 nm (cette réaction étant réversible). Par la suite ces nanoparticules subissent des réorganisations internes conduisant à la formation de l'imogolite (Figure 3.4). De plus, les résultats en DLS et en absorbance UV-vis montrent que les tubes synthétisés ont une faible polydispersité en longueur et que la longueur finale est quasiment atteinte dans les premières 24 heures. Une réaction plus longue n'a pour effet que d'augmenter la concentration en nanotubes.

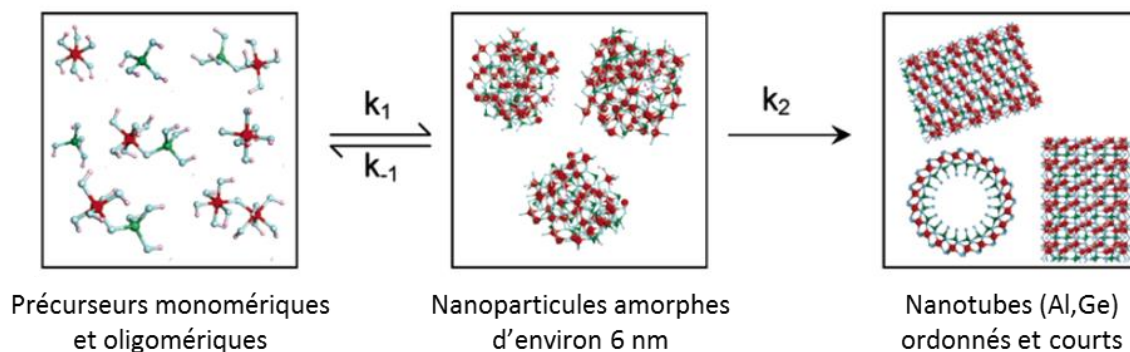


Figure 3.4 – Mécanisme de formation de nanotubes d'aluminogermanate proposé par Mukherjee et coll.<sup>12</sup> Les nanoparticules amorphes formées par la condensation des précurseurs d'aluminium et de germanium se réorganisent pour former les nanotubes courts et ordonnés.

Ces mécanismes décrivant la formation des nanotubes d'imogolites présentent des différences importantes. Toutefois, le manque de preuves expérimentales ne permet pas de les confirmer. Notamment, les structures intermédiaires ne sont pas souvent observées ou la conversion des nanoparticules amorphes en nanotubes n'est pas expliquée. L'absence de ces observations est essentiellement due aux conditions de synthèse millimolaire qui limitent grandement les mesures en microscopie électronique par transmission (MET) ou en diffusion des rayons X (SAXS) avec des appareils classiques de laboratoire. La découverte de synthèses en condition décimolaire pour l'imogolite (Al,Ge) permet de pallier ces problèmes.<sup>13</sup> L'étude menée par Levard et coll. sur la croissance d'imogolite d'aluminogermanate dans ces conditions met en évidence qu'avant l'étape de croissance à l'étuve, la dispersion est composée de proto-imogolites.<sup>14</sup> La courbe SAXS ne présente pas les oscillations typiques et marquées de la forme tubulaire. Les informations combinées obtenues par SAXS, ICPMS et spectroscopie *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* (abrégié EXAFS) indiquent qu'elles ont une taille caractéristique de 5 nm, sont composées en moyenne de 160 atomes d'aluminium avec 20 % de lacunes dans la couche de germanium et présentent une courbure deux fois plus faible que celle des nanotubes finaux. Une confirmation expérimentale a été obtenue par image cryo-MET par Perrine Maillet (Figure 3.5).<sup>15</sup> Nous pouvons observer que les proto-imogolites ont bien une structure courbe et non amorphe avec une taille inférieure à 5 nm. De plus nous pouvons remarquer qu'elles sont très rarement isolées les unes des autres (b) mais plutôt qu'elles ont tendance à s'empiler (a). Ceci est notamment due aux interactions électrostatiques entre les faces interne (chargée négativement) et externe (chargée positivement).<sup>16</sup>

Les travaux menés par Levard et coll. et par Perrine Maillet ont permis de confirmer la présence et la structure de la proto-imogolite comme définie par Farmer et coll. en 1978.<sup>8</sup> Cependant, le mécanisme expliquant la formation de ces proto-imogolites à partir des précurseurs d'aluminium et de germanium n'a pas été étudié. De plus, ces résultats ont été obtenus dans le cas d'imogolite d'aluminogermanate en condition décimolaire. De telles expériences ne sont pas possibles pour les nanotubes d'aluminosilicate. Afin d'analyser les premiers instants de la synthèse nous avons étudié la structure des espèces en solution depuis le mélange initial des précurseurs jusqu'à l'étape de croissance par diffusion des rayons X aux petits et grands angles sur la ligne SWING du Synchrotron SOLEIL à Saclay.



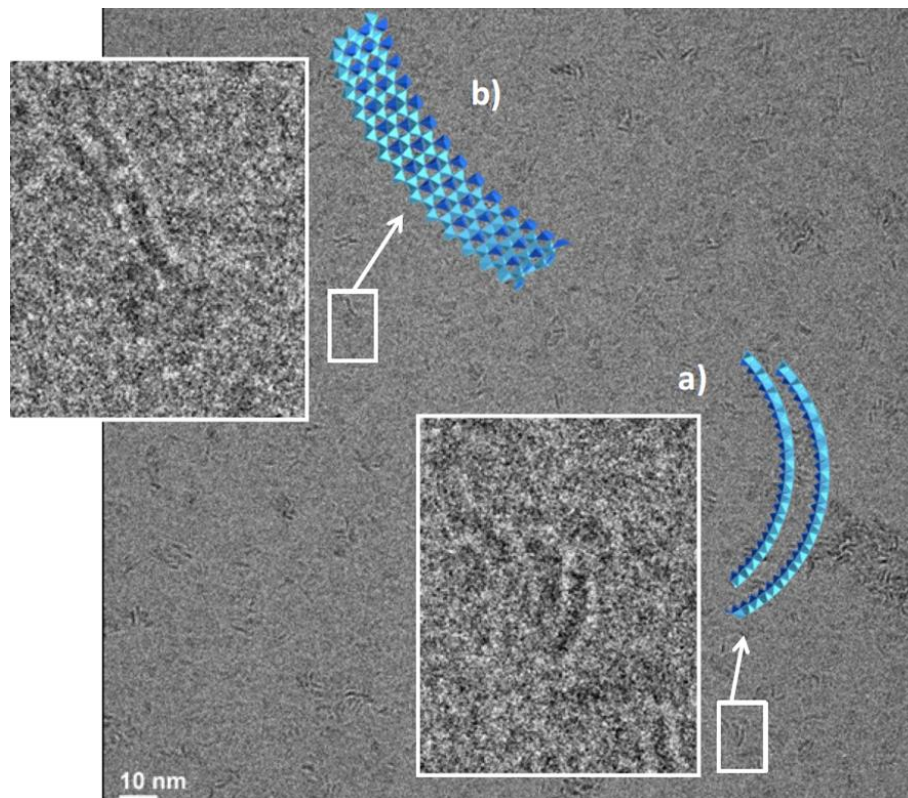


Figure 3.5 – Image cryo-MET d'une dispersion de précurseurs d'aluminium et de germanium à 0,5 M obtenue avant l'étape de croissance à l'étuve et après dialyse. Les deux inserts sont des zooms des zones encadrées en blanc. a) proto-imogolites associées et b) proto-imogolite isolée.

## 3.2 Etude cinétique des premiers instants de la synthèse

### 3.2.1 Description des expériences

La synthèse d'imogolite à base de silicium s'opérant en condition millimolaire, il n'est pas possible d'étudier la cinétique des premiers instants avec des appareils classiques de laboratoire. L'utilisation du rayonnement Synchrotron permet d'obtenir les courbes SAXS dans ces conditions et d'avoir une résolution temporelle de l'ordre de la seconde. Au cours des expériences, nous avons simultanément mesuré le pH, les spectres Raman et les courbes SAXS des solutions préparées. La Figure 3.6 présente le montage expérimental utilisé durant ces expériences.

Initialement, les mesures SAXS, Raman et pH commencent à partir de la solution contenant uniquement le sel d'aluminium. Après des temps prédéfinis, la soude et le précurseur de silicium (TEOS ou triéthoxyméthylesilane (TEMS)) sont ajoutés de façon indépendante à des débits contrôlés. Concernant la spectroscopie Raman, chaque minute dix spectres mesurés pendant une seconde sont accumulés. Pour le pH, une mesure tous les cinq secondes est enregistrée. Enfin concernant les mesures SAXS, pour les deux premières cinétiques une mesure d'une seconde est enregistrée toutes les trente secondes. Pour les autres cinétiques, des boucles successives de 255 mesures d'une seconde avec un temps mort de 0,5 seconde entre deux mesures sont lancées au cours de chaque synthèse. Six cinétiques ont été étudiées durant la session au Synchrotron. Quatre paramètres ont été explorés : la concentration initiale (millimolaire ou centimolaire), le type de silane (TEOS ou TEMS), la vitesse

d'ajout de la soude (lent à  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ou rapide à  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et le temps d'ajout de la soude et du silane (soude en premier, en simultanée avec le silane ou après le silane). Le protocole de synthèse utilisé pour les six solutions est le suivant : une solution de 50 mL de perchlorate d'aluminium est préparée et mise à agiter. Suivant la cinétique, la soude ou le précurseur de silicium est injectée en premier. Le silicium est toujours ajouté avec un débit de  $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et la soude avec un débit lent ou rapide. Le volume de soude injecté est de 25 mL. Les ratios molaires Si/Al et HO/Al sont respectivement de 0,55 et 2. Les conditions de synthèses des solutions préparées sont présentées dans le Tableau 3.1.

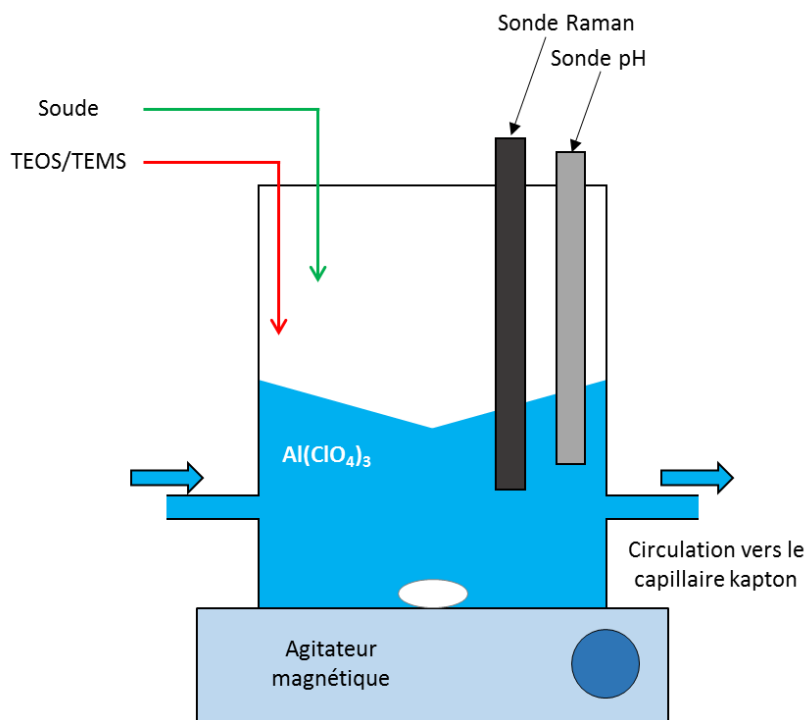
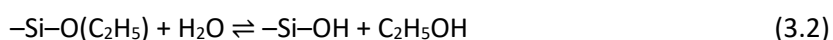


Figure 3.6 – Schéma des expériences menées sur la ligne SWING. La soude et le précurseur de silicium sont ajoutés à la solution d'aluminium par deux injecteurs indépendants contrôlés par ordinateur.

En complément des cinétiques, 4 autres synthèses ont été préparées : les cinétique 5' et 6' sont des expériences complémentaires aux expériences 5 et 6 mesurées uniquement en spectroscopie Raman et sur une période de temps plus grande ; les cinétiques TEOS réf et TEMS réf ont été préparées en condition centimolaire sans aluminium afin d'étudier l'effet de ce dernier sur le silicium.

La Figure 3.7 présente les spectres Raman de l'eau, de l'éthanol et d'une solution de perchlorate d'aluminium à 26 mM. Nous pouvons remarquer que les différentes solutions présentes de nombreux pics caractéristiques. Dans le cas de la solution d'aluminium, le pic intense à  $935 \text{ cm}^{-1}$  est associé à la vibration  $\nu_1(a_1)$  des ions perchlorate.<sup>17</sup> Lors des expériences de cinétique, une solution de 25 mL de soude est ajoutée à 50 mL d'une solution d'aluminium. La diminution du pic (due à une baisse de concentration) permet de caler en temps les différentes mesures. Dans le cas de l'éthanol, le pic le plus intense situé à  $880 \text{ cm}^{-1}$  est associé aux vibrations symétriques des liaisons C–C et C–O dans l'éthanol.<sup>18, 19</sup> Lors de l'hydrolyse des précurseurs de silicium il se forme de l'éthanol suivant la réaction :



L'évolution de ce pic permet de suivre l'hydrolyse des précurseurs de silicium. Ce dernier peut condenser en formant des liaisons Si–O–Si. Celles-ci ont un pic Raman situé vers  $690 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>20, 21</sup> La présence ou l'absence de ce pic permettra de corroborer la présence de silice au cours des cinétiques.

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

Tableau 3.1 – Conditions de synthèses utilisées pour les six cinétiques. Les ajouts lent et rapide de la soude correspondent respectivement à des débits de 0,1 et de 50 mL·min<sup>-1</sup>. Le silane est ajouté à un débit de 3 mL·min<sup>-1</sup>. Le  $t_0$  pour chaque cinétique correspond à l'instant où la solution de perchlorate d'aluminium a été préparée.

Cinétique	$C_{final}^{Al}$ (mM)	$C_{final}^{Si}$ (mM)	Silane	Ajout soude	$t_{ajout}^{NaOH}$ (min)	$t_{ajout}^{silane}$ (min)
1	2,9	1,6	TEOS	Lent	67	72
2	3,3	1,8	TEOS	Rapide	25	20
3	27	15	TEOS	Rapide	19	24
4	27	15	TEOS	Rapide	18	18
5	27	15	TEMS	Rapide	8	13
5'	25	14	TEMS	Rapide	5	10
6	26	14	TEMS	Rapide	16	11
6'	29	16	TEMS	Rapide	10	5
TEOS réf	–	22	TEOS	Rapide	20	10
TEMS réf	–	22	TEMS	Rapide	20	10

L'aire des pics est calculée afin de suivre leur évolution tout au long de la synthèse. La ligne de base des spectres a été corrigée en utilisant le module correction ligne de base du logiciel OPUS. Ici, nous ne considérons que les pics à 880 et 935 cm<sup>-1</sup> car il s'agit des plus intenses pour l'éthanol et les ions perchlorates. Concernant les cinétiques 1 et 2, le Raman a été mesuré mais du fait de la concentration millimolaire, les pics à 695 et 880 cm<sup>-1</sup> n'ont pas été observés. La spectroscopie permettra ainsi de suivre les réactions d'hydrolyse et de condensation du silicium au cours des synthèses.

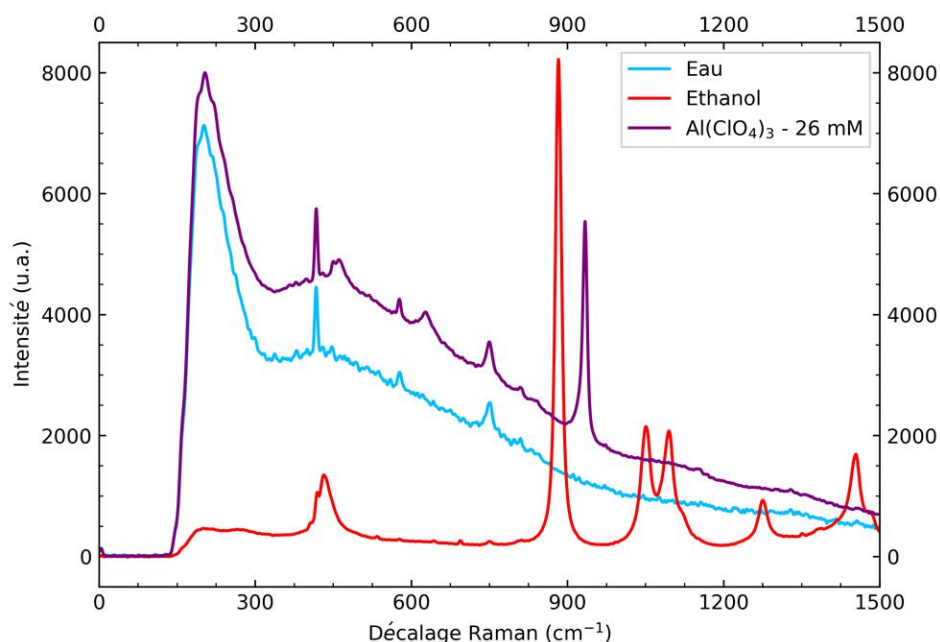


Figure 3.7 – Spectres Raman de l'eau (cyan), de l'éthanol (rouge) et d'une solution  $Al(ClO_4)_3$  à 26 mM (violet).

Afin de faciliter l'interprétation des résultats, les cinétiques sont séparées en trois groupes : le groupe millimolaire (cinétiques 1 et 2) ; le groupe centimolaire TEOS (cinétiques 3 et 4) ; le groupe centimolaire TEMS (cinétiques 5 et 6). Nous étudierons ainsi les effets de la vitesse d'ajout de la soude en condition millimolaire, de la concentration en précurseurs, du type de précurseur de silicium et enfin de l'instant où le silicium est ajouté par rapport à la soude. Enfin nous comparerons les différentes cinétiques entre elles afin de comprendre les conséquences des différents paramètres étudiés sur les dispersions préparées.

La pente des courbes SAXS pour  $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ , obtenue en traçant  $\log(I)$  en fonction de  $\log(q)$ , des différentes cinétiques est négative. La discussion portant sur leur évolution lors des expériences se fera sur les valeurs absolues.

## 3.2.2 Synthèses en condition millimolaire : effet de la vitesse d'ajout de la soude

### 3.2.2.1 Ajout lent de la soude

La Figure 3.8 (a) présente le pH de la cinétique 1 mesuré au cours du temps. Tout d'abord il est important de noter que le pH initial (*i.e.* avant l'ajout de la soude) est inférieur à la valeur attendue pour ces conditions de concentration où celui-ci devrait être autour de 4.<sup>2</sup> Le décalage est dû à des erreurs de manipulations. Nous utiliserons ici l'évolution du pH au cours du temps et non les valeurs mesurées.

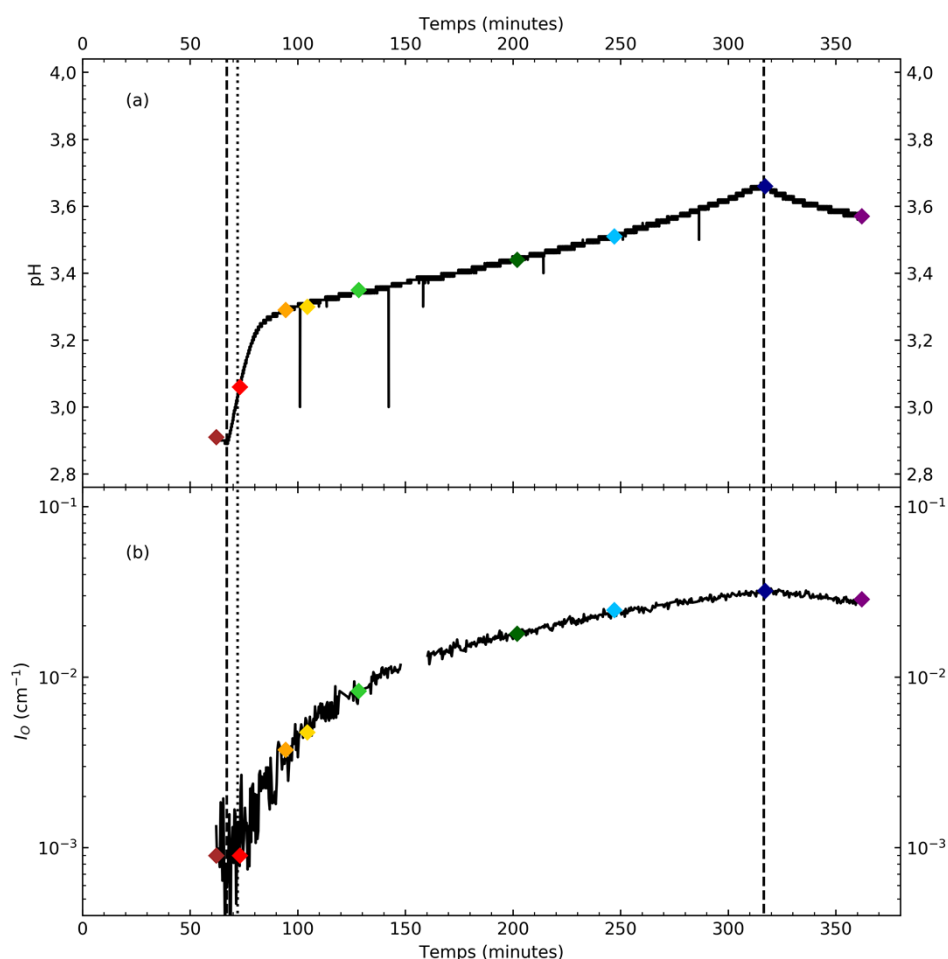


Figure 3.8 – Evolution du pH (a) et de l'intensité initiale  $I_0$  à  $q_0$  (b) au cours du temps pour la cinétique 1. Les droites en tiret correspondent au début et à la fin de l'ajout de la soude et celle en pointillé à l'injection du TEOS. Les différents losanges de couleur sont des marqueurs temporels pour la Figure 3.9.

Le pH augmente rapidement dans les 25 premières minutes après le début d'ajout de la soude. Celui-ci augmente ensuite plus modérément jusqu'à la fin de l'injection de la soude vers 317 minutes. Ensuite le pH diminue légèrement en 40 minutes. Il n'atteint pas une valeur constante avant la fin de

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

l'enregistrement. Une étude similaire menée par Laurence Denaix sur un temps plus long, montre que tout d'abord le pH de la solution diminue rapidement durant la première heure une fois que toute la soude est injectée.<sup>2</sup> Puis, le pH diminue plus lentement pendant vingt heures. Un jour après l'injection totale de la solution NaOH, le pH se stabilise. La diminution du pH indique qu'après l'ajout de la soude, des réactions libératrices de proton ont lieu.

La Figure 3.8 (b) décrit l'évolution de l'intensité initiale  $I_0$  à  $q_0 = 3,2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  en fonction du temps. Ce paramètre est notamment sensible à la concentration des objets ainsi qu'à leur taille. Nous pouvons constater que  $I_0$  évolue de façon similaire au pH. Il y a tout d'abord une augmentation rapide pendant la première heure où  $I_0$  croît de  $9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  à  $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Puis l'augmentation ralentit jusqu'à la fin de l'injection vers 317 minutes avec  $I_0 = 3,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Au-delà  $I_0$  diminue et finit à  $2,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ .

L'évolution des courbes SAXS aux temps indiqués par les losanges de la Figure 3.8 est présentée en Figure 3.9. Lorsque la soude est injectée, l'intensité diffusée à  $q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  augmente. Nous pouvons remarquer que la pente des courbes croît avec l'ajout de la soude de 0,72 à 94 minutes jusqu'à la fin de l'injection à 317 minutes où elle est maximale à 1,9. Puis la pente diminue à 1,7 en fin de cinétique. Nous pouvons noter également que dans la gamme de vecteur d'onde sondée, nous ne distinguons pas d'oscillations particulières. La taille caractéristique des objets présents dans la dispersion est supérieure à la vingtaine de nanomètres (*i.e.*  $\approx 2\pi/q_0$ ).

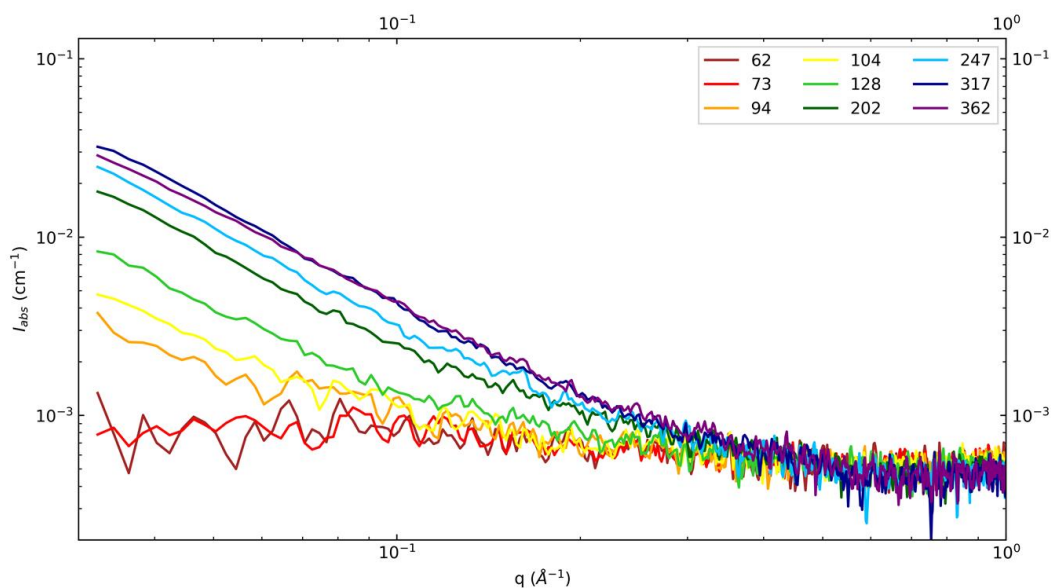


Figure 3.9 – Evolution des courbes SAXS pour la cinétique 1. Les temps indiqués (en minutes) correspondent aux temps indiqués par les losanges de la Figure 3.8.

#### 3.2.2.2 Ajout rapide de la soude

La Figure 3.10 (a) présente le pH de la cinétique 2 mesuré au cours du temps. Comme pour la cinétique 1 le pH initial (*i.e.* avant l'ajout de la soude) est inférieur à la valeur attendue pour ces conditions de concentration (normalement autour de 4). Le pH initial mesuré pour cette cinétique est similaire à celui mesuré pour la cinétique 1. Nous pouvons noter une légère diminution du pH après l'ajout du TEOS. Lorsque la soude est ajoutée rapidement (25 mL en trente secondes), nous observons une augmentation brusque du pH puis une diminution jusqu'à la fin de l'enregistrement. Comme pour la

cinétique 1, le pH n'atteint pas une valeur stable à la fin de l'expérience. Nous pouvons cependant remarquer que l'évolution du pH pour cette cinétique est plus rapide que pour la cinétique 1.

La Figure 3.10 (b) décrit l'évolution de l'intensité initiale  $I_0$  à  $q_0 = 3,2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  en fonction du temps. Nous pouvons noter que l'évolution de ce paramètre est similaire à l'évolution du pH comme pour la cinétique 1. Lorsque la soude est ajoutée, il y a une forte augmentation où  $I_0$  passe de  $9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  à  $6,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . L'intensité maximale de cette cinétique est deux fois plus intense que celle de la cinétique 1. Puis, l'intensité initiale diminue le reste de la cinétique et termine à  $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ , pratiquement à la même valeur que pour la cinétique 1. Les objets qui se forment initialement, lors de l'ajout de la soude, sont plus grands que ceux de la cinétique lente. Par la suite leur taille diminue et en fin d'enregistrement (après 3 heures) celle-ci est quasiment identique à celle de la cinétique 1 après 6 heures.

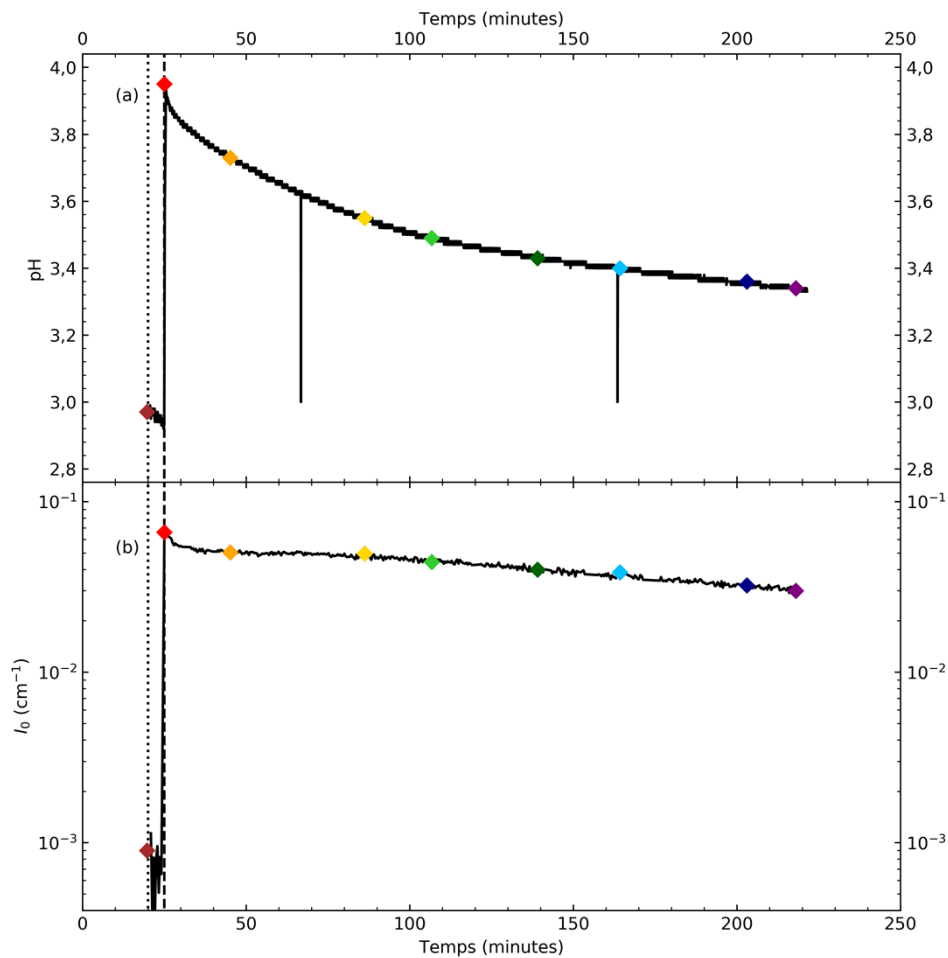


Figure 3.10 – Evolution du pH (a) et de  $I_0$  (b) au cours du temps pour la cinétique 2. Les droites en pointillé et en tiret correspondent respectivement aux injections du TEOS et de la soude. Les différents losanges de couleur sont des marqueurs temporels pour la Figure 3.11.

L'évolution des courbes SAXS aux temps indiqués par les losanges de la Figure 3.10 est présentée en Figure 3.11. Comme pour la cinétique 1, nous pouvons observer une augmentation de l'intensité diffusée à  $q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  lorsque la soude est ajoutée. Nous pouvons cependant noter que la pente à la fin de l'injection est plus forte (2,5) que celle mesurée pour la cinétique lente. Ensuite, la pente diminue et en fin de cinétique elle est de 1,7, comparable à la cinétique 1. Comme pour cette dernière dans la gamme de vecteur d'onde sondée, nous ne distinguons aucune oscillation particulière et la taille caractéristique des objets présents dans la dispersion est supérieure à la vingtaine de nanomètres.

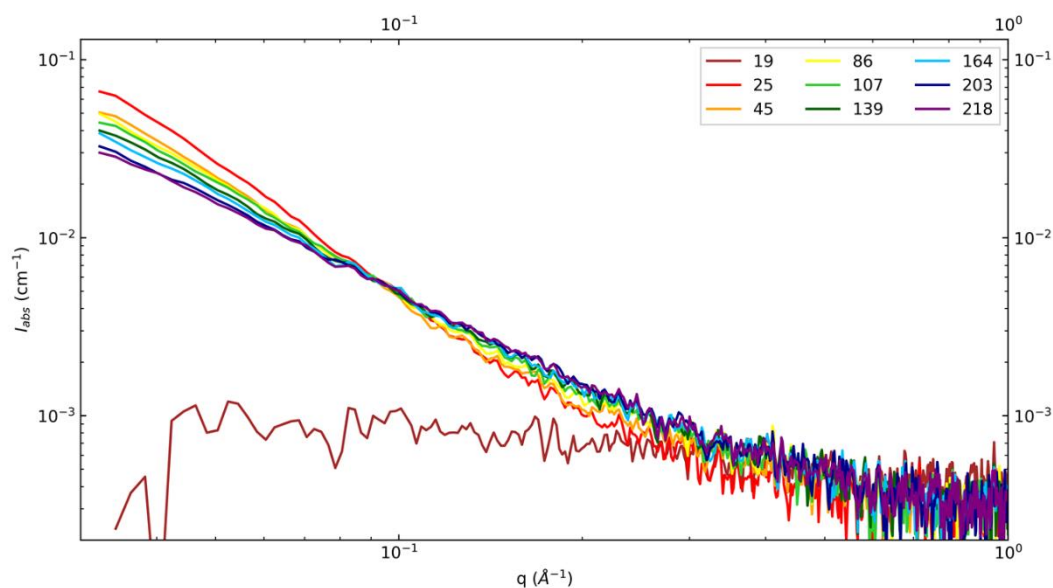


Figure 3.11 – Evolution des courbes SAXS pour la cinétique 2. Les temps indiqués (en minutes) correspondent aux temps indiqués par les losanges de la Figure 3.10.

### 3.2.2.3 Comparaison des états finaux entre les ajouts lent et rapide

Nous pouvons noter que les courbes SAXS mesurées en fin d'expérience à 6 heures et 3 heures et demi respectivement pour les cinétiques 1 et 2 sont très similaires. La vitesse d'ajout de la soude n'a un effet qu'aux temps courts avec la formation d'agrégats plus grands pour la cinétique 2.

Les deux solutions ensuite ont été laissés vieillir durant un jour puis elles ont été remesurées en SAXS (Figure 3.12). Nous pouvons remarquer que les deux solutions ont évolué par rapport aux derniers temps mesurés. La diminution de l'intensité diffusée à  $q_0$  (respectivement  $9 \times 10^{-3}$  et  $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  pour les cinétiques 1 et 2) indique que les agrégats ont continué à dépolymériser. De plus, les courbes de diffusion prennent une forme comparable à celle obtenue par Levard et coll. dans le cas de synthèses à base de germanium.<sup>14</sup> Afin d'obtenir une information sur les caractéristiques de ce système, nous calculons le rayon de giration  $R_g$  défini par Guinier en utilisant l'approximation suivante :

$$I(q) \approx I_0 e^{-\frac{(R_g * q)^2}{3}} \quad (3.3)$$

Cette approximation est généralement valable lorsque  $q$  tend vers 0 avec  $qR_g < 1$ . Dans cette gamme de vecteur d'onde, c'est la taille caractéristique d'objets très grands ou des agrégats de colloïdes qui est mesurée. Dans le cas particulier où les agrégats sont constitués de colloïdes monodisperses, cette approximation est valide à des vecteurs d'onde plus grands. C'est alors le rayon de giration des colloïdes qui est mesuré.

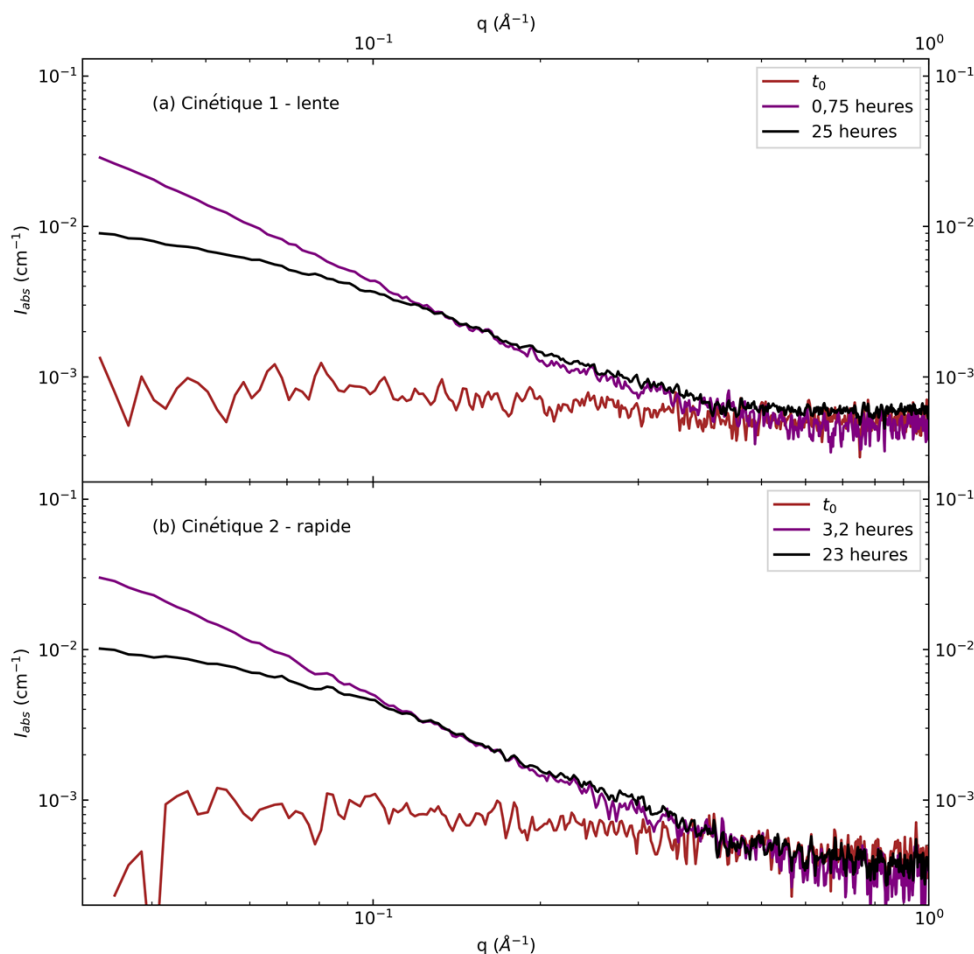


Figure 3.12 – Courbes SAXS des cinétiques 1 (a) et 2 (b) avant l’ajout de soude (marron) à la fin de la session de mesures (violet) et après la période de vieillissement (noir). Les temps indiqués correspondent à l’intervalle entre la mesure et la fin de l’injection de la soude.

Ici, la gamme de vecteur d’onde n’est pas optimale afin de déterminer le rayon de giration des agrégats. En utilisant la zone  $0,03 - 0,05 \text{ \AA}^{-1}$  l’approximation est cependant valable. Les rayons obtenus pour les cinétiques 1 et 2 sont respectivement de  $24,5$  et  $20,5 \text{ \AA}$ . Ceux-ci sont plus petits que celui déterminé par Laurence Denaix ( $60 \text{ \AA}$ ). Ceci peut s’expliquer par la gamme de vecteur d’onde très faible utilisée pour le calcul ou également car l’échantillon a subi un vieillissement plus long et donc les agrégats ont eu plus de temps afin de dépolymériser.

Afin de déterminer le rayon de giration des colloïdes, Laurence Denaix utilise la gamme de vecteur d’onde située entre  $0,15$  et  $0,32 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans le cas de ces expériences, le rayon mesuré est  $2,6 \text{ \AA}$ . Dans le cas des cinétiques 1 et 2, il est respectivement de  $2,7$  et  $3,3 \text{ \AA}$ . En assimilant les colloïdes à une sphère, son rayon  $R_s$  est défini par :

$$R_s = \sqrt{\frac{5}{3}} * R_g \quad (3.4)$$

D’où les rayons associés pour les cinétiques 1 et 2 sont respectivement de  $3,5$  et  $4,3 \text{ \AA}$ . Ceux-ci sont compatibles avec la structure de proto-imogolite proposée par Laurence Denaix (Figure 3.2) dont le diamètre est d’environ  $8 \text{ \AA}$ . Ici, nous avons supposé que la dispersion est constituée uniquement d’agrégats et qu’ils sont constitués de colloïdes identiques. Or les mesures en RMN du  $^{29}\text{Si}$  menées par Laurence Denaix montrent que ces agrégats d’aluminium coexistent avec de la silice amorphe.<sup>2</sup> Le



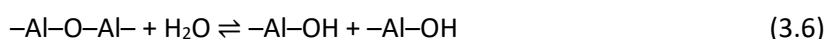
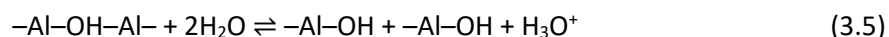
### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

---

rayon de giration mesuré alors est une moyenne des différents composés pondérée par leur proportion.

Initialement, aux conditions de pH des deux différentes cinétiques, *i.e.*  $\text{pH} < 5$ , l'aluminium est majoritairement présent sous forme  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Lorsque la soude est ajoutée, le pH ainsi que  $I_0$  augmentent. Du fait de son mode d'addition (depuis un capillaire) le pH de la solution n'est pas homogène et le système est métastable. Le pH croît à cause de l'augmentation de la concentration des ions  $\text{HO}^-$ . Ceux-ci sont consommés par l'aluminium qui condense et forme des espèces polycationiques (oxyde ou hydroxyde) de plus en plus grandes (augmentation de  $I_0$ ). Pour la cinétique 1, du fait de l'ajout lent, le système peut évoluer entre chaque goutte de soude ajoutée. Ceci explique notamment pourquoi le maximum de  $I_0$  est inférieur pour la cinétique 1 par rapport à la cinétique 2.

Après l'injection de la soude, nous observons pour les deux cinétiques une baisse du pH et de  $I_0$ . La baisse de l'intensité diffusée indique que les espèces polycationiques d'aluminium formées dépolymérisent et diminuent en taille. Les travaux menés par Laurence Denaix révèlent qu'au cours de cette étape de dépolymérisation la proportion d'ion  $\text{Al}^{3+}$  augmente.<sup>2</sup> Suivant le type de liaisons entre deux aluminiums dans ces nanoobjets, *i.e.* pont hydroxo  $-\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}-$  ou pont oxo  $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ , les réactions pouvant avoir lieu durant la dépolymérisation sont les suivantes :



La réaction (3.6) n'a pas d'influence sur le pH alors que la réaction (3.5) est libératrice de proton. Nous pouvons envisager que les deux réactions ont lieu durant cette étape de dépolymérisation. Nous pouvons supposer qu'en plus de la dépolymérisation des agrégats, ceux-ci se restructurent afin d'adopter la configuration la plus stable au pH de la solution. Les mécanismes ayant alors lieu pourraient également être une source de protons ou consommatrice d'hydroxyles.<sup>22</sup> Il est très probable que le silicium participe à la dépolymérisation de l'aluminium en réagissant avec celui-ci via des liaisons  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ . Cette étape ne semble pas être terminée après un jour où des agrégats de quelques nanomètres persistent.

#### 3.2.2.4 Conclusion sur l'effet de la vitesse d'ajout de la soude en condition millimolaire

La vitesse d'ajout de la soude a un effet sur les premiers instants de l'hydrolyse. En ajout rapide, les agrégats polycationiques d'aluminium sont environ deux fois plus grands que ceux obtenus avec un ajout lent de la solution de soude. Après une période de vieillissement de quelques heures (dépolymérisation et réorganisation des assemblages d'aluminium), les dispersions présentent des courbes de diffusion très similaires. A ce stade, les agrégats ont une taille supérieure à la vingtaine de nanomètres. Après un jour, la dépolymérisation et la réorganisation ont continué et la taille des assemblages est de l'ordre de 5 nm (Figure 3.13). Les travaux menés par Laurence Denaix suggèrent qu'ils ont une sous-structure constituée de deux octaèdres d'aluminium liés par les arrêtes et d'un tétraèdre de silicium lié par les sommets (Figure 3.2). La représentation des agrégats ici sous forme de sphère n'est qu'une vue de l'esprit. Il ne s'agit pas de formes simples telles que des cylindres ou des sphères facilement modélisables. De plus, ceux-ci sont probablement polydisperses en taille.

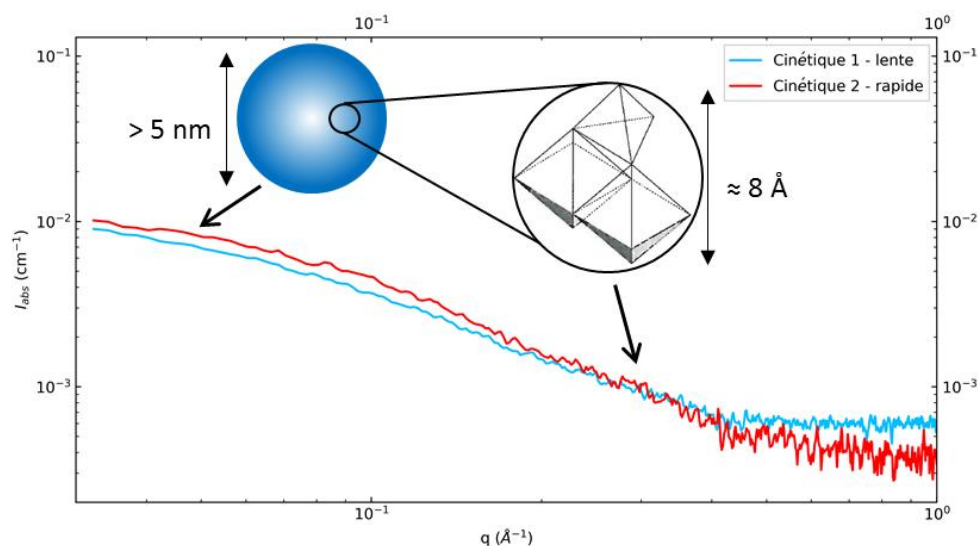


Figure 3.13 – Courbes de diffusion à l'état final avant la mise à l'étuve pour les cinétiques 1 (cyan) et 2 (rouge). La sphère bleue correspond à l'agrégat polycationique d'aluminium déterminé à partir du rayon de Guinier à faible  $q$ . La structure locale est décrite dans le cercle noir. Un zoom de cet assemblage (proto-imogolite proposé par Laurence Denaix) est présenté dans le cercle noir et correspond au rayon de Guinier mesuré à  $0,2 \text{ \AA}^{-1} < q < 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ .

### 3.2.3 Synthèses en condition centimolaire à base de TEOS

Les synthèses permettant d'obtenir des imogolites à partir d'un sel d'aluminium et d'un TEOS sont généralement faites en condition millimolaire. Avec les mêmes précurseurs mais en concentration plus élevée, le composé majoritaire obtenu est l'allophane.<sup>2,3</sup> A ce jour, seuls Levard et coll. sont parvenus à obtenir de l'imogolite Si–OH en condition décimolaire avec un perchlorate d'aluminium et du TEOS en prolongeant l'étape de croissance à l'étuve 90°C à 2 mois au lieu de 5 jours habituellement.<sup>23</sup> La forme tubulaire est détectable après 14 jours. Afin de comprendre cette transition de la forme tubulaire à la forme sphérique en modifiant uniquement la concentration, nous avons étudié l'effet de celle-ci sur les premiers instants de la synthèse.

#### 3.2.3.1 Effet de la concentration

Les mesures réalisées précédemment nous ont renseignés essentiellement sur l'état de l'aluminium au cours de la synthèse. Cependant à cause de la concentration, aucune information sur l'état du silicium n'a pu être obtenue. Ici, les cinétiques se faisant en condition centimolaire, la spectroscopie Raman nous permettra de suivre l'hydrolyse et la condensation du silicium au cours de la synthèse.

##### 3.2.3.1.1 Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEOS pour la cinétique 3

La Figure 3.14 (a) présente les spectres Raman de la cinétique 3 à différents instants de la synthèse pour un décalage Raman de 600 – 900  $\text{cm}^{-1}$ . Nous pouvons noter que les pics d'intérêts à 695 et 880  $\text{cm}^{-1}$ , mis en évidence par les flèches en cyan et noir, sont très peu marqués et leur intensité se trouvent au même niveau que le bruit. Cependant, nous pouvons remarquer que le pic à 695  $\text{cm}^{-1}$  n'est

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

pas visible. Celui est caractéristique des liaisons Si–O–Si.<sup>20,21</sup> Les mécanismes de condensation du TEOS ont généralement lieu plusieurs heures après le début de l'hydrolyse.<sup>18, 24, 25</sup> L'absence du pic tend à indiquer que la condensation n'a pas encore commencé ou du moins en quantité non détectable. Concernant le second pic à 880 cm<sup>-1</sup>, associé à la présence d'éthanol,<sup>18, 19</sup> nous pouvons noter que celui-ci croît au cours de la synthèse mettant en évidence l'hydrolyse du précurseur de silicium. La Figure 3.14(b) présente les spectres Raman de la cinétique 3 à différents instants de la synthèse pour un décalage Raman de 900 – 960 cm<sup>-1</sup>. Le pic intense observé à 935 cm<sup>-1</sup> est associé aux ions perchlorates.<sup>17</sup> La courbe noire correspond à un temps avant l'injection de la solution de soude et les autres courbes à des temps après l'injection. Ce pic diminue avec l'ajout de la solution basique et l'aire décroît d'un facteur un tiers correspondant à l'ajout de 25 mL de soude au 50 mL de la solution d'aluminium.

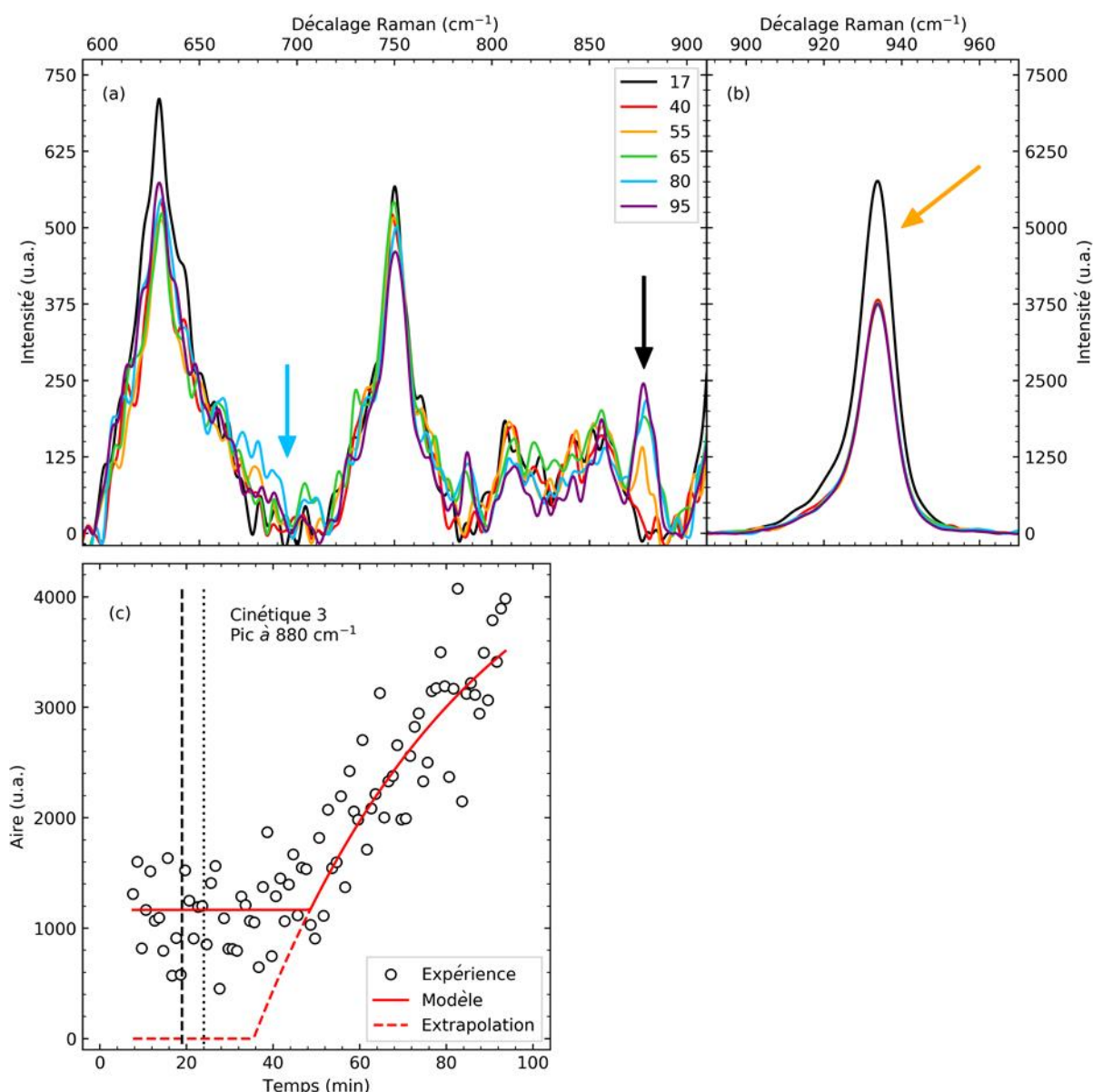


Figure 3.14 – Spectres Raman de la cinétique 3 pour des décalages Raman de 600 – 900 cm<sup>-1</sup> (a) et 900 – 960 cm<sup>-1</sup> (b) à différents instants (unité en minutes). La flèche noire du graphique (a) met en évidence le pic associé à la présence de l'éthanol et la flèche en cyan à l'absence de liaison Si–O–Si. La flèche orange du graphique (b) met en évidence la présence des ions (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Le graphique (c) correspond à l'évolution de l'aire du pic centré à 880 cm<sup>-1</sup>. Les droites en tiret et en pointillé correspondent respectivement aux injections de la soude et du TEOS. Les courbes rouges en ligne pleine et pointillée correspondent respectivement à l'équation (3.7) et à l'équation (2) de (3.7) appliquée à tout temps.

Afin de suivre l'hydrolyse du précurseur de silicium, l'aire du pic à 880 cm<sup>-1</sup> a été calculée (Figure 3.20 c). Les cercles correspondent aux mesures expérimentales. Pour modéliser l'évolution de l'aire du pic  $A$  nous avons utilisé une loi de type exponentielle décrite par :

$$\begin{cases} (1) \text{ si } t < t_1 \text{ alors } A(t) = C_2 \\ (2) \text{ si } t > t_1 \text{ alors } A(t) = C_1 * (1 - e^{-k(t-t_1)}) + C_2 \end{cases} \quad (3.7)$$

avec  $C_1$  une constante,  $C_2$  correspondant à l'aire initiale,  $k$  la constante de temps et  $t_1$  le décalage en temps. La courbe rouge en ligne pleine correspond à l'équation (3.7). La courbe en pointillé correspond au cas où l'équation (2) de (3.7) est appliquée pour tout  $t$  et avec  $A > 0$ . Les paramètres du modèle sont décrits dans le Tableau 3.2. Les temps correspondant au début de l'hydrolyse  $t_{ini}$  et au moment où 95 % de la réaction a lieu  $t_{95\%}$  ainsi que le pourcentage de réaction en fin de session  $\%_{fin}$  sont également indiqués.

Tableau 3.2 – Paramètres utilisés pour modéliser l'évolution du pic à 880 cm<sup>-1</sup>. Les temps correspondant au début de l'hydrolyse  $t_{ini}$  et à 95 % de la réaction  $t_{95\%}$  ainsi que le pourcentage de réaction à la fin de la session  $\%_{fin}$  sont également indiqués. La ligne écrite en cyan pour la cinétique TEMS réf correspond à l'évolution du pic à 695 cm<sup>-1</sup>.

Cinétique	Paramètres de l'équation (3.7)				$t_{ini}$ (min)	$t_{95\%}$ (min)	$\%_{fin}$
	$C_1$	$C_2$	$t_1$ (min)	$k$ (min <sup>-1</sup> )			
3	4000	1170	48,6	$1,96 \times 10^{-2}$	35,5	188	68
4	4220	932	35,3	$1,12 \times 10^{-2}$	18,0	278	55
5	2360	1600	18,9	$8,78 \times 10^{-2}$	13,0	47,1	100
5'	1730	267	21,0	$2,98 \times 10^{-2}$	16,2	117	99
6	2120	624	14,8	$6,85 \times 10^{-2}$	11,0	54,7	100
6'	1480	365	6,76	$1,26 \times 10^{-1}$	5,00	28,8	100
TEOS réf	4870	330	19,4	$2,70 \times 10^{-2}$	17,0	128	99
TEMS réf	3390	355	16,8	$1,11 \times 10^{-1}$	16,0	42,1	100
	3090	234	18,9	$1,21 \times 10^{-1}$	18,3	42,9	100

Nous pouvons remarquer qu'à la fin de la session de mesure, l'hydrolyse n'est pas terminée. Au dernier temps mesuré, 68 % de la réaction a eu lieu et l'instant où 95 % de l'hydrolyse s'est produite est à 188 min. Si l'hydrolyse complète du TEOS correspond au moment où  $A$  est maximale, *i.e.* le plateau de l'équation (3.7) (2) lorsque  $t \rightarrow \infty$ , ceci signifie qu'à la fin de la session de mesure, il y a en moyenne moins de trois groupes éthoxys sur les quatre du TEOS qui sont hydrolysés. Si nous supposons que le pourcentage mesuré en fin de réaction n'est dû qu'à des tétraèdres sous forme  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{OH})_3$ , *i.e.* pouvant former les trois liaisons Si–O–Al avec les octaèdres d'aluminium, cela revient à dire que seulement 23 % des tétraèdres est disponible pour réagir avec l'aluminium tout en respectant la structure de type imogolite (en anglais *Imogolite-like Local Structure* abrégé par ImoLS).

#### 3.2.3.1.2 Evolution du pH et de la diffusion pour la cinétique 3

La Figure 3.15 (a) présente l'évolution du pH de la cinétique 3 au cours du temps. Nous n'avons pas pu mesurer les premiers instants avant l'ajout le soude. Cependant, lorsque celle-ci est ajoutée, le pH de la solution augmente brusquement jusqu'à 4,6 en trente secondes puis diminue à 4,1 à 95 minutes. Nous pouvons remarquer que la variation du pH est comparable à celle de la cinétique 2 et qu'en fin d'expérience des réactions libératrices de protons ont encore lieu.

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

La Figure 3.15 (b) présente l'évolution de l'intensité initiale  $I_0$  à  $q_0 = 3,2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  en fonction du temps. Avant l'ajout de la soude, l'intensité mesurée est de  $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Comme pour la cinétique 2, lors de l'injection,  $I_0$  augmente fortement jusqu'à  $6,1 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$  puis décroît à la fin de celle-ci. La diminution de  $I_0$  pour la cinétique 2 est plus rapide que pour la cinétique en régime dilué. Ceci peut être liée au pH plus faible initial de la cinétique 3. De plus, contrairement à la cinétique 1 où  $I_0$  ne fait que diminuer après l'ajout de l'ajout, nous pouvons observer que pour cette cinétique,  $I_0$  passe par un minimum vers 48 minutes avant de ré-augmenter. La diminution est liée à la dépolymérisation des agrégats d'aluminium et à leur réorganisation. La remontée tend à montrer que la concentration ou la taille des objets augmente de nouveau. Nous pouvons définir les zones I, II et III qui correspondent respectivement aux temps jusqu'à ce que  $I_0$  soit maximale (*i.e.* fin de l'injection de soude), aux temps jusqu'à ce  $I_0$  soit minimale et enfin aux temps où  $I_0$  ré-augmente. La diminution du pH dans la zone III (Figure 3.15a) indique que des réactions libératrices de protons sont toujours actives pendant la phase où  $I_0$  ré-augmente. La droite en pointillé rouge correspond à l'instant où l'hydrolyse du TEOS débute (Tableau 3.2). Nous pouvons noter que quasiment toute l'étape de dépolymérisation/réorganisation des agrégats d'aluminium se fait sans la présence de tétraèdres de silicium hydrolysés.

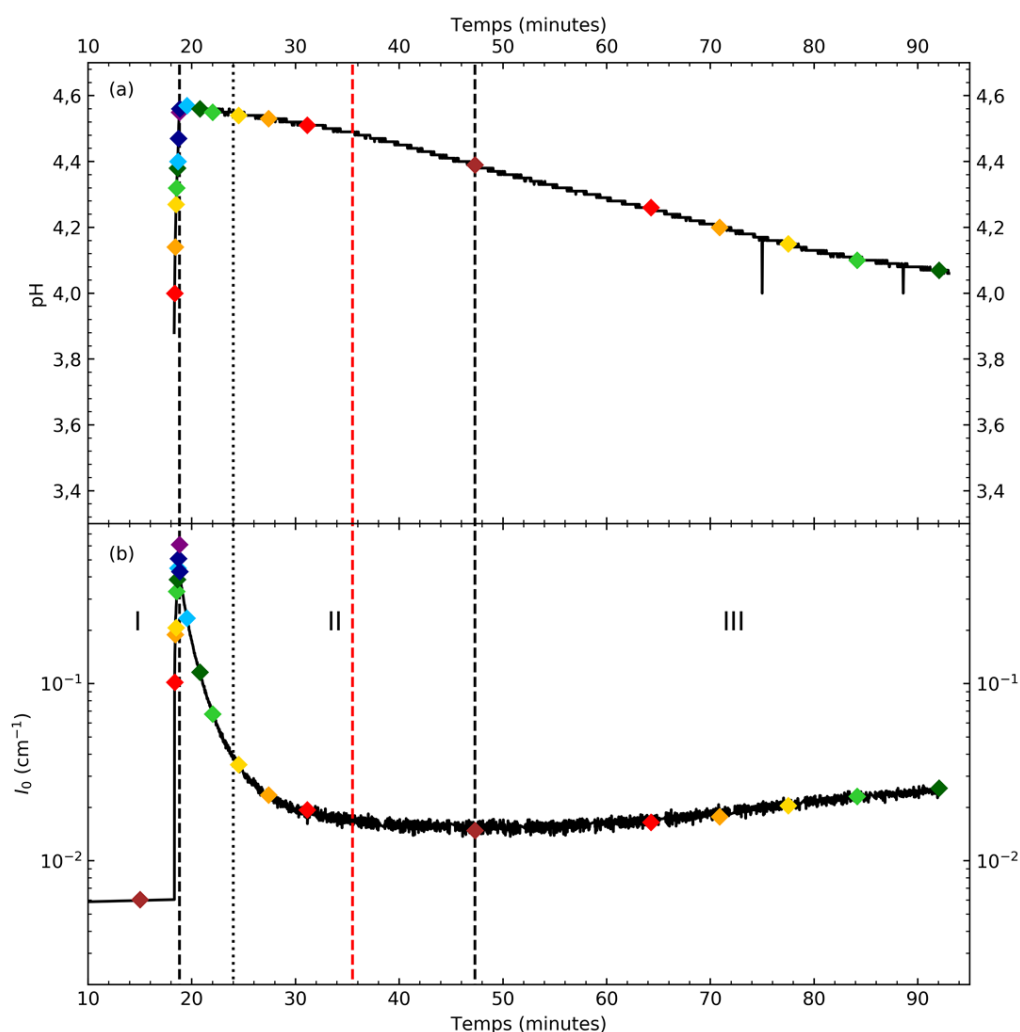


Figure 3.15 – Evolution du pH (a) et de  $I_0$  (b) au cours du temps pour la cinétique 3. Les deux droites noires en tiret correspondent respectivement à la fin de l'ajout de la soude et au moment où  $I_0$  est minimale et celle en pointillé à l'injection de TEOS. La droite en pointillé rouge correspond au début de l'hydrolyse du TEOS déterminé par la spectroscopie Raman. Les différents losanges de couleur sont des marqueurs temporels pour la Figure 3.16.

L'évolution des courbes SAXS aux temps indiqués par les losanges de la Figure 3.15 pour les trois zones est présentée en Figure 3.16. Pour la zone I (a), nous pouvons tout d'abord observer que lorsque la soude est ajoutée, il y a une forte augmentation de l'intensité diffusée à  $q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ . La pente des courbes augmente également durant l'injection jusqu'à être maximale à la fin de l'ajout à 2,4. A partir de la gamme de vecteur d'onde sondée il n'est pas possible d'extraire une taille caractéristique des agrégats formés par la condensation de l'aluminium. Cependant, comme pour la cinétique 2, nous pouvons extrapoler que ceux-ci font probablement plusieurs dizaines de nanomètres. Dans la zone II (b), nous pouvons remarquer une baisse rapide de  $I_0$  associée à la dépolymérisation/restructuration de l'aluminium.

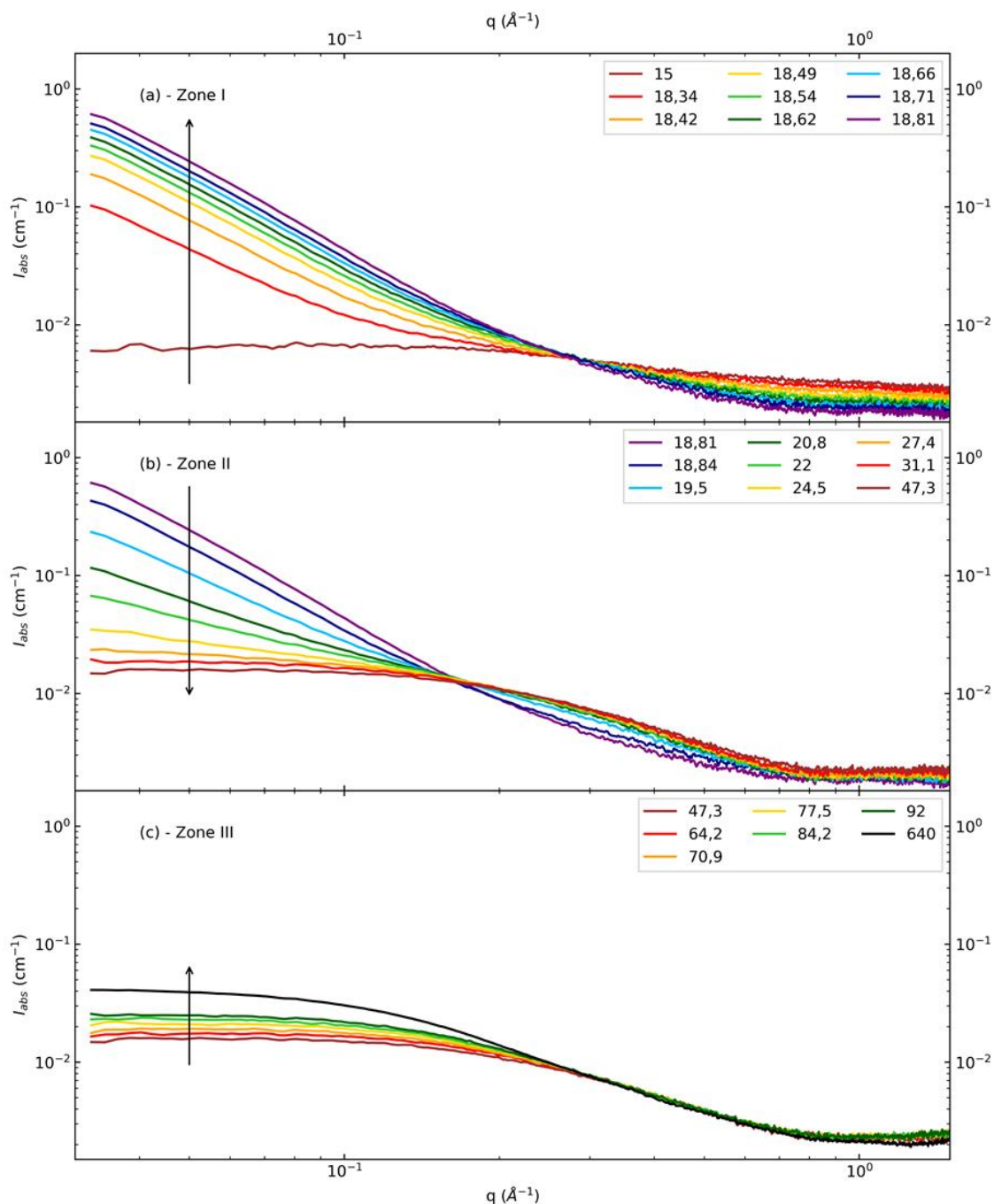


Figure 3.16 – Evolution des courbes SAXS pour la cinétique 3 pour les zones I (a), II (b) et III (c). Les temps indiqués (en minutes) correspondent aux temps indiqués par les losanges de la Figure 3.15

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

A titre de comparaison, la forme des courbes de diffusion est similaire entre les cinétiques 2 et 3 quasiment un jour après la fin de l'injection pour la synthèse millimolaire et en moins de 20 minutes pour la synthèse centimolaire. De même, les courbes se structurent et lorsque  $I_0$  est minimale (47,3 minutes) le rayon de giration calculé pour  $q < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  est de 5,4  $\text{\AA}$ . Si nous considérons que la dispersion est uniquement composée d'un seul type de structure et qu'elle est assimilable à une sphère, son rayon est de 7,0  $\text{\AA}$ . Celui-ci est deux fois plus grand que celui-ci obtenu par Laurence Denaix dans le cas de synthèse millimolaire et ne peut pas correspondre à la proto-imogolite décrite en Figure 3.2.<sup>2</sup> Enfin concernant la zone III (c), nous pouvons observer que les courbes de diffusion présentent toujours la même forme, que l'intensité à  $q > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  n'évolue pas alors que pour  $q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  celle-ci augmente. Ceci tend à indiquer que les nanoobjets sont de plus en plus grands. Le rayon de giration mesuré dans la zone II croît et à la fin de l'expérience (*i.e.* 92 minutes) celui-ci est de 7,4  $\text{\AA}$ . Comme pour les deux premières cinétiques, la solution a été laissée vieillir pendant neuf heures puis a été remesurée en SAXS (courbe noire (c)). L'intensité diffusée à  $q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  a continué à augmenter alors que celle à  $q > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  est restée quasiment constante. Le rayon de giration mesuré à 640 minutes est de 10  $\text{\AA}$ , soit un rayon de 13  $\text{\AA}$  pour des particules sphériques.

#### 3.2.3.1.3 Modélisation des courbes de diffusion par différentes populations de proto-imogolites pour la cinétique 3

Afin de déterminer la structure et la taille des intermédiaires ainsi que leur évolution à partir du moment où  $I_0$  est minimale, nous avons simulé les courbes de diffusion par des proto-imogolites de différentes tailles pour modéliser les courbes de diffusion obtenues expérimentalement.

Dans une ImoLS, les octaèdres d'aluminium ont le même arrangement que le carbone dans les feuillets de graphène. Par conséquent, le formalisme servant à décrire les nanotubes de carbone est utilisé. Les nanotubes sont notés (n,m) où n et m sont les composantes du vecteur de chiralité  $\vec{C}$  dans une base hexagonale.<sup>26</sup> La méthode permettant d'obtenir les différentes structures sera décrite plus loin au cours de ce chapitre. Les courbes de diffusion des différentes proto-imogolites ont été simulées en appliquant la formule de Debye.<sup>26</sup> Des proto-imogolites de configuration (1,2) à (4,8) ont été modélisées. La Figure 3.17 présente des structures de proto-imogolite (1,2) et (2,4). La taille caractéristique de ces objets (obtenue en moyennant les normes de  $\vec{C}$  et son vecteur perpendiculaire  $\vec{T}$ ) est de 12  $\text{\AA}$  pour la (1,2), 19  $\text{\AA}$  pour la (2,4), 27  $\text{\AA}$  pour la (3,6) et 31  $\text{\AA}$  pour la (4,8).

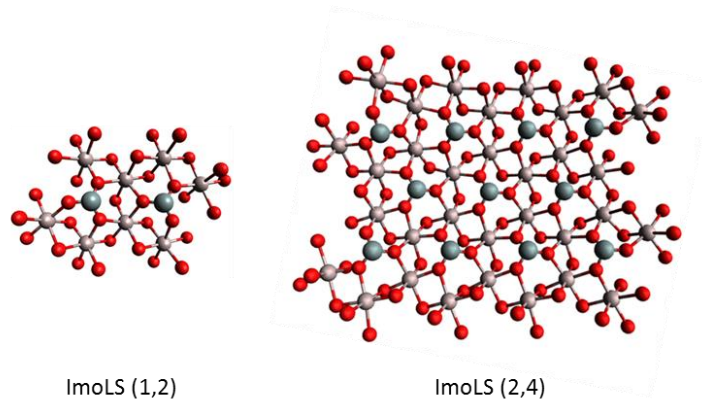


Figure 3.17 – Configurations ImoLS (1,2) (gauche) et (2,4) (droite). Les atomes en rouge, marron et gris sont respectivement les atomes d'oxygène, d'aluminium et de silicium. Par soucis de clarté, les atomes d'hydrogène et les groupes hydroxyles ou méthyles portés par le silicium sont omis.

Le modèle utilisé ici est une combinaison linéaire de l'intensité diffusée par chacune des proto-imogolites. La méthode de minimisation utilisée est celle des moindres carrés. L'intensité des courbes de diffusion évoluant sur environ deux décades, le terme considéré pour la minimisation est  $Iq^2$ . Pour chaque structure, le nombre d'atome d'aluminium est connu (8 pour la (1,2), 32 pour la (2,4) ou encore 128 pour la (4,8)) et la quantité d'aluminium initialement présente dans la solution l'est également. Ainsi, pour rendre compte de la présence de cet élément dans la dispersion, une contrainte est appliquée sur la quantité obtenue à partir du modèle et la valeur expérimentale afin que l'erreur entre les deux soit inférieure à 25 %. Ceci permet également de considérer que tout l'aluminium n'est pas uniquement présent dans les proto-imogolites ou que ces structures puissent présenter des lacunes.

La modélisation des courbes SAXS à 47 minutes (lorsque  $I_0$  est minimale), 92 minutes (à la fin de l'expérience) et à 640 minutes (après la période de vieillissement) est respectivement présentée en Figure 3.18 (a), (b) et (c).

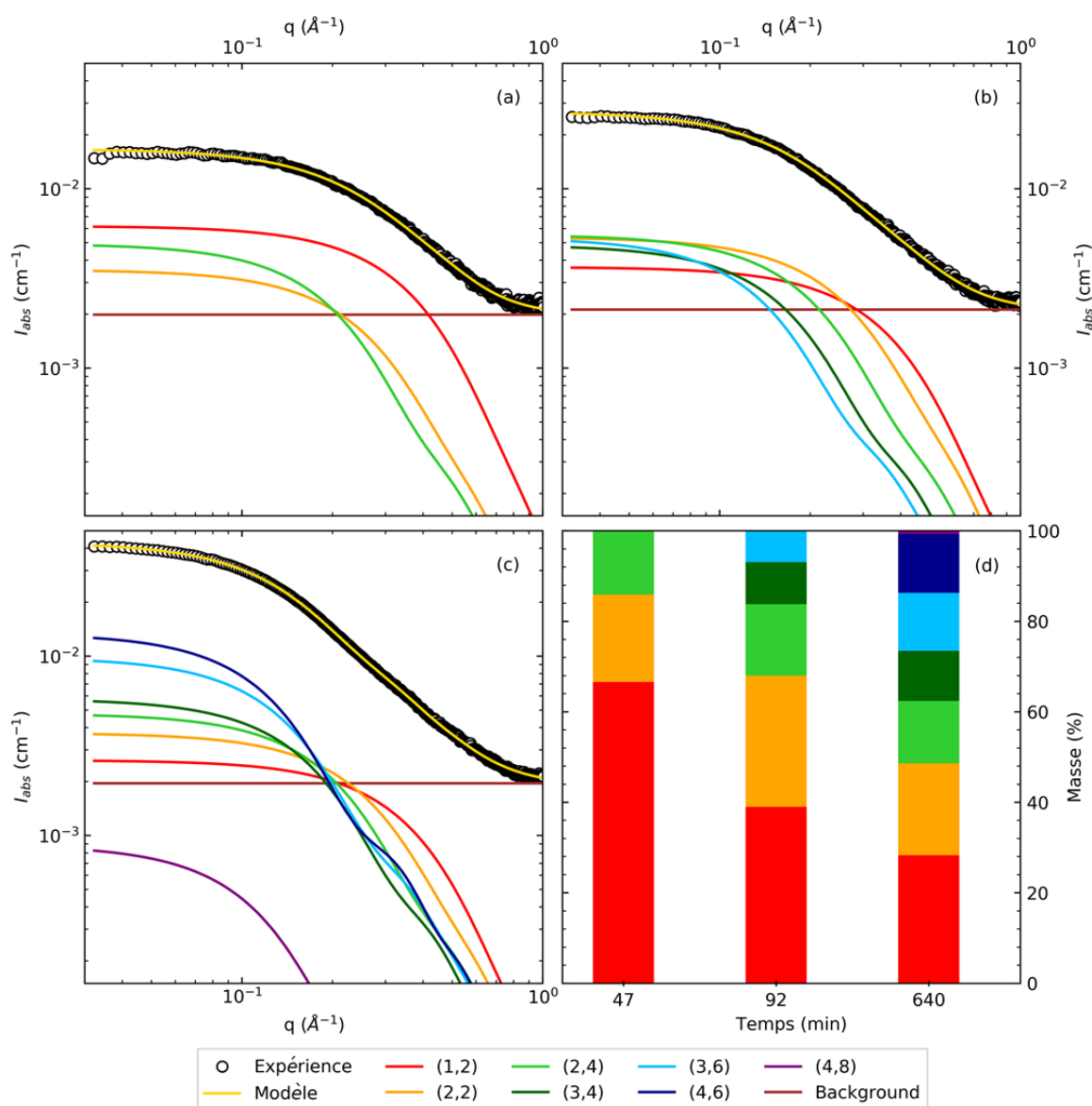


Figure 3.18 – Ajustement par une combinaison de proto-imogolites des courbes SAXS (cercles vides noirs) de la cinétique 3 à 47 minutes (a), 92 minutes (b) et 640 minutes (c). Le graphique (d) représente la proportion en masse de chacune des proto-imogolites aux différents temps (i.e.  $I_0$  minimale, fin de la session de mesure et après la période de vieillissement).



### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

Nous pouvons remarquer que la somme des signaux des proto-imogolites parvient à modéliser fidèlement les courbes expérimentales aux trois temps et sur une gamme de vecteur d'onde comprise entre 0,04 et 1 Å<sup>-1</sup>. La Figure 3.18 (d) présente les proportions en masse de chacune des proto-imogolites calculées pour les trois temps. Lorsque  $I_0$  est minimale, la dispersion est composée à 67 % de proto-imogolite (1,2), 19 % de proto-imogolite (2,2) et 14 % de proto-imogolite (2,4). Ces proto-imogolites ont une taille caractéristique  $L_{proto}$  de l'ordre de 15 Å compatible avec le rayon de giration mesuré. Au fur et à mesure que la dispersion vieillie, l'intensité diffusée est dominée par des proto-imogolites de plus en plus grandes. Après la période de vieillissement, la dispersion est constituée de proto-imogolites dont la taille caractéristique (moyennée par la proportion en masse de chaque espèce) est de 19 Å. Cette valeur est plus faible que celle obtenue avec le rayon de giration de 10 Å mesuré à 640 minutes. Nous pouvons supposer que l'approximation consistant à considérer les proto-imogolites comme des particules sphériques n'est plus valable à partir d'une certaine taille. Les rayons de giration, les rayons des colloïdes associées à des sphères et les tailles caractéristiques des distributions de proto-imogolites sont résumés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 – Rayons de giration  $R_g$ , rayons des colloïdes associées à des sphères  $R_s$  calculés à partir de l'équation (3.4) et tailles caractéristiques  $L_{proto}$  des distributions de proto-imogolites après la période de vieillissement.  $t_{vieilli}$  correspond à la durée entre la mesure après cette période et la mesure à la fin de la cinétique.

Cinétique	$t_{vieilli}$ (H)	$R_g$ (Å)	$R_s$ (Å)	$L_{proto}$ (Å)
3	9,1	10,1	13,0	19,0
4	11,5	9,8	12,7	19,2
5	0,7	6,0	7,7	14,1
6	7,5	7,5	9,7	16,2

Ici, les proto-imogolites simulées par ordinateur sont construites de telle façon que seuls les tétraèdres de silicium ayant trois liaisons Si–O–Al et respectant la ImoLS sont conservés (*i.e.* pas de tétraèdres sur les bords). Nous pouvons raisonnablement penser que les proto-imogolites de la solution peuvent avoir des défauts (tétraèdres manquants) ou avoir des tétraèdres sur les bords ne respectant pas la ImoLS.

#### 3.2.3.1.4 Conclusion sur l'effet de la concentration

La Figure 3.19 présente les courbes SAXS des cinétiques 2 (rouge) et 3 (vert) à différents instants : (a) lorsque  $I_0$  est maximale *i.e.* à la fin de l'injection de la soude ; (b) lorsque  $I_0$  est minimale ; (c) après la période de vieillissement. Concernant la cinétique 2, la fin de la session de mesure correspond au moment où  $I_0$  est minimale. Nous pouvons tout d'abord remarquer qu'à la fin de l'ajout de la solution de NaOH (a), les courbes des deux cinétiques sont superposables (modulo un facteur 10 à cause de la concentration). Ensuite, la dépolymérisation/restructuration des agrégats d'aluminium (b) est plus rapide en concentration centimolaire (25 minutes) qu'en millimolaire (probablement non finie après 24 heures). Enfin, après la période de vieillissement (c), la dispersion centimolaire peut être modélisée par un ensemble de proto-imogolites alors que la dispersion millimolaire est toujours constituée par des agrégats polycationiques d'aluminium.

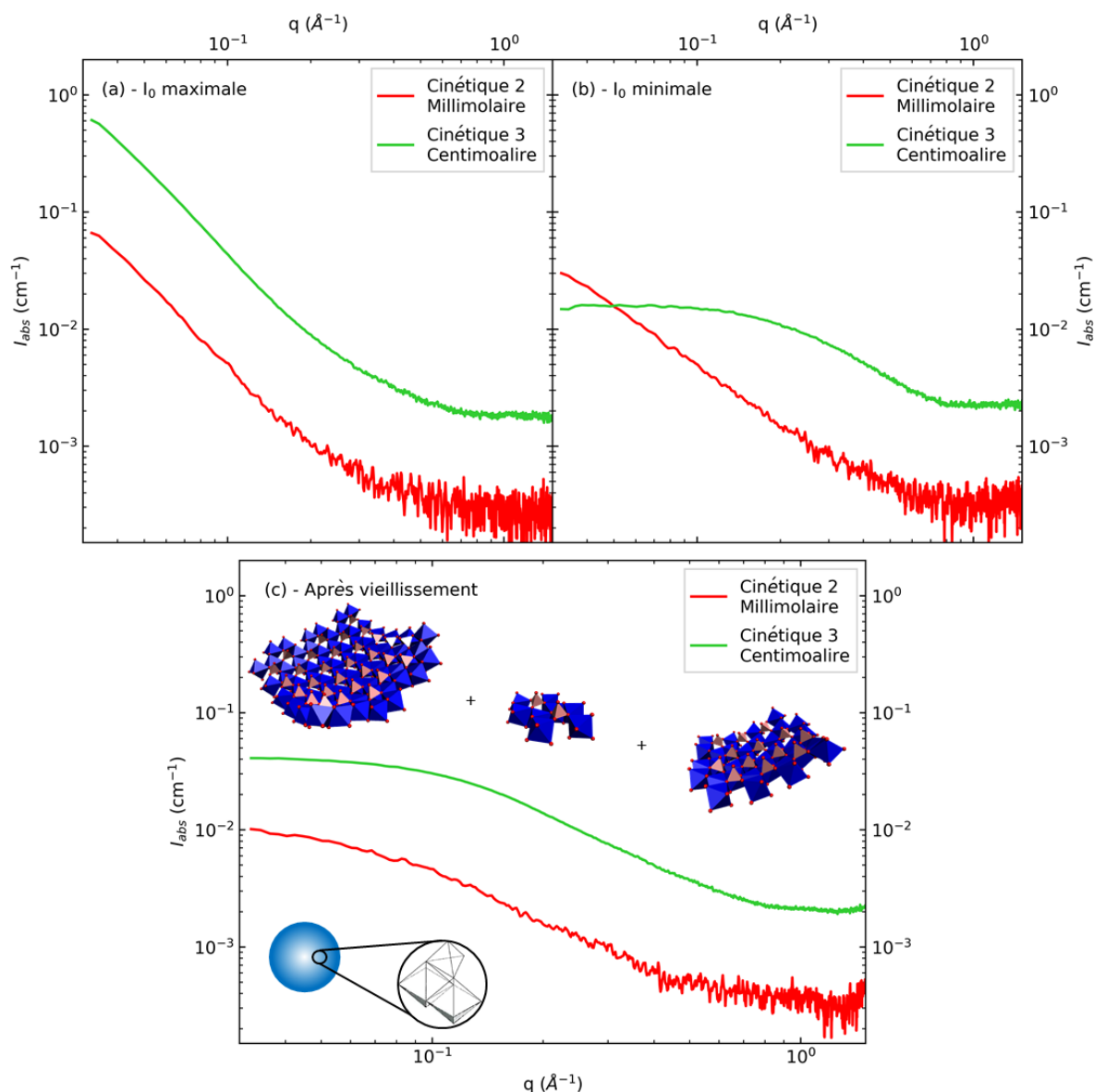


Figure 3.19 – Courbes SAXS des cinétiques 2 (rouge) et 3 (vert) à 3 instants : (a) lorsque  $I_0$  est maximale ; (b) lorsque  $I_0$  est minimale ; (c) après la période de vieillissement. Ici, la courbe  $I_0$  minimale de la cinétique 2 correspond à la fin de la session de mesure. La sphère bleue correspond à un agrégat d'aluminium d'au moins 5 nm. Concernant les modèles 3D de proto-imogolites, les sphères rouges, les octaèdres bleus et les tétraèdres roses correspondent respectivement aux atomes d'oxygène, aux octaèdres d'aluminium et aux tétraèdres de silicium. Les atomes d'hydrogène et les groupes hydroxyles portés par les siliciums ne sont pas représentés.

Nous pouvons noter que suivant la concentration de la solution (millimolaire ou centimolaire), les deux systèmes n'évoluent pas de la même façon. Dans le cas dilué, la dépolymérisation/réorganisation des agrégats d'aluminium est lente. 24 heures après la fin de l'injection de la soude celle-ci ne semble pas terminée. Après la période de vieillissement, la dispersion est constituée par des assemblages polycationiques d'aluminium dont la taille est supérieure à 5 nm. Dans le cas plus concentré, la dépolymérisation/réorganisation des agrégats auxquels se lient des tétraèdres de silicium est beaucoup plus rapide (trente minutes). A la fin de celle-ci, la dispersion est modélisable par des proto-imogolites (1,2) (en majorité) qui sont deux fois plus grandes que la structure proposée par Laurence Denaix. La taille moyenne des objets est d'environ 1,4 nm. Durant la période de vieillissement, les proto-imogolites s'assemblent et forment des objets de plus en plus grands. Au dernier temps mesuré (environ 10 heures après la fin de l'injection de la soude), la dispersion est modélisable par des proto-

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

---

imogolites dont la taille moyenne est de 1,9 nm. Les différences de comportement observées entre les deux concentrations pourraient être liées à la force ionique plus élevée.<sup>27, 28</sup> En effet, l'étude menée par Abidin et *coll.* indique que, pour une synthèse en condition millimolaire, l'augmentation de la concentration en ions (ajout de solutions de NaCl ou CaCl<sub>2</sub>) inhibe la formation d'imogolite et favorise celle de l'allophane. Par des calculs d'orbite moléculaire, ils suggèrent que la présence des ions favorise la dissociation des groupes Si–OH portés par les proto-imogolites changeant leur géométrie. A l'inverse, l'étude menée par Nakanishi et *coll.* montre que, pour une synthèse en condition centimolaire, la diminution de la concentration en ions (obtenue par dialyse de la solution avant étape de croissance) inhibe la formation d'allophane et favorise celle de l'imogolite.

Ainsi, avant la mise des solutions à l'étuve pour l'étape de croissance, dans le cas millimolaire, celle-ci est constituée d'agrégats polycationiques d'aluminium d'au moins 5 nm alors que dans le cas centimolaire celle-ci est formée de proto-imogolites d'environ 2 nm.

#### 3.2.3.2 Effet de l'instant d'ajout du TEOS par rapport à la soude

Les étapes de dépolymérisation et de réorganisation des agrégats d'aluminium ayant lieu lors de la cinétique 3 se font essentiellement en l'absence de tétraèdres de silicium hydrolysés. Afin de déterminer l'effet de Si sur cette étape, nous avons préparé une autre synthèse en condition centimolaire et en injectant la soude et le silane au même instant (cinétique 4).

##### 3.2.3.2.1 Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEOS pour la cinétique 4

La Figure 3.20 (a) présente les spectres Raman de la cinétique 4 à différents instants de la synthèse pour un décalage Raman de 600 – 900 cm<sup>-1</sup>. Les spectres Raman de la cinétique 4 sont très similaires à ceux de la cinétique 3. Les deux pics d'intérêts à 695 et 880 cm<sup>-1</sup> sont mis en évidence par les flèches en cyan et noir. Comme pour la cinétique 3 ils sont très peu marqués, le pic à 695 cm<sup>-1</sup> n'est pas visible et celui à 880 cm<sup>-1</sup> croît au cours de la synthèse. La Figure 3.20 (b) présente les spectres Raman de la cinétique 4 à différents instants de la synthèse pour un décalage Raman de 900 – 960 cm<sup>-1</sup>. Le pic intense observé à 935 cm<sup>-1</sup> est associé aux ions perchlorates.<sup>17</sup> La courbe noire correspond à un temps avant l'injection de la solution de soude et les autres courbes à des temps après l'injection. Ce pic décroît d'un facteur un tiers correspondant après l'ajout de la solution de soude. Nous avons suivi l'évolution de l'aire du pic associé à la présence de l'éthanol (Figure 3.20 (c)). Les cercles correspondent aux mesures expérimentales. Les courbes rouges en ligne pleine et pointillé correspondent respectivement à l'équation (3.7) et à l'équation (2) de (3.7) appliquée à tout temps. Les paramètres du modèle sont décrits au Tableau 3.2. Nous pouvons noter ici plusieurs différences entre les cinétiques 3 et 4. Lorsque le TEOS est injecté au même moment que la soude, l'hydrolyse débute dès qu'il se trouve en solution. La réaction est quasiment 50 % plus lente ( $k = 1,12 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) par rapport à celle de la cinétique 3. En fin de mesure, environ 55 % des réactions d'hydrolyse a eu lieu *i.e.* en moyenne le silicium est sous forme Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. De nouveau, si nous supposons que l'alcool produit à la fin de la session n'est dû qu'à des tétraèdres sous forme Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub>, il n'y a dans ce cas que 18 % des tétraèdres de silicium qui peuvent réagir avec l'aluminium tout en respectant la ImoLS.

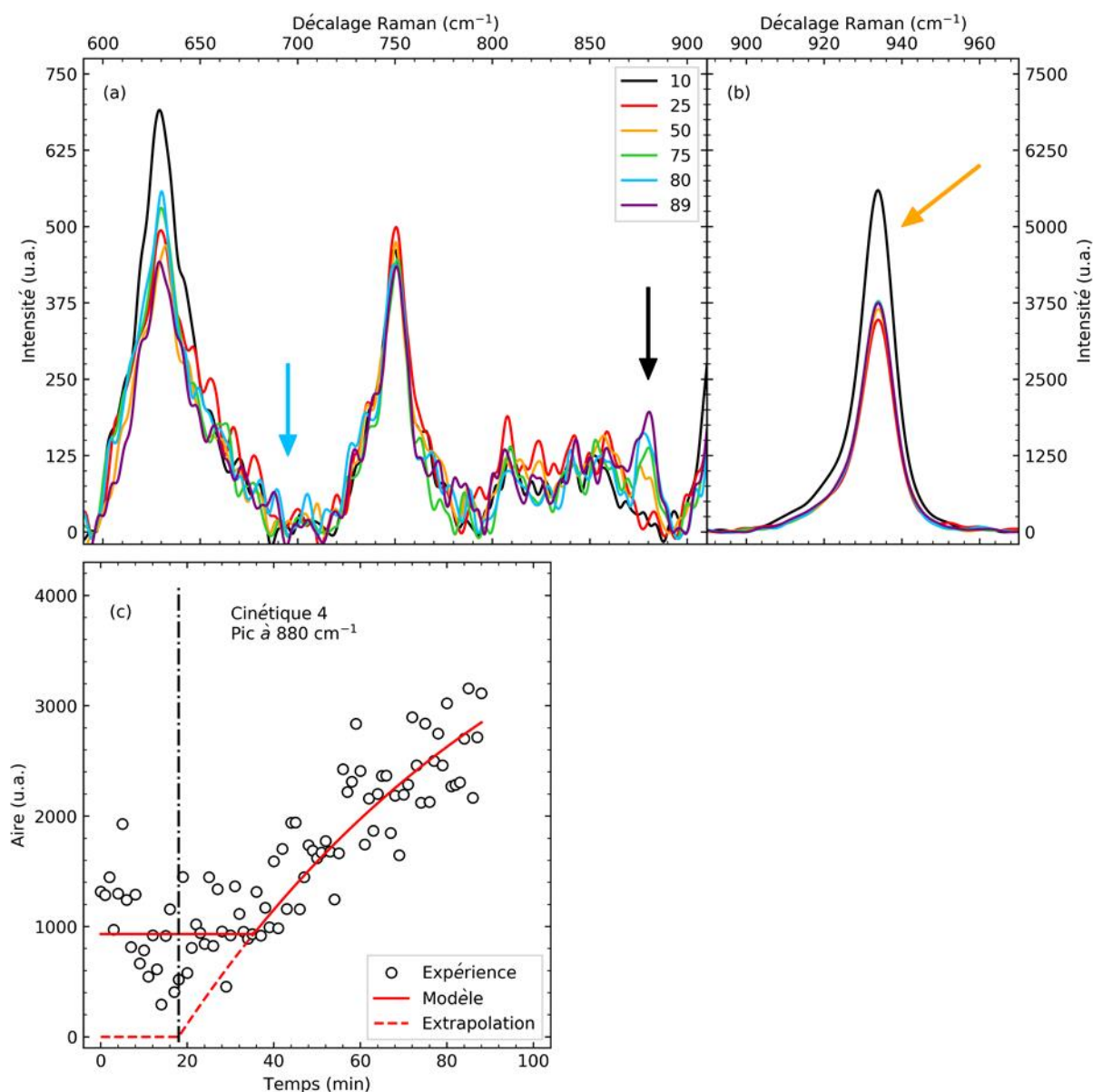


Figure 3.20 – Spectres Raman de la cinétique 4 pour des décalages Raman de 600 – 900  $\text{cm}^{-1}$  (a) et 900 – 960  $\text{cm}^{-1}$  (b) à différents instants (unité en minutes). La flèche noire du graphique (a) met en évidence la présence du pic associé à la présence de l'éthanol et la flèche en cyan à l'absence de liaison Si–O–Si. La flèche orange du graphique (b) met en évidence la présence des ions  $(\text{ClO}_4)^-$ . Le graphique (c) correspond à l'évolution de l'aire du pic centré à 880  $\text{cm}^{-1}$ . La droite mixte tiret/pointillé correspond à l'injection simultanée de la soude et du TEOS. Les courbes rouges en ligne pleine et pointillé correspondent respectivement à l'équation (3.7) et à l'équation (2) de (3.7) appliquée à tout temps.

### 3.2.3.2.2 Evolution du pH et de la diffusion pour la cinétique 4

La Figure 3.21 (a) présente l'évolution du pH de la cinétique 4 au cours du temps. Avant l'ajout de la soude le pH mesuré est de 3,4. Cette valeur est cohérente avec celle mesurée en conditions millimolaire (4,1) et décimolaire (2,8).<sup>2</sup> Lorsque la solution basique est ajoutée, le pH de la solution augmente brusquement jusqu'à 4,6 en trente secondes puis diminue à 4,1 à 90 minutes. Nous pouvons remarquer que la variation de pH observée est similaire à celle de la cinétique 3 (Figure 3.15 a). Le moment où est injecté le précurseur de silicium ne modifie pas l'évolution du pH de la solution.

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

La Figure 3.21 (b) présente l'évolution de l'intensité diffusée initiale  $I_0$  à  $q_0 = 3,2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  en fonction du temps. Avant l'ajout de la soude l'intensité mesurée est comparable à la cinétique 3. Lors de l'injection,  $I_0$  augmente fortement, cependant la valeur maximale ( $4,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ) est plus faible que celle de la cinétique 3. Cette différence peut être due à la formation d'agrégats polycationiques d'aluminium plus petits ou en plus faibles concentrations. Une fois l'ajout terminé, l'intensité initiale diminue, passe par un minimum ( $1,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ) vers 46 minutes puis ré-augmente à  $2,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  à 88 minutes.

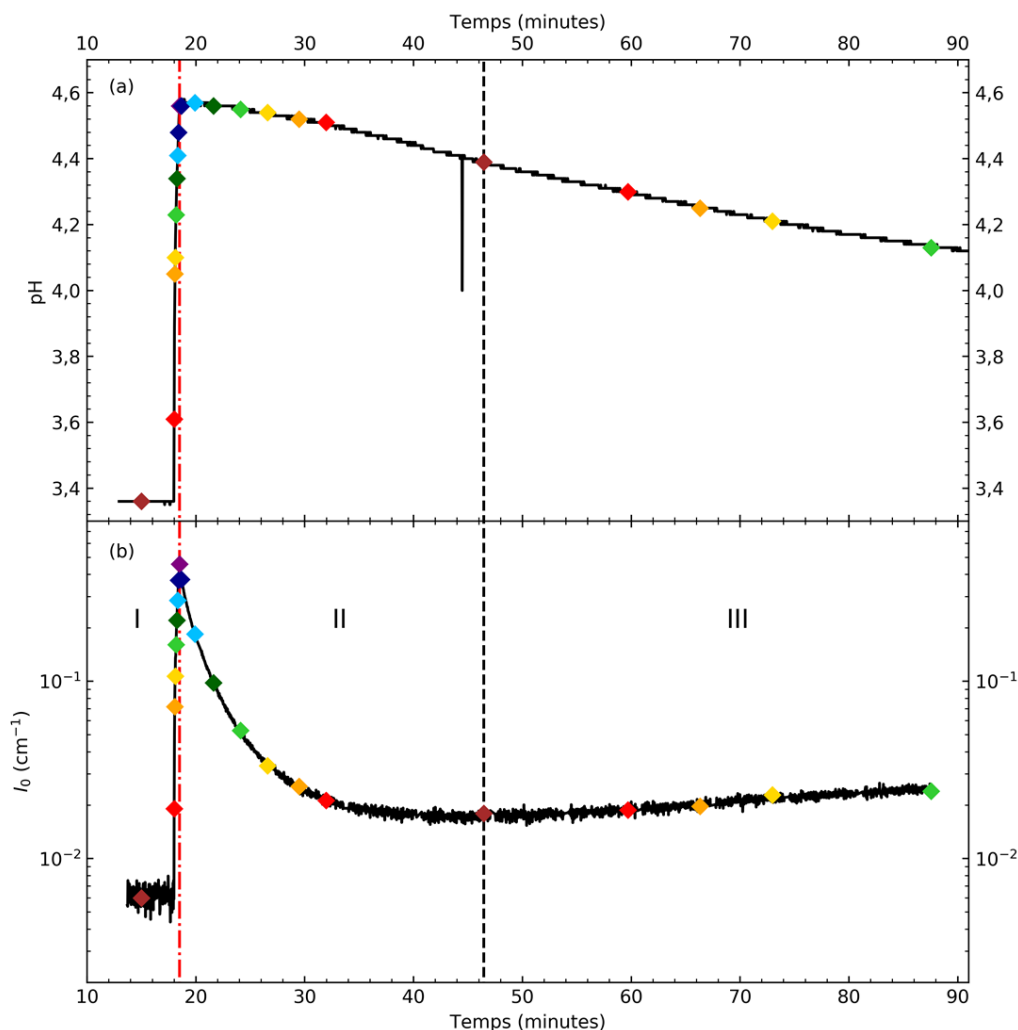


Figure 3.21 – Evolution du pH (a) et de  $I_0$  (b) au cours du temps pour la cinétique 4. La droite mixte tiret/pointillé rouge correspond à l'injection simultanée de la soude et du TEOS et au début de son hydrolyse. La droite en tiret noire correspond quant à elle au moment où  $I_0$  est minimale. Les différents losanges de couleur sont des marqueurs temporels pour la Figure 3.22

Pour la cinétique 3, la soude est injectée 5 minutes avant le TEOS. Lorsque que le silicium commence à s'hydrolyser et à être disponible pour réagir avec l'aluminium, ce dernier a consommé les ions  $\text{HO}^-$  pour former des agrégats polycationiques de plusieurs dizaines de nanomètres et la dépolymérisation/réorganisation a débuté. Pour la cinétique 4, durant l'injection, sont présents au même moment des hydroxydes et le silicium. L'intensité initiale  $I_0$  plus faible observée pour la cinétique 4 par rapport à la cinétique 3, à la fin de l'injection, peut être due à la présence de quelques tétraèdres de silicium partiellement hydrolysés qui réagiraient avec l'aluminium via des liaisons Si-O-Al bloquant ainsi la croissance des agrégats.

Nous pouvons définir trois zones I, II et III correspondant respectivement aux temps jusqu'à ce que  $I_0$  soit maximale, jusqu'à ce que  $I_0$  soit minimale et où  $I_0$  ré-augmente.

L'évolution des courbes SAXS aux temps indiqués par les losanges de la Figure 3.21 pour les trois zones est présentée en Figure 3.22. Celle-ci est très similaire à celle de la cinétique 3 (Figure 3.16).

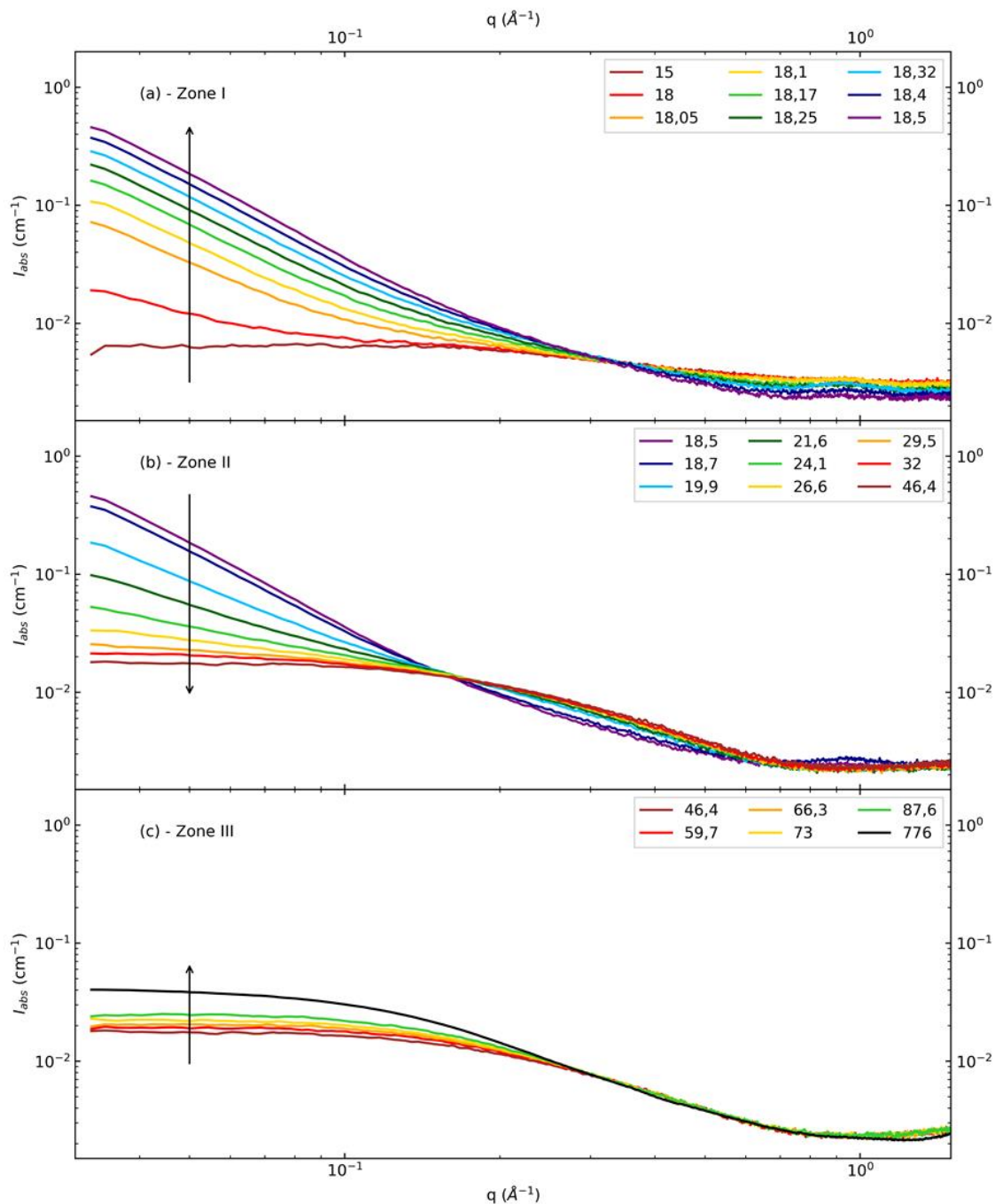


Figure 3.22 – Evolution des courbes SAXS pour la cinétique 4 pour les zones I (a), II (b) et III (c). Les temps indiqués (en minutes) correspondent aux temps indiqués par les losanges de la Figure 3.21.

Pour la zone I (a), nous pouvons tout d'abord observer que lorsque la soude est ajoutée il y a une forte augmentation de l'intensité diffusée à  $q < 0,3 \text{\AA}^{-1}$ . La pente de celles-ci augmente également durant l'injection jusqu'à être maximale à la fin de l'ajout à 2,3. Les agrégats formés par la polymérisation de l'aluminium font plusieurs dizaines de nanomètres. Dans la zone II (b), nous pouvons remarquer une

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

baisse rapide de  $I_0$  associée à la dépolymérisation/restructuration de l'aluminium. Les courbes se structurent progressivement et lorsque  $I_0$  est minimale, à 46,4 minutes, le rayon de giration calculé pour  $q < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  est de 5,8 Å soit un rayon de 7,5 Å pour des particules sphériques. Celui-ci est comparable à celui obtenu dans le cas de la cinétique 3. Enfin, concernant la zone III (c), nous pouvons observer que les courbes de diffusion présentent toujours la même forme, l'intensité à  $q > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  n'évolue pas alors que pour  $q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  celle-ci augmente. Ceci tend à indiquer que les nanoobjets sont de plus en plus grands. Le rayon de giration mesuré dans la zone III croît et à la fin de l'expérience (*i.e.* 92 minutes) celui-ci est de 7,2 Å. Comme pour les autres cinétiques, la solution a été laissée à vieillir pendant onze heures puis a été remesurée en SAXS (courbe noire (c)). L'intensité diffusée a continué à augmenter pour  $q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  alors que celle à  $q > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  est restée quasiment constante. Le rayon de giration mesuré à 776 minutes est de 9,8 Å, soit un rayon de 13 Å pour des particules sphériques.

#### 3.2.3.2.3 Modélisation des courbes de diffusion par des différentes populations de proto-imogolites pour la cinétique 4

La modélisation des courbes SAXS à 46 minutes (lorsque  $I_0$  est minimale), 88 minutes (à la fin de l'expérience) et à 776 minutes (après la période de vieillissement) est présentée en Figure B.1. La distribution en masse des différentes proto-imogolites utilisées pour modéliser les courbes SAXS aux différents temps est présentée en Figure 3.23.

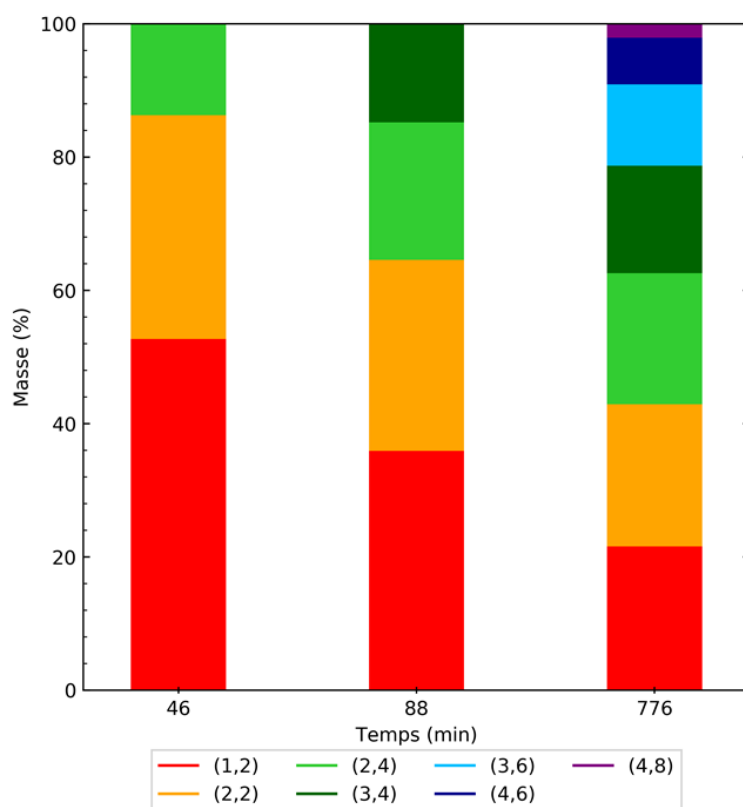


Figure 3.23 – Distribution en masse des proto-imogolites utilisées pour modéliser les courbes de diffusion à 46 ( $I_0$  minimale), 88 (fin de la session de mesure) et 776 minutes (après la période vieillissement) de la cinétique 4.

Lorsque  $I_0$  est minimale, la dispersion est composée à 53 % de proto-imogolite (1,2), 33 % de proto-imogolite (2,2) et 14 % de proto-imogolite (2,4). La taille moyenne de cette distribution de proto-

imogolites est de l'ordre de 15 Å compatible avec le rayon de giration mesuré. Au fur et à mesure que la dispersion vieillie, l'intensité diffusée est dominée par des proto-imogolites de plus en plus grandes. La proportion de proto-imogolite de petites tailles diminue au profit des plus grandes. Après la période de vieillissement, la dispersion est constituée de proto-imogolites dont la distribution en taille se décale vers des tailles plus grandes. La taille caractéristique du système, moyennée par la proportion en masse de chaque espèce, est de 19 Å (Tableau 3.3). Comme pour la cinétique 3, cette valeur est légèrement plus faible que celle obtenue avec le rayon de giration. Nous pouvons noter que les distributions des proto-imogolites entre les cinétiques 3 et 4 aux différents temps sont très proches.

#### 3.2.3.2.4 Etude de la hydrolyse et de la condensation du TEOS en l'absence du sel d'aluminium pour la cinétique TEOS réf

Afin de vérifier si l'absence de liaisons Si–O–Si est due à la présence de l'aluminium dans la solution, nous avons préparé une synthèse sans  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$  en condition centimolaire avec le TEOS injecté 10 minutes avant la soude (Figure 3.24). Cette cinétique est appelée référence TEOS.

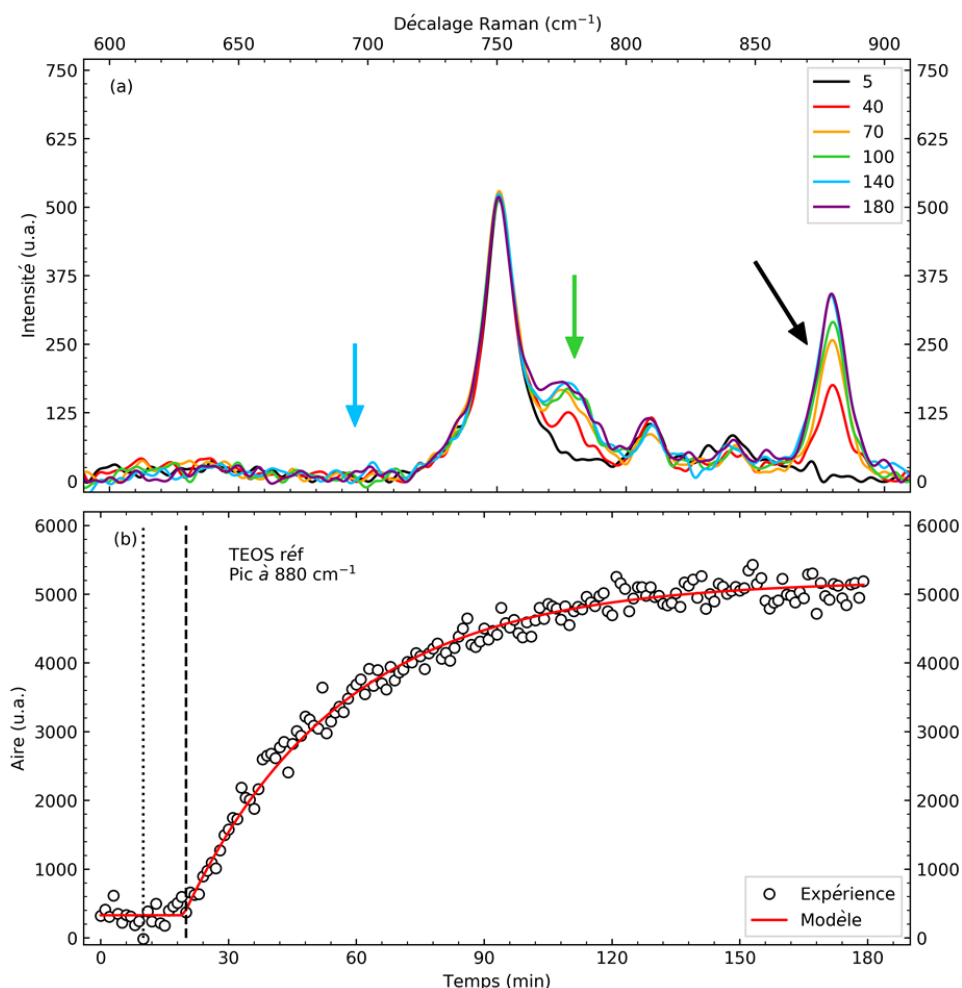


Figure 3.24 – Spectre Raman de la cinétique référence TEOS pour un décalage Raman de 600 – 900  $\text{cm}^{-1}$  (a) à différents instants (unité en minutes). Les flèches cyan, verte et noire mettent respectivement en évidence la présence/l'absence des pics associés aux liaisons Si–O–Si, aux elongations antisymétriques de Si–O dans  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et à l'éthanol. Le graphique (b) correspond à l'évolution de l'aire du pic centré à 880  $\text{cm}^{-1}$ . Les droites en pointillé et en tiret correspondent respectivement aux ajouts du TEOS et de la soude.



### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

---

Il est important de noter ici que l'expérience est réalisée à pH basique ( $> 11$ ) alors que celles des cinétiques 3 et 4 sont à pH acide ( $< 5$ ). Concernant la zone pour un décalage Raman de  $600 - 900 \text{ cm}^{-1}$  (a), nous pouvons remarquer la présence du pic associé à l'éthanol ( $880 \text{ cm}^{-1}$  flèche noire) qui croît au cours de l'expérience.

Nous pouvons également observer un autre pic qui augmente à  $780 \text{ cm}^{-1}$  (flèche verte). Celui-ci est associé à l'élongation antisymétrique des liaisons Si–O dans  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .<sup>24</sup> Enfin, comme pour les cinétiques 3 et 4, il n'y a pas de pic situé à  $695 \text{ cm}^{-1}$ . L'absence de liaisons Si–O–Si n'est ainsi pas seulement due à la présence de l'aluminium. L'évolution de l'aire du pic à  $880 \text{ cm}^{-1}$  est présentée en (Figure 3.24 (d)). Comme pour les cinétiques 3 et 4, l'hydrolyse du silicium n'est pas terminée vers 100 minutes. Si nous supposons que le plateau observé à partir de 150 minutes correspond à l'hydrolyse totale des groupes –O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) du silicium, alors à 130 minutes 95 % de ces groupes sont hydrolysés. Ceci laisse à supposer qu'une partie des tétraèdres portés par les proto-imogolites ne sont pas tous en configuration Q3 *i.e.* lié aux octaèdres par trois liaisons Si–O–Al.

#### 3.2.3.2.5 Conclusion sur l'effet de l'instant où le TEOS est injecté par rapport à la soude

La Figure 3.25 présente les courbes SAXS des cinétiques 3 et 4 à différents instants : (a) lorsque  $I_0$  est maximale *i.e.* à la fin de l'injection de la soude ; (b) lorsque  $I_0$  est minimale ; (c) à la fin de la session de mesure ; (d) après la période de vieillissement. Comme pour la vitesse d'ajout de la soude des cinétiques 1 et 2, le moment où le TEOS est injecté par rapport à la soude a un effet sur les premiers instants de la réaction. Notamment à la fin de l'injection de la soude (a), les courbes SAXS ne sont pas équivalentes entre les deux cinétiques. La pente et l'intensité initiale plus faibles de la cinétique 4 laissent à suggérer que les agrégats d'aluminium sont plus petits ou moins compacts. Le silicium hydrolysé joue ainsi un rôle durant la formation des assemblages polycationiques d'aluminium. Lorsque  $I_0$  est minimale (b), après la dépolymérisation et la réorganisation de l'aluminium, les courbes de diffusion sont presque équivalentes. Nous pouvons noter que l'intensité initiale diffusée est légèrement plus élevée pour la cinétique 4. Ceci peut être lié au silicium hydrolysé qui est présent dans la solution plus longtemps pour la cinétique 4 que pour la cinétique 3. Celui-ci a ainsi plus de temps pour créer des liaisons Si–O–Al et former des structures de proto-imogolites de plus en plus grandes.

À la fin de la session de mesure (c) et après la période de vieillissement (d) les courbes sont de nouveau superposables. Il est intéressant de noter que la cinétique 4 a subi un vieillissement plus long que la cinétique 3 (2 heures de plus) et que la taille caractéristique des objets les constituants sont similaires. Nous pouvons supposer que la croissance des proto-imogolites est limitée par leur taille *i.e.* plus elles sont grandes plus leur croissance est ralentie. La Figure 3.18 (d) et la Figure 3.23 montrent que la taille moyenne des proto-imogolites augmente avec le temps et après la période de vieillissement celle-ci est de l'ordre de 1,9 nm.

Ainsi, l'écart entre les temps d'injection de la soude et du silicium a un effet sur les premiers instants de la synthèse. Suivant le moment où ce dernier est injecté, les agrégats polycationiques d'aluminium sont plus ou moins grands ou compacts. Cependant, comme pour la vitesse d'ajout de la soude, les deux cinétiques ne présentent quasiment plus de différences moins d'une heure après la fin de l'injection de la soude.

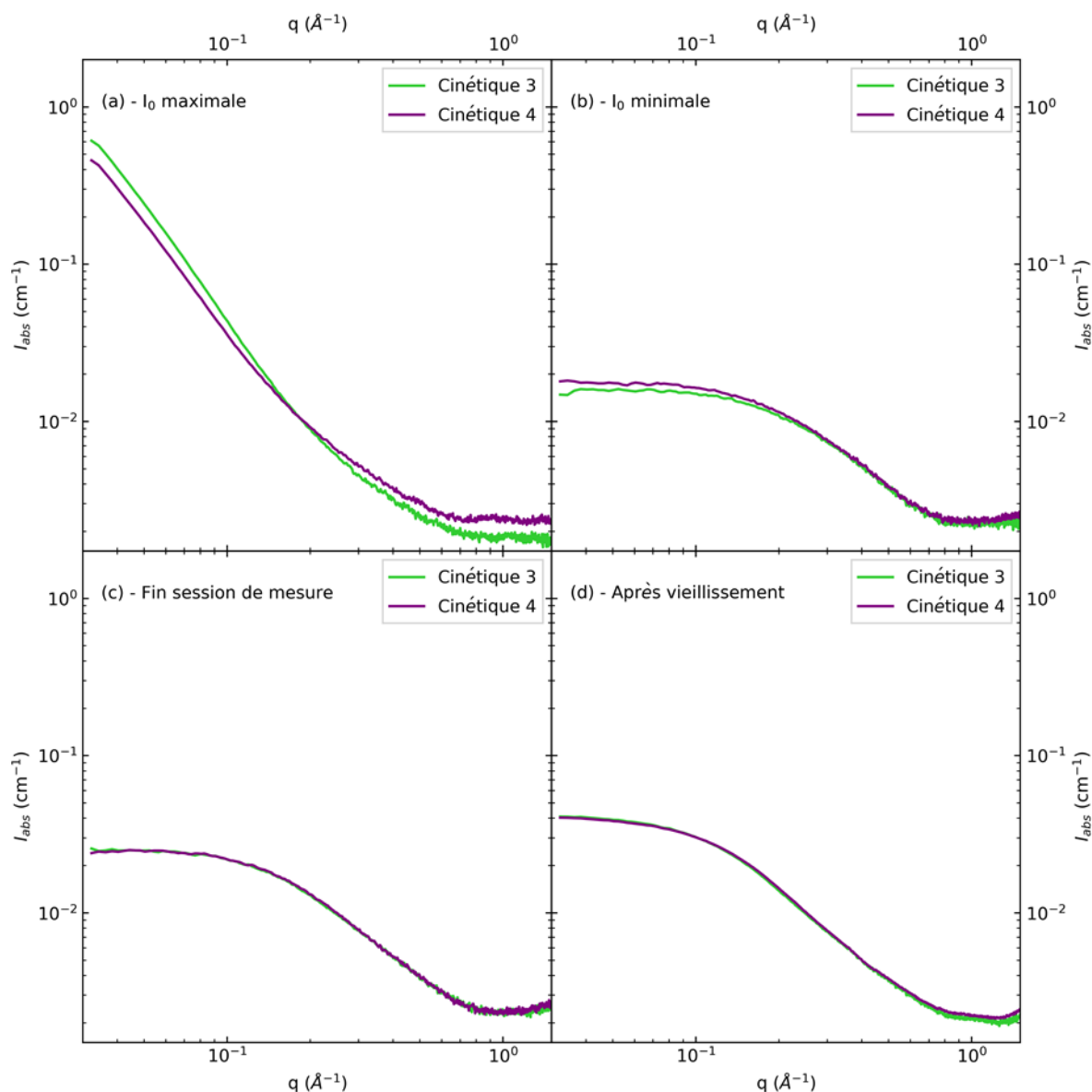


Figure 3.25 – Courbes SAXS des cinétiques 3 (vert) et 4 (violet) à quatre instants : (a) lorsque  $I_0$  est maximale ; (b) lorsque  $I_0$  est minimale ; (c) à la fin de la session de mesure ; (d) après la période de vieillissement.

### 3.2.4 Synthèse en condition centimolaire à base de TEMS

#### 3.2.4.1 Effet du précurseur de silicium

L'étude de ces 4 cinétiques nous a permis de mettre en évidence que les premiers instants des synthèses avec comme précurseurs le TEOS et le perchlorate d'aluminium sont différents suivant la concentration. Les imogolites, en synthèse sel d'aluminium/TEOS, sont très généralement obtenues en condition millimolaire alors que les allophanes sont obtenus à plus haute concentration.<sup>2, 3</sup> Cependant, dans le cas de synthèse d'imogolite-méthylée, Amara et coll. ont montré qu'il est possible d'obtenir des nanotubes en condition décimolaire avec comme précurseurs un sel d'aluminium et du TEMS.<sup>29</sup> La concentration des précurseurs ou la force ionique des solutions ne semble pas être le seul

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

paramètre contrôlant la formation des nanotubes. Nous avons alors étudié les premiers instants de synthèses en condition centimolaire avec comme précurseur de silicium le TEMS.

#### 3.2.4.1.1 Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEMS pour la cinétique 5

La Figure 3.26 (a) présente les spectres Raman de la cinétique 5 (soude injectée 5 minutes avant le TEMS) à différents instants de la synthèse pour un décalage Raman de 600 – 900  $\text{cm}^{-1}$ .

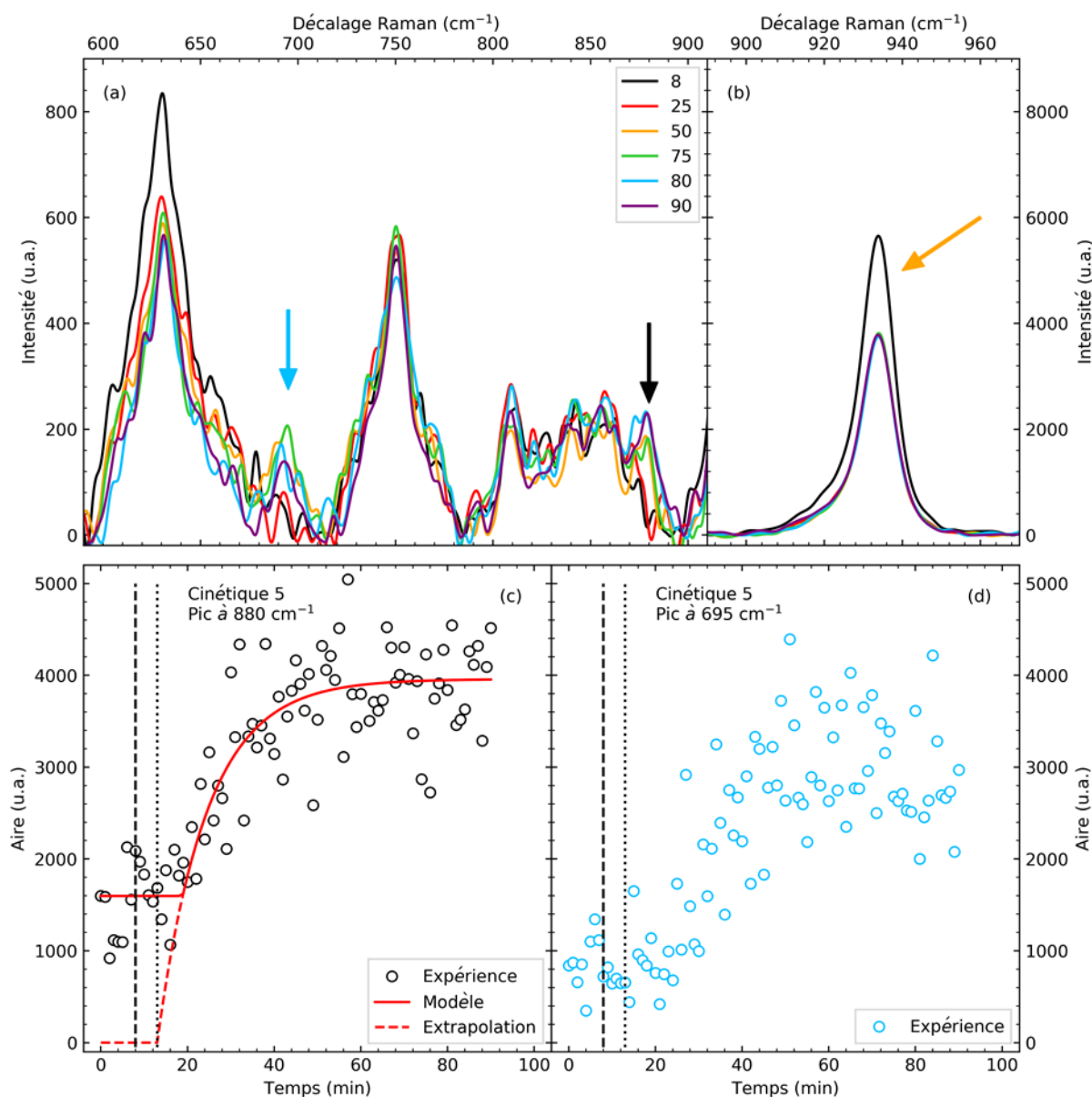


Figure 3.26 – Spectres Raman de la cinétique 5 pour des décalages Raman de 600 – 900  $\text{cm}^{-1}$  (a) et 900 – 960  $\text{cm}^{-1}$  (b) à différents instants (unité en minutes). Les flèches noire et cyan (a) mettent respectivement en évidence la présence des pics associés à l'éthanol et à aux liaisons Si–O–Si. La flèche orange du graphique (b) met en évidence la présence des ions  $(\text{ClO}_4)^-$ . Les graphiques (c) et (d) correspondent respectivement à l'évolution de l'aire des pics centrés à 880 et 695  $\text{cm}^{-1}$ . Les droites en tiret et en pointillé correspondent respectivement aux ajouts de la soude et du TEMS. Les courbes rouges en ligne pleine et pointillée correspondent respectivement à l'équation (3.7) et à l'équation (2) de (3.7) appliquée à tout temps.

Nous pouvons tout d'abord noter la présence du pic à 880  $\text{cm}^{-1}$  typique de la présence d'éthanol (flèche noire) ainsi que du pic à 695  $\text{cm}^{-1}$  (flèche cyan) associé aux liaisons Si–O–Si qui croissent au cours du

temps. La Figure 3.26 (b) présente les spectres Raman de la cinétique à différents instants de la synthèse pour un décalage Raman de 900 – 960  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic intense observé à 935  $\text{cm}^{-1}$  est associé aux ions perchlorates. La courbe noire correspond à un temps avant l'injection de la solution de soude et les autres courbes à des temps après l'injection. Le pic diminue d'un tiers après l'ajout de la soude.

Afin de suivre l'hydrolyse du précurseur de silicium ainsi que la formation de silice, l'aire des pics à 880 (c) et 695  $\text{cm}^{-1}$  (d) a été calculée. Les cercles vides noirs et cyans correspondent respectivement à l'aire des pics d'éthanol et de silice. Les courbes rouges en ligne pleine et en pointillée correspondent respectivement à l'équation (3.7) et à l'équation (2) de (3.7) appliquée à tout temps. Les valeurs des paramètres sont présentés dans le Tableau 3.2. Nous pouvons tout d'abord remarquer qu'à la fin de la session de mesure, la réaction d'hydrolyse semble terminée. Nous pouvons également observer que cette réaction débute au moment où le TEMS est injecté. Il est intéressant de noter que l'hydrolyse du TEMS est plus rapide que celle du TEOS alors que d'un point de vue stérique celle-ci devrait être défavorisée (l'hydrolyse se faisant par l'intermédiaire d'une molécule d'eau (3.2)). L'étude menée par Schmidt et coll. montre qu'en milieu acide, la vitesse d'hydrolyse des composés de type  $(\text{CH}_3)_x\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}$  (avec x compris entre 0 et 3) augmente avec x.<sup>30</sup> Ils mettent en avant que cette accélération peut être expliquée par la formation d'ion de type  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$  ou  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+$  stabilisé par l'effet inductif  $I^+$  des groupes méthyles. Concernant le pic à 695  $\text{cm}^{-1}$  associé aux liaisons Si–O–Si, le mécanisme de condensation semble également commencer lorsque le TEMS est injecté dans la solution. Le modèle utilisé précédemment pour décrire l'évolution du pic à 880  $\text{cm}^{-1}$  ne permet pas de décrire correctement celle de ce pic. En effet, nous pouvons noter que l'aire de celui-ci augmente jusqu'à 60 minutes puis semble diminuée.

Afin mieux percevoir l'évolution de la silice tout au long de la synthèse, nous avons réitéré l'expérience en augmentant le temps de mesure. Celle-ci est appelée cinétique 5', la soude est ajoutée à 5 minutes et le TEMS à 10 minutes. La Figure 3.27 (a) présente les spectres Raman de la cinétique 5' à différents instants de la synthèse pour un décalage Raman de 600 – 900  $\text{cm}^{-1}$  et la Figure 3.27 (b) pour un décalage de 900 – 960  $\text{cm}^{-1}$ . Nous pouvons noter la présence du pic à 880  $\text{cm}^{-1}$  typique de la présence d'éthanol (flèche noire), du pic à 695  $\text{cm}^{-1}$  (flèche cyan) associé aux liaisons Si–O–Si et à 935  $\text{cm}^{-1}$  (flèche orange) caractéristique des ions perchlorates. Ce dernier diminue d'un facteur un tiers après l'ajout de la soude. L'aire du pic associé à l'éthanol est représentée en Figure 3.27 (c). Les courbes rouges en ligne pleine et en pointillée correspondent respectivement à l'équation (3.7) et à l'équation (2) de (3.7) appliquée à tout temps. Les paramètres utilisés sont décrits dans le Tableau 3.2. Contrairement à la cinétique 5, l'hydrolyse du TEMS ne commence pas au moment où il est injecté mais 5 minutes plus tard. De même la constante de réaction est quasiment 3 fois plus faible. Ici, les milieux réactionnels n'ont pas été thermostatés. Les différences observées entre ces deux cinétiques peuvent être liés à une température de réaction différente durant les expériences. Cependant, nous pouvons remarquer que l'hydrolyse est quasiment terminée en fin de session de mesure.

Concernant le second pic à 695  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 3.27 (d)), nous pouvons observer que la condensation du TEMS commence peu de temps après son injection. L'aire du pic augmente jusqu'à 90 minutes puis diminue *i.e.* la silice amorphe hybride formée est ensuite consommée. Ici, les mécanismes ayant lieu peuvent être assimilés à des réactions élémentaires monomoléculaires successives décrites par les équations suivantes :



avec A, B et C qui correspondraient respectivement au TEMS, à la silice amorphe hybride et à des structures polycationiques d'aluminium et de silicium.  $k_{1s}$  et  $k_{2s}$  sont les constantes de réactions.

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

L'évolution de la concentration en B, *i.e.* l'aire  $A$  du pic à  $695\text{ cm}^{-1}$  associée aux liaisons Si–O–Si, est décrit, dans notre cas, par :

$$\begin{cases} (1) \text{ si } t < t_{1s} \text{ alors } A(t) = C_{2s} \\ (2) \text{ si } t > t_{1s} \text{ alors } A(t) = C_{1s} * (e^{-k_{1s}(t-t_{1s})} - e^{-k_{1s}(t-t_{1s})}) + C_{2s} \end{cases} \quad (3.9)$$

avec  $C_{1s}$  une constante,  $C_{2s}$  correspondant à l'aire initiale et  $t_{1s}$  le décalage en temps. La courbe rouge en ligne pleine correspond à l'équation (3.9). La courbe en pointillé correspond au cas où l'équation (2) de (3.9) est appliquée pour tout  $t$  et avec  $A > 0$ . Les paramètres du modèles sont décrits dans le Tableau 3.4. Le temps correspondant au début de la condensation  $t_{ini}$  et à l'instant où l'aire du pic est maximale  $t_{Amax}$  sont également indiqués.

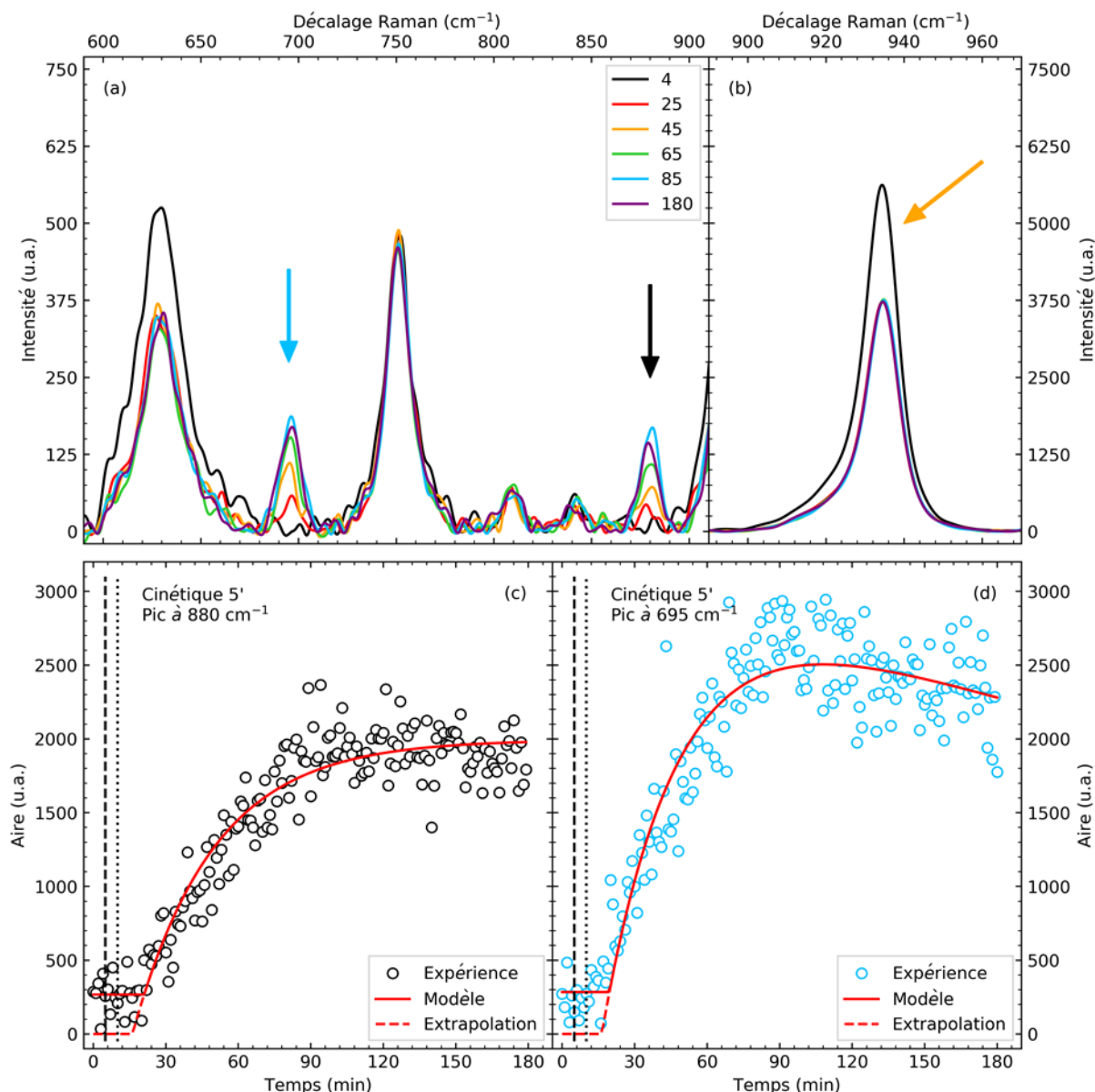


Figure 3.27 – Spectres Raman de la cinétique 5' pour des décalages Raman de  $600 - 900\text{ cm}^{-1}$  (a) et  $900 - 960\text{ cm}^{-1}$  (b) à différents instants (unité en minutes). Les flèches noire et cyan (a) mettent respectivement en évidence la présence des pics associés à l'éthanol et à aux liaisons Si–O–Si. La flèche orange du graphique (b) met en évidence la présence des ions ( $\text{ClO}_4^-$ ). Les graphiques (c) et (d) correspondent respectivement à l'évolution de l'aire des pics centrés à  $880$  et  $695\text{ cm}^{-1}$ . Les droites en tiret et en pointillé correspondent respectivement aux ajouts de la soude et du TEMS. Les courbes rouges en ligne pleine et pointillé du graphique (c)/(d) correspondent respectivement à l'équation (3.7)/(3.9) et à l'équation (2) de (3.7)/(3.9) appliquée à tout temps.

Ces mesures indiquent qu'en fin de session de mesure, une partie des tétraèdres de silicium hydrolysés est engagée dans des structures amorphes de silice hybride. Cependant, nous ne pouvons conclure quant à la quantité des siliciums présents dans ces structures. La diminution observée après 90 minutes peut être liée à la consommation des tétraèdres de silicium non engagés dans les structures amorphes par les assemblages d'aluminiums. Le décalage de l'équilibre entre ces tétraèdres et ceux présents dans les structures amorphes aurait ainsi pour conséquence la dissolution de ces structures.

Tableau 3.4 – Paramètres utilisés pour modéliser l'évolution du pic à  $695\text{ cm}^{-1}$ . Les temps correspondant respectivement au début de l'hydrolyse  $t_{ini}$  et au moment où l'aire est maximale  $t_{A,max}$  sont également indiqués.

Cinétique	$C_{1s}$	$C_{2s}$	$t_{1s}(\text{min})$	$k_{1s}(\text{min}^{-1})$	$k_{2s}(\text{min}^{-1})$	$t_{ini}(\text{min})$	$t_{A,max}(\text{min})$
5'	3020	284	19,6	$2,53 \times 10^{-3}$	$3,09 \times 10^{-2}$	16,4	88,4
6'	2130	283	5,91	$1,59 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-1}$	5,00	32,6

#### 3.2.4.1.2 Evolution du pH et de la diffusion pour la cinétique 5

La Figure 3.28 (a) présente l'évolution du pH de la cinétique 5 au cours du temps. Avant l'ajout de la soude le pH mesuré est de 3,4. Lorsque la solution basique est ajoutée, le pH de la solution augmente brusquement jusqu'à 4,5 en trente secondes puis diminue à 4,4 à 88 minutes. Nous pouvons remarquer que la diminution de pH est moins intense que celles des cinétiques 3 (Figure 3.15a) et 4 (Figure 3.21a).

La Figure 3.28 (b) présente l'évolution de l'intensité initiale  $I_0$  à  $q_0 = 3,2 \times 10^{-2}\text{ \AA}^{-1}$  en fonction du temps. Avant l'ajout de la soude, l'intensité mesurée est comparable aux cinétiques 3 (Figure 3.15b) et 4 (Figure 3.21b). Lors de l'injection,  $I_0$  augmente fortement jusqu'à  $6,1 \times 10^{-1}\text{ cm}^{-1}$  puis décroît à la fin de celle-ci. Cette diminution est due à la dépolymérisation et à la réorganisation des agrégats polycationiques d'aluminium. Contrairement aux deux autres cinétiques en condition centimolaire où  $I_0$  passe par minimum puis ré-augmente, ici  $I_0$  reste constante après 47 minutes. Ceci tend à indiquer que la concentration ou la taille des nanoobjets n'évolue plus.

L'évolution des courbes SAXS aux temps indiqués par les losanges de la Figure 3.28 pour les trois zones est présentée en Figure 3.29. Celle-ci est très similaire à celle des cinétiques 3 (Figure 3.16) et 4 (Figure 3.22) pour les deux premières zones. Pour la zone I (a), nous pouvons tout d'abord observer que lorsque la soude est ajoutée, il y a une forte augmentation de l'intensité diffusée à  $q < 0,3\text{ \AA}^{-1}$ . La pente de celles-ci augmente également durant l'injection jusqu'à être maximale à la fin de l'ajout à 2,5. Les agrégats formés par la polymérisation de l'aluminium font plusieurs dizaines de nanomètres.

Dans la zone II (b), nous pouvons remarquer une baisse rapide de  $I_0$  associée à la dépolymérisation et à la réorganisation des agrégats d'aluminium. Les courbes se structurent progressivement et lorsque  $I_0$  n'évolue plus à 47 minutes, le rayon de giration calculé pour  $q < 0,2\text{ \AA}^{-1}$  est de  $5,4\text{ \AA}$  soit un rayon de  $7\text{ \AA}$  pour des particules sphériques. Celui-ci est comparable à celui obtenu dans le cas des cinétiques 3 et 4.

Enfin, concernant la zone III (c), nous pouvons observer que les courbes de diffusion présentent toujours la même forme mais qu'elle n'évolue plus. La solution a été laissée vieillir pendant une heure puis a été remesurée en SAXS (courbe noire (c)). L'intensité diffusée pour  $q < 0,3\text{ \AA}^{-1}$  a légèrement augmentée alors que pour  $q > 0,3\text{ \AA}^{-1}$  elle est restée quasiment constante. Le rayon de giration mesuré à 130 minutes est de  $6\text{ \AA}$ .

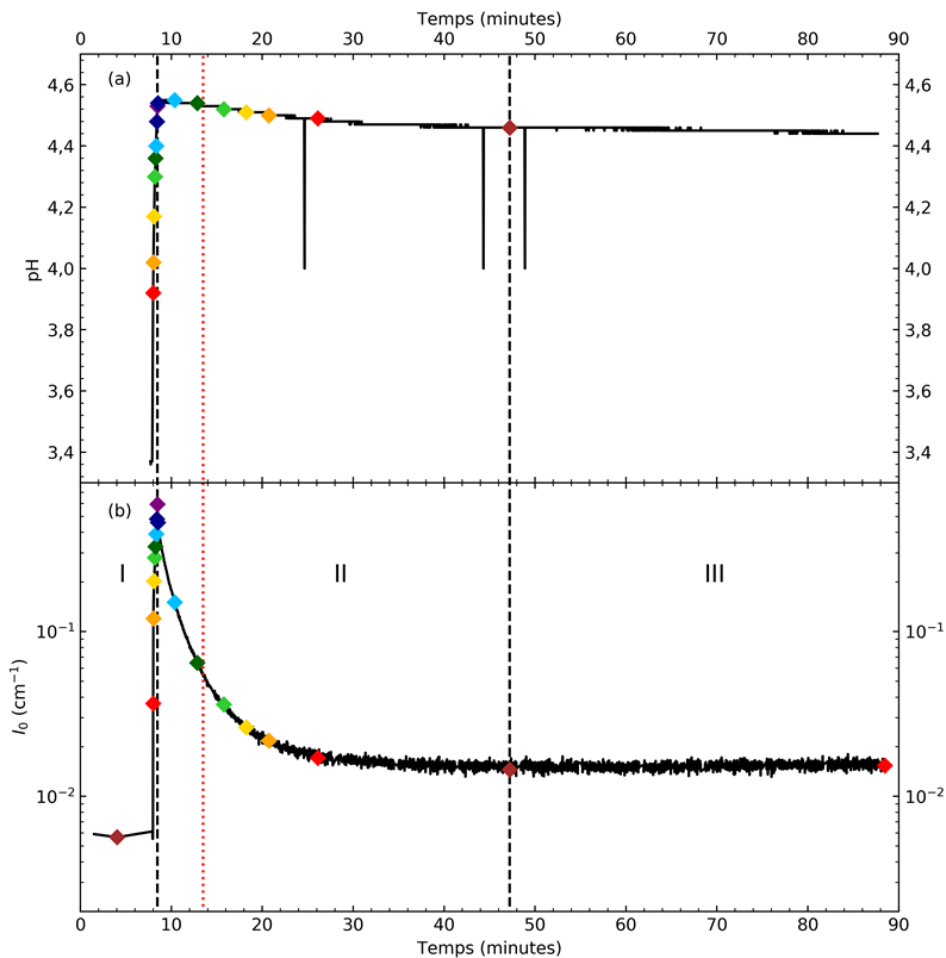


Figure 3.28 – Evolution du pH (a) et de  $I_0$  (b) au cours du temps pour la cinétique 5. Les deux droites en tiret correspondent respectivement à la fin de l'ajout de la soude et au moment où  $I_0$  est minimale. Celle en pointillé rouge correspond à l'injection du TEMS, au début de son hydrolyse et de sa condensation. Les différents losanges de couleur sont des marqueurs temporels pour la Figure 3.29

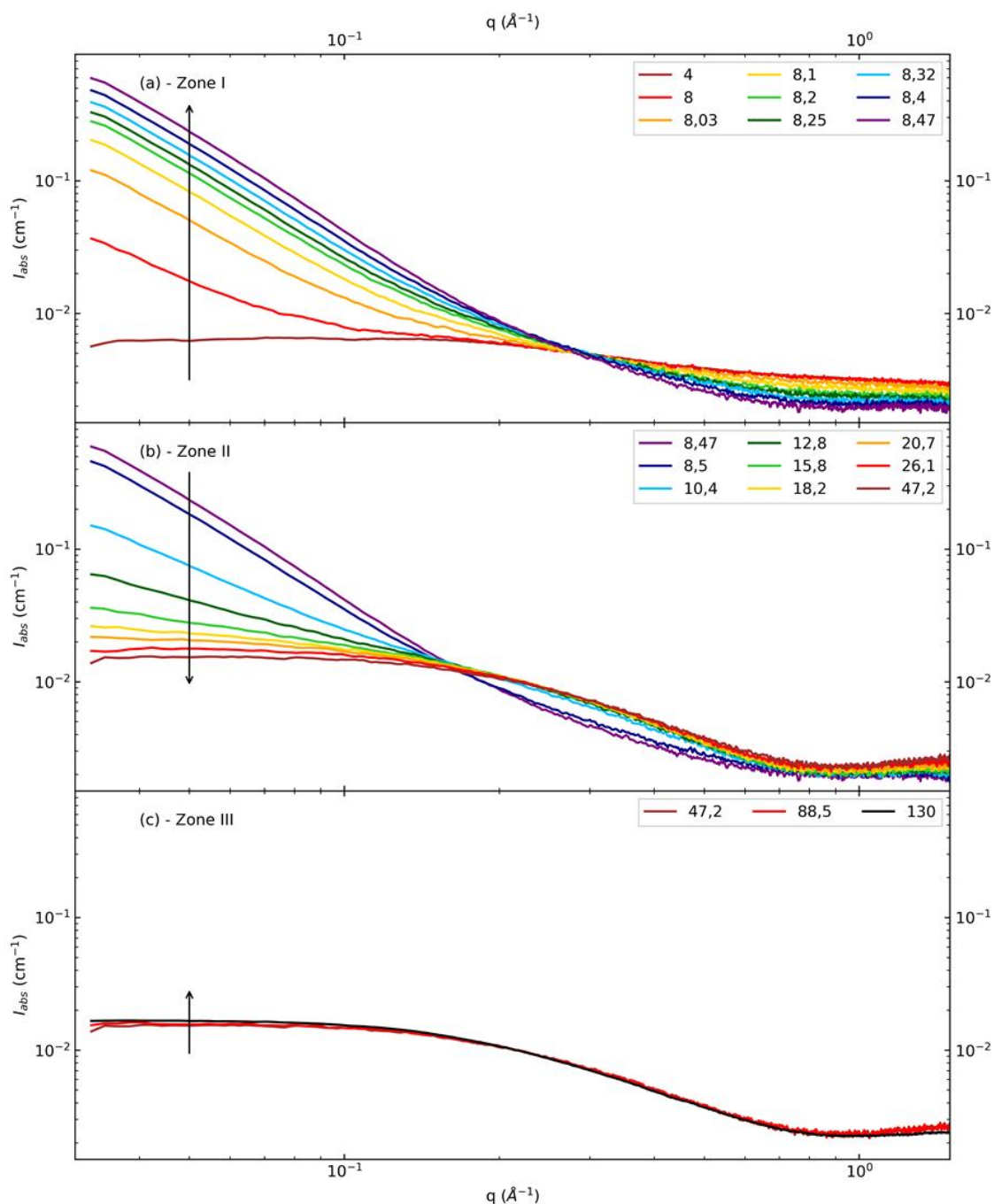


Figure 3.29 – Evolution des courbes SAXS pour la cinétique 5 pour les zones I (a), II (b) et III (c). Les temps indiqués (en minutes) correspondent aux temps indiqués par les losanges de la Figure 3.28.

### 3.2.4.1.3 Modélisation des courbes de diffusion par différentes populations de proto-imogolites pour la cinétique 5

A cause de la présence des structures amorphes hybrides de silicium, la modélisation des courbes SAXS en ne considérant que des structures de type proto-imogolites n'est pas valable. Les mesures précédentes ne nous donnent aucune information sur les structures de silicium. Le rayon de giration mesuré après la période de vieillissement correspond ici à un rayon moyen des différents types d'objet



### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

(silice amorphe et proto-imogolites) pondéré par leur proportion. Nous pouvons donc uniquement affirmer que la dispersion est constituée d'objets donc la taille moyenne globale est de 1,5 nm si nous considérons des objets sphériques.

Lorsque  $I_0$  est minimale vers 47 minutes, la courbe de diffusion semble comparable à celle mesurée pour les cinétiques 3 et 4. Les mesures en spectroscopie Raman indiquent que la silice amorphe hybride est déjà présente mais celle-ci n'a pas atteint sa concentration maximale. Afin de déterminer une taille moyenne de proto-imogolites, nous négligeons la présence la silice et nous appliquons la procédure de modélisation décrite précédemment. La Figure 3.30 présente la modélisation de la courbe de diffusion de la cinétique 5 lorsque  $I_0$  est minimale à 47 minutes. La proportion massique de chaque proto-imogolite est indiquée au-dessus de leur courbe respective. Le modèle parvient à représenter assez fidèlement la courbe expérimentale pour  $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ . En deçà, nous pouvons remarquer un décalage qui peut être lié à la fois à la présence de la silice amorphe et au fait que nous considérons des proto-imogolites sans lacunes dans la couche tétraédrique. La taille moyennée par leur proportion massique de ces proto-imogolites est de l'ordre de 13 Å, valeur compatible avec le rayon de giration mesuré. Cette taille moyenne est ici plus faible que celle obtenue dans le cas des cinétiques 3 et 4. Nous avons également modélisé les courbes de diffusion correspondant au dernier temps de la session de mesure et après la période de vieillissement. Les ajustements des modèles et les distributions en masse des proto-imogolites utilisées sont décrits en Figure B.2. La taille moyenne de la distribution de proto-imogolites (en négligeant la présence de la silice amorphe hybride) calculée après la période de vieillissement est de 14,1 Å (Tableau 3.3). Cette valeur est compatible avec le rayon de giration mesuré (6,0 Å) et le rayon associé à des particules sphériques calculé (7,7 Å).

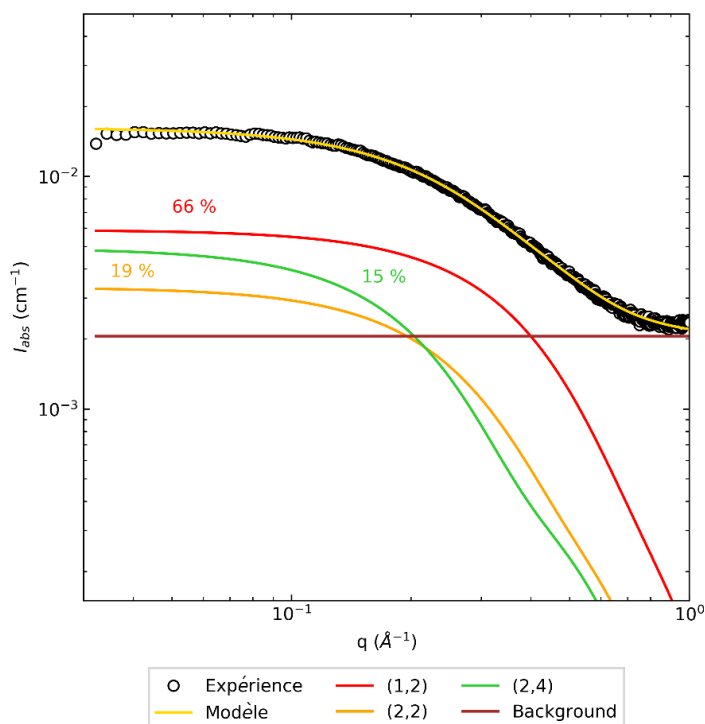


Figure 3.30 – Ajustement par une combinaison de proto-imogolites de la courbe SAXS (cercles vides noirs) de la cinétique 5 lorsque  $I_0$  est minimale à 47 minutes. Les pourcentages indiqués correspondent à la proportion en masse associée à chaque taille de proto-imogolite.

## 3.2.4.1.4 Conclusion sur l'effet du précurseur de silicium

La Figure 3.31 présente les courbes SAXS des cinétiques 3 – TEOS (vert) et 5 – TEMS (noir) à différents instants : (a) lorsque  $I_0$  est maximale *i.e.* à la fin de l'injection de la soude ; (b) lorsque  $I_0$  est minimale ; (c) après la période de vieillissement. Nous pouvons tout d'abord remarquer qu'à la fin de l'ajout de la solution de NaOH (a) les courbes des deux cinétiques sont identiques. En effet, le silane n'est pas encore présent en solution.

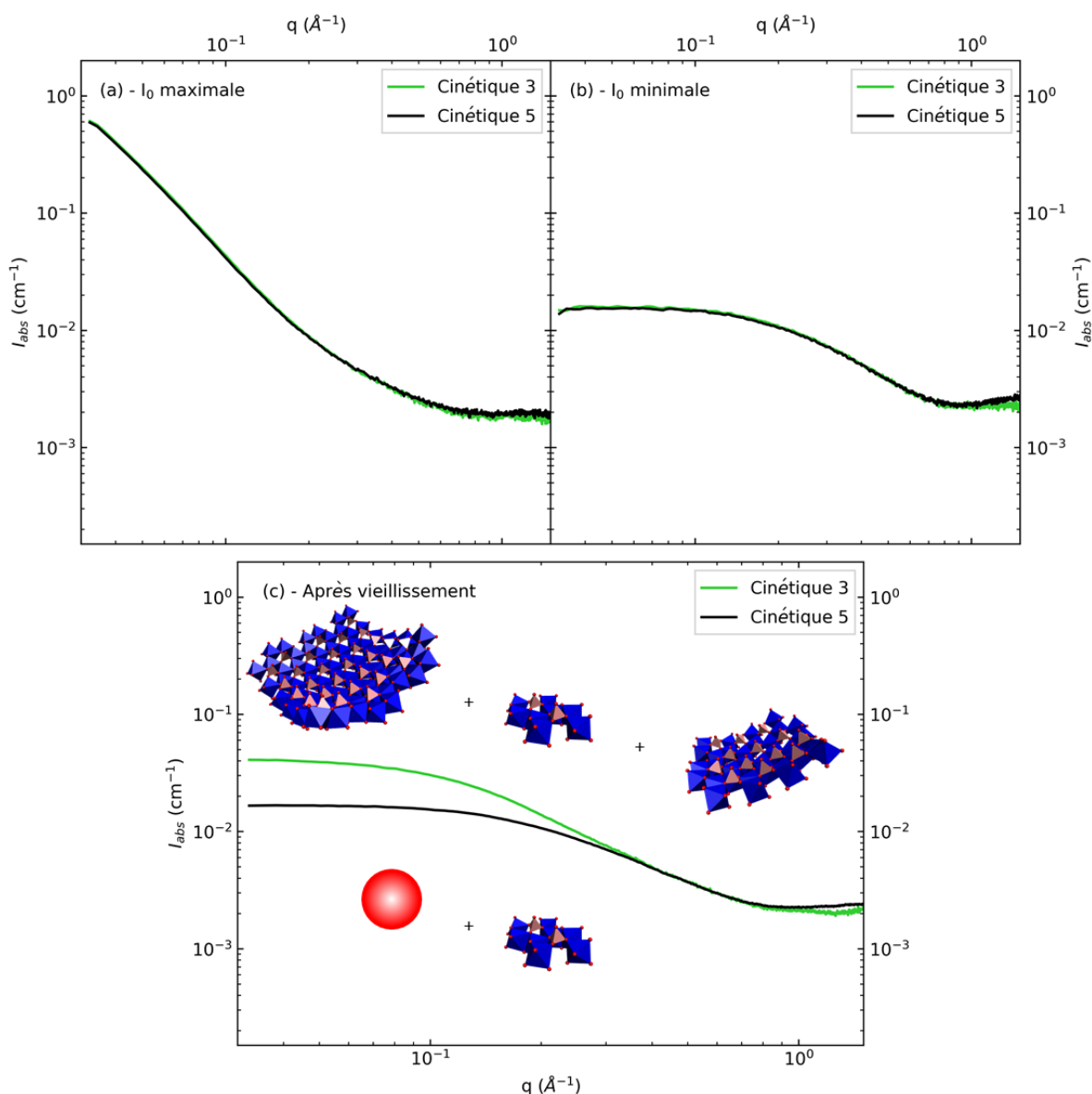


Figure 3.31 – Courbes SAXS des cinétiques 3 (vert) et 5 (noir) à 3 instants : (a) lorsque  $I_0$  est maximale ; (b) lorsque  $I_0$  est minimale ; (c) après la période de vieillissement. Concernant les modèles 3D de proto-imogolites, les sphères rouges, les octaèdres bleus et les tétraèdres roses correspondent respectivement aux atomes d'oxygènes, aux octaèdres d'aluminium et aux tétraèdres de silicium. La sphère rouge correspond à des structures amorphes à base de silicium.

Lorsque  $I_0$  est minimale vers 45 minutes (b), les courbes de diffusion sont similaires entre les deux cinétiques. A cet instant, elles sont constituées par un ensemble de structures dont la taille moyenne est de l'ordre de 1,4 nm (essentiellement des proto-imogolites pour celle à base de TEOS et un mélange entre des structures amorphes de silicium hybride et des proto-imogolites lacunaires pour celle à base

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

---

de TEMS). La période de vieillissement entre les deux expériences n'a pas été la même (9 heures pour la cinétique 3 et à peine une heure pour la cinétique 5) il est ainsi difficile de conclure quant à l'effet à long terme du précurseur de silicium. A ce stade, nous pouvons seulement dire qu'après cette période, la cinétique 3 est modélisable par des structures de type proto-imogolites dont la taille moyenne est de l'ordre de 1,9 nm. Concernant la cinétique 5, elle est constituée d'un mélange entre des structures amorphes de silicium hybrides et des proto-imogolites lacunaires dont la taille moyenne est de l'ordre de 1,5 nm (en considérant des particules sphériques).

#### 3.2.4.2 Effet de l'instant où le TEMS est injecté par rapport à la soude

Nous avons vu précédemment, pour les cinétiques 3 et 4, que l'instant où injecté le précurseur de silicium par rapport à celui de la solution de soude a une influence sur l'évolution des intermédiaires. Nous avons donc également étudié l'effet du TEMS sur la formation de ces intermédiaires en modifiant le moment où ce dernier est injecté par rapport à la soude, *i.e.* 5 minutes (cinétique 6).

##### 3.2.4.2.1 Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEMS pour la cinétique 6

La Figure 3.32 (a) présente les spectres Raman de la cinétique 6 à différents instants de la synthèse pour un décalage Raman de 600 – 900  $\text{cm}^{-1}$ . Nous pouvons noter la présence des deux pics à 695 (flèche cyan) et 880  $\text{cm}^{-1}$  (flèche noire) associés respectivement à la silice et à l'éthanol qui augmentent avec le temps. La Figure 3.32 (b) présente les spectres Raman de la cinétique 6 à différents instants de la synthèse pour un décalage Raman de 900 – 960  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic intense observé à 935  $\text{cm}^{-1}$  est associé aux ions perchlorates. La courbe noire correspond à un temps avant l'injection de la solution de soude et les autres courbes à des temps après l'injection. Le pic diminue d'un facteur un tiers après l'ajout de la soude. Afin de suivre l'hydrolyse du précurseur de silicium ainsi que la formation de silice, l'aire des pics à 880 et 695  $\text{cm}^{-1}$  a été calculée. Comme pour la cinétique 5, le temps de mesure n'a pas été suffisant pour suivre l'évolution du pic à 695  $\text{cm}^{-1}$ . Nous avons réitéré l'expérience en augmentant le temps de mesure. Cette cinétique est appelée 6', la soude est ajoutée à 10 minutes et le TEMS à 5 minutes. Les aires des pics associés à l'éthanol et à la silice sont respectivement représentées en Figure 3.32 (c) et (d). Les cercles vides noirs et cyans correspondent respectivement à l'aire des pics d'éthanol et de silice. Les courbes rouges en ligne pleine et en pointillée du graphique (c)/(d) correspondent respectivement à l'équation (3.7)/(3.9) et à l'équation (2) de (3.7)/(3.9) appliquée à tout temps. Les paramètres associés aux équations (3.7) et (3.9) sont respectivement décrits dans le Tableau 3.2 et le Tableau 3.4. Comme pour la cinétique 5, l'hydrolyse du TEMS des cinétiques 6 et 6' est terminée en 60 minutes. La différence observée au niveau de la constante de vitesse peut être liée à la différence de température entre les deux cinétiques.

Concernant le pic des liaisons Si–O–Si, nous pouvons observer que l'aire de celui-ci augmente jusqu'à 30 minutes puis diminue. Son évolution peut être décrite par le mécanisme (3.8). Nous pouvons remarquer que les réactions d'hydrolyse et de condensation du TEMS sont très rapides car elles commencent juste après que celui ait été ajouté à la solution et avant que la soude n'ait été injectée. De nouveau ici, nous ne pouvons conclure quant à la quantité de tétraèdres engagés dans les structures amorphes de silice hybrides.

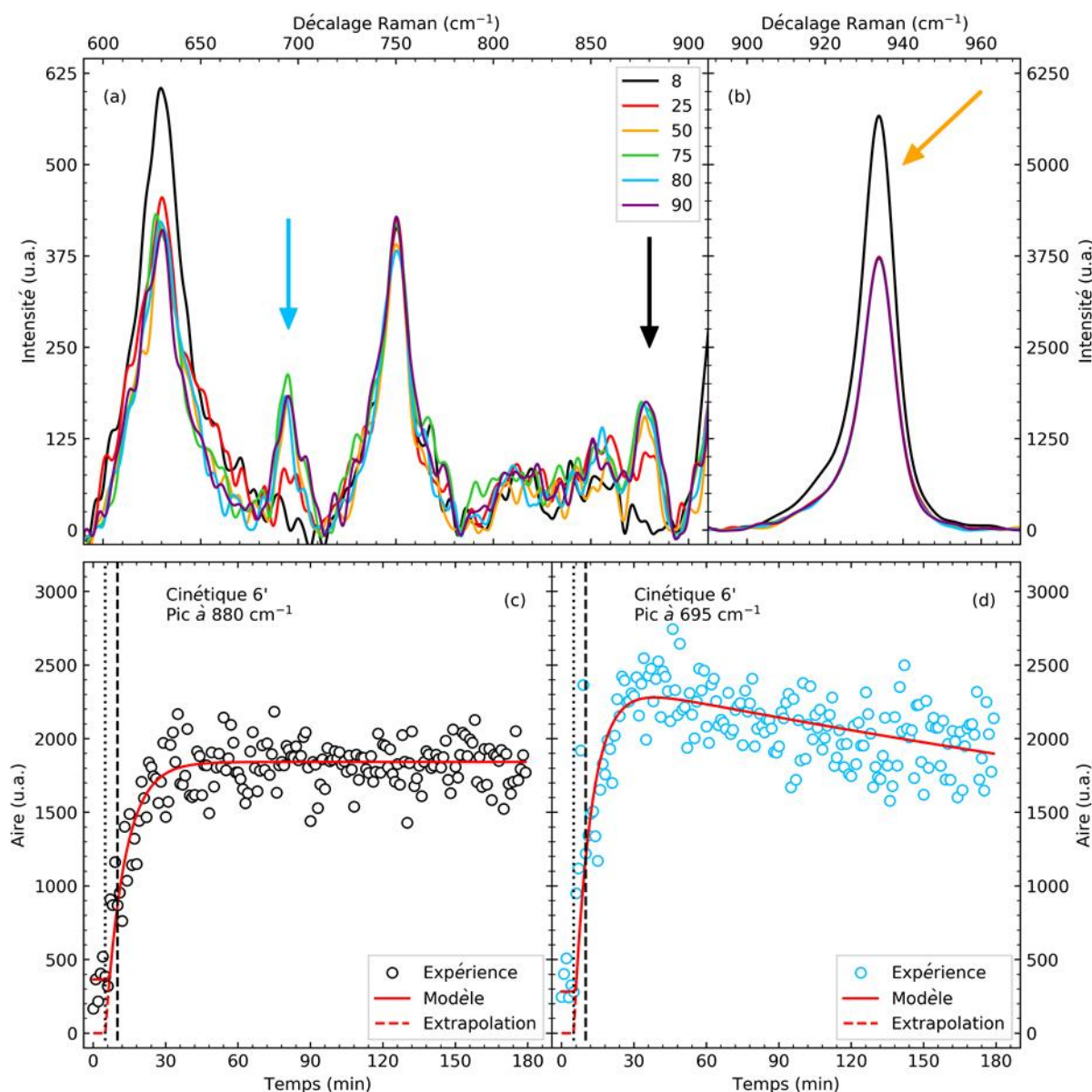


Figure 3.32 – Spectres Raman de la cinétique 6 pour des décalages Raman de 600 – 900  $\text{cm}^{-1}$  (a) et 900 – 960  $\text{cm}^{-1}$  (b) à différents instants (unité en minutes). Les flèches noire et cyan (a) mettent respectivement en évidence la présence des pics associés à l'éthanol et aux liaisons Si–O–Si. La flèche orange du graphique (b) met en évidence la présence des ions  $(\text{ClO}_4^-)$ . Les graphiques (c) et (d) correspondent respectivement à l'évolution de l'aire des pics centrés à 880 et 695  $\text{cm}^{-1}$  de la cinétique 6'. Les droites verticales en pointillé et en tiret correspondent respectivement aux ajouts du TEMS et de la soude. Les courbes rouges en ligne pleine et pointillé du graphique (c)/(d) correspondent respectivement à l'équation (3.7)/(3.9) et à l'équation (2) de (3.7)/(3.9) appliquée à tout temps.

### 3.2.4.2.2 Evolution du pH et de la diffusion pour la cinétique 6

La Figure 3.33 (a) présente l'évolution du pH de la cinétique 6 au cours du temps. Nous pouvons remarquer que le pH initial (3,4 à 10 minutes) diminue légèrement après l'ajout du silicium. Un effet similaire a été observé par Laurence Denaix dans le cas d'une synthèse en condition décimolaire avec du TEOS.<sup>2</sup> Cette baisse indique que des réactions consommant des hydroxyles ou libérant des protons ont lieu. Le pH de cette cinétique évolue de façon similaire par rapport à celui de la cinétique 5 : lorsque

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

la soude est ajoutée il y a une brusque augmentation jusqu'à 4,6 en trente secondes ; une fois l'injection terminée, le pH diminue à 4,4 en 90 minutes.

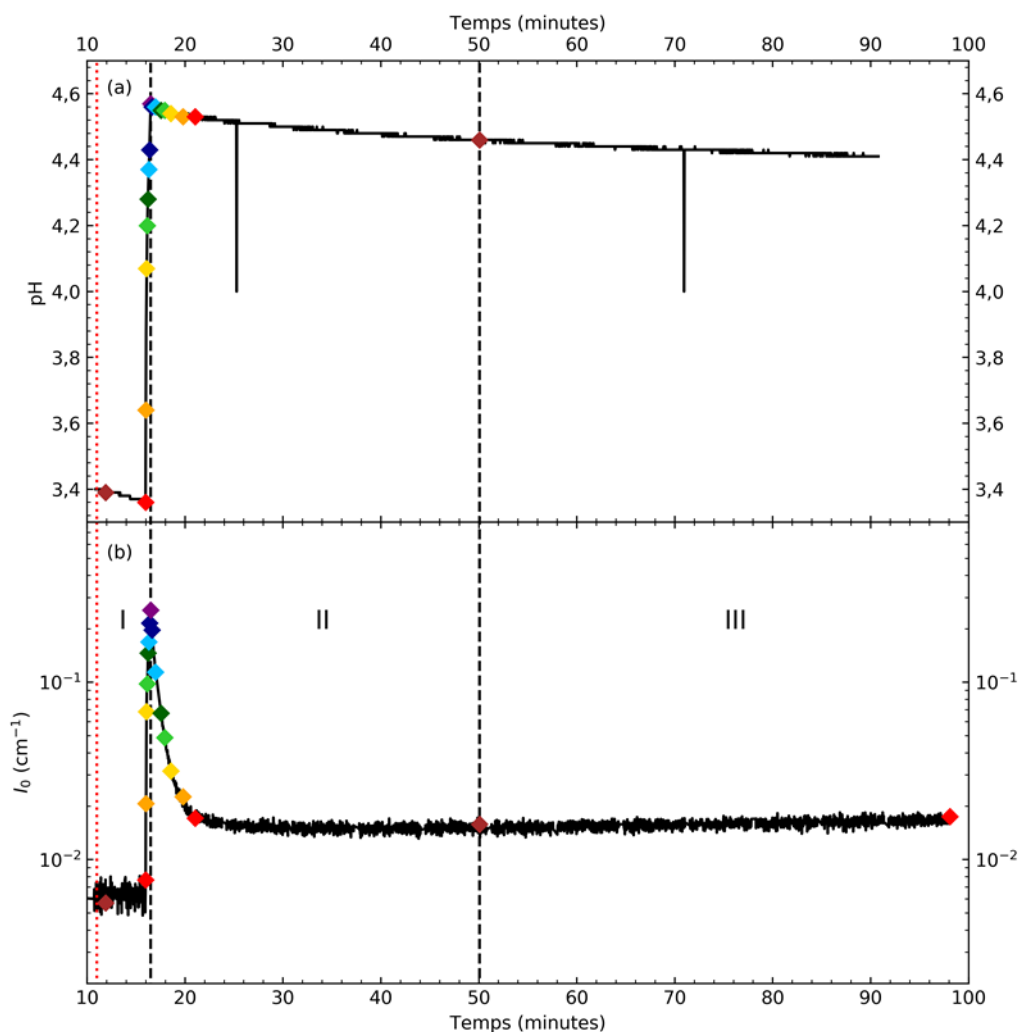


Figure 3.33 – Evolution du pH (a) et de  $I_0$  (b) au cours du temps pour la cinétique 6. Les deux en tiret correspondent respectivement à la fin de l'ajout de la soude et au moment où  $I_0$  est minimale. Celle en pointillé rouge correspond à l'injection du TEMS, au début de son hydrolyse et de sa condensation. Les différents losanges de couleur sont des marqueurs temporels pour la Figure 3.34.

La Figure 3.33 (b) présente l'évolution de l'intensité initiale  $I_0$  à  $q_0 = 3,2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  en fonction du temps. Avant l'ajout de la soude,  $I_0$  n'évolue pas ce qui tend à indiquer que la baisse du pH observé ne conduit pas la formation d'espèces plus grandes. Lors de l'injection,  $I_0$  augmente, cependant la valeur maximale,  $2,55 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , est plus faible que celle obtenue pour la cinétique 5. Les agrégats formés à cet instant doivent être plus petits ou en plus faible quantité. Ensuite, l'intensité décroît jusqu'à  $1,5 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 50 minutes puis ré-augmente très lentement pour finir à  $1,75 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 98 minutes.

L'évolution des courbes SAXS aux temps indiqués par les losanges de la Figure 3.33 pour les zones I, II et III est présentée en Figure 3.34. Pour la zone I (a), nous pouvons tout d'abord observer que lorsque la soude est ajoutée il y a une forte augmentation de l'intensité diffusée à  $q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ . La pente des courbes augmente durant l'injection jusqu'à être maximale à la fin de l'ajout à 2. Celle-ci est moins élevée que celle de la cinétique 5 et la forme des courbes est également différente des autres en condition centimolaire. Nous pouvons distinguer une première composante pour  $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$  et une seconde pour des vecteurs d'onde compris 0,1 et  $0,7 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette seconde composante pourrait être liée

aux structures amorphes de silice hybride. Dans la zone II (b),  $I_0$  diminue à cause de la dépolymérisation et à la réorganisation de l'aluminium. Les courbes se structurent progressivement et lorsque  $I_0$  n'évolue plus à 50 minutes, le rayon de giration calculé pour  $q < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  est de  $5,6 \text{ \AA}$  soit un rayon de  $7,2 \text{ \AA}$  pour des particules sphériques. Celui-ci est comparable à celui obtenu dans le cas des cinétiques 3, 4 et 5. Enfin, concernant la zone III (c), nous pouvons observer que les courbes de diffusion présentent toujours la même forme mais qu'elle n'évolue quasiment plus. La solution a été laissée vieillir pendant sept heures puis a été remesurée en SAXS (courbe noire (c)). L'intensité diffusée à  $q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  a légèrement augmenté alors que celle à  $q > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  a légèrement diminué. Le rayon de giration mesuré à 550 minutes est de  $7,5 \text{ \AA}$ .

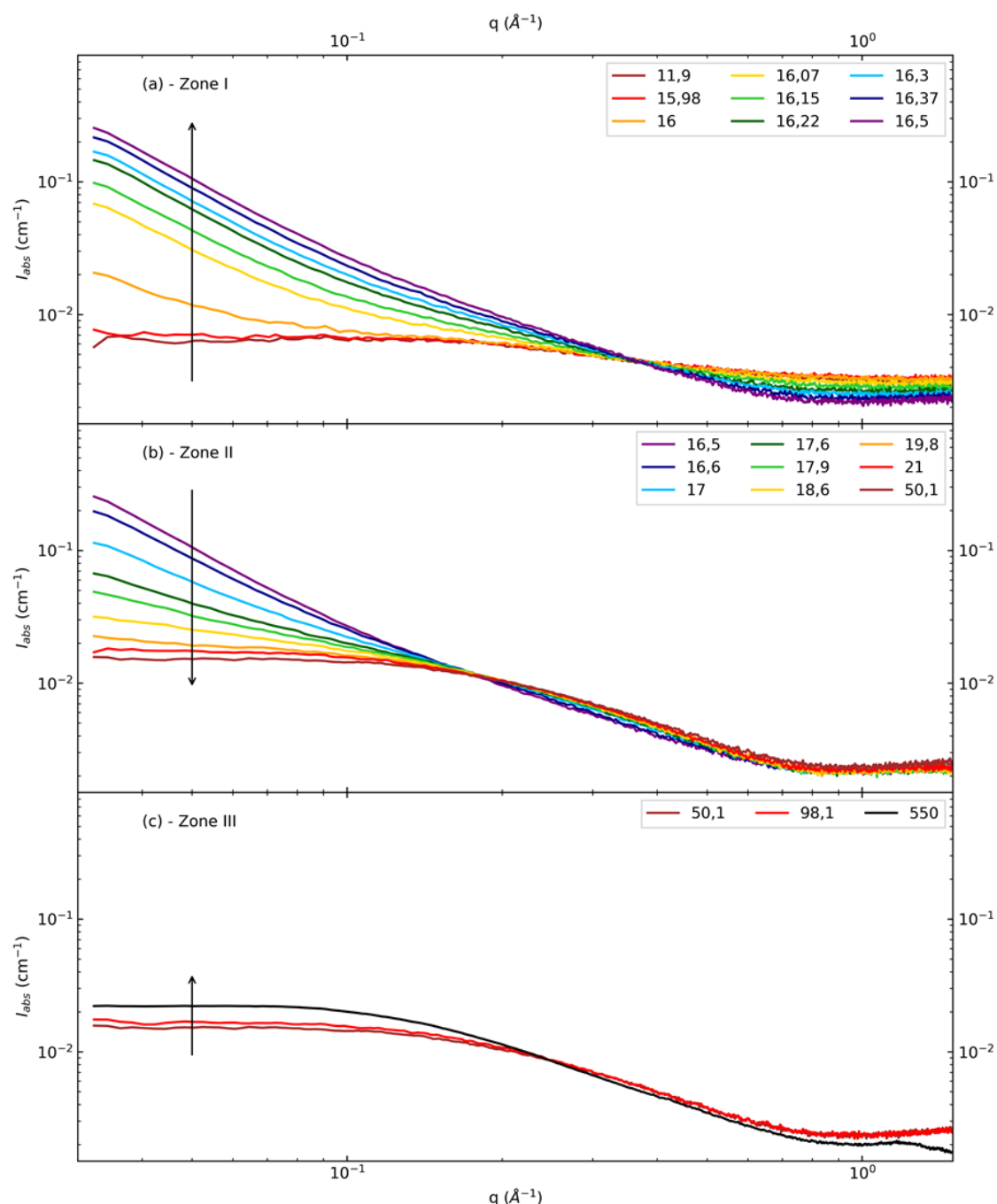


Figure 3.34 – Evolution des courbes SAXS pour la cinétique 6 pour les zones I (a), II (b) et III (c). Les temps indiqués (en minutes) correspondent aux temps indiqués par les losanges de la Figure 3.33

#### 3.2.4.2.3 Modélisation des courbes de diffusion par différentes populations de proto-imogolites pour la cinétique 6

Lorsque  $I_0$  est minimale vers 50 minutes la courbe de diffusion semble comparable à celle mesurée pour les cinétiques 3, 4 et 5. Les mesures en spectroscopie Raman indiquent cependant que la silice amorphe hybride est déjà présente et celle-ci a atteint sa concentration maximale. De nouveau, comme pour la cinétique 5, à cause de la silice amorphe, la modélisation des courbes SAXS en ne considérant que des structures de type proto-imogolites n'est pas valable. Nous négligeons la présence de la silice amorphe afin de déterminer une taille moyenne de proto-imogolites. La Figure 3.35 présente la modélisation de la courbe de diffusion de la cinétique 6 lorsque  $I_0$  est minimale à 50 minutes. Les proportions massiques associées à chaque proto-imogolite sont indiquées au-dessus de leur courbe respective. Comme pour la cinétique 5, le modèle parvient à représenter assez fidèlement la courbe expérimentale pour  $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$  et en deçà nous pouvons remarquer un léger décalage. La taille moyennée par leur proportion massique de ces proto-imogolites est de l'ordre de  $13 \text{ \AA}$ , valeur compatible avec le rayon de giration mesuré ( $5,6 \text{ \AA}$ ) et comparable à celle de la cinétique 5.

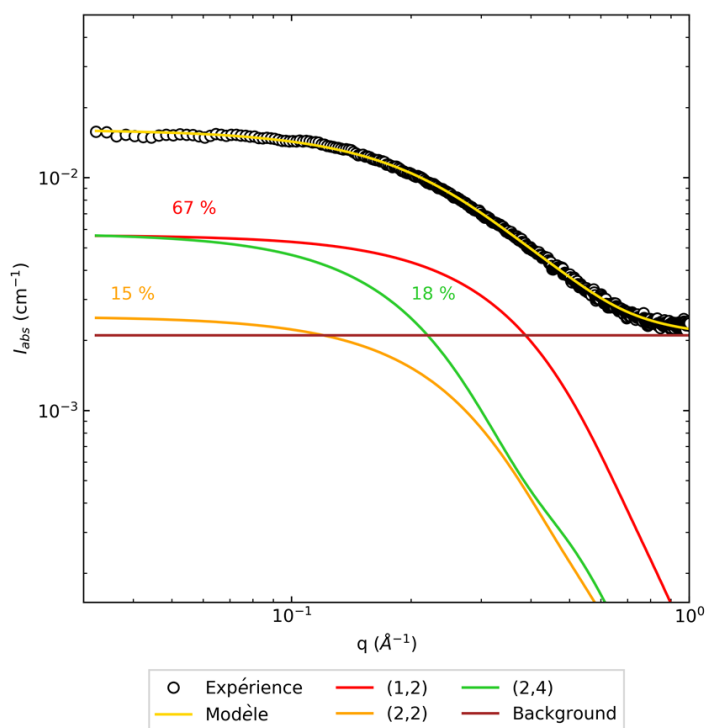


Figure 3.35 – Ajustement par une combinaison de proto-imogolites de la courbe SAXS (cercles vides noirs) de la cinétique 6 lorsque  $I_0$  est minimale à 50 minutes. Les pourcentages indiqués correspondent à la proportion en masse de chaque proto-imogolite.

Nous avons également modélisé les courbes de diffusion correspondant au dernier temps de la session de mesure et après la période de vieillissement. Les ajustements des modèles et les distributions en masse des proto-imogolites utilisées sont décrits en Figure B.3. La taille moyenne de la distribution de proto-imogolites calculée après la période de vieillissement est de  $16,2 \text{ \AA}$  (Tableau 3.3). Cette valeur est compatible avec le rayon de giration et le rayon associé à des particules sphériques.

Le rayon de giration mesuré après la période de vieillissement correspond ici à un rayon moyen des différents types d'objets (silice amorphe et proto-imogolites) pondérés par leur proportion. Nous

pouvons uniquement affirmer que la dispersion est constituée d'objets donc la taille moyenne globale est de 19,4 Å (si nous ne considérons que des objets sphériques).

#### 3.2.4.2.4 Etude de l'hydrolyse et de la condensation du TEMS en l'absence du sel d'aluminium pour la cinétique TEMS réf

Concernant les cinétiques 5 et 6, nous avons supposé que la baisse du pic associé aux liaisons Si–O–Si à 695 cm<sup>-1</sup> après une certaine période était probablement due à une consommation des tétraèdres de silicium dissous par les polycations d'aluminium. Afin de confirmer cette hypothèse nous avons étudié l'effet de l'aluminium sur le comportement du TEMS. Nous avons ainsi préparé une synthèse sans Al(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en condition centimolaire avec le précurseur injecté 10 minutes avant la soude (Figure 3.36). Cette cinétique est appelée TEMS réf. De nouveau, comme pour la cinétique TEOS réf, le pH de la solution est basique (> 11) contrairement aux cinétiques 5 et 6 (pH < 5). Concernant la zone pour un décalage Raman de 600 – 900 cm<sup>-1</sup> (a), nous pouvons noter la présence des pics à 880 et 695 cm<sup>-1</sup> associés respectivement à l'éthanol (flèche noire) et aux liaisons Si–O–Si (flèche cyan) qui croissent au cours de l'expérience. Afin de suivre leur évolution, l'aire des deux pics a été calculée (b/c).

Nous pouvons remarquer que l'hydrolyse du TEMS (b) est très rapide, elle commence quelques minutes après que le TEMS soit en solution et est quasiment complète en moins de 60 minutes. L'évolution est modélisée par l'équation (3.7) dont les paramètres sont décrits dans le Tableau 3.2. Celle-ci est similaire à celle de la cinétique 6' (Figure 3.32) bien que la solution soit basique. Concernant le pic des liaisons Si–O–Si, nous pouvons remarquer que celui-ci apparaît quelques minutes après l'injection du TEMS et qu'il augmente également rapidement. Cependant, contrairement aux autres cinétiques avec du TEMS, l'aire de ce pic ne diminue pas après un certain temps et à l'inverse celui-ci atteint un plateau. L'évolution de ce pic est comparable à celle associée à l'hydrolyse du précurseur de silicium pour les autres cinétiques et peut être modélisée par l'équation (3.7). Les paramètres utilisés pour ajuster le modèle sont décrits dans le Tableau 3.2. La condensation démarre quelques minutes après l'hydrolyse et celle-ci est quasiment terminée en moins de 60 minutes. L'étude menée par Schmidt et *coll.* sur l'hydrolyse des composés de type (CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4-x</sub> (avec x compris entre 0 et 3) montre qu'en milieu basique cette réaction diminue fortement entre x = 0 et x = 1 et est pratiquement inhibée pour x > 2.<sup>30</sup> Il est ainsi étonnant d'observer qu'ici l'hydrolyse a lieu et qu'elle soit aussi rapide qu'en condition acide. Bien que les concentrations en silane ne soient pas mentionnées dans les travaux de Schmidt et *coll.*, nous pouvons supposer que pour nos expériences, la concentration en TEMS soit plus grande que la solubilité de la silice amorphe hybride. L'hydrolyse et la condensation seraient ainsi contrôlées par la limite de solubilité basse du TEMS dans l'eau.

Si nous supposons que la condensation est complète et terminée, *i.e.* tous les tétraèdres sont engagés dans les structures amorphes de silice hybride, lorsque l'aire est maximale et atteint le plateau, cela signifie que pour les cinétiques 5 et 6 le silicium n'est pratiquement présent que sous forme de silice amorphe et que les polycations d'aluminium sont quasiment dépourvus de silicium.

La diminution du pic à 695 cm<sup>-1</sup> est ainsi liée à la présence de l'aluminium. Nous pouvons supposer que seuls les tétraèdres de silicium non inclus dans une structure amorphe, *i.e.* présent dans la phase dissoute, peuvent interagir avec l'aluminium. La fraction libre en solution de (H<sub>3</sub>C)Si(OH)<sub>3</sub> est continuellement consommée par les octaèdres d'aluminium. Afin de respecter les équilibres de solubilité, les structures amorphes formées par la condensation du silicium sont ainsi continuellement dissoutes. Ceci explique pourquoi l'aire du pic des liaisons Si–O–Si diminue pour la cinétique 6' et reste constante pour la cinétique TEMS réf. La faible croissance des proto-imogolites en synthèse TEMS par



### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

rapport au TEOS pourrait ainsi être due à l'absence de tétraèdres de silicium dans les proto-imogolites et notamment au niveau des bords.

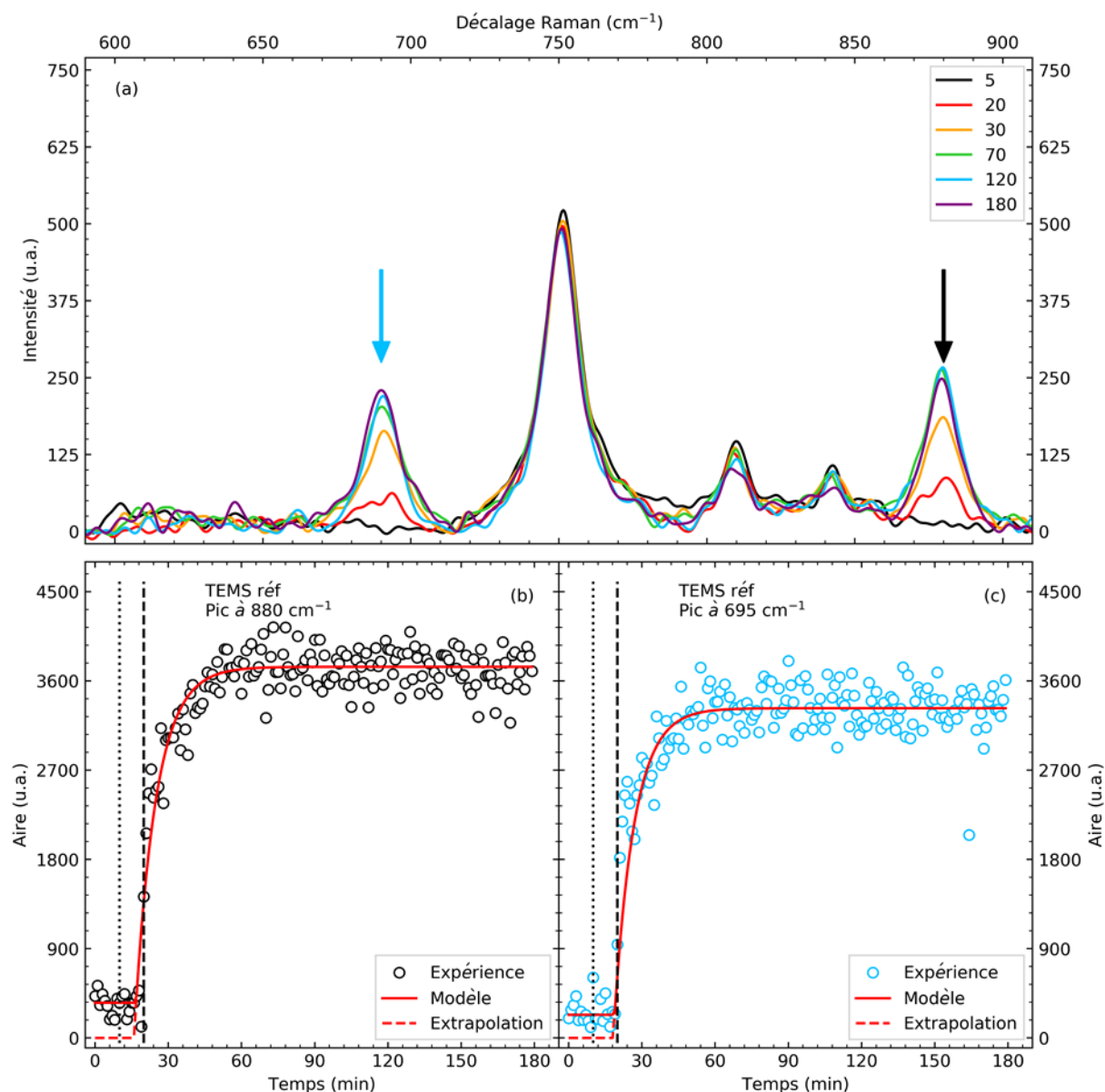


Figure 3.36 – Spectre Raman de la cinétique TEMS réf pour un décalage Raman de 600 – 900  $\text{cm}^{-1}$  (a) à différents instants (unité en minutes). Les flèches noire et cyan mettent respectivement en évidence la présence des pics associés à l'éthanol et aux liaisons Si–O–Si. Les graphiques (b) et (c) correspondent respectivement à l'évolution de l'aire du pic centré à 880 et 695  $\text{cm}^{-1}$ . Les droites en pointillé et en tiret correspondent respectivement aux ajouts du TEMS et de la soude. Les courbes rouges en ligne pleine et pointillé correspondent respectivement à l'équation (3.7) et à l'équation (2) de (3.7) appliquée à tout temps.

#### 3.2.4.2.5 Conclusion sur l'effet de l'instant où le TEMS est injecté par rapport à la soude

La Figure 3.37 présente les courbes SAXS des cinétiques 5 et 6 à différents instants : (a) lorsque  $I_0$  est maximale *i.e.* à la fin de l'injection de la soude ; (b) lorsque  $I_0$  est minimale ; (c) à la fin de la session de mesure ; (d) après la période vieillissement. Le moment où le TEMS est injecté par rapport à la soude a un effet sur les premiers instants de la réaction. Notamment à la fin de l'injection de la soude (a), les

courbes SAXS ne sont pas équivalentes entre les deux cinétiques. La pente et l'intensité initiale plus faibles de la cinétique 6 suggèrent que les agrégats d'aluminium sont plus petits ou plus compacts. Nous pouvons noter également que la forme de la courbe est différente pour des vecteurs d'onde compris entre  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0,8 \text{ \AA}^{-1}$ . L'oscillation observée peut être associée aux structures amorphes de silicium qui se sont déjà formées (Figure 3.32).

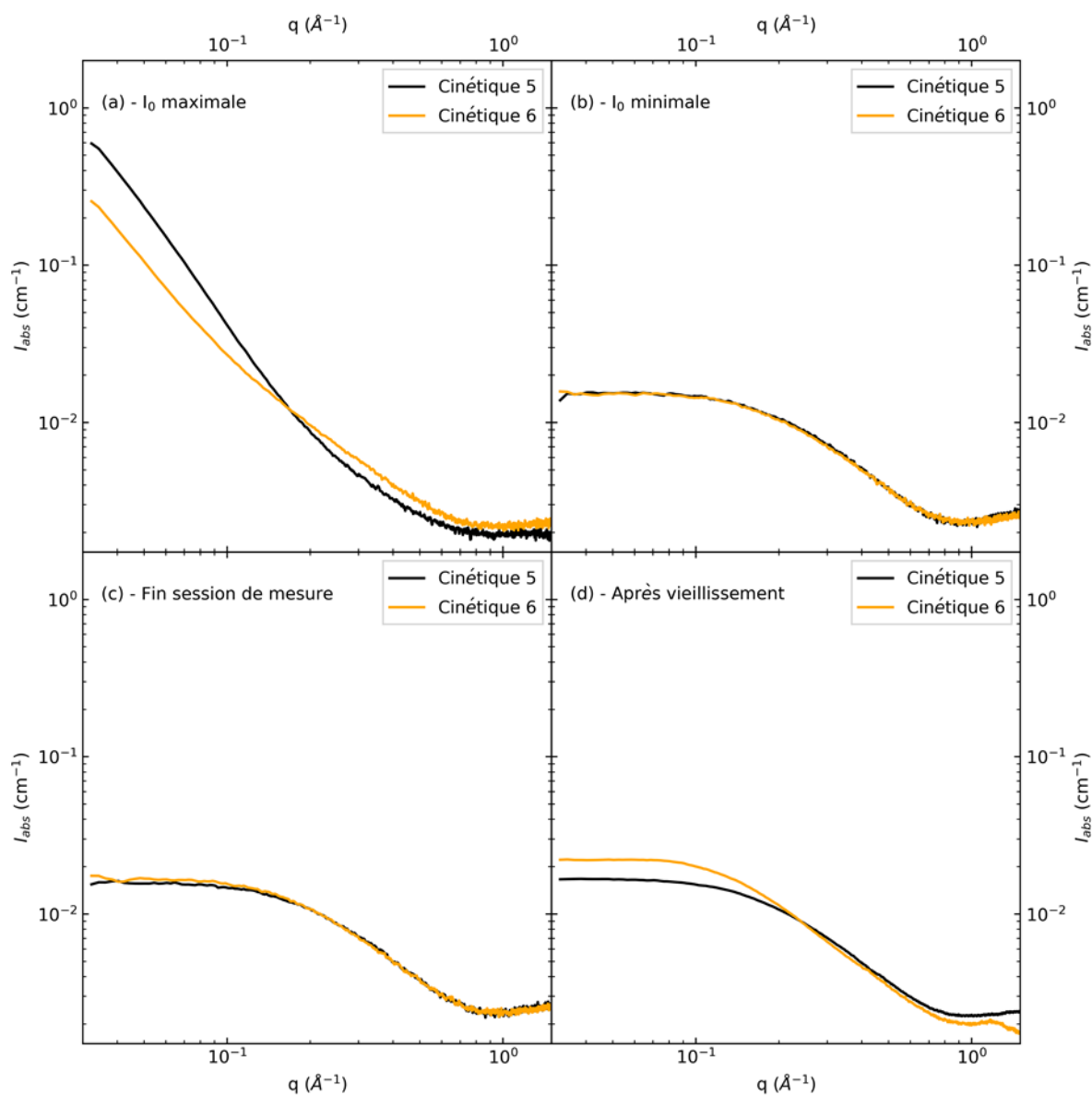


Figure 3.37 - Courbes SAXS des cinétiques 5 (noire) et 6 (orange) à quatre instants : (a) lorsque  $I_0$  est maximale ; (b) lorsque  $I_0$  est minimale ; (c) à la fin de la session de mesure ; (d) après la période de vieillissement.

L'effet du moment où le TEMS est injecté par rapport à la soude n'apparaît qu'aux tous premiers instants car lorsque  $I_0$  est minimale (b), *i.e.* environ 30 minutes après l'ajout du NaOH, les courbes sont superposables. En fin de session de mesure (c), les deux cinétiques sont similaires. La période de vieillissement étant très différente entre les deux cinétiques (2 heures pour la cinétique 5 et 10 heures pour la cinétique 6). Il n'est pas possible de conclure de cet effet sur le long terme. Cependant, nous pouvons remarquer que la taille moyenne des objets a augmenté. Elle est de l'ordre de 1,5 nm pour la cinétique 5 et de 1,9 nm pour la cinétique 6 (en considérant des objets sphériques).

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

Ainsi, l'écart entre les temps d'injection de la soude et du silicium a un effet sur les premiers instants de la synthèse. Suivant le moment où ce dernier est injecté, les agrégats polycationiques d'aluminium sont plus ou moins grands ou compacts. Environ 50 minutes après la fin de l'injection de la soude, les cinétiques ne présentent plus de différence.

#### 3.2.4.3 Conclusion sur l'effet à long terme suivant le précurseur de silicium

La Figure 3.38 présente les courbes SAXS des cinétiques 3 (vert) et 6 (orange) après la période de vieillissement (environ 9 heures pour la première et un peu plus de 7 heures pour la seconde). L'analyse des courbes de diffusion met en évidence que l'étape de croissance des proto-imogolites est limitée lorsque le TEMS est utilisé.

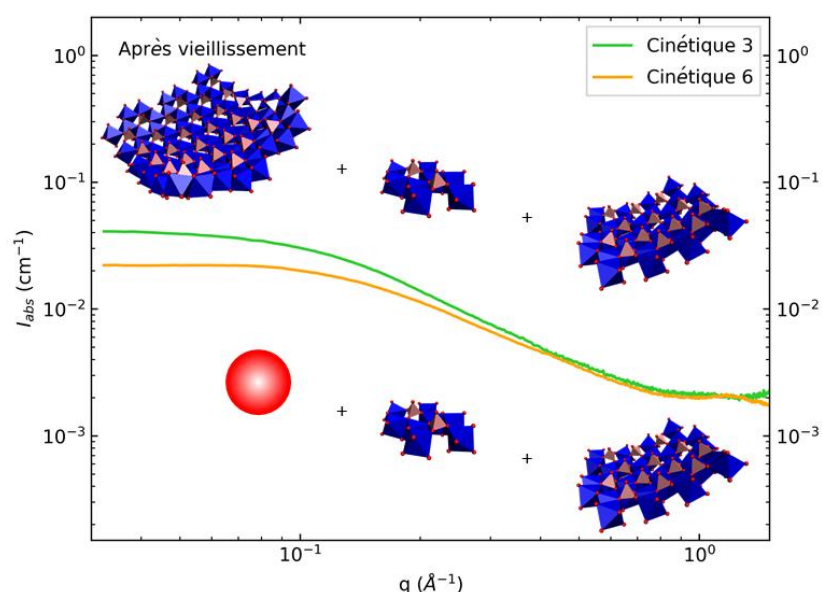


Figure 3.38 – Courbes SAXS des cinétiques 3 (vert) et 6 (orange) après la période de vieillissement. Concernant les modèles 3D de proto-imogolites, les sphères rouges, les octaèdres bleus et les tétraèdres roses correspondent respectivement aux atomes d'oxygènes, aux octaèdres d'aluminium et aux tétraèdres de silicium. La sphère rouge correspond à des structures amorphes à base de silicium.

De plus, l'analyse de la spectroscopie Raman (Figure 3.14 et Figure 3.32) entre les cinétiques faites à base de TEOS et celle à base de TEMS tend à indiquer que l'étape de croissance des proto-imogolites observée soit liée à l'état du silicium. En effet, dans le cas de synthèse avec le TEOS, le silicium hydrolysé ne forme pas de silice amorphe et est ainsi disponible pour réagir avec l'aluminium. Pour les synthèses avec le TEMS, le silicium condense et forme de la silice amorphe hybride qui ne peut réagir avec l'aluminium. Les proto-imogolites formées présentent ainsi des lacunes dans la couche tétraédrique qui se situent en leur « cœur » et sur les bords et. Les siliciums hydrolysés agiraient alors comme points d'attache entre deux proto-imogolites. L'absence de ces tétraèdres, notamment ceux situés sur les bords, limiterait la croissance des proto-imogolites. Après la période de vieillissement, nous pouvons noter que la taille moyenne des objets pour les cinétiques à base TEOS est plus importante que celle des cinétiques à base de TEMS (10,1 Å et 7,5 Å respectivement en considérant le rayon de giration mesuré).

Bien que nous n'ayons pas mesuré les cinétiques durant la période de vieillissement, nous pouvons supposer que la croissance passe par l'association des proto-imogolites de petites tailles initialement,

puis par des proto-imogolites de plus grandes tailles. La faible évolution de la taille de ces intermédiaires entre les cinétiques 3 et 4 laissent à supposer que l'étape de croissance est dépendante de la taille des proto-imogolites.

#### 3.2.4.4 Conclusion sur l'instant où le silane est injecté par rapport à la soude

La Figure 3.39 présente l'évolution de  $I_0$  pour les cinétiques 3 (vert), 4 (violet), 5 (noir) et 6 (orange). Les courbes ont été décalées en temps afin que le maximum d'intensité soit à 10 minutes. Nous pouvons remarquer des différences suivant le type de précurseurs de silicium et suivant l'instant où celui-ci est ajouté par rapport à la soude. Ces différences sont notables à temps court car environ 30 minutes après la fin de l'injection de la soude, les cinétiques avec le même précurseur de silicium, *i.e.* 3/4 et 5/6, sont de nouveau identiques.

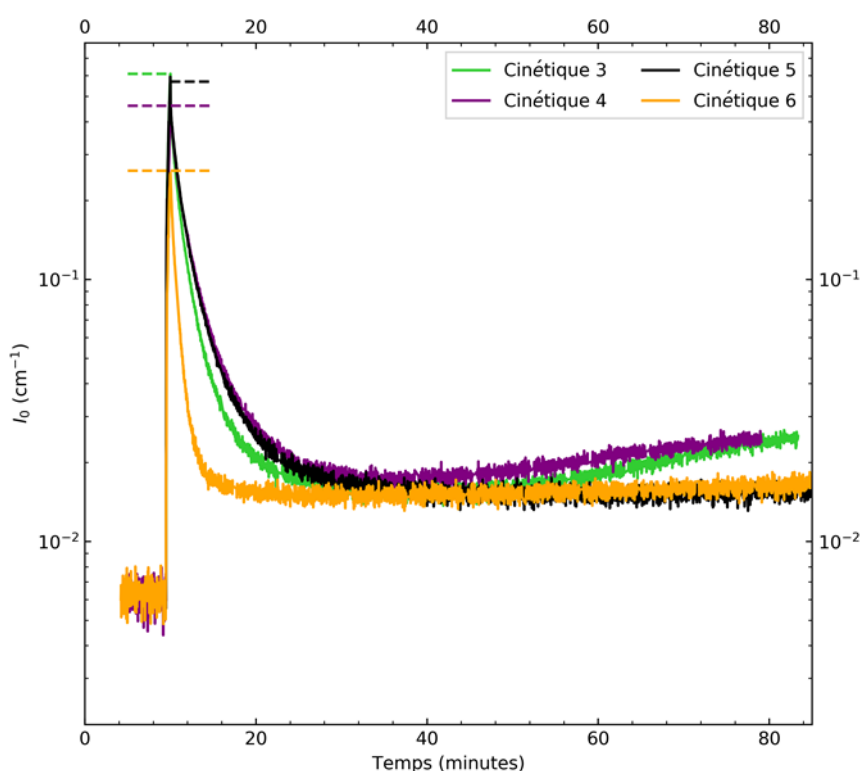


Figure 3.39 – Evolution de  $I_0$  pour les cinétiques 3 (vert), 4 (violet), 5 (noir) et 6 (orange). Les courbes ont été décalées en temps afin que leur maximum d'intensité soit à 10 minutes. Les droites en pointillé mettent en évidence l'intensité maximale pour chaque courbe.

Les cinétiques 3 et 5 sont celles où la solution basique a été ajoutée en premier. Nous pouvons noter que les deux courbes sont quasiment identiques jusqu'à la fin de l'injection de la soude. Ensuite,  $I_0$  diminue plus rapidement pour la cinétique avec le TEOS qu'avec le TEMS. Enfin, pour la cinétique 3,  $I_0$  ré-augmente alors que pour la cinétique 5 l'intensité reste constante. Les différences de comportements doivent être liées à l'état du silicium.

Pour la cinétique 3, pendant la période où  $I_0$  diminue, le silicium est essentiellement sous forme de TEOS non hydrolysé. Pour la cinétique 5, pendant cette période, le TEMS a déjà commencé à s'hydrolyser et à condenser. Ainsi, l'évolution observée entre 10 et 40 minutes serait, dans le cas de la cinétique 3, essentiellement dominée par la dépolymérisation/réorganisation de l'aluminium ; dans le

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

---

cas de la cinétique 5, une combinaison entre la dépolymérisation/réorganisation de l'aluminium et la formation de structure amorphe de silice hybride. Entre 40 et 80 minutes, dans le cas de la cinétique 3, l'augmentation de  $I_0$  est liée à la croissance des proto-imogolites grâce aux tétraèdres hydrolysés présents sur les bords qui jouent le rôle de point d'attache entre les proto-imogolites ; dans le cas de la cinétique 5, le TEMS est pratiquement exclusivement engagé dans des structures de silice amorphe hybride et les proto-imogolites présentent très certainement de nombreuses lacunes dans leur couche tétraédrique.

La cinétique 4 (TEOS et soude ajoutés au même moment) est une sorte de mélange entre les deux précédentes dans le sens où  $I_0$  diminue à la même vitesse que pour la cinétique 5 et où ensuite  $I_0$  réaugmente comme pour la cinétique 3. Les mesures en spectroscopie Raman montre que l'hydrolyse du TEOS commence au moment où celui est ajouté à la solution. Ceci signifie que des tétraèdres partiellement ou totalement hydrolysés sont rapidement disponibles pour réagir avec l'aluminium et jouer le rôle de points d'attache entre les proto-imogolites.

Enfin, la cinétique 6, où le TEMS est ajouté avant la solution de soude, est celle pour laquelle la diminution de  $I_0$  est la plus rapide. La spectroscopie Raman indique que le précurseur de silicium est en grande partie hydrolysé et condensé. Cette baisse pourrait être ainsi liée uniquement à la dépolymérisation/réorganisation de l'aluminium. Afin de confirmer ces résultats, il serait intéressant de mesurer l'évolution d'une solution ne contenant que le sel d'aluminium.

#### 3.2.5 Conclusion générale sur les premiers instants de la synthèse

En conclusion, cette étude nous a permis de mettre en évidence que suivant la concentration et le type de précurseur de silicium les solutions ne sont pas équivalentes avant la mise à l'étuve. En condition millimolaire avec le TEOS, celle-ci est constituée d'agrégats d'environ 5 nanomètres avec une structure locale pouvant correspondre au modèle de proto-imogolite proposé par Laurence Denaix (Figure 3.2). En condition centimolaire avec le TEOS, la solution est modélisable par des proto-imogolites dont la taille moyenne est de 1,9 nm. Enfin, en concentration centimolaire avec le TEMS, la solution est quant à elle formée par un mélange entre des structures amorphes de silice hybride et des proto-imogolites présentant des lacunes dans la couche tétraédrique dont la taille moyenne globale est de l'ordre de 1,9 nm (calculée à partir de du rayon de giration et en supposant des particules sphériques).

Les différences observées entre les synthèses à base de TEOS en conditions millimolaire et centimolaire pourraient être liés à la concentration en ions qui favorisent la dépolymérisation et la réorganisation des agrégats d'aluminium formées après l'ajout de la soude. Les différences observées entre les synthèses centimolaires à base de TEOS et de TEMS semblent liées à l'état du silicium. Pour les premières, celui-ci ne condense pas ou très peu et ainsi toujours disponible pour réagir avec les structures d'aluminium pour former des proto-imogolites. Pour les secondes, le silicium condense *via* des liaisons Si–O–Si et forme des structures amorphes de silice hybride. Les tétraèdres ne sont pas disponibles pour réagir avec les structures d'aluminium et les proto-imogolites formées présentent très certainement de nombreuses lacunes en Si.

Les structures observées avant l'étape de croissance sont différentes de celles mesurées dans le cas des protocoles pour synthétiser des nanotubes d'aluminogermanate. Levard et *coll.* ont montré qu'à ce stade, les dispersions sont constituées de proto-imogolites, d'environ 5 nanomètres présentant des lacunes dans la couche de germanium et ayant une courbure deux fois plus faible que celle du nanotube final.<sup>14</sup> Cette différence entre les intermédiaires des synthèses à base de silicium et de

germanium pourrait s'expliquer par les vitesses d'hydrolyse et de condensation du germanium avec l'aluminium qui sont très certainement différentes entre le TEOS et le TEOG.

### 3.3 Fin de synthèse : formation d'imogolites et d'allophanes

Nous avons ensuite placé les 6 cinétiques à l'étuve à 90°C pendant 14 jours. Celles-ci ont ensuite été dialysées contre de l'eau milliQ avec des membranes de 10 kDa jusqu'à ce que la conductivité de la phase externe soit inférieure à  $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Les cinétiques 1 et 2 ont été concentrées par filtration tangentielle. Suite à une erreur de manipulation durant la concentration, la cinétique 1 n'a pas pu être récupérée. Une autre cinétique, appelée 1 bis, avec des conditions similaires (sauf le ratio Si/Al = 0,7) a été préparée. La Figure 3.40 présente des images des 6 cinétiques après l'étape de croissance à l'étuve et après la dialyse. Nous pouvons remarquer que les 4 synthèses avec comme précurseur de silicium le TEOS (1 à 4) sont toutes transparentes. A l'inverse, les cinétiques 5 et 6 (synthèses avec du TEMS) présente deux phases : une surnageante transparente et une sous-nageante ayant un aspect cotonneux blanc. Ceci est généralement dû à la présence d'hydroxyde d'aluminium de type gibbsite. Nous pouvons également noter que la phase sous-nageante de la cinétique 5 est plus développée que celle de la cinétique 6 mais elle est moins trouble.



Figure 3.40 – Photos des cinétiques après l'étape de croissance et après dialyse. Le nombre entre parenthèses correspond au numéro de la cinétique.

La Figure 3.41 présente les spectres IR des six cinétiques. Concernant les cinétiques 5 et 6, les dispersions ont été homogénéisées avant de prélever un volume de dispersion qui sera ensuite laissé à sécher pour récupérer la phase solide. Le triplet vers  $1100 \text{ cm}^{-1}$  est dû à la présence des ions perchlorates qui n'ont pas été totalement éliminés durant la dialyse.<sup>8</sup> Nous pouvons remarquer que seules les cinétiques 3 et 4 (condition centimolaire avec le TEOS) présentent un singulet à  $966 \text{ cm}^{-1}$  alors que les autres cinétiques ont quant à elles un doublet ( $990/936 \text{ cm}^{-1}$  pour les cinétiques 1 et 2 et  $960/906 \text{ cm}^{-1}$  pour les cinétiques 5 et 6). Le singulet est caractéristique de la forme sphérique et le doublet de la forme tubulaire.<sup>31</sup> Ceux-ci sont associés à la vibration des trois liaisons Si–O–Al qui ne sont pas équivalentes dans l'imogolite. Pour les imogolites-méthylées, le décalage vers des nombres d'onde plus bas s'explique par la courbure plus faible de ce nanotube par rapport à l'imogolite classique.<sup>5</sup> Dans la zone  $750 - 400 \text{ cm}^{-1}$  nous pouvons distinguer des pics à  $680/575/545 \text{ cm}^{-1}$  associés aux différents modes de vibrations des liaisons Al–O, à  $510$  et  $420 \text{ cm}^{-1}$  associé respectivement aux déformations des liaisons O–Si–O et O–Al–O.<sup>5, 29, 32, 33</sup> Concernant les cinétiques 5 et 6, la présence des groupes méthyles

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

est mise en évidence par les pics à 2970, 2910, 1270 et 780  $\text{cm}^{-1}$  respectivement associés : aux élongations antisymétrique et symétrique de la liaison C–H des groupes méthyles ; à la déformation des groupes méthyles ; à élongation de la liaison Si–C et au *rocking* des groupes méthyles.<sup>5, 34</sup>

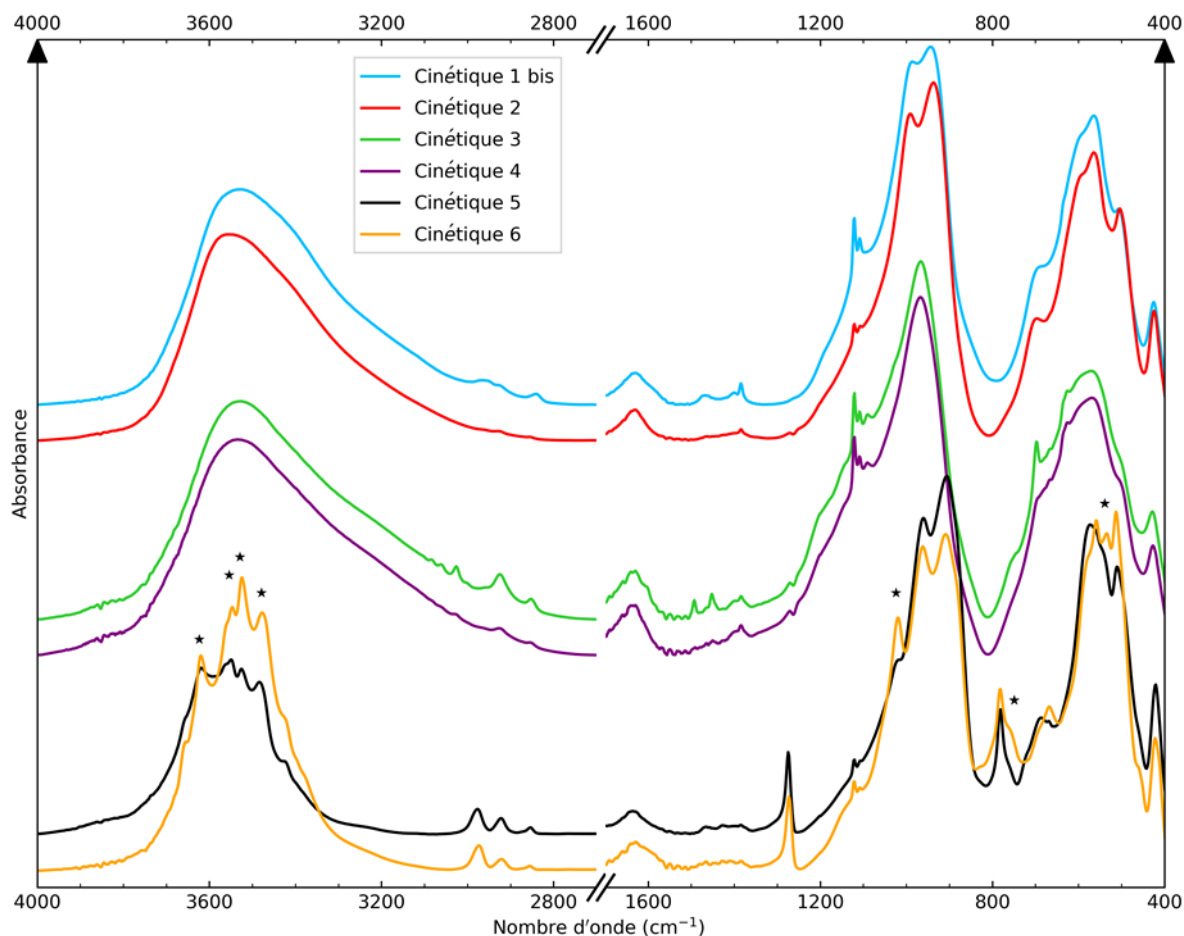


Figure 3.41 – Spectres IR des cinétiques 1bis (cyan), 2 (rouge), 3 (vert), 4 (violet), 5 (noir) et 6 (orange). Les astérisques mettent en évidence les pics associés aux hydroxydes d'aluminium

Nous pouvons noter des pics additionnels dans les zone 4000 – 3200  $\text{cm}^{-1}$ , 800 – 400  $\text{cm}^{-1}$  et à 1020  $\text{cm}^{-1}$  qui sont associés à la présence d'hydroxydes d'aluminium (généralement de type gibbsite).<sup>5</sup> Ceux-ci sont plus intenses pour la cinétique 6 que pour la cinétique 5. La proportion de ce sous-produit est certainement plus importante pour cette dernière ce qui corrobore l'aspect visuel des échantillons (Figure 3.40).

Nous pouvons également remarquer des pics vers 1150  $\text{cm}^{-1}$  pour les cinétiques 3 et 4. Ceux-ci sont associées à de la silice amorphe qui n'a pas été correctement éliminée durant l'étape de dialyse.<sup>35, 36</sup>

La Figure 3.42 présente les courbes de diffusion des synthèses après la période de croissance et l'étape de dialyse : (a) millimolaire/TEOS cinétiques 1 (cyan) et 2 (rouge) ; (b) centimolaire/TEOS cinétiques 3 (vert) et 4 (violet) ; (c) centimolaire/TEMS cinétiques 5 (noir) et 6 (orange). Les courbes pleines correspondent aux échantillons et celles en tiret/pointillé à des modèles. Concernant les graphiques (a) et (c) les courbes SAXS des échantillons sont respectivement typiques de dispersions d'imogolite-hydroxyle et d'imogolite-méthylée.

### 3.3 Fin de synthèse : formation d'imogolites et d'allophanes

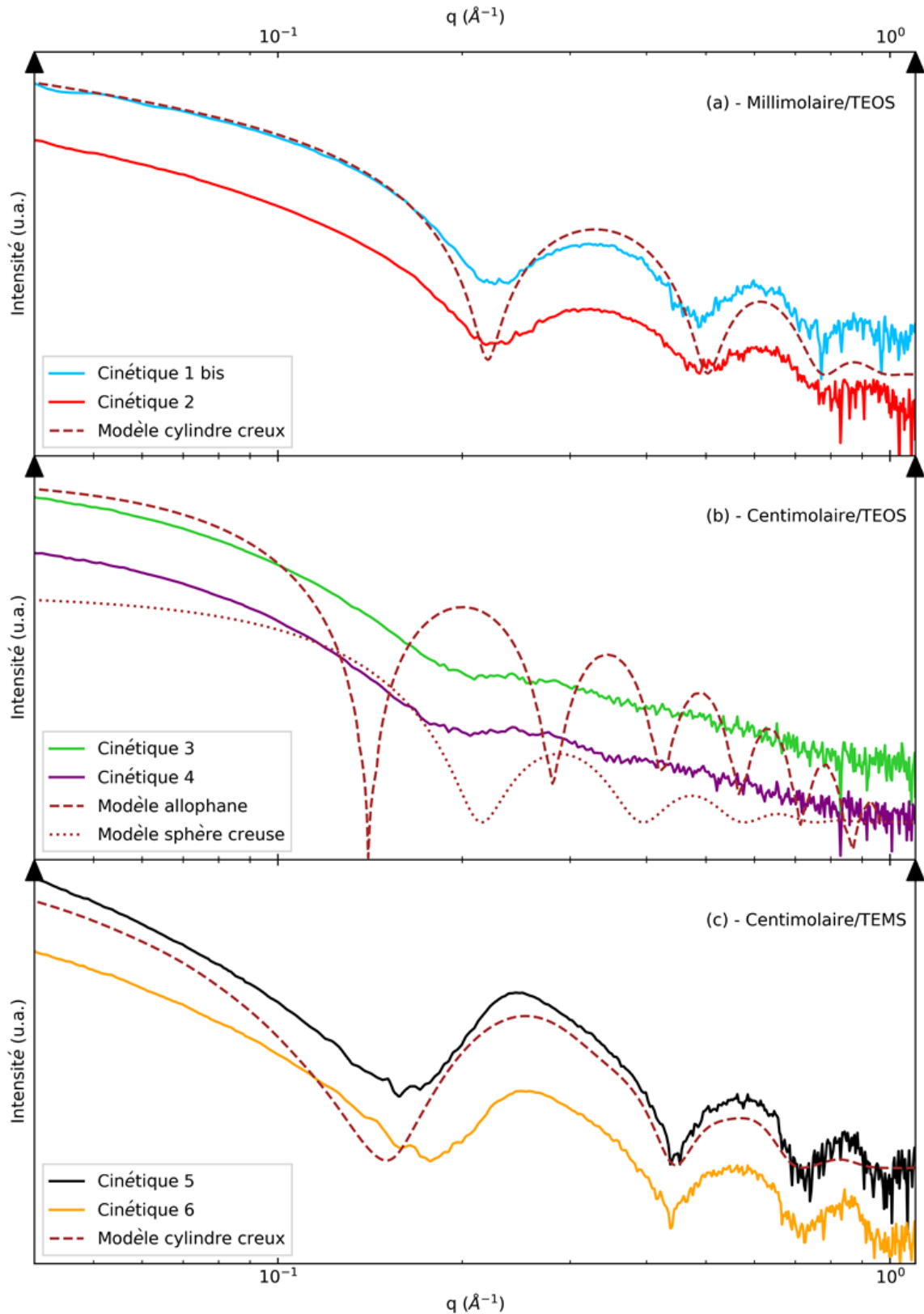


Figure 3.42 – Courbes SAXS des différentes cinétiques après la période de croissance à l'étuve et après l'étape de dialyse : (a) millimolaire/TEOS cinétiques 1 et 2 ; (b) centimolaire/TEOS cinétiques 3 et 4 ; (c) centimolaire/TEMS cinétiques 5 et 6. Les courbes pleines correspondent aux dispersions et celles en tiret/pointillé à des modèles.



### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

Afin de déterminer les paramètres structuraux des nanotubes, nous avons ajusté un modèle de cylindre creux dont les paramètres sont décrits dans le Tableau 3.5. La première oscillation des dispersions centimolaire/TEMS est déformée vers  $0,35 \text{ \AA}^{-1}$ . Ceci est due à l'agrégation des imogolites-méthylées en paquets.<sup>5,29</sup> Afin de rendre compte de cet état, nous avons considéré dans le modèle des cylindres creux isolés et associés en fagots. Le meilleur ajustement est obtenu en considérant en proportion égale des tubes isolés, associés par 2 et associés par 3. La position du premier minimum d'intensité n'est pas correctement modélisée. Celle-ci est notamment sensible à la densité électronique interne (DEI) (Figure A.7) et, ici, nous avons considéré une DEI de  $0 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$  (la cavité de l'imogolite-méthylée est supposée vide après l'étape de dialyse *i.e.* après que l'alcool produit par l'hydrolyse du précurseur de silicium ait été éliminé). Les DEI permettant d'ajuster la position du premier minimum des cinétiques 5 et 6 sont respectivement de 0,1 et  $0,19 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ . Ce décalage pourrait être dû à la présence des impuretés (hydroxyde d'aluminium).

Concernant le graphique (b), les courbes SAXS ne correspondent pas à des cylindres creux. Les spectres IR révèlent que ces dispersions sont composées d'allophane. Afin de déterminer les paramètres structuraux de ces sphères, nous avons comparé les courbes des échantillons au modèle d'allophane (courbe en tiret) décrit par Benoit Creton (Figure 2.4) et à un modèle de sphère creuse (courbe en pointillé).<sup>37</sup> Pour ce dernier, nous avons considéré des sphères isolées dont la cavité interne est remplie d'eau, avec la densité électronique de la paroi identique à celle des imogolites-hydroxydes décrites dans le Tableau 3.5 et dont les rayons externes et internes sont respectivement de 1,9 et 1,3 nm. Aucun des deux modèles ne parvient à représenter correctement les courbes expérimentales. Les allophanes décrits par le modèle de Benoit Creton correspondent à des objets sphériques de 5 nm de diamètre. Ici, la position des minimums nous indique que les allophanes des dispersions sont plus petits. Le modèle de sphère creuse avec un diamètre externe de 3,9 nm semble mieux correspondre au niveau des dimensions. L'allure des courbes pour les cinétiques 3 et 4 suggère que les allophanes sont polydisperses en taille et que ceux-ci sont probablement agrégés.

Tableau 3.5 – Paramètres du modèle cylindre creux utilisé pour décrire les courbes SAXS des cinétiques millimolaire/TEOS et centimolaire/TEMS.

Paramètres	Millimolaire/TEOS	Centimolaire/TEMS
Rayon interne (Å)	7,8	9,1
Épaisseur de la paroi (Å)	6	6
Nombre de motif	14	16
Période (Å)	8,5	8,72
Longueur (nm)	100	25
Densité électronique interne ( $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	0,334	0

Ainsi, après l'étape de croissance à l'étuve, seules les cinétiques à base de TEOS et condition centimolaire ont donné des allophanes alors que les autres ont donné des imogolites. Il est surprenant que pour des intermédiaires différents (agrégats polycationiques de 5 nm et un mélange structures amorphes de silice hybride/proto-imogolites) le produit final soit identique (la forme tubulaire) alors que des intermédiaires proches donnent deux polymorphes. Afin de comprendre cette transition entre ces deux géométries d'objet, nous avons étudié d'un point de vue mécanistique le comportement des proto-imogolites suivant leur taille.

## 3.4 La transition sphère tube

Cette étude a fait l'objet d'un article en 2016 dont nous décrivons ici les grandes lignes.<sup>38</sup>

### 3.4.1 Définition du modèle proto-imogolites flexibles

De nombreuses études ont été menées afin d'expliquer la forme particulière et bien définie des imogolites. Des simulations par des techniques de dynamiques moléculaires (DM) ou par la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais *Density Functional Theory* abrégé par DFT) ont ainsi montré qu'il existe une courbure spontanée d'énergie minimale.<sup>39-41</sup> Des simulations en DFT ont été couplées avec des expériences afin de proposer un mécanisme expliquant la sélection entre les formes tubulaire et sphérique.<sup>27, 42</sup> Elles ont notamment montré que le pH et les ions jouent un rôle important. La découverte des imogolites-méthylées a mis en évidence que des nanotubes peuvent se former sans le réseau interne de liaisons hydrogènes. En 2007, Guimarães et coll. proposent un modèle mécanistique où les ImoLS sont assimilées à des matériaux flexible 2D fins soumis à des tensions de surface différentes sur les deux faces.<sup>26</sup> L'énergie mécanique par unité de surface en fonction du rayon de courbure  $R$  de ce matériau est défini par :

$$E = \frac{Yh^3}{3R^2} - \frac{\sigma h}{R} + \Sigma \quad (3.10)$$

avec  $Y$  le module d'Young d'une plaque 2D d'épaisseur  $2h$ ,  $\sigma$  la différence de tensions de surface entre les deux faces et  $\Sigma$  une constante. Cette équation peut s'écrire sous forme quadratique :

$$E = E_0 + \frac{K_c}{2} * \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)^2 \quad (3.11)$$

avec  $K_c = 2Yh^3/3$  et  $R_0 = 2Yh^3/3\sigma$ . Le module d'Young de l'imogolite étant d'environ 300 GPa et l'épaisseur de la couche dioctaédrique d'aluminium étant de 2,9 Å,  $K_c$  vaut environ 150  $kT$ . Cette expression simple permet de reproduire la courbe  $E = f(R)$  obtenue par des modèles de DFT avancés.

Ici, le modèle utilisé pour décrire l'imogolite consiste à considérer un ensemble de tétraèdres et octaèdres flexibles (Figure 3.43). Les octaèdres sont liés par les arêtes comme dans une structure de type Gibbsite. Dans les lacunes de cette couche dioctaédrique, les tétraèdres partagent trois sommets communs avec les octaèdres. Les centres des octaèdres et des tétraèdres correspondent respectivement à la position des atomes d'aluminium et de silicium dans un nanotube d'imogolite et leurs sommets à des atomes d'oxygène.

Des potentiels harmoniques pour les angles et les liaisons sont utilisés pour ajuster la forme et la flexibilité de la structure. L'ensemble des octaèdres joue le rôle du matériau 2D et la présence des tétraèdres sur une face de celui-ci correspond à la différence de tensions de surface. L'amplitude de la différence est contrôlée par la taille et la rigidité des tétraèdres. L'énergie d'élongation est définie par  $E_e \approx K_e(x - x_0)^2$  où  $K_e$  est la constante d'élongation des liaisons et  $x_0$  la distance à l'équilibre. L'énergie de flexion des angles est définie par  $E_f \approx K_f(\theta - \theta_0)^2$  avec  $K_f$  la constante de flexion et  $\theta_0$  l'angle à l'équilibre. Nous considérons ici un objet de taille finie sans conditions périodiques aux bords.

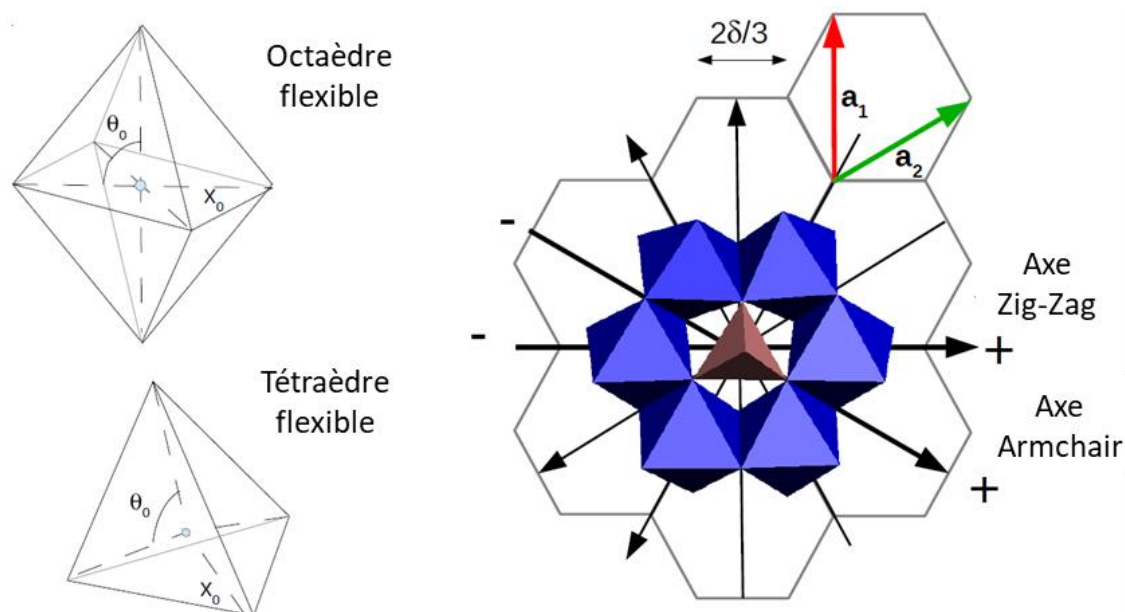


Figure 3.43 – Modèle de tétraèdre et d’octaèdre flexibles ayant des énergies potentielles d’élongation centre–sommet avec  $E_e = 0,5K_e(x - x_0)^2$  et de flexion sommet–centre–sommet avec  $E_f = 0,5K_f(\theta - \theta_0)^2$ . Les paramètres  $K_e$ ,  $x_0$  et  $\theta_0$  sont différents entre les tétraèdres et les octaèdres. Les octaèdres sont liés par les arêtes dans une structure hexagonale 2D de type Gibbsite. Les tétraèdres sont liés à 6 octaèdres voisins par 3 liaisons. Les positions dans la structure 2D sont obtenues à partir des deux vecteurs unités  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ . Les octaèdres sont en bleu et le tétraèdre en rose.

Afin d’éviter l’interpénétration de polyèdres éloignés pour les grandes structures, des potentiels de Lennard-Jones sont utilisés pour des atomes séparés au moins par trois liaisons. La constante d’élongation, les angles et longueurs de liaisons sont des paramètres ajustables du modèle. La constante de flexion est un paramètre fixe ( $1,302 \text{ eV}\cdot\text{rad}^{-2}$ , valeur issue du champ de force CLAYFF)<sup>43</sup> et identique pour les liaisons O–Si–O et O–Al–O. Les angles à l’équilibre des tétraèdres et des octaèdres sont respectivement de  $109,5^\circ$  et  $90^\circ$ . Afin d’obtenir des valeurs appropriées, le modèle sera comparé à des caractéristiques bien connues de l’imogolite *i.e.* la forme de la courbe  $E = f(R)$  et la distance  $\delta$  entre les tétraèdres dans une structure Zig-Zag.

### 3.4.2 Définitions des configurations initiales tubulaires et planes

Tout d’abord, une configuration initiale tubulaire (CIT) est utilisée afin d’obtenir les paramètres du modèle. Puis, des configurations initiales planes (CIP) sont simulées avec les octaèdres d’aluminium formant une couche plate et avec des tétraèdres initialement étirés. Cette description simplifiée n’est pas appropriée pour décrire les imogolites de type Si–OH notamment car le réseau de liaisons hydrogènes n’est pas pris en compte. Cependant, il peut représenter plus fidèlement les imogolites-méthylées où ce réseau n’existe pas. De plus, si ce modèle simplifié permet de reproduire la forme de  $E = f(R)$  et la périodicité dans l’axe  $c$  du tube nous pensons qu’il illustrera le comportement mécanique des proto-imogolites.

Le formalisme utilisé pour décrire les imogolites est celui des nanotubes de carbone (Figure 3.44). Ceux-ci sont notés  $(n,m)$  où  $n$  et  $m$  sont les coordonnées du vecteur de chiralité  $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  dans la base hexagonale (formée par la couche dioctaédrique d’aluminium) avec  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2\delta/3^{1/2}$  où  $\delta$  est la demi distance de répétition suivant l’axe  $c$  d’un tube Zig-Zag.  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  sont les vecteurs unités. La norme de  $\vec{C}$  notée  $L_C$  est le périmètre du nanotube et son rayon est  $r = |\vec{C}|/2\pi$ . L’épaisseur de la

paroi étant de  $6 \text{ \AA}$ , ce rayon dépend de la position de référence. Ici, le rayon est calculé à partir du centre des octaèdres et est noté  $r_{Al}$ .

Concernant les CIP, les bords des structures 2D définissent deux vecteurs  $\vec{C}$  (défini précédemment) et  $\vec{T}$  de norme  $L_T$  perpendiculaire au premier vecteur. Nous considérons uniquement des tétraèdres qui sont liés trois fois aux octaèdres et respectant la ImoS. Les différentes CIP sont ainsi définies par les indices  $(n,m)$  et le ratio entre  $L_C$  et  $L_T$ . Le comportement des CIP avec des tailles et des orientations différentes, *i.e.*  $(n = i, m = 0)$  et  $(n = m = i)$  avec  $i$  compris entre 2 et 25 a été étudié.  $L_T$  a été choisie de telle façon que  $L_C/L_T$  soit le plus proche de 1 pour travailler avec des objets les plus carrés possibles. Ceci afin d'éviter un axe privilégié. La courbure de ces configurations est calculée à partir de la surface qui contient le centre des octaèdres.

Les configurations initiales ont ensuite été simulées avec le code LAMMPS afin de calculer l'énergie minimale à 0 K en utilisant pour la minimisation de l'énergie la méthode des gradients conjugués.<sup>44</sup> Des trajectoires en DM ont également été simulées à 300 K afin de suivre l'évolution temporelle de configurations CIP et CIT pendant 120 ps.

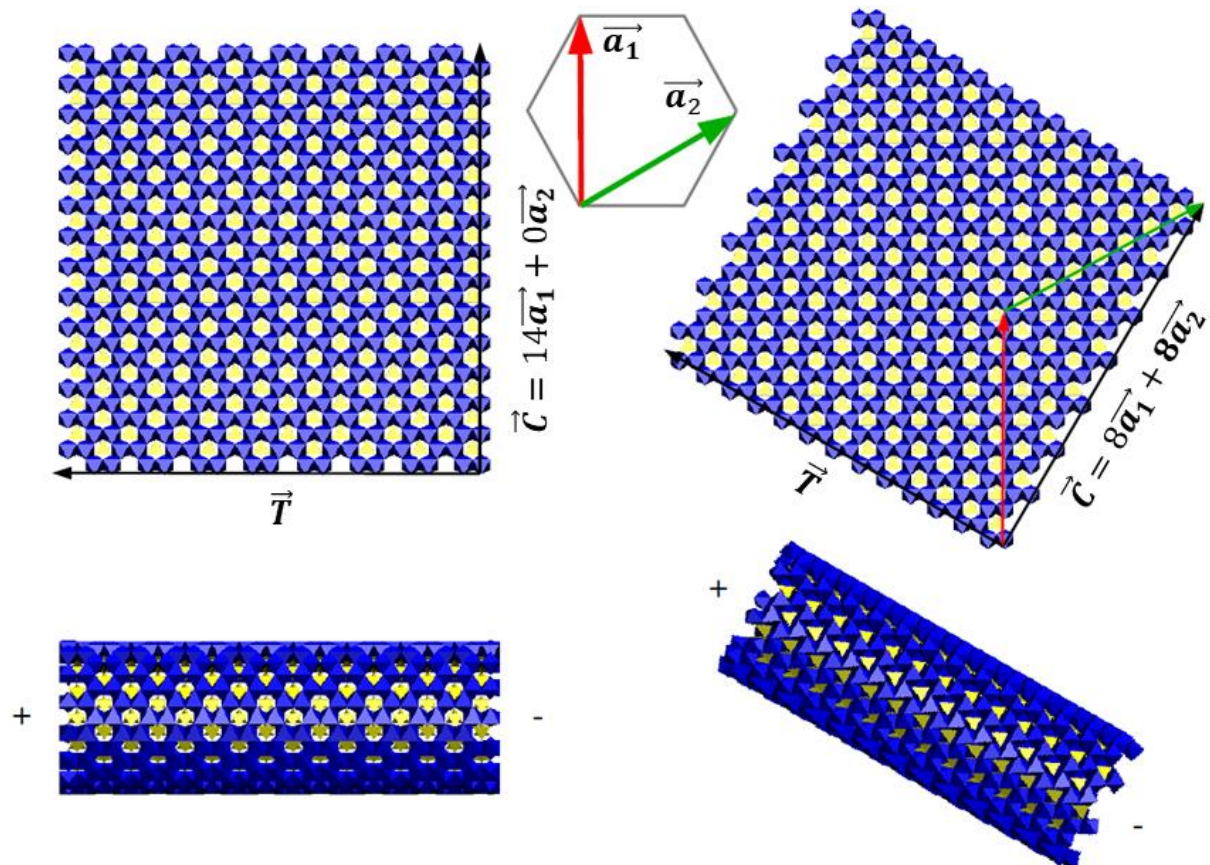


Figure 3.44 – Construction des CIT (haut) et des CIP (bas) en utilisant le formalisme utilisé pour décrire les nanotubes de carbone. La maille hexagonale de vecteur unité  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  est utilisée afin de définir deux vecteurs  $\vec{C}$  de norme  $L_C$  et  $\vec{T}$  de norme  $L_T$  perpendiculaire à  $\vec{C}$ . A gauche une structure  $(14,0)$  et à droite une structure  $(8,8)$  sont présentées avec  $L_C/L_T \approx 1$ . Pour les CIT,  $L_C$  et  $L_T$  correspondent respectivement au périmètre et à la longueur des tubes. Les octaèdres sont en bleu et les tétraèdres en jaune.

### 3.4.3 Ajustement des paramètres permettant de reproduire la rigidité et la période dans l'axe c des tubes

La Figure 3.45 présente les énergies potentielles moyennes calculées pour des tubes Zig-Zag de configurations (10,0) à (20,0) et pour des tubes Armchair pour des configurations (6,6) à (14,14) en fonction de  $r_{Al}$ . Les paramètres utilisés pour les tétraèdres sont  $x_0 = 1,4 \text{ \AA}$  et  $K_e = 81 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^{-2}$ , pour les octaèdres  $x_0 = 2,15 \text{ \AA}$  et  $K_e = 55 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^{-2}$ . Ces valeurs sont comparables à celles obtenues dans le cas du modèle CLAYFF. Les points obtenus sont modélisés par l'équation (3.11) avec comme paramètres  $R_0 = 13 \text{ \AA}$  et  $K_c = 125 \text{ kT}$  pour la configuration Zig-Zag et  $K_c = 120 \text{ kT}$  pour la configuration Armchair. Le rayon correspondant au minimum d'énergie est en accord avec les données expérimentales obtenues par diffusion et diffraction des rayons X et la rigidité est plus faible que celle obtenue pour des imogolites Si-OH.<sup>29, 34</sup>

La périodicité  $\delta$  dans l'axe c du tube est un paramètre qui est généralement moins discuté car il s'agit d'un paramètre fixe des modèles (conditions aux bords). Celui-ci est mesurable expérimentalement par SAXS. En effet, une faible réflexion est observable pour un angle  $2\theta$  de Bragg de  $20,3^\circ$  (source Cu  $K\alpha$ ) correspondant à une réflexion du second ordre pour une distance de périodicité  $2\delta = 8,72 \text{ \AA}$ .<sup>31, 45</sup> Ici, les nanotubes simulés sont finis et courts. Nous pouvons donc supposer que les variations des constantes d'élongation et de flexion puissent modifier la courbure ainsi que  $\delta$ . De plus, les bords des nanotubes offrent une relaxation additionnelle à cause d'une courbure locale complémentaire.

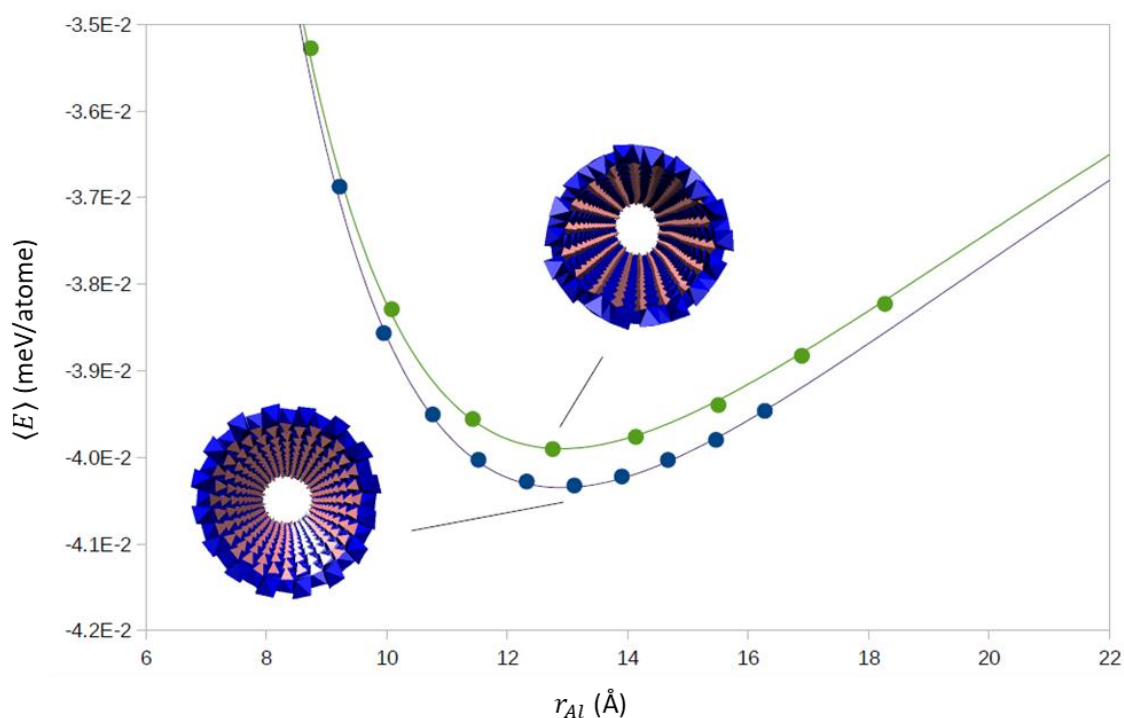


Figure 3.45 – Energie potentielle moyenne de nanotubes Zig-Zag (bleu) et Armchair (vert) pour des rayons compris entre 8 et 20 Å. L'énergie est donnée en meV/atomes où le nombre d'atomes correspond aux centres des octaèdres et des tétraèdres ainsi qu'aux sommets (uniquement ceux partagés). Les lignes sont des ajustements des courbes  $\langle E \rangle = f(r_{Al})$  définies par l'équation (3.11).

La Figure 3.46 présente l'évolution de l'énergie potentielle moyenne et du pas de répétition  $\delta$  en fonction de la longueur du nanotube  $L$  pour une configuration Zig-Zag (14,0). Nous pouvons remarquer que l'énergie potentielle diminue rapidement avec la longueur  $L$  du nanotube et qu'à partir de 5

nanomètres (environ 11 anneaux) l'énergie potentielle est quasiment minimale. Cette énergie suit une évolution du type :

$$\langle E \rangle = \langle E \rangle_{\infty} + K_b/L \quad (3.12)$$

avec  $K_b$  une énergie d'excès de bord et  $\langle E \rangle_{\infty}$  l'énergie potentielle moyenne d'un tube infini.

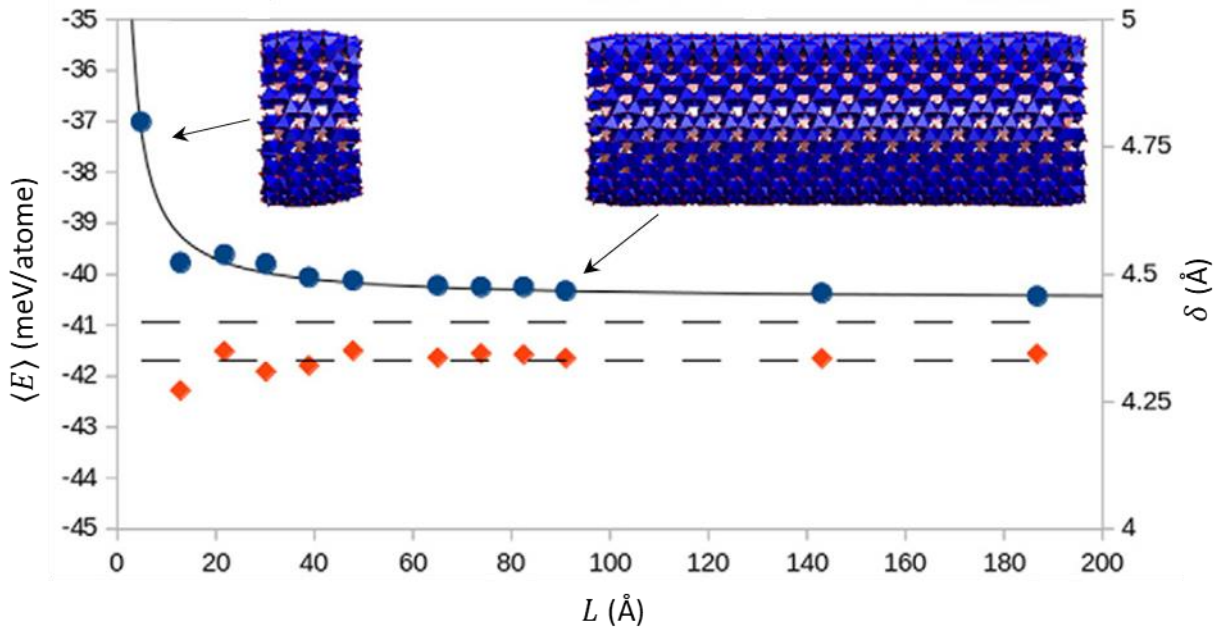


Figure 3.46 – Evolution de l'énergie potentielle moyenne et du pas de répétition en fonction de la longueur du nanotube pour une configuration Zig-Zag (14,0). Les deux modèles 3D correspondent à des longueurs de 1,3 et 9 nm. Les lignes en tirets correspondent aux valeurs expérimentales de  $\delta$  mesurées pour l'imogolite-méthylée. La ligne continue est définie par l'équation (3.12)

Cet effet est généralement négligeable pour la plupart des synthèses d'imogolite, notamment car la longueur moyenne des tubes est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Nous pouvons observer que  $\delta$  augmente avec la longueur du tube et que dès 2 nm, le pas de répétition atteint une valeur stable de 4,3 Å. La valeur plus faible pour les tubes les plus courts peut s'expliquer car les extrémités du nanotube se referment sur elles même.

### 3.4.4 Calcul des courbures des CIP en fonction de leur taille

Ainsi, ce modèle simple qui assimile l'imogolite à un ensemble de tétraèdres et d'octaèdres flexibles permet de reproduire assez fidèlement le comportement mécanique du nanotube avec la bonne forme de l'énergie potentielle en fonction du rayon et du pas de répétition en fonction de la longueur. Nous avons donc utilisé les paramètres obtenus à partir des CIT et nous avons effectué des simulations en DM sur des CIP de différentes tailles. La Figure 3.47 présente l'évolution des deux rayons principaux de courbure (perpendiculaires entre eux) et de l'énergie d'élongation moyenne pour des CIP de taille comprise entre 5 et 100 Å. Tout d'abord, cette dernière augmente avec la taille des CIP. L'augmentation est rapide pour les plus petites CIP jusqu'à  $(L_C + L_T)/2 = 40$  Å. Au-delà, l'augmentation est beaucoup plus faible. Concernant les rayons de courbure, ceux-ci sont équivalents et croissent de 0,01 à 0,06 Å<sup>-1</sup> jusqu'à  $(L_C + L_T)/2 = 30$  Å.

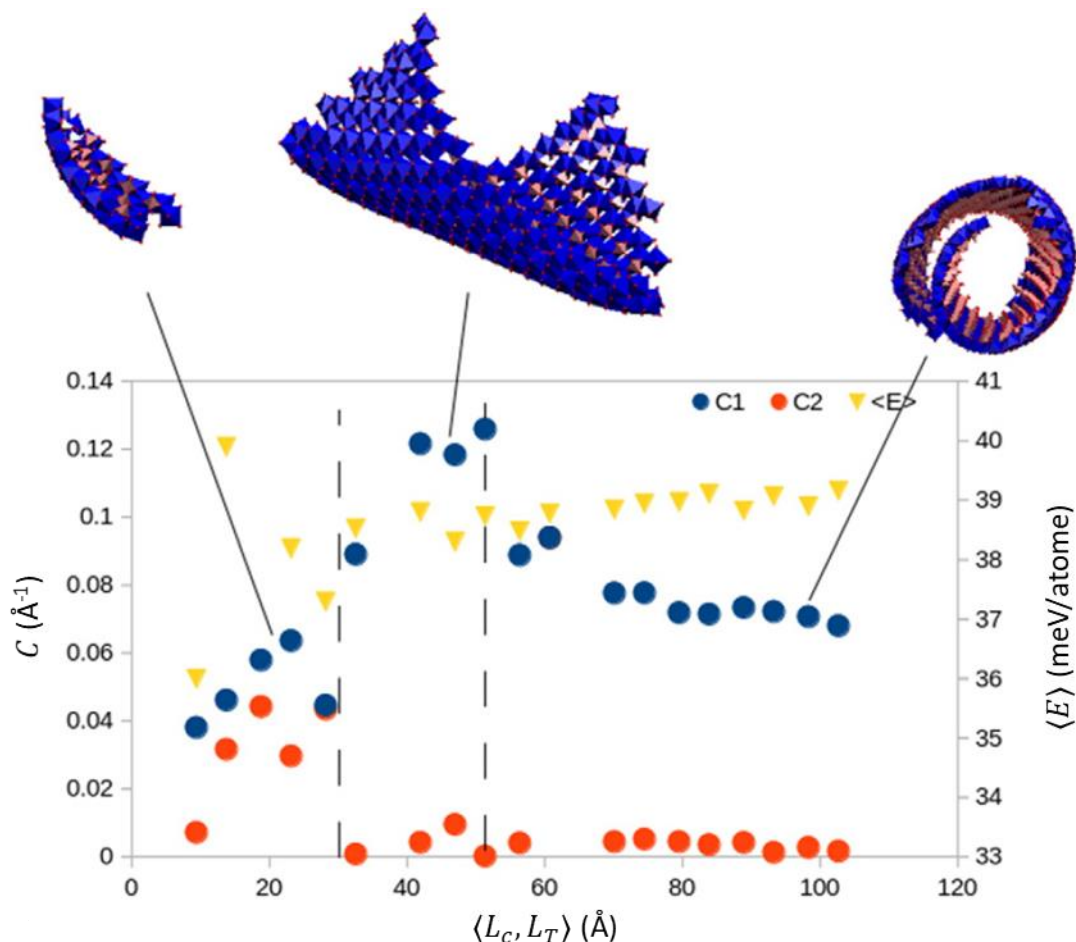


Figure 3.47 – Evolution des courbures moyennes  $\langle C_1 \rangle$  et  $\langle C_2 \rangle$  et de l'énergie d'élongation moyenne de CIP de taille moyenne comprise entre 5 et 100 Å. Les deux droites verticales en tiret à 3 et 5 nm mettent respectivement en évidence la longueur où les deux rayons de courbure ne sont plus équivalents et où les CIP sont suffisamment grandes pour s'auto-enrouler. Les modèles 3D correspondent à CIP de taille 20 (gauche), 40 (milieu) et 100 Å (droite).

Au-dessus de cette valeur, les deux courbures principales évoluent de façon opposée avec  $C_1$  qui croît jusqu'à  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$  (valeur similaire à celle obtenue dans le cas des CIT) et  $C_2$  qui tend vers  $0 \text{ \AA}^{-1}$ . Les modèles 3D des simulations en MD mettent en évidence la transition observée. En dessous de la valeur seuil, les CIP se comportent comme des portions de sphère sans axe privilégié. Au-dessus du seuil, nous pouvons identifier un axe « sacrifié » avec les CIP qui se comportent comme des portions de tube. Pour une longueur  $(L_C + L_T)/2 > 5 \text{ nm}$ , le rayon principal de courbure diminue avec la longueur. Ceci est due aux potentiels de Lennard-Jones utilisés afin que les atomes ne puissent s'interpénétrer. En effet, au-delà de 5 nm les CIP sont suffisamment grandes pour former les tubes. Cependant, ces potentiels empêchent cette formation ou l'interpénétration ce qui conduit les CIP à s'auto-enrouler dans ce modèle. Il existe donc une transition sphère/tube (TST) qui dépend de la taille des proto-imogolites.

### 3.4.5 Evolution temporelle des courbures pour deux dimensions de CIP : en dessous et au-dessus de la transition sphère/tube

La Figure 3.48 présente l'évolution temporelle des deux rayons principaux de courbure pour des CIP de taille  $(L_C + L_T)/2 = 20 \text{ \AA}$  (a) et  $60 \text{ \AA}$  (b), *i.e.* en dessous et au-dessus de la transition. Nous pouvons

tout d'abord remarquer que pour les deux tailles, les courbures fluctuent avec le temps. Les proto-imogolites sont des objets dynamiques. Concernant la plus petite CIP, les courbures oscillent entre 0,025 et 0,075 Å<sup>-1</sup> et en opposition de phase. La fluctuation a une évolution périodique dont la période est d'environ 200 GHz, soit 7 cm<sup>-1</sup>. Pour la plus grande CIP, il y a une séparation rapide (moins de 5 ps) entre les valeurs des deux rayons de courbures principaux. Un rayon tend vers 0 Å<sup>-1</sup>, tandis que le second augmente et oscille autour de 0,1 Å<sup>-1</sup>. Nous pouvons noter la présence de plusieurs modes de fluctuations pour ce dernier. Il semble notamment y avoir la composante rapide périodique observée pour la CIP de petite taille.

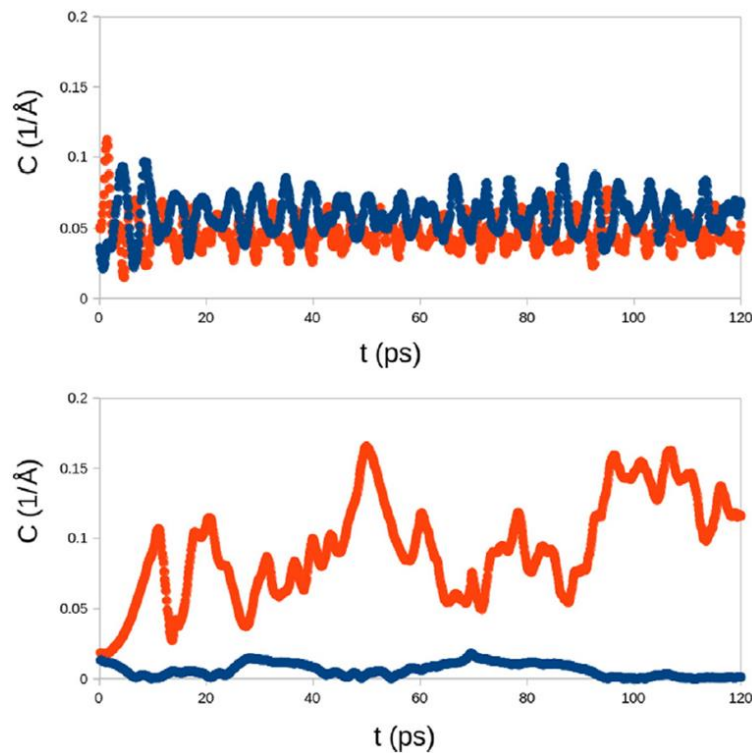


Figure 3.48 – Evolution temporelle des deux rayons de courbure principaux ( $C_1$  en rouge et  $C_2$  en bleu) pour des CIP de 20 Å (a) et 60 Å (b) en taille qui sont respectivement en dessous et au-dessus de la transition sphère/tube.

### 3.4.6 Conclusion sur l'existence de la transition sphère/tube

Ce modèle simplifié considérant l'imogolite comme un ensemble de tétraèdres et d'octaèdres flexibles permet de décrire la forme de la courbe  $E = f(R)$  et la distance  $\delta$  entre les tétraèdres de silicium. Celui-ci met également en évidence qu'il existe une transition de la forme sphérique à la forme tubulaire suivant la taille des proto-imogolites. Dans le cas des paramètres utilisés, la valeur seuil se situe pour des proto-imogolites d'environ 3 nm ce qui est plus petit que celle mesurée en DLS et en SAXS dans le cas de proto-imogolites à base de germanium (5 nm).<sup>11, 12, 14</sup> Cette différence est probablement due au fait que dans le tétraèdre de GeO<sub>4</sub> la distance O–O est plus grande (2,9 Å) que pour le tétraèdre SiO<sub>4</sub> (2,6 Å). De plus, dans le cas de Levard et coll., le modèle de proto-imogolite utilisé présente 20 % de lacunes dans la couche de germanium réparties de façon aléatoire (*i.e.* bords et « cœur » de la proto-imogolite). Pour le modèle utilisé ici, seuls les tétraèdres des bords non liés par trois liaisons Si–O–Al et ne respectant pas la ImOLS sont retirés. De plus, celui-ci permet de décrire assez fidèlement l'imogolite-méthylée car il ne prend pas en compte le réseau interne de liaisons



### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

---

hydrogènes. Nous pouvons supposer que pour les imogolites-hydroxyles, la transition ait lieu pour des proto-imogolites plus petites.

L'existence de cette transition entre les deux géométries peut expliquer pourquoi certaines synthèses favorisent la forme tubulaire, d'autres la forme sphérique et enfin d'autres où les deux coexistent. En effet, suivant la distribution en taille des proto-imogolites (au-dessus, en dessous ou au niveau de la transition), lors de l'étape de croissance à l'étuve, celles-ci vont se réorganiser pour former soit des imogolites, soit des allophanes ou un mélange des deux.

Dans ce modèle, nous avons considéré des proto-imogolites avec une forme à plat la plus carrée possible ceci afin d'éviter un axe privilégié initialement. Cependant, ces structures peuvent exister sous différentes géométries. Il serait ainsi donc intéressant d'étudier le comportement mécanique de structures présentant des formes variées et de vérifier si la TST est dépendante ou non de cette forme. De même, nous avons considéré ici que les proto-imogolites ont toutes leurs tétraèdres de « cœur » or les mesures sur les cinétiques décrites précédemment et les résultats obtenus par Levard et *coll.* suggèrent que ces structures présentent des lacunes.<sup>14</sup> Il serait également intéressant d'étudier le comportement de proto-imogolites avec des défauts dans la couche tétraédrique. Nous pouvons supposer que la courbure résultant de la formation des 3 liaisons entre le tétraèdre de silicium et les octaèdres d'aluminium ne soit également que locale. Ainsi, suivant la taille de la couche dioctaédrique d'aluminium, la présence d'un tétraèdre lié aux octaèdres à un endroit de la couche pourrait ne pas être ressentie sur le reste de celle-ci.

### 3.5 Mécanismes expliquant la formation des imogolites et des allophanes

Au cours de la première partie de cette étude, nous avons pu constater que suivant les conditions de synthèse, les dispersions avant l'étape de croissance à l'étuve ne sont pas équivalentes. En condition millimolaire avec du TEOS, la dispersion est constituée d'agrégats polycationiques d'aluminium dont la taille est supérieure à 5 nm. En condition centimolaire avec du TEOS, la dispersion est modélisable par des proto-imogolites dont la taille moyenne est d'environ 2 nm. Enfin, en condition centimolaire avec du TEMS, nous pouvons supposer que la dispersion est constituée d'un mélange entre de structures amorphes de silicium condensé et de proto-imogolites présentant des lacunes dans la couche tétraédrique et dont la taille moyenne globale est de l'ordre de 1,9 nm (en supposant des particules sphériques). Après la période à l'étuve, seules les dispersions centimolaires avec du TEOS ont conduit à la formation d'allophane alors que les deux autres types de synthèse ont conduit à la formation d'imogolite.

Durant la deuxième partie, nous avons étudié le comportement mécanique de proto-imogolites suivant leur taille. Le modèle simplifié utilisé consistant à assimiler les imogolites à un ensemble de tétraèdres et d'octaèdres flexibles permet de reproduire assez fidèlement le comportement mécanique du nanotube avec la bonne forme de l'énergie potentielle en fonction du rayon. Les résultats obtenus mettent en évidence que les proto-imogolites sont des objets dynamiques qui vibrent. De même, ceux-ci indiquent qu'il existe une transition entre une géométrie globalement sphérique et une géométrie cylindrique suivant la taille des proto-imogolites. L'existence de cette taille seuil (autour de 3 nm), pourrait expliquer la coexistence entre les imogolites et les allophanes/proto-imogolites observées dans les dispersions.

Afin de comprendre l'ensemble du mécanisme de formation depuis le mélange des précurseurs jusqu'à l'étape de dialyse, il aurait fallu caractériser l'étape de croissance pour les différentes cinétiques par plusieurs techniques (SAXS, RMN, pH, Raman...). Nous présenterons par la suite deux schémas expliquant les mécanismes se déroulant pour les différentes synthèses. Le premier concerne les étapes entre la préparation de la solution d'aluminium jusqu'à la fin de la période de vieillissement (avant la mise à l'étuve). Ces différentes étapes ont été mesurées et décrites précédemment. Le second schéma concerne quant à lui les étapes se déroulant entre la fin de la période de vieillissement et la fin de la période de croissance à l'étuve. Ces étapes ne sont que des hypothèses et se basent sur les états initiaux et finaux des différentes cinétiques. Ceux-ci doivent être corroborer ou infirmer par des mesures expérimentales.

#### 3.5.1 De la solution monomérique à la période vieillissement

La Figure 3.49 présente le mécanisme de formation des intermédiaires réactionnels depuis la préparation de la solution d'aluminium jusqu'au dernier instant avant la mise à l'étuve pour les cinétiques 2, 3 et 5. Initialement (a), au pH des solutions (*i.e.* inférieur à 5), l'aluminium est majoritairement présent sous forme  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ . Lorsque la soude est ajoutée (b), du fait du mode d'injection, localement la solution est basique et il se forme des agrégats polycationiques d'aluminium dont la taille est supérieure à plusieurs dizaines de nanomètres. A la fin de l'injection, une étape de dépolymérisation et de réorganisation interne a lieu car les espèces qui se sont formées ne sont pas stables au pH de la solution. Nous pouvons noter ici une première différence entre les cinétiques millimolaires et centimolaires. En effet, cette étape est terminée (associée à  $I_0$  minimale) 30 minutes après l'ajout de la soude pour les synthèses centimolaires (c) alors qu'en condition millimolaire, celle-ci ne semble pas terminée après un jour (d). Cette différence de comportement pourrait être expliquée par la force ionique plus élevée dans le cas des synthèses concentrées.

Avant la mise à l'étuve à 90°C pour l'étape de croissance, les synthèses en condition millimolaire sont constituées d'agrégats polycationiques d'aluminium dont la taille est supérieure à 5 nm. Les expériences menées ici ne permettent de définir la structure locale de ces agrégats. Cependant, les études réalisées par Laurence Denaix tendent à montrer que cette structure est composée d'un assemblage formé par un tétraèdre de silicium lié à deux octaèdres d'aluminium (Figure 3.2).

En condition centimolaire, lorsque  $I_0$  est minimale (c), les courbes de diffusion sont identiques pour les cinétiques 3 et 5, quel que soit le précurseur de silicium. Le modèle de proto-imogolites, utilisé ici pour ajuster ces courbes, montrent que la taille moyenne de celles-ci est de l'ordre de 1,4 nm. Cependant, dans le cas des synthèses à base de TEMS, la spectroscopie Raman met en évidence la présence de structure amorphe hybride de silicium condensé. Les proto-imogolites formées coexistent avec ces structures et présentent très certainement de nombreuses lacunes dans la couche tétraédrique.

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

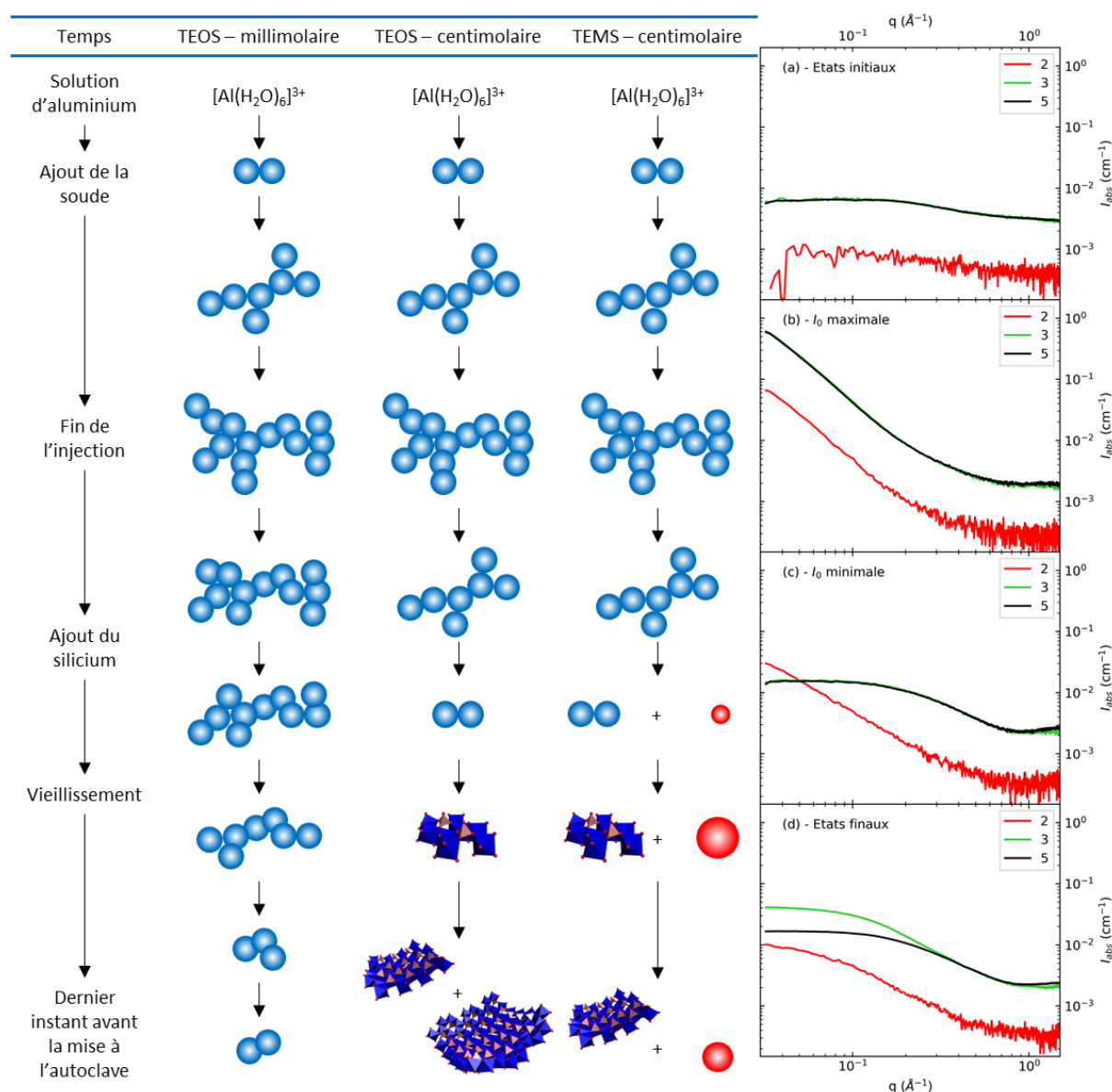


Figure 3.49 – Mécanisme de formation des intermédiaires depuis la préparation de la solution de perchlorate d'aluminium jusqu'au dernier instant avant la mise à l'étuve pour les cinétiques 2, 3 et 5. Les sphères en bleu et rouge correspondent respectivement à des agrégats d'aluminium (> 5 nm) et à des structures amorphes à base de silicium. Concernant les modèles 3D des proto-imogolites, les sphères rouges correspondent aux atomes d'oxygène. Les octaèdres bleus et les tétraèdres roses sont respectivement les octaèdres d'aluminium et les tétraèdres de silicium. Par soucis de visibilité, les atomes d'hydrogène et les groupes portés par les siliciums (-OH ou -CH<sub>3</sub>) ne sont pas représentés. Sur la partie droite, les courbes SAXS des trois cinétiques à différents instants : (a) l'état initial ; (b) la fin de l'injection de la soude ; (c) lorsque I<sub>0</sub> est minimale ; (d) les états finaux avant la mise à l'étuve. Les modèles 3D et les sphères bleues et rouges ne sont pas à l'échelle.

Après la période vieillissement (d), nous pouvons noter que des différences entre les synthèses suivant le précurseur de silicium. En effet, lors de cette période, il y a un accroissement de la taille moyenne des objets présents dans les dispersions. Le rayon de giration mesuré pour les cinétiques à base de TEOS est de l'ordre de 10,1 Å alors que celles à base de TEMS le rayon est de l'ordre de 7,5 Å (Tableau 3.3), à temps de vieillissement équivalent. Le modèle de proto-imogolites permet de représenter correctement la courbe de diffusion des cinétiques à base de TEOS. La taille moyenne de ces proto-imogolites est de l'ordre de 1,9 nm. La spectroscopie Raman n'indique pas la présence de liaisons Si-O-Si alors que la concentration en silicium est au-dessus de la solubilité de la silice. Il s'agit ici en partie d'une question de temps de mesure. En effet, les mécanismes de condensation commencent

généralement plusieurs heures après le début de l'hydrolyse.<sup>18, 24, 25</sup> Nous pouvons donc supposer que la couche tétraédrique des proto-imogolites ne présente pas ou quelques lacunes.

Concernant les dispersions à base de TEMS, ce modèle ne permet pas de décrire correctement la courbe de diffusion notamment pour  $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ . Les mesures en spectroscopie Raman mettent en évidence que le TEMS condense très rapidement *via* des liaisons Si–O–Si. Une partie du silicium n'est ainsi pas disponible pour réagir avec l'aluminium et les proto-imogolites qui se forment présentent très certainement de nombreuses lacunes dans la couche tétraédrique. La croissance des proto-imogolites semble se faire par l'intermédiaire des siliciums, probablement ceux sur les bords qui jouent le rôle de point d'attache entre les proto-imogolites. La faible croissance pour les cinétiques avec le TEMS serait ainsi liée à l'absence des tétraèdres de silicium qui sont engagés dans des liaisons Si–O–Si. En condition centimolaire avec comme précurseur de silicium le TEMS, avant la mise à l'étuve, les dispersions sont constituées d'un mélange entre des structures amorphes hybride de silicium et des proto-imogolites présentant des lacunes dans la couche tétraédrique dont la taille moyenne globale est de l'ordre de 1,9 nm. Il est raisonnable de penser que certaines proto-imogolites puissent être complètement dépourvues de tétraèdres de silicium.

Enfin, le mécanisme de croissance des proto-imogolites semble être également contrôlé par leur taille. En effet, la taille moyenne des proto-imogolites n'évolue pratiquement pas entre les dispersions à base de TEOS avec des périodes de vieillissement de 9 et de 11 heures. A partir des mesures nous ne pouvons pas identifier le temps à partir duquel cette taille moyenne atteint cette valeur limite.

#### 3.5.2 De la période vieillissement à la synthèse d'allophane et d'imogolite

La Figure 3.50 présente les mécanismes de formation des imogolites et allophanes depuis les intermédiaires réactionnels décrits précédemment jusqu'à la fin de la synthèse après un temps à l'étuve pour les cinétiques 2, 3 et 5. Les mécanismes décrits ici ne se basent que sur les états avant mise à l'étuve et après la période de croissance et devront être corroborés ou infirmés par des mesures expérimentales.

Tout d'abord, concernant la synthèse en condition millimolaire avec le TEOS, avant la mise à l'étuve, la dispersion est constituée d'agrégats polycationiques d'aluminium dont la taille est supérieure à 5 nm avec une structure locale qui pourrait correspondre à celle proposée par Laurence Denaix. Lorsque ceux-ci sont mis à chauffer, le système passe par une première étape de restructuration où les agrégats transitent vers des structures de type proto-imogolite. L'étude menée par Wilson et *coll.* met en évidence qu'avant la mise à l'étuve, la RMN <sup>29</sup>Al présente des résonances à 59,5 et 35,9 ppm associées respectivement à de l'aluminium tétraédrique et à de l'aluminium coordonné en configuration pentaédrique ou tétraédrique.<sup>10</sup> Une autre résonance à 3,43 ppm (la plus intense), assimilée à l'aluminium octaédrique, est asymétrique laissant supposer plusieurs types d'octaèdre. Lorsque la dispersion est mise à chauffer, les deux premières résonances disparaissent et le pic des octaèdres devient de plus en plus symétrique. Cette modification de l'environnement de l'aluminium vers un seul type d'environnement local pourrait correspondre à la réorganisation des agrégats en des objets ayant une ImoLS *i.e.* des proto-imogolites. Nous pouvons supposer que cette étape de réorganisation ne change pas drastiquement la taille des objets. Les proto-imogolites formées auraient ainsi une taille de l'ordre de 5 nm (*i.e.* au-delà de la TST) et auraient alors une forme cylindrique ou seraient déjà suffisamment grands pour former les premiers nanotubes courts. Par la suite, ceux-ci s'assembleraient par contact au niveau de leurs extrémités.<sup>46</sup>

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

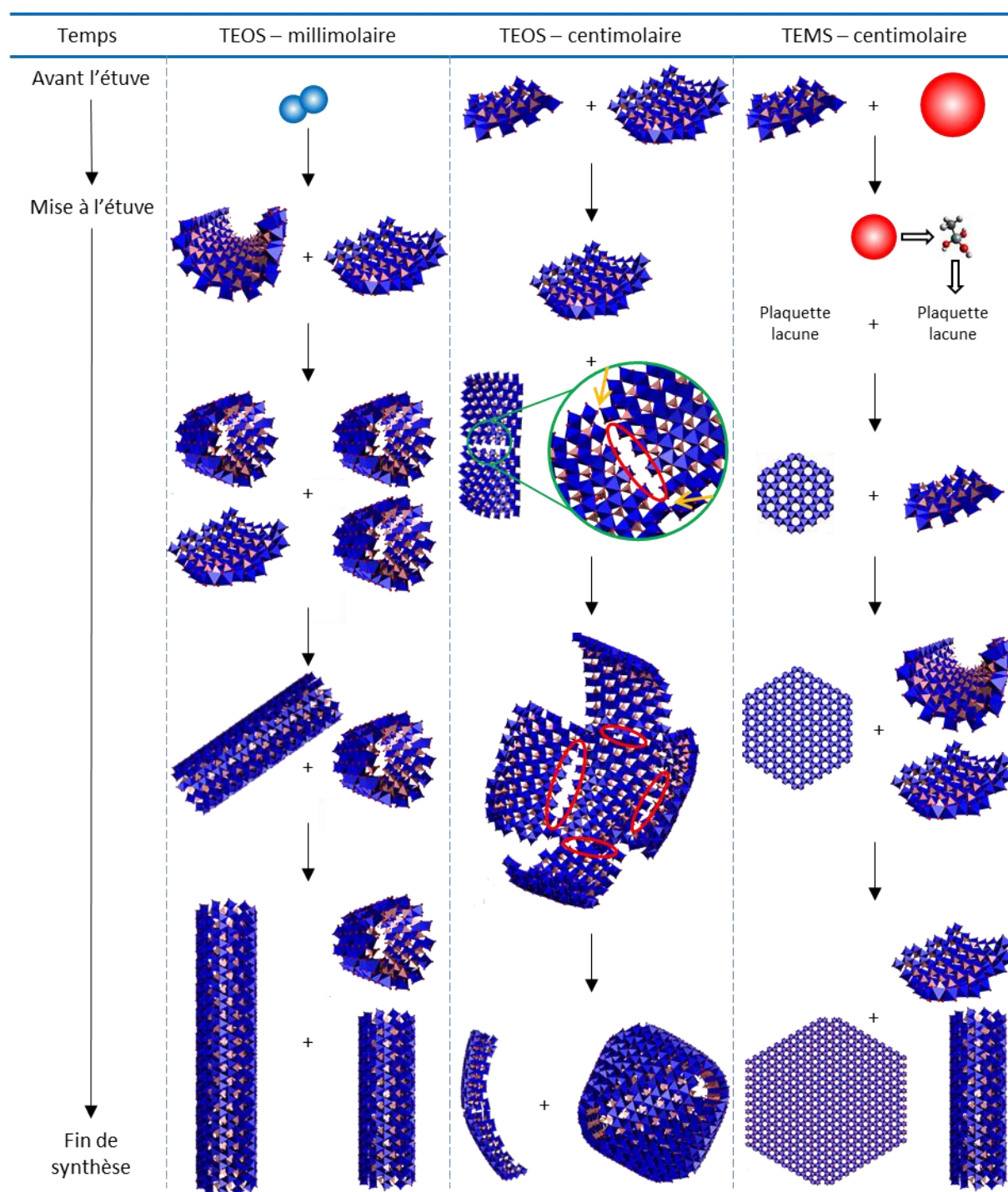


Figure 3.50 – Mécanismes de formation des imogolites et des allophanes à partir des intermédiaires réactionnels décrits à la fin des mécanismes de la Figure 3.49 pour les cinétiques 2, 3 et 5. Les sphères en bleu et rouge correspondent respectivement à des agrégats d'aluminium (> 5 nm) et à des structures amorphes à base de silicium. Concernant les modèles 3D, les sphères rouges correspondent aux atomes d'oxygène. Les octaèdres bleus et les tétraèdres roses sont respectivement les octaèdres d'aluminium et les tétraèdres de silicium. Par soucis de visibilité, les atomes d'hydrogène et les groupes portés par les siliciums ( $-OH$  ou  $-CH_3$ ) ne sont pas représentés. Un zoom de la jonction entre deux proto-imogolites de grande taille est mise en évidence dans le cercle vert. Les flèches oranges correspondent aux points de jonction et la zone de défauts induits est entourée en rouge. Pour rappel, les ratios molaires sont  $OH/Al = 2$  et  $Si/Al = 0,55$  ; les concentrations en  $Al/Si$  sont respectivement de 3/1,6 mM et de 27/15 mM pour les synthèses millimolaire et centimolaires

Concernant la synthèse en condition centimolaire avec le TEOS, avant la mise à l'étuve, la dispersion est modélisable par des proto-imogolites dont la taille moyenne est de l'ordre de 1,9 nm. Leur croissance semble être contrôlée par leur taille. La Figure 3.47 démontre que plus une proto-imogolite

est grande plus ses courbures sont élevées (tant que sa taille est en deçà de la TST). Le blocage observé serait alors dû à la double courbure des bords de ces proto-imogolites. Lorsque la dispersion est mise à l'étuve, l'association des proto-imogolites par ajout sur les bords recommencerait. Ici, nous pouvons supposer que l'association entre des proto-imogolites de grandes tailles et globalement sphériques ne puissent se faire sans induire de défauts bien que les proto-imogolites ne soient pas des objets figés mais vibrent. En effet, à cause de la double courbure, la ligne de bord de chaque côté des proto-imogolites ne peut pas être contenue dans un plan unique. A titre d'exemple, si deux proto-imogolites de taille et de courbure identiques s'associent par les coins (zoom de la partie cerclée en vert, les deux flèches en orange), toute la zone située entre ces deux points d'attache (zone entourée en rouge) ne pourra pas s'associer correctement et correspondra à des défauts structuraux. En augmentant le temps à l'étuve, de plus en plus de proto-imogolites sphériques vont s'associer entre formant des structures de plus en plus grandes avec de plus en plus de défauts et conduiront ainsi à la formation d'allophane (ici le modèle proposé par Creton et *coll.*).<sup>47</sup> Nous pouvons également envisager qu'une partie des proto-imogolites ne puissent pas former des structures complètes sphériques et restent sous forme de proto-imogolites.

Concernant la synthèse en condition centimolaire avec le TEMS, avant la mise à l'étuve, la dispersion est constituée un mélange entre des structures amorphes de silicium hybride et des proto-imogolites présentant des lacunes dans la couche tétraédrique dont la taille moyenne globale est de l'ordre de 1,9 nm. La présence de ces lacunes diminue la courbure des proto-imogolites.<sup>14</sup> Ainsi suivant la proportion de ces lacunes, les proto-imogolites peuvent avoir des courbures plus faibles ou n'en présenter aucune (si les proto-imogolites sont complètement dépourvues de tétraèdres). Lorsque la dispersion est mise à l'étuve, la croissance des proto-imogolites par association sur les bords est ainsi moins perturbée que dans le cas TEOS. Il peut alors se former des plaquettes dioctaédrique d'aluminium de plusieurs dizaines de nanomètres. Celles-ci continueront à croître et en fin de synthèse donneront des hydroxydes d'aluminium de plusieurs centaines de nanomètre. La croissance d'une partie de ces plaquettes va cependant être bloquée par le silicium. En effet, en chauffant la dispersion, la solubilité des structures amorphes de silicium augmente et la quantité de  $(\text{H}_3\text{C})\text{Si}(\text{OH})_3$  disponible dans la phase dissoute augmente également. Ces tétraèdres sont alors disponibles pour réagir avec les plaquettes d'aluminium et ainsi empoissonner leur croissance en les courbant. Les proto-imogolites formées, suivant leur taille (en dessous ou au-dessus TST) donneront ensuite des imogolites ou des allophanes ou resteront sous formes de proto-imogolites. Ces objets coexisteront avec des hydroxydes d'aluminium de grande taille.

### 3.6 Conclusion générale sur les mécanismes de formation des imogolites et des allophanes

L'étude des premiers instants de la synthèse nous a permis de mettre en évidence que, suivant les conditions opératoires, les espèces formées sont différentes avant la mise à l'étuve des dispersions. En condition millimolaire avec du TEOS, les intermédiaires sont des agrégats polycationiques d'aluminium auxquels sont liés des tétraèdres de silicium dont la taille est supérieure à 5 nm et dont la structure locale peut correspondre à celle proposée par Laurence Denaix. En augmentant la concentration, les intermédiaires sont alors des proto-imogolites dont la taille moyenne est de l'ordre de 1,9 nm. Avec la même concentration mais en remplaçant le TEOS par du TEMS, les intermédiaires sont, cette fois-ci, un mélange entre des structures amorphes de silicium hybride et des proto-imogolites présentant des lacunes dans la couche tétraédrique dont la taille moyenne globale est

### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

---

également de l'ordre de 1,9 nm. Les différences observées entre les synthèses à base de TEOS en conditions millimolaires et centimolaires peuvent être liées à la concentration en ions, i.e. la force ionique qui affecte la dissociation des Si-OH. Celles observées entre les synthèses centimolaires à base de TEOS et de TEMS semblent être dues à l'état du silicium (libre en solution ou engagé dans des structures amorphes de silice).

Les deux autres paramètres testés durant ces expériences (la vitesse d'ajout de la soude et l'instant où le précurseur de silicium est injecté par rapport à la soude) ne semblent avoir qu'un effet très ponctuel. Après une période de vieillissement de plusieurs dizaines de minutes, les différentes dispersions ne présentent quasiment plus de différences. Après la période de croissance à l'étuve, les synthèses centimolaires à base de TEOS sont comparables. Concernant celles à base de TEMS, la proportion en hydroxyde d'aluminium est plus grande lorsque le silane est injecté avant la soude que lorsque qu'il est injecté après.

Après l'étape de croissance à l'étuve, seules les synthèses en condition millimolaire et celles avec le TEMS ont formé des imogolites. Les autres (TEOS et concentration centimolaire) ont quant à elles données des allophanes.

L'étude du comportement mécanique des proto-imogolites en fonction de leur taille a permis de mettre en évidence qu'il existe une transition entre la géométrie sphérique et tubulaire. Les proto-imogolites ayant une taille en dessous de la transition garde leurs deux courbures principales identiques. Les proto-imogolites ayant une taille au-dessus de la transition ont une de leurs courbures principales qui sacrifiée et adopte une forme tubulaire. Ici, la transition se situe vers 3 nm dans le cas de proto-imogolites avec des siliciums portant des groupes méthyles.

A partir de ces résultats nous avons proposé un mécanisme en deux partie. La première concerne les étapes entre la préparation des solutions de perchlorate d'aluminium jusqu'au dernier instant avant la mise à l'étuve. Celle-ci est basée sur les mesures expérimentales. La seconde concerne les étapes se déroulant durant la croissance à l'étuve. Cette partie n'est basée que sur l'étude des états initiaux et finaux et doit être corroborer ou infirmer par des mesures expérimentales. Il serait ainsi intéressant de mesurer par diffusion et par spectroscopie Raman l'évolution des dispersions pendant l'étape de croissance à l'étuve.

Pour ces travaux sur l'étude des mécanismes de formations de l'imogolite et de l'allophane, nous avons utilisé comme précurseur d'aluminium un sel, le perchlorate d'aluminium. Ce composé a pour avantage d'être « facile » à manipuler. Cependant, les dispersions d'imogolite-méthylée préparées avec ce sel sont généralement turbides (Figure 3.40). Un des objectifs de cette thèse étant d'étudier les propriétés optiques de molécules adsorbées par cette argile, il est nécessaire d'avoir les dispersions les plus incolores et transparentes possibles. Par la suite, nous avons donc décidé d'utiliser comme source d'aluminium un alcoxyde, l'aluminium-tri-sec-butoxide (ASB). L'ASB a comme inconvénient d'être « moins pratique » à utiliser. Il s'agit d'un liquide visqueux qui forme un gel blanc au contact de l'humidité présente dans l'air, le rendant plus difficile à peser. Il est alors nécessaire « d'adapter » la synthèse à la masse d'ASB pesée. Cependant, en choisissant judicieusement le ratio molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium, les dispersions d'imogolite-méthylée préparées avec cet alcoxyde sont transparentes (Figure 2.19 B).

## 3.7 Bibliographie

1. Yucelen, G. I.; Kang, D.-Y.; Guerrero-Ferreira, R. C.; Wright, E. R.; Beckham, H. W.; Nair, S., Shaping Single-Walled Metal Oxide Nanotubes from Precursors of Controlled Curvature. *Nano Letters* **2012**, *12* (2), 827-832.
2. Denaix, L. Synthèse et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires : l'imogolite et les allophanes. Université Paris VI, Paris, France, 1993.
3. Denaix, L.; Lamy, I.; Bottero, J. Y., Structure and affinity towards  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  of synthetic colloidal amorphous aluminosilicates and their precursors. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *158* (3), 315-325.
4. Wada, S. I.; Eto, A.; Wada, K., Synthetic allophane and imogolite. *Journal of Soil Science* **1979**, *30* (2), 347-355.
5. Boyer, M.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A., Aqueous dispersion state of amphiphilic hybrid aluminosilicate nanotubes. *Applied Clay Science* **2014**, *96*, 45-49.
6. Amara, M.-S.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Krapf, M.-E. M.; Davidson, P.; Belloni, L.; Levard, C.; Rose, J.; Launois, P.; Thill, A., Single-step formation of micron long  $(\text{OH})(3)\text{Al}_2\text{O}_3\text{Ge}(\text{OH})$  imogolite-like nanotubes. *Chemical Communications* **2013**, *49* (96), 11284-11286.
7. Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M.; Palmieri, F.; Violante, P.; Nakai, M.; Yoshinaga, N., Imogolite and proto-imogolite in an Italian soil developed on volcanic ash. *Clay Minerals* **1978**, *13* (3), 271-274.
8. Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M., Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1979**, *43* (9), 1417-1420.
9. Bottero, J. Y.; Cases, J. M.; Fiessinger, F.; Poirier, J. E., Studies of Hydrolyzed Aluminum-Chloride Solutions .1. Nature of Aluminum Species and Composition of Aqueous-Solutions. *Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84* (22), 2933-2939.
10. Wilson, M. A.; Lee, G. S. H.; Taylor, R. C., Tetrahedral rehydration during imogolite formation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *296* (3), 172-181.
11. Mukherjee, S.; Bartlow, V. A.; Nair, S., Phenomenology of the growth of single-walled aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes of precise dimensions. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (20), 4900-4909.
12. Mukherjee, S.; Kim, K.; Nair, S., Short, highly ordered, single-walled mixed-oxide nanotubes assemble from amorphous nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (21), 6820-6826.
13. Levard, C.; Rose, J.; Masion, A.; Doelsch, E.; Borschneck, D.; Olivi, L.; Dominici, C.; Grauby, O.; Woicik, J. C.; Bottero, J.-Y., Synthesis of large quantities of single-walled aluminogermanate nanotube. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (18), 5862-5863.
14. Levard, C.; Rose, J.; Thill, A.; Masion, A.; Doelsch, E.; Maillet, P.; Spalla, O.; Olivi, L.; Cognigni, A.; Ziarelli, F.; Bottero, J. Y., Formation and Growth Mechanisms of Imogolite-Like Aluminogermanate Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (8), 2466-2473.
15. Maillet, P. Structure et croissance de nanotubes de Ge-imogolite simple et double-paroi. Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2010.
16. Gustafsson, J. P., The surface chemistry of imogolite. *Clays and Clay Minerals* **2001**, *49* (1), 73-80.
17. Rudolph, W. W.; Mason, R.; Pye, C. C., Aluminium(III) hydration in aqueous solution. A Raman spectroscopic investigation and an ab initio molecular orbital study of aluminium(III) water clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2* (22), 5030-5040.
18. Gnado, J.; Dhamelinourt, P.; Pelegris, C.; Traisnel, M.; Mayot, A. L., Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, *208* (3), 247-258.



### Chapitre 3. De la solution de précurseurs monomériques aux imogolites et allophanes : les mécanismes de formation

---

19. Marino, I. G.; Lottici, P. P.; Bersani, D.; Raschella, R.; Lorenzi, A.; Montenero, A., Micro-Raman monitoring of solvent-free TEOS hydrolysis. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, 351 (6-7), 495-498.
20. Sekita, M.; Ohashi, H.; Terada, S., Raman spectroscopic study of clinopyroxenes in the system  $\text{CaScAlSiO}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ . *Physics and Chemistry of Minerals* **1988**, 15 (4), 319-322.
21. Lecleach, A.; Gillet, P., IR and Raman-spectroscopic study of natural Lawsonite. *European Journal of Mineralogy* **1990**, 2 (1), 43-53.
22. Jolivet, J.-P.; Henry, M.; Livage, J., Olations : polycations, phases solides. In *De la solution à l'oxyde : Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes*, Editions, C., Ed. 1994; p 388.
23. Levard, C.; Mason, A.; Rose, J.; Doelsch, E.; Borschneck, D.; Dominici, C.; Ziarelli, F.; Bottero, J.-Y., Synthesis of Imogolite Fibers from Decimolar Concentration at Low Temperature and Ambient Pressure: A Promising Route for Inexpensive Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (47), 17080-17081.
24. Matos, M. C.; Ilharco, L. M.; Almeida, R. M., The evolution of TEOS silica-gel and glass by vibrational spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, 147, 232-237.
25. Mulder, C. A. M.; Damen, A., Raman Analysis of the Initial-Stages of the Hydrolysis and Polymerization of Tetraethylorthosilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, 93 (1), 169-178.
26. Guimaraes, L.; Enyashin, A. N.; Frenzel, J.; Heine, T.; Duarte, H. A.; Seifert, G., Imogolite nanotubes: Stability, electronic, and mechanical properties. *ACS Nano* **2007**, 1 (4), 362-368.
27. Abidin, Z.; Matsue, N.; Henmi, T., Differential formation of allophane and imogolite: experimental and molecular orbital study. *Journal of Computer-Aided Materials Design* **2007**, 14 (1), 5-18.
28. Nakanishi, R.; Suzuki, M.; Inukai, K.; Maeda, M.; Wada, S.-I., Effects of Dialysis on the Formation of Imogolite from Highly Concentrated Hydroxyaluminum-Silicate Solution. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **2008**, 33 (2), 493-496.
29. Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouziere, S.; Guiose, B.; Krapf, M. E. M.; Tache, O.; Launois, P.; Thill, A., Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chemistry of Materials* **2015**, 27 (5), 1488-1494.
30. Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A., Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, 63 (1-2), 1-11.
31. Russell, J. D.; McHardy, W. J.; Fraser, A. R., Imogolite: a unique aluminosilicate. *Clay Minerals* **1969**, 8, 87-99.
32. Wada, S.; Wada, K., Effects of substitution of germanium for silicon in imogolite. *Clays and Clay Minerals* **1982**, 30 (2), 123-128.
33. Zanzottera, C. Hybrid organic/inorganic nanotubes of imogolite type. Politecnico di Torino, 2011.
34. Bottero, I.; Bonelli, B.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Tagliabue, M.; Armandi, M.; Garrone, E., Synthesis and characterization of hybrid organic/inorganic nanotubes of the imogolite type and their behaviour towards methane adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13 (2), 744-750.
35. Al-Oweini, R.; El-Rassy, H., Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}^n\text{Si}(\text{OR}')_3$  precursors. *Journal of Molecular Structure* **2009**, 919 (1-3), 140-145.
36. Larkin, P. J., *IR and Raman Spectroscopy : Principles and Spectral Interpretation*. 1st edition ed.; Elsevier: 2011; p 230.
37. Creton, B. Etude par dynamique moléculaire du comportement d'aluminosilicates tubulaires hydratés : structure et dynamique du système eau-imogolite. Université des Sciences et Technologie de Lille, Lille, 2006.
38. Thill, A.; Picot, P.; Belloni, L., A mechanism for the sphere/tube shape transition of nanoparticles with an imogolite local structure (imogolite and allophane). *Applied Clay Science* **2017**, 141, 308-315.

39. Tamura, K.; Kawamura, K., Molecular dynamics modeling of tubular aluminum silicate: Imogolite. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (2), 271-278.
40. Alvarez-Ramirez, F., Ab initio simulation of the structural and electronic properties of aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes with imogolite-like structure. *Physical Review B* **2007**, *76* (12).
41. Demichelis, R.; Noel, Y.; D'Arco, P.; Maschio, L.; Orlando, R.; Dovesi, R., Structure and energetics of imogolite: a quantum mechanical ab initio study with B3LYP hybrid functional. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (46), 10417-10425.
42. Bac, B. H.; Song, Y.; Kim, M. H.; Lee, Y. B.; Kang, I. M., Single-walled hollow nanospheres assembled from the aluminogermanate precursors. *Chemical Communications* **2009**, (38), 5740-5742.
43. Cygan, R. T.; Liang, J. J.; Kalinichev, A. G., Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (4), 1255-1266.
44. Plimpton, S., Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics* **1995**, *117* (1), 1-19.
45. Tache, O.; Rouziere, S.; Joly, P.; Amara, M.; Fleury, B.; Thill, A.; Launois, P.; Spalla, O.; Abecassis, B., MOMAC: a SAXS/WAXS laboratory instrument dedicated to nanomaterials. *Journal of Applied Crystallography* **2016**, *49*, 1624-1631.
46. Maillet, P.; Levard, C.; Spalla, O.; Masion, A.; Rose, J.; Thill, A., Growth kinetic of single and double-walled aluminogermanate imogolite-like nanotubes: an experimental and modeling approach. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (7), 2682-2689.
47. Creton, B.; Bougeard, D.; Smirnov, K. S.; Guilment, J.; Poncelet, O., Structural model and computer Modeling study of allophane. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (2), 358-364.



# 4

## Les apports sur la synthèse de l'imogolite-méthylée

### Table des matières

---

<b>4.1 L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité de la dispersion .....</b>	<b>148</b>
4.1.1 Description qualitative de l'effet du ratio sur la qualité des dispersions.....	148
4.1.1.1 Modification de la viscosité et de la turbidité des dispersions .....	148
4.1.1.2 Mise en évidence de la présence de sous-produits : allophane, proto-imogolite et hydroxyde d'aluminium.....	150
4.1.2 Quantification des différentes espèces présentes dans les dispersions .....	154
4.1.2.1 Mesure des concentrations en aluminium et silicium par ICPMS.....	154
4.1.2.2 Evaluation du ratio Si/Al selon la taille des proto-imogolites et la présence de tétraèdres sur les bords.....	156
4.1.2.3 Calcul de la proportion d'hydroxyde d'aluminium et du nombre de lacunes dans la couche tétraédrique des nanotubes .....	159
4.1.2.4 Courbes de diffusion des dispersions avant et après dialyse.....	160
4.1.2.5 Description du modèle d'ajustement des courbes de diffusion .....	162
4.1.2.6 Ajustement du modèle et quantification des différentes espèces .....	164
<b>4.2 Effet de la température .....</b>	<b>168</b>
<b>4.3 Croissance des nanotubes.....</b>	<b>172</b>
<b>4.4 Effet de la dialyse .....</b>	<b>177</b>
<b>4.5 Effet du vieillissement .....</b>	<b>181</b>
<b>4.6 Synthèse d'allophane-méthylé.....</b>	<b>186</b>
<b>4.7 Conclusion sur les paramètres influençant la qualité des dispersions d'imogolite-méthylée et sur la synthèse d'allophane-méthylé .....</b>	<b>190</b>
<b>4.8 Bibliographie .....</b>	<b>194</b>

Les imogolites avec une surface interne hydrophile à base de silicium ou germanium ont été décrites pour la première fois il y a respectivement plus de 50 et 30 ans.<sup>1,2</sup> De nombreuses expériences ont été menées par la suite afin d'étudier leurs propriétés et d'optimiser les protocoles permettant de les synthétiser. Dans le premier proposé par Farmer et *coll.* en 1977, il est indiqué qu'afin de limiter la proportion d'impureté (boehmite) dans la dispersion il est recommandé d'utiliser un léger excès de silicium.<sup>3</sup> L'imogolite-méthylée est un nanotube hybride découvert beaucoup plus récemment (moins de 10 ans) et peu d'études ont été menées à son sujet et encore moins sur les paramètres permettant d'optimiser les synthèses. Les travaux réalisés par Boyer et *coll.* ont mis en évidence qu'à la fois les propriétés structurales des nanotubes synthétisés et la qualité des dispersions sont influencées par les paramètres expérimentaux. Notamment, le choix de l'acide ou du précurseur de silicium semble modifier fortement le rendement et la longueur moyenne des nanotubes. Au cours de ce chapitre, nous explorerons l'effet du ratio molaire entre les précurseurs (Si et Al), de la température et du temps de croissance et enfin du temps de dialyse sur la qualité des dispersions et sur leur vieillissement. Nous proposerons ainsi des conditions permettant d'obtenir les dispersions d'imogolite-méthylée les plus pures possible. Enfin, nous étudierons la possibilité de synthétiser de l'allophane-méthylé.

### 4.1 L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité de la dispersion

L'effet du rapport entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité des dispersions d'imogolite a été peu étudié. Dans le premier protocole de synthèse décrit par Farmer et *coll.* en 1977, il y est indiqué que le silicium est en léger excès (sans préciser la valeur) par rapport au ratio stœchiométrique théorique afin d'inhiber la formation d'un oxyhydroxyde d'aluminium, la boehmite ( $\gamma$ -AlOOH).<sup>3</sup> Par la suite, la grande majorité des protocoles (avec des sels ou avec un alcoxyde d'aluminium) ont suivi cette recommandation. Concernant l'imogolite-méthylée, Cristina Zanzottera indique qu'un léger excès du TEMS (sans préciser la valeur) par rapport au ratio stœchiométrique théorique permet également de prévenir la formation d'un hydroxyde d'aluminium, la gibbsite.<sup>4</sup> Boyer et *coll.* ont exploré plus en détail l'effet du ratio entre les deux précurseurs.<sup>5</sup> Bien que leur étude ne porte pas directement sur la qualité des dispersions mais sur l'état d'agrégation des nanotubes, à partir des spectres IR, il est possible d'observer que des pics associés à la présence d'hydroxyde d'aluminium sont visibles pour les ratios molaires initiaux Si/Al les plus faibles. En augmentant ce ratio, ces pics sont de moins en moins intenses et pour Si/Al > 0,55 ils ne sont plus identifiables. La hauteur relative entre les pics du doublet à 960/910  $\text{cm}^{-1}$  change également de façon remarquable. Celle-ci étant sensible à la proportion en sous-produits, la variation observée indique que la quantité de tubes par rapport aux impuretés est influencée par le ratio. Nous avons étudié ici de façon systématique l'effet du ratio Si/Al sur la qualité des dispersions d'imogolite-méthylée, notamment sur la proportion des sous-produits.

#### 4.1.1 Description qualitative de l'effet du ratio sur la qualité des dispersions

##### 4.1.1.1 Modification de la viscosité et de la turbidité des dispersions

Le protocole de synthèse utilisé s'inspire de celui décrit par Bottero et *coll.*<sup>6</sup> Brièvement, de l'ASB est ajouté à un litre d'acide chlorhydrique (10 mM) jusqu'à ce que le ratio molaire HCl/Al soit de 0,5. La

#### 4.1 L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité des dispersions

solution, dont la concentration en aluminium est de 20 mM, est ensuite agitée durant une heure puis divisée en 9 solutions de 100 mL. Le précurseur de silicium, le triméthoxyméthylesilane (TMMS), est ajouté à celles-ci afin d'obtenir un ratio Si/Al croissant compris entre 0,5 pour la solution 1 et 0,7 pour la solution 9 (avec un incrément de 0,025 entre deux solutions successives). Les dispersions sont ensuite placées à l'étuve pendant 7 jours à 90°C. Après la période de croissance, elles sont dialysées avec des membranes de dialyse 10 kDa contre de l'eau déionisée puis milliQ, jusqu'à ce que la conductivité de la phase externe atteigne  $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

La Figure 4.1 présente les photos des 9 dispersions avant (ligne du haut) et après la dialyse (ligne du bas). Celles-ci sont rangées de gauche à droite par le ratio Si/Al croissant (avant dialyse). Les piluliers ont été agités avant de prendre les images. Nous pouvons remarquer que les échantillons avant dialyse ne présentent aucune turbidité. Nous pouvons également observer que la viscosité des échantillons augmente avec le ratio Si/Al (mis en évidence par la présence des bulles d'air qui mettent plus de temps à disparaître). Le silicium étant en excès par rapport à l'aluminium, nous pouvons supposer que celui-ci condense et forme des structures amorphes de silice, augmentant ainsi la viscosité.



Figure 4.1 – Photos des 9 dispersions. De gauche à droite le ratio Si/Al augmente. La ligne du haut correspond aux échantillons avant la dialyse et la ligne du bas après la dialyse. Avant de prendre les photos, les piluliers ont été agités.

Après la dialyse, les échantillons ayant les ratios molaires initiaux Si/Al les plus élevés (*i.e.* à droite) ne présentent aucune turbidité alors que ceux avec les ratios les plus bas (*i.e.* à gauche) présentent une légère opalescence. Ce phénomène est généralement associé à la présence d'impureté de type hydroxyde d'aluminium.<sup>5</sup> Comme pour les échantillons avant la dialyse, ces piluliers ont été agités juste avant de prendre les photos et nous pouvons noter qu'ils ne présentent pas de viscosité particulière (notamment ceux avec les ratio Si/Al les plus élevés).

### 4.1.1.2 Mise en évidence de la présence de sous-produits : allophane, proto-imogolite et hydroxyde d'aluminium

La Figure 4.2 présente les images cryo-MET des 9 dispersions après dialyse. Nous pouvons noter que, pour tous les échantillons, des nanotubes d'une centaine de nanomètres de long sont visibles. Il est également possible de remarquer la présence de structures hexagonales (flèches noires) dont la taille varie entre 100 et 500 nm. Ces structures correspondent à des hydroxydes d'aluminium (généralement de type gibbsite).<sup>5</sup> Enfin, nous pouvons observer des structures entre les tubes (flèches blanches) faisant quelques dizaines de nanomètres. Bien que cette technique ne soit pas quantitative, celles-ci (flèches blanches) semblent être la phase majoritaire en nombre dans les dispersions.

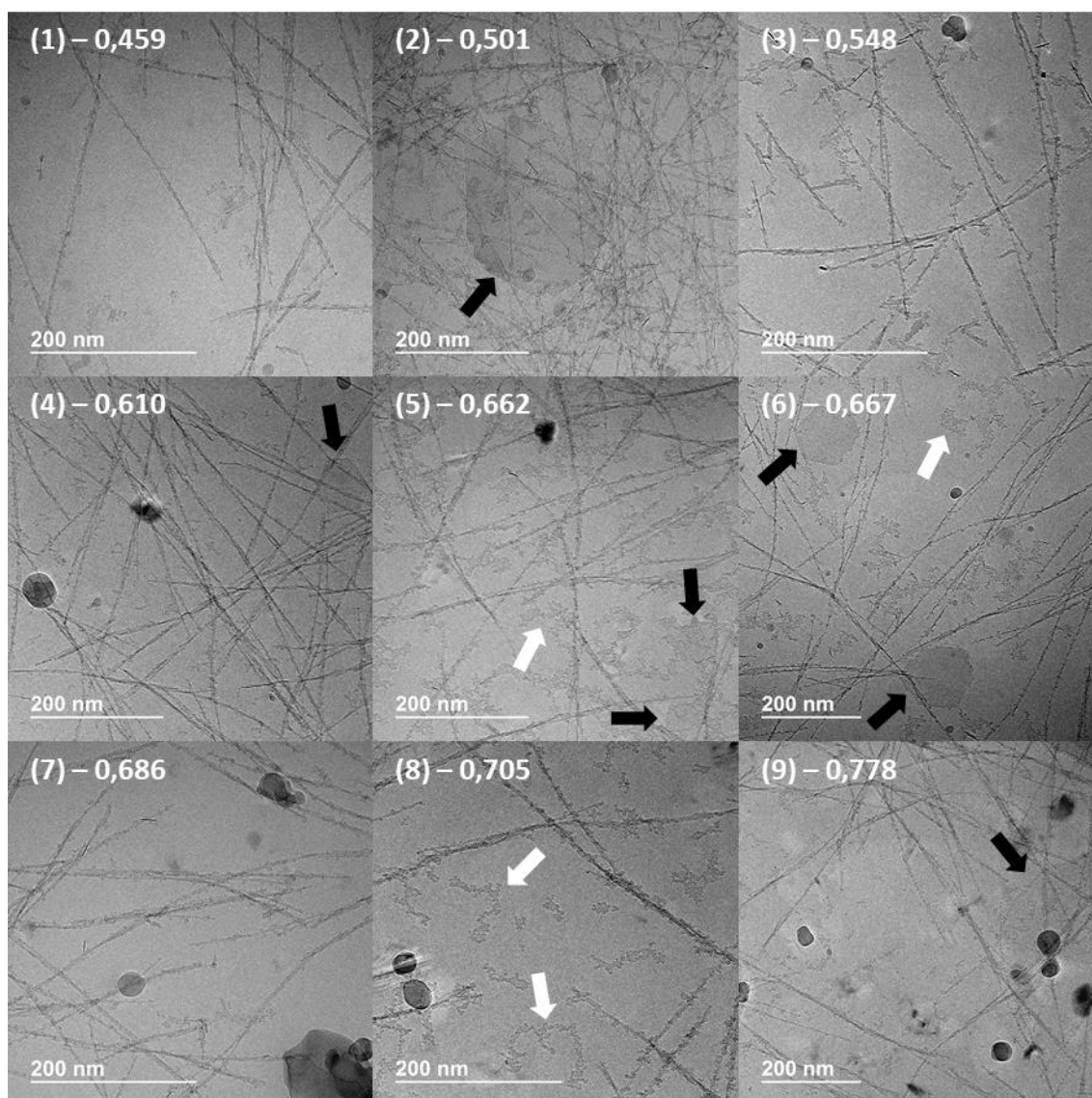


Figure 4.2 – Images cryo-MET des 9 dispersions. Les flèches noires et blanches mettent respectivement en évidence la présence d'hydroxydes d'aluminium et d'assemblages entre les tubes. Les ratios molaires Si/Al avant dialyse sont écrits sur leur image correspondante.

La Figure 4.3 présente des images cryo-MET à grossissement plus important des dispersions 1 (a) et 4 (b). Nous pouvons ainsi noter que les nanotubes sont associés par paquets qui n'excèdent généralement pas 4 tubes. Bien que cette technique ne soit pas adaptée à des mesures de taille

#### 4.1 L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité des dispersions

(problème de focalisation), le diamètre des cylindres est d'environ de 3 nm ce qui est comparable aux valeurs obtenues par diffusion des rayons X.<sup>5-7</sup>

De plus, nous pouvons observer que les imogolites sont couvertes de structures globalement sphériques dont la taille est comprise entre 3 et 5 nm. L'insert de la Figure 4.3 (a) permet de mieux distinguer ces structures. Nous pouvons notamment identifier une structure en forme de 8 (flèche violette) pouvant correspondre à deux allophanes agrégés. La flèche rouge met en évidence une structure pouvant correspondre au modèle d'allophane proposé par Benoit Creton (Figure 2.4).<sup>8</sup> En effet, nous pouvons distinguer des zones de plus faibles densités électroniques (flèches noires) au niveau de la paroi pouvant correspondre aux pores des phases carrées. Il est intéressant de noter que la densité électronique de la paroi des tubes semble varier également. Ces variations peuvent être dues à des défauts dans la structure des nanotubes (tétraèdres ou octaèdres manquants) ou à une différence trop faible entre le niveau de gris de la glace et celle de la paroi des imogolites.

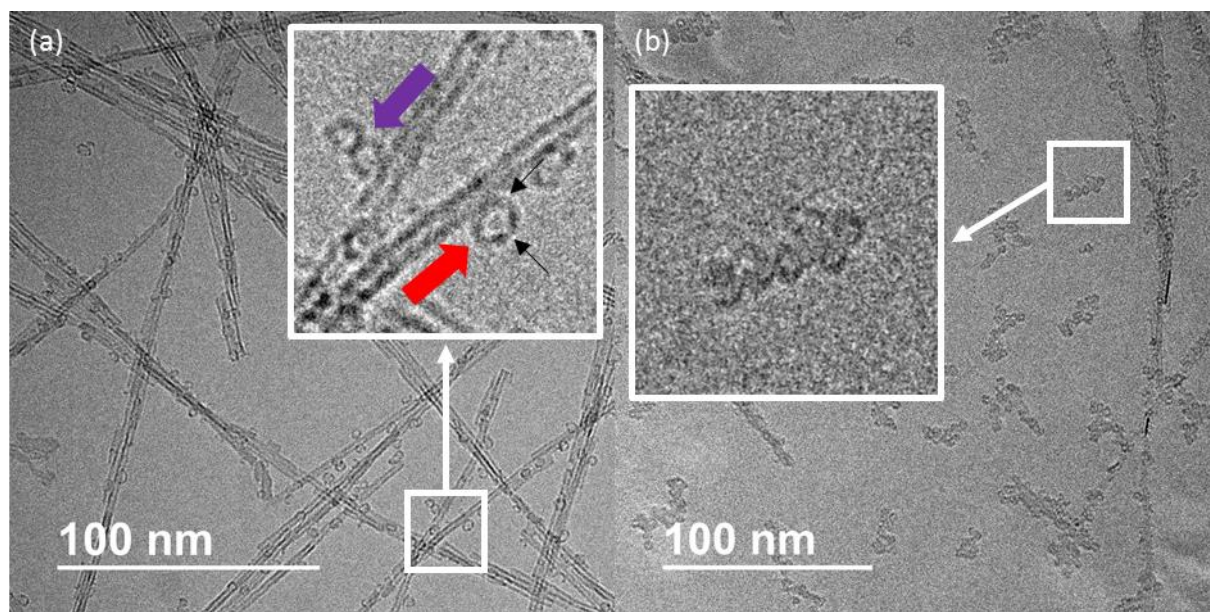


Figure 4.3 – Images cryo-MET des échantillons 1 (a) et 4 (b) avec des ratios molaires initiaux Si/Al de 0,459 et 0,610. Les deux inserts sont des zooms des zones encadrées en blanc. Les flèches en violet et en rouge mettent respectivement en évidence une structure en 8 pouvant correspondre à deux allophanes agrégés et à une structure pouvant correspondre au modèle d'allophane proposé par Creton Benoit.<sup>8</sup>

L'insert de la Figure 4.3 (b) est un zoom d'un agrégat situé entre les nanotubes. Il n'est pas possible d'identifier clairement la structure des objets présents dans celui-ci. Cependant, nous pouvons distinguer plusieurs sous-unités courbées. A partir de ces images, il n'a pas été possible d'identifier clairement les agrégats situés entre les tubes. Cependant, ceux-ci semblent constitués par plusieurs sous-unités courbées ouvertes ou fermées pouvant être associées à des proto-imogolites ou à des allophanes.

Bien que le cryo-MET ne permette pas de faire des études quantitatives facilement, à partir de l'analyse d'une quinzaine d'images par échantillon, nous avons conclu que la proportion des hydroxydes d'aluminium et des agrégats sphériques entre les tubes est corrélée au ratio Si/Al. Les hydroxydes d'aluminium sont très présents et ont une grande taille (proche de 500 nm) pour les ratios les plus faibles (*i.e.* inférieur à 0,6). En augmentant le ratio, ces plaquettes d'aluminium sont de moins en moins présentes et leur taille moyenne diminue. Nous pouvons noter la présence d'une plaquette faisant plus de 200 nm pour le ratio le plus élevé (Figure 4.2 – 9). Les agrégats sont, quant à eux, essentiellement visibles pour des ratios supérieurs à 0,6 et leur taille augmente avec ce ratio. Ceux-ci



pourraient correspondre à des structures types imogolites (en anglais *Imogolite-like Local Structure* abrégé par ImoLS) ouvertes (proto-imogolite) ou fermées (allophane).

Nous avons vu précédemment au Chapitre 3.4 qu'il existe une taille seuil en dessous de laquelle les proto-imogolites ont une forme globalement sphérique et au-dessus de laquelle ces proto-imogolites adoptent une géométrie tubulaire. En 2017, Du et coll. ont proposé un mécanisme expliquant la formation et la coexistence de composés sphériques et cylindriques dans la dispersion finale après l'étape de croissance à l'étuve.<sup>9</sup> Dans ce scénario, la proportion entre les deux types de composés serait liée à la distribution en taille (et donc à la forme) des proto-imogolites. En augmentant le ratio initial Si/Al, la proportion de tétraèdres de silicium partiellement ou totalement hydrolysés disponible pour réagir avec les feuillets d'octaèdres d'aluminium augmente également. Une fois le tétraèdre lié aux octaèdres d'aluminium, ces intermédiaires se courbent. Les résultats obtenus précédemment sur les premiers instants de la synthèse (Chapitre 3) suggèrent que du fait de la courbure, la croissance de ces intermédiaires est réduite ne permettant pas ainsi la formation de larges plaquettes d'hydroxyde d'aluminium. L'augmentation de la proportion des agrégats entre les tubes avec le ratio initial Si/Al signifie que la distribution en taille des proto-imogolites se décalent en deçà de la transition sphère/tube (TST).

La Figure 4.4 présente les spectres IR des neuf dispersions après la dialyse. Les ratios molaires Si/Al mesurés avant la dialyse sont écrits au-dessus de leur courbe correspondante. Tout d'abord, nous pouvons noter la présence des pics caractéristiques des imogolites *i.e.* le doublet à 960/910  $\text{cm}^{-1}$  (élongation des liaisons Si–O–Al), les pics à 680/575/545  $\text{cm}^{-1}$  (les modes de vibrations des liaisons Al–O), le pic à 510  $\text{cm}^{-1}$  (déformation de la liaison O–Si–O) et le pic à 420  $\text{cm}^{-1}$  (déformation de la liaisons O–Al–O). Les pics à 2970, 2910, 1270 et 780  $\text{cm}^{-1}$  confirment la présence des groupes méthyles et sont respectivement associées aux élongations antisymétrique et symétrique de la liaison C–H, à la déformation des groupements méthyles et enfin à l'élongation de la liaison Si–C et au *rocking* des groupes méthyles.

Il est également possible de remarquer la présence de pics supplémentaires pour les dispersions avec un ratio molaire initial inférieur à 0,65 dans la zone 4000 – 2800  $\text{cm}^{-1}$  et dans la zone des pics de structure de l'imogolite. Certains de ces pics sont typiques de la présence de gibbsite ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ), d'autres de la présence de bayerite ( $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ) et d'autres sont associables aux deux hydroxydes d'aluminium. Ces deux minéraux sont des polymorphes qui ne diffèrent que par leur empilement. Pour  $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ , l'empilement des feuillets est de type ABAB (*i.e.* une seule distance entre les feuillets), alors que pour  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ , l'empilement est de type AABBAABB (*i.e.* deux distances entre les feuillets).<sup>10</sup> Les pics à 3563/3548  $\text{cm}^{-1}$  sont typiques de la bayerite, ceux à 3390/3370  $\text{cm}^{-1}$  de la gibbsite et enfin ceux à 3656/3621/3527/3480/3430/1060/1020/760  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être associés aux deux minéraux.<sup>11-15</sup> L'abondance relative entre ces deux minéraux est difficile à déterminer à partir des mesures IR seules. Cependant il est possible de noter l'effet du ratio molaire initial Si/Al sur la proportion de ces sous-produits. En effet, lorsque ce ratio augmente, les pics des hydroxydes d'aluminium diminuent et ne sont quasiment plus visibles aux ratios les plus élevés.

Nous pouvons également observer que le doublet à 910/960  $\text{cm}^{-1}$  évolue avec le ratio. Ce doublet est caractéristique de la forme tubulaire car les trois liaisons Si–O–Al entre le tétraèdre de silicium et les octaèdres d'aluminium ne sont pas équivalentes.<sup>16</sup> Dans une géométrie sphérique, elles sont identiques et un seul pic est visible dans cette zone.<sup>17, 18</sup> La présence ou l'absence du doublet ainsi que la hauteur relative entre les deux pics sont ainsi liées à la proportion entre les objets cylindriques et sphériques. Cependant, il n'est pas possible de quantifier ces proportions en se basant uniquement sur l'IR.

#### 4.1 L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité des dispersions

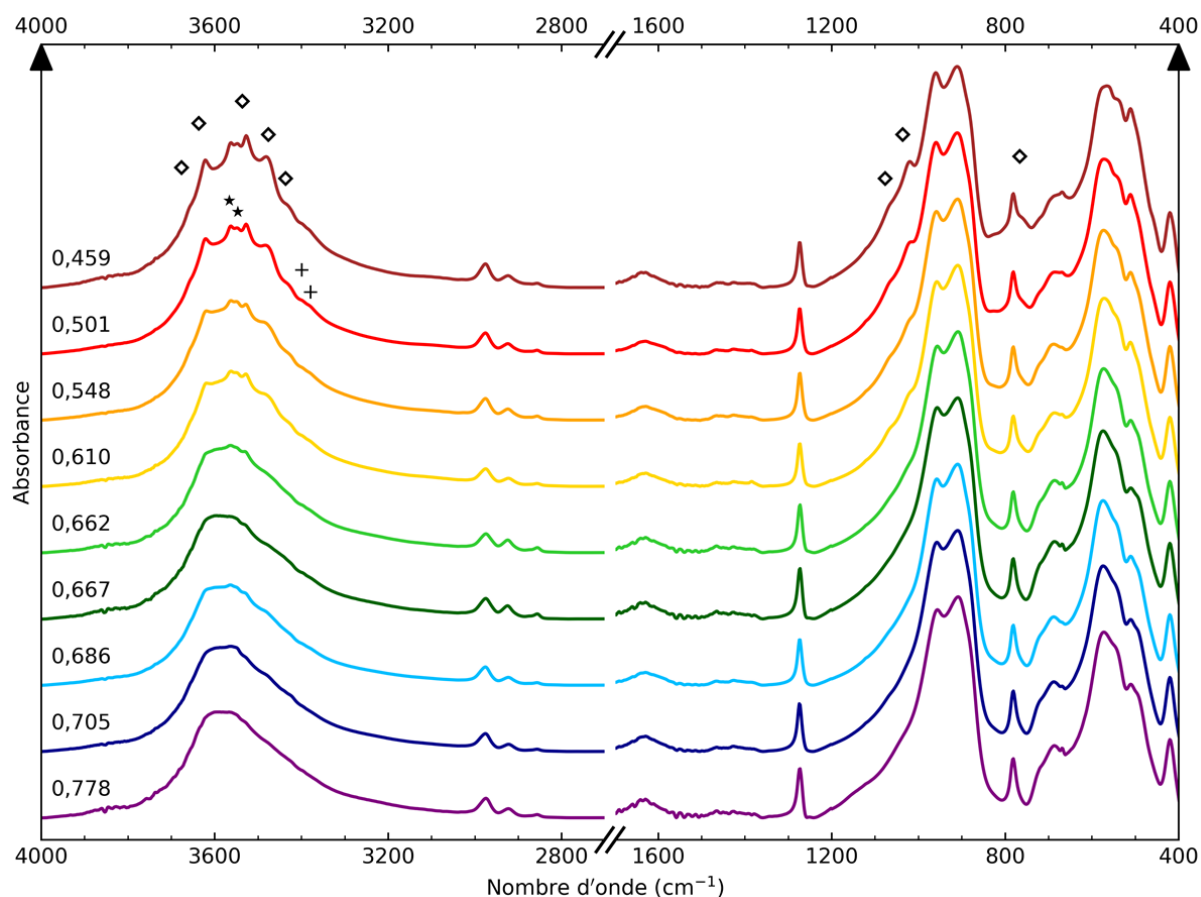


Figure 4.4 – Spectres IR des neufs dispersions après la dialyse. Les étoiles, les croix et les losanges mettent en évidence les pics associés respectivement à la bayerite, à la gibbsite et à ces deux hydroxydes d'aluminium. Les ratios molaires Si/Al avant la dialyse sont écrits au-dessus de leur courbe associée.

En effet, dans cette zone il y a des pics parasites des hydroxydes d'aluminium et le doublet est influencé par le traitement mécanique des poudres.<sup>19</sup> Si nous comparons les spectres IR de dispersions d'imogolite (hydroxyle ou méthylée) obtenus à partir de poudres broyées et pastillées avec du KBr ou à partir de films autosupportés, nous pouvons remarquer que le doublet est complètement modifié suivant la méthode de préparation.<sup>20</sup> Le broyage au mortier et le pastillage à 10 tonnes·cm<sup>-2</sup> détériorent la structure tubulaire de l'imogolite. Toutefois, il est possible d'évaluer qualitativement l'évolution de ce rapport notamment car les échantillons font partie de la même série et ont été préparés à la suite. Le Tableau 4.1 présente les rapports entre les absorbances relatives des pics à 910 et 960 cm<sup>-1</sup> pour les neuf dispersions. Les ratios molaires Si/Al mesurés par ICPMS avant et après la dialyse sont également indiqués.

Nous pouvons identifier deux régimes : dans le premier (échantillons 1 à 4), le rapport d'intensité  $A_{910}/A_{960}$  augmente avec le ratio molaire initial Si/Al jusqu'à être maximal pour l'échantillon 4 (*i.e.* pour un ratio avant dialyse de 0,61). Cette évolution est en partie due à la diminution de la proportion des hydroxydes d'aluminium. Dans le second régime, pour les échantillons 5 à 9, le rapport d'intensité  $A_{910}/A_{960}$  a tendance à diminuer avec le ratio molaire initial Si/Al. Cette baisse pourrait correspondre à la proportion plus élevée de sous-produits de types proto-imogolites ou allophanes identifiés à partir des images cryo-TEM.

Tableau 4.1 – Ratio molaire Si/Al avant et après dialyse et rapport d'intensités relatives mesurées entre les pics à 910 et 960  $\text{cm}^{-1}$ .

Echantillons	Ratio Si/Al mesuré par ICPMS		Rapport mesuré $A_{910}/A_{960}$
	Avant la dialyse	Après la dialyse	
1	0,459	0,343	1,029
2	0,501	0,388	1,046
3	0,548	0,416	1,059
4	0,610	0,447	1,080
5	0,662	0,468	1,070
6	0,667	0,512	1,045
7	0,686	0,475	1,072
8	0,705	0,512	1,056
9	0,778	0,511	1,062

En résumé, l'augmentation du rapport molaire initial Si/Al a deux conséquences sur la présence des sous-produits : la première est de faire diminuer la proportion et la taille des hydroxydes d'aluminium sans les éliminer complètement (Figure 4.2 – 9). La seconde est d'augmenter la proportion et la taille des agrégats de proto-imogolites/allophanes entre les tubes. A partir des images cryo-MET et des spectres IR, nous pouvons identifier un ratio molaire initial optimal entre les précurseurs de silicium et d'aluminium qui se situe autour de 0,6. Ce ratio est un compromis entre la présence des impuretés de type hydroxydes d'aluminium (pour des ratios inférieurs) et de type proto-imogolites (pour des ratios supérieurs). Ces observations obtenues à partir des images cryo-MET et de la spectroscopie IR ne sont que qualitatives. Par la suite, nous essayerons de quantifier par des résultats en ICPMS et en diffusion des rayons X la proportion des différentes espèces (imogolite, proto-imogolite, allophane et hydroxyde d'aluminium) présentes dans les dispersions.

### 4.1.2 Quantification des différentes espèces présentes dans les dispersions

#### 4.1.2.1 Mesure des concentrations en aluminium et silicium par ICPMS

La Figure 4.5 présente les ratios Si/Al (a) calculés à partir des concentrations mesurés par ICPMS du silicium (b) et de l'aluminium (c), avant et après dialyse. Les ratios/concentrations théoriques (droites en tiret) et stœchiométrique de l'imogolite (droite en pointillé) sont ajoutés pour la comparaison. Nous avons mentionné précédemment que pour préparer les 9 dispersions, nous sommes partis d'une solution mère d'un litre. Lorsque l'ASB est ajouté à celle-ci, la solution devient rapidement turbide et il se forme des précipités. Après l'heure d'agitation, *i.e.* au moment de diviser la solution mère, seulement une partie de ces précipités est dissoute. Il n'est alors pas possible d'avoir la même concentration en aluminium dans les 9 dispersions. Ceci explique en partie le décalage observé entre les mesures théoriques et expérimentales (notamment en ce qui concerne l'aluminium).

#### 4.1 L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité des dispersions

Avant la dialyse, le ratio molaire Si/Al varie de 0,45 jusqu'à 0,78. La dialyse a pour effet de diminuer à la fois la concentration en aluminium et celle en silicium pour toutes les dispersions avec une variation plus significative pour le Si. Le ratio Si/Al est ainsi très impacté par cette étape. A partir des résultats, il est possible de distinguer deux régimes. Dans le premier, où le ratio molaire initial est inférieur à 0,65 (échantillons 1 à 5), le ratio mesuré après la dialyse est plus petit que le ratio stœchiométrique de l'imogolite. Dans le second, où le ratio molaire initial est supérieur à 0,65 (échantillons 6 à 9), le ratio mesuré après la dialyse est quant à lui proche de ce ratio stœchiométrique.

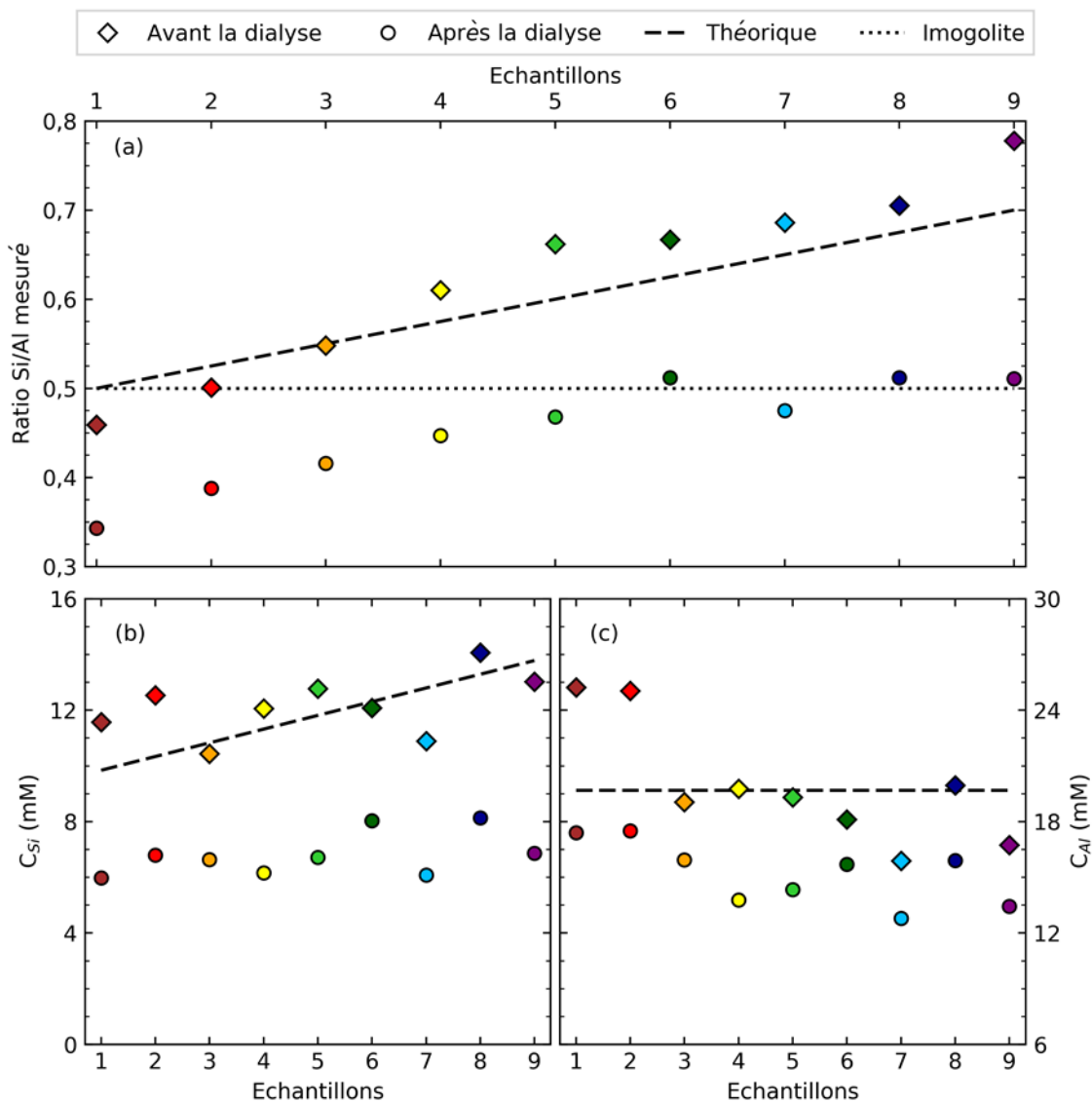


Figure 4.5 – Les trois graphiques représentent les ratios Si/Al (a) et les concentrations en silicium (b) et en aluminium (c) mesurés en ICPMS. Les losanges et les cercles correspondent aux mesures avant et après dialyse. Les droites en tiret et en pointillé correspondent respectivement aux ratios/concentrations théoriques et stœchiométrique de l'imogolite.

Un ratio mesuré, après la dialyse, inférieur à 0,5 peut être attribué à la présence d'hydroxydes d'aluminium (typiquement de la gibbsite) ou à des lacunes dans la couche tétraédrique des nanotubes. Un ratio similaire à celui l'imogolite, peut être lié à des nanotubes avec la bonne stœchiométrie (*i.e.* deux aluminiums par silicium en négligeant les bords) ou à la présence d'hydroxydes d'aluminium compensée par des structures amorphes de silicium non éliminées durant la dialyse. Enfin, un ratio supérieur à 0,5 peut être attribué à des structures amorphes de silicium persistant après la dialyse ou à la présence de proto-imogolites qui ont la même structure chimique que l'imogolite si les bords sont

négligés. En effet, il est raisonnable de penser que des tétraèdres de silicium peuvent se lier aux octaèdres d'aluminium sur les bords *via* des liaisons Si–O–Al sans pour autant respecter la ImoLS ou le bon nombre de liaisons. Le ratio Si/Al de ces composés peut ainsi être supérieur à 0,5.

### 4.1.2.2 Evaluation du ratio Si/Al selon la taille des proto-imogolites et la présence de tétraèdres sur les bords

La Figure 4.6 présente des modèles 3D de proto-imogolites (2,2) en haut et (3,4) en bas. Sur le côté gauche, les structures sont dites brutes *i.e.* seuls les tétraèdres respectant la ImoLS et partageant 3 liaisons Si–O–Al avec les octaèdres sont considérés. Nous pouvons noter que le ratio Si/Al des deux proto-imogolites (0,313 pour la première et 0,375 pour la seconde) est très inférieur à celui de l'imogolite. Ici, nous ne considérons que les tétraèdres de silicium de « cœur » de la proto-imogolite en négligeant les bords d'où l'excès d'aluminium. Si maintenant nous ajoutons les tétraèdres de silicium manquant qui respectent la ImoLS mais qui ne partagent qu'une ou deux liaisons Si–O–Al avec les octaèdres d'aluminium (côté droit) le ratio Si/Al peut ainsi être supérieur à 0,5. A titre d'exemples dans le cas de la proto-imogolite (2,2), si tous les tétraèdres respectant la ImoLS sont ajoutés, le ratio Si/Al est de 1,063, dans le cas de la proto-imogolite (3,4) en ajoutant une partie des tétraèdres le ratio est alors 0,479.

La Figure 4.7 présente l'évolution du ratio Si/Al pour des proto-imogolites de différentes tailles selon que seuls les tétraèdres de « cœur » soient considérés (courbe bleue) ou que les tétraèdres de bords soient partiellement (zone hachurée) ou totalement (courbe rouge) ajoutés. Les modèles 3D de proto-imogolites utilisés correspondent à ceux employés pour l'étude sur la mécanique de celles-ci (Chapitre 3.4). Nous pouvons remarquer que les proto-imogolites n'ayant que les tétraèdres de « cœur » ont toujours un ratio Si/Al inférieur à 0,5. A l'inverse, pour celles ayant tous les tétraèdres de bord, ce ratio est toujours supérieur à 0,5. Les deux courbes tendent vers le ratio stœchiométrique de l'imogolite (courbe verte) au fur et à mesure que la taille des proto-imogolites augmente.

Ici, nous nous limitons aux tétraèdres de silicium respectant la ImoLS. Cependant, il est raisonnable de penser que certains tétraèdres soient placés aléatoirement ou que certains condensent entre eux *via* des liaisons Si–O–Si. De même, nous ne considérons que des proto-imogolites globalement carrées. Il est également raisonnable de penser que, suivant la forme de celles-ci, les courbes de la Figure 4.7 changent.

#### 4.1 L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité des dispersions

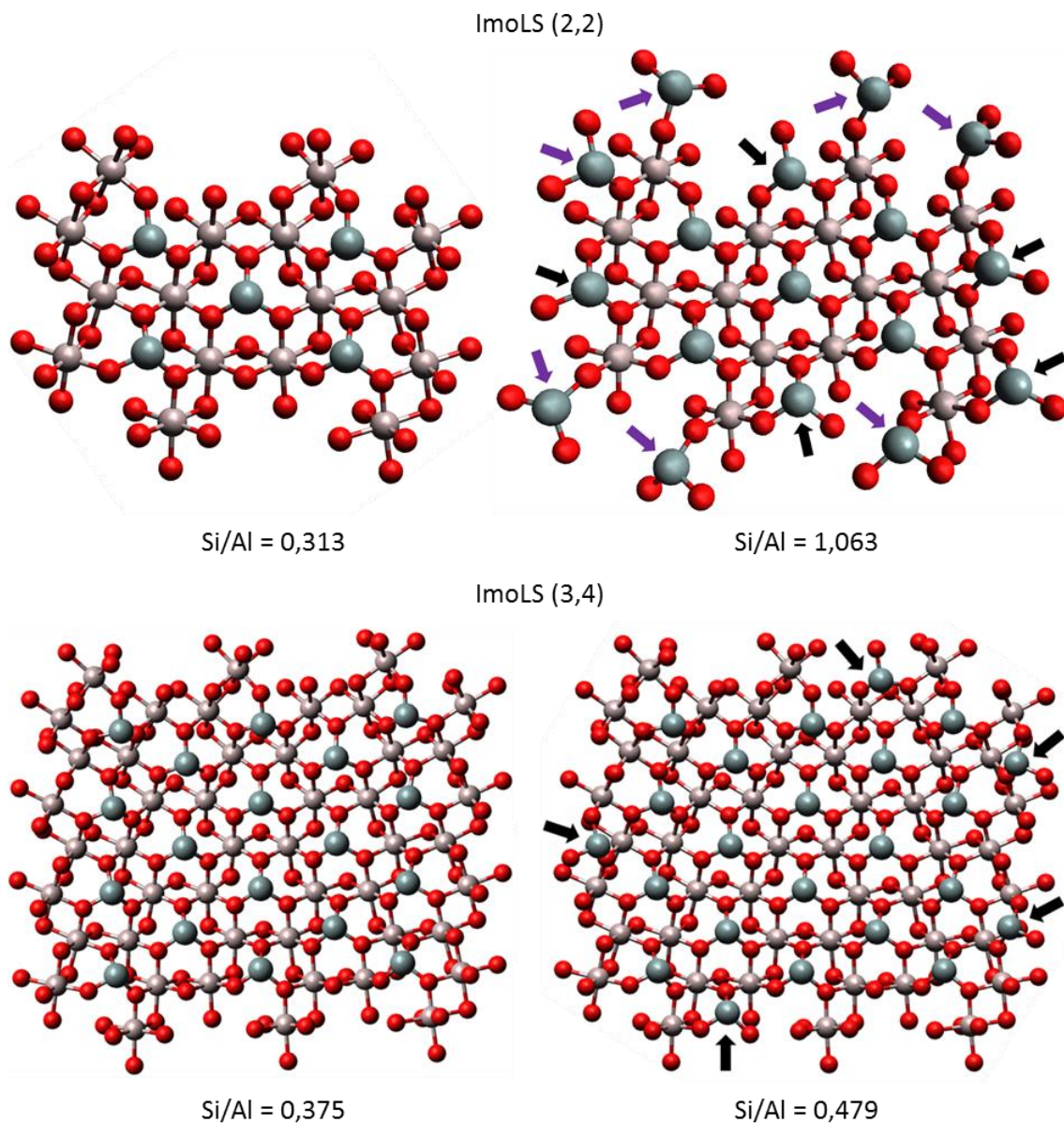


Figure 4.6 – Proto-imogolites en configuration (2,2) en haut et (3,4) en bas. Le côté gauche correspond aux ImoLS brutes et le côté droit à des ImoLS totalement (haut) et partiellement recouverte de tétraèdres de Si sur les bords (bas). Les sphères en rouge, marron et gris correspondent respectivement aux atomes d'oxygène, d'aluminium et de silicium. Par souci de clarté, les atomes d'hydrogènes et les groupes méthyles ne sont pas représentés. Les flèches violettes et noires mettent en évidence les tétraèdres ajoutés respectant la ImoLS et partageant respectivement 1 et 2 liaisons Si–O–Al avec les octaèdres.

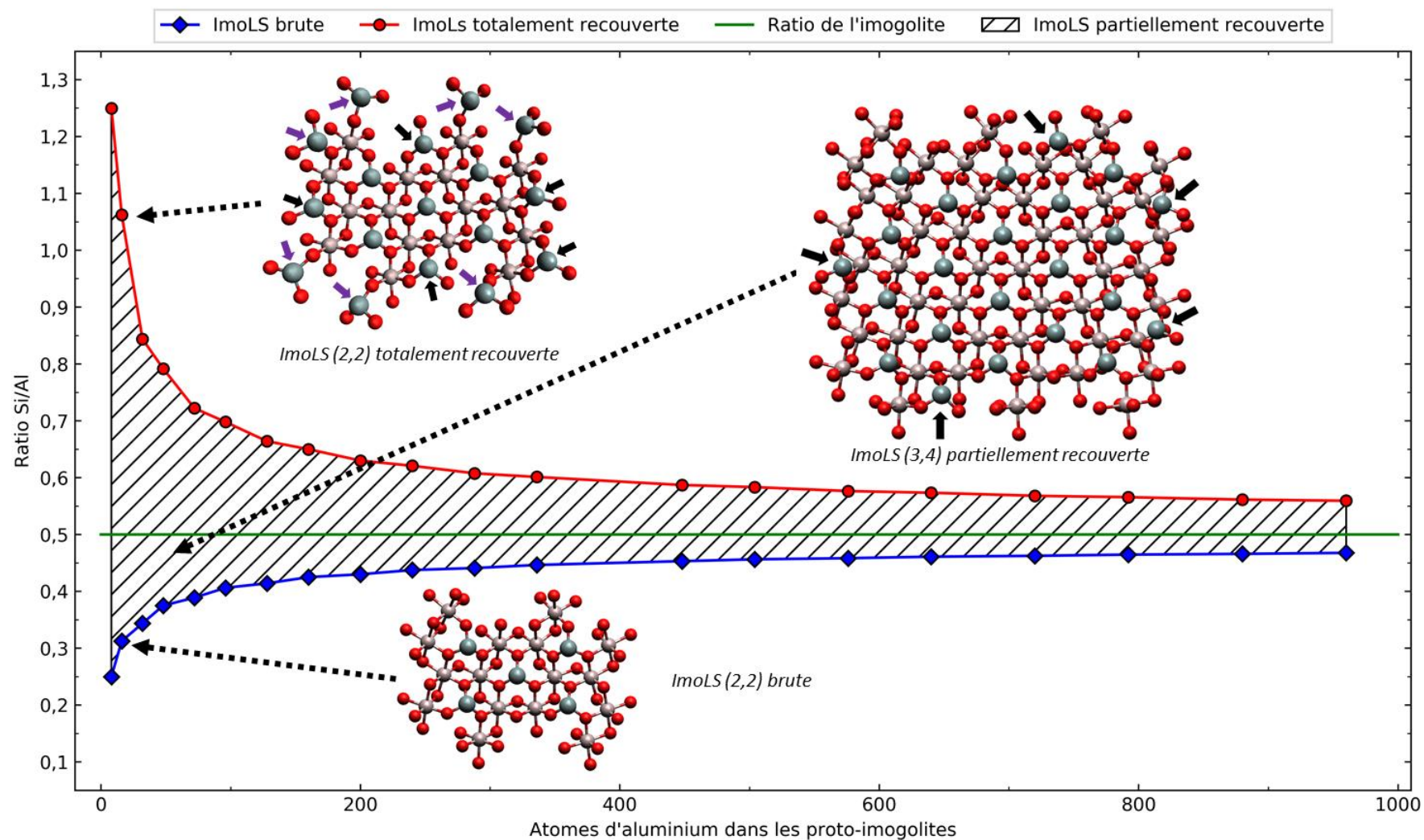


Figure 4.7 – Ratio  $\text{Si}/\text{Al}$  de proto-imogolites de plus en plus grandes. Les losanges bleus, les cercles rouges, la ligne verte et la surface rayée correspondent respectivement aux ratios  $\text{Si}/\text{Al}$  des ImoLS brutes et totalement recouvertes avec des tétraèdres de Si, au ratio stœchiométrique de l'imogolite et enfin aux ratios  $\text{Si}/\text{Al}$  possibles des ImoLS partiellement recouvertes. Des configurations de proto-imogolites (2,2) brute (en bas) et totalement recouverte (en haut à gauche) ainsi que d'une proto-imogolite (3,4) partiellement recouverte (en haut à droite) sont représentées. Ces structures sont décrites à la Figure 4.6.

## 4.1 L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité des dispersions

### 4.1.2.3 Calcul de la proportion d'hydroxyde d'aluminium et du nombre de lacunes dans la couche tétraédrique des nanotubes

A partir des mesures ICPMS, il est possible de quantifier la proportion des hydroxydes d'aluminium ou des lacunes en silicium dans la couche interne des imogolites. Le ratio molaire  $R_m$  entre le silicium et l'aluminium est défini par :

$$R_m = \frac{n_{total}^{Si}}{n_{total}^{Al}} \quad (4.1)$$

Concernant le silicium, les différentes sources dans la dispersion sont : la silice amorphe, les proto-imogolites et les imogolites. Pour l'aluminium, ces sources sont : les hydroxydes d'aluminium, les proto-imogolites et les imogolites. L'équation (4.1) peut ainsi s'écrire :

$$R_m = \frac{n_{silice}^{Si} + n_{proto}^{Si} + n_{imogolite}^{Si}}{n_{hydroxyde}^{Al} + n_{proto}^{Al} + n_{imogolite}^{Al}} \quad (4.2)$$

Si nous supposons que la dialyse élimine toute la silice amorphe et qu'elle n'induit pas de défauts dans la couche tétraédrique des proto-imogolites et des imogolites, l'équation (4.2) s'écrit alors :

$$R_m = \frac{n_{imogolite}^{Si}}{n_{hydroxyde}^{Al} + n_{imogolite}^{Al}} \quad (4.3)$$

En considérant que les proto-imogolites ont la même composition chimique que les imogolites. Si l'excès d'aluminium est uniquement dû à la présence des hydroxydes d'aluminium alors :

$$\frac{n_{hydroxyde}^{Al}}{n_{imogolite}^{Al}} = 0,5 * \left( \frac{1}{R_m} - 2 \right) \quad (4.4)$$

Or la proportion molaire d'aluminium dans l'imogolite  $x_{imogolite}^{Al}$  est définie par :

$$x_{imogolite}^{Al} = \frac{n_{imogolite}^{Al}}{n_{total}^{Al}} = 1 - x_{hydroxyde}^{Al} \quad (4.5)$$

En combinant les équations (4.4) et (4.5) on obtient alors :

$$x_{imogolite}^{Al} = 2 * R_m \quad (4.6)$$

En appliquant l'équation (4.6) à l'échantillon 1 avec un ratio molaire Si/Al de 0,343 mesuré après la dialyse, la proportion d'aluminium dans l'imogolite est alors de 68,6 %. Si nous supposons que les hydroxydes d'aluminium sont essentiellement des impuretés de type gibbsite, la proportion massique de ceux-ci dans la dispersion est de 26,7 %.

Maintenant, si nous considérons que l'excès est dû uniquement à des défauts dans la couche tétraédrique de silicium, le nombre de lacune  $N_{lacune}$  est défini par :

$$N_{lacune} = N_{motif} * (1 - 2 * R_m) \quad (4.7)$$

Avec  $N_{motif}$  le nombre de motif d'imogolite dans le nanotube. En appliquant l'équation (4.7) à l'échantillon 1 et en considérant que par circonférence il y a 16 motifs, le nombre de lacune par anneau d'imogolite est d'environ 5. Les deux cas présentés ici sont des cas limites et, à l'évidence, les excès



d'aluminium mesurés sont probablement dus à la présence d'hydroxydes d'aluminium et de lacunes dans la couche tétraédrique.

#### 4.1.2.4 Courbes de diffusion des dispersions avant et après dialyse

La Figure 4.8 présente les courbes de diffusion des neuf dispersions avant (lignes en tiret) et après (lignes pleines) la dialyse. Tout d'abord, il est important de noter que la zone située autour du deuxième minimum d'intensité (*i.e.* vers  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ ) varie fortement d'un échantillon à l'autre. Ici les dispersions ont été mesurées dans des capillaires en Kapton.

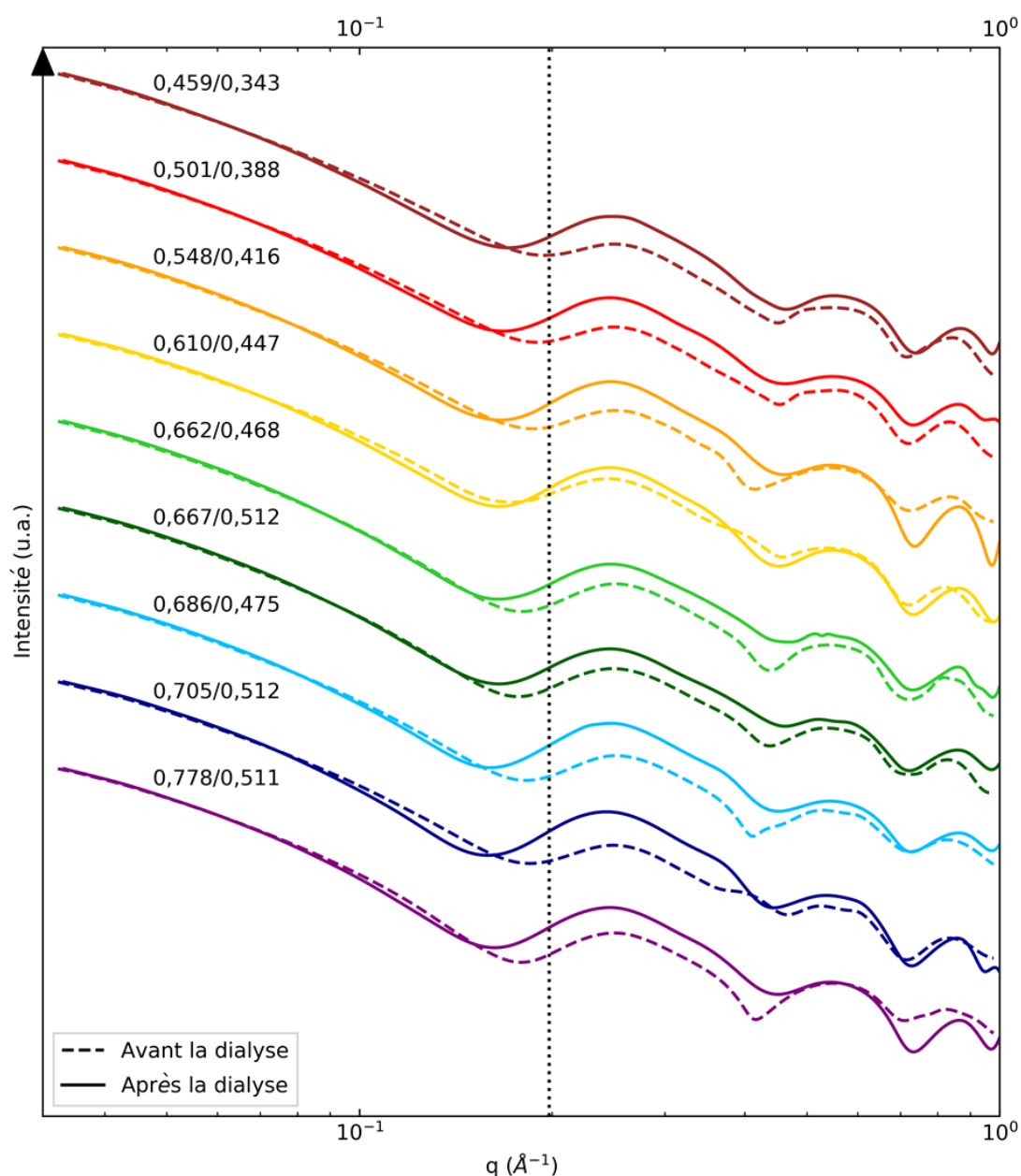


Figure 4.8 – Courbes SAXS des neuf dispersions avant (lignes en tiret) et après (lignes pleines) la dialyse. Les ratios molaires Si/Al avant et après dialyse sont écrits au-dessus de leur courbe correspondante. Les courbes ont été translattées. La droite en pointillé correspond à la position de du premier minimum d'intensité  $q_{\min_1}$  de la dispersion 1 avant dialyse.

#### 4.1 L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité des dispersions

Ce matériau à un pic caractéristique dans cette gamme de vecteur d'onde et suivant l'épaisseur traversée par le faisceau, le signal de diffusion présente de légères variations. Les différences observées sont ainsi dues en partie à la soustraction de la référence.

Nous pouvons remarquer que l'étape de dialyse affecte fortement la position du premier minimum d'intensité  $q_{min_1}$  qui se décale vers des vecteurs d'onde plus bas. Nous avons vu précédemment que la position de ce minimum est influencée par la présence d'impuretés et est également sensible à la densité électronique interne (DEI) (Figure A.7). Dans le cas des imogolites-hydroxydes, la DEI est  $0,334 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ , soit la valeur de l'eau liquide. Dans le cas des imogolites-méthylées, cette valeur est plus faible et oscille entre 0,09 et  $0,2 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$  suivant la qualité des dispersions.<sup>5,7</sup> Bien que la zone située vers  $0,35 \text{ Å}^{-1}$  soit impactée par la mauvaise soustraction du Kapton, nous pouvons noter la déformation de la première oscillation due à la présence d'imogolites associées sous forme de paquet.<sup>5,7</sup>

Afin de déterminer les caractéristiques structurales des nanotubes synthétisés nous avons appliqué un modèle de cylindre creux aux courbes de diffusion. Les paramètres du modèle pour cette expérience et pour d'autres études portant sur l'imogolite-méthylée sont décrits dans le Tableau 4.2.<sup>5-7, 21, 22</sup> Les paramètres de cette étude sont comparables à ceux déjà décrits par d'autres équipes. Nous pouvons cependant noter de légères différences entre les différentes études. Nous pouvons attribuer ces différences à la technique expérimentale utilisée (SAXS, DRX, isothermes d'adsorption) ; au type d'échantillon mesuré (poudre ou liquide) ; aux précurseurs utilisés (sel d'aluminium ou ASB, TEMS ou TMMS, acide chlorhydrique ou perchlorique) ; à la présence d'impuretés qui modifie la position des minimums d'intensité.

Tableau 4.2 – Paramètres utilisés dans le modèle de cylindre creux pour cette expérience et paramètres structuraux obtenus par des études précédentes.

Paramètres	Cette étude	[5]	[6]	[7]	[21]	[22]
Rayon interne (Å)	9	9,85	9	9,1	9	9
Épaisseur de la paroi (Å)	6	5	7	6	6	5,3
Indices du vecteur de chiralité	(16,0)	–	–	(13,0)	(15,0)	(9,9)
Période (Å)	8,6	8	–	8,5	8,5	4,89
Longueur (nm)	200	–	–	20	3000	–

A titre d'exemple, la Figure 4.9 présente les valeurs de DEI des dispersions avant (losanges) et après (cercles) l'étape de dialyse obtenues à partir du modèle de cylindre creux en utilisant les paramètres du Tableau 4.2 et permettant de faire correspondre la position du premier minimum d'intensité. Nous pouvons remarquer que la dialyse a pour effet de diminuer fortement la DEI de  $0,29 - 0,13 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$  à  $0,10 - 0,03 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ . Durant la synthèse, l'hydrolyse des précurseurs a pour conséquence la production d'alcools. Amara et coll. ont montré que les alcools ont une bonne affinité pour la cavité interne de ce nanotube.<sup>7</sup> La diminution de la DEI observée pourrait être liée à l'élimination de ces alcools piégés.

Nous pouvons également observer une diminution de la DEI lorsque le ratio Si/Al augmente. Nous avons vu précédemment que la position du premier minimum est liée à la présence des impuretés. Notamment, pour les premiers échantillons, l'analyse des images cryo-MET et des spectres IR a mis en évidence la présence d'hydroxydes d'aluminium. Ces sous-produits ont pour conséquence de décaler le premier minimum vers des vecteurs d'onde plus élevés. La présence de lacunes dans la couche tétraédrique peut également expliquer l'évolution de la DEI. En effet, si des tétraèdres de silicium sont manquants il y a alors localement des groupes Al–OH qui pointent à l'intérieur de la cavité. Au niveau de ces défauts hydrophiles, des molécules d'eau peuvent être piégées conduisant à une augmentation de la DEI.

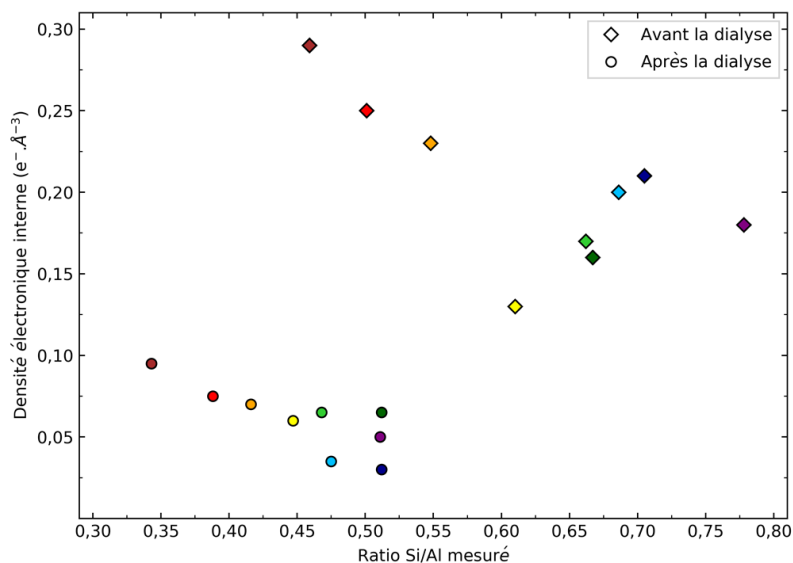


Figure 4.9 – Densités électroniques internes des neuf dispersions obtenues à partir du modèle de cylindre creux avec les paramètres du Tableau 4.2 et permettant d’ajuster la position du premier minimum d’intensité. Les losanges et les cercles correspondent respectivement aux échantillons avant et après la dialyse.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence que les dispersions d’imogolite-méthylées sont constituées de nanotubes ainsi que de sous-produits de type hydroxydes d’aluminium et proto-imogolites. L’analyse des images cryo-MET, des spectres IR, des mesures ICPMS et des courbes de diffusions révèle que le ratio molaire entre les deux précurseurs a pour conséquence de modifier les proportions de chacun de ces composés. Afin de quantifier ces proportions, nous proposons ici d’ajuster les courbes SAXS par une combinaison de courbes de diffusion associées à chaque espèce.

#### 4.1.2.5 Description du modèle d’ajustement des courbes de diffusion

Nous supposons tout d’abord que les imogolites et les hydroxydes d’aluminium peuvent être représentés respectivement par des modèles analytiques de diffusion. Concernant les nanotubes, nous utilisons un modèle de cylindre creux avec les paramètres du Tableau 4.2. Ce modèle prend en compte l’association des imogolites en paquets de 1, 2, 3 ou 4 tubes en assumant qu’ils s’associent suivant une maille hexagonale 2D. Concernant les hydroxydes d’aluminium nous assumons qu’ils peuvent être représentés par des cylindres homogènes et nous utilisons la loi de Porod<sup>23</sup> définie par :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q) = 2\pi(\rho_{HA} - \rho_{eau})^2 \frac{S_{HA}}{V} = 4\pi^2(\rho_{HA} - \rho_{eau})^2 \frac{(r^2 + re)}{V} \quad (4.8)$$

Avec  $\rho_{HA} = 2,04 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  et  $\rho_{eau} = 9,43 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  les SLD respectives de l’hydroxyde d’aluminium et de l’eau,  $r$  et  $e$  sont respectivement le rayon et l’épaisseur du cylindre. Ici, ce rayon est obtenu moyennant la surface des hydroxydes d’aluminium mesurée à partir des images cryo-MET et en assumant un disque de même surface à la place d’une surface hexagonale, soit  $r = 82 \text{ nm}$ . Les hydroxydes d’aluminium ont tendance à s’assembler, formant des agrégats de plusieurs dizaines de feuilletts. En se basant sur le ratio entre le rayon et l’épaisseur obtenu par d’autres études, nous considérons que  $e = 25 \text{ nm}$ .<sup>24, 25</sup> Ainsi, pour une particule se trouvant dans  $1 \text{ cm}^3$

$$\lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q) = 4,15 \times 10^{13} \text{ cm}^{-5}.$$

#### 4.1 L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité des dispersions

---

Concernant les proto-imogolites et les allophanes, leur courbe de diffusion est calculée par ordinateur à partir de modèles structuraux en utilisant la formule de Debye.<sup>26</sup> Les structures de proto-imogolites sont celles décrites précédemment au Chapitre 3 et nous considérons des configurations (1,2) à (5,10).<sup>27</sup> Pour celle de l'allophane, nous utilisons le modèle proposé par Benoit Creton.<sup>8</sup> Comme pour les proto-imogolites, ce modèle est relaxé en utilisant simplement des potentiels harmoniques pour l'étirement des liaisons Si–O et Al–O et pour la déformation des angles O–Si–O et O–Al–O. Les paramètres utilisés (constantes d'étirement et de flexion, angles et distances à l'équilibre) sont ceux décrits au Chapitre 3.4. La relaxation est réalisée avec le logiciel LAMMPS. Des structures sont simulées durant 120 ps et une structure moyenne est obtenue à partir de la seconde moitié de la trajectoire. C'est à partir de cette structure moyenne que la diffusion est calculée. Afin de rendre compte de la présence du solvant, les intensités de diffusion ont été corrigées d'un facteur  $(\rho_{imo} - \rho_{eau})^2 / \rho_{eau}^2$  avec  $\rho_{imo} = 2,32 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  la SLD de l'imogolite-méthylée.

La Figure 4.10 présente les courbes de diffusion de l'hydroxyde d'aluminium (cyan), de l'allophane (orange) et de quelques proto-imogolites (vert foncé) utilisées pour la modélisation des courbes expérimentales. Ici, les courbes SAXS correspondent à la diffusion d'une particule dans  $1 \text{ cm}^3$ .

Afin de prendre en compte des ratios molaires Si/Al et des concentrations mesurées par ICPMS, des contraintes sur les concentrations en silicium et aluminium sont appliquées. En effet, pour chaque type de composé (allophane, imogolite, hydroxyde d'aluminium et proto-imogolites) nous connaissons la quantité d'aluminium et de silicium et donc pour une combinaison donnée nous pouvons calculer la quantité totale d'aluminium et de silicium. Une erreur de 10 % entre les concentrations mesurées par ICPMS et celles obtenues par le modèle est autorisée.

Enfin, la gamme de vecteurs d'onde utilisée pour l'ajustement est comprise entre  $3,68 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  à  $3,5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  et  $4,9 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  à  $7,0 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . Ici, nous excluons la zone autour de  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$  et au-delà de  $0,7 \text{ \AA}^{-1}$  à cause des problèmes de soustraction de la référence. La méthode de minimisation utilisée est celle des moindres carrés. L'intensité des courbes diffusées par les échantillons évoluant sur deux décades, le terme considéré pour la minimisation est  $Iq^2$ .

Le modèle utilisé ici repose sur de très nombreuses hypothèses et approximations. Par exemple, les hydroxydes d'aluminium sont représentés par des cylindres homogènes identiques pour les neuf dispersions. Expérimentalement, nous avons observé que la taille de ceux-ci diminue avec le ratio Si/Al qui augmente. Nous utilisons uniquement des proto-imogolites qui ont une forme à plat la plus carrée possible et non des proto-imogolites avec des formes variées. Le nombre de tétraèdres qui peuvent être ajoutés sur les bords est également un paramètre ajustable et nous supposons qu'une proto-imogolite brute ou totalement recouverte ont le même signal de diffusion. Ce modèle dépend de nombreux paramètres et la prise en compte des quelques points décrits précédemment aurait pour conséquence de le complexifier d'autant plus.

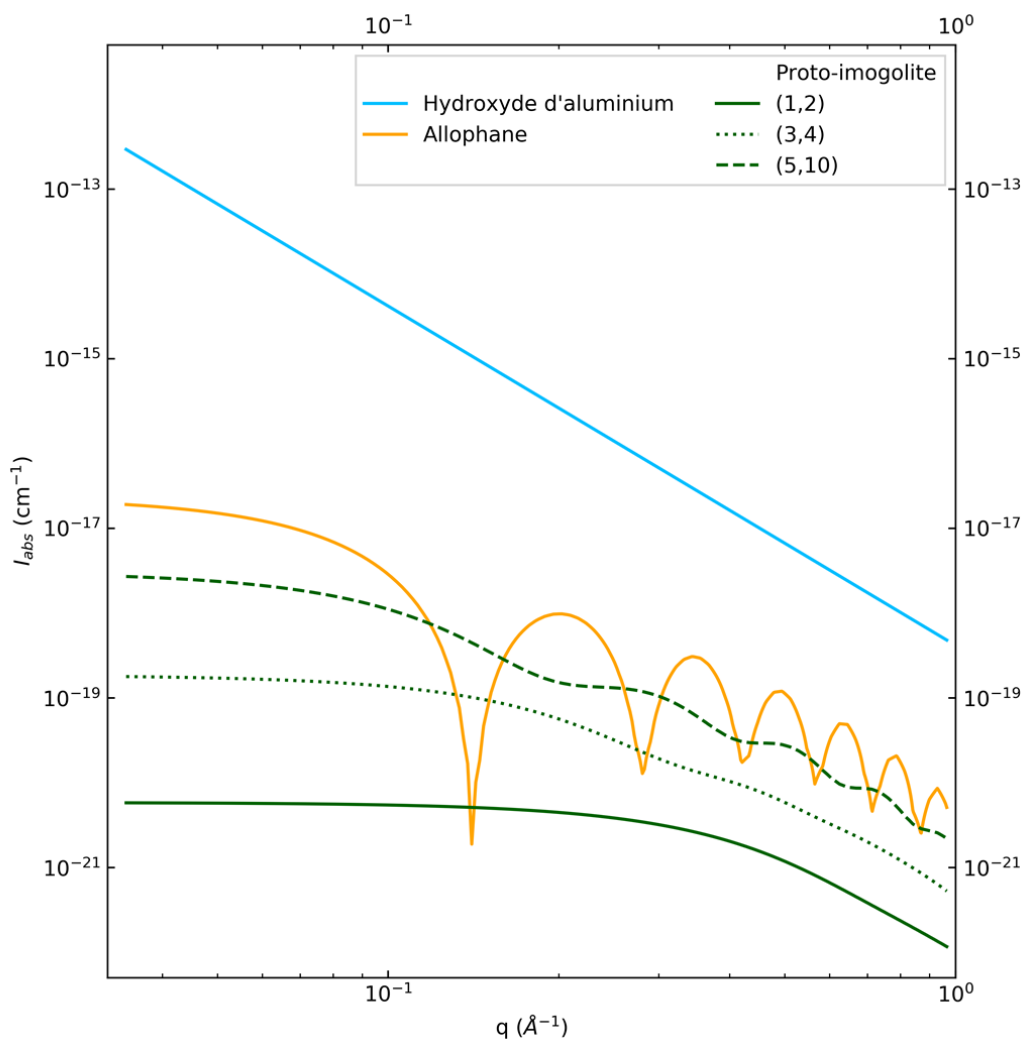


Figure 4.10 – Courbes de diffusion d'hydroxyde d'aluminium (cyan), d'allophane (orange) et de proto-imogolites (verts foncés) utilisés pour la modélisation des courbes expérimentales. Les courbes vertes foncées en ligne pleine, en pointillé et en tiret correspondent respectivement à des proto-imogolites (1,2), (3,4) et (5,10).

#### 4.1.2.6 Ajustement du modèle et quantification des différentes espèces

La Figure 4.11 présente respectivement les courbes SAXS des échantillons 1 (a) et 9 (b) après la dialyse avec leur modèle et les différentes composantes de celui-ci. Les courbes des autres échantillons sont présentées en Figures B.4 – 6. Nous pouvons tout d'abord remarquer que les courbes rouges (*i.e.* les modèles) parviennent à représenter assez fidèlement la position et l'intensité du premier minimum ainsi que les intensités pour  $q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ . Au-delà, l'ajustement du modèle est plus délicat et ne parvient pas représenter correctement l'allure des courbes de diffusion et plus particulièrement la forme de la deuxième oscillation. La forme en « M » du modèle vient essentiellement de la composante due à l'allophane et de l'état d'agrégation des imogolites. Concernant l'allophane, nous avons utilisé ici une taille et une géométrie unique qui est le modèle proposé par Benoit Creton pour des allophanes à cavité interne hydrophile. Cependant, les images cryo-MET des dispersions (Figure 4.3) montrent que ces objets ont une taille qui varie entre 3 et 5 nm et que leur forme n'est pas parfaitement sphérique.

#### 4.1 L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité des dispersions

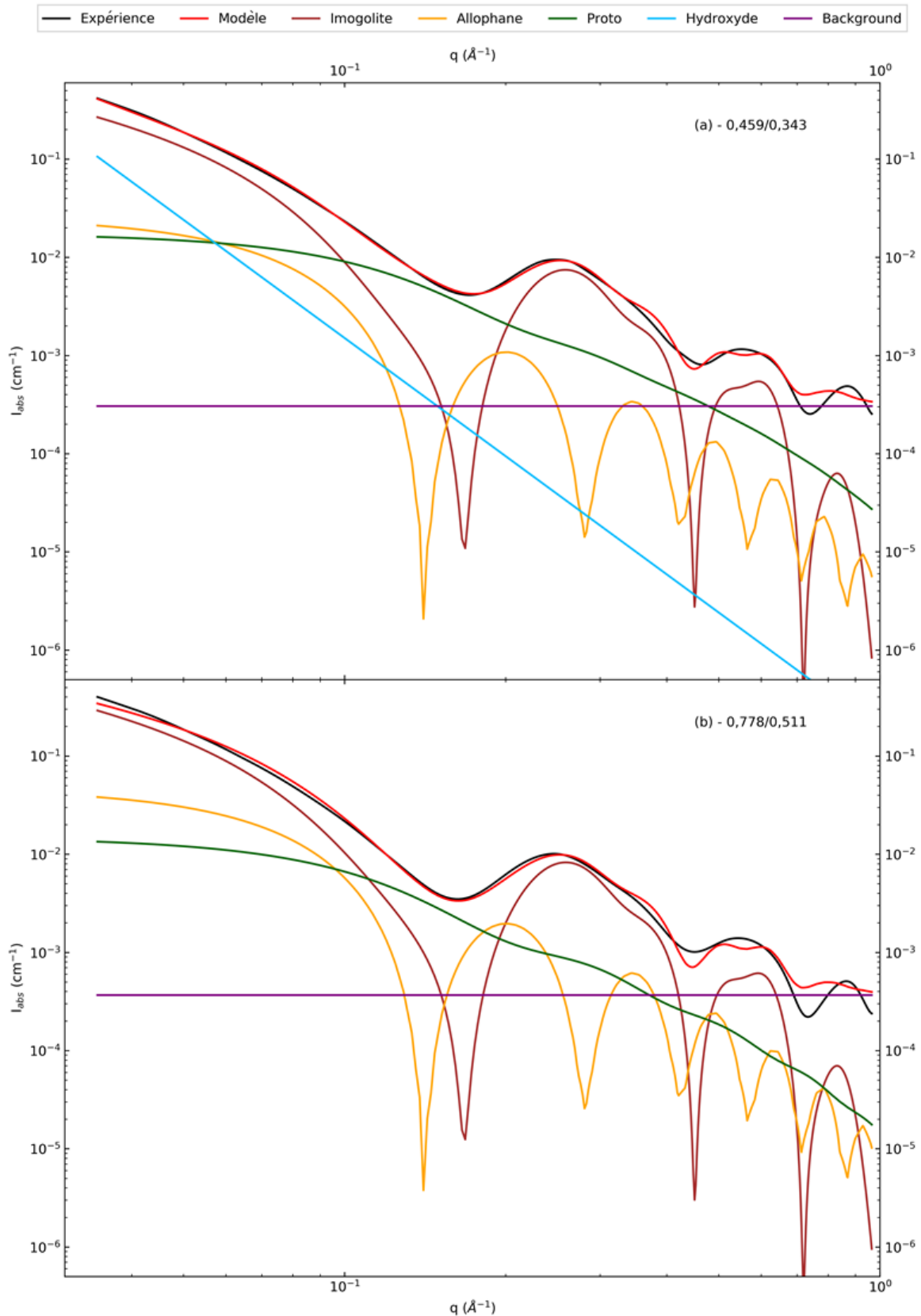


Figure 4.11 – Courbes SAXS des dispersions (noires) 1 (a) et 9 (b) avec leur modèle (rouge) et les composantes des différentes espèces : imogolite (marron), allophane (orange), proto-imogolite (vert foncé), hydroxyde d'aluminium (cyan) et le background (violet). Les ratios molaires Si/Al avant et après dialyse sont rappelés pour chaque dispersion.

Remplacer le modèle d'allophane unique par une distribution d'allophanes de différentes tailles et de différentes formes aurait pour conséquence de lisser la courbe de la composante allophane mais complexifierait le modèle. De même, concernant l'état d'agrégation des imogolites, nous avons considéré que ceux-ci s'organisent parfaitement suivant une maille hexagonale 2D. Cependant, les images cryo-MET (Figure 4.3) indiquent que les paquets formés par les nanotubes sont beaucoup plus complexes. Enfin, ici nous considérons des proto-imogolites isolées, n'interagissant pas alors que celles-ci forment des agrégats plus ou moins grands suivant le ratio molaire Si/Al.

Connaissant la proportion de chacune des espèces pour chacun des modèles, il est possible de déterminer les proportions molaires (Figure 4.12 a) et massiques (Figure 4.12 b) de celles-ci pour les neuf dispersions. Tout d'abord, nous pouvons remarquer que toutes les dispersions sont constituées, en nombre, à plus 97 % de sous-produits (allophane et proto-imogolites). Ceci corrobore les observations faites à partir des images cryo-MET (Figure 4.2) où les nanotubes semblent être minoritaires. Ici, nous considérons un nombre de nanotubes ou un nombre de proto-imogolites faisant une taille donnée d'où la prédominance des impuretés de type proto-imogolites.

Si maintenant nous regardons la proportion massique de chacun des composés, nous pouvons constater que les imogolites représentent plus de 50 % de la masse totale de l'échantillon. Concernant les hydroxydes d'aluminium, les pourcentages obtenus par le modèle sont cohérents avec les pourcentages calculés par ICPMS (traits noirs). Lorsque le ratio Si/Al augmente, la proportion de cette impureté diminue au profit des imogolites. Les impuretés de type allophanes et proto-imogolites représentent entre 27 et 45 % de la masse totale. Tant que le ratio Si/Al après dialyse est inférieur à 0,5, leur proportion n'évolue que très peu. Au-delà, leur proportion augmente de manière significative. Ces résultats suggèrent qu'il existe un ratio initial Si/Al optimal permettant de maximiser la proportion d'imogolite tout en minimisant celle de sous-produits. Cependant, dans cette condition (*i.e.* ratio molaire initial Si/Al = 0,65), la proportion d'impureté dans la dispersion représente environ 30 % de la masse totale après la dialyse.

La plupart des modèles utilisés afin de décrire l'imogolite et plus particulièrement l'imogolite-méthylée ne prend pas en compte la présence de sous-produits alors qu'ils peuvent représenter quasiment 50 % (en masse) de la dispersion. Ici, bien que ce modèle soit basé sur de nombreuses hypothèses et approximations, les résultats obtenus par l'analyse combinée des images cryo-MET, des spectres IR, des mesures ICPMS et SAXS permettent de confirmer que le ratio molaire entre les deux précurseurs a une forte influence sur la proportion des sous-produits. Un faible ratio favorise la formation d'hydroxyde d'aluminium et un large excès du silicium favorise les proto-imogolites et les allophanes. Ces résultats indiquent qu'il n'est pas possible d'éviter leur formation en changeant uniquement le ratio mais qu'il existe un ratio optimal autour de 0,65 qui permet de minimiser leur proportion.

Afin d'obtenir des dispersions avec le moins d'impuretés possibles, des traitements post-synthèses sont indispensables. Nous pouvons envisager, par exemple, des étapes de centrifugation afin d'éliminer les hydroxydes d'aluminium ou de l'ultrafiltration avec des membranes ayant un seuil de coupure élevé pour éliminer les proto-imogolites et les allophanes. Cependant, si ces sous-produits sont le résultat d'équilibres thermodynamiques, leur élimination pourrait alors avoir comme conséquence la dissolution de l'imogolite et leur reformation.

#### 4.1 L'influence du rapport molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium sur la qualité des dispersions

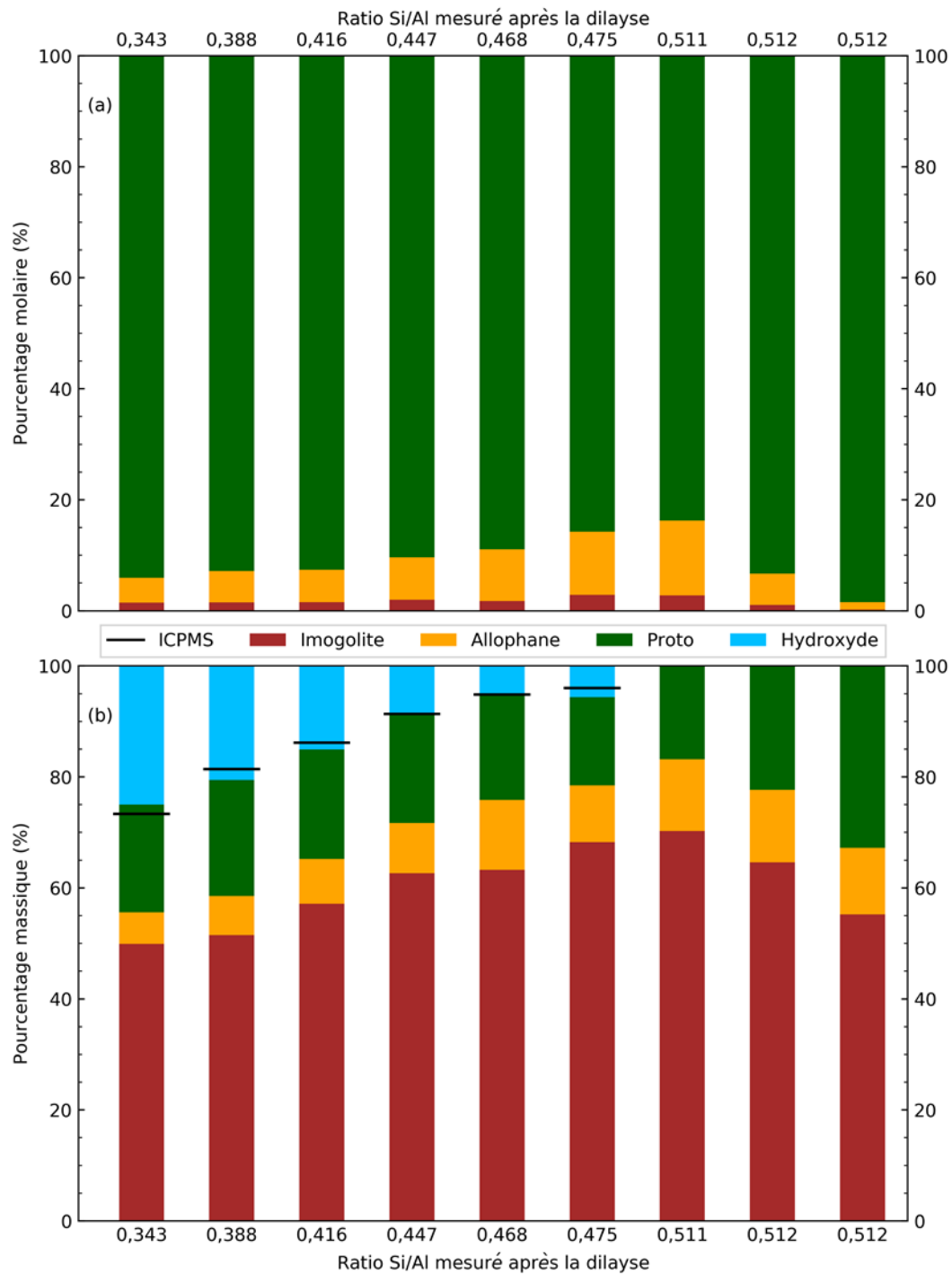


Figure 4.12 – Distribution en mole (a) et en masse (b) des différentes espèces présentes dans les neuf dispersions après la dialyse : imogolite (marron), allophane (orange), proto-imogolite (vert foncé) et hydroxyde d'aluminium (cyan). Les lignes noires correspondent aux pourcentages d'hydroxyde d'aluminium calculés à partir des mesures ICPMS et de l'équation (4.6).



### 4.2 Effet de la température

La température est un paramètre important de la synthèse qui n'a pas été beaucoup étudié jusqu'à présent. Wada en 1987 a montré qu'il est possible de synthétiser de l'imogolite à température ambiante.<sup>28</sup> Dans ces conditions, les nanotubes sont détectés après 7 années de synthèse et leur diamètre est comparable à celui des imogolites naturelles. Dans le premier protocole décrit par Farmer et *coll.* en 1977, il est indiqué que la solution est maintenue proche du point d'ébullition.<sup>3</sup> La plupart des différents protocoles décrits par la suite utilisent une température comprise entre 90°C et 100°C durant l'étape de croissance. A des températures plus élevées, l'imogolite n'est plus stable et se décompose en kaolinite et en boehmite.<sup>17, 29</sup> Seuls Amara et *coll.* sont parvenus à obtenir des nanotubes d'aluminogermanate au-delà de 100°C.<sup>30</sup> Dans cette synthèse l'apport des hydroxyles se fait par décomposition thermique de l'urée à 150°C. En 2007, Mukherjee et *coll.* ont réalisés une des rares études investiguant l'effet de la température sur l'étape de croissance.<sup>31</sup> Ils ont notamment montré que les cinétiques de croissance (taille et nombre des nanotubes) sont fortement dépendantes de la température. A 65°C et après 300 heures de croissance, quasiment aucun nanotube n'est détecté alors qu'à 95°C après 12 jours, les nanotubes ont quasiment fini de croître. Cependant, il n'est pas indiqué si, aux températures les plus élevées, ils se forment des sous-produits. Ici nous avons étudié l'effet de la température sur la qualité des dispersions par diffusion des rayons X et par spectroscopie IR.

Le protocole de synthèse s'inspire de celui décrit par Bottero et *coll.*<sup>6</sup> Brièvement, de l'ASB est ajouté à 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (40 mM) jusqu'à obtenir un ratio molaire HCl/Al de 0,5 puis est mise à agiter vivement durant une heure. Ensuite, le TMMS est ajouté goutte à goutte toujours sous agitation jusqu'à ce que le ratio molaire Si/Al soit de 0,575. Puis, la solution est mise à l'étuve pendant environ une semaine (Tableau 4.4). Concernant la température, pour la première dispersion elle est de 80°C, pour la deuxième elle est de 60°C pendant 1 jour puis de 90°C pour les jours suivants, pour la troisième elle est de 90°C et enfin pour la dernière elle est de 100°C. Après la période de croissance, les échantillons sont dialysés avec des membranes de dialyse 10 kDa contre de l'eau déionisée jusqu'à ce que la conductivité de la phase externe soit inférieure à 4  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

La Figure 4.13 présente les courbes de diffusion des 4 échantillons : 80°C (cyan), 60/90°C (rouge), 90°C (vert) et 100°C (violet). La courbe verte (90°C) est celle qui sert de référence pour la comparaison avec les autres dispersions. Nous pouvons tout d'abord observer que les dispersions chauffées à 90°C et au-delà présentent des courbes SAXS similaires. La courbe cyan (80°C) a des oscillations décalées par rapport à la courbe de référence et ne correspond pas à la présence de nanotubes. La courbe rouge (60/90°C) semble être une combinaison entre la dispersion à 80°C et celle à 90°C. En effet, ses minima et ses extrema sont situées aux mêmes vecteurs d'onde que la courbe verte et nous pouvons noter une oscillation plus marquée à 0,37  $\text{\AA}^{-1}$  correspondant à celle de la courbe cyan. La première oscillation de la courbe de référence présente une déformation dans cette gamme de vecteur d'onde. Elle est attribuée à la formation de paquets entre les nanotubes.<sup>5, 7</sup> Nous pouvons supposer que cette déformation soit également due à la présence de sous-produits. La courbe violette a des oscillations plus nettes que les autres dispersions et nous pouvons observer que les deux premiers minimums d'intensité sont décalés par rapport à la courbe de référence. Concernant  $q_{min_2}$ , le décalage est dû à une diminution des sous-produits obtenues à 80°C. Concernant  $q_{min_1}$  le décalage est dû à une modification de la pente pour  $q < 0,1 \text{\AA}^{-1}$ . En effet, nous pouvons noter que la forme des courbes dans cette gamme de vecteur d'onde est également modifiée suivant la température. La courbe à 80°C a une forme d'arrondi qui s'estompe avec l'augmentation de la température et à 100°C l'arrondi n'est plus visible.

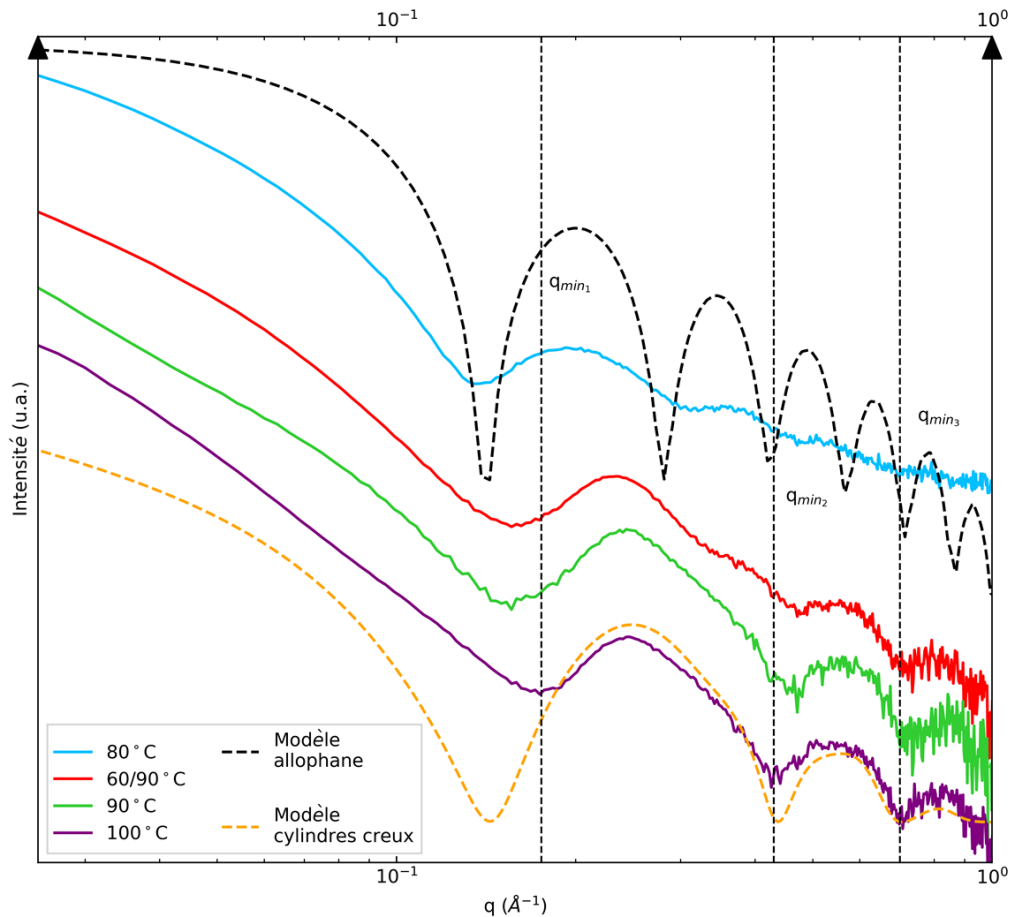


Figure 4.13 – Courbes SAXS des dispersions chauffées à l'étuve à 80°C (cyan), 60/90°C (rouge), 90°C (vert) et 100°C (violet). Les droites correspondent à la position des trois minimums de la courbe à 100°C. Les courbes en pointillé noire et orange correspondent respectivement aux courbes de diffusion d'un allophane suivant le modèle de Creton<sup>8, 32</sup> et d'un modèle de cylindres creux dont les paramètres sont décrits dans le Tableau 4.3.

Les courbes en tiret noire et orange correspondent respectivement aux courbes SAXS de l'allophane suivant le modèle proposé par Benoit Creton et d'un modèle de cylindres creux dans l'eau dont les paramètres sont décrits en Tableau 4.3. Afin de reproduire au mieux la déformation de la première oscillation, les cylindres sont également associés sous forme de paquet suivant un réseau hexagonal 2D.<sup>7, 33, 34</sup> Le meilleur ajustement est obtenu avec en proportion égale des cylindres isolés, associés par 2 et associés par 3. Les deux modèles ne permettent pas de représenter correctement les courbes de diffusion laissant paraître que les dispersions sont constituées de plusieurs espèces. Concernant la dispersion chauffée à 80°C, nous pouvons noter que seule la position du premier minimum d'intensité est quasiment identique entre l'échantillon et le modèle. Les deuxième et le troisième minimums d'intensité sont décalés à des vecteurs d'onde plus élevés. Ceci-ci laisse à supposer que si des objets sphériques sont présents, ils ont une taille inférieure au modèle de l'allophane. L'écart pour des vecteurs d'onde inférieurs à  $6 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  suggère que ceux-ci sont agrégés. Concernant la dispersion chauffée à 100°C, le modèle de cylindre creux représente assez correctement la courbe expérimentale pour  $q > 0,25 \text{ \AA}^{-1}$  notamment la position du deuxième et troisième minimum d'intensité. Pour  $q < 0,25 \text{ \AA}^{-1}$  il y a une forte différence entre le modèle et la mesure notamment sur la position de  $q_{min_1}$  et sur la pente de la courbe. Ici, nous avons choisi de considérer un tube creux vide car la cavité interne de l'imogolite-méthylée est hydrophobe, la synthèse se fait dans l'eau et les dispersions ont été dialysées. La DEI permettant d'ajuster correctement la position de ce minimum est ici de  $0,2 \text{ e} \cdot \text{ \AA}^{-3}$ , comparable à celle obtenue par Boyer et coll.<sup>5</sup> Si le modèle est appliqué à celle chauffée à 90°C (courbe

verte), la DEI est alors de  $0,09 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ , comparable à la valeur obtenue par Amara et coll.<sup>7</sup> Le décalage observé entre les deux températures et le modèle peut être lié à un remplissage de la cavité interne par de l'eau à cause de défauts dans la paroi (tétraèdres manquants) ou être dû à la présence d'impuretés dont la courbe est plus intense au niveau du premier minimum du modèle. La modification de la forme des courbes pour  $q < 0,1 \text{ Å}^{-1}$  laisse à penser que le décalage de  $q_{min_1}$  soit essentiellement dû à la présence de différents sous-produits dans la dispersion.

Tableau 4.3 – Paramètres du modèle de cylindres creux associés à la dispersion chauffée à 100°C.

Paramètres	Valeurs
Rayon interne (Å)	9,3
Épaisseur de la paroi (Å)	6
Nombre de motif	16
Période (Å)	8,72
Longueur (nm)	400
Densité électronique interne ( $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ )	0

La Figure 4.14 présente les spectres IR normalisés des quatre dispersions. Tout d'abord, concernant la dispersion chauffée à 100°C (courbe violette), nous pouvons observer la présence de pics supplémentaires à 3620, 3550, 3525, 3485, 1025 et 560  $\text{cm}^{-1}$ . Ceux-ci mettent en évidence la présence d'hydroxydes d'aluminium (bayerite et/ou gibbsite) et seul celui à 3550  $\text{cm}^{-1}$  peut être associée uniquement à la bayerite.<sup>5, 11-15</sup> Les pics à 2970, 2910, 1270 et 780  $\text{cm}^{-1}$  confirment la présence des groupes méthyles et sont respectivement associés aux elongations antisymétrique et symétrique de la liaison C–H, à la déformation des groupes méthyles et enfin à l'elongation de la liaison Si–C et au *rocking* des groupes méthyles.<sup>5, 6, 20</sup> Nous pouvons remarquer également que les aires relatives de ces différents pics augmentent avec la température. Bien qu'il soit difficile de faire une analyse quantitative à partir de la spectroscopie IR, cette augmentation suggère une augmentation des groupes méthyles et de fait des atomes de silicium dans les dispersions après l'étape de dialyse. Celle-ci peut être due à une dialyse moins efficace qui n'éliminerait pas totalement l'excès de silicium, à un plus grand ratio Si/Al dans les nanoobjets formés ou enfin certains modes de vibration pourraient devenir actifs en IR à cause du changement de géométrie.<sup>35</sup> Concernant les pics de structure de l'imogolite, des modifications dans la zone 700 – 400  $\text{cm}^{-1}$  (associée essentiellement aux modes de vibrations de l'aluminium) sont notables. Notamment les pics 565 et 495  $\text{cm}^{-1}$  (courbe cyan) se dédoublent respectivement à 570/545 et 510/495  $\text{cm}^{-1}$  lorsque la température croît. Les pics à 685 et 420  $\text{cm}^{-1}$  ne sont pas influencés par la température. Enfin, la zone la plus influencée par la modification de la température est celle située à 1000 – 800  $\text{cm}^{-1}$ . Nous pouvons observer la transition d'un pic centré à 945  $\text{cm}^{-1}$  avec un épaulement vers 910  $\text{cm}^{-1}$  pour la dispersion chauffée à 80°C à un doublet (960/910  $\text{cm}^{-1}$ ) pour celles chauffées à 90 et 100°C. Le doublet étant typique de la forme tubulaire alors que le singulet caractéristique de la forme sphérique, ceci tend à indiquer que la proportion d'objet à forme tubulaire croît par rapport à celle des objets sphériques lorsque la température augmente. De plus, lorsque la température est plus élevée, les deux pics sont de plus en plus dissociés et le doublet s'inverse entre la courbe rouge (60/90°C) et les courbes verte et violette (90 et 100°C). Le Tableau 4.4 présente l'évolution du rapport d'absorbance relative  $A_{910}/A_{960}$  entre les pics du doublet. Ce ratio augmente fortement entre les dispersions 60/90°C et 90°C et puis diminue légèrement pour la dispersion 100°C. L'augmentation confirme la plus grande proportion d'objets tubulaires par rapport aux objets sphériques. La baisse observée ensuite est quant à elle due à la présence des hydroxydes d'aluminium dont le pic à 1025  $\text{cm}^{-1}$  augmente l'intensité de celui à 960  $\text{cm}^{-1}$ .

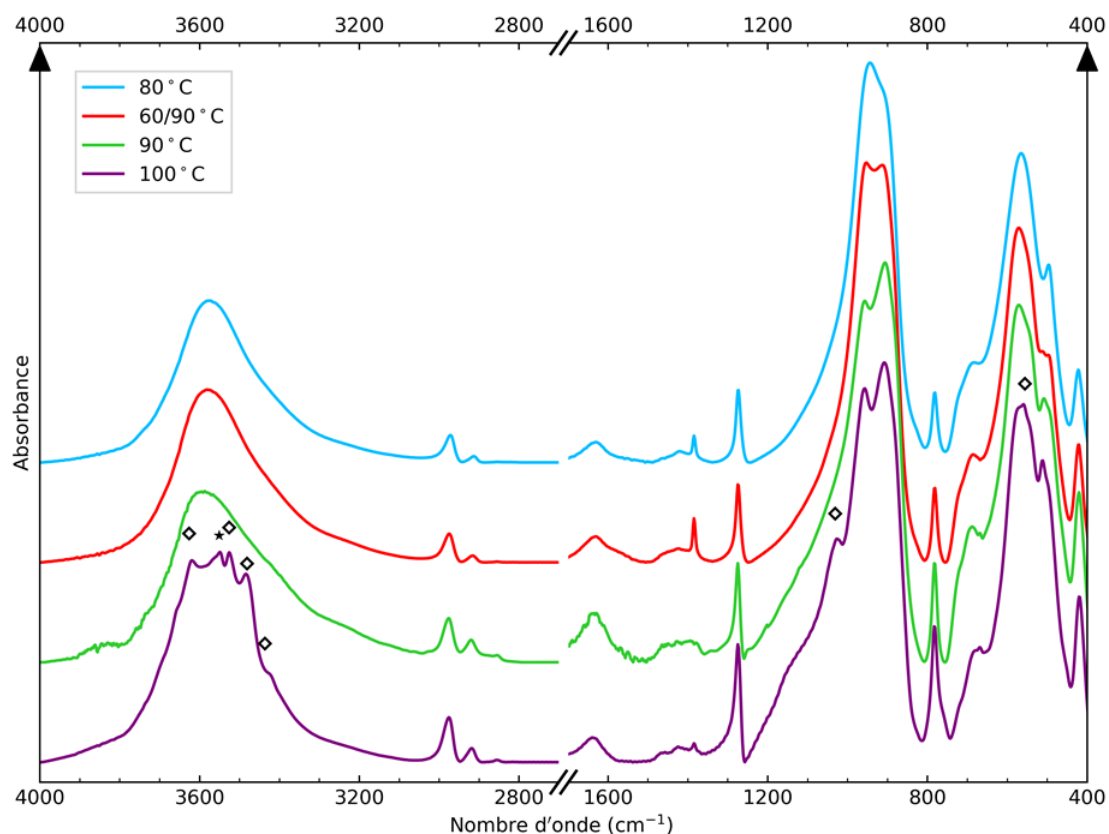


Figure 4.14 – Spectres IR des dispersions chauffées pendant 7 jours à l'étuve à 80°C (cyan), 60°C pendant 1 jour puis 90°C pendant 5 (rouge), 90°C pendant 5 jours (vert) et 100°C pendant 7 jours (violet). Les losanges et l'étoile mettent en évidence les pics associés aux hydroxydes d'aluminium (bayerite et/ou gibbsite) et associée à la bayerite.

A partir des mesures de viscosité (Annexe A.9), nous avons calculé la longueur moyenne des nanotubes (Tableau 4.4). Pour ces calculs, nous faisons l'hypothèse que les dispersions sont en régime diluées, qu'elles ne contiennent que des imogolites et que les nanotubes sont isolés. Nous pouvons tout d'abord noter que la longueur des nanotubes augmente avec la température. Celle-ci est de moins de 100 nm pour la dispersion chauffée à 80°C et à plus de 350 et 440 nm pour les dispersions chauffées à 90°C et 100°C. Nous pouvons également observer une forte augmentation de la longueur entre 80°C et 90°C où celle-ci augmente d'un facteur 5. Un effet similaire a été observé par Mukherjee et coll. dans le cas de dispersions de nanotubes d'aluminogermanate.<sup>31</sup> A partir de mesure en DLS et en spectroscopie d'absorbance UV-vis, ils mettent en évidence que la taille et la concentration augmente avec la température. Leurs résultats suggèrent également qu'il existe une température seuil comprise entre 75°C et 85°C au-delà de laquelle la formation et la croissance des nanotubes sont grandement favorisées.

Tableau 4.4 – Temps de croissance, concentration massique, viscosité relative et longueur moyenne des nanotubes calculée à partir des mesures de viscosité. Le rapport  $A_{910}/A_{960}$  correspond au rapport d'absorbance relative entre les pics situés autour de 910 et 960  $\text{cm}^{-1}$  mesurés à partir des spectres IR de la Figure 4.14. Le calcul de la longueur moyenne à partir de la viscosité relative est décrite en Annexe A.9.

T (°C)	t (H)	C ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\eta_r$	L (nm)	$A_{910}/A_{960}$
80	168	7,8	1,22±0,02	71	–
60/90	24/120	9,0	4,03±0,02	298	0,99
90	120	6,2	4,13±0,23	374	1,10
100	168	6,8	5,60±0,96	443	1,07

Les écarts observés à partir des spectres IR et sur la longueur moyenne entre les dispersions 60/90°C et 90°C laissent à penser que durant les premières 24 heures, il se forme des ImoLS à géométrie sphérique qui ne parviennent pas ou difficilement à transiter vers des objets cylindriques.

En conclusion, la température est un paramètre permettant de contrôler non seulement la croissance des nanotubes mais également la proportion des imogolites par rapport aux sous-produits formés. A base température (inférieure à 80°C), la dispersion finale est constituée de tubes courts avec une grande proportion de proto-imogolites et/ou d'allophane. Une augmentation de 10°C a pour conséquence de diminuer la proportion de ces sous-produits et d'augmenter fortement la longueur moyenne des nanotubes. Une température plus élevée (100°C) favorise à la fois la croissance des imogolites et la formation d'un autre sous-produit de type hydroxyde d'aluminium.

### 4.3 Croissance des nanotubes

Le protocole de synthèse est comparable à celui décrit précédemment. Brièvement, de l'ASB est ajouté à 100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (40 mM) jusqu'à obtenir un ratio molaire HCl/Al de 0,5 puis est mise à agiter vivement durant une heure. Ensuite, le TMMS est ajouté goutte à goutte toujours sous agitation jusqu'à ce que le ratio molaire Si/Al soit de 0,55. La solution est laissée à agiter durant une nuit à température ambiante afin de dissoudre complètement les précipités formés durant l'ajout de l'ASB à la solution acide. Puis, elle est divisée en 5 solutions filles qui sont mises à l'étuve à 90°C. Celles-ci y sont retirées après 5 H (1), 10 H (2), 24 H (3), 48 H (4) et 120 H (5) de présence. Les dispersions sont dialysées avec des membranes de dialyse 10 kDa contre de l'eau déionisée puis milliQ, jusqu'à ce que la conductivité de la phase externe soit inférieure à 2  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

La Figure 4.15 présente les courbes SAXS des dispersions après 5 H (cyan), 10 H (rouge), 24 H (vert), 48 H (noir) et 120 H (violet) dans l'étuve à 90°C. Nous pouvons tout d'abord distinguer deux régimes : le premier, pour les temps « courts » compris entre 5 heures et 1 jour, pour lequel les courbes de diffusion présentent de légères oscillations ; le second, pour les temps « longs » compris entre 48 heures et 5 jours, pour lequel les courbes présentent des oscillations et des minimums bien définis.

Les courbes SAXS obtenues dans le premier régime présentent deux oscillations dont les maximums se situent vers 0,2 et 0,4  $\text{\AA}^{-1}$ . Lorsque que le temps de croissance augmente, nous pouvons remarquer que la deuxième oscillation diminue et que la zone vers 0,17  $\text{\AA}^{-1}$  se creuse. Les modèles de proto-imogolites et d'allophane décrits au Chapitre 3 ne permettent pas de représenter ces courbes. Nous pouvons supposer que les dispersions, à ces instants, soient composées d'un mélange de silice amorphe, de proto-imogolites plus ou moins agrégées et d'imogolites très courtes. Nous pouvons noter qu'il y a une transition entre 24 et 48 heures de temps de croissance. Après 2 jours, les oscillations de la courbe de diffusion sont plus marquées et nous pouvons distinguer les trois premiers minimums d'intensité à 0,16, 0,45 et 0,71  $\text{\AA}^{-1}$ . Après 5 jours à l'étuve, les oscillations sont plus nettes et les minimums sont plus creusés. Nous pouvons observer que la position de ceux-ci n'évolue pas par rapport à la courbe violette. Ceci met en évidence que les nanotubes formés ont un diamètre constant.

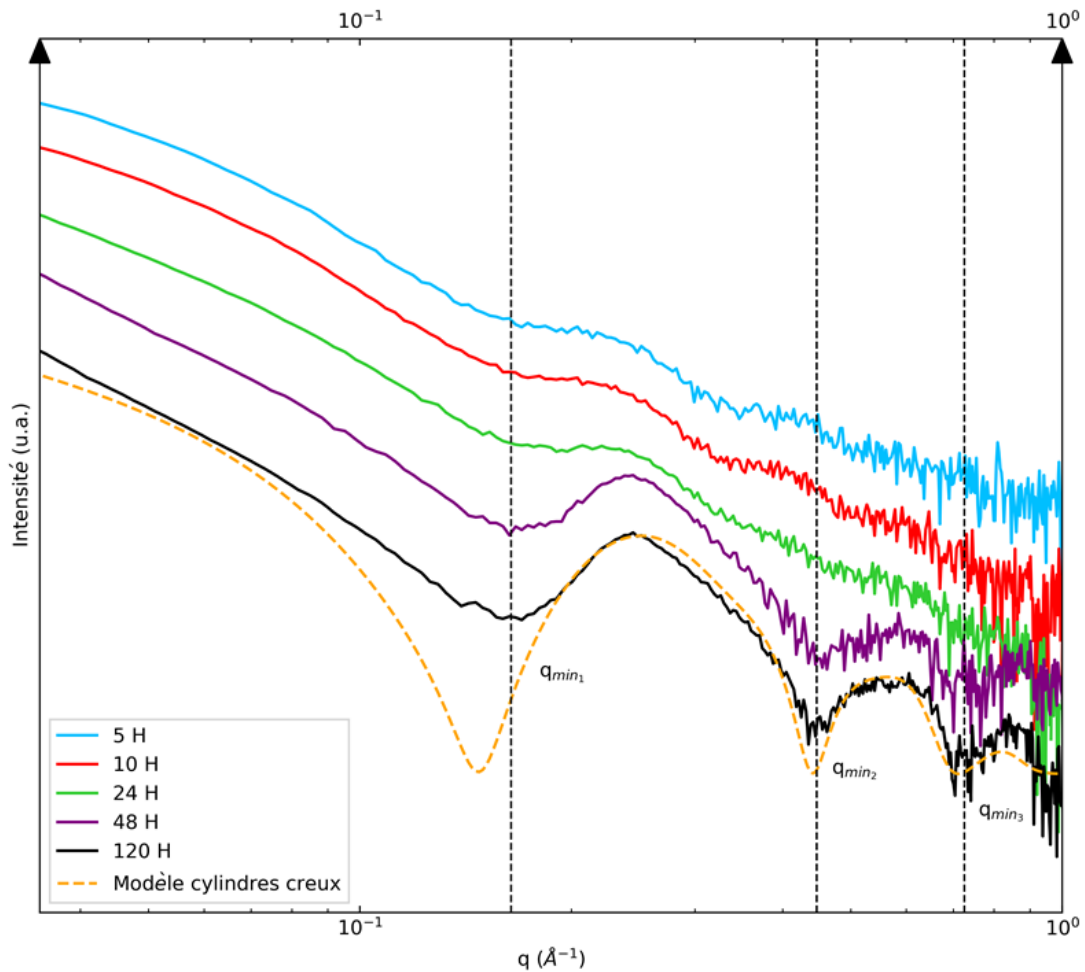


Figure 4.15 - Courbes SAXS de dispersions d'imogolite-méthylée après 5 H (cyan), 10 H (rouge), 24 H (vert), 48 H (noir) et 120 H (violet) dans l'étuve à 90°C. La courbe en pointillé orange correspond au modèle de cylindres creux dont les paramètres sont décrits en Tableau 4.5.

Afin de déterminer les caractéristiques structurales des imogolites, nous avons appliqué le modèle de cylindre creux. Les paramètres du modèle sont décrits dans le Tableau 4.5. La DEI permettant d'ajuster la position du premier minimum est de  $0,1 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ . La déformation de la première oscillation a été pris en compte en moyennant le signal de diffusion de tubes isolés et de tubes associés par paquets de 2 et 3 en proportion égale.

Tableau 4.5 - Paramètres utilisés pour le modèle de cylindres creux pour ajuster la courbe SAXS correspondant à un temps de 120 H à l'étuve à 90°C.

Paramètres	Valeurs
Rayon interne (Å)	9,2
Épaisseur de la paroi (Å)	6
Nombre de motif	16
Période (Å)	8,6
Longueur (nm)	300
Densité électronique interne ( $\text{e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ )	0

Nous pouvons également remarquer que l'intensité à vecteurs d'onde bas ( $q < 0,1 \text{ Å}^{-1}$ ) augmente avec le temps de croissance. Ceci est due à une augmentation de la longueur des tubes. La diffusion des rayons X est une technique sensible à la longueur des tubes. Cependant, suivant la gamme de vecteur

d'onde, il n'est pas forcément possible de mesurer précisément cette longueur. Dans le cadre de ces expériences, la gamme de  $q$  utilisée ne permet pas d'obtenir une information précise pour des tailles supérieures à une vingtaine de nanomètres. Une méthode alternative pour obtenir ce type d'information est la mesure de la viscosité. Les viscosités relatives  $\eta_r$  mesurées et les longueurs moyennes calculées sont présentées dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6 – Concentrations massiques et viscosités relatives mesurées et longueur moyenne calculée en fonction du temps de croissance. Le rapport d'intensité relative  $A_{910}/A_{960}$  est mesuré entre les pics à 910 et 960  $\text{cm}^{-1}$  à partir des spectres IR de la Figure 4.16.

Temps de croissance (H)	C ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\eta_r$	L (nm)	$A_{910}/A_{960}$
5	3,3	$1,06\pm 0,02$	52	–
10	4,4	$1,10\pm 0,02$	64	–
24	4,6	$1,14\pm 0,02$	91	0,95
48	4,7	$2,22\pm 0,10$	258	1,07
120	6,2	$3,62\pm 0,13$	339	1,10

Les longueurs calculées dans le cadre des temps courts, *i.e.* inférieur à 1 jour à l'étuve à 90°C, n'ont pas de réel sens physique. En effet, la méthode utilisée n'est valable que pour des objets cylindriques avec un rayon externe de 1,5 nm. Les mesures SAXS montrent qu'à ces temps-là, il n'y a pas ou peu de tubes. Nous pouvons noter qu'il y a, comme pour les courbes de diffusion, une transition marquée entre 1 et 2 jours à l'étuve où la longueur moyenne augmente d'un facteur deux. Un temps de croissance à l'étuve plus long (5 jours) permet d'augmenter la longueur moyenne (340 nm) mais la vitesse de croissance est ralentie.

La Figure 4.16 présente les spectres IR de dispersions d'imogolite-méthylée aux différents temps de croissance. Les différences les plus visibles entre les spectres IR se situent au niveau de la zone à 1200 – 400  $\text{cm}^{-1}$  associée aux pics de structure de l'imogolite. Tout d'abord, nous pouvons observer que le pic fin à 950  $\text{cm}^{-1}$  observé à 5 heures dispose d'un épaulement vers 910  $\text{cm}^{-1}$ . Avec le temps de croissance qui augmente, l'épaulement s'affine et son intensité relative par rapport au pic à 950  $\text{cm}^{-1}$  croît également. Une transition nette apparaît entre 1 et 2 jours où nous pouvons alors distinguer un doublet dont le pic le plus intense est à 910  $\text{cm}^{-1}$ . Après 5 jours à l'étuve, la hauteur relative de ce pic augmente par rapport à celle du nombre d'onde plus élevé (Tableau 4.6). De plus, la position du maximum d'absorbance de ce dernier évolue légèrement avec le temps de croissance, il passe de 950  $\text{cm}^{-1}$  après 5 heures à 960  $\text{cm}^{-1}$  après 5 jours. Nous avons vu précédemment que le rapport d'intensité relative entre les 2 pics est lié à la proportion entre les ImoLS sphériques et tubulaires. Une augmentation de ce rapport signifie que la proportion d'objets tubulaires croît dans la dispersion.

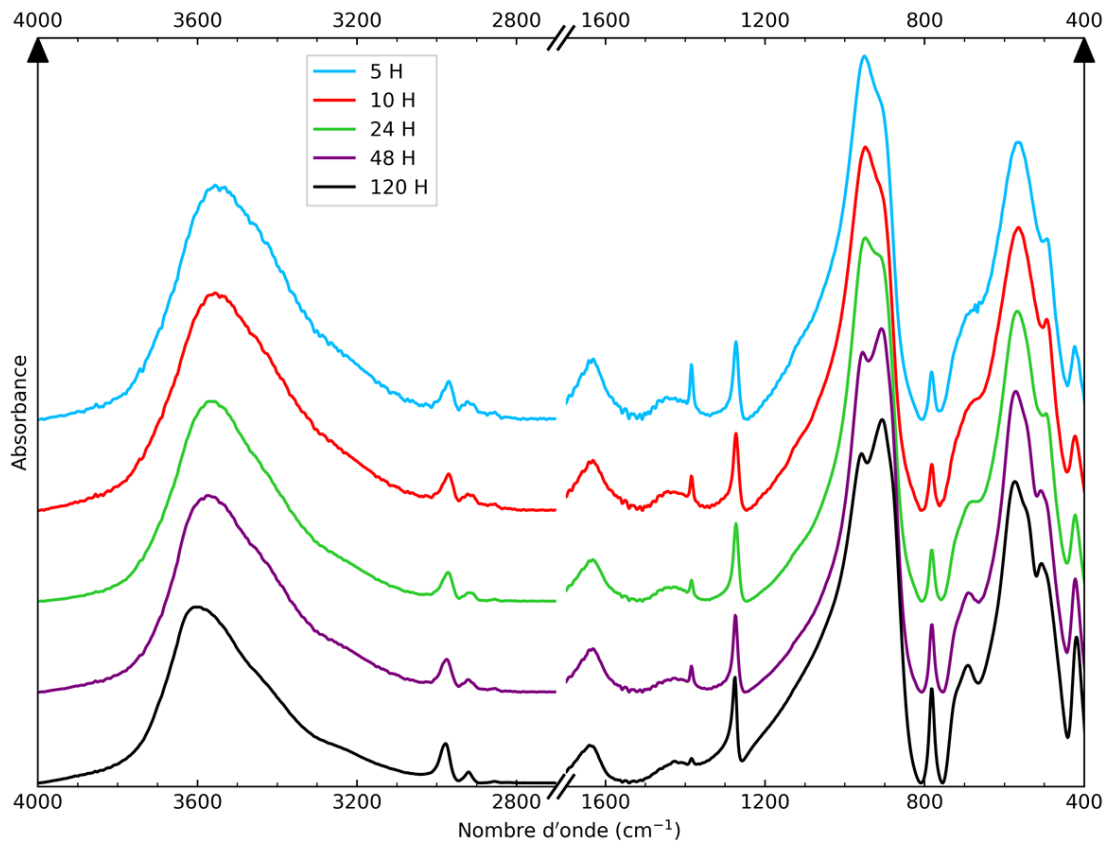


Figure 4.16 - Spectres IR des dispersions d'imogolite-méthylée après un temps de croissance de 5 H (cyan), 10 H (rouge), 24 H (vert), 48 H (violet) et 120 H (noir) à l'étuve à 90°C.

L'épaule observé dès 5 heures de temps de croissance met en évidence que certains des objets présents et formés possèdent déjà une géométrie cylindrique. Celui-ci peut être attribué à la présence de tubes courts (quelques nanomètres de long) ou être lié à la présence de proto-imogolites à géométrie cylindrique. En effet, si ces structures sont suffisamment grandes, *i.e.* avec une taille au-dessus de la TST, elles transitent d'une forme globalement sphérique à tubulaire. Dans cette géométrie, les 3 liaisons Si-O-Al entre le tétraèdre de silicium et les octaèdres d'aluminiums ne sont plus équivalentes.

Le décalage du pic à  $950\text{ cm}^{-1}$  à  $960\text{ cm}^{-1}$  est quant à lui plus délicat à interpréter car cette zone est entre autre sensible à la présence d'impuretés ou au traitement mécanique des poudres. Ici, nous pouvons supposer qu'aucune des deux types de liaisons Si-O-Al de la forme tubulaire ne soit équivalente à celles de la forme sphérique. Le décalage pourrait ainsi traduire de la transition d'une forme à l'autre.

Concernant la zone vers  $750 - 400\text{ cm}^{-1}$ , il est également possible de distinguer une transition entre les temps courts (échantillons 1 à 3) et les temps longs (échantillons 4 à 5). Pour les premiers, nous pouvons distinguer 4 pics situés vers  $670$ ,  $565$ ,  $495$  et  $420\text{ cm}^{-1}$ . Lorsque le temps de croissance à l'étuve augmente, ces pics s'affinent et après 2 jours nous pouvons remarquer le dédoublement de certains pics :  $670\text{ cm}^{-1}$  passe à  $723/690\text{ cm}^{-1}$ ,  $565\text{ cm}^{-1}$  à  $575/545\text{ cm}^{-1}$  et enfin  $495$  à  $505/493\text{ cm}^{-1}$ . Cette zone est essentiellement associée aux modes de vibration de l'aluminium. L'affinage des bandes peut s'expliquer par l'environnement des aluminiums qui devient de plus en plus homogène, *i.e.* une seule population d'objet. Le dédoublement pourrait être lié à la forme tubulaire qui différencierait les liaisons des octaèdres d'aluminium suivant leur orientation par rapport à l'axe du tube, comme pour le doublet à  $910/960\text{ cm}^{-1}$ .



Nous pouvons remarquer que les deux pics 2970 et 2920  $\text{cm}^{-1}$ , associés respectivement aux élongations antisymétriques et symétriques des liaisons C–H des groupes méthyles, sont de mieux en mieux définis et s'affinent également avec le temps de croissance à l'étuve. Comme pour les pics liés à l'aluminium, nous pouvons supposer que ce phénomène est dû à un environnement local de ces groupes de plus en plus homogène. Enfin, nous pouvons remarquer que l'aire relative de ces deux pics et de celui à 1270  $\text{cm}^{-1}$  (déformation des groupes méthyles) reste relativement constante avec le temps de croissance alors que celle du pic à 780  $\text{cm}^{-1}$  (élongation de la liaison Si–C et *rocking* des groupes méthyles) augmente avec le temps à l'étuve (notamment après 2 jours). Nous pouvons supposer que certains de ces modes de vibrations deviennent actifs en IR lorsque le système évolue d'une géométrie globalement sphérique à cylindrique.<sup>35</sup>

Concernant l'évolution des pics de structure, l'étude menée par Du et *coll.* sur des imogolite-hydroxydes montrent des modifications similaires à celles observées pour les imogolites-méthylées.<sup>9</sup> Le singulet vers 970  $\text{cm}^{-1}$  (pour des temps de croissance à l'étuve inférieurs à 18 H) se dédouble en deux pics à 988/955  $\text{cm}^{-1}$ . Le rapport d'absorbance  $A_{955}/A_{988}$  entre ceux-ci est supérieur à 1. Les bandes larges et peu définies, associées aux modes de vibrations des liaisons Al–O visibles à faible temps de croissance, s'affinent avec ce temps de croissance qui augmente. En fin de période de croissance, certaines bandes semblent également se dédoubler (590  $\text{cm}^{-1}$  à 590/570  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les expériences menées par Levard et *coll.* mettent en évidence qu'il existe également cette transition pour les synthèses d'imogolite d'aluminogermanate.<sup>36</sup> En effet, nous pouvons noter une forte évolution des courbes SAXS (Figure 3) entre les dispersions mises à l'étuve pendant deux jours et celles pendant trois jours avec notamment les minimums d'intensité diffusées qui sont plus creusés. Au-delà de ce temps, il n'y a quasiment aucune évolution. L'étude menée par Du et *coll.* sur la synthèse d'imogolite-hydroxyle indique aussi qu'il existe une transition entre 12 et 18 H de temps de croissance où l'on distingue à la fois en DRX et en spectroscopie IR la présence des nanotubes. Maillet et *coll.* proposent un mécanisme à deux étapes expliquant les mécanismes de croissance pour ces imogolites : une première étape où les proto-imogolites se réorganisent et forment de petits tubes ; une seconde étape où les imogolites grandissent par contacts de type *tip-tip*.<sup>37</sup> Dans ce modèle, la fréquence des collisions entre deux tubes  $i$  et  $j$  notée  $\beta_{ij}$  évolue en  $L^{-2}$  avec  $L$  la longueur des tubes. Ce paramètre tend rapidement vers 0 quand cette longueur augmente. De plus, un autre effet évoqué et non inclus dans ce modèle est que la longueur moyenne des tubes est supérieure à la distance moyenne entre ceux-ci. Cette distance  $D_{\text{tube-tube}}$  est définie par :

$$D_{\text{tube-tube}} = \sqrt[3]{V_{\text{tube}}} = \sqrt[3]{\frac{1}{C_{\text{tube}}}} \quad (4.9)$$

avec  $V_{\text{tube}}$  le volume occupé par un tube et  $C_{\text{tube}}$  la concentration en nombre de tube par litre. Cette concentration est exprimée par :

$$C_{\text{tube}} = \frac{C * \delta * N_A}{M_{\text{imo}} * N_{\text{Si}} * L} \quad (4.10)$$

D'où en combinant les équations (4.9) et (4.10), nous obtenons :

$$D_{\text{tube-tube}} = \sqrt[3]{\frac{M_{\text{imo}} * N_{\text{Si}} * L}{C * \delta * N_A}} \quad (4.11)$$

En appliquant l'équation (4.11) avec les paramètres du Tableau 4.6 nous obtenons que la distance entre tubes est de l'ordre de 90 nm pour les temps de croissance à 2 et 5 jours soit 3 à 4 inférieur à la longueur des tubes.

Cette étude met en évidence que, dans le cas de la synthèse d'imogolite-méthylée, il existe une transition entre les temps courts (inférieurs à 1 jour) et les temps longs (supérieurs à 2 jours) de croissance à l'étuve. Pour les premiers temps, les mesures de viscosité, en diffusion et en spectroscopie IR tendent à indiquer que les dispersions sont composées essentiellement de petits objets (probablement essentiellement des proto-imogolites). Pour les derniers temps, les mesures confirment la présence des nanotubes dont la longueur moyenne est supérieure à 200 nm. Nous pouvons supposer qu'au cours des 24 premières heures, les intermédiaires se restructurent pour former les premiers nanotubes. Au-delà de ce premier jour, nous pouvons supposer que les imogolites grandissent par contacts de type *tip-tip*. Le ralentissement de la croissance peut être lié à la fréquence des collisions qui diminue avec la longueur et au fait que la longueur moyenne des tubes soit supérieure à la distance moyenne entre ceux-ci.

## 4.4 Effet de la dialyse

L'effet du temps de dialyse sur la qualité des dispersions est un paramètre qui n'a pas été beaucoup étudiée. Généralement, les protocoles de synthèses décrivent qu'après l'étape de croissance à l'étuve les dispersions sont dialysées jusqu'à ce que la conductivité de la phase externe soit inférieure à  $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cette étape permet, entre autre, d'éliminer les alcools formés durant l'hydrolyse des précurseurs de silicium et d'aluminium (dans le cas d'alcoxydes) ainsi que les sels. L'étude menée par Nakanishi et *coll.* concernant la synthèse d'imogolite-hydroxyle porte sur l'effet de la dialyse avant la période de croissance.<sup>38</sup> Ils montrent notamment qu'il est possible d'obtenir de l'imogolite en condition centimolaire à partir d'un sel d'aluminium en dialysant préalablement la dispersion entre 2 et 5 jours avant de la placer à l'étuve. Ici, nous nous sommes intéressés sur l'effet de la dialyse post-synthèse sur la qualité des dispersions d'imogolite-méthylée ainsi que sur le vieillissement des dispersions.

Le protocole de synthèse utilisé s'inspire de celui décrit par Bottero et *coll.*<sup>6</sup> Brièvement, de l'ASB est ajouté à 200 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (40 mM) jusqu'à ce que le ratio molaire HCl/Al soit de 0,5 puis celle-ci est mise à agiter vivement durant une heure. Ensuite, le TMMS est ajouté goutte à goutte toujours sous agitation jusqu'à ce que le ratio molaire Si/Al soit de 0,575. La solution est mise à l'étuve pendant six jours à 90°C. Après la période de croissance, la dispersion est divisée en 5 et les échantillons sont dialysés avec des membranes de dialyse 10 kDa contre de l'eau déionisée pendant différents temps de 0 heure à 7 jours. Après une semaine de dialyse, la phase externe utilisée est de de l'eau milliQ. Ici, la dialyse consiste à immerger dans 4 L d'eau déionisée les 5 dispersions filles et à changer l'eau de la phase externe matin et soir. Pour chaque échantillon, le temps de dialyse ainsi que les conductivités de la phase externe et de la dispersion mesurées à la fin de cette étape sont présentés au Tableau 4.7.

Nous pouvons tout d'abord observer une forte baisse de la conductivité (un facteur 10) lors des 30 premières heures. Ceci correspond notamment à l'élimination des ions chlorures. Puis la diminution est ralentie (un facteur 2 en 24 heures) et après une semaine de dialyse la conductivité de la dispersion atteint un plateau vers  $80 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Tableau 4.7 – Temps de dialyse et conductivités de la phase externe et de la dispersion.

Echantillon	$t_{\text{dialyse}}$ (H)	Conductivité ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	
		Phase externe	Dispersion
1	0	–	2580
2	31	23,6	232
3	55	5,49	147
4	166	2,55	86,9
5	200	1,42	83,1

La Figure 4.17 présente les spectres IR des 5 dispersions après 0 H (cyan), 31 H (rouge), 55 H (vert), 166 H (violet) et 200 H (noir) de dialyse. Nous pouvons tout d'abord remarquer la présence des différents pics associés à la présence des groupes méthyles :  $2975/2920\text{ cm}^{-1}$  (élongations symétrique et antisymétrique des liaisons C–H) ;  $1275\text{ cm}^{-1}$  (déformation des groupements méthyles) ;  $780\text{ cm}^{-1}$  (élongation de la liaison Si–C et au *rocking* des groupes méthyles).<sup>5, 6, 20</sup> Le doublet à  $960/910\text{ cm}^{-1}$  associé à l'élongation de la liaison Si–O–Al est quant à lui typique de la présence de la forme tubulaire. Enfin, les pics à  $680/575/545/495\text{ cm}^{-1}$ , à  $510\text{ cm}^{-1}$  et à  $420\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement associés aux modes de vibrations des liaisons Al–O, à la déformation de la liaison O–Si–O et à la déformation de la liaisons O–Al–O.<sup>2, 4, 5, 7, 20, 21</sup> Nous pouvons noter de légères différences entre la dispersion qui n'a pas été dialysée et les autres au niveau des pics  $575/545\text{ cm}^{-1}$  et  $510/495\text{ cm}^{-1}$ . En effet, alors que pour les échantillons dialysés ces 4 pics sont facilement identifiables, pour l'échantillon non dialysé nous distinguons uniquement les pics  $575$  et  $510\text{ cm}^{-1}$ .

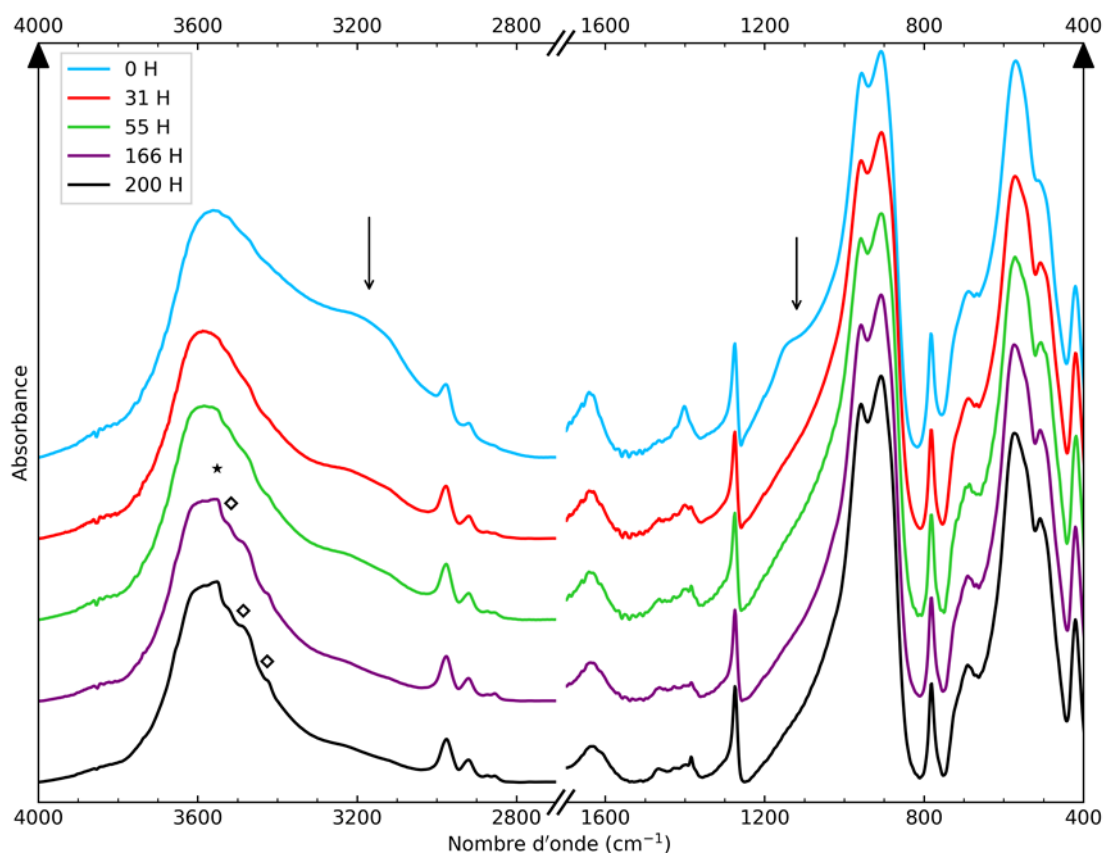


Figure 4.17 – Spectres IR des dispersions d'imogolite-méthylée dialysées après 0 H (cyan), 31 H (rouge), 55 H (vert), 166 H (violet) et 200 H (noir) de dialyse. L'étoile, les losanges et les flèches noires mettent respectivement en évidence les pics associés à la présence de bayerite et aux hydroxydes d'aluminium (gibbsite/bayerite) et à la présence de silice amorphe.

Nous pouvons remarquer la présence de bandes vers  $1150\text{ cm}^{-1}$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$  (flèches noires) dont l'intensité diminue avec la dialyse et qui ne sont pratiquement plus identifiables à partir de 166 H de dialyse. Celles-ci, associées respectivement aux élongations antisymétriques des liaisons Si–O–Si et aux élongations des liaisons O–H groupes silanols et de l'eau, mettent en évidence la présence de silice amorphe.<sup>39, 40</sup> De plus, nous pouvons observer de nouveaux pics à  $3550/3525/3490/3425\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la présence d'hydroxydes d'aluminium.<sup>5, 11-15</sup> Les trois derniers peuvent être associés à la gibbsite ou à la bayerite. Seul le premier est typique de  $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ . Certains pics ( $3550, 3525$  et  $3490\text{ cm}^{-1}$ ) sont identifiables même pour la dispersion non dialysée et ils sont de plus en plus marqués au fur et à mesure de la dialyse. Ceci tend à indiquer que la dialyse favorise la formation de ces impuretés.

La Figure 4.18 présente les courbes de diffusion des 5 échantillons après 0 H (cyan), 31 H (rouge), 55 H (vert), 166 H (violet) et 200 H (noir) de dialyse. Tout d'abord, nous pouvons remarquer que les 4 dispersions ayant été dialysées sont toutes très similaires, la position des maximums et des minimums d'intensité diffusée est identique d'une courbe à l'autre.

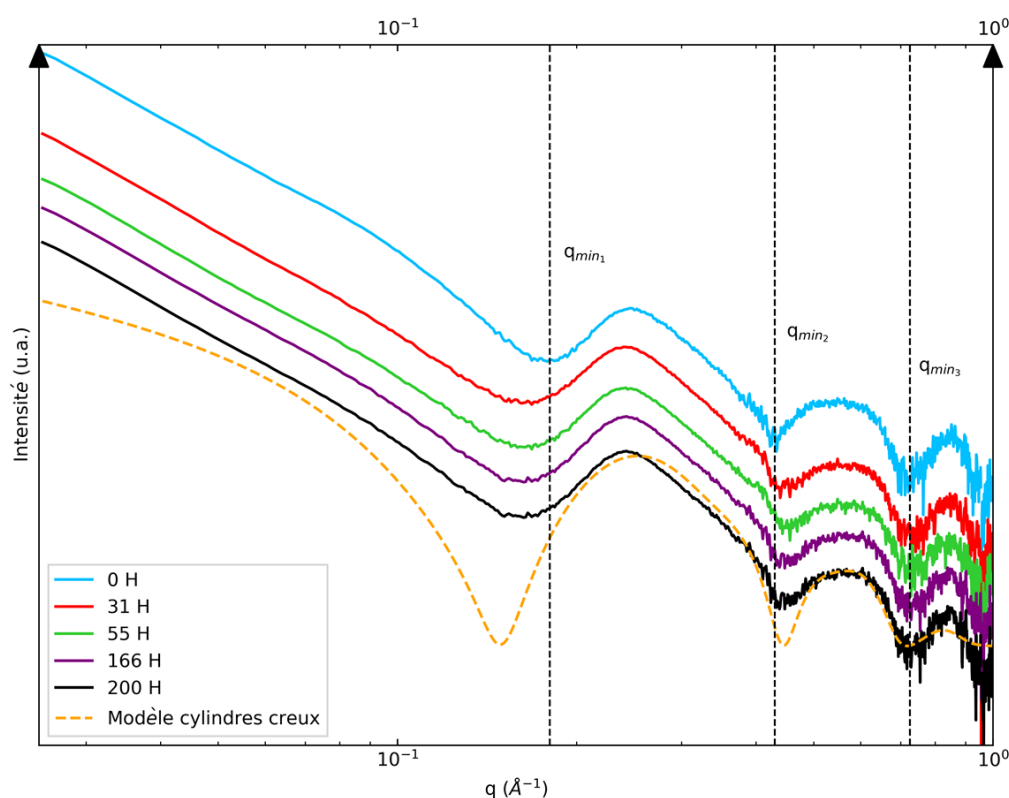


Figure 4.18 – Courbes SAXS des dispersions après 0 H (cyan), 31 H (rouge), 55 H (vert), 166 H (violet) et 200 H (noir) de dialyse. La courbe en pointillé orange correspond à un modèle de cylindres creux. Les droites en pointillé noires correspondent aux positions des trois premiers minimums de la courbe cyan.

Les différences les plus notables se situent entre la dispersion non dialysée et les autres. La forme et la position des extremums sont identiques pour  $q > 0,2\text{ Å}^{-1}$ . En dessous, nous pouvons remarquer que la position du premier minimum d'intensité est décalée vers des vecteurs d'onde plus élevés. Ce décalage est en partie lié à la présence d'alcools dans la cavité interne des imogolites-méthylées.<sup>7</sup> La courbe SAXS de l'échantillon non dialysée a une oscillation vers  $0,1\text{ Å}^{-1}$  non présente sur les courbes des autres dispersions. Celle-ci peut être liée à la présence de la silice amorphe qui pourrait également contribuer au décalage de  $q_{min_1}$ . Ici, les échantillons ont été mesurés dans des capillaires en Kapton. Les légères différences observées vers  $0,4\text{ Å}^{-1}$  sont dues à la soustraction du capillaire de référence (*i.e.* capillaire Kapton rempli d'eau) aux échantillons. La déformation de la première oscillation est due à

l'agrégation des nanotubes en paquets.<sup>5,7</sup> La dialyse ne semble pas affecter l'état d'agrégation des imogolites-méthylées.

Afin de déterminer les caractéristiques structurales des imogolites, nous avons appliqué le modèle de cylindres creux. Les paramètres du modèle sont décrits dans le Tableau 4.8. Ici, nous avons considéré une DEI de  $0 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ . Pour que le premier minimum d'intensité du modèle corresponde à celui des dispersions cette DEI doit être de  $0,1 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$  pour les échantillons dialysés et de  $0,22 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$  pour celle de la dispersion non dialysée. Il est intéressant de noter que cette DEI ne correspond ni à celle du butan-2-ol ( $0,276 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ ), ni à celle du méthanol ( $0,268 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ ). Ils sont produits lors de l'hydrolyse des deux précurseurs de silicium et d'aluminium. Durant cette étape, 3 méthanol et trois butan-2-ol sont respectivement formés par le TMMS et l'ASB. Ainsi, par anneau d'imogolite composé de 16 motifs, il y a 96 et 48 molécules de butan-2-ol et de méthanol produits. Leur densité moléculaire est respectivement de 7 et 15 molécule·nm<sup>-3</sup>. Le volume de la cavité par anneau étant d'environ 1,1 nm<sup>3</sup>, ces deux alcools sont largement en excès et peuvent remplir entièrement la cavité des imogolites. Du fait de la température (90°C) une partie de ces alcools présent en phase liquide se retrouve en phase gaz et est éliminée car le système n'est pas hermétique. De plus, nous pouvons supposer qu'une partie des alcools piégés dans la cavité interne soit éliminée par désorption thermique.

Tableau 4.8 – Paramètres du modèle cylindres creux associés à la dispersion dialysée 200 H.

Paramètres	Valeurs
Rayon interne (Å)	9,1
Épaisseur de la paroi (Å)	6
Nombre de motif	16
Période (Å)	8,72
Longueur (nm)	300
Densité électronique interne ( $\text{e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ )	0

La Figure 4.19 présente les spectres d'absorbance UV-vis des 5 dispersions. Nous pouvons tout d'abord remarquer que l'absorbance diminue pour  $\lambda < 400 \text{ nm}$  pour le premier temps de dialyse par rapport à l'échantillon non dialysé (flèche en pointillé). Les résultats IR tendent à indiquer que cette baisse est due à l'élimination de la silice amorphe. Lorsque que le temps de dialyse augmente, l'absorbance croît (flèche en tiret). Au-delà de 166 heures, l'absorbance continue d'augmenter mais la croissance est très ralentie. Toujours à partir des spectres IR, il est possible d'associer cette augmentation à la formation d'hydroxyde d'aluminium. L'élimination de la silice n'affecte que la partie UV du spectre alors que la formation des hydroxydes d'aluminium affecte essentiellement la partie UV et également la partie visible du spectre. Nous pouvons également noter qu'il semble y avoir un temps de dialyse seuil entre 31 et 55 H au-delà duquel l'effet de la dialyse est exacerbé.

Ces résultats mettent en évidence que la dialyse a pour effet d'éliminer les alcools formés par l'hydrolyse des précurseurs d'aluminium et de silicium ainsi que d'éliminer l'excès de silicium présent sous forme de silice amorphe. Après 166 H de dialyse, les différences entre les échantillons sont moins notables. Un autre effet de la dialyse est l'augmentation de la proportion d'hydroxyde d'aluminium qui donne un aspect turbide aux dispersions. La dialyse diminue la concentration des phases dissoutes d'aluminium et de silicium. A chaque changement de la phase externe et mise en contact de la nouvelle phase d'eau « propre » avec l'échantillon, les équilibres de solubilité des deux composés ne sont plus respectés. Les phases solides d'imogolite, de proto-imogolite, d'allophane et d'hydroxydes d'aluminium sont ainsi décomposées afin d'atteindre l'état d'équilibre. Dans le cas du silicium, les sources présentes, une fois la silice éliminée, sont les ImoLS. Nous pouvons supposer que lorsque ces

structures perdent leurs tétraèdres, leurs courbures diminuent également et elles transitent progressivement vers des plaquettes d'aluminium faisant plusieurs dizaines de nanomètres. Ceci pourrait expliquer l'augmentation de la proportion d'hydroxydes d'aluminium observée par spectroscopie IR et par absorbance UV-vis.

Ces mesures ayant été faites quelques jours après la fin de l'étape de dialyse, il est raisonnable de penser que l'état d'équilibre n'est pas atteint. Nous avons donc laissé vieillir les 5 dispersions pendant 4 mois puis nous avons effectué de nouveau des mesures sur celles-ci en spectroscopie IR, absorbance UV-vis et en diffusion des rayons X.

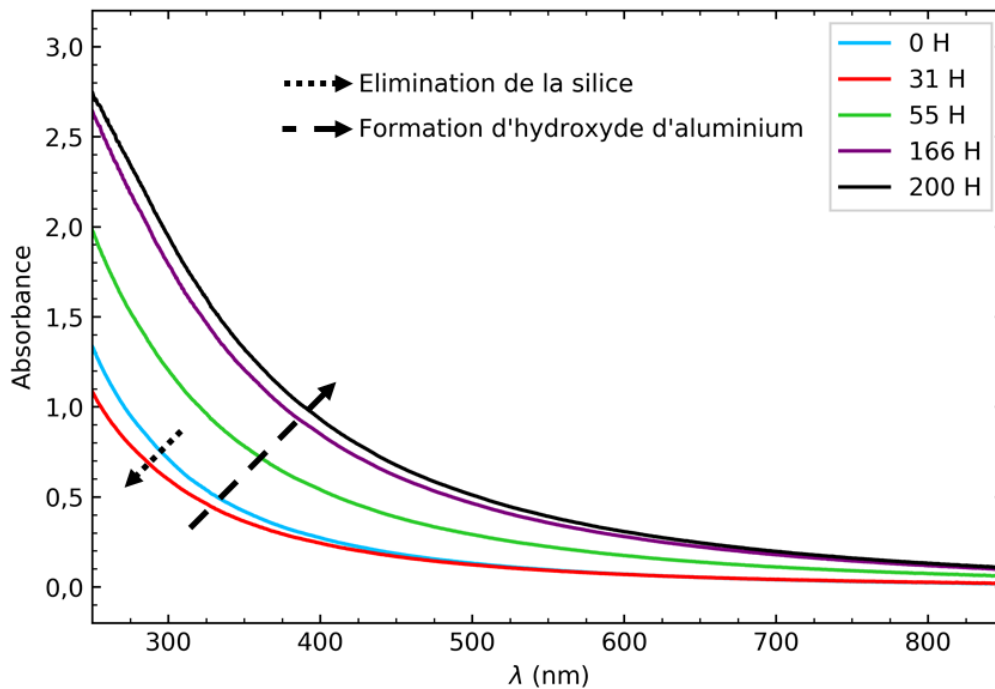


Figure 4.19 – Spectres d'absorbance UV-vis des dispersions après 0 H (cyan), 31 H (rouge), 55 H (vert), 166 H (violet) et 200 H (noir) de dialyse. Les flèches en pointillé (baisse de l'absorbance) et en tiret (augmentation de l'absorbance) sont respectivement liées à l'élimination de la silice amorphe et la formation d'hydroxyde d'aluminium.

## 4.5 Effet du vieillissement

La Figure 4.20 présente les spectres IR des 5 dispersions avant (courbes en pointillé) et après (courbes pleines) cette période de vieillissement. Nous pouvons observer que tous les échantillons ont évolué en 4 mois. Tout d'abord concernant la zone  $4000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ , suivant l'échantillon, les évolutions observées sont différentes. Pour les dispersions 1 à 3, nous pouvons remarquer que les pics associés à la présence des hydroxydes d'aluminium (losanges) et de la bayerite (étoile) sont plus marqués et les bandes associées à la silice amorphe (flèches noires) ont diminué. Cette baisse est de moins en moins intense avec le temps de dialyse qui augmente. L'échantillon 4 (166 H) n'évolue quasiment pas dans cette zone. Enfin, pour l'échantillon le plus dialysé, nous pouvons observer une augmentation des bandes  $3200/1150 \text{ cm}^{-1}$  associées à la silice amorphe. La diminution des pics de silice observée pour les trois premières dispersions pourrait être liée à la présence de lacunes en tétraèdre dans les composés ayant une ImoLS. La silice agirait ainsi comme un réservoir en Si qui relarguerait continuellement des tétraèdres afin de combler les défauts. L'augmentation de ces bandes pour la

dispersion la plus dialysée est quant à elle surprenante. La dialyse élimine entre autres l'excès de silicium présent sous forme de silice amorphe ainsi qu'une partie des tétraèdres présents dans les ImoLS. Nous pouvons supposer que certaines de ces structures ont de nombreuses lacunes et qu'elles ne sont pas stables thermodynamiquement. Les tétraèdres restants se dissocieraient des octaèdres conduisant à la formation de plaquette dioctaédrique d'aluminium et d'une phase dissoute de silicium qui, si sa concentration est supérieure à la solubilité, conduirait à la reformation de silice amorphe.

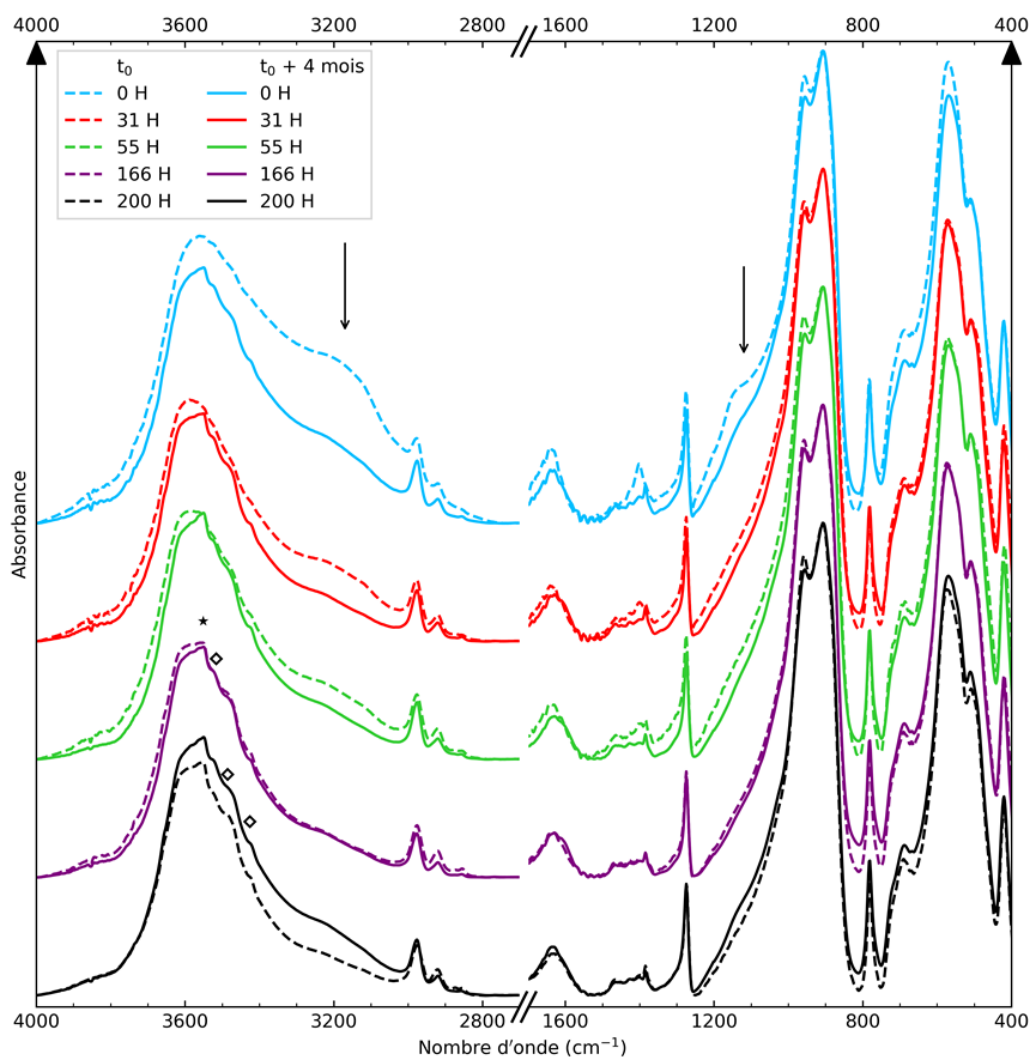


Figure 4.20 – Spectres IR des dispersions d'imogolite-méthylée dialysées après 0 H (cyan), 31 H (rouge), 55 H (vert), 166 H (violet) et 200 H (noir) de dialyse après 4 mois de vieillissement (courbes pleines). L'étoile, les losanges et les flèches noires mettent respectivement en évidence les pics associés à la présence de bayerite et aux hydroxydes d'aluminium (gibbsite/bayerite) et à la présence de silice amorphe.

Concernant les pics de structures de l'imogolite, des modifications sont également observables. En premier lieu, l'intensité relative du pic à  $960\text{ cm}^{-1}$  diminue quel que soit l'échantillon. Cette baisse peut être due à une diminution de la proportion des objets sphériques. Ensuite, l'évolution de l'aire de la zone entre  $750$  et  $450\text{ cm}^{-1}$  change d'un échantillon à l'autre. En effet, pour les trois premiers, nous pouvons observer une diminution de l'aire de cette zone. Pour l'échantillon 4, il n'y a qu'une très légère augmentation et enfin pour le dernier l'augmentation est plus marquée. Ces modifications semblent liées à la présence de la silice amorphe. Ceci suggère que dans la zone  $750 - 450\text{ cm}^{-1}$  il y a une bande liée à la présence de la silice amorphe probablement aux elongations symétriques des liaisons Si-O-Si.<sup>39</sup> Les évolutions observées peuvent être également dues à l'eau présente dans l'échantillon qui a

dans cette zone une vibration type de *libration*.<sup>41</sup> En effet, nous pouvons remarquer que la bande associée à la déformation des molécules d'eau ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) diminue pour les trois premiers échantillons alors qu'elle augmente pour la dispersion la plus dialysée.

Le Tableau 4.9 présente les rapports d'intensités relatives entre les pics situés à  $910$  et  $960\text{ cm}^{-1}$  mesurés avant et après la période de vieillissement. Ce doublet est caractéristique de la forme tubulaire. Bien que l'intensité des deux pics soit influencée par la méthode de préparation (pastille ou film) et par la présence de sous-produits (hydroxyde d'aluminium ou silice amorphe), le rapport entre la hauteur relative de ceux-ci renseigne de façon qualitative sur la proportion entre les nanotubes et les objets sphériques (allophane ou proto-imogolite). Le rapport est très similaire entre les échantillons indépendamment du temps de dialyse. La différence la plus notable se situe entre les dispersions avant et après vieillissement où le rapport augmente. Cette évolution suggère que la proportion des ImoLS sphériques a diminué par rapport à celle des ImoLS tubulaires. En effet, les objets à géométrie sphérique n'ont qu'un seul pic dans cette zone alors que ceux cylindriques présentent un doublet.

Tableau 4.9 – Rapport d'intensité relative mesuré entre les pics situés à  $910$  et  $960\text{ cm}^{-1}$ .

Echantillons	$t_{\text{dialyse}}\text{ (H)}$	Rapport mesuré $A_{910}/A_{960}$	
		$t_0$	$t_0 + 4\text{ mois}$
1	0	1,06	1,11
2	31	1,07	1,10
3	55	1,06	1,11
4	166	1,08	1,10
5	200	1,07	1,11

Les nanoobjets ouverts (proto-imogolite) ou présentant des défauts dans leur structure (allophane) seraient ainsi les phases solides qui se dissoudraient en priorité par rapport à des structures fermées (imogolite).

La Figure 4.21 présente les spectres d'absorbance UV-vis des 5 dispersions avant (courbes en tiret) et après (courbes pleines) le vieillissement. Les photos en insert correspondent aux échantillons après le vieillissement. Pour commencer, nous pouvons observer que l'échantillon non dialysé n'a pratiquement pas évolué en 4 mois alors que pour les autres, leur absorbance a augmenté. L'absorbance de la dispersion 2, qui était inférieure à celle de la dispersion 1 avant vieillissement, est supérieure à celle-ci après vieillissement. Les dispersions les plus dialysées (4 et 5) sont quasiment identiques après cette période. Il est possible de distinguer trois régimes : pour le premier (échantillons 1 et 2) l'absorbance n'évolue que faiblement ; pour le deuxième (échantillon 3) l'absorbance évolue fortement ; pour le troisième (échantillons 4 et 5) l'absorbance augmente également et tend vers une valeur seuil.



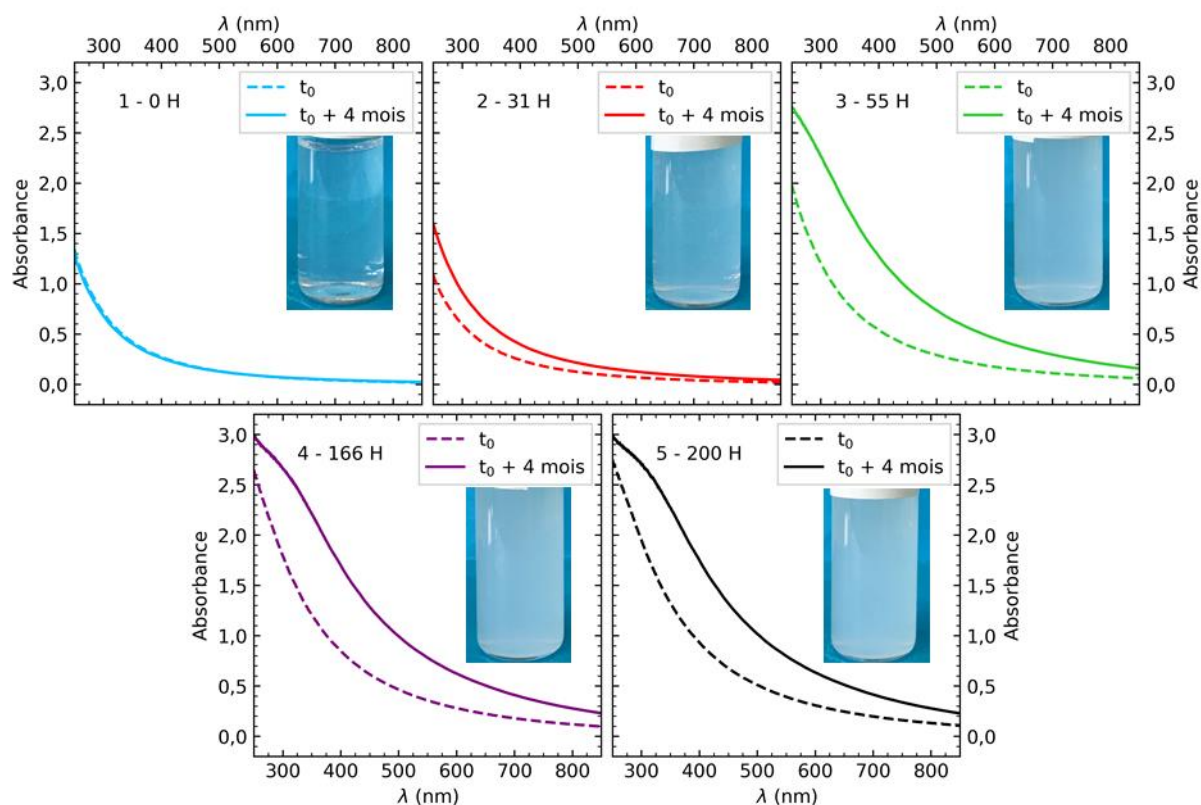


Figure 4.21 – Spectres d'absorbance UV-vis des 5 dispersions avant (courbes en pointillé) et après (courbes pleines) le vieillissement. En insert, les photos des dispersions après vieillissement sont ajoutées.

La Figure 4.22 présente les courbes de diffusion des 5 échantillons après la période de vieillissement. Ici, les mesures ont été faites sur des poudres. Nous pouvons remarquer que les 4 échantillons, qui ont été dialysés, présentent des courbes SAXS identiques. L'échantillon non dialysé a son premier minimum d'intensité qui est décalé à des vecteurs d'onde plus faibles. Pour les 5 dispersions, nous pouvons clairement identifier la déformation de la première et de la seconde oscillation vers  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$  due notamment à l'état d'agrégation des nanotubes et à la présence de sous-produits type proto-imogolites ou allophanes.

Pour  $q > 1 \text{ \AA}^{-1}$ , nous pouvons noter la présence de deux pics dont l'intensité augmente avec le temps de dialyse. L'insert (zoom de la zone  $1,25 - 1,55 \text{ \AA}^{-1}$ ) montre que trois pics sont en réalité visibles à  $1,328$ ,  $1,447$  et à  $1,460 \text{ \AA}^{-1}$ . L'intensité de ce dernier ne semble pas être affectée par la dialyse alors que pour les deux premiers, elle augmente avec la dialyse. Le rapport d'intensité relative entre le pic à  $1,328 \text{ \AA}^{-1}$  et celui à  $1,447 \text{ \AA}^{-1}$  oscille entre 50 et 65 %. Ceux-ci sont liés à la présence d'hydroxyde d'aluminium. Le Tableau 4.10 présente la position et l'intensité relative des pics de diffraction de différents hydroxydes d'aluminium. Les valeurs écrites en vert sont celles qui pourraient correspondre aux valeurs expérimentales.

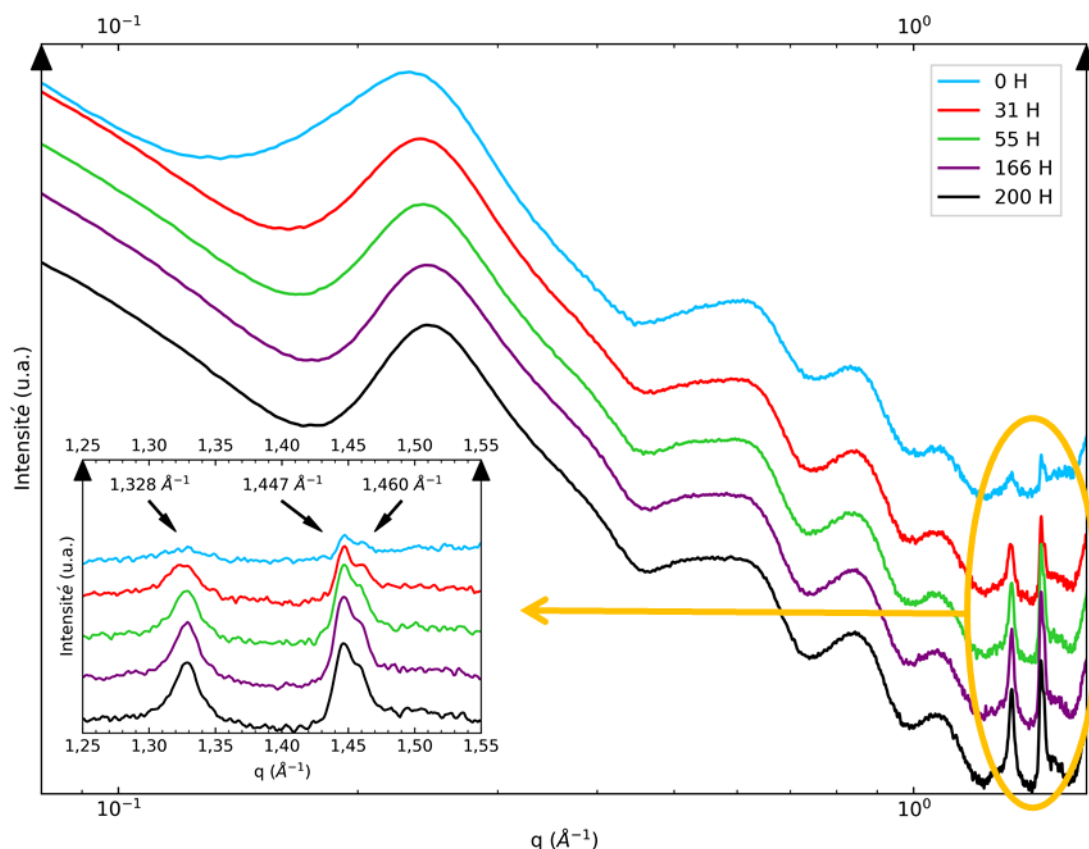


Figure 4.22 – Courbes SAXS des 5 échantillons après la période de vieillissement. Les mesures ont été faites sur des poudres. L'insert est un zoom de la zone 1,25 – 1,55 Å<sup>-1</sup>.

Nous pouvons tout d'abord remarquer que seules la bayerite et la gibbsite présentent deux pics dans la zone considérée par rapport à la nordstrandite et à la doyleite. La gibbsite a bien deux pics pouvant représenter le doublet vers 1,45 Å<sup>-1</sup>. Cependant, celui à 1,304 Å<sup>-1</sup> n'est pas visible expérimentalement alors qu'il est censé être le plus intense. L'absence de ce pic exclut donc la gibbsite.

La bayerite dispose des deux pics à 1,324 et 1,428 Å<sup>-1</sup>. Cependant, l'intensité relative est inversé entre les mesures expérimentales et celles obtenues en DRX. Cette inversion peut être liée à la présence du pic troisième ainsi qu'à la ligne de base qui n'est pas identique pour les deux pics. De plus, ce troisième pic vers 1,46 Å<sup>-1</sup> n'est pas observé dans le cas des mesures DRX. Celui-ci pourrait correspondre au pic asymétrique  $Q_{002}$  (présent à 1,5 Å<sup>-1</sup> pour les imogolites Si-OH et à 1,46 Å<sup>-1</sup> pour les imogolites Ge-OH)<sup>34</sup> qui est lié à la période de répétition dans l'axe du tube qui est ici de 8,6 Å. La présence de ce pic suggère également que ces imogolites-méthylées sont de configuration Zig-Zag. Ainsi, ces observations suggèrent que l'hydroxyde d'aluminium présent dans les dispersions et de la bayerite.

En conclusion, les dispersions préparées d'imogolite-méthylée ne sont pas dans un état d'équilibre. Elles évoluent dans le temps et l'étape de dialyse influence le vieillissement des échantillons. En ce qui concerne la silice, si elle persiste après la dialyse, elle est consommée très probablement pour combler des lacunes dans la couche tétraédrique des ImoLS. A l'inverse, si elle est complètement éliminée durant la dialyse, elle se reforme sans doute par dissolution des ImoLS présentant de nombreuses lacunes en silicium. Les résultats IR suggèrent que la proportion des composés ayant une géométrie globalement sphérique diminue par rapport à celle des objets tubulaires. Nous pouvons donc supposer que les premiers sont moins stables car il s'agit d'objets ouverts présentant des défauts de structure. La dégradation de ces composés a également pour conséquence une augmentation de la proportion en hydroxyde d'aluminium ce qui donne un aspect turbide aux dispersions.

Tableau 4.10 – Positions et intensités relatives des pics de diffraction d'hydroxydes d'aluminium. Les valeurs en vert sont celles qui pourraient correspondre aux mesures expérimentales. Les données de la bayerite, de la gibbsite, de la nordstrandite et de la doyleite viennent respectivement des fichiers de diffraction de poudre (en anglais powder diffraction file abrégé par PDF) numéros 01-076-7848, 01-080-6432, 07-077-9948 et 01-089-4333.

Minéral	$D$ (Å)	$q$ (Å <sup>-1</sup> )	$I/I_0$ (%)
Bayerite	4,744	1,324	100
	4,400	1,428	52
	2,232	2,815	74
Gibbsite	4,849	1,296	100
	4,375	1,436	27
	4,320	1,454	12
Nordstrandite	4,878	1,288	100
	2,328	2,699	24
	1,991	3,155	24
Doyleite	4,776	1,316	100
	2,340	2,686	22
	1,970	3,189	24

La diffusion X sur les poudres des dispersions a permis d'identifier le type d'hydroxyde d'aluminium présent en solution. Il s'agirait donc de bayerite et non de gibbsite comme décrit généralement dans la littérature. Les images cryo-MET montrent cependant que ces hydroxydes ont une forme plaquette hexagonale typique de  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> alors que la bayerite a généralement une forme de cône ou de pyramide.<sup>42, 43</sup> Toutefois ce minéral peut également avoir une forme de prisme ou d'hexagone suivant les conditions de synthèse.<sup>43-46</sup>

### 4.6 Synthèse d'allophane-méthylé

Les synthèses décrites au cours de ce chapitre ont été réalisées exclusivement avec un alcoxyde (ASB) comme précurseur d'aluminium. Nous avons choisi de travailler essentiellement avec ce composé car les dispersions obtenues sont moins turbides (Figure 4.21 les photos en insert) que celles obtenues à partir d'un sel d'aluminium à concentration équivalente (Figure 3.40). D'autant plus que pour les synthèses à base d'un sel d'aluminium, les nanotubes sont dans la phase sous-nageante blanche. Un des objectifs de cette thèse étant d'explorer les propriétés d'encapsulation de polluants par l'imogolite-méthylée et l'étude des propriétés optiques de ce piégeage, l'utilisation de dispersions les moins absorbantes et les moins turbides possibles est donc un prérequis.

Concernant ces propriétés, il est intéressant de s'interroger sur l'effet de la géométrie de la matrice sur les capacités de piégeage *i.e.* de comparer l'imogolite-méthylée à l'allophane-méthylée. Toutefois, à notre connaissance, la synthèse d'allophane avec une cavité interne hydrophobe couverte de groupes méthyles n'a pas encore été décrite. Nous avons vu précédemment que, dans le cas de synthèses avec l'ASB comme précurseur d'aluminium, les différents paramètres testés changent les proportions entre les nanotubes, les hydroxydes d'aluminium et les allophanes/proto-imogolites. Cependant, les imogolites restent la phase majoritaire (en masse). L'étude menée par Laurence Denaix et les résultats obtenus au chapitre précédemment (Figure 3.41 et Figure 3.42) montrent qu'il est possible de synthétiser de l'allophane-hydroxyle en travaillant en condition centimolaire avec un sel d'aluminium. Cependant, dans ces mêmes conditions et avec comme précurseur de silicium le TEMS à

la place du TEOS, c'est la forme tubulaire qui est produite. Ainsi, à partir des synthèses « classiques » il n'est pas possible d'obtenir de l'allophane-méthylé.

Récemment, Arancibia-Miranda et *coll.* ont étudié les effets des cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sur la synthèse d'imogolite (utilisation de TEOS (2,5 mM) et de chlorure d'aluminium (5 mM)).<sup>47</sup> En jouant sur le ratio molaire NaOH/KOH, ils montrent que la présence de l'ion potassium défavorise la formation d'imogolite au profit de l'allophane, réduit la longueur moyenne des nanotubes et augmente le diamètre de ceux-ci. Celui-ci, mesuré par analyse d'image MET en haute résolution, évolue de 2,01 nm pour une synthèse pure NaOH jusqu'à 2,38 nm pour une pure KOH. Dans le cas où un mélange est utilisé, deux familles de nanotubes avec des diamètres différents sont mesurés. En revanche, aucun nanotube avec un diamètre variable n'est obtenu suggérant que les intermédiaires formés à partir des deux cations n'interagissent pas entre eux. Cette transition observée à partir des images TEM est également visible en IR. Le doublet caractéristique de l'imogolite à 990/930  $\text{cm}^{-1}$  s'atténue avec le ratio NaOH/KOH qui diminue et disparaît complètement au profit d'un pic large vers 980  $\text{cm}^{-1}$  pour une synthèse pure KOH. La zone associée aux vibrations des liaisons Al–O (750 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ) est également impactée par le cation. Les différents pics de cette région (690, 565, 510 et 420  $\text{cm}^{-1}$ ) facilement identifiables, lorsque le KOH est absent, s'estompent progressivement avec le ratio NaOH/KOH qui diminue.

Nous avons ainsi reproduit les expériences Arancibia-Miranda et *coll.* afin d'étudier l'effet du cation  $\text{K}^+$  sur la synthèse de l'imogolite-méthylée. Le protocole de synthèse utilisé s'inspire de celui décrit par Arancibia-Miranda et *coll.* Brièvement, du TMMS est ajouté à 100 mL d'une solution d'aluminium perchlorate à 0,1 M jusqu'à ce que le ratio molaire Si/Al atteigne 0,5. L'hydrolyse du précurseur de silicium est obtenue en ajoutant, sous agitation, 250 mL d'une solution de KOH à 80 mM à un débit lent *i.e.* 0,5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Après cet ajout, la dispersion est laissée à agiter durant une nuit à température ambiante puis mise à l'étuve pendant 5 jours à 90°C. Elle est ensuite dialysée avec des membranes 10 kDa contre de l'eau déionisée jusqu'à ce que la conductivité de la phase externe soit inférieure à 3  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

La Figure 4.23 présente le spectre IR normalisé de la dispersion synthétisée (vert). A titre de comparaison, les spectres IR d'une dispersion d'imogolite-méthylée (correspondant à la courbe verte 90°C de la Figure 4.14), d'une dispersion de proto-imogolite-méthylée (correspondant à la courbe cyan 5 H de la Figure 4.16) et d'une dispersion d'allophane-hydroxyle (correspondant à la courbe violette cinétique 4 de la Figure 3.41) ont été ajoutés et sont respectivement de couleur cyan, rouge et violet. Le triplet vers 1100  $\text{cm}^{-1}$  de la courbe violette est liée à la présence d'ions perchlorates qui n'ont pas été totalement éliminés durant la dialyse.

Tout d'abord nous pouvons remarquer que les pics caractéristiques des groupes méthyles (2970/2910  $\text{cm}^{-1}$  elongations antisymétrique et symétrique des liaisons C–H ; 1270  $\text{cm}^{-1}$  déformation des groupes méthyles ; 780  $\text{cm}^{-1}$  elongation de la liaison Si–C et *rocking* des groupes méthyles) sont présents pour la courbe verte. Ensuite, si nous intéressons aux pics de structures dans la zone 1000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , nous pouvons observer, en premier lieu, que cette courbe a une bande simple à 950  $\text{cm}^{-1}$ . Un singulet dans cette zone est typique de la forme sphérique (la courbe violette, associée aux allophanes-hydroxyles, a un seul pic centré à 966  $\text{cm}^{-1}$ ) alors qu'un doublet est caractéristique de la forme tubulaire (la courbe cyan, associée aux imogolites-méthylées, a deux pics à 960/910  $\text{cm}^{-1}$ ). Nous pouvons également noter que ce pic présente un épaulement vers 910  $\text{cm}^{-1}$  comme la courbe rouge associée à des proto-imogolites. Cependant, celui-ci est moins marqué pour la synthèse à base de KOH avec un temps de croissance de 120 H par rapport à celle qui est restée à l'étuve 5 heures.

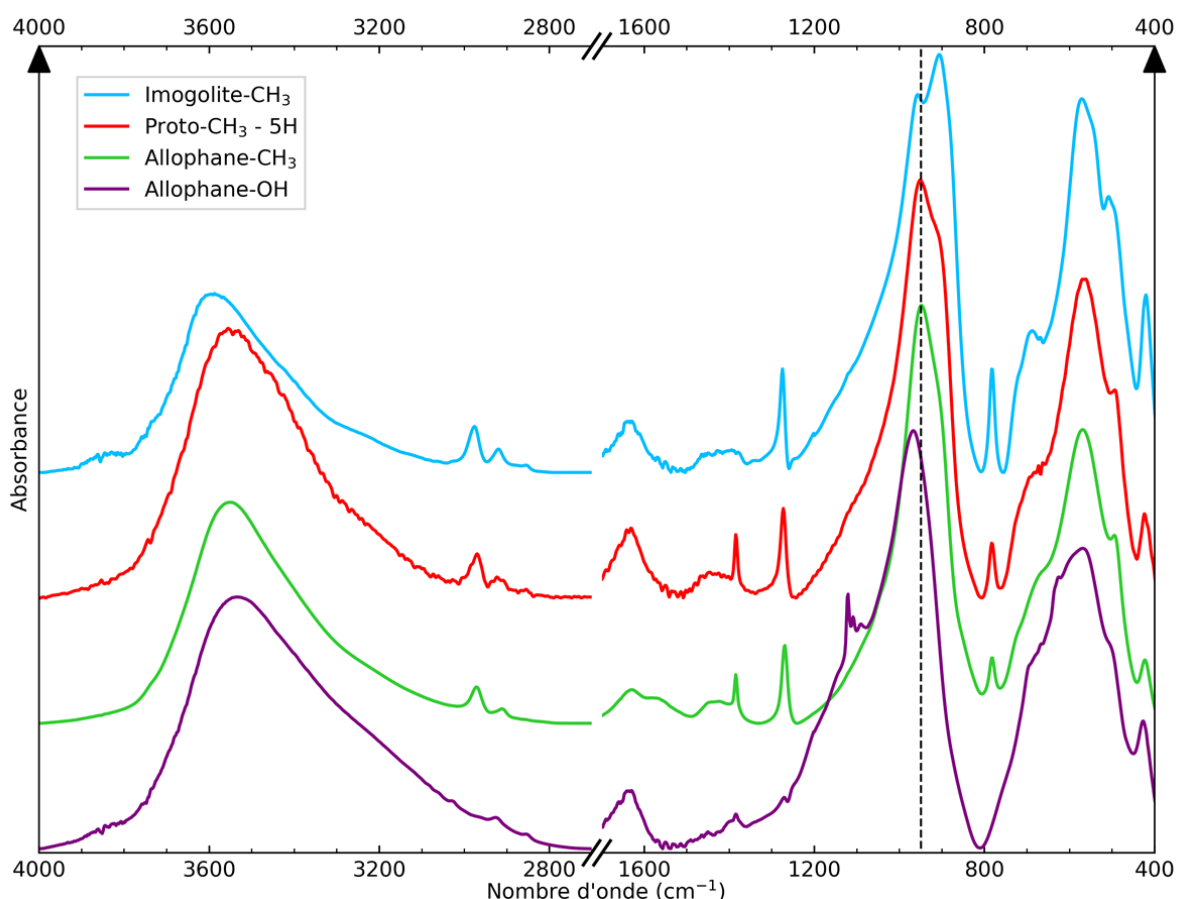


Figure 4.23 – Spectres IR d'une dispersion d'imogolite-méthylée (cyan), de proto-imogolite-méthylée (rouge) d'allophane-méthylée (vert) et d'allophane-hydroxyle (violet). Les courbes en cyan, rouge et violet correspondent respectivement à la courbe verte 90°C de la Figure 4.14, à la courbe cyan 5 H de la Figure 4.16 et à la courbe violette cinétique 4 de la Figure 3.41. La droite en tiret correspond à la position du maximum d'absorbance de la courbe verte à 950 cm<sup>-1</sup>.

Concernant la zone 750 – 400 cm<sup>-1</sup>, les différents pics à 720, 675, 570, 495 et 420 cm<sup>-1</sup> de la courbe verte sont situés à la même position que ceux des courbes en cyan et rouge. Cependant, contrairement à la courbe en cyan, ceux-ci ne sont pas dédoublés. Enfin, nous pouvons remarquer que l'aire relative des pics à 2970/2910/1270 cm<sup>-1</sup> évolue faiblement entre les courbes cyan, rouge et verte alors que celle du pic 780 cm<sup>-1</sup> diminue fortement lorsque la géométrie des objets est sphérique. Ces résultats, suggèrent que la dispersion préparée avec un sel d'aluminium et du KOH est constituée d'allophane-méthylée ou de proto-imogolite à géométrie sphérique. La présence de l'épaule vers 910 cm<sup>-1</sup> indique néanmoins que des nanotubes ou des proto-imogolites à géométrie cylindrique sont également présents. La dispersion correspondant à la courbe verte est ainsi nommée allophane-méthylé (allophane-CH<sub>3</sub> dans les figures). Par analogie avec le décalage du doublet observé entre les imogolites-hydroxyles (990/930 cm<sup>-1</sup>) et les imogolites-méthylées (960/910 cm<sup>-1</sup>), le décalage du singulet entre les allophanes-hydroxyles (966 cm<sup>-1</sup>) et les allophanes-méthylés (950 cm<sup>-1</sup>) suggère que ces derniers sont plus gros que leurs analogues hydrophiles internes.

La Figure 4.24 présente les courbes de diffusion des dispersions décrites à la Figure 4.23 *i.e.* en cyan l'imogolite-méthylée (correspondent à la courbe de verte de la Figure 4.13), en rouge la proto-imogolite-méthylée (correspondent à la courbe cyan de la Figure 4.15), en vert l'allophane-méthylé et en violet l'allophane-hydroxyle (correspondent à la courbe violette de la Figure 3.42). Les courbes associées à la diffusion de l'allophane du modèle de Benoit Creton (courbe en tiret) et à la diffusion du modèle de sphère creuse (courbe en pointillé) ont été ajoutées. Pour ce dernier, la cavité interne est

supposée vide et les rayons externe et interne sont respectivement de 2,1 et 1,5 nm. La photo en insert correspond à la dispersion d'allophane-méthylée. Nous pouvons remarquer qu'elle ne présente pas la turbidité des dispersions d'imogolite-méthylée obtenue avec le NaOH (Figure 3.40).

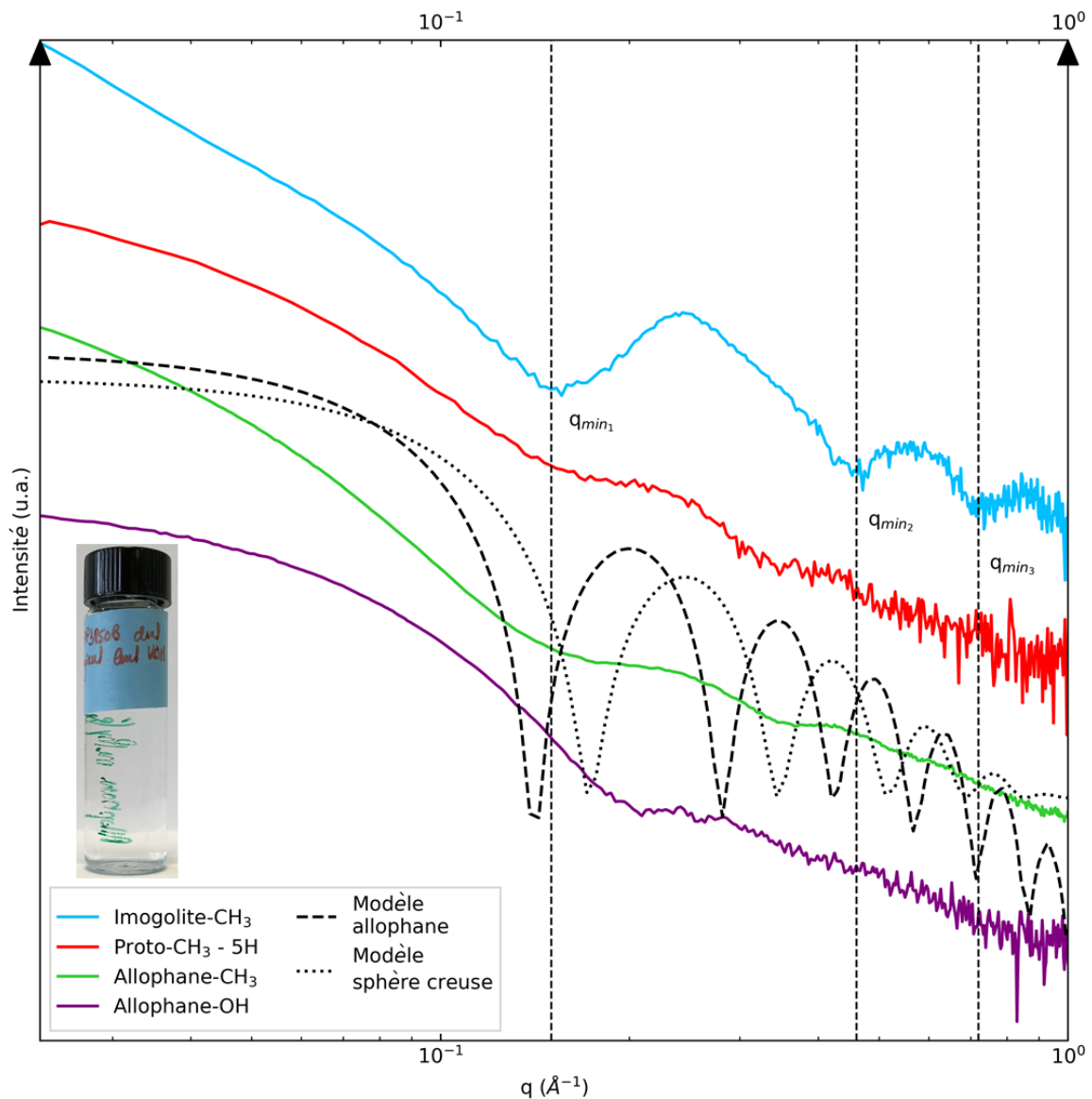


Figure 4.24 – Courbes de diffusion des dispersions présentées à la Figure 4.23 i.e. en cyan imogolite-méthylée, en rouge proto-imogolite-méthylée, en vert d'allophane-méthylé et en violet d'allophane-hydroxyle. Les courbes en cyan, rouge et violet correspondent respectivement à la courbe de verte de la Figure 4.13, à la courbe cyan de la Figure 4.15 et à la courbe violette de la Figure 3.42. Les courbes en tiret et en pointillé correspondent à la courbe de diffusion d'un allophane suivant le modèle de Creton et à celle du modèle de sphère creuse dont les paramètres sont une cavité interne vide et des rayons externe et interne de 2,1 et 1,5 nm. La photo en insert correspond à la dispersion d'allophane-méthylé.

Nous pouvons observer que la courbe verte ne présente pas les oscillations caractéristiques associées aux imogolites. En revanche, nous pouvons noter que cette courbe est comparable à celles associées aux proto-imogolites et à l'allophane-hydroxyle. Bien que la position du premier minimum d'intensité ne soit pas facilement identifiable, nous pouvons noter que celui-ci est situé vers  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$  pour l'allophane-hydroxyle et vers  $0,15 \text{ \AA}^{-1}$  pour l'allophane-méthylé. Comme pour les nanotubes, ce décalage vers des nombres d'onde plus faible peut être lié à la fois à la baisse de la DEI et/ou à des objets plus gros. Nous pouvons remarquer que la courbe de diffusion associée au modèle d'allophane

ne permet pas de représenter correctement celle de la dispersion synthétisée *i.e.* la position des minimums d'intensité ne correspond pas notamment. Concernant la courbe associée au modèle de sphère creuse avec une cavité interne vide, la position du deuxième et troisième minimums d'intensité coïncident avec ceux de la dispersion. Celle du premier minimum est décalée à plus grand vecteur d'onde. Enfin, aucun des deux modèles ne parvient à ajuster l'allure que la courbe pour  $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ . Ceci laisse à supposer que les objets peuvent être agrégés.

Ainsi, l'analyse de ces courbes de diffusion suggèrent que les objets synthétisés pourraient correspondre à des objets globalement sphériques agrégés dont le rayon externe serait compris entre 2,1 et 2,5 nm.

### 4.7 Conclusion sur les paramètres influençant la qualité des dispersions d'imogolite-méthylée et sur la synthèse d'allophane-méthylé

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres sur la qualité des dispersions d'imogolite-méthylée. Les différentes expériences réalisées montrent qu'il est possible de réduire la proportion de sous-produits dans les échantillons mais qu'il est impossible, en une seule étape de synthèse, d'obtenir des dispersions pures en nanotubes. Des procédés de post-traitement mécaniques tels que la centrifugation ou des dialyses avec des membranes avec des seuils de coupure élevés pourraient permettre de réduire la proportion des impuretés. Cependant, si ces sous-produits sont le résultat d'équilibre thermodynamique, leur élimination pourrait conduire à un déplacement des équilibres, à la dissolution de l'imogolite et à leur reformation après un certain temps.

En choisissant correctement l'excès du précurseur de silicium par rapport au ratio stœchiométrique de l'imogolite, il est possible d'obtenir des dispersions dans lesquelles les proportions d'hydroxyde d'aluminium et de proto-imogolite/allophanes sont minimisées. Cependant, dans ces conditions (ratio initial Si/Al d'environ 0,65), les sous-produits représentent environ 35 % en masse et plus de 95 % en nombre de la dispersion.

La température de l'étape de croissance est aussi un paramètre déterminant sur la qualité des dispersions. Une température basse (inférieure à 90°C) semble favoriser la synthèse de tubes courts, de proto-imogolites et d'allophanes. A l'inverse, une température élevée (supérieure à 90°C) accélère la croissance des nanotubes mais favorise la formation d'hydroxydes d'aluminium. Parmi les conditions testées, une température de croissance de 90°C semble être un compromis permettant de maximiser la longueur moyenne des tubes tout en minimisant la proportion des sous-produits (hydroxydes d'aluminium et proto-imogolites/allophanes). Nous pouvons remarquer ici un effet similaire entre le ratio entre les deux précurseurs et la température : un ratio faible correspondant à une température élevée et un ratio élevé à une température basse. Ceci laisse à supposer que les deux résultats obtenus précédemment sont dépendants l'un de l'autre et qu'il existe pour chaque ratio (ou température) une température (ou un ratio) associé permettant de maximiser la proportion d'imogolite tout en minimisant celle des impuretés. Il serait ainsi intéressant d'étudier les différents couples (ratio/température) et de quantifier la proportion des différentes espèces afin de déterminer le jeu de paramètres optimal.

Le temps que dure l'étape de croissance permet de passer d'une dispersion constituée essentiellement d'intermédiaires de type proto-imogolites pour 24 heures de croissance, à une dispersion composée de nanotubes dont la longueur moyenne est supérieure à 300 nm après 5 jours. Les expériences

#### 4.7 Conclusion sur les paramètres influençant la qualité des dispersions d'imogolite-méthylée et sur la synthèse d'allophane-méthylé

---

menées ici montrent qu'il y a une transition nette entre 1 et 2 jours de temps de croissance. Au cours des 24 premières heures, les intermédiaires se structurent et se réorganisent pour former les premiers nanotubes courts. Ensuite, ceux-ci s'assemblent *via* des contacts de type *tip-tip* et forment des imogolites de plus en plus en longues. Il serait ainsi intéressant d'étudier plus en détail les premières 48 heures afin d'étudier la restructuration des proto-imogolites et la formation des premières imogolites.

Un autre paramètre que nous avons étudié est la dialyse. Les tests réalisés montrent qu'au cours de cette étape, les alcools, les ions et l'excès de silicium présent sous forme de silice amorphe hybride sont éliminés. Une dialyse courte (inférieure à 2 jours) a pour effet une diminution de l'absorbance liée à une baisse de la concentration en silice amorphe hybride. Cependant, elle n'est pas totalement éliminée. Une dialyse longue (supérieure à 4 jours) permet d'éliminer totalement la silice mais favorise la formation d'hydroxyde d'aluminium qui donne un aspect turbide à l'échantillon. La dénomination utilisée pour ces expériences, afin de discriminer les dispersions (temps de dialyse), n'est assurément pas la plus adaptée. Un paramètre plus judicieux serait à minima la conductivité des échantillons ou encore mieux le pH et les concentrations des différentes espèces comme dans l'étude de Nakanishi et coll.<sup>38</sup> Un autre paramètre pertinent à étudier pourrait être l'évolution de la pression osmotique à l'intérieur du boudin de dialyse. En effet, expérimentalement nous observons que le boudin « gonfle » au cours de la dialyse après un ou deux jours. Ici, nous nous sommes limités à un temps de dialyse maximale d'une semaine. Il serait intéressant de tester des temps plus longs afin de suivre l'évolution de la proportion des différentes espèces ainsi que leur cinétique de détérioration.

Enfin nous avons étudié le vieillissement de dispersions ayant subi des dialyses plus ou moins longues. Les résultats obtenus indiquent que tous les échantillons (dialysés ou pas) évoluent avec le vieillissement. En l'absence de dialyse, le vieillissement n'a que peu d'effet visuellement sur la transparence de la dispersion mais la proportion des différentes espèces présentes a changé. Pour les échantillons ayant été dialysés, la proportion des différentes espèces les composant a également changé et la turbidité a augmenté notamment à cause d'un accroissement de la proportion en hydroxydes d'aluminium. Suivant le temps de dialyse, les évolutions observées entre les dispersions sont différentes. Celles peu dialysées, où l'excès de silicium n'a pas été totalement éliminé, ont leur concentration en silice amorphe hybride qui diminue. Probablement afin de combler les lacunes en silicium présentes dans les ImoLS. Pour celles ayant été longtemps dialysées, où l'excès de silicium a été totalement éliminé, après vieillissement, il se reforme de la silice amorphe hybride, possiblement à cause de la dissolution d'ImoLS présentant des lacunes qui ne sont pas stables thermodynamiquement et qui conduit également à la formation d'hydroxydes d'aluminium. Il n'est ainsi pas aisé de définir un temps de dialyse optimal car les dispersions vont évoluer durant la dialyse et après lors du stockage. Cependant, si l'objectif est de réaliser plusieurs expériences à partir de la même dispersion, il serait préférable de dialyser l'échantillon juste avant les tests afin de ne pas détériorer les imogolites. Ici, nous avons comparé les dispersions 4 mois après la fin de l'étape de dialyse. Il serait intéressant d'étudier le vieillissement à des temps intermédiaires ainsi qu'à des temps beaucoup plus longs afin de déterminer l'état d'équilibre thermodynamique d'une dispersion d'imogolite-méthylée.

A partir de ces résultats, les conditions opératoires permettant d'obtenir les dispersions d'imogolite-méthylée avec le moins de sous-produits est d'utiliser comme précurseurs de silicium le TMMS, d'aluminium l'ASB et comme source d'acide HCl avec un ratio molaire initial Si/Al = 0,6, une température à l'étuve de 90°C et un temps de croissance d'au moins 2 jours. Un protocole de de synthèse complet est décrit en annexe A.10.



Ces différentes études mettent en évidence que les différents paramètres testés n'ont peu ou pas d'influence sur l'état d'agrégation des imogolites. L'origine de cet état reste encore inexpliquée et nous pouvons proposer ici seulement des hypothèses. Tout d'abord, nous pouvons supposer que certains tétraèdres soient présents sur la surface externe des nanotubes. Ces tétraèdres pourraient ainsi jouer le rôle de « point de colle » entre les imogolites. Une autre explication possible serait que ces agrégats ne soient pas des tubes collés les uns aux autres mais qu'il s'agirait de structure en forme de huit résultant du mode de croissance des imogolites-méthylées. En effet, nous avons proposé au Chapitre 3.5 des mécanismes de croissance pour ces nanotubes. Avant la mise à l'étuve, la dispersion est constituée d'un mélange de proto-imogolites lacunaires en tétraèdre de Si et de silice hybride amorphe. A cause de ces lacunes, ces intermédiaires présenteraient des courbures plus faibles que celles décrites dans le cas des dispersions centimolaires avec du TEOS ce qui ne limiterait pas leur croissance. Durant l'étape de croissance, certains de ces objets pourraient être assez grands pour que les extrémités puissent se courber indépendamment. Les objets formés auraient ainsi une forme en huit (Figure 4.25 a) si les tétraèdres sont présents de part et d'autre de la couche dioctaédrique ou en forme de symbole oméga (Figure 4.25 b) si les tétraèdres sont présents sur une seule face de la couche dioctaédrique. Il pourrait ainsi exister d'autres transitions, comme la TST, qui discriminent la formation de tubes isolés par rapport aux tubes agrégés ou encore des tubes agrégés par rapport aux hydroxydes d'aluminium.

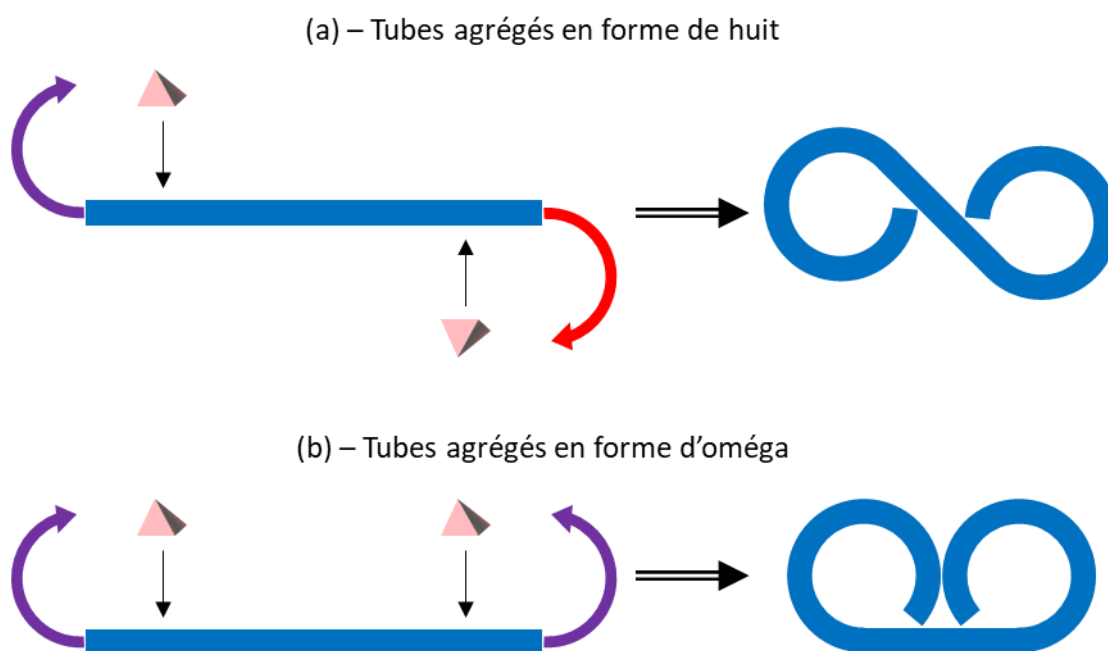


Figure 4.25 – Schéma représentant les modes de formation des nanotubes agrégés sous forme de huit (a) et sous forme de symbole oméga. La surface bleue et les tétraèdres roses correspondent respectivement à la couche dioctaédrique d'aluminium et aux tétraèdres de silicium. Les flèches en violet et rouge correspondent au sens de courbure des extrémités de la couche, respectivement au-dessus et en dessous de celle-ci (choisi de façon arbitraire).

Une dernière explication pourrait être que ces nanotubes soient agrégés car la répulsion due à leur charge de surface est plus faible comparée aux imogolites-hydroxydes classiques. Cette surface moins chargée est liée à la fois à la présence des groupes méthyles (à la place des groupes hydroxydes) dans la cavité interne ainsi qu'au diamètre plus grand des nanotubes. Les expériences menées ne permettent pas de discriminer parmi ces différentes hypothèses et il n'est pas exclu qu'il s'agisse d'une combinaison de celles-ci ou que l'origine soit encore différente.

#### 4.7 Conclusion sur les paramètres influençant la qualité des dispersions d'imogolite-méthylée et sur la synthèse d'allophane-méthylé

---

Enfin, nous avons étudié l'effet du type de cation ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) sur une synthèse à base d'un sel d'aluminium. Les résultats tendent à indiquer que le KOH favorise la formation d'objets sphériques (allophane-méthylé) et que la dispersion obtenue ne présente pas la turbidité des dispersions préparées avec du NaOH. L'analyse des spectres IR et des courbes de diffusion suggèrent que ces objets sont agrégés et ont un rayon externe compris entre 2,1 et 2,5 nm. A partir de ces résultats, nous ne pouvons expliquer l'effet du cation  $\text{K}^+$  sur les intermédiaires réactionnels qui conduiraient à la formation des allophanes-méthylés à la place des imogolites-méthylées. Les résultats obtenus par Abidin et *coll.* suggèrent que les ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) affectent la dissociation des groupes silanols des tétraèdres des siliciums (les ions bivalents la favorisant).<sup>48</sup> Les proto-imogolites formées seraient ainsi différentes (non dissociées et dissociées) suivant le cation utilisé. La forme non dissociée présenterait un axe privilégié favorisant la morphologie tubulaire alors que la forme dissociée serait symétrique favorisant la morphologie sphérique. Il serait ainsi intéressant de réitérer les mesures faites en diffusion et en spectroscopie Raman lors des cinétiques afin d'étudier le comportement du précurseur de silicium et des agrégats polycationiques d'aluminium en présence de  $\text{K}^+$ .

## 4.8 Bibliographie

1. Yoshinaga, N.; Aomine, S., Imogolite In Some Ando Soils. *Soil Science and Plant Nutrition* **1962**, *8* (3), 22-29.
2. Wada, S.; Wada, K., Effects of substitution of germanium for silicon in imogolite. *Clays and Clay Minerals* **1982**, *30* (2), 123-128.
3. Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M., Synthesis of imogolite: A tubular aluminum silicate polymer. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1977** (13), 462-463.
4. Zanzottera, C. Hybrid organic/inorganic nanotubes of imogolite type. Politecnico di Torino, 2011.
5. Boyer, M.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A., Aqueous dispersion state of amphiphilic hybrid aluminosilicate nanotubes. *Applied Clay Science* **2014**, *96*, 45-49.
6. Bottero, I.; Bonelli, B.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Tagliabue, M.; Armandi, M.; Garrone, E., Synthesis and characterization of hybrid organic/inorganic nanotubes of the imogolite type and their behaviour towards methane adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (2), 744-750.
7. Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouziere, S.; Guiose, B.; Krapf, M. E. M.; Tache, O.; Launois, P.; Thill, A., Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (5), 1488-1494.
8. Creton, B. Etude par dynamique moléculaire du comportement d'aluminosilicates tubulaires hydratés : structure et dynamique du système eau-imogolite. Université des Sciences et Technologie de Lille, Lille, 2006.
9. Du, P.; Yuan, P.; Thill, A.; Annabi-Bergaya, F.; Liu, D.; Wang, S., Insights into the formation mechanism of imogolite from a full-range observation of its sol-gel growth. *Applied Clay Science* **2017**, *150*, 115-124.
10. Demichelis, R.; Civalieri, B.; Noel, Y.; Meyer, A.; Dovesi, R., Structure and stability of aluminium trihydroxides bayerite and gibbsite: A quantum mechanical ab initio study with the CRYSTAL06 code. *Chemical Physics Letters* **2008**, *465* (4-6), 220-225.
11. Elderfield, H.; Hem, J. D., The development of crystalline-structure in aluminum hydroxide polymorphs on ageing. *Mineralogical Magazine* **1973**, *39* (301), 89-96.
12. Chao, G. Y.; Baker, J.; Sabina, A. P.; Roberts, A. C., Doyleite, a new polymorph of Al(OH)<sub>3</sub> and its relationship to bayerite, gibbsite and nordstrandite. *Canadian Mineralogist* **1985**, *23* (FEB), 21-28.
13. Fernandez-Carrasco, L.; Vazquez, T., Aplicación de la espectroscopia infrarroja al estudio de cemento aluminoso *Materiales de Construccion* **1996**, *46* (241), 53-65.
14. Klopogge, J. T.; Ruan, H. D.; Frost, R. L., Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore. *Journal of Materials Science* **2002**, *37* (6), 1121-1129.
15. Balan, E.; Refson, K.; Blanchard, M.; Delattre, S.; Lazzeri, M.; Ingrin, J.; Mauri, F.; Wright, K.; Winkler, B., Theoretical infrared absorption coefficient of OH groups in minerals. *American Mineralogist* **2008**, *93* (5-6), 950-953.
16. Wada, K., Deuterium Exchange of Hydroxyl Groups in Allophane. *Soil Science and Plant Nutrition* **1966**, *12* (5), 8-14.
17. Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M., Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1979**, *43* (9), 1417-1420.
18. Russell, J. D.; McHardy, W. J.; Fraser, A. R., Imogolite: a unique aluminosilicate. *Clay Minerals* **1969**, *8*, 87-99.
19. Henmi, T.; Yoshinaga, N., Alteration of imogolite by dry grinding. *Clay Minerals* **1981**, *16* (2), 139-149.

20. Liao, Y.; Picot, P.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Le Caër, S.; Thill, A., Self-supporting thin films of imogolite and imogolite-like nanotubes for infrared spectroscopy. *Applied Clay Science* **2017**.
21. Picot, P.; Tache, O.; Malloggi, F.; Coradin, T.; Thill, A., Behaviour of hybrid inside/out Janus nanotubes at an oil/water interface. A route to self-assembled nanofluidics? *Faraday Discussions* **2016**, *191*, 391-406.
22. Monet, G.; Amara, M. S.; Rouziere, S.; Paineau, E.; Chai, Z.; Elliott, J. D.; Poli, E.; Liu, L.-M.; Teobaldi, G.; Launois, P., Structural resolution of inorganic nanotubes with complex stoichiometry. *Nature Communications* **2018**, *9*.
23. Pedersen, J. S., Modelling of Small-Angle Scattering Data from Colloids and Polymers Systems. In *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, 1st edition ed.; Lindner, P.; Zemb, T., Eds. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2002; pp 391-420.
24. Kleshchanok, D.; Heinen, M.; Naegele, G.; Holmqvist, P., Dynamics of charged gibbsite platelets in the isotropic phase. *Soft Matter* **2012**, *8* (5), 1584-1592.
25. Siretanu, I.; Ebeling, D.; Andersson, M. P.; Stipp, S. L. S.; Philipse, A.; Stuart, M. C.; van den Ende, D.; Mugele, F., Direct observation of ionic structure at solid-liquid interfaces: a deep look into the Stern Layer. *Scientific Reports* **2014**, *4*.
26. Guimaraes, L.; Enyashin, A. N.; Frenzel, J.; Heine, T.; Duarte, H. A.; Seifert, G., Imogolite nanotubes: Stability, electronic, and mechanical properties. *ACS Nano* **2007**, *1* (4), 362-368.
27. Thill, A.; Picot, P.; Belloni, L., A mechanism for the sphere/tube shape transition of nanoparticles with an imogolite local structure (imogolite and allophane). *Applied Clay Science* **2017**, *141*, 308-315.
28. Wada, S., Imogolite synthesis at 25°C. *Clays and Clay Minerals* **1987**, *35* (5), 379-384.
29. Farmer, V. C.; Smith, B. F. L.; Tait, J. M., Stability, free-energy and heat of formation of Imogolite. *Clay Minerals* **1979**, *14* (2), 103-107.
30. Amara, M.-S.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Krapf, M.-E. M.; Davidson, P.; Belloni, L.; Levard, C.; Rose, J.; Launois, P.; Thill, A., Single-step formation of micron long (OH)(3)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ge(OH) imogolite-like nanotubes. *Chemical Communications* **2013**, *49* (96), 11284-11286.
31. Mukherjee, S.; Kim, K.; Nair, S., Short, highly ordered, single-walled mixed-oxide nanotubes assemble from amorphous nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (21), 6820-6826.
32. Creton, B.; Bougeard, D.; Smirnov, K. S.; Guilment, J.; Poncelet, O., Structural model and computer Modeling study of allophane. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (2), 358-364.
33. Amara, M. S.; Rouziere, S.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A.; Launois, P., Hexagonalization of Aluminogermanate Imogolite Nanotubes Organized into Closed-Packed Bundles. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (17), 9299-9306.
34. Amara, M. S. Nanotubes d'imogolite et propriétés de l'eau confinée : organisation, structure et dynamique. Université Paris-Sud, 2014.
35. Lainé, M.; Liao, Y.; Varenne, F.; Picot, P.; Michot, L. J.; Barruet, E.; Geertsen, V.; Thill, A.; Pelletier, M.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Le Caër, S., Tuning the Nature of the Anion in Hydrated Layered Double Hydroxides for H<sub>2</sub> Production under Ionizing Radiation. *ACS Applied Nano Materials* **2018**, *1* (9), 5246-5257.
36. Levard, C.; Rose, J.; Thill, A.; Masion, A.; Doelsch, E.; Maillet, P.; Spalla, O.; Olivi, L.; Cognigni, A.; Ziarelli, F.; Bottero, J. Y., Formation and Growth Mechanisms of Imogolite-Like Aluminogermanate Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (8), 2466-2473.
37. Maillet, P.; Levard, C.; Spalla, O.; Masion, A.; Rose, J.; Thill, A., Growth kinetic of single and double-walled aluminogermanate imogolite-like nanotubes: an experimental and modeling approach. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (7), 2682-2689.
38. Nakanishi, R.; Suzuki, M.; Inukai, K.; Maeda, M.; Wada, S.-I., Effects of Dialysis on the Formation of Imogolite from Highly Concentrated Hydroxylaluminum-Silicate Solution. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **2008**, *33* (2), 493-496.

39. Al-Oweini, R.; El-Rassy, H., Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R<sup>n</sup>Si(OR)<sub>3</sub> precursors. *Journal of Molecular Structure* **2009**, *919* (1-3), 140-145.
40. Larkin, P. J., *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. 1st edition ed.; Elsevier: 2011; p 230.
41. Bergonzi, I.; Mercury, L.; Brubach, J.-B.; Roy, P., Gibbs free energy of liquid water derived from infrared measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (45), 24830-24840.
42. McHardy, W. J.; Thomson, A. P., Conditions for the formation of bayerite and gibbsite. *Mineralogical Magazine* **1971**, *38* (295), 358-368.
43. Santos, P. d. S.; Vieira Coelho, A. C.; Santos, H. d. S.; Kiyohara, P. K., Hydrothermal Synthesis of Well-Crystallised Boehmite Crystals of Various Shapes. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* **2009**, *12* (4), 437-445.
44. Mackenzie, R. C.; Meldau, R.; Gard, J. A., The ageing of sesquioxide gels. *Mineralogical Magazine* 1962, pp 145-157.
45. Watson, J. H. L.; Parsons, J.; Vallejo-Freire, A.; Souza Santos, P., X-ray and electron microscope studies on aluminium oxide trihydrates. *Kolloid-Zeitschrift* **1955**, *140* (2-3), 102-112.
46. Yamaguchi, G.; Sakamoto, K., The identity of bayerite-a and bayerite-b. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1960**, *38* (8), 1395-&.
47. Arancibia-Miranda, N.; Escudey, M.; Ramirez, R.; Gonzalez, R. I.; van Duin, A. C. T.; Kiwi, M., Advancements in the Synthesis of Building Block Materials: Experimental Evidence and Modeled Interpretations of the Effect of Na and K on Imogolite Synthesis. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (23), 12658-12668.
48. Abidin, Z.; Matsue, N.; Henmi, T., Differential formation of allophane and imogolite: experimental and molecular orbital study. *Journal of Computer-Aided Materials Design* **2007**, *14* (1), 5-18.

# 5

## Dopage de la surface interne organique des imogolites-méthylées

### Table des matières

---

<b>5.1</b>	<b>Substitution initiale de 5 % du précurseur de silicium .....</b>	<b>200</b>
5.1.1	<i>Protocole de synthèse.....</i>	200
5.1.2	<i>Modification de la qualité des dispersions suivant le silane dopant .....</i>	200
5.1.3	<i>Conclusion sur la synthèse d'imogolite hybride avec 5 % du précurseur de silicium (TMMS) substitué .....</i>	207
<b>5.2</b>	<b>Substitutions initiales de 20 % et 50 % du précurseur de silicium .....</b>	<b>208</b>
5.2.1	<i>Caractérisation des imogolites hybrides.....</i>	208
5.2.2	<i>Courbes SAXS des dispersions à 20 % et 50 % de substitution .....</i>	209
5.2.3	<i>Spectres IR des dispersions à 20 % de substitution .....</i>	212
5.2.4	<i>Spectres IR des dispersions à 50 % de substitution .....</i>	215
5.2.5	<i>Conclusion sur la synthèse d'imogolite hybride avec 20 % et 50 % du précurseur de silicium (TMMS) substitué .....</i>	218
<b>5.3</b>	<b>Quantification du dopage de la cavité interne .....</b>	<b>218</b>
5.3.1	<i>Considérations théoriques.....</i>	218
5.3.2	<i>Mesures thermogravimétriques .....</i>	220
5.3.3	<i>Conclusion sur la quantification du dopage .....</i>	224
<b>5.4</b>	<b>Mise en évidence de la présence des groupes dopants par le piégeage d'un colorant solvatochromique : le Nile Red .....</b>	<b>225</b>
5.4.1	<i>Extraction du Nile Red par la cavité interne hydrophobe de l'imogolite-méthylée.....</i>	226
5.4.2	<i>Mise en évidence de la polarité de l'imogolite-méthylée .....</i>	228

5.4.3	<i>Mise en évidence du dopage des imogolites hybrides synthétisées avec une substitution à 5 % du TMMS.....</i>	<i>228</i>
5.4.4	<i>Extraction du Nile Red par l'allophane-méthylée.....</i>	<i>230</i>
5.4.5	<i>Conclusion sur la mise en évidence des groupes dopants pour les imogolites hybrides synthétisées avec 5 % du TMMS substitué.....</i>	<i>231</i>
<b>5.5</b>	<b>Conclusion générale sur la synthèse d'imogolites hybrides .....</b>	<b>232</b>
<b>5.6</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>233</b>

Les microcontaminants présents dans l'eau regroupent un ensemble de polluants appartenant à différentes familles avec des fonctions chimiques diverses (Chapitre 1). La fonctionnalisation des adsorbants avec des fonctions chimiques spécifiques à ces catégories de polluants peut augmenter leur capacité d'adsorption ainsi que leur affinité. A titre d'exemple, les groupements à base de thiols (R-S-H) ont une affinité marquée pour les métaux lourds (fer, cuivre, plomb, cadmium...) avec lesquels ils forment des complexes. Plus particulièrement, ces groupements découverts par William Christopher Zeise et nommés originellement mercaptans (du latin *mercurius captans* i.e. qui capte le mercure) forment des liaisons fortes avec les composés à base de mercure.<sup>1</sup>

Relativement à l'imogolite, nous avons vu que plusieurs modifications de la composition de la paroi, des surfaces interne ou externe ont été découvertes (Chapitre 2.2).<sup>2</sup> Concernant la fonctionnalisation de la paroi interne, les travaux menés par Johnson et Kang montrent qu'il est possible de modifier les groupements internes des imogolites-hydroxyles par silanisation post-synthèse.<sup>3, 4</sup> Les expériences menées par Kang et *coll.* mettent en évidence qu'environ un tiers des silanols a été substitué par les groupes dopants testés mais que l'efficacité de la fonctionnalisation n'est que de 5 %. De plus, leurs résultats indiquent que les agents fonctionnalisant testés se sont liés de plusieurs façons aux silanols internes modifiant ainsi les groupes de surface.

Plus récemment Kang et *coll.* sont parvenus à obtenir des imogolites-hydroxyles hybrides avec une partie des groupes hydroxyles substituée par des groupes aminométhyles (AM) en une seule étape.<sup>5</sup> Pour synthétiser ces imogolites fonctionnalisées, ils ont tout simplement remplacé une partie du précurseur de silicium (ici le TEOS) par le silane dopant (ici l'aminomethyltriéthoxysilane) lorsque celui-ci est mélangé au précurseur d'aluminium (ici de l'ASB). La fonctionnalisation de la paroi interne ne semble pas modifier le diamètre des imogolites. En revanche, la longueur moyenne diminue (160 nm pour les imogolites classiques et 50 nm pour les imogolites modifiées). Les imogolites hybrides ont une cavité interne plus petite, 8,7 Å au lieu de 9,5 Å (à cause la taille des groupements AM) et ont une meilleure sélectivité pour l'adsorption du CO<sub>2</sub> par rapport à CH<sub>4</sub> ou N<sub>2</sub> comparée à l'imogolite-hydroxyle. Les essais pour augmenter le taux substitution à 50 et 100 % n'ont cependant pas été concluants. Leurs résultats indiquent que pour une substitution initiale de 20 % du TEOS, environ 15 % des silanols a été substitué. Cette méthode pour synthétiser des imogolites avec la cavité interne fonctionnalisée est ainsi 15 fois plus efficace que celle où l'agent fonctionnalisant est ajouté après la synthèse.

Concernant l'imogolite-méthylée, seules des modifications de la surface externe (silanisation avec des groupes aminopropyles)<sup>6</sup> et de la paroi (substitution de l'aluminium par du fer)<sup>7</sup> ont été rapportées.

Au cours de cette partie nous décrivons la synthèse de nouvelles imogolites-méthylées avec une cavité interne organique fonctionnalisée obtenue en une seule étape où une partie du silane méthylé (TMMS) est substituée par un silane dopant. Trois taux de substitutions seront testés et nous tenterons de quantifier la proportion de groupes méthyles remplacés par les groupes dopants par analyse thermogravimétrique. Enfin, par encapsulation d'un colorant solvatochromique, nous mettrons en évidence la présence des groupes dopants dans la cavité interne des imogolites hybrides.



### 5.1 Substitution initiale de 5 % du précurseur de silicium

#### 5.1.1 Protocole de synthèse

La synthèse de ces nouvelles imogolites hybrides a été effectuée en s'inspirant du protocole décrit par Kang et coll.<sup>5</sup> Brièvement, le précurseur d'aluminium, ASB, est ajouté à 100 ml d'une solution acide  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  (40 mM) jusqu'à avoir un ratio molaire  $\text{HCl}/\text{Al} = 0,5$ . Lorsque les deux composés sont mélangés, la solution devient rapidement trouble et des précipités blancs surnagent. Un temps d'agitation d'une heure est suffisant pour dissoudre les précipités surnageants. Les précurseurs de silicium sont ensuite ajoutés jusqu'à obtenir un ratio molaire  $\text{Si}/\text{Al} = 0,575$ . Le TMMS est utilisé comme silane principal. Pour le dopage de la surface interne organique, les triméthoxysilanes avec les fonctions chimiques, non hydrolysables, suivantes ont été utilisées : 3-bromopropyl, chlorométhyl, 3-aminopropyl, propyl et vinyl. Un taux de substitution à 5 % (défini comme le ratio molaire entre le silane dopant et la quantité totale de Si) a d'abord été utilisé. Les dispersions ont ensuite été placées à l'étuve pendant 5 jours à 90°C puis dialysées contre de l'eau déionisée avec des membranes de dialyse 10 kDa jusqu'à ce que la conductivité de la phase externe soit  $< 4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Une dispersion d'imogolite-méthylée a également été synthétisée en suivant le même protocole mais avec un temps à l'étuve de 30 heures, une concentration en aluminium de 70 mM et les ratios molaires précédents. Elle servira de référence afin de comparer les nouveaux nanotubes hybrides préparés. Par la suite, l'imogolite-méthylée sera nommée méthyl dans les figures. Les imogolites hybrides sont, quant à elles, désignées suivant le nom du groupe non hydrolysable de l'organosilane par imogolite-bromo, imogolite-chloro, imogolite-amino, imogolite-propyl et imogolite-vinyl dans le texte et par bromo, chloro, amino, propyl et vinyl dans les figures. Ici, un taux de substitution de 5 % équivaut à la modification de 4 groupes méthyles (sur 80) tous les 5 anneaux de 16 motifs d'imogolite.

#### 5.1.2 Modification de la qualité des dispersions suivant le silane dopant

La Figure 5.1 présente les photos en phase liquide après dialyse et après avoir été laissées sécher une nuit à l'étuve à 70°C des dispersions d'imogolite-méthylée (1/7), d'imogolite-bromo (2/8), d'imogolite-chloro (3/9), d'imogolite-amino (4/10), d'imogolite-propyl (5/11) et d'imogolite-vinyl (6/12) avec une substitution initiale de 5 %. Les piluliers ont été agités avant de prendre les images. Tout d'abord, nous pouvons observer que la substitution d'une partie du TMMS par le silane dopant n'a pas d'effet sur la turbidité des dispersions. L'aspect blanchâtre des piluliers (2) à (6) vient de l'éclairage. En revanche, la substitution a un effet sur la viscosité des dispersions. Des bulles d'air sont notamment visibles pour les piluliers (4) et (6). De même, bien que ça ne soit pas observable sur les images, les piluliers (1) et (4) présentent également des bulles d'air après avoir été agitées mais celles-ci ont eu le temps de disparaître avant la prise de la photographie.

Nous pouvons remarquer que les dispersions, après avoir été séchées à l'étuve, forment des films. Les films formés par l'imogolite-bromo (8) et l'imogolite-chloro (9) sont de mauvaise qualité, ceux formés par l'imogolite-méthylée (7) et l'imogolite-propyl (11) sont de qualité intermédiaire et enfin ceux formés par l'imogolite-amino (10) et l'imogolite-vinyl (12) sont de bonne qualité. La capacité à faire un film, dans le cas de particule anisotrope 1D, étant liée entre autres à la concentration et à la longueur moyenne des tubes, nous pouvons en déduire que la longueur moyenne des imogolites dopées avec

les groupements halogénés devrait être la plus petite et que l'imogolite-amino et l'imogolite-vinyl devrait être plus longue (à concentration égale en nanotube).



Figure 5.1 – Photos en phase liquide après dialyse et avoir été laissées sécher une nuit à 70°C des dispersions d'imogolite-méthylée (1/7), d'imogolite-bromo (2/8), d'imogolite-chloro (3/9), d'imogolite-amino (4/10), d'imogolite-propyl (5/11) et d'imogolite-vinyl (6/12) avec une substitution initiale de 5 %. Les piluliers ont été agité avant de prendre les images.

La Figure 5.2 présente les images cryo-MET des dispersions d'imogolite-bromo (a/b), d'imogolite-amino (c/d) et d'imogolite-vinyl (e/f) avec une substitution initiale de 5 % pour deux grossissements. Par échantillon, nous avons analysé une quinzaine d'images et les photos choisies représentent assez fidèlement les dispersions dans leur ensemble. Tout d'abord, les trois échantillons contiennent des nanotubes. Ceux-ci sont agrégés en petits fagots et semblent tous avoir le même diamètre. De plus, dans les trois dispersions, des proto-imogolites/allophanes sont à la fois collés sur les imogolites et présents entre les tubes sous forme d'agrégats de quelques dizaines de nanomètres.

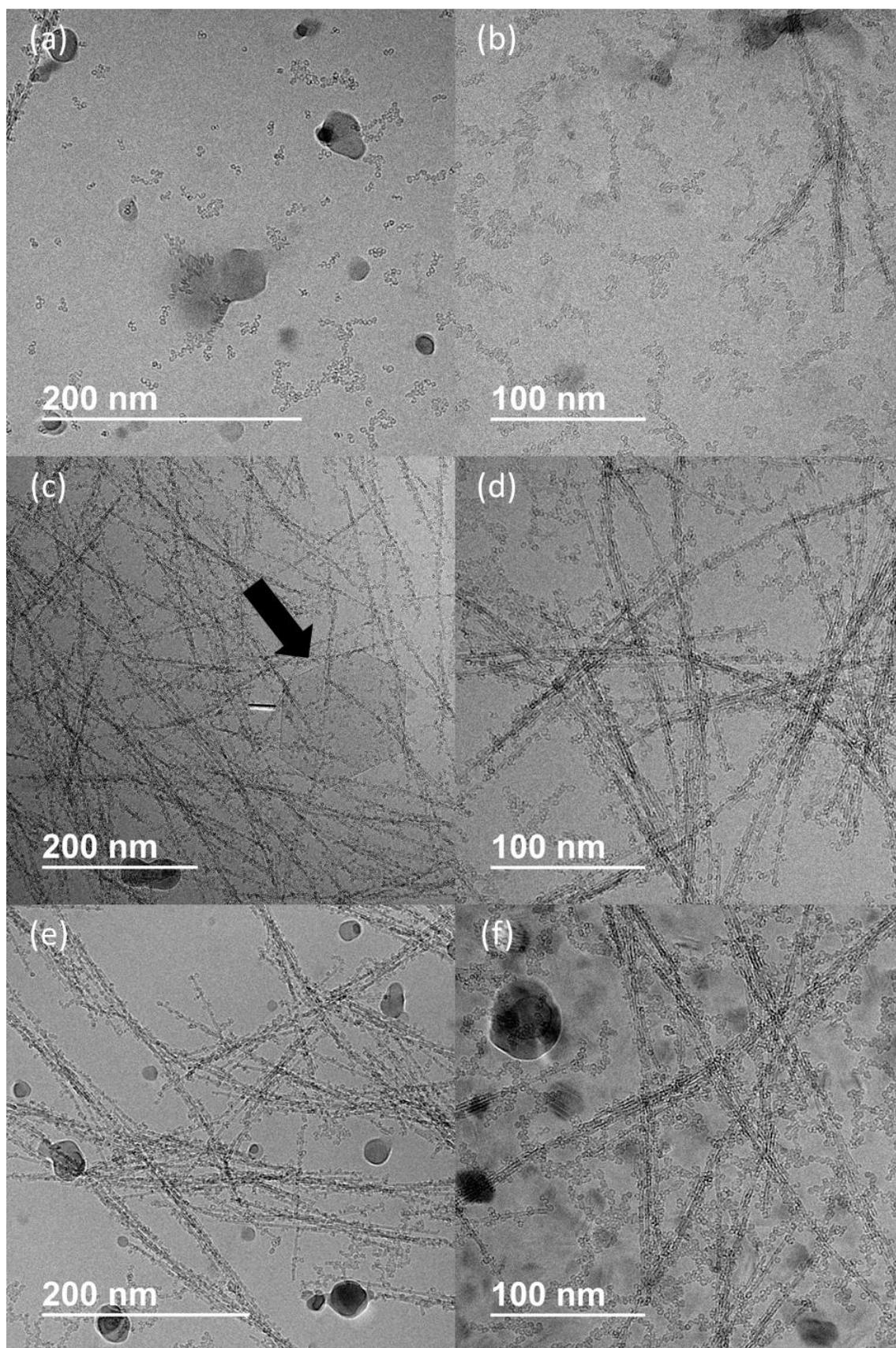


Figure 5.2 - Images cryo-MET des dispersions d'imogolite-bromo (a/b), d'imogolite-amino (c/d) et d'imogolite-vinyl (e/f) avec une substitution initiale de 5 %. La flèche noire met en évidence la présence d'hydroxyde d'aluminium.

Bien qu'il soit difficile de quantifier les proportions de ces sous-produits à partir de ces images, qualitativement, nous avons observé que ceux-ci sont beaucoup plus présents dans le cas de l'imogolite-bromo que pour les deux autres. De même, nous pouvons observer que la longueur des tubes est de l'ordre de 100 nm pour l'imogolite-bromo alors qu'elle est de l'ordre de 300 nm pour l'imogolite-amino et l'imogolite-vinyl. Ces images corroborent les observations faites à partir de l'aspect du film.

La Figure 5.3 présente les courbes de diffusion X d'imogolite-méthylée (cyan), d'imogolite-bromo (rouge), d'imogolite-chloro (vert), d'imogolite-amino (violet), d'imogolite-propyl (noir) et d'imogolite-vinyl (orange) avec une substitution initiale de 5 % après dialyse. Nous avons ajusté un modèle de type cylindres creux à la courbe de l'imogolite-méthylée dont les paramètres sont décrits dans le Tableau 5.1. Afin de rendre compte de la déformation de la première oscillation, les cylindres du modèle sont également associés sous forme de fagots suivant une maille hexagonale 2D. Le meilleur ajustement est obtenu en considérant en proportion égale des tubes isolés, associés par 2 et par 3. La densité électronique interne (DEI) permettant d'ajuster la position du premier minimum d'intensité  $q_{min_1}$  est de  $0,03 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ .

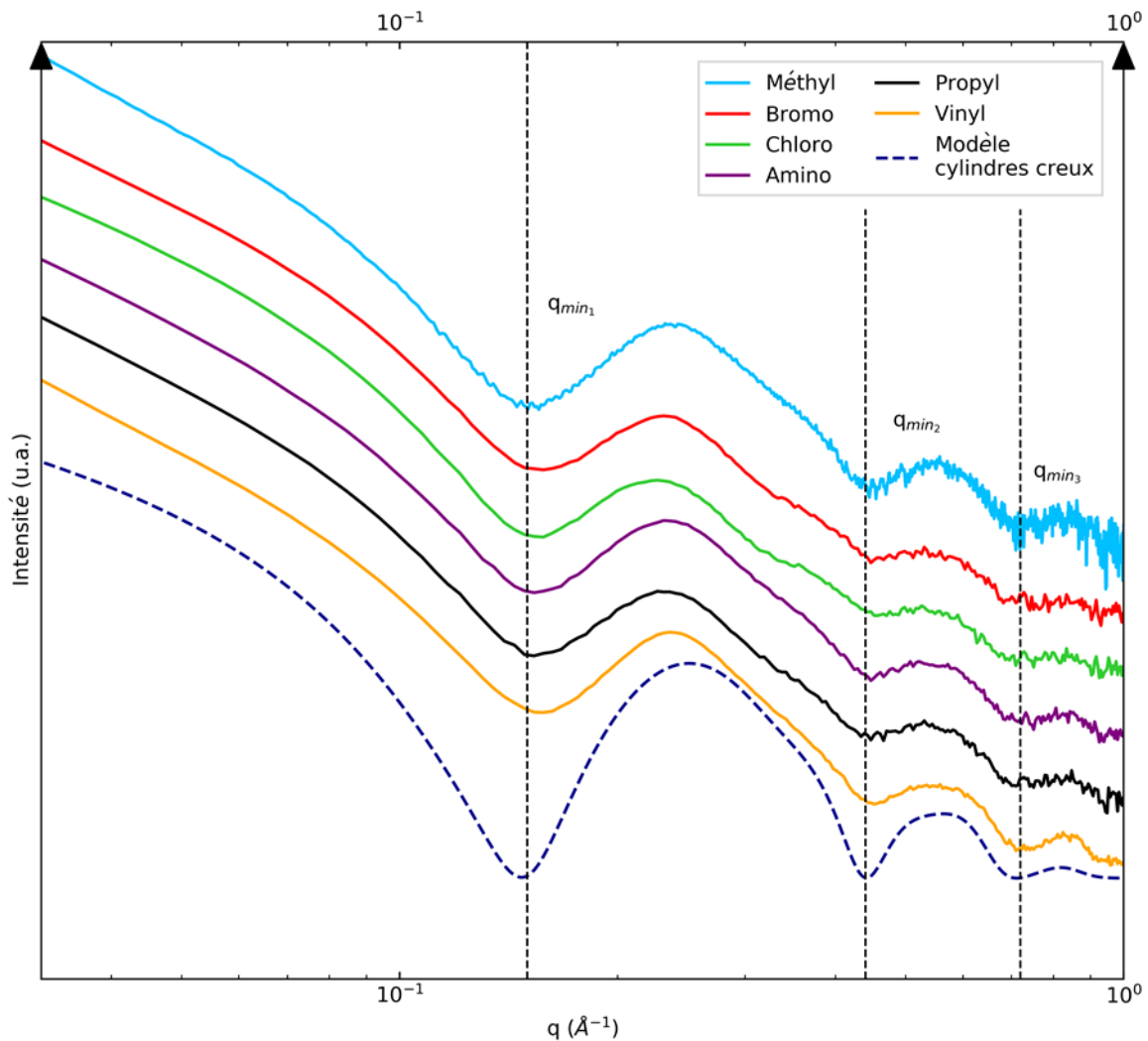


Figure 5.3 – Courbes SAXS des dispersions d'imogolite-méthylée (cyan), d'imogolite-bromo (rouge), d'imogolite-chloro (vert), d'imogolite-amino (violet), d'imogolite-propyl (noir) et d'imogolite-vinyl (orange) avec une substitution initiale de 5 %. La courbe en pointillé bleue foncée correspond à la courbe de diffusion d'un modèle de cylindres creux dont les paramètres sont décrits dans le Tableau 5.1.

Nous pouvons tout d'abord remarquer que les courbes des imogolites dopées sont très similaires à celle de l'imogolite-méthylée. La position du deuxième et du troisième minimums d'intensité (respectivement  $q_{min_2}$  et  $q_{min_3}$ ) n'évolue pas entre les dispersions indiquant que les nanotubes ont tous le même diamètre et que celui-ci est monodisperse. En revanche, nous pouvons remarquer que la première oscillation et plus particulièrement sa déformation vers  $0,35 \text{ \AA}^{-1}$  n'est pas identique entre les dispersions. Cette déformation est principalement due à l'association des imogolites par paquets, visible sur les images cryo-MET (Figure 5.2).<sup>8, 9</sup> La proportion de sous-produits de type proto-imogolite/allophane plus ou moins grande dans les différentes dispersions peut également changer l'allure des courbes de diffusion.

Nous avons vu au chapitre précédent que les dispersions chauffées à une température inférieure à  $90^\circ\text{C}$  (Figure 4.13 courbe cyan) ou ayant un temps de croissance inférieur à 1 jour (Figure 4.15 courbes cyan, rouge et verte) sont essentiellement constituées de proto-imogolites/allophanes et présentent une oscillation en diffusion dont la position du maximum d'intensité se situe vers  $0,35 \text{ \AA}^{-1}$ . De façon qualitative, nous pouvons affirmer que les dispersions d'imogolite-bromo et d'imogolite-chloro ont une proportion en sous-produits plus élevées que les autres hybrides et que l'imogolite-méthylée.

Concernant, la position du premier minimum d'intensité, celle des imogolites hybrides est décalée à des vecteurs d'onde plus grand par rapport à celle de l'imogolite-méthylée. Ce déplacement peut être lié : à la modification de la densité électronique de la paroi des nanotubes (si nous supposons un remplacement de 5 % des groupes méthylés et avec les paramètres du Tableau 5.1 la densité de la paroi varie entre  $0,767 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  pour l'imogolite-méthylée et  $0,781 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  pour l'imogolite-bromo) ; à un remplissage par de l'eau de la cavité interne suite au changement d'hydrophobicité de la surface interne ; à la présence de sous-produits de type proto-imogolites/allophanes. L'analyse des images cryo-MET et la déformation de la première oscillation vers  $0,35 \text{ \AA}^{-1}$  suggère que ce décalage est essentiellement dû à la présence des sous-produits.

Tableau 5.1 – Paramètres du modèle de cylindres creux de la Figure 5.3.

Paramètres	Valeurs
Rayon interne ( $\text{\AA}$ )	9,2
Épaisseur de la paroi ( $\text{\AA}$ )	6
Nombre de motif	16
Période ( $\text{\AA}$ )	8,6
Longueur (nm)	300
Densité électronique interne ( $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	0

La gamme de vecteur d'onde sondée ici ne nous permet pas d'observer qualitativement la modification de la longueur des tubes. Nous avons donc mesuré la viscosité des dispersions afin de pouvoir calculer la longueur moyenne des imogolites (Annexe A.9). Pour ces calculs, nous faisons les hypothèses que les dispersions sont en régime dilué, qu'elles ne contiennent que des imogolites et que les nanotubes sont isolés. Les concentrations massiques  $C$ , les viscosités relatives  $\eta_r$  et les longueurs moyennes  $L$  des nanotubes sont présentés dans le Tableau 5.2.

Nous pouvons remarquer que la viscosité relative et la longueur moyenne des tubes varient fortement (un facteur 3) suivant le type de groupe dopant. Les dispersions peuvent être classées en trois catégories : viscosité relative ( $< 2$ ) et longueur moyenne petites ( $< 200 \text{ nm}$ ) ; viscosité relative ( $\approx 2$ ) et longueur moyenne ( $\approx 200 \text{ nm}$ ) intermédiaires ; viscosité relative ( $> 3$ ) et longueur moyenne ( $> 300 \text{ nm}$ ) élevées. La première catégorie regroupe l'imogolite-bromo et l'imogolite-chloro, la deuxième l'imogolite-propyl et la troisième l'imogolite-méthylée, l'imogolite-amino et l'imogolite-vinyl. Ces

mesures sont en accord avec les observations des images cryo-MET (Figure 5.2) et avec l'aspect des films (Figure 5.1). La diminution des deux paramètres semble être liée à l'encombrement stérique des groupes dopants *i.e.* plus le groupe est « gros » moins les tubes sont grands. Les résultats obtenus dans le cas de l'imogolite-amino suggèrent que d'autres paramètres influencent la croissance des nanotubes. Nous pouvons supposer que le groupe dopant peut modifier les caractéristiques des proto-imogolites (taille, courbure).

Tableau 5.2 - Viscosités relatives mesurées et longueurs moyennes calculées en fonction du type d'imogolite hybride.  $A_{910}/A_{960}$  correspond au rapport d'intensité relative mesuré entre les deux pics à 910 et 960  $\text{cm}^{-1}$  de la Figure 5.4.

Imogolite	$C_m$ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\eta_r$	$L$ (nm)	$A_{910}/A_{960}$
Méthyl	5,8	$3,20\pm 0,13$	318	1,076
Bromo	6,6	$1,69\pm 0,05$	153	1,024
Chloro	6,4	$1,40\pm 0,03$	114	0,992
Amino	8,2	$4,50\pm 0,30$	340	1,042
Propyl	6,7	$2,50\pm 0,08$	236	1,038
Vinyl	7,8	$3,96\pm 0,18$	317	1,071

La Figure 5.4 présente les spectres IR des dispersions d'imogolite-méthylée (cyan), d'imogolite-bromo (rouge), d'imogolite-chloro (vert), d'imogolite-amino (violet), d'imogolite-propyl (noir) et d'imogolite-vinyl (orange) avec une substitution initiale de 5 %. Le graphique (a) concerne les zones 4000 – 2800  $\text{cm}^{-1}$  et 1600 – 400  $\text{cm}^{-1}$  et le graphique (b) est un agrandissement de la zone 3100 – 2850  $\text{cm}^{-1}$ .

Les différents spectres sont similaires. Les pics associés aux groupes méthyles sont présents (2975/2915  $\text{cm}^{-1}$  associés aux élongations antisymétriques et symétriques des liaisons C–H ; 1270  $\text{cm}^{-1}$  associé à la déformation des groupes méthyles ; 780  $\text{cm}^{-1}$  associé à l'élongation de la liaison Si–C et au *rocking* des groupes méthyles).<sup>8-11</sup> Le doublet caractéristique de la forme tubulaire à 960/910  $\text{cm}^{-1}$  (associé à l'élongation des Si–O–Al) et les pics de structures dédoublés à 690/575/510  $\text{cm}^{-1}$  (associés aux modes de vibration des liaisons Al–O et à la déformation des liaisons Si–O–Si) ainsi que le pic à 420  $\text{cm}^{-1}$  (associé à la déformation des liaisons O–Al–O) sont caractéristiques de l'imogolite-méthylée.<sup>8, 9, 12</sup>

En revanche, nous pouvons observer que la hauteur relative entre les pics du doublet 910/960  $\text{cm}^{-1}$  évolue entre les dispersions. Nous avons vu au Chapitre 4 que le rapport d'intensité entre ceux-ci est lié à la proportion de sous-produits (proto-imogolites/allophanes) par rapport aux nanotubes *i.e.* plus le ratio est élevé plus la proportion d'imogolite est grande. Le rapport d'intensité relative mesuré entre les pics à 910 et 960  $\text{cm}^{-1}$  des différentes dispersions est présenté dans le Tableau 5.2. De nouveau, suivant la valeur du rapport, nous pouvons classer les dispersions en trois catégories : un rapport faible (< 1) ; un rapport intermédiaire ( $\approx 1,03$ ) ; un rapport élevé (> 1,06). La première catégorie regroupe l'imogolite-chloro, la deuxième l'imogolite-bromo, l'imogolite-amino et l'imogolite-propyl et la troisième l'imogolite-vinyl et l'imogolite-méthylée. Ces résultats corroborent les observations précédentes et suggèrent que la proportion de sous-produits est la plus forte dans la dispersion d'imogolite-chloro. Les dispersions d'imogolite-méthylée et vinyl présentent les plus faibles proportions de sous-produits.

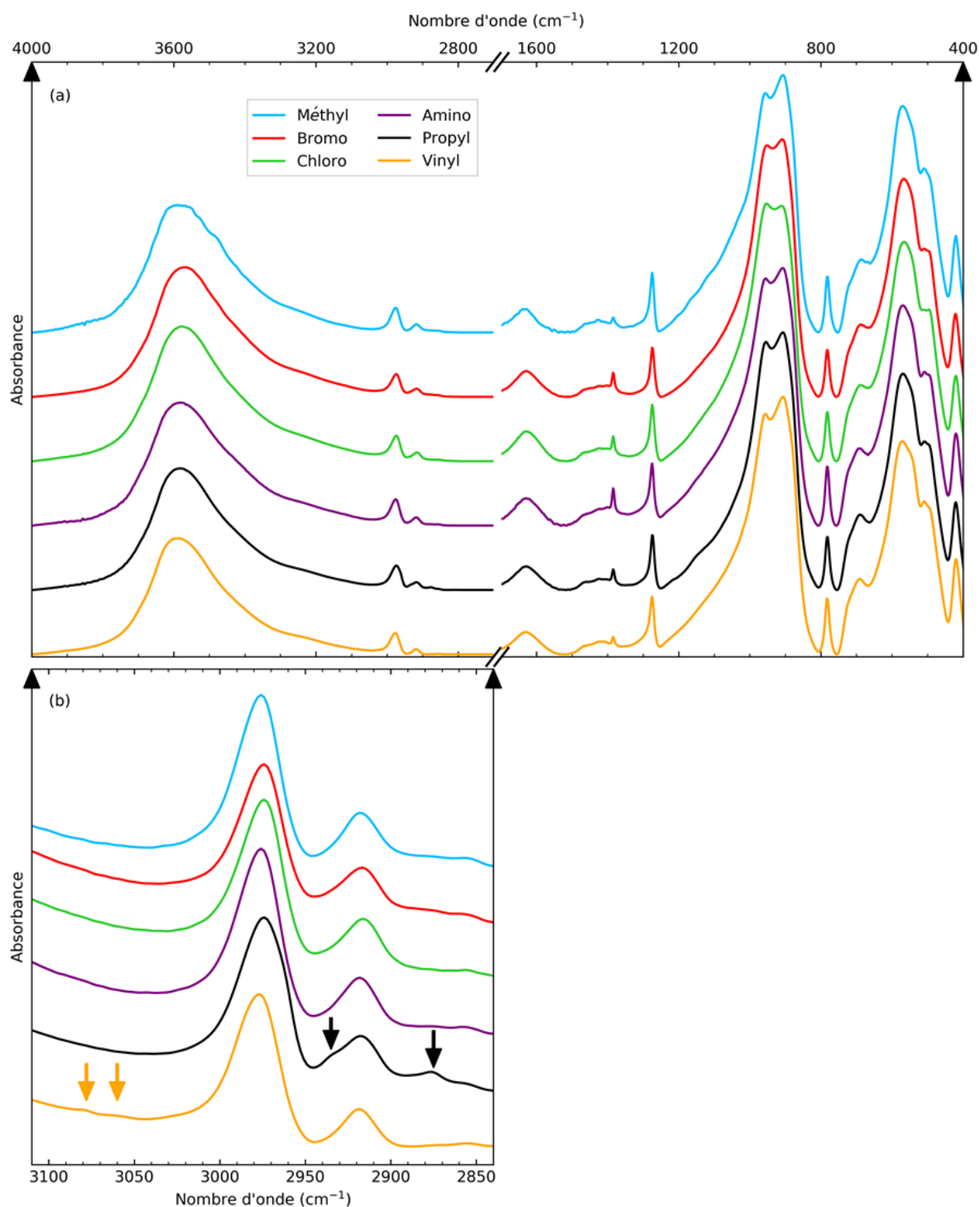


Figure 5.4 – Spectres IR des dispersions d'imogolite-méthylée (cyan), d'imogolite-bromo (rouge), d'imogolite-chloro (vert), d'imogolite-amino (violet), d'imogolite-propyl (noir) et d'imogolite-vinyl (orange) avec une substitution initiale de 5%. Le graphique (a) correspond aux zones 4000 – 2800  $\text{cm}^{-1}$  et 1600 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . Le graphique (b) est un zoom de la zone 3100 – 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Les deux flèches oranges à 3080 et 3060  $\text{cm}^{-1}$  mettent en évidence les pics des groupements vinyliques associés à l'élongation de  $=\text{C}-\text{H}$ . Les deux flèches en noir à 2935 et 2875  $\text{cm}^{-1}$  mettent en évidence les pics des groupements  $-\text{CH}_2-$  associés respectivement aux élongations antisymétrique et symétrique des  $\text{C}-\text{H}$ .

Concernant les groupes dopants ajoutés, les bandes de vibrations leurs étant associées ne sont pas facilement identifiables. Dans le cas des halogènes, les pics associés aux élongations des liaisons  $\text{C}-\text{X}$  (avec  $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ) sont situés dans la zone 800 – 500  $\text{cm}^{-1}$  où les vibrations  $\text{Al}-\text{O}$  de l'imogolite prédominent.<sup>13, 14</sup> Pour le groupe  $\text{C}-\text{NH}_2$ , l'élongation et la déformation des  $\text{N}-\text{H}$  et l'élongation de la

liaison C–N se trouvent vers 3450, 1600 et 1050  $\text{cm}^{-1}$  zones où les contributions principales sont respectivement les élongations des O–H, la déformation de l'eau et l'élongation des Si–O.<sup>13,14</sup> Seuls les spectres de l'imogolite-propyl (noire) et de l'imogolite-vinyl (orange) présentent des bandes supplémentaires (Figure 5.4 b). Concernant l'imogolite-propyl, les deux contributions à 2935 et 2875  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux élongations antisymétrique et symétrique des liaisons C–H dans  $\text{CH}_2$ . Pour la seconde, deux contributions à 3080 et 3060  $\text{cm}^{-1}$  sont identifiables. Elles correspondent aux élongations des liaisons =C–H.<sup>13,14</sup>

L'absence des pics typiques des groupes  $-\text{CH}_2-$  dans le cas de l'imogolite-bromo et l'imogolite-amino (nombre de groupes  $-\text{CH}_2-$  identique par fonction dopante) suggère que la proportion de groupes méthyles substitués est plus faible dans ces deux imogolites que dans le cas de l'imogolite-propyl.

### 5.1.3 Conclusion sur la synthèse d'imogolite hybride avec 5 % du précurseur de silicium (TMMS) substitué

La substitution de 5 % du précurseur de silicium (TMMS) par un silane dopant permet ainsi de remplacer une partie des groupes méthyles internes par de nouvelles fonctions chimiques. Cette méthode a l'avantage de se faire en une seule étape et ne nécessite pas de traitement post-synthèse. Les résultats indiquent que la fonctionnalisation ne change pas le diamètre des imogolites ou l'état d'agrégation des tubes mais modifie fortement la longueur moyenne et la proportion en sous-produit (proto-imogolite/allophane). Les deux groupes halogénés (chlorométhyl et 3-bromopropyl) sont ceux pour lesquels les tubes sont les plus courts et où la proportion en sous-produits est la plus forte. A l'inverse, les groupes 3-aminopropyl et vinyl sont ceux pour lesquels les tubes sont les plus longs et où la proportion en sous-produits est la plus faible (comparables à l'imogolite-méthylée). La spectroscopie IR met en évidence la présence des groupes typiques des fonctions dopantes de l'imogolites-propyl (groupes  $-\text{CH}_2-$ ) et de l'imogolite-vinyl ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Concernant les autres groupes dopants, leurs pics caractéristiques se situent soit au niveau des pics de structure de l'imogolite (notamment pour l'élongation des liaisons carbone-halogène), soit dans la bande massive associée aux élongations des O–H (notamment pour l'élongation des liaisons N–H), soit dans la bande de déformation de l'eau (notamment pour la déformation de  $-\text{NH}_2$ ) ou enfin ne sont tout simplement pas visible. Plus particulièrement, l'absence de pics dans le cas des imogolite-bromo et imogolite-amino suggère que la fonctionnalisation est moins importante pour ces nanotubes que pour l'imogolite-propyl. La modification de la proportion en sous-produits et de la longueur moyenne des imogolites indique que la présence des fonctions dopantes modifie les propriétés des proto-imogolites. Nous pouvons envisager que l'encombrement stérique de certaines fonctions puisse changer la courbure, la taille ou la réactivité des proto-imogolites.



### 5.2 Substitutions initiales de 20 % et 50 % du précurseur de silicium

La fonctionnalisation de la cavité interne de l'imogolite-méthylée avec une partie des groupes méthyles substitué par d'autres fonctions chimiques en une seule étape est donc possible. L'étude menée par Kang et *coll.* indique que dans le cas de greffages covalents de groupements organiques post-synthèse, la substitution des groupements silanols par des groupements dopants est d'environ 30%.<sup>4</sup> Une autre étude menée par Kang et *coll.* montre, quant à elle, que dans le cas d'une modification en une seule étape (durant la synthèse) le remplacement des silanols internes par des groupes organiques atteint 15 %. Pour une substitution initiale de 5 % du TMMS par les silanes, nous avons pu identifier la présence des fonctions dopantes uniquement dans le cas des dispersions d'imogolite-propyl et d'imogolite-vinyl. Nous avons alors augmenté la substitution initiale à 20 % et 50 % afin de mettre en évidence la présence des autres groupes testés.

Le protocole de synthèse utilisé est le même que pour la substitution à 5 %.

#### 5.2.1 Caractérisation des imogolites hybrides

La Figure 5.5 présente les photos des dispersions d'imogolite-bromo (en haut à gauche), d'imogolite-chloro (en haut au milieu), d'imogolite-amino (en haut à droite) d'imogolite-propyl (en bas à gauche) et d'imogolite-vinyl à 20 % (fond bleu) et 50 % (fond orange) de substitution du TMMS après dialyse. Contrairement à la substitution 5 %, pour les taux de 20 % et 50 %, il y a un effet visuel sur la qualité des dispersions.

Nous pouvons classer les dispersions en trois catégories suivant les évolutions observées. Pour la première qui regroupe l'imogolite-bromo et l'imogolite-propyl, nous pouvons observer que les dispersions sont turbides dès 20 % et que la turbidité augmente avec la substitution. Dans la deuxième catégorie qui regroupe l'imogolite-chloro et l'imogolite-amino, nous pouvons observer une légère augmentation de la turbidité par rapport à la substitution 5 % (respectivement Figure 5.1 (3) et Figure 5.1 (4)) et une diminution de celle-ci à la substitution 50 %. Enfin, dans le troisième groupe nous trouvons l'imogolite-vinyl qui devient turbide à la substitution la plus élevée. Cet aspect blanchâtre étant associé à la présence d'hydroxyde d'aluminium, les évolutions observées suggèrent que la proportion de ce sous-produit varie avec le groupe dopant et le taux de substitution.



Figure 5.5 – Photos des dispersions d'imogolite-bromo (en haut à gauche), d'imogolite-chloro (en haut au milieu), d'imogolite-amino (en haut à droite) d'imogolite-propyl (en bas à gauche) et d'imogolite-vinyl à 20 % (fond bleu) et 50 % (fond orange) de substitution du TMMS.

## 5.2.2 Courbes SAXS des dispersions à 20 % et 50 % de substitution

La Figure 5.6 présente les courbes SAXS des dispersions d'imogolite-bromo (a), d'imogolite-chloro (b), d'imogolite-amino (c), d'imogolite-propyl (d) et d'imogolite-vinyl (e) pour des taux de substitution de 5 % (courbes en pointillé), 20 % (courbes en tiret) et 50 % (courbes pleines) après dialyse. La courbe SAXS de l'imogolite-méthylée (cyan) a été ajoutée à chaque graphique. L'effet principal de l'augmentation de la substitution du précurseur TMMS par les silanes dopants est la modification de la qualité des dispersions *i.e.* la proportion de nanotubes par rapport aux sous-produits type allophanes/proto-imogolites. En effet, la forme caractéristique des oscillations obtenue dans le cas de l'imogolite-méthylée s'estompe du fait de la présence de ces sous-produits. Nous pouvons cependant noter que cette transition dépend du groupe dopant. Les diffractogrammes de l'imogolite-bromo (a) et de l'imogolite-chloro (b) présentent dès la substitution 5 % une composante (vers  $0,35 \text{ \AA}^{-1}$ ) attribuable aux proto-imogolites/allophanes. A partir de 20 % il n'est plus possible de distinguer la forme typique de l'imogolite. Les courbes SAXS de l'imogolite-amino (c) et l'imogolite-vinyl (e) ne sont

que très peu modifiés par la substitution à 20 % du précurseur TMMS par rapport à celles associées à une substitution de 5 %. Les positions du deuxième et troisième minimums d'intensité ne varient pas par rapport à l'imogolite-méthylée indiquant que les nanotubes dopés synthétisés ont un diamètre identique. Concernant l'imogolite-propyl, il est possible d'identifier la première oscillation associée à la forme tubulaire, cependant le reste de la courbe (pour  $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ) est déformé. Ainsi pour le dopage à 20 %, en se basant sur la forme des courbes (oscillations et position des extremums) nous pouvons déduire que la proportion de sous-produits par rapport aux nanotubes évolue dans le sens : vinyl < amino < propyl < bromo  $\approx$  chloro.

Concernant le dopage à 50 %, les courbes SAXS de l'imogolite-bromo, l'imogolite-chloro et l'imogolite-propyl sont similaires et ont une forme comparable à celle observée dans le cas de dispersion d'allophanes/proto-imogolites. Pour ces courbes, nous avons ajusté un modèle de sphères creuses avec comme rayons externe et interne 2,3 et 1,7 nm, une cavité interne vide (*i.e.* une DEI de  $0 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) et avec une densité électronique de paroi identique à celle de l'imogolite-méthylée. L'ajustement se fait à partir de la courbe de l'imogolite-propyl où les deuxième, troisième et quatrième minimums d'intensité sont visibles. Ces sphères ont une taille comparable à celles modélisées dans le cas de la dispersion d'allophane-méthylée (Figure 4.24). Bien que le premier minimum d'intensité vers  $0,15 \text{ \AA}^{-1}$  ne soit pas clairement identifiable pour ces trois dispersions, nous pouvons remarquer que la position de celui-ci évolue suivant le type de groupe dopant. La DEI permettant d'ajuster le premier minimum d'intensité est pour l'imogolite-bromo et l'imogolite-chloro de  $0,11 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$  et pour l'imogolite-propyl de  $0,22 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ . Le décalage observé peut être lié à la présence d'autres sous-produits, à l'état d'agrégation des sphères ou encore à la présence d'alcools piégés dans la cavité interne non éliminés durant l'étape de dialyse.

Concernant l'imogolite-vinyl, la substitution de la moitié du TMMS change fortement la forme de la courbe de diffusion. Les oscillations dues aux nanotubes sont encore identifiables mais la proportion de sous-produits semble plus important que pour la dispersion à 20 % de substitution. Enfin dans le cas de l'imogolite-amino, la courbe SAXS ne ressemble ni aux imogolites ni aux sous-produits. Le précurseur utilisé dans le cadre du dopage-amino est le (3-aminopropyl)triméthoxysilane. Ce composé peut interagir de plusieurs façons du fait de la présence de la fonction amine et former de nombreux assemblages plus ou moins complexes.<sup>15</sup> La dispersion peut ainsi être un mélange entre des proto-imogolite/allophane/imogolites et des structures amorphes hybride de silice.

## 5.2 Substitutions initiales de 20 % et 50 % du précurseur de silicium

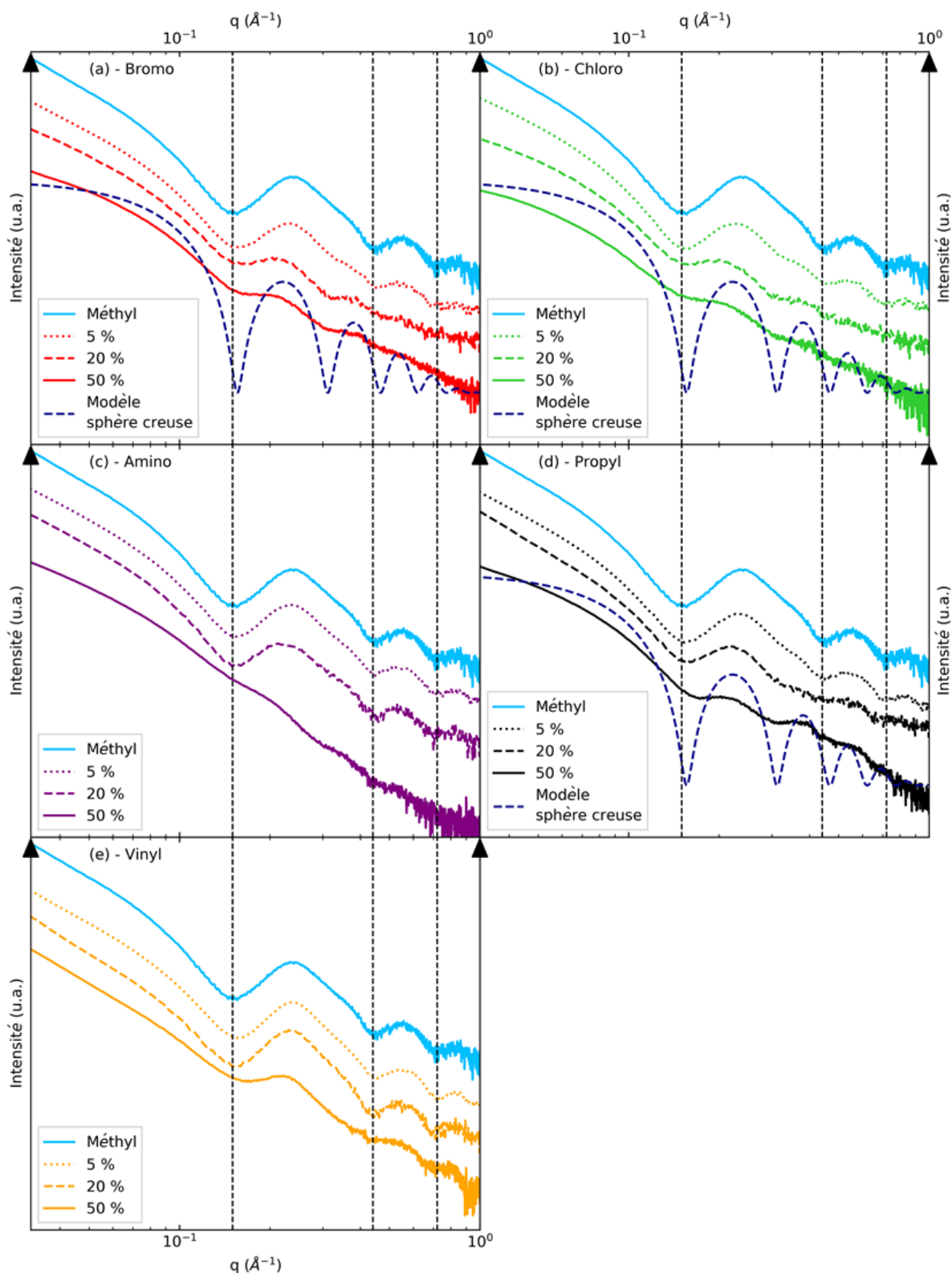


Figure 5.6 – Courbes SAXS des dispersions d'imogolite-bromo (a), d'imogolite-chloro (b), d'imogolite-amino (c), d'imogolite-propyl (d) et d'imogolite-vinyl (e) pour des taux de substitution de 5 % (courbes en pointillé), 20 % (courbes en tiret) et 50 % (courbes pleines) après dialyse. La courbe en cyan correspond à celle de l'imogolite-méthylée (cyan). Les droites verticales en pointillé mettent en évidence les positions des trois minimums d'intensité de la courbe SAXS de l'imogolite-méthylée. La courbe en tiret bleu foncé correspond à la courbe de diffusion associée au modèle de sphère creuse.

### 5.2.3 Spectres IR des dispersions à 20 % de substitution

La Figure 5.7 présente les spectres IR des dispersions d'imogolite-méthylée (cyan), d'imogolite-bromo (rouge), d'imogolite-chloro (vert), d'imogolite-amino (violet), d'imogolite-propyl (noir) et d'imogolite-vinyl (orange) avec une substitution initiale de 20 %. Le graphique (a) concerne les zones  $4000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  et  $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , le graphique (b) est un agrandissement de la zone  $3100 - 2850 \text{ cm}^{-1}$  et le graphique (c) de la zone  $1800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous pouvons tout d'abord remarquer que des pics supplémentaires à 3655, 3551, 3530, 3474, 3441 et  $3423 \text{ cm}^{-1}$ , associés à la présence d'hydroxyde d'aluminium sont observables pour les 5 hybrides, dans la zone  $4000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>16-18</sup> Ils ne sont pas visibles dans le cas des hybrides à 5 % (Figure 5.4). Ceci peut notamment être dû à la fois à une température moyenne plus élevée durant l'étape de croissance (favorisant la formation des hydroxydes d'aluminium) où à la réactivité plus lente (formation des liaisons entre les siliciums et les aluminiums) des silanes dopants. Suivant l'intensité relatives de ces pics, nous pouvons estimer que la proportion d'hydroxyde d'aluminium est la plus élevée dans les dispersions d'imogolite-bromo et d'imogolite-chloro. A l'inverse, cette proportion est la plus faible dans la dispersion d'imogolite-vinyl.

Les modifications les plus remarquables se situent au niveau des pics de structure de l'imogolite (*i.e.* la zone  $1200 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) et notamment pour les imogolites dopées avec des groupes halogénés. Ces dispersions ne présentent plus le doublet caractéristique de la forme tubulaire mais un pic vers  $955 \text{ cm}^{-1}$  et un épaulement vers  $910 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, les pics vers 695/560/495 ne sont plus dédoublés. Concernant, les spectres de l'imogolite-amino et de l'imogolite-propyl, nous pouvons noter que les pics associés aux vibrations Al-O et Si-O-Si sont dédoublés et que le doublet vers  $945 \text{ cm}^{-1}$  est identifiable. Cependant, alors que le rapport d'intensité entre le pic à  $910 \text{ cm}^{-1}$  et celui à  $960 \text{ cm}^{-1}$  est supérieur à 1 pour la substitution à 5 % (Tableau 5.2), pour cette substitution à 20 % celui-ci est inférieur (respectivement de 0,990 et de 0,941 pour l'imogolite-amino et l'imogolite-propyl). Enfin, nous pouvons observer la présence d'un pic supplémentaire vers  $1025 \text{ cm}^{-1}$  associable aux hydroxydes d'aluminium.<sup>16-18</sup> La présence de ce pic peut augmenter l'intensité relative du pic à  $960 \text{ cm}^{-1}$  impactant ainsi le rapport d'intensité. Enfin, la courbe associée à l'imogolite-vinyl est celle qui est la moins impactée par la modification de la substitution. Nous pouvons néanmoins remarquer que le rapport d'intensité des pics associés à l'élongation des liaisons Si-O-Al a diminué (1,059) par rapport à la substitution à 5 % (Tableau 5.2).

La diminution de ce rapport pour les différentes dispersions ainsi que la présence de pics simples non dédoublés indiquent que la proportion en sous-produits de type proto-imogolites/allophanes a augmenté par rapport à la substitution à 5 %. De plus, en se basant sur ce rapport, nous pouvons déduire que cette proportion évolue dans le sens imogolite-bromo  $\approx$  imogolite-chloro  $>$  imogolite-propyl  $\approx$  imogolite-amino  $>$  imogolite-vinyl. Ces résultats corroborent les observations faites à partir des courbes de diffusion (Figure 5.6).

## 5.2 Substitutions initiales de 20 % et 50 % du précurseur de silicium

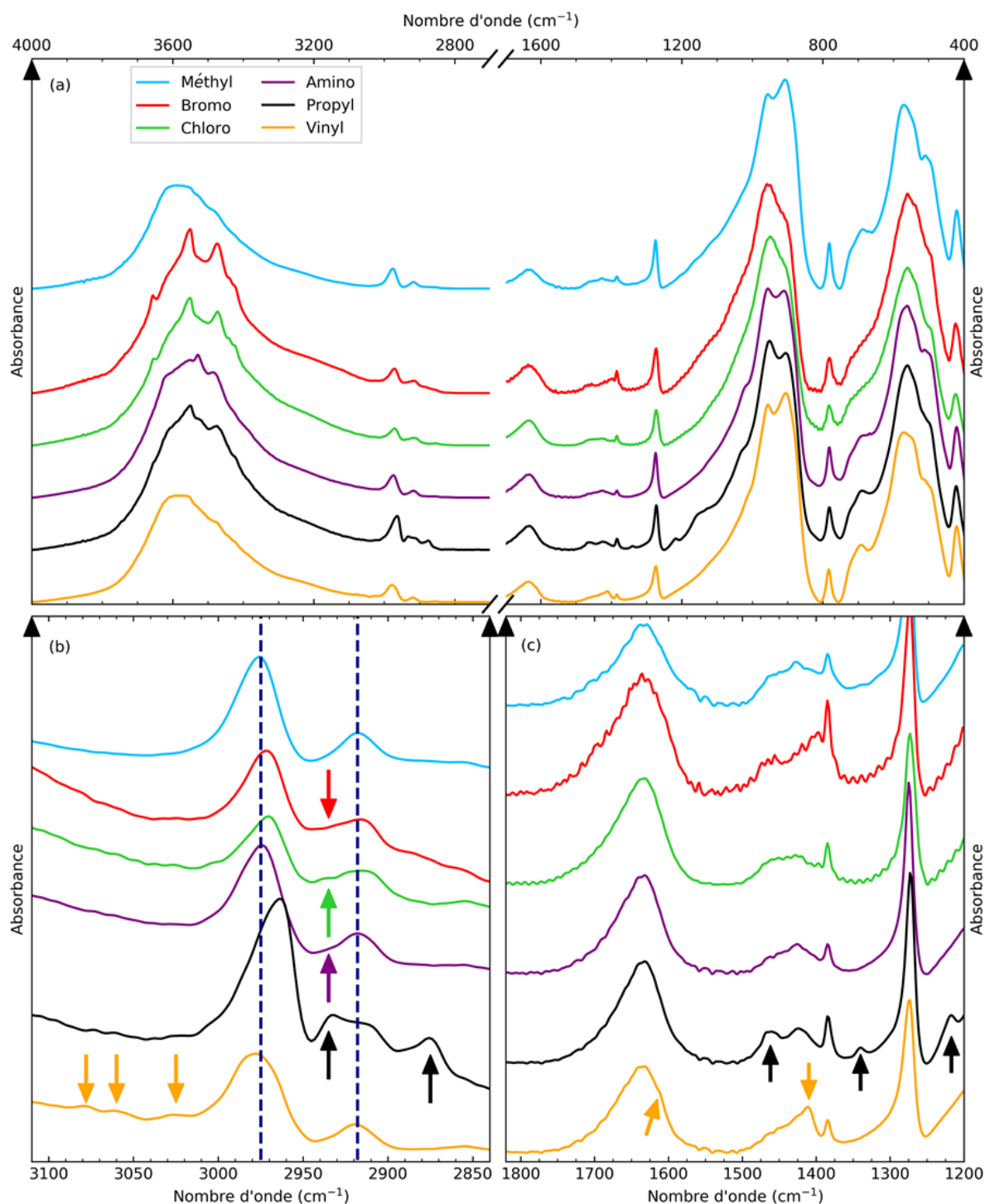


Figure 5.7 – Spectres IR des dispersions d'imogolite-méthylée (cyan), d'imogolite-bromo (rouge), d'imogolite-chloro (vert), d'imogolite-amino (violet), d'imogolite-propyl (noir) et d'imogolite-vinyl (orange) avec une substitution initiale de 20 %. Le graphique (a) correspond aux zones 4000 – 2800 et 1600 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . Le graphique (b) est un agrandissement de la zone 3100 – 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Les trois flèches oranges à 3080 et 3060 et 3025  $\text{cm}^{-1}$  mettent en évidence les pics des groupements vinyls associés à l'élongation des  $=\text{C}-\text{H}$ . Les flèches noire, violette, verte et rouge vers 2935  $\text{cm}^{-1}$  sont associées aux élongations antisymétriques des liaisons  $\text{C}-\text{H}$  et la flèche noire à 2875  $\text{cm}^{-1}$  aux élongations symétriques des groupes  $-\text{CH}_2-$ . Les deux droites verticales en bleu foncé sont situées respectivement au niveau du maximum d'absorbance des élongations antisymétriques et symétriques des groupes méthyles de l'imogolite-méthylée. Le graphique (c) est un agrandissement de la zone 1800 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Les deux flèches oranges à 1615 et 1410  $\text{cm}^{-1}$  sont associées respectivement à l'élongation de  $\text{C}=\text{C}$  et à la déformation dans le plan de  $=\text{CH}_2$ . Les flèches noires situées à 1465, 1340 et 1218  $\text{cm}^{-1}$  sont associées respectivement à la déformation dans le plan (cisaillement) de  $-\text{CH}_2-$ , à la déformation dans le plan symétrique de  $-\text{CH}_3$  et à l'élongation de  $\text{C}-\text{C}$ .

Des bandes associées à la présence des groupes dopants sont également visibles dans les zones à  $3100 - 2850 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.7 b) et à  $1800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.7 c). Concernant la première et plus particulièrement la courbe de l'imogolite-propyl, nous pouvons observer que les deux pics à  $2930$  et  $2875 \text{ cm}^{-1}$  (associés respectivement aux élongations antisymétriques et symétriques des liaisons C–H des groupes  $-\text{CH}_2-$ ) sont plus intenses pour la substitution à 20 % comparés à ceux de la substitution 5 %. Ceux-ci corroborent la présence des groupements  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  dans la cavité interne. Nous pouvons également remarquer que le pic situé vers  $2975 \text{ cm}^{-1}$  (associé aux élongations antisymétriques des liaisons C–H dans  $-\text{CH}_3$ ) est déformé par rapport à celui de l'imogolite-méthylée. La présence de deux types de groupements  $-\text{CH}_3$  ( $\text{Si}-\text{CH}_3$  et  $\text{SiC}_2\text{H}_4-\text{CH}_3$ ) dans la cavité peut expliquer cette déformation. Dans le cas de l'imogolite-vinyl, les deux pics à  $3080$  et  $3060 \text{ cm}^{-1}$  associés aux élongations des liaisons des  $=\text{C}-\text{H}$  sont aussi plus intenses. Un pic supplémentaire est observable à  $3025 \text{ cm}^{-1}$ . Il peut être associé à l'élongation des  $=\text{C}-\text{H}$  comme pour les deux précédents. La présence de ces trois pics tend à indiquer que les trois liaisons  $=\text{C}-\text{H}$  du groupement  $-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$  ne sont pas équivalents. Afin d'attribuer chaque bande à chaque liaison il serait nécessaire d'utiliser des groupes vinyls substitués par des groupements alkyles. Cependant, la bande à plus bas nombre d'onde semble correspondre à  $=\text{CH}$  tandis que les deux autres à  $3080$  et  $3060 \text{ cm}^{-1}$  pourraient être associés aux deux  $=\text{C}-\text{H}$  de  $=\text{CH}_2$ .<sup>14</sup> De plus comme, comme pour le propyl, le pic à  $2975 \text{ cm}^{-1}$  est déformé par rapport à l'imogolite-méthylée. Cette déformation peut, quant à elle, être associée à l'élongation symétrique des liaisons C–H de  $=\text{CH}_2$  (les deux autres pics associés à  $=\text{CH}_2$  étant les élongations antisymétriques (Figure 5.8)).

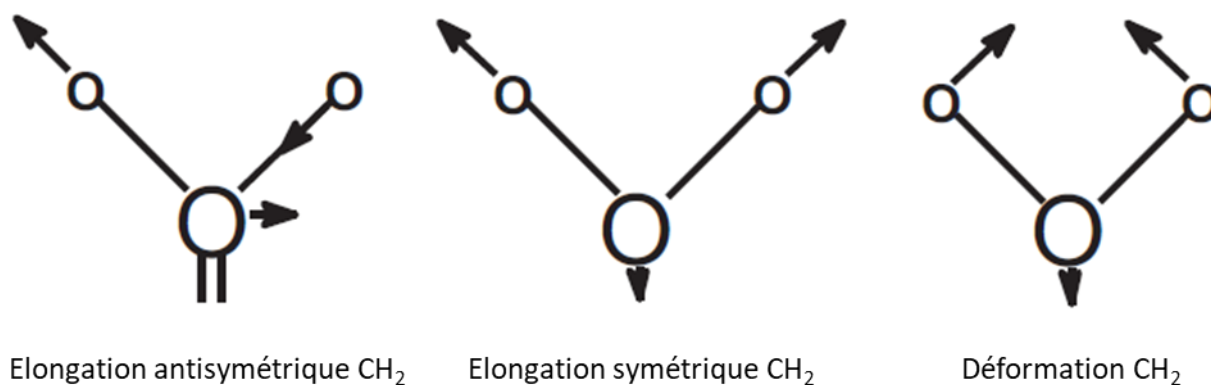


Figure 5.8 - Vibrations dans le plan des alcènes. O et o représentent respectivement les atomes de carbones et d'hydrogènes. Les flèches illustrent le mouvement des atomes.<sup>14</sup>

Concernant les courbes de l'imogolite-bromo, l'imogolite-chloro et de l'imogolite-amino, nous pouvons remarquer la présence d'un pic vers  $2935 \text{ cm}^{-1}$  associé aux élongations antisymétriques des liaisons C–H des groupes  $-\text{CH}_2-$ . De nouveau, nous pouvons noter une modification de la position du maximum d'absorbance du pic associé aux élongations antisymétriques de ces liaisons pour les groupes  $-\text{CH}_3$ . Enfin, nous pouvons noter que les bandes associées aux groupes méthyles des imogolites dopées sont moins intenses que dans le cas de l'imogolite-méthylée.

Concernant la seconde zone à  $1800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.7 c), nous pouvons noter la présence de nouveaux pics pour l'imogolite-propyl et l'imogolite-vinyl. Tout d'abord, concernant cette dernière, la déformation de la bande associée à la vibration de l'eau à  $1615 \text{ cm}^{-1}$  et le pic à  $1410 \text{ cm}^{-1}$  (mis en évidence par les flèches en noir) sont attribuables respectivement à l'élongation de  $\text{C}=\text{C}$  et à la déformation dans le plan de  $=\text{CH}_2$ .<sup>13,14</sup> La courbe associée à l'imogolite-propyl a 3 pics supplémentaires comparée à l'imogolite-méthylée. Ils sont situés à  $1465$ ,  $1340$  et  $1218 \text{ cm}^{-1}$  et sont associés

respectivement à la déformation dans le plan (cisaillement) des  $-\text{CH}_2-$ , à la déformation dans le plan symétrique des  $-\text{CH}_3$  et à l'élongation de  $\text{C}-\text{C}$ .<sup>13, 14</sup> Il est intéressant de noter que le pic à  $1340\text{ cm}^{-1}$  n'est pas visible dans le cas de l'imogolite-méthylée. Nous pouvons supposer que cette vibration particulière n'est pas active en IR à cause du confinement des groupes méthyles portés par les siliciums (par rapport à ceux dans les groupes propyls).

La présence de ces différents pics attribuables aux groupes dopants corrobore de nouveau la substitution de certains groupes méthyles et la fonctionnalisation de la cavité interne. L'augmentation de la substitution initiale de 5 % à 20 % a deux conséquences sur les dispersions : la première est un accroissement de la proportion de sous-produits (hydroxydes d'aluminium et proto-imogolites/allophanes) ; la seconde une augmentation du remplacement des groupes méthyles par les fonctions dopantes. Notamment, dans le cas de l'imogolite-bromo, l'imogolite-chloro et l'imogolite-amino nous avons mis en évidence la présence des groupes  $-\text{CH}_2-$  associés aux fonctions dopantes.

### 5.2.4 Spectres IR des dispersions à 50 % de substitution

La Figure 5.9 présente les spectres IR des dispersions d'imogolite-méthylée (cyan), d'imogolite-bromo (rouge), d'imogolite-chloro (vert), d'imogolite-amino (violet), d'imogolite-propyl (noir) et d'imogolite-vinyl (orange) avec une substitution initiale de 50 %. Le graphique (a) concerne les zones  $4000 - 2800\text{ cm}^{-1}$  et  $1600 - 400\text{ cm}^{-1}$ , le graphique (b) est un agrandissement de la zone  $3100 - 2850\text{ cm}^{-1}$  et le graphique (c) de la zone  $1800 - 1200\text{ cm}^{-1}$ .

Dans la zone  $4000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ , comme pour les hybrides à 20 %, des pics à  $3655$ ,  $3551$ ,  $3472$ ,  $3439$  et  $3425\text{ cm}^{-1}$  associés à la présence d'hydroxyde d'aluminium sont observables notamment pour l'imogolite-bromo et l'imogolite-propyl. Pour l'imogolite-amino, cette zone comporte des bandes larges. Celles-ci peuvent être associées à une plus grande proportion d'eau dans l'échantillon (corroborée par la bande de la déformation de l'eau plus intense comparée aux autres hybrides) et également aux liaisons  $\text{N}-\text{H}$  des groupements  $-\text{NH}_2$ . Cette bande est comparable à celle obtenue dans le cas d'une dispersions d'imogolite-méthylée non dialysée (Figure 4.17 courbe cyan) ce qui corrobore la présence de structure amorphe hybride de silice non éliminée par la dialyse.

Concernant la zone des pics de structure de l'imogolite, suivant le groupe dopant, l'augmentation à 50 % de la substitution initiale modifie de nouveau les différentes bandes. Tout d'abord, dans le cas de l'imogolite-bromo et de l'imogolite-chloro, nous pouvons observer que cette zone est comparable à celle obtenue dans le cas de l'allophane-méthylée (Figure 4.23 courbe verte). L'épaule vers  $910\text{ cm}^{-1}$  et le pic à  $780\text{ cm}^{-1}$  (associé à l'élongation  $\text{Si}-\text{C}$  et au *rocking* des groupes méthyles) sont de moins en moins intenses. Ceci tend à indiquer que la proportion d'objets à géométrie sphérique croît.



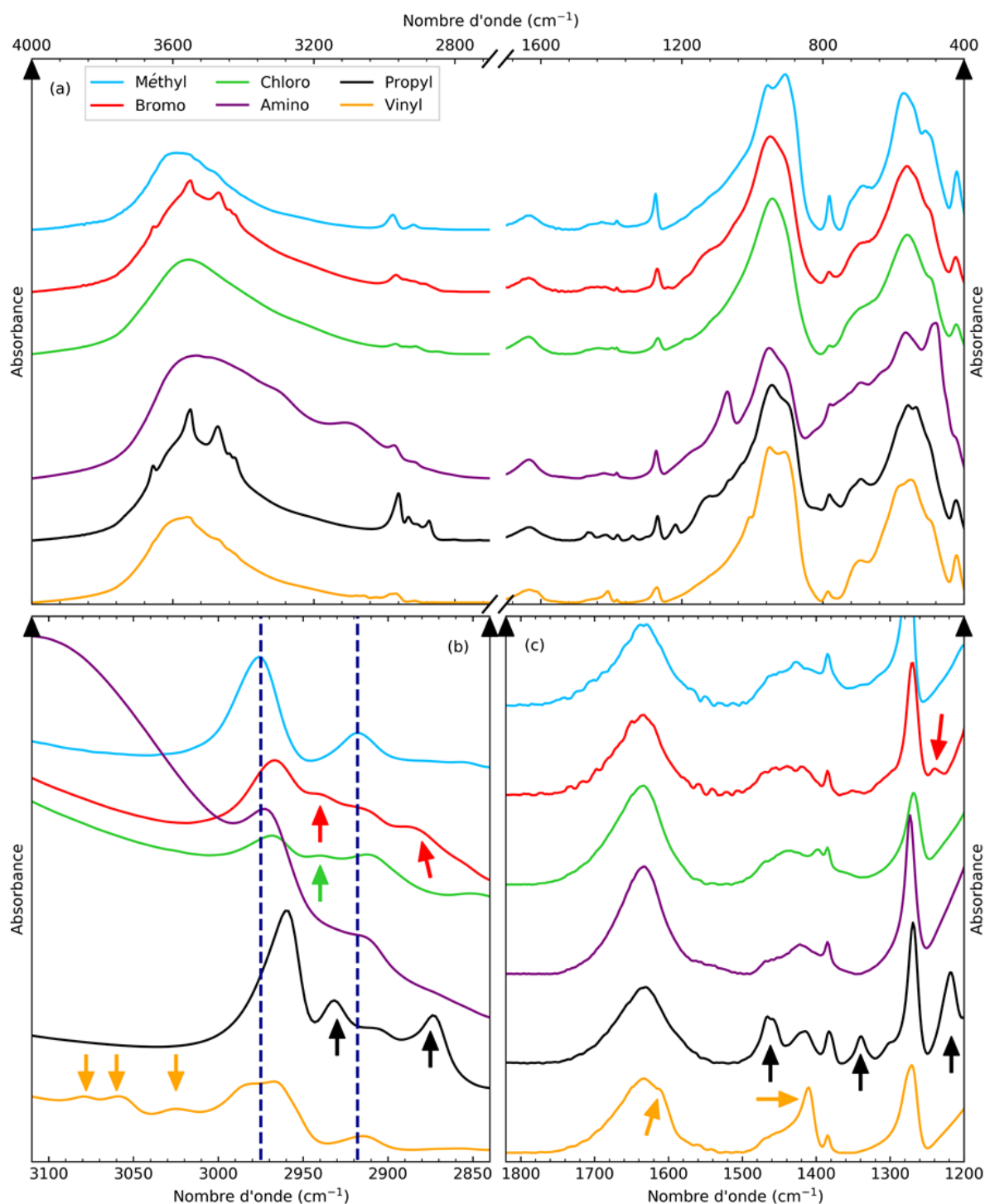


Figure 5.9 – Spectres IR des dispersions d'imogolite-méthylée (cyan), d'imogolite-bromo (rouge), d'imogolite-chloro (vert), d'imogolite-amino (violet), d'imogolite-propyl (noir) et d'imogolite-vinyl (orange) avec une substitution initiale de 50 %. Le graphique (a) correspond aux zones 4000 – 2800 et 1600 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . Le graphique (b) est un agrandissement de la zone 3100 – 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Les trois flèches oranges à 3080 et 3060 et 3025  $\text{cm}^{-1}$  mettent en évidence les pics des groupements vinyls associés à l'élongation des  $=\text{C}-\text{H}$ . Les flèches noires, verte et rouges vers 2935 et 2875  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement associées aux élongations antisymétriques et symétriques des liaisons  $\text{C}-\text{H}$  des groupes  $-\text{CH}_2-$ . Les deux droites verticales en bleu foncé sont situées respectivement au niveau du maximum d'absorbance des élongations antisymétriques et symétriques des liaisons  $\text{C}-\text{H}$  des groupes méthyles de l'imogolite-méthylée. Le graphique (c) est un agrandissement de la zone 1800 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Les deux flèches oranges à 1615 et 1410  $\text{cm}^{-1}$  sont associés respectivement à l'élongation de  $\text{C}=\text{C}$  et à la déformation dans le plan de  $=\text{CH}_2$ . Les flèches noire et rouge situées à 1218  $\text{cm}^{-1}$  sont associées à l'élongation de  $\text{C}-\text{C}$ . Les flèches noires à 1465 et 1340  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement attribuées à la déformation dans le plan (cisaillement) de  $-\text{CH}_2-$  et à la déformation dans le plan symétrique de  $-\text{CH}_3$ .

Concernant l'imogolite-amino, cette zone présente de nombreux pics supplémentaires. Le pic fin à  $1075\text{ cm}^{-1}$  peut être associé à l'élongation de la liaison C–N. La zone correspondant aux vibrations des Al–O est très déformée. Il est toujours possible de distinguer certains des pics présents dans l'imogolite-méthylée notamment à  $780$ ,  $690$ ,  $570$  et  $420\text{ cm}^{-1}$ . Cependant, leurs forme et intensité relative ne sont pas comparables à celles de l'imogolite-méthylée. Ceci confirme l'observation faite à partir de la courbe SAXS pour cette hybride (Figure 5.6 c). La présence du pic à  $960\text{ cm}^{-1}$  avec son épaulement vers  $910\text{ cm}^{-1}$  indique que des composés avec une ImoLS sphérique ou tubulaire sont présents.

Concernant l'imogolite-propyl, un pic à  $960\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement vers  $910\text{ cm}^{-1}$  à remplacer le doublet visible dans le cas de la substitution à 20 %. Ceci indique que la proportion de sous-produits par rapport aux nanotubes a augmenté avec la substitution. Nous pouvons observer que la zone associée aux vibrations des liaisons Al–O est très déformée par rapport à l'imogolite-méthylée ou au spectre de l'imogolite-propyl pour une substitution de 20 % (Figure 5.7 courbe noire). Cette modification peut être liée à la proportion plus élevée en sous-produits (hydroxydes d'aluminium et proto-imogolites/allophanes).

Concernant l'imogolite-vinyl, nous pouvons observer que le doublet vers  $945\text{ cm}^{-1}$  (typique de la forme tubulaire) est toujours visible mais le rapport d'intensité relative entre le pic à  $910\text{ cm}^{-1}$  et celui à  $960\text{ cm}^{-1}$  est inférieur à 1 (0,970). De plus, la zone associée aux vibrations Al–O est moins bien définie que dans le cas de l'imogolite-méthylée ou pour la substitution à 20 % (Figure 5.7 courbe orange). Nous pouvons également remarquer que le pic à  $780\text{ cm}^{-1}$  est beaucoup moins intense par rapport à la substitution à 20 %. Ceux-ci tendent à indiquer que la proportion de sous-produits (proto-imogolites/allophanes) et le remplacement des groupes méthyles par des groupes vinyles augmentent.

Concernant la zone  $3100 - 2850\text{ cm}^{-1}$  (Figure 5.9 b), les observations faites précédemment dans le cadre des hybrides à 20 % sont également valable pour la substitution à 50 %. Plus particulièrement, pour la courbe de l'imogolite-propyl, les deux pics à  $2935$  et  $2875\text{ cm}^{-1}$ , associés respectivement aux élongations antisymétriques et symétriques des liaisons C–H de  $-\text{CH}_2-$ , sont plus intenses que pour le dopage à 20 %. Le pic situé à  $2970\text{ cm}^{-1}$  associé l'élongation antisymétrique des liaisons C–H de  $-\text{CH}_3$  est décalé à  $2960\text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas de l'imogolite-vinyl, les trois pics à  $3080$ ,  $3060$  et  $3025\text{ cm}^{-1}$ , associés aux élongations antisymétriques des trois liaisons  $=\text{C}-\text{H}$  des groupes  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , sont plus intenses que pour le dopage à 20 %. De même, nous pouvons remarquer que le pic vers  $2970\text{ cm}^{-1}$  est dédoublé et les maximums d'absorbance se situent à  $2980$  et  $2965\text{ cm}^{-1}$ . Ceux-ci sont attribués aux élongations symétriques et antisymétriques des liaisons C–H de  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  et de  $-\text{CH}_3$ . Dans le cas de l'imogolite-bromo, nous pouvons noter que les pics associés aux élongations antisymétriques et symétriques des liaisons C–H de  $-\text{CH}_2-$  sont visibles à  $2940$  et  $2890\text{ cm}^{-1}$ . Concernant l'imogolite-chloro, seul le pic vers  $2940\text{ cm}^{-1}$  est visible. Enfin, pour l'imogolite-amino, nous ne distinguons que les pics associés aux groupes  $-\text{CH}_3$  vers  $2970$  et  $2920\text{ cm}^{-1}$ . Pour ces hybrides, nous pouvons observer que, dans cette zone, l'aire des deux pics associés aux groupes méthyles a diminué (hormis dans le cas de l'imogolite-propyl) par rapport à celle des groupes  $-\text{CH}_2-$ .

Au sujet de la zone à  $1800 - 1200\text{ cm}^{-1}$ , nous pouvons remarquer que, dans le cas de l'imogolite-propyl et l'imogolite-vinyl, l'aire des pics associées aux deux groupes ( $1465/1350/1225\text{ cm}^{-1}$  pour la première et  $1615/1410\text{ cm}^{-1}$ ) a augmenté par rapport aux cas où la substitution est de 20 %. Concernant les autres imogolites dopées, seule l'imogolite-bromo a un pic supplémentaire vers  $1220\text{ cm}^{-1}$  attribuable à l'élongations des liaisons C–C.

### 5.2.5 Conclusion sur la synthèse d'imogolite hybride avec 20 % et 50 % du précurseur de silicium (TMMS) substitué

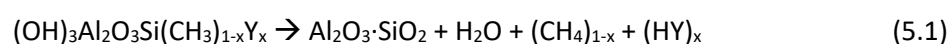
Nous avons étudié ici la synthèse de dispersions d'imogolite hybride avec 20 % et 50 % du TMMS substitué. Les résultats indiquent que la fonctionnalisation ne modifie pas le diamètre des nanotubes produits mais change les proportions en sous-produits par rapport aux imogolites. Pour tous les groupes dopants testés, nous observons que les proportions en hydroxyde d'aluminium et en proto-imogolites/allophanes augmentent avec le taux de substitution. Cependant, la variation de la proportion de ces sous-produits dépend du groupe dopant. Pour les deux groupes halogénés (3-bromopropyl et chlorométhyl), nous avons observé que, dès la substitution à 5 %, les spectres IR et les courbes SAXS mettent en évidence la présence de proto-imogolites/allophanes dans les dispersions. A 20 % de substitution, nous ne distinguons plus les bandes (doublet à 910/960  $\text{cm}^{-1}$ ) ou les oscillations caractéristiques de la forme tubulaire de l'imogolite. A 50 % les courbes de diffusions peuvent être modélisées par des sphères creuses dont les rayons externe et interne sont de 2,3 et 1,7 nm. Concernant les groupes 3-aminopropyle et propyle, à 20 % de substitution les dispersions semblent toujours être constituées par des nanotubes. Cependant à 50 %, les spectres IR et les courbes de diffusion mettent en évidence que les dispersions sont constituées de sous-produits (proto-imogolites/allophanes et hydroxydes d'aluminium) pour la première et d'un mélange entre des proto-imogolites et des structures amorphes de silice pour la seconde. Enfin, le groupe vinyl est celui pour lequel la qualité des dispersions est la moins impactée par rapport aux autres groupes.

L'augmentation du taux de substitution nous a permis, de mettre en évidence la présence des groupes dopants, la modification des pics associés aux groupes méthyles (décalage de bandes, modification de l'aire relative) ainsi que l'évolution de la proportion de nanotubes par rapport aux sous-produits. Cependant, avec ces seules analyses, nous ne pouvons pas dire quelle est la proportion de fonctions dopantes présentes et si ces fonctions sont dans la cavité interne des nanotubes. Par la suite, nous essayerons de répondre à ces deux questions.

## 5.3 Quantification du dopage de la cavité interne

### 5.3.1 Considérations théoriques

Tout d'abord, nous allons évaluer les pertes de masses associées aux différents groupes dopants. Si nous supposons que les différentes dispersions sont constituées uniquement de nanotubes sans défauts et que le taux de substitution du TMMS correspond au dopage de la cavité interne, alors la formule chimique des imogolites est  $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_{1-x}\text{Y}_x$  avec  $x = 5 \%$ ,  $20 \%$  ou  $50 \%$  le taux de substitution et  $\text{Y} = \text{C}_3\text{H}_6\text{Br}$ , ...,  $\text{C}_2\text{H}_3$  les différentes fonctions dopantes. Si nous supposons maintenant qu'à haute température, tous les groupes internes organiques sont éliminés et que l'imogolite se transforme en oxyde par déshydroxylation, le mécanisme de dégradation thermique est :



Nous pouvons ainsi calculer pour chaque groupe dopant et pour chaque taux de substitution/dopage les pourcentages massiques associés à la perte de l'eau de structure, aux groupes méthyles et aux groupes dopants.

### 5.3 Quantification du dopage de la cavité interne

Les différentes pertes de masse calculées pour les différents taux de substitutions sont présentées dans le Tableau 5.3. Dans le cas de la substitution à 5 %, nous pouvons remarquer que la différence entre les pourcentages massiques associés à la masse totale perdue entre l'imogolite-méthylée et l'imogolite-bromo est de 2,5 % et de 1 % pour les autres hybrides.

Tableau 5.3 – Pourcentages massiques associés à la déshydroxylation sous forme d'eau  $\%_{\text{déshydroxylation}}$ , à l'élimination des groupes méthyles sous forme de  $\text{CH}_4$   $\%_{\text{CH}_4}$  et des groupes dopants sous forme de  $\text{HY}$   $\%_{\text{HY}}$  et le pourcentage massique totale perdue  $\%_{\text{perdue}}^{\text{totale}}$  pour les substitutions/dopages à 5 %, 20 % et 50 %

Substitution/dopage à 5 %				
Imogolite	$\%_{\text{déshydroxylation}}$	$\%_{\text{CH}_4}$	$\%_{\text{HY}}$	$\%_{\text{perdue}}^{\text{totale}}$
Méthyl	9,0	8,0	–	17,0
Bromo	9,0	7,5	3,0	19,5
Chloro	9,0	7,5	1,5	18,0
Amino	9,0	7,5	1,5	18,5
Propyl	9,0	7,5	1,0	18,0
Vinyl	9,0	7,5	1,0	17,5

Substitution/dopage à 20 %				
Imogolite	$\%_{\text{déshydroxylation}}$	$\%_{\text{CH}_4}$	$\%_{\text{HY}}$	$\%_{\text{perdue}}^{\text{totale}}$
Bromo	8,5	6,0	11,5	25,5
Chloro	9,0	6,5	5,0	20,0
Amino	9,0	6,5	6,0	21,0
Propyl	9,0	6,5	4,5	19,5
Vinyl	9,0	6,5	3,0	18,5

Substitution/dopage à 50 %				
Imogolite	$\%_{\text{déshydroxylation}}$	$\%_{\text{CH}_4}$	$\%_{\text{HY}}$	$\%_{\text{perdue}}^{\text{totale}}$
Bromo	7,0	3,0	24,5	35,0
Chloro	8,5	4,0	12,0	24,0
Amino	8,5	3,5	13,5	25,5
Propyl	8,5	4,0	10,5	23,0
Vinyl	9,0	4,0	7,0	20,0

Pour le taux de substitution/dopage à 20 %, la différence entre le pourcentage massique associée à la masse totale perdue entre l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides est de 8,5 % pour l'imogolite-bromo, 1 % pour l'imogolite-vinyl et environ 3 % pour les autres. Pour le taux de 50 % cette différence est de 18 % pour l'imogolite-bromo, 2,5 % pour l'imogolite-vinyl et d'environ 7 %. Ainsi, suivant le dopage effectif de la cavité interne, il est possible de ne pas mesurer de différences entre l'imogolite-méthylée et les imogolites dopées.

### 5.3.2 Mesures thermogravimétriques

La Figure 5.10 présente les mesures ATG (courbes pleines) et DTG (courbes en tiret) de l'imogolite-méthylée (a), l'imogolite-bromo (b), l'imogolite-chloro (c), l'imogolite-amino (d), l'imogolite-propyl (e) et l'imogolite-vinyl (f). Les courbes de masse ne commencent pas à 100 % car les échantillons sont initialement laissés à équilibrer à 40°C plusieurs minutes. Les courbes dérivées mettent en évidence de la présence de deux régions centrées vers 70°C (commençant à 40°C et finissant vers 165°C) et vers 350°C (commençant vers 165°C et finissant vers 750°C) pour les différentes dispersions. La première est associée à la déshydratation et la seconde à la déshydroxylation et à l'élimination des groupes internes organiques.<sup>10, 19, 20</sup> Dans le cas de l'imogolite-méthylée, nous pouvons également remarquer un pic supplémentaire vers 230°C. Dans la littérature, ce pic n'a jamais été référencé. Seuls Zanzottera et *coll.* ont observé dans le cas de l'imogolite-hydroxyle un pic vers 270°C et dans le cas de l'imogolite-méthylée deux pics vers 300°C. En combinant la thermogravimétrie à la spectrométrie de masse, ils montrent que pour le premier nanotube, cette perte est due à l'élimination de l'eau et que pour le second, les deux pics sont liés à l'élimination des groupes méthyles. Nous pouvons donc envisager que le pic observé puisse être due à de l'eau piégée. Ce pic représente environ 1 % de la masse perdue et son origine est discutée en Annexe C.1. Pour les différents hybrides synthétisés, les deux pertes de masse (respectivement environ 13 % et 17 %) ne diffèrent que de quelques pourcents comparés à l'imogolite-méthylée. Afin de comparer les résultats obtenus aux calculs théoriques du Tableau 5.3, nous devons éliminer la composante liée à l'eau physisorbée. Il est généralement considéré que la déshydratation est complète pour une température de 250°C.<sup>21</sup> De plus, les mesures couplées en thermogravimétrie et spectrométrie de masse mettent en évidence que les groupes organiques présents dans la cavité interne sont éliminés à des températures supérieures à 250°C.<sup>4, 19</sup> Nous considérons donc que la perte de masse pour  $T < 250^\circ\text{C}$  est liée uniquement à cette eau physisorbée. Les pourcentages de masse perdue liés à l'élimination des groupes organiques/déshydroxylation (normalisés en éliminant la composante liée à l'eau physisorbée) sont présentées dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4 – Pourcentages de masse perdue associés à l'élimination de l'eau physisorbée  $\%_{\text{déshydratation}}$  (pour  $T < 250^\circ\text{C}$ ) et à l'élimination des groupes organiques/déshydroxylation  $\%_{\text{organique/déshydroxylation}}$  (pour  $T > 250^\circ\text{C}$ ) pour l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides avec une substitution initiale de 5 %. Le deuxième pourcentage a été normalisé en éliminant la composante liée à l'eau physisorbée.

Imogolite	$\%_{\text{déshydratation}}$	$\%_{\text{organique/déshydroxylation}}$
Méthyl	16,0	15,5
Bromo	17,0	18,5
Chloro	16,0	16,5
Amino	17,5	16,5
Propyl	17,0	17,5
Vinyl	16,5	17,5

Nous pouvons observer que la proportion liée à l'eau physisorbée ( $\approx 16,5\%$ ) ne varie pas de façon significative entre les différentes dispersions. Cette valeur est comparable à celle obtenue par Zanzottera et *coll.* ( $\approx 13,5\%$ ) et plus faible que celle obtenue par Liao et *coll.* ( $\approx 22,5\%$ ).<sup>19, 20</sup> Les différences observées sont liées en partie au stockage des poudres. Dans le cas de nos expériences, celles-ci ont été laissées à température ambiante et à pression atmosphérique. Pour Zanzottera et *coll.* les poudres ont été dégazées sous vide à 150°C. Enfin pour Liao et *coll.*, elles ont été équilibrées à température ambiante dans des dessiccateurs à 97 % d'humidité relative (solution saturée de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

### 5.3 Quantification du dopage de la cavité interne

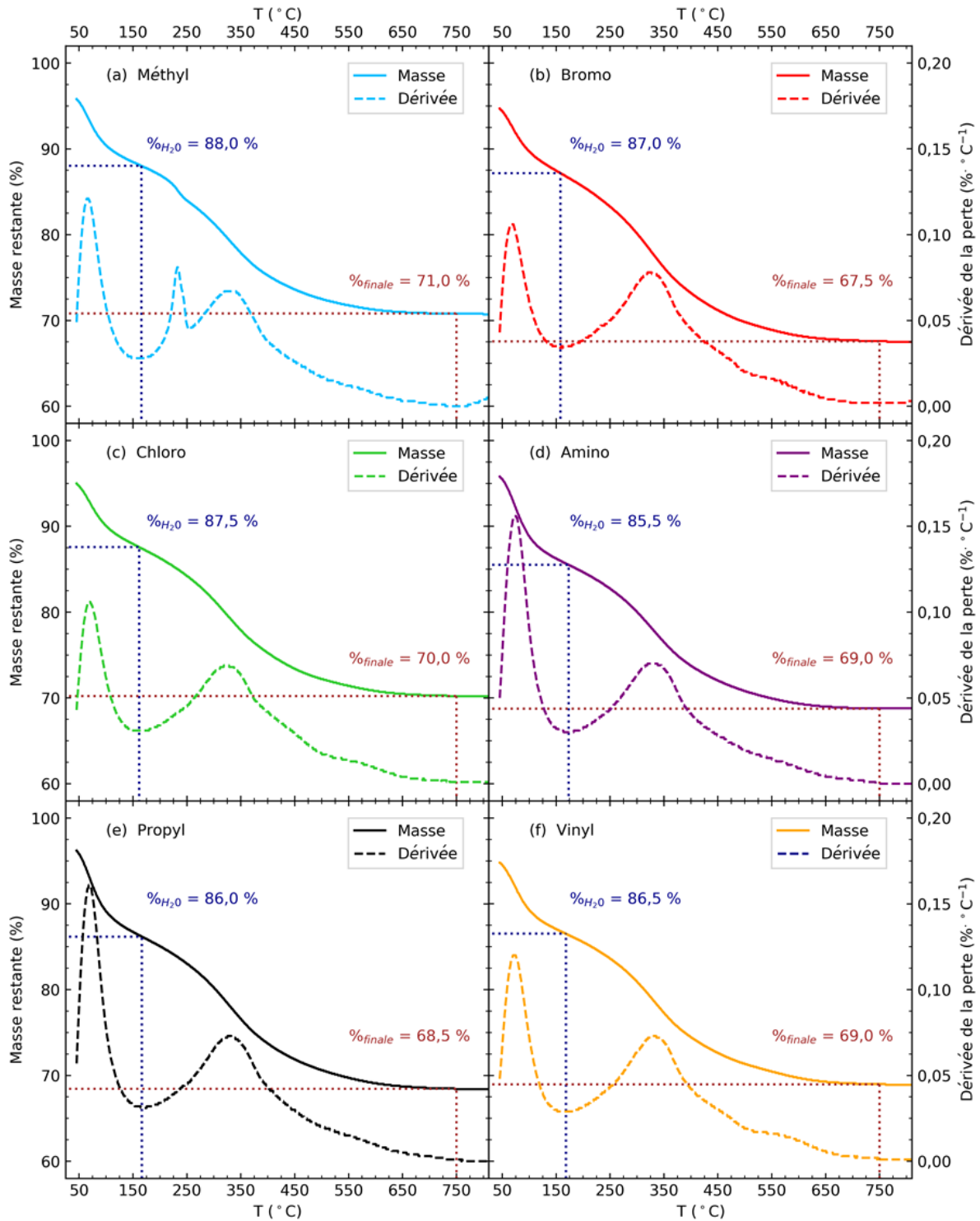


Figure 5.10 - Spectres ATG (courbes pleines) et DTG (courbes en tiret) de l'imogolite-méthylée (a), l'imogolite-bromo (b), l'imogolite-chloro (c), l'imogolite-amino (d), l'imogolite-propyl (e) et vinyl (f) avec une substitution initiale de 5 %. Les droites en pointillé bleues foncées et marrons correspondent respectivement aux pourcentages massiques restants après élimination de l'eau adsorbée  $\%_{H_2O}$  et fin d'expérience  $\%_{finale}$ .

Concernant la perte de masse associée à l'élimination des groupes organiques/déshydroxylation, elle est de 15,5 % pour l'imogolite-méthylée. Cette perte est comparable à celle obtenue par Liao et coll. ( $\approx 16\%$ ) et plus faible que celle obtenue par Zanzottera et coll. ( $\approx 26\%$ ).<sup>19, 20</sup> Pour cette dernière, l'écart peut être lié à la présence de  $ClO_4^-$  non éliminés durant la dialyse.

Concernant les imogolites hybrides, la perte associée à l'élimination des groupes organiques/déshydroxylation est plus élevée (1 % pour l'imogolite-chloro et l'imogolite-amino ; 2 % l'imogolite-propyl et l'imogolite-vinyl ; 3 % pour l'imogolite-bromo). Ces différences suggèrent qu'une partie des groupes méthyles a été remplacée par les groupes dopants. Les pertes de masse sont plus faibles que celles attendues théoriquement ce qui suggère que le dopage effectif de la cavité des imogolites hybrides est ainsi inférieur à 5 %. Néanmoins ce pourcentage est également plus faible pour l'imogolite-méthylée. De plus, nous pouvons noter que l'aspect des poudres à la fin des expériences d'ATG sont différentes (Figure 5.11). Celles de l'imogolite-amino (4) et de l'imogolite-propyl (5) sont blanches alors que celles des autres imogolites sont noires. Pour ces dernières, cet aspect suggère que tous les composés organiques n'ont pas été éliminés.

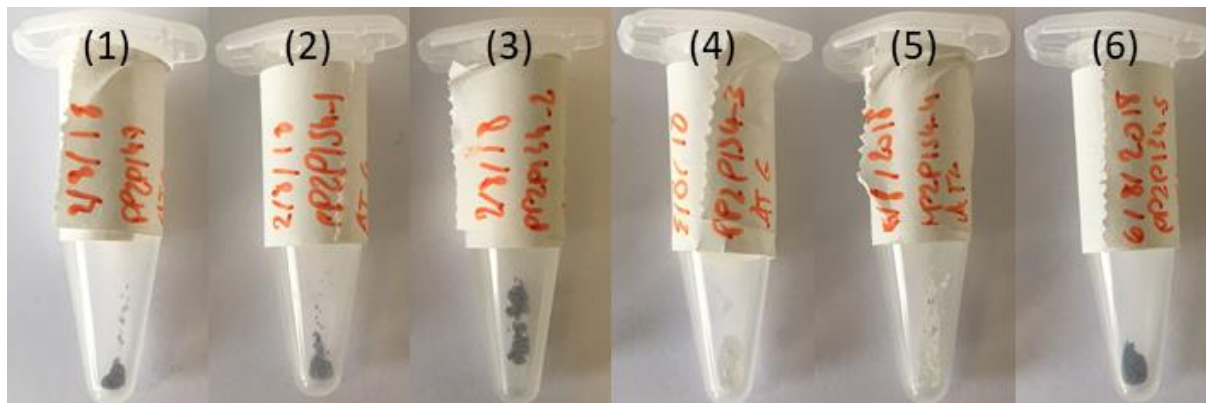


Figure 5.11 – Photos des poudres d'imogolite-méthylée (1), d'imogolite-bromo (2), d'imogolite-chloro (3), d'imogolite-amino (4) d'imogolite-propyl (5) et d'imogolite-vinyl (6) après les expériences d'ATG.

Les valeurs théoriques calculées au Tableau 5.3 sont obtenues en supposant que le composé issu de la dégradation thermique de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides est de l'oxyde et que la déshydroxylation et l'élimination des groupes organiques internes sont totales. Cependant, les travaux menés par Zanzottera et *coll.* suggèrent que des composés organiques persistent après le traitement thermique.<sup>19</sup> Le spectre IR d'imogolite-méthylée à 450°C met en évidence la présence de groupes méthyles (pics à 2970 et 2916  $\text{cm}^{-1}$  associés aux elongations antisymétriques et symétriques des liaisons C-H). L'intensité relative de ces pics diminue d'environ un tiers par rapport à l'imogolite-méthylée dégazée à 150°C. De même, le spectre en RMN du  $^{29}\text{Si}$  de l'imogolite-méthylée à 500°C présente toujours le pic à -43,9 ppm associé au silicium lié à trois oxygènes et à un groupe méthyle. De plus, l'analyse couplée thermogravimétrie et spectrométrie de masse révèle que des composés (en proportion plus faible par rapport au méthane) tels que du propane, de l'éthylène ou encore du dihydrogène sont éliminés au cours de l'expérience. La détection de ces espèces suggère que le mécanisme (5.1) n'est pas le seul à avoir lieu. Zanzottera et *coll.* proposent ainsi un mécanisme à deux chemins expliquant les décompositions observées pour l'imogolite-méthylée (Figure 5.12). Le premier (chemin du haut) correspond à l'élimination directe des groupes méthyles internes à haute température (supérieure à 300°C). Le second (chemin du bas) correspond à un de ceux proposés par Mackenzie et *coll.*<sup>22</sup> La détérioration des imogolites a lieu selon l'axe des tubes et ceux-ci s'ouvrent. Les groupes Al-OH et Si-CH<sub>3</sub> de deux demi-tubes peuvent interagir et former des liaisons Al-O-CH<sub>2</sub>-Si.

Ainsi, les différences observées sur la perte de masse associée à l'élimination des groupes organiques/déshydroxylation suggèrent qu'une partie des groupes méthyles a été substituée par les fonctions dopantes. Afin d'estimer le taux de dopage des différentes imogolites hybrides, nous allons émettre des hypothèses.

Tout d’abord, nous pouvons supposer que le mécanisme de dégradation suit (5.1) et que le taux de dopage est inférieur au pourcentage de substitution initiale du TMMS (hypothèse 1). Ensuite, nous pouvons supposer que la perte de masse soit liée à une déshydroxylation complète et à une élimination partielle des groupes organiques (hypothèse 2). La perte de masse liée à l’élimination des groupes organiques est pour l’imogolite-méthylée est de 6,5 % alors que théoriquement elle est 8,0 %. Cela revient à dire que 81,3 % des groupes méthyles sont éliminés. Nous pouvons supposer que les groupes dopants sont également partiellement éliminés et que leur comportement est identique à celui des groupes méthyles (*i.e.* la proportion éliminée/restante est la même pour les deux types de groupes). Les taux de dopage calculés pour les deux hypothèses (respectivement  $\%_{dopage}^{hypo 1}$  et  $\%_{dopage}^{hypo 2}$ ) sont présentés dans le Tableau 5.5.

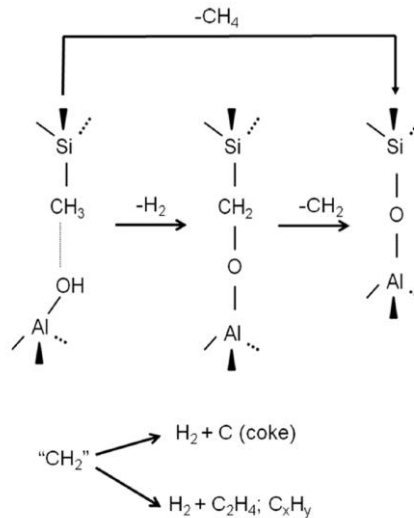


Figure 5.12 – Mécanisme à deux chemins expliquant la dégradation thermique de l’imogolite-méthylée.<sup>19</sup>

Les résultats obtenus dans le cas de l’hypothèse 1 suggèrent que seules l’imogolite-bromo, l’imogolite-propyl et l’imogolite-vinyl sont dopées. Les taux de dopage sont inférieurs à 3 % pour les deux premières imogolites hybrides et de 5,7 % pour l’imogolite-vinyl. Ces taux de dopage correspondent à environ un groupe méthyle substitué tous les 2 anneaux de 16 motifs pour les deux premières imogolites hybrides et à un groupe substitué par anneau pour la dernière.

Tableau 5.5 – Taux de dopage des groupes méthyles dans le cas des hypothèses 1  $\%_{dopage}^{hypo 1}$  et 2  $\%_{dopage}^{hypo 2}$  pour la substitution à 5 % du TMMS. Le nombre de groupes méthyles remplacés par les groupes dopants par anneau de 16 motifs sont également indiqués (respectivement  $N_{anneau}^{hypo 1}$  et  $N_{anneau}^{hypo 2}$ ).

Imogolite	$\%_{dopage}^{hypo 1}$	$N_{anneau}^{hypo 1}$	$\%_{dopage}^{hypo 2}$	$N_{anneau}^{hypo 2}$
Bromo	2,7	0,4	7,8	1,2
Chloro	–	–	5,8	0,9
Amino	–	–	4,7	0,8
Propyl	2,4	0,4	18,2	3
Vinyl	5,7	0,9	42,6	6,8

Concernant l’hypothèse 2, les taux de dopage sont comparables à la substitution initiale du TMMS pour l’imogolite-chloro et l’imogolite-amino et supérieurs pour les trois autres imogolites hybrides. Le nombre de groupe méthyle substitué par anneau, correspondant à ces taux, est d’environ un pour l’imogolite-bromo, l’imogolite-chloro et l’imogolite-amino, de trois pour l’imogolite-propyl et d’environ 7 pour l’imogolite-vinyl.



Les valeurs obtenues pour les deux hypothèses correspondent à des valeurs minimales et maximales de dopage si l'on considère que la déshydroxylation est complète. Elles mettent en évidence que le dopage effectif de la cavité peut être supérieur à la substitution initiale du TMMS. En effet, les synthèses se font en excès de silicium, suivant la réactivité des différents silanes avec les octaèdres d'aluminium, le dopage peut être inférieur, égal ou supérieur à la substitution (Annexe C.2) et la distribution des fonctions dopantes peut varier au cours de la synthèse (Annexe C.3). Cependant, nous ne disposons d'aucune information sur l'état final (après les expériences thermogravimétriques) des échantillons (présence de groupes organiques restants, déshydroxylation totale...). Nous ne pouvons donc pas en déduire le taux de dopage de la cavité.

Les spectres ATG/DTG et le calcul des taux de dopages suivant les hypothèses 1 et 2 sont décrits en Annexes B.7 et B.8 pour les substitutions à 20 % et 50 %. Les pourcentages de perte de masse associée à l'élimination des groupes organiques/déshydroxylation pour les différents hybrides synthétisés sont résumés dans le Tableau 5.6. Nous pouvons remarquer que ce pourcentage augmente avec le taux de substitution du TMMS et donc que le dopage croît. Les différences observées entre les valeurs calculées théoriques (Tableau 5.3) et celles mesurées suggèrent cependant que le dopage effectif est plus faible que le taux de substitution du TMMS.

Tableau 5.6 – Pourcentages de perte de masse associée à l'élimination des groupes organiques/déshydroxylation %*organique/déshydroxylation* des imogolites hybrides pour les substitutions initiales en TMMS de 5 %, 20 % et 50 %.

Substitution	5 %	20 %	50 %
<b>Imogolite</b>	% <i>organique/déshydroxylation</i>		
Bromo	18,5	18,0	22,0
Chloro	16,5	18,5	20,5
Amino	16,5	18,5	20,0
Propyl	17,5	19,5	21,5
Vinyl	17,5	19,0	18,5

### 5.3.3 Conclusion sur la quantification du dopage

Les mesures thermogravimétriques mettent en évidence une augmentation de la perte de masse associée à l'élimination des groupes organiques/déshydroxylation pour les imogolites hybrides synthétisées par rapport à l'imogolite-méthylée. De plus, elles révèlent que lorsque le taux de substitution du TMMS augmente, cette perte de masse augmente également *i.e.* le dopage croît avec le taux de substitution. Ces résultats corroborent ceux obtenus à partir de l'analyse qualitative des spectres IR (augmentation de l'aire relative des pics associée aux fonctions dopantes). Néanmoins, à partir de ces seules mesures, il n'est pas possible de quantifier le dopage effectif notamment car nous ne connaissons pas l'état final des poudres d'imogolites après les expériences en thermogravimétrie (élimination des groupes organiques et déshydroxylation complète ou partielle). Nous ne pouvons pas en déduire l'efficacité du dopage (défini comme le rapport entre le dopage effectif et le taux de substitution du précurseur de silicium). Les études menées par Kang et *coll.* sur la modification de la cavité interne d'imogolite-hydroxyle indique que l'efficacité est d'environ 5 % pour la fonctionnalisation post-synthèse et d'environ 75 % pour la fonctionnalisation en une seule étape.<sup>4,5</sup> Si nous nous basons sur les dopages calculés dans le cas de l'hypothèse 1, cette efficacité est généralement inférieure à 50 %.

#### 5.4 Mise en évidence de la présence des groupes dopants par le piégeage d'un colorant solvatochromique : le Nile Red

Enfin concernant, le taux de substitution à 5 % du TMMS, à partir des résultats IR et ATG nous pouvons affirmer que seules les imogolite-bromo, imogolite-propyl et imogolite-vinyl ont certains de leurs groupes méthyles remplacés par des fonctions dopantes. Concernant l'imogolite-chloro et l'imogolite-amino, les spectres IR ne présentent pas les pics typiques des fonctions dopantes (notamment ceux associés aux groupes  $-\text{CH}_2-$ ) et la perte de masse mesurée en ATG (plus élevée que pour l'imogolite-méthylée) ne peut être attribuée de façon certaine à la présence des groupes dopants.

#### 5.4 Mise en évidence de la présence des groupes dopants par le piégeage d'un colorant solvatochromique : le Nile Red

Les différents groupements testés pour la fonctionnalisation de la cavité interne présentent des propriétés différentes comparées aux groupes méthyles en termes de taille, de polarité, d'interactions ou encore de réactivité. La substitution des  $-\text{CH}_3$  par d'autres groupes organiques doit donc changer les caractéristiques intrinsèques de la paroi. Afin de mettre en évidence la fonctionnalisation de la cavité interne, nous avons utilisé une molécule hydrophobe solvatochromique, le Nile Red (Figure 5.13). Les propriétés optiques (absorbance, excitation, émission) de ce colorant dépendent de son environnement (polarité, constante diélectrique).<sup>23,24</sup> La Figure 5.13 permet de mettre en évidence ce phénomène. Le Nile Red est mis en contact avec des solvants polaires, apolaires, amphiphiles ou hydrophobes. La couleur des solutions est caractéristique des environnements sondés : les solutions de Nile Red dans des solvants polaires sont plutôt violets/roses alors que les solutions de Nile Red dans des solvants peu ou apolaires sont plutôt jaunes/orangés.

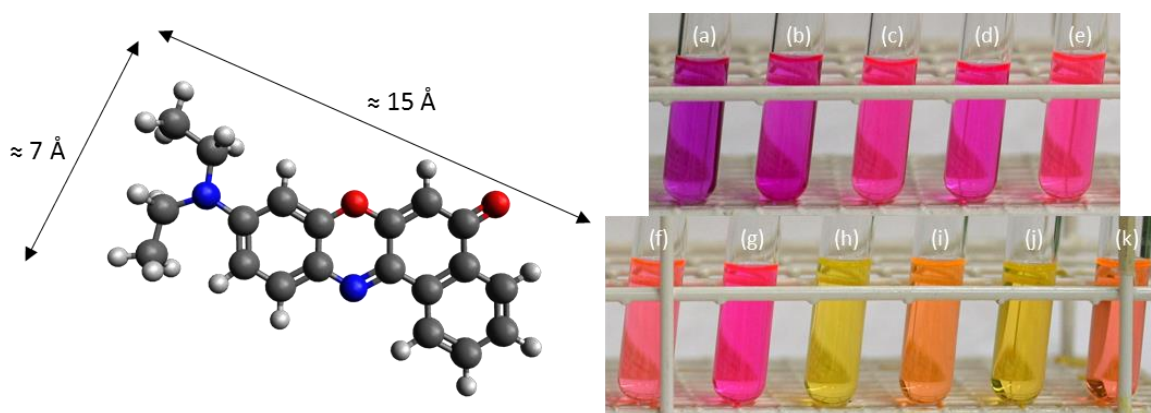


Figure 5.13 – A gauche structure chimique du Nile Red. Les sphères blanches, grises, bleues et rouges correspondent respectivement aux atomes d'hydrogènes, de carbones, d'azotes et d'oxygènes. A droite Nile Red dans différents solvants : méthanol (a), éthanol (b), acétonitrile (c), diméthylformamide (d), acétone (e), acétate d'éthyle (f), dichlorométhane (g), n-hexane (h), méthyl tert-butyl éther (i), cyclohexane (j) et toluène (k).<sup>25</sup>

L'origine de la dépendance entre les propriétés optiques du Nile Red et son environnement serait liée à l'existence d'un transfert de charge intramoléculaire (dans le premier état excité) entre le groupe donneur (diéthylamino) et le groupe accepteur (quinone).<sup>26-29</sup> Ce colorant a été largement utilisé afin d'étudier les propriétés chimiques et les modifications structurales de milieux hétérogènes ou organisés tels que des zéolithes,<sup>30</sup> des cyclodextrines,<sup>31</sup> des lipides intracellulaires,<sup>32,33</sup> des micelles,<sup>34</sup> des matériaux mésoporeux de silice,<sup>35,36</sup> ou encore des faujasites.<sup>37</sup> Ce colorant est ainsi un excellent candidat afin de mettre en évidence la présence de groupes dopants dans la cavité interne des imogolites hybrides synthétisées.

### 5.4.1 Extraction du Nile Red par la cavité interne hydrophobe de l'imogolite-méthylée

Tout d'abord, afin de confirmer que le Nile Red peut être piégé dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée, nous avons préalablement réalisé le test suivant. Une phase organique de n-dodécane (abrégé par la suite par dodécane ou C12 dans les figures) contenant du Nile Red est mise en contact avec une phase aqueuse d'eau et avec des dispersions d'imogolite-hydroxyle et d'imogolite-méthylée. La phase aqueuse est mise à agiter lentement pour ne pas mélanger les deux phases durant cinq jours. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 5.14.

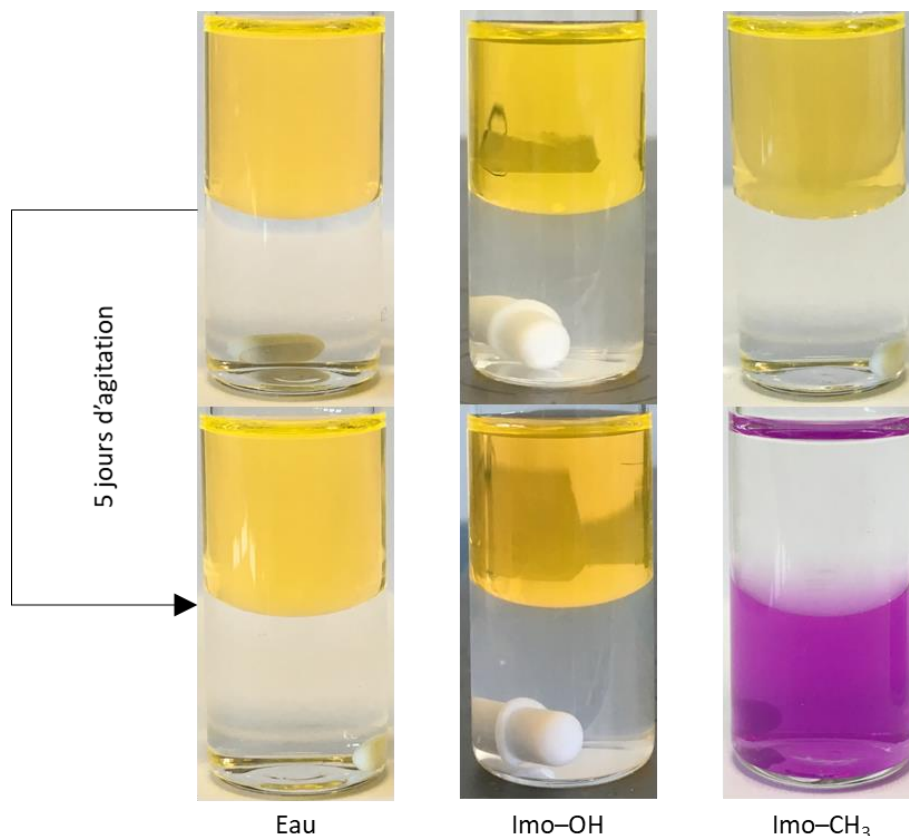


Figure 5.14 - Extraction liquide/liquide du Nile Red présent dans une phase organique à une phase aqueuse. La phase sous-nageante pour les piluliers de gauche est de l'eau, pour ceux du milieu est une dispersion d'imogolite-hydroxyle (imo-OH) et pour ceux de droite est une dispersion d'imogolite-méthylée (imo-CH<sub>3</sub>). Les photos ont été prises juste après la préparation (ligne du haut) et cinq jours après agitation (ligne du bas). La phase organique est du dodécane. La dispersion d'imogolite-méthylée utilisée correspond à celle décrite au Chapitre 4.2 et synthétisée à 100°C.

Initialement, les phases organiques ont la couleur typique du NR dans des alcanes (Figure 5.13). Après cinq jours d'agitation, aucune modification notable n'est observable au niveau des phases organiques en contact avec de l'eau ou avec une dispersion d'imogolite-hydroxyle. En revanche, pour la dispersion d'imogolite-méthylée, la phase aqueuse a pris une légère couleur rose/violet et la phase organique est désormais incolore. Ceci indique que le colorant a été transféré de la phase organique à la phase aqueuse. Le Nile Red est une molécule qui est considérée comme insoluble dans l'eau et au point de vue géométrique elle est suffisamment petite pour entrer dans la cavité de l'imogolite-méthylée et dans celle de l'imogolite-hydroxyle (Figure 5.13).<sup>32, 33, 38</sup> Nous pouvons donc supposer que l'extraction du colorant de la phase organique à la phase aqueuse s'effectue par le remplissage de la cavité interne de l'imogolite-méthylée.

#### 5.4 Mise en évidence de la présence des groupes dopants par le piégeage d'un colorant solvatochromique : le Nile Red

La Figure 5.15 présente les courbes SAXS de la dispersion d'imogolite-méthylée utilisée dans le cas des expériences d'extraction de la Figure 5.14 sans contact avec une phase organique (cyan), avec contact d'une phase de dodécane (rouge) et avec contact d'une phase de dodécane contenant du Nile Red (vert). Cette dernière correspond à la phase aqueuse de la photo en bas à droite de la Figure 5.14. Nous pouvons remarquer que le contact avec une phase organique ne modifie pas le diamètre (position du deuxième et troisième minimums d'intensité) ni l'état d'agrégation des nanotubes (déformation de la première oscillation vers  $0,35 \text{ \AA}^{-1}$ ). En revanche, nous pouvons observer que le premier minimum d'intensité diffusée est décalé à des vecteurs d'onde plus élevés pour les dispersions en contact avec la phase de dodécane par rapport à celle qui ne l'a pas été. Ce décalage met en évidence que la cavité interne s'est remplie. De plus, celui-ci est situé à la même position pour les courbes rouge et verte (sans et avec Nile Red). En appliquant le modèle de cylindres creux avec les paramètres dans le (Tableau 4.3), la modification de la DEI permet d'ajuster la position du premier minimum à celle des courbes vertes et rouges. Nous trouvons un bon ajustement pour une DEI de  $0,25 \text{ e}^{-} \cdot \text{\AA}^{-3}$ . La DE du dodécane liquide étant de  $0,26 \text{ e}^{-} \cdot \text{\AA}^{-3}$ , nous pouvons en déduire que la cavité interne pourrait être essentiellement remplie par des molécules de dodécane.

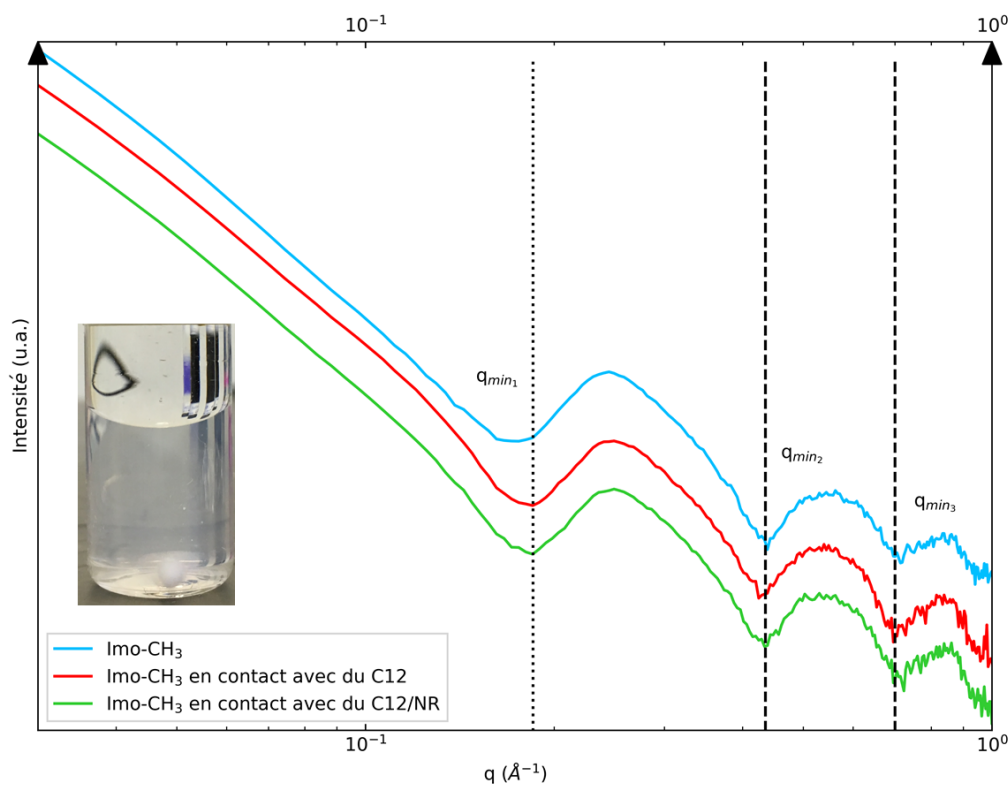


Figure 5.15 – Courbes SAXS de la dispersion d'imogolite-méthylée (cyan) et de cette dispersions après cinq jours en contact avec une phase de dodécane (rouge) et une phase de dodécane contenant du Nile Red (vert). Cette dernière correspond à la phase aqueuse de la photo en bas à droite de la Figure 5.14. En insert, la photo de l'échantillon correspondant à la courbe rouge a été ajoutée. Les droites en tiret mettent en évidence les positions du deuxième et troisième minimum d'intensité. La droite en pointillé met en évidence la position du premier minimum d'intensité des courbes rouge et verte.

L'absence de décalage entre les courbes rouge et verte pourrait suggérer que le Nile Red n'est pas présent dans la cavité interne. Cependant, l'absence de coloration de la phase aqueuse dans le cas de l'expérience avec l'imogolite-hydroxyle (Figure 5.14) et dans le cas de l'extraction du dodécane sans Nile Red (Figure 5.15) tend à prouver que le colorant est effectivement présent dans la cavité interne. L'absence de décalage peut ainsi être liée à une concentration en Nile Red dans la cavité interne trop faible ou parce que sa DE est comparable à celle du dodécane liquide.

Il s'agit donc d'une co-extraction liquide/liquide du solvant organique et du colorant par la cavité hydrophobe de l'imogolite-méthylée. Enfin, l'absence de coloration de la phase organique (après la période d'agitation) pour l'expérience avec l'imogolite-méthylée de la Figure 5.14 suggère que le colorant a une meilleure affinité pour la cavité interne du nanotube que pour la phase organique.

### 5.4.2 Mise en évidence de la polarité de l'imogolite-méthylée

Les mesures en diffusion (Figure 5.15) suggèrent que la cavité interne est majoritairement remplie par des molécules de dodécane. Nous pouvons donc supposer que l'environnement ressenti par le Nile Red piégé est ainsi globalement hydrophobe et apolaire. Néanmoins, la coloration observée de la phase aqueuse dans le cas de l'expérience avec l'imogolite-méthylée (Figure 5.14) suggère à l'inverse que l'environnement ressenti par le colorant est polaire (Figure 5.13). Ceci est une preuve expérimentale des prédictions théoriques obtenues par le groupe de Gilberto Teobaldi.<sup>39-41</sup> Par des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais *Density Functional Theory* abrégé par DFT) ils montrent que la paroi de l'imogolite est polarisée. Cette polarisation est due à la fois à la géométrie courbée tubulaire de l'imogolite et aux différents groupes sur les surfaces externe ( $-\text{AlOHAl}-$ ) et interne ( $-\text{SiOH}$ ) qui portent respectivement une faible charge positive et négative.<sup>42</sup> Elliott et coll. obtiennent ainsi que la densité de dipôle de surface  $\mu_\sigma$  est de  $22,5 \text{ pC}\cdot\text{m}^{-1} = 67,5 \text{ mD}\cdot\text{\AA}^{-2}$  pour l'imogolite-hydroxyle (à 12 motifs par anneau) et de  $12,1 \text{ pC}\cdot\text{m}^{-1} = 36,3 \text{ mD}\cdot\text{\AA}^{-2}$  pour l'imogolite-méthylée (à 16 motifs par anneau) en appliquant le théorème de Gauss à deux cylindres creux coaxiaux de densité de charge uniforme et opposée. La substitution des groupements hydroxyles par les groupements méthyles ne changent pas la direction de polarisation et la diminution observée est due à la polarité plus faible des groupes méthyles et au diamètre plus grand des imogolites-méthylées.

L'imogolite-méthylée est ainsi un nanotube dispersé dans l'eau avec une cavité interne hydrophobe polaire. Amara et coll. ont prouvé que ce nanotube hybride est capable de piéger dans sa cavité interne des molécules amphiphiles (3-bromopropan-1-ol) présentes dans l'eau.<sup>9</sup> Les tests d'extraction décrits précédemment (Figure 5.14 et Figure 5.15) montrent que cette imogolite-méthylée peut également extraire et piéger des molécules organiques polaires (Nile Red) et apolaire (dodécane) insoluble dans l'eau.

### 5.4.3 Mise en évidence du dopage des imogolites hybrides synthétisées avec une substitution à 5 % du TMMS

Les expériences menées par le groupe d'Abderrazzak suggèrent le Nile Red piégé dans des matrices de silices mésoporeuses ou dans des faujasites peut « ressentir » de faibles modifications structurales *via* des changements de ses propriétés optiques.<sup>35-37</sup> En s'inspirant de leurs expériences, nous avons réitéré les expériences d'extraction liquide/liquide du Nile Red dans une phase de dodécane (Figure 5.14) en testant les différentes dispersions d'imogolites hybrides synthétisées avec une substitution à 5 % du TMMS (Figure 5.16). Après la période d'agitation, les phases organiques (jaunes initialement) sont devenues incolores et les phases aqueuses incolores sont devenues colorées. De nouveau, le Nile Red a été transféré de la phase de dodécane à la phase aqueuse par les imogolites. De plus, nous pouvons observer que la couleur de ces phases change suivant le type de nanotubes. Les différences les plus notables se situent entre l'imogolite-méthylée, l'imogolite-bromo, l'imogolite-chloro et

## 5.4 Mise en évidence de la présence des groupes dopants par le piégeage d'un colorant solvatochromique : le Nile Red

l'imogolite-amino. Les dispersions sont respectivement rose, rose/violet, violet et fuchsia. Les dispersions d'imogolite-propyl et d'imogolite-vinyl sont, quant à elles, très similaires à l'imogolite-méthylée. Les variations de couleurs notées sont synonymes d'environnements distincts ressentis par le Nile Red.

Les spectres d'absorbance normalisés de ce colorant extrait par les imogolites depuis la phase de dodécane sont présentés en Figure 5.16. A titre de comparaison, les spectres du Nile Red dans le dodécane et dans l'éthanol ont été ajoutés. Dans le dodécane, le spectre d'absorbance du Nile Red présente deux bandes distinctes dont leur maximum est à 491 (le plus intense) et à 510 nm. Dans l'éthanol, ce spectre n'est composé que d'une bande large avec un maximum situé à 550 nm.

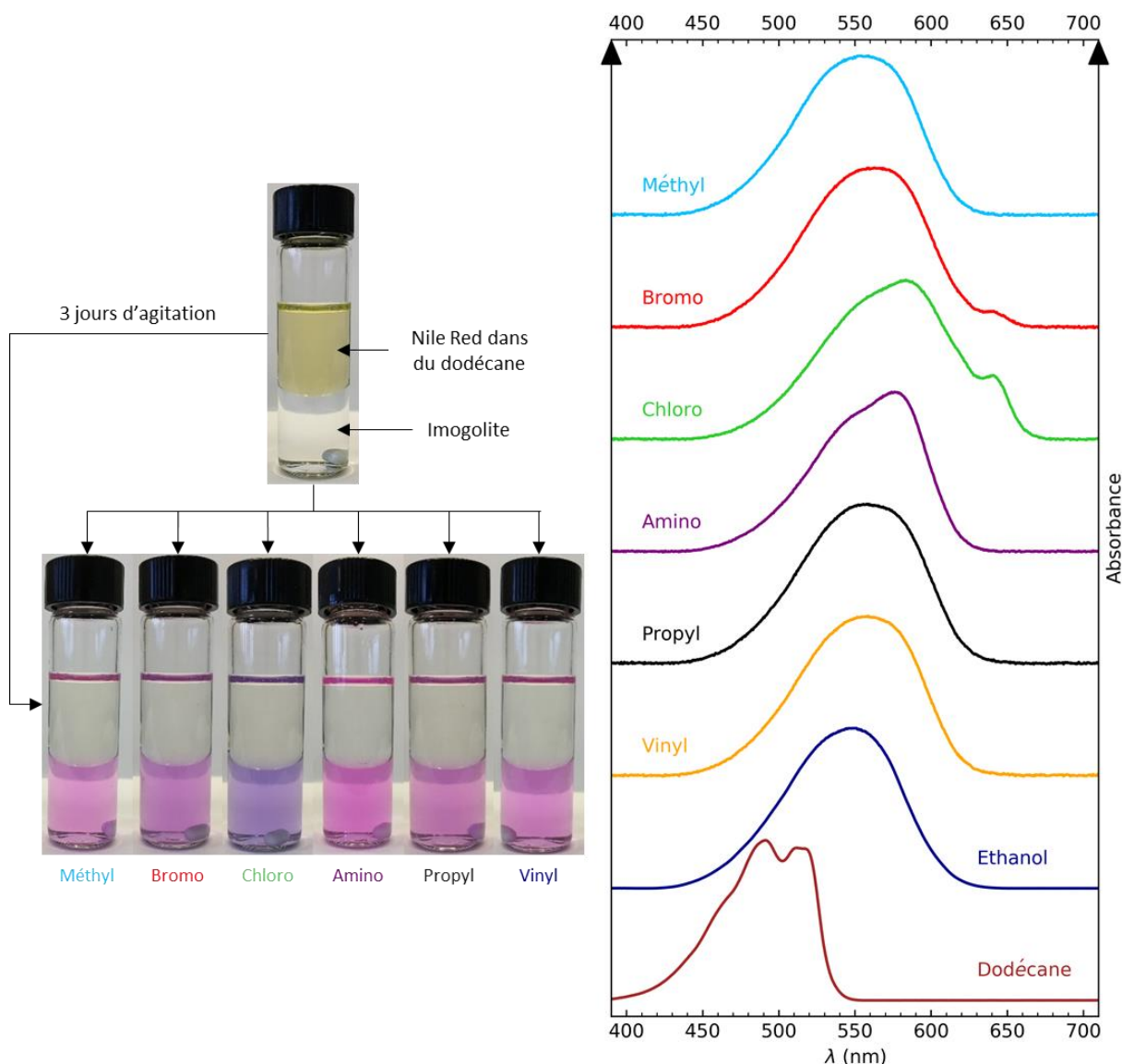


Figure 5.16 – A gauche : test d'extraction liquide/liquide du Nile Red présent dans une phase de dodécane vers une phase aqueuse par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides avec une substitution de 5 % du TMMS. Les concentrations en imogolite dans l'eau sont d'environ  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  et celle Nile Red dans le dodécane est de  $2,75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les phases aqueuses ont été agitées durant 3 jours. A droite : spectres d'absorbance normalisées du Nile Red extrait par les imogolites dans la phase aqueuse. Les spectres d'absorbance du Nile Red dans l'éthanol (bleu foncé) et dans le dodécane (marron) ont été ajoutés.

Lorsque le colorant est extrait par les différentes imogolites, le maximum d'absorbance se situe au-delà de celui mesuré dans le cas de l'alcool. Pour l'imogolite-méthylée, le maximum est à 559 nm. Pour

l'imogolite-chloro il est décalé jusqu'à 583,5 nm. En équivalent solvant, le maximum d'absorbance obtenu dans le cas de cette imogolite hybride correspond à celui obtenu lorsque le Nile Red est présent dans du 2,2,2-trichloroéthanol ou dans le cas de solvants plus « classiques » à des mélanges eau/solvant (éthanol, méthanol, acétone ou acétonitrile) à 90/10.<sup>24, 26</sup>

Concernant la forme des spectres, celle-ci varie suivant l'imogolite. Ceux obtenus dans le cas de l'imogolite-méthylée, l'imogolite-propyl et l'imogolite-vinyl sont similaires avec un maximum d'absorbance situé vers 555 nm. Le spectre mesuré dans le cas l'imogolite-amino présente une composante supplémentaire dominante à 576 nm. Enfin, concernant les spectres obtenus avec l'imogolite-bromo et l'imogolite-chloro, ils ont une composante supplémentaire située vers 640 nm. A l'exception de cette composante, le spectre associé à l'imogolite-bromo et comparable à celui associé à l'imogolite-méthylée avec cependant un maximum d'absorbance situé à 563 nm. De même, le spectre associé à l'imogolite-chloro et comparable à celui associé à l'imogolite-amino (en excluant la composante vers 640 nm) avec un maximum d'absorbance situé à 583 nm.

Ces résultats tendent à confirmer que certains des groupes méthyles ont été remplacés par les fonctions dopantes pour les différentes imogolites hybrides testées (avec une substitution de 5 % du TMMS). Les spectres d'absorbance associés à l'imogolite-méthylée, l'imogolite-propyl et l'imogolite-vinyl sont similaires probablement car les fonctions dopantes ne présentent pas de différences majeures avec le groupe méthyle (pas d'hétéroatomes). Pour les spectres associés aux autres imogolites hybrides, les composantes supplémentaires peuvent être liées à la présence des groupes dopants et aux interactions particulières que le Nile Red peut avoir avec eux. Notamment, dans le cas de l'imogolite-amino, nous pouvons envisager la création de liaisons hydrogènes entre le colorant et la fonction dopante. Concernant les spectres associés à l'imogolite-bromo et l'imogolite-chloro, nous ne pouvons attribuer l'origine des bandes explicitement. En effet, les images cryo-MET (Figure 5.2), les courbes SAXS (Figure 5.3) et les spectres IR (Figure 5.4) mettent en évidence que ces deux dispersions ont une proportion en sous-produits (proto-imogolites/allophanes) plus élevée que les autres dispersions. Il est raisonnable de penser que les interactions entre le Nile Red et un tube (imogolite) et entre le Nile Red et une sphère (allophane) ne soient pas identiques.

### 5.4.4 Extraction du Nile Red par l'allophane-méthylée

Afin de mieux comprendre l'origine des modifications observés, nous avons répété l'expérience d'extraction liquide/liquide du Nile Red présent dans la phase de dodécane en utilisant une dispersion d'allophane-méthylé. Les spectres d'absorbance normalisés du Nile Red extrait par l'imogolite-méthylée (abrégé par imogolite et Imogolite-CH<sub>3</sub> dans les figures) et par l'allophane-méthylé (abrégé par allophane et Allophane-CH<sub>3</sub> dans les figures) sont présentés en Figure 5.17. Les dispersions d'imogolite et d'allophane utilisées sont respectivement celles décrites au début de ce chapitre et celle décrite au Chapitre 4.6. Les deux photos en insert correspondent aux piluliers après la période d'agitation (à gauche pour l'imogolite et à droite pour l'allophane).

Tout d'abord, nous pouvons noter que l'absorbance de la phase organique n'est pas la même pour la dispersion d'imogolite et pour celle d'allophane. L'absorbance maximale mesurée à 491 nm est de 0,04 pour la première et de 0,45 pour la seconde. Nous pouvons supposer que le Nile Red a une meilleure affinité pour la forme tubulaire que la forme sphérique ou, si nous associons l'allophane-méthylé au modèle de Benoit Creton, l'extraction du colorant par les trous des faces carrées peut être limitée à cause de la taille de ceux-ci. Nous pouvons également remarquer que la couleur de la phase aqueuse

## 5.4 Mise en évidence de la présence des groupes dopants par le piégeage d'un colorant solvatochromique : le Nile Red

varie suivant le type d'absorbant. Celle-ci est fuchsia pour la dispersion d'imogolite et violette pour la dispersion d'allophane. Les spectres d'absorbance mettent en évidence un décalage bathochromique dans le cas de la dispersion d'allophane par rapport à celle d'imogolite. Pour cette dernière, le maximum d'absorbance est situé à 544 nm alors qu'il est situé à 588 nm pour le spectre associé à l'allophane. Nous pouvons observer que ce dernier ne présente pas de composante supplémentaire vers 640 nm. Nous pouvons en déduire que, pour les spectres d'absorbance associés à l'imogolite-bromo et l'imogolite-chloro (Figure 5.16), la composante vers 640 nm est liée à la présence des groupes dopants. De même, concernant le spectre de l'imogolite, le décalage du maximum d'absorbance vers 583 nm confirme qu'une partie de l'absorbance est liée à la forte proportion de proto-imogolites/allophanes dans cette dispersion par rapport aux autres hybrides. Le décalage bathochromique suggère également que l'environnement ressenti par le Nile Red dans l'imogolite-chloro ou dans l'allophane-méthylé est plus polaire par rapport aux autres nanotubes. Enfin, nous pouvons noter que le spectre d'absorbance du Nile Red extrait par l'imogolite-méthylée de la Figure 5.17 diffère de celui de la Figure 5.16. Ce point sera discuté plus en détail au chapitre suivant.

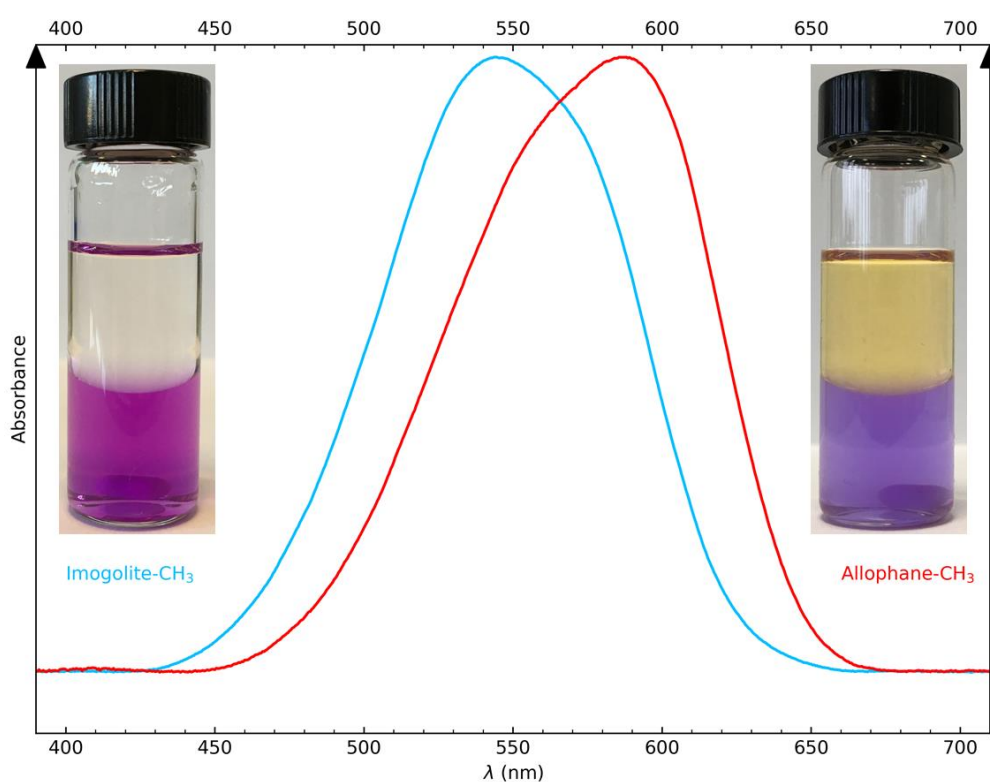


Figure 5.17 – Spectres d'absorbance normalisés du Nile Red extrait dans la phase aqueuse extrait par l'imogolite (cyan) et par l'allophane (rouge). Les photos en insert correspondent aux piluliers après cinq jours d'agitation : à gauche la dispersion d'imogolite, à droite, la dispersion d'allophane. Les dispersions d'imogolite et d'allophane utilisées sont respectivement celle décrite au début de ce chapitre et celle décrite au Chapitre 4.6. Les concentrations en adsorbants sont d'environ  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  et la concentration initiale de Nile Red dans le dodécane est de  $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 5.4.5 Conclusion sur la mise en évidence des groupes dopants pour les imogolites hybrides synthétisées avec 5 % du TMMS substitué

Les expériences menées au cours de cette partie nous ont permis de mettre en évidence que l'imogolite-méthylée peut piéger dans sa cavité un solvant apolaire hydrophobe (dodécane) et un



colorant polaire insoluble dans l'eau (Nile Red). L'absorbance de ce colorant adsorbé par ce nanotube montre que l'environnement ressenti par le Nile Red est polaire et confirme les prédictions théoriques obtenues par le groupe de Gilberto Teobaldi. Les spectres d'absorbance mesurés dans le cadre des expériences d'extraction liquide/liquide confirment que certains des groupes méthyles ont été substitués par les groupes dopants pour les dispersions d'imogolite-chloro et d'imogolite-amino. Les tests réalisés avec l'allophane-méthylé mettent en évidence qu'une partie de l'absorbance mesurée dans le cas de l'imogolite-chloro est liée à la présence des sous-produits (proto-imogolites/allophanes). Le décalage bathochromique mesuré lors de l'expérience avec l'allophane-méthylé suggère que l'environnement ressenti par le Nile Red est plus polaire que dans le cas de l'imogolite-méthylée. Enfin, la modification de l'absorbance du Nile Red présent dans la phase de dodécane observée lors de ces expériences suggère que l'affinité du colorant pour les différents environnements évolue dans le sens imogolite > allophane > dodécane. Ainsi, ces différents tests confirment la substitution d'une partie des groupes méthyles par les fonctions dopantes pour les différents hybrides préparés avec une substitution de 5 % du TMMS.

### 5.5 Conclusion générale sur la synthèse d'imogolites hybrides

Au cours de ce chapitre nous avons étudié la possibilité de synthétiser des imogolites-méthylées dont une partie des groupes méthyles est remplacée par des groupes dopants en une seule étape de synthèse. Les résultats obtenus en diffusion X, en spectroscopie IR, en thermogravimétrie et spectroscopie d'absorbance mettent en évidence que la surface interne des imogolites préparées a bien été fonctionnalisée. L'augmentation du taux de substitution du précurseur de silicium (TMMS) de 5 %, à 20 % puis à 50 % met en évidence que le dopage effectif croît avec la substitution. Cependant, les courbes SAXS et les spectres IR révèlent également que l'augmentation de ce taux de substitution défavorise la formation d'imogolite au profit de sous-produits (proto-imogolites/allophanes, hydroxyde d'aluminium, structure amorphe de silice hybride). Si l'objectif est de synthétiser des imogolites, nous pouvons dire, de manière qualitative, que pour le dopage avec les groupes halogénés le taux de substitution ne doit pas dépasser 5 %, pour les groupes aminopropyle et propyle 20 % et pour le groupe vinyl ce taux ne doit pas excéder 50 %. A partir des mesures effectuées, nous ne pouvons quantifier le dopage effectif ni l'efficacité du dopage pour les différentes imogolites hybrides synthétisées. Les tests d'extraction liquide/liquide du Nile Red mettent en évidence que l'imogolite-méthylée est polaire et confirment ainsi les calculs théoriques du groupe de Gilberto Teobaldi. De plus, ces tests révèlent que les environnements ressentis par le colorant sont différents suivant qu'il est adsorbé par l'imogolite-méthylée ou l'allophane-méthylé. Enfin, à conditions opératoires similaires, une quantité plus importante de Nile Red est capturée par l'imogolite-méthylée par rapport à l'allophane-méthylé.

## 5.6 Bibliographie

1. Zeise, W. C., Das Mercaptan, nebst Bemerkungen über einige neue Producte aus der Einwirkung der Sulfurete auf einchwefelsaure Salze und auf das Weinöl. *Annalen der Physik* **1834**, *107* (24), 369-384.
2. Arancibia-Miranda, N.; Escudey, M., Imogolite-Like Family. In *Nanosized Tubular Clay Minerals : Halloysite and Imogolite*, Bergaya, F., Ed. Elsevier: 2016; Vol. 7, pp 458-483.
3. Johnson, L. M.; Pinnavaia, T. J., Hydrolysis of ( $\gamma$ -Aminopropyl)triethoxysilane-Silylated Imogolite and Formation of a Silylated Tubular Silicate-Layered Silicate Nanocomposite. *Langmuir* **1991**, *7* (11), 2636-2641.
4. Kang, D.-Y.; Zang, J.; Jones, C. W.; Nair, S., Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes with Organic-Modified Interiors. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (15), 7676-7685.
5. Kang, D.-Y.; Brunelli, N. A.; Yucelen, G. I.; Venkatasubramanian, A.; Zang, J.; Leisen, J.; Hesketh, P. J.; Jones, C. W.; Nair, S., Direct synthesis of single-walled aminoaluminosilicate nanotubes with enhanced molecular adsorption selectivity. *Nature Communications* **2014**, *5*.
6. Zanzottera, C.; Vicente, A.; Celasco, E.; Fernandez, C.; Garrone, E.; Bonelli, B., Physico-Chemical Properties of Imogolite Nanotubes Functionalized on Both External and Internal Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (13), 7499-7506.
7. Bahadori, E.; Vaiano, V.; Esposito, S.; Armandi, M.; Sannino, D.; Bonelli, B., Photo-activated degradation of tartrazine by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as catalyzed by both bare and Fe-doped methyl-imogolite nanotubes. *Catalysis Today* **2018**, *304*, 199-207.
8. Boyer, M.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A., Aqueous dispersion state of amphiphilic hybrid aluminosilicate nanotubes. *Applied Clay Science* **2014**, *96*, 45-49.
9. Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouziere, S.; Guiose, B.; Krapf, M. E. M.; Tache, O.; Launois, P.; Thill, A., Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (5), 1488-1494.
10. Bottero, I.; Bonelli, B.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Tagliabue, M.; Armandi, M.; Garrone, E., Synthesis and characterization of hybrid organic/inorganic nanotubes of the imogolite type and their behaviour towards methane adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (2), 744-750.
11. Catherine, Y.; Turban, G., Infrared-absorption of Hydrogenated amorphous Si-C and Ge-C films. *Thin Solid Films* **1980**, *70* (1), 101-104.
12. Zanzottera, C. Hybrid organic/inorganic nanotubes of imogolite type. Politecnico di Torino, 2011.
13. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J., Infrared Spectroscopy. In *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th edition ed.; Brennan, D.; Yee, J.; Wolfman-Robichaud, S.; Sandra, R., Eds. John Wiley & Sons: 2005; pp 72-126.
14. Larkin, P. J., *IR and Raman Spectroscopy : Principles and Spectral Interpretation*. 1st edition ed.; Elsevier: 2011; p 230.
15. Zhu, M. J.; Lerum, M. Z.; Chen, W., How To Prepare Reproducible, Homogeneous, and Hydrolytically Stable Aminosilane-Derived Layers on Silica. *Langmuir* **2012**, *28* (1), 416-423.
16. Elderfield, H.; Hem, J. D., The development of crystalline-structure in aluminum hydroxide polymorphs on ageing. *Mineralogical Magazine* **1973**, *39* (301), 89-96.
17. Chao, G. Y.; Baker, J.; Sabina, A. P.; Roberts, A. C., Doyleite, a new polymorph of Al(OH)<sub>3</sub> and its relationship to bayerite, gibbsite and nordstrandite. *Canadian Mineralogist* **1985**, *23* (FEB), 21-28.
18. Klopogge, J. T.; Ruan, H. D.; Frost, R. L., Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diasporite. *Journal of Materials Science* **2002**, *37* (6), 1121-1129.

19. Zanzottera, C.; Vicente, A.; Armandi, M.; Fernandez, C.; Garrone, E.; Bonelli, B., Thermal Collapse of Single-Walled Alumino-Silicate Nanotubes: Transformation Mechanisms and Morphology of the Resulting Lamellar Phases. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (44), 23577-23584.
20. Liao, Y.; Picot, P.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Le Caër, S.; Thill, A., Self-supporting thin films of imogolite and imogolite-like nanotubes for infrared spectroscopy. *Applied Clay Science* **2017**.
21. Kang, D.-Y.; Zang, J.; Wright, E. R.; McCanna, A. L.; Jones, C. W.; Nair, S., Dehydration, Dehydroxylation, and Rehydroxylation of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes. *Acs Nano* **2010**, *4* (8), 4897-4907.
22. Mackenzie, K. J. D.; Bowden, M. E.; Brown, I. W. M.; Meinhold, R. H., Structure and thermal transformations of imogolite studied by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  high-resolution solid-state nuclear magnetic resonance. *Clays and Clay Minerals* **1989**, *37* (4), 317-324.
23. Davis, M. M.; Hetzer, H. B., Titrimetric and Equilibrium Studies Using Indicators Related to Nile Blue. *Analytical Chemistry* **1966**, *38* (3), 451-&.
24. Deye, J. F.; Berger, T. A.; Anderson, A. G., Nile Red as a Solvatochromic Dye for Measuring Solvent Strength in Normal Liquids and Mixtures of Normal Liquids with Supercritical and Near Critical Fluids. *Analytical Chemistry* **1990**, *62* (6), 615-622.
25. Nile Red. [https://en.wikipedia.org/wiki/Nile\\_red](https://en.wikipedia.org/wiki/Nile_red) (accessed 2018/08/01).
26. Dutta, A. K.; Kamada, K.; Ohta, K., Spectroscopic studies of nile red in organic solvents and polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1996**, *93* (1), 57-64.
27. Cser, A.; Nagy, K.; Biczok, L., Fluorescence lifetime of Nile Red as a probe for the hydrogen bonding strength with its microenvironment. *Chemical Physics Letters* **2002**, *360* (5-6), 473-478.
28. Kawski, A.; Kuklinski, B.; Bojarski, P., Photophysical properties and thermochromic shifts of electronic spectra of Nile Red in selected solvents. Excited states dipole moments. *Chemical Physics* **2009**, *359* (1-3), 58-64.
29. Freidzon, A. Y.; Safonov, A. A.; Bagaturyants, A. A.; Alfimov, M. V., Solvatofluorochromism and twisted intramolecular charge-transfer state of the nile red dye. *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, *112* (18), 3059-3067.
30. Sarkar, N.; Das, K.; Nath, D. N.; Bhattacharyya, K., Twisted Charge-Transfer Process of Nile Red in Homogeneous Solution and in Faujasite Zeolite. *Langmuir* **1994**, *10* (1), 326-329.
31. Hazra, P.; Chakrabarty, D.; Chakraborty, A.; Sarkar, N., Intramolecular charge transfer and solvation dynamics of Nile Red in the nanocavity of cyclodextrins. *Chemical Physics Letters* **2004**, *388* (1-3), 150-157.
32. Greenspan, P.; Mayer, E. P.; Fowler, S. D., Nile Red - A selective Fluorescent Stain for Intracellular Lipid droplets. *Journal of Cell Biology* **1985**, *100* (3), 965-973.
33. Greenspan, P.; Fowler, S. D., Spectrofluorometric studies of the lipid probe, nile red. *Journal of Lipid Research* **1985**, *26* (7), 781-789.
34. Datta, A.; Mandal, D.; Pal, S. K.; Bhattacharyya, K., Intramolecular charge transfer processes in confined systems. Nile red in reverse micelles. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (49), 10221-10225.
35. Martin, C.; Piatkowski, P.; Cohen, B.; Gil, M.; Teresa Navarro, M.; Coma, A.; Douhal, A., Ultrafast Dynamics of Nile Red Interacting with Metal Doped Mesoporous Materials. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (23), 13283-13296.
36. Martin, C.; Cohen, B.; Navarro, M. T.; Corma, A.; Douhal, A., Unraveling the ultrafast behavior of nile red interacting with aluminum and titanium co-doped MCM41 materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (3), 2152-2163.
37. Rosaria di Nunzio, M.; Caballero-Mancebo, E.; Martin, C.; Cohen, B.; Teresa Navarro, M.; Corma, A.; Douhal, A., Femto-to nanosecond photodynamics of Nile Red in metal-ion exchanged faujasites. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *256*, 214-226.
38. Sackett, D. L.; Wolff, J., Nile Red as a Polarity-Sensitive Fluorescent-Probe of Hydrophobic Protein Surfaces. *Analytical Biochemistry* **1987**, *167* (2), 228-234.

39. Teobaldi, G.; Beglitis, N. S.; Fisher, A. J.; Zerbetto, F.; Hofer, A. A., Hydroxyl vacancies in single-walled aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2009**, *21* (19).
40. Poli, E.; Elliott, J. D.; Ratcliff, L. E.; Andrinopoulos, L.; Dziedzic, J.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Skylaris, C. K.; Haynes, P. D.; Teobaldi, G., The potential of imogolite nanotubes as (co-)photocatalysts: a linear-scaling density functional theory study. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2016**, *28* (7), 17.
41. Elliott, J. D.; Poli, E.; Scivetti, I.; Ratcliff, L. E.; Andrinopoulos, L.; Dziedzic, J.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Skylaris, C.-K.; Haynes, P. D.; Teobaldi, G., Chemically Selective Alternatives to Photoferroelectrics for Polarization-Enhanced Photocatalysis: The Untapped Potential of Hybrid Inorganic Nanotubes. *Advanced Science* **2017**, *4* (2), 1600153.
42. Gustafsson, J. P., The surface chemistry of imogolite. *Clays and Clay Minerals* **2001**, *49* (1), 73-80.



# 6

## Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

### Table des matières

---

<b>6.1</b>	<b>Piégeage du Nile Red par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides.....</b>	<b>239</b>
6.1.1	<i>Considérations théoriques sur les capacités d'adsorption maximales d'un nanotube</i>	239
6.1.2	<i>Encapsulation du Nile Red dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides.....</i>	241
6.1.3	<i>Spectres d'absorbance du Nile Red piégé dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides.....</i>	244
6.1.4	<i>Agrégats de types H et J.....</i>	245
6.1.5	<i>Déconvolution spectrale des spectres d'absorbance du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides.....</i>	247
6.1.6	<i>Fluorescence résolue en temps du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides.....</i>	251
6.1.7	<i>Conclusion sur les propriétés optiques et sur le piégeage du Nile Red par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides.....</i>	252
<b>6.2</b>	<b>Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides.....</b>	<b>253</b>

## **Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides**

---

6.2.1	<i>Description des expériences et de la méthodologie pour quantifier les quantités de colorant adsorbé.....</i>	253
6.2.2	<i>Isotherme d'adsorption du Nile Red dans du dodécane.....</i>	256
6.2.3	<i>Modélisation des isothermes d'adsorption .....</i>	261
6.2.4	<i>Déconvolution spectrale des spectres d'absorbance du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée et l'allophane-méthylé en présence de dodécane .....</i>	265
6.2.5	<i>Déconvolutions spectrales des spectres d'absorbance du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides .....</i>	268
6.2.6	<i>Conclusion sur les isothermes d'adsorption du Nile Red extrait depuis du dodécane par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides.....</i>	273
<b>6.3</b>	<b>Encapsulation de solvants et de polluants par l'imogolite-méthylée .....</b>	<b>274</b>
<b>6.4</b>	<b>Conclusion générale sur les propriétés optiques et sur l'encapsulation de molécules organiques par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides .....</b>	<b>279</b>
<b>6.5</b>	<b>Bibliographie.....</b>	<b>281</b>

A notre connaissance, seule l'étude menée par Amara et *coll.* a exploré les capacités d'adsorption en phase liquide des imogolites-méthylées.<sup>1</sup> Par diffusion des rayons X et par le suivi de la position du premier minimum de la courbe d'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion, ils ont mis en évidence que ce nanotube hybride est capable d'extraire et de piéger dans sa cavité interne hydrophobe un alcool, le 3-bromopropan-1-ol (BRP), présent dans l'eau. Bien que cette technique soit très sensible au remplissage des imogolites, elle ne permet pas de discriminer si la phase présente dans la cavité est liée uniquement au BRP ou s'il s'agit d'un mélange entre de l'eau et l'alcool. En effet, il est raisonnable de penser qu'à cause du caractère amphiphile de l'alcool, des molécules d'eau puissent être également entraînées et piégées dans la cavité. Amara et *coll.* calculent ainsi que la quantité d'alcool piégé par masse d'imogolite utilisée est d'environ  $2,14 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $\approx 300 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) si la cavité est uniquement remplie de BRP et d'environ  $1,39 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $\approx 200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) si des molécules d'eau (environ 10 par anneau) sont présentes.

Au cours de ce chapitre, nous explorerons l'encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et d'imogolites hybrides. Nous étudierons notamment les capacités d'adsorption et l'affinité de ces molécules pour les différents nanotubes. Nous travaillerons tout d'abord avec le Nile Red et nous analyserons en détail les propriétés optiques de ce colorant une fois adsorbé par les imogolites. Puis, nous étudierons le piégeage de différents solvants et certains polluants décrits au Chapitre 1.

Nous avons choisi de travailler préalablement avec le Nile Red pour plusieurs raisons. La première est que cette molécule est un colorant et que l'un des objectifs de cette thèse est d'étudier les propriétés optiques de la capture de polluants notamment dans le domaine du visible. Parmi les différents polluants évoqués au Chapitre 1, il n'y a quelques molécules qui présentent nativement des propriétés d'absorbance ou de fluorescence dans ce domaine. D'autres molécules sont actives dans ce domaine uniquement sous certaines conditions particulières (notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques lorsqu'ils sont présents sous forme d'excimère).<sup>2-6</sup> La deuxième raison est que cette molécule (Figure 5.13) a une structure chimique comparable à de nombreux polluants avec des hétérocycles aromatiques. La troisième est que ce colorant est soluble dans de très nombreux solvants hormis dans l'eau pour lequel ses propriétés d'absorbance et de fluorescence sont pratiquement non détectables. Enfin, nous l'avons évoqué au Chapitre 5.4, ce colorant est solvatochromique.<sup>7, 8</sup> Grâce à cette propriété, nous avons pu mettre en évidence la fonctionnalisation de la paroi interne de l'imogolite-méthylée. Si l'environnement local du colorant est modifié durant les expériences, ses propriétés optiques le seront également.

## 6.1 Piégeage du Nile Red par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

### 6.1.1 Considérations théoriques sur les capacités d'adsorption maximales d'un nanotube

Nous avons vu précédemment que le Nile Red est suffisamment petit pour entrer dans la cavité de l'imogolite-méthylée. Sa longueur est d'environ 1,5 nm et le diamètre interne du nanotube est de 1,8 nm. Ceci signifie que le colorant n'est pas contraint géométriquement dans la cavité et qu'il peut être orienté perpendiculairement (Figure 6.1 a) ou parallèlement (Figure 6.1 b) par rapport à l'axe du



## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

nanotube. Nous pouvons ainsi définir pour ces deux configurations les masses de molécule adsorbée par masse de nanotube utilisés théoriques maximales  $\eta_{max}$ . Par la suite, nous abrègerons l'expression « masse de molécule adsorbée par masse de nanotube utilisé » par masse de molécule adsorbée.

Dans le cas perpendiculaire, où par anneau il y a une molécule de Nile Red,  $\eta_{max}^{\perp}$  est défini par :

$$\eta_{max}^{\perp} = \frac{m_{NR}^{molécule}}{m_{anneau}} \quad (6.1)$$

$$\eta_{max}^{\perp} = \frac{M_{NR}}{M_{imo} * N_{imo}} \quad (6.2)$$

avec  $M_{NR} = 318,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  la masse molaire du Nile Red,  $M_{imo} = 196,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  la masse molaire de l'imogolite-méthylée et  $N_{imo} = 16$  le nombre de motif par anneau.

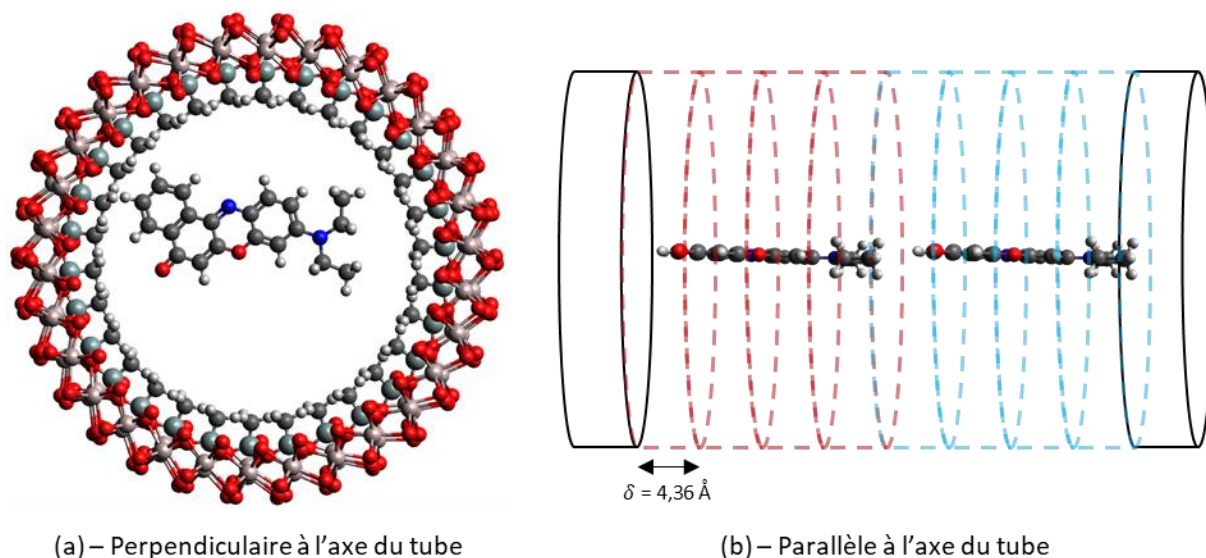


Figure 6.1 – Schéma représentant les deux orientations perpendiculaire (a) et parallèle (b) du Nile Red par rapport à l'axe du tube. Les sphères en rouge, marron, gris clair, gris foncé, blanc et bleu foncé représentent respectivement les atomes d'oxygène, d'aluminium, de silicium, de carbone, d'oxygène et d'azote. Les hydrogènes de la surface externe de l'imogolite ne sont pas représentés. Les cylindres en pointillé représentent des anneaux d'imogolite et les deux séries de couleur représentent les anneaux « occupés » respectivement par chaque molécule de Nile Red.

Dans le cas parallèle, une molécule de Nile Red occupe environ 4 anneaux,  $\eta_{max}^{\parallel}$  est ainsi défini par :

$$\eta_{max}^{\parallel} = \frac{M_{NR}}{4 * M_{imo} * N_{imo}} \quad (6.3)$$

Ainsi, pour les deux configurations, nous obtenons que les masses de colorant adsorbé théoriques maximales sont de  $\eta_{max}^{\perp} \approx 100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $\eta_{max}^{\parallel} \approx 25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Amara et coll. ont calculé, à partir de la densité électronique interne (DEI), les quantités de BRP adsorbé par l'imogolite-méthylée. Ici, nous pouvons faire l'inverse afin de déterminer la DEI théorique associé au deux cas. La DEI, notée  $\rho_{e^-}$ , est définie par :

$$\rho_{e^-} = \frac{N_{NR}^{e^-} * N_{NR/anneau}}{V_{anneau}^{interne}} \quad (6.4)$$

$$\rho_{e^-} = \frac{N_{NR}^{e^-}}{\pi * R_i^2 * \delta} * \eta * \frac{M_{imo} * N_{imo}}{M_{NR}} \quad (6.5)$$

avec  $N_{NR}^{e^-} = 168$  le nombre d'électrons portés par chaque molécule de Nile Red,  $R_i = 9,3 \text{ \AA}$  le rayon interne de l'imogolite-méthylée,  $\delta = 4,36 \text{ \AA}$  la demi-période suivant l'axe du tube et  $\eta$  la masse de Nile Red adsorbé.

Ainsi, pour les deux configurations considérées, *i.e.* perpendiculaire et parallèle, les DEI théoriques sont respectivement de 0,143 et 0,036  $e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ . Ces DEI sont assez basses et sont mêmes inférieures à celles mesurées dans le cas des dispersions d'imogolite-méthylée brutes. Pour ces calculs, nous avons fait les hypothèses que les molécules de Nile Red ne forment pas d'agrégats et s'alignent parfaitement dans la cavité. Il est raisonnable de penser que le colorant peut s'agréger. Les DEI mesurées et les masses calculées de Nile Red adsorbé pourraient ainsi être plus élevées que celles prédites précédemment. Enfin, nous considérons que le Nile Red est uniquement présent que dans la cavité interne des nanotubes et non pas adsorbé sur la surface externe.

### 6.1.2 Encapsulation du Nile Red dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

Les expériences réalisées avec le Nile Red au Chapitre 5 ont été faites en considérant un système bi-phasique où le colorant est extrait depuis la phase organique (n-dodécane abrégé par la suite en dodécane et en C12 dans les figures) vers la phase aqueuse par l'intermédiaire de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides. Ici, nous étudierons tout d'abord le piégeage du Nile Red en l'absence du dodécane. Ces expériences sont faites à partir de dispersions d'imogolite-méthylée, d'imogolite-amino et d'imogolite-vinyl (abrégés par imo-CH<sub>3</sub>/imo-Amino/imo-Vinyl ou Methyl/Amino/Vinyl dans les figures et tableaux). De la poudre de Nile Red est ajoutée à celles-ci puis elles sont mises à agiter. La dispersion d'imogolite-méthylée correspond à celle décrite au Chapitre 4.2 et chauffée à une température de 100°C. Les dispersions des deux imogolites hybrides ont été préparées avec le protocole décrit au Chapitre 5.1.1 *i.e.* concentration en aluminium de 80 mM, ratios molaires HCl/Al = 0,5 et Si/Al = 0,575, 5 % de substitution du TMMS et une semaine de croissance à l'étuve mais à une température de 100°C. Ici, nous avons choisi de travailler avec des dispersions chauffées à « haute température » afin de minimiser la proportion en sous-produits (proto-imogolites/allophanes) et de minimiser les interactions entre le colorant et les sous-produits (Figure 5.17). Les spectres IR des trois dispersions sont présentés en Figure B.11.

La Figure 6.2 présente l'expérience de piégeage du Nile Red par la dispersion d'imogolite-méthylée à différents instants. Au temps initial  $t_0$ , la dispersion d'imogolite-méthylée est transparente et incolore. Après seulement deux heures d'agitation, nous pouvons remarquer que la phase aqueuse est toujours transparente, qu'elle a pris une couleur prune et que du Nile Red sous forme de poudre est toujours présent. Après un jour, la phase aqueuse est devenue opaque, a une couleur violette et nous pouvons encore noter la présence de Nile Red sous forme de poudre. Pour des temps d'agitation supérieurs (trois et douze jours) nous pouvons remarquer que la dispersion n'évolue que très peu et qu'il semble y avoir de moins en moins de Nile Red présent sur les bords du pilulier. Nous avons réalisé des expériences identiques avec les deux dispersions d'imogolites hybrides et nous avons obtenu des évolutions (temporelle et de couleur) comparables.

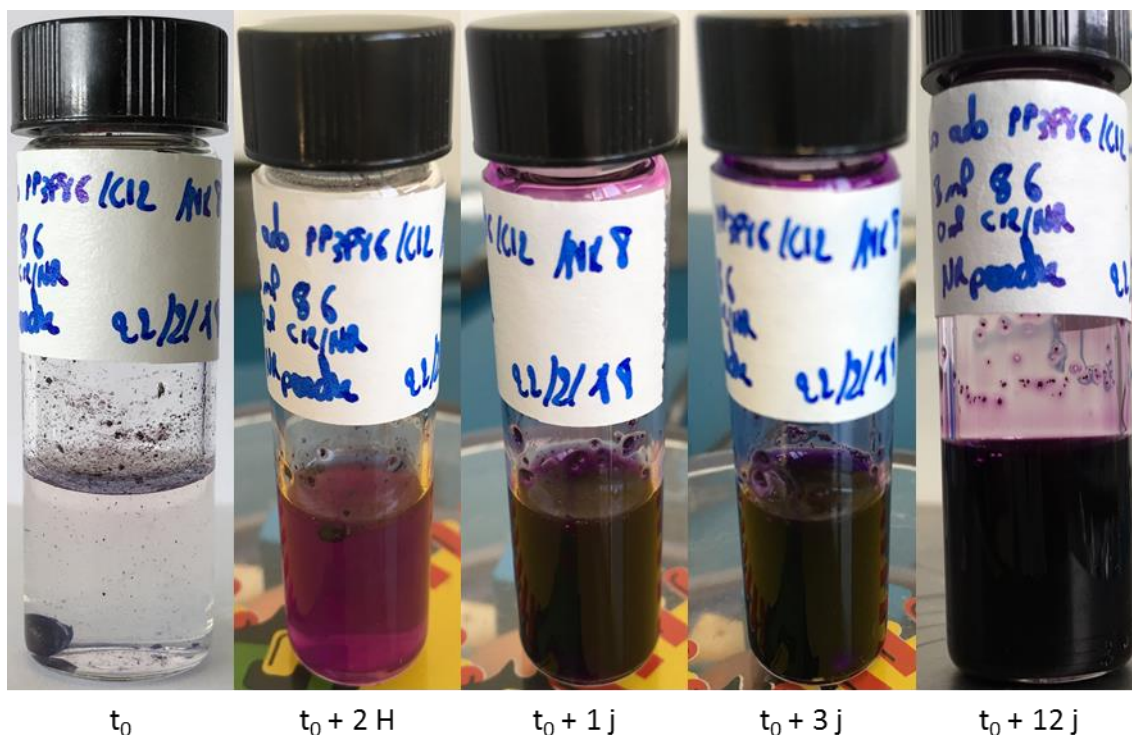


Figure 6.2 – Piégeage du Nile Red par l'imogolite-méthylée à différents instants.

La Figure 6.3 présente les courbes SAXS des dispersions d'imogolite-méthylée (cyan/rouge), d'imogolite-amino (violet/vert) et d'imogolite-vinyl (orange/noir) en début et en fin d'expérience *i.e.* sans et avec le Nile Red. Nous pouvons remarquer que le premier minimum d'intensité diffusée est décalé vers des vecteurs d'onde plus élevés lorsque les dispersions sont en contact avec le colorant. Ce décalage indique que la DEI des nanotubes a augmenté et met en évidence que des molécules de Nile Red sont présentes dans la cavité. Pour déterminer les DEI associées, nous avons ajusté le modèle de cylindres creux en utilisant les paramètres du Tableau 4.3. Les DEI obtenues sont présentées dans le Tableau 6.1. Nous pouvons noter en premier lieu que les DEI obtenues sont 2 à 10 fois supérieures à celles que nous avons précédemment calculées en supposant des molécules isolées, orientées parallèlement et perpendiculairement à l'axe du tube.

Cette grande différence laisse à supposer que le Nile Red forme des agrégats dans la cavité interne ou, comme évoqué par Amara et *coll.*, que de l'eau puisse pénétrer dans la cavité également.<sup>1</sup> Pour la première hypothèse (sans eau), nous pouvons calculer la masse de colorant adsorbé associée aux DEI mesurées. Pour la seconde (avec eau), en assumant que les masses de Nile Red adsorbé sont celles calculées précédemment (*i.e.* 25 ou 100  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  suivant l'orientation), nous pouvons calculer le nombre de molécules d'eau  $N_{\text{eau}}$  présents dans la cavité et permettant d'atteindre les DEI mesurées. La masse de colorant adsorbé est calculée à partir de l'équation (6.4). Pour ce calcul, nous considérons la valeur de la DEI des dispersions après contact avec le Nile Red et non la différence entre les dispersions avec et sans le colorant adsorbé. Le nombre de molécules d'eau est calculé à partir de l'équation (5) de l'article d'Amara et *coll.*<sup>1</sup> Les résultats sont présentés Tableau 6.1.

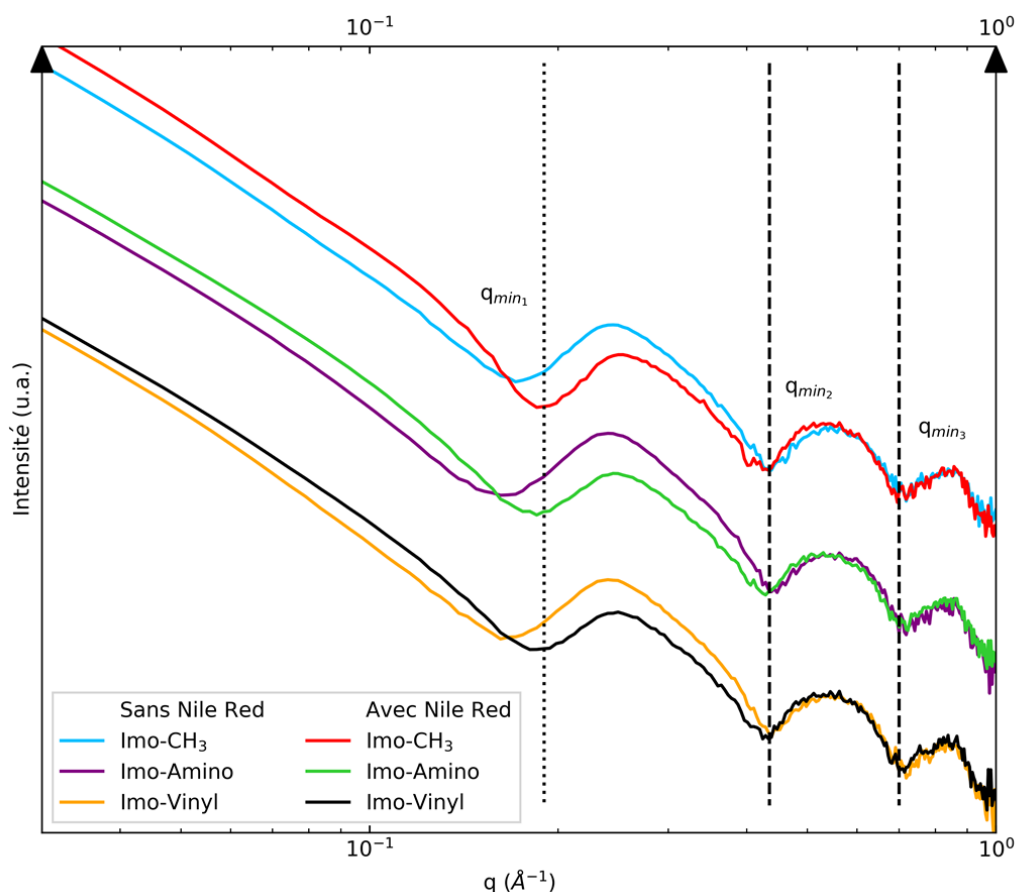


Figure 6.3 – Courbes SAXS de dispersions d'imogolite-méthylée (cyan/rouge), d'imogolite-amino (violet/vert) et d'imogolite-vinyl (orange/noir) en l'absence et en présence de Nile Red adsorbé. La droite en pointillé met en évidence la position du premier minimum d'intensité qui est la plus élevée. Les courbes en tiret correspondent à la position du deuxième et troisième minimums d'intensité.

Dans le cas de l'hypothèse sans eau, les masses calculées de colorant adsorbé sont de l'ordre de  $200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ce qui correspond à environ deux molécules par anneau pour l'adsorption perpendiculaire et à environ huit pour quatre anneaux dans le cas de l'adsorption parallèle. Dans le cas de l'hypothèse avec eau, si le Nile Red est orienté perpendiculaire à l'axe du tube alors il y a environ 20 molécules d'eau par anneau. Si le Nile Red est orienté parallèlement à l'axe, il y a alors environ 30 molécules d'eau par anneau. Ces deux derniers cas semblent très peu probables car cela signifierait que la cavité est pratiquement uniquement remplie de molécules d'eau. Néanmoins, nous pouvons envisager que quelques molécules d'eau puissent être également piégées dans la cavité avec le Nile Red.

Tableau 6.1 – DEI obtenues en utilisant le modèle de cylindres creux avec les paramètres du Tableau 4.3 et en ajustant la position du premier minimum d'intensité. Masse de Nile Red adsorbé  $\eta$  en l'absence d'eau calculée à partir de l'équation (6.4). Nombre de molécules d'eau  $N_{\text{eau}}$  présentes dans la cavité en prenant comme masses de colorant adsorbé celles calculées pour les orientations perpendiculaire et parallèle à partir de l'équation (5) de [1].<sup>1</sup>

Imogolite	DEI ( $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ )	Hypothèses :		
		Sans eau	Avec eau	
		$\eta$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\eta_{\text{max}}^{\perp}$ $N_{\text{eau}}$	$\eta_{\text{max}}^{\parallel}$ $N_{\text{eau}}$
Méthyl	0,31	219	19	32
Amino	0,28	198	16	29
Vinyl	0,28	205	17	30

## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

La concentration massique en imogolite des trois dispersions est d'environ  $6,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dans le cas de l'hypothèse sans eau, cela signifie que la concentration en Nile Red dans la phase aqueuse est d'environ  $1,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  soit  $4,0 \text{ mM}$ . Cette molécule est considérée comme insoluble dans l'eau, l'utilisation d'imogolite permet d'augmenter fortement sa concentration et sa « solubilité » dans l'eau. Si maintenant nous considérons la concentration en colorant non plus dans l'eau mais dans le volume de la cavité interne, celle-ci est de l'ordre de  $3 \text{ M}$  soit  $960 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ces calculs sont basés sur la valeur de la DEI après contact entre le Nile Red et les nanotubes et sans prendre en compte les valeurs de DEI initiales en l'absence du colorant ( $0,20 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$  pour l'imogolite-méthylée,  $0,12 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$  pour l'imogolite-amino et  $0,15 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$  pour l'imogolite-vinyl). Il serait nécessaire de corroborer ces masses adsorbées notamment par des analyses thermogravimétriques.

### 6.1.3 Spectres d'absorbance du Nile Red piégé dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

La Figure 6.4 présente les spectres d'absorbance normalisée du Nile Red piégé par l'imogolite méthylée (cyan), l'imogolite-amino (violet) et l'imogolite-vinyl (orange). Les dispersions mesurées correspondent à celles préparées et diluées d'un facteur 100. La courbe en bleu foncé correspond au spectre du colorant dans l'éthanol et servira de référence.

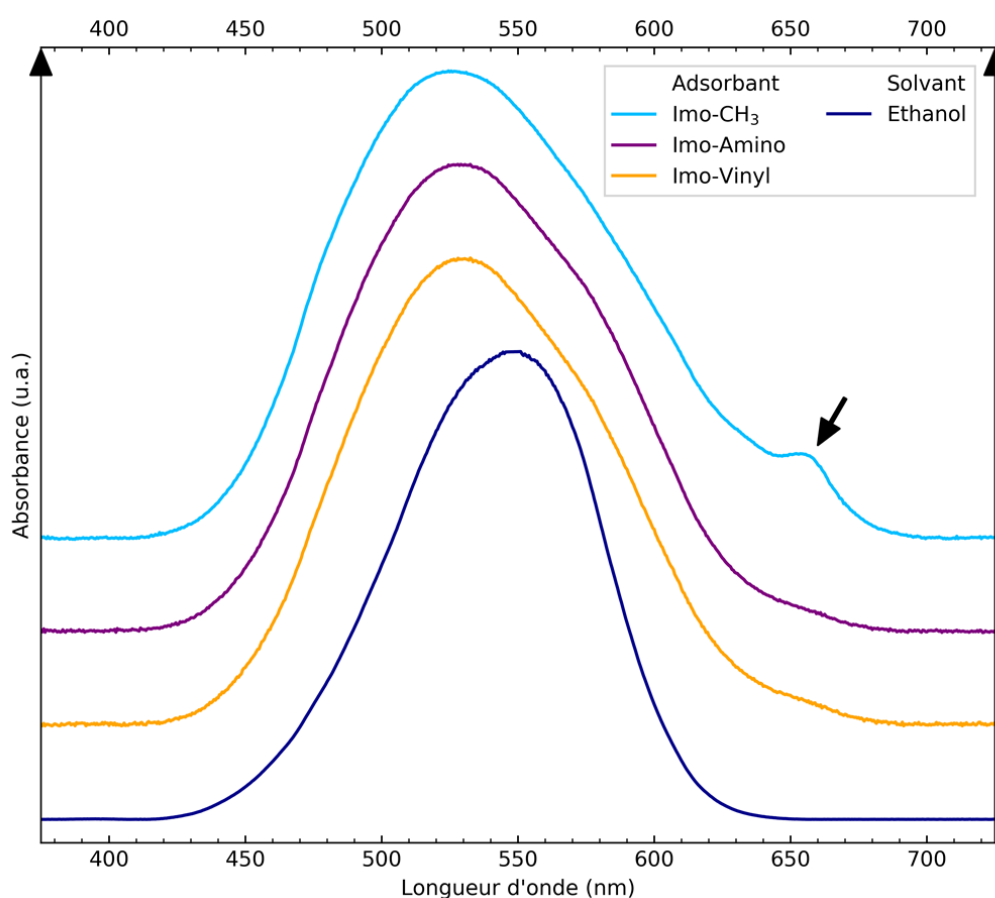


Figure 6.4 – Spectres d'absorbance normalisée du Nile Red piégé dans l'imogolite-méthylée (cyan), l'imogolite-amino (violet) et l'imogolite-vinyl (orange) et dans de l'éthanol (bleu foncé). Les spectres ont été soustraits à leur référence et la ligne de base a été corrigée.

Nous pouvons, en premier lieu, observer que les trois spectres associés aux imogolites sont très similaires. Ceux attribués aux imogolites hybrides ne présentent pas de pics supplémentaires par rapport à celui associé à l'imogolite-méthylée (comme ceux mesurés dans le cas de la Figure 5.16). Les maximums d'absorbance sont centrés vers 530 nm et les courbes semblent être constituées de plusieurs bandes. A l'inverse, nous pouvons observer que la courbe cyan associée à l'imogolite-méthylée a un pic supplémentaire vers 650 nm.

Concernant le spectre du colorant dans le solvant, celui-ci correspond à une solution dont la concentration en Nile Red est de 21 mg·L<sup>-1</sup>. Nous avons mesuré les spectres d'absorbance de cette solution à différents facteurs de dilution (1 à 100) afin de nous assurer que la forme des spectres (en normalisé) est indépendante de la concentration. Les spectres normalisés aux différentes concentrations préparées sont tous identiques et le coefficient d'extinction molaire à 548 nm (maximum d'absorbance) est de 41 900 ± 200 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.

Nous pouvons remarquer que le pic supplémentaire observé pour la courbe en cyan semble également être présent pour les deux spectres mais qu'il est beaucoup moins intense. Celui-ci pourrait être lié aux possibles interactions entre le Nile Red et les différentes matrices ou encore à la formation d'agrégat de type J ou H.

### 6.1.4 Agrégats de types H et J

Les premières études évoquant l'existence des bandes-J ou pics-Scheibe sont celles menées par Jelley et Scheibe en 1936 et 1937.<sup>9, 10</sup> Dans celles-ci, ils explorent les propriétés d'absorbance et de fluorescence d'un colorant, le chlorure de 1,1'-diéthyl-2,2'-cyanine ou chlorure de pseudoisocyanime (PIC), dans différents solvants et à différentes concentrations. Scheibe propose que le décalage bathochromique observé est dû à un phénomène de polymérisation réversible entre les PIC, *i.e.* la formation d'agrégats entre les molécules. En 1938, les travaux menés par Franck et *coll.* soutiennent cette représentation de molécules faiblement liées en utilisant la théorie de l'exciton décrite par Frenkel.<sup>11, 12</sup> Suite à cette découverte, de nombreuses études ont été menées afin d'analyser les propriétés de ce décalage d'absorbance. Par la suite, il a été découvert que certaines molécules peuvent présenter un décalage hypsochromique.

Le modèle d'exciton décrit par Kasha et *coll.* met en évidence que les décalages observés sont liés à la géométrie des agrégats qui se forment (Figure 6.5).<sup>13</sup> Nous pouvons discriminer les agrégats de type J où les molécules sont en configuration « tête-à-queue » des agrégats de type H où elles sont parallèles côte-à-côte. Ces deux configurations peuvent être discriminées par l'angle  $\theta$  défini comme l'angle entre les moments de transition dipolaires des unités monomériques et la droite passant par le centre des molécules. Les agrégats-J correspondent ainsi à  $\theta = 0^\circ$  et les agrégats-H à  $\theta = 90^\circ$ . A cause du couplage entre les moments de transition dipolaires de molécules adjacentes, chaque paire d'états d'excités constituée par les monomères se combine et forme des états d'exciton dans la forme de dimère qui se divisent en deux niveaux d'énergie excitoniques : un pour lequel les moments de transition dipolaires des deux molécules sont parallèles et l'autre pour lequel ses moments sont antiparallèles. La séparation des bandes excitoniques est décrite par :

$$\Delta\varepsilon = E_+ - E_- \approx 1 - 3(\cos\theta)^2 \quad (6.6)$$

Il existe un angle  $\theta_0 = \cos^{-1}(1/\sqrt{3}) = 54,7^\circ$  pour lequel la séparation en énergie est nulle *i.e.* l'interaction dipôle-dipôle vaut 0 pour cette orientation particulière. Suivant le moment de transition

## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

obtenu en sommant les moments dipolaires de transition de chaque molécule, certaines transitions sont autorisées (niveaux d'énergies en trait plein) et d'autres interdites (niveaux d'énergies en tiret). Nous pouvons ainsi remarquer que les agrégats-J correspondent à un décalage bathochromique et les agrégats-H à un décalage hypsochromique en absorbance. Concernant la fluorescence, les agrégats-J sont généralement plus intenses que la forme monomérique alors que les agrégats-H sont généralement non fluorescents.<sup>14, 15</sup> Il existe cependant quelques études montrant que ces agrégats peuvent l'être.

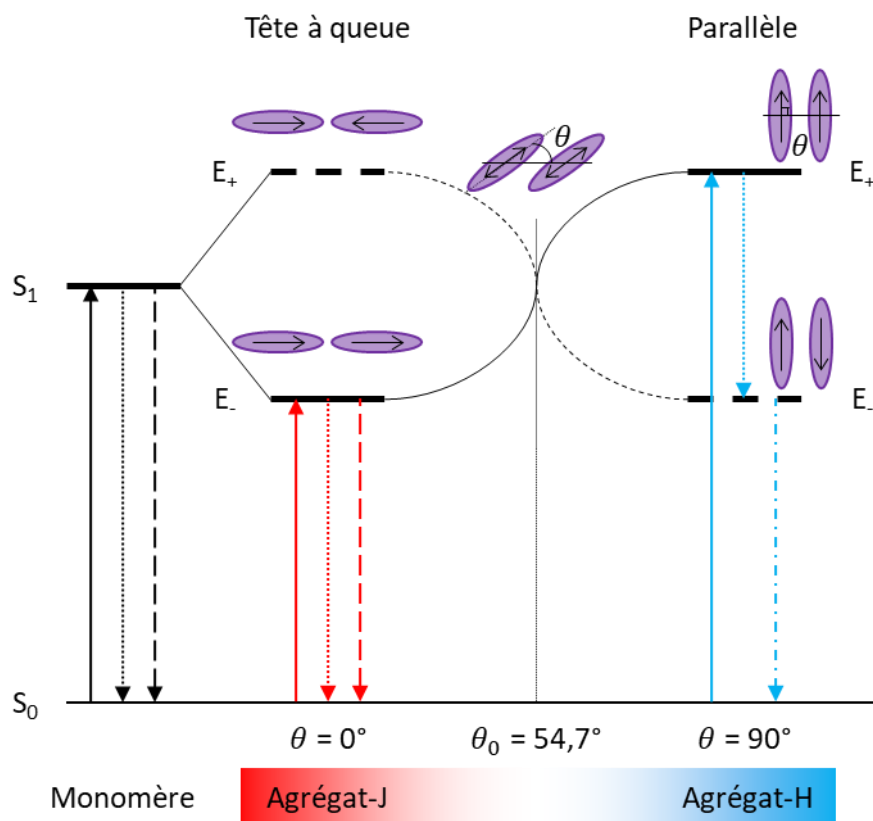


Figure 6.5 – Diagramme d'énergie d'une molécule monomérique (états fondamental  $S_0$  et excité  $S_1$ ) et d'agrégats de type de J (tête-queue) et H (parallèle). Les flèches pleines, en pointillé et en tiret correspondent respectivement à l'absorbance, à la reversion interne (non émissive) et à la fluorescence. Les orientations des molécules associées à chaque niveau d'énergie sont représentées. Les niveaux en tiret correspondent à des transitions interdites. Les niveaux d'énergie sont positionnés de façon arbitraire.<sup>13, 16</sup>

Les travaux menés par Yao et coll. montrent que la formation de ces agrégats est liée à leur concentration. En effet, suivant la concentration d'une thiocarbocyanine (TCC) dans l'eau, cette molécule passe d'un état monomérique à des agrégats-H puis à des agrégats-J.<sup>17</sup> La Figure 6.6 présente les spectres d'absorbance (a) et de fluorescence (b) de cette molécule à différentes concentrations dans l'eau. Nous pouvons remarquer que suivant celle-ci, le spectre d'absorbance présente une bande large dont le maximum d'absorbance est centré vers 550 nm lorsque la molécule est monomérique (1  $\mu$ M). Lorsque la concentration augmente (1 mM) ce maximum est décalé à 475 nm (hypsochromique) *i.e.* il se forme des agrégats-H. A plus haute concentration (4 mM), une nouvelle bande fine apparaît vers 635 nm (décalage bathochromique), liée à la formation des agrégats-J. La bande associée aux autres agrégats est toujours présente. Enfin, à la concentration testée la plus élevée (10 mM), le spectre d'absorbance n'a qu'un seul pic fin vers 635 nm. Nous pouvons noter que la bande associée aux agrégats-H est large et semble être composée de plusieurs sous-bandes. Ceci laisse à supposer que ces agrégats sont constitués de plusieurs espèces polymériques. Concernant les spectres de fluorescence, celui des agrégats-J présente un pic fin vers 640 nm avec un décalage de

Stokes faible et un rendement quantique élevé. Le pic correspondant aux agrégats-H est à l'inverse très peu intense (la courbe a été amplifiée arbitrairement) et son décalage de Stokes est beaucoup plus important (maximum d'intensité vers 680 nm). Ce décalage et cette faible intensité d'émission sont liés à la désexcitation rapide du niveau  $E_+$  vers le niveau  $E_-$  dans les agrégats-H et à la disparition du moment de transition dipolaire. Cette double évolution est caractéristique des agrégats-H.

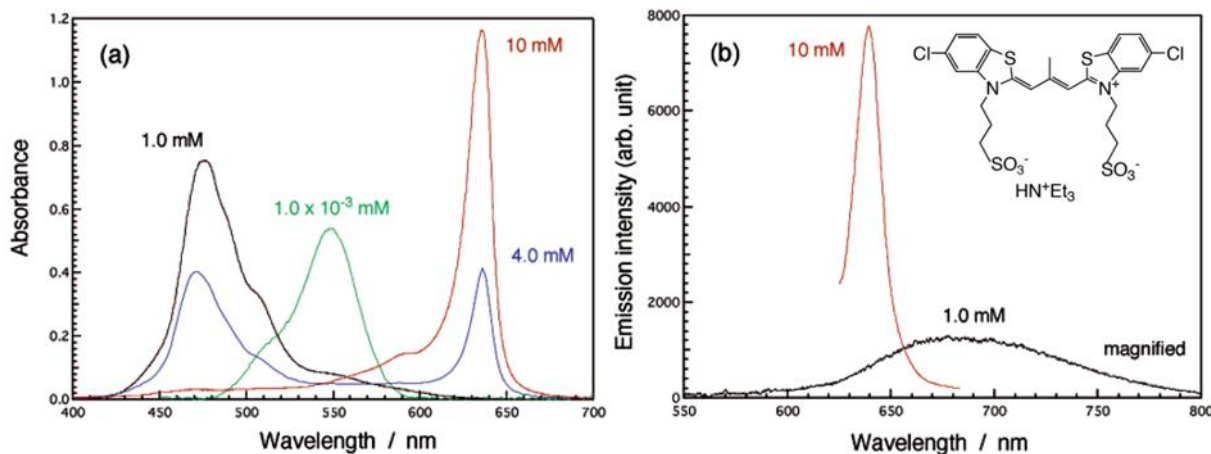


Figure 6.6 – Spectres d'absorbance (a) et de fluorescence (b) de la TCC dans l'eau à différentes concentration : 1  $\mu$ M (vert), 1 mM (noir), 4 mM (bleu) et 10 mM (rouge). En insert, une représentation de la molécule TCC a été ajoutée. Par souci de clarté, le spectre [TCC] = 1 mM en fluorescence a été arbitrairement amplifié.<sup>17</sup>

### 6.1.5 Déconvolution spectrale des spectres d'absorbance du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

Concernant le Nile Red, la formation d'agrégats de cette molécule encapsulée dans des matériaux a été explorée. Les travaux menés par Ferrer et coll. étudient les propriétés d'absorbance et de fluorescence du colorant piégé à différentes concentrations dans de deux types de matrices de silice (la première pure et l'autre hybride).<sup>18</sup> Leurs résultats tendent à indiquer que le colorant forme des agrégats-H dans la matrice pure de silice (décalage hypsochromique de l'absorbance et fluorescence d'émission quasiment négligeable) alors que celui-ci forme des agrégats-J dans la matrice hybride. L'équipe d'Abderrazzak Douhal a, quant à elle, étudié les propriétés optiques du Nile Red piégé dans des matériaux mésoporeux de type MCM41 et dans des faujasites.<sup>19-21</sup> Par des mesures en spectroscopie d'absorbance, de fluorescence et de fluorescence résolue en temps, ils parviennent notamment à identifier que les différentes composantes des spectres mesurés sont liées à différents états du Nile Red : sous forme monomérique interagissant faiblement ou fortement avec la matrice, sous forme d'agrégats-H et sous forme d'agrégats-J.

Nous avons évoqué précédemment que les spectres d'absorbance du Nile Red piégé dans l'imogolite-méthylée et dans les imogolites hybrides semblent présenter plusieurs bandes (Figure 6.4). Celles-ci peuvent être liées aux interactions spécifiques du colorant avec les nanotubes. Afin d'identifier et d'attribuer ces différentes interactions, nous avons reproduit les expériences menées et utilisé la méthodologie décrite par le groupe d'Abderrazzak Douhal. Nous comparerons ensuite nos résultats aux leurs. Tout d'abord, nous avons déconvolué les spectres normalisés de la Figure 6.4 par une somme de gaussiennes (Figure 6.7).



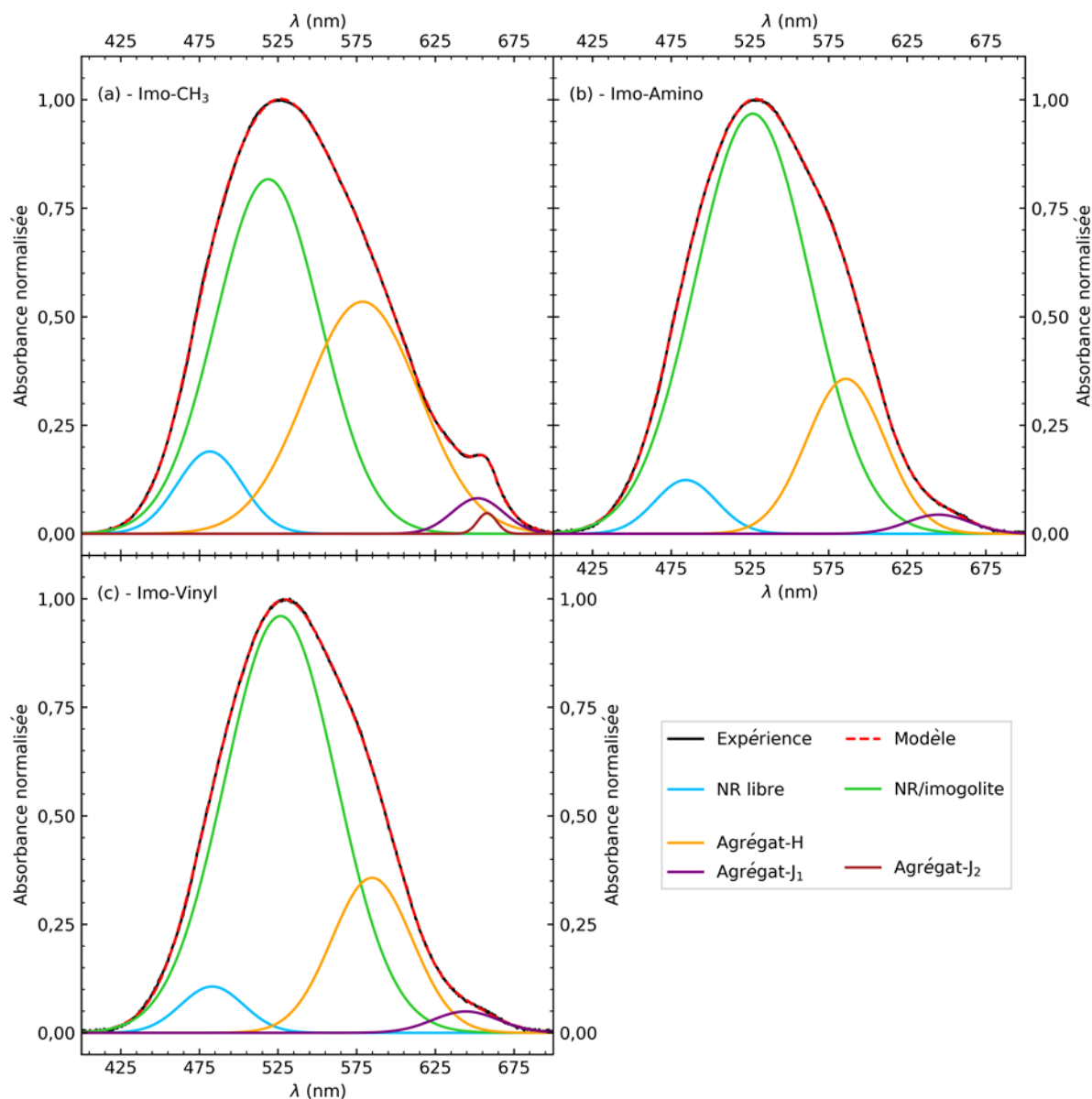


Figure 6.7 – Déconvolution spectrale des spectres d'absorbance normalisée du Nile Red piégé dans l'imogolite-méthylée (a), l'imogolite-amino (b) et l'imogolite-vinyl (c).

Le centre des différentes gaussiennes et leur contribution relative (aire par rapport à l'aire totale) sont présentés dans le Tableau 6.2. Le spectre d'absorbance du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée est constitué de cinq bandes centrées à 482, 519, 579, 652 et 658 nm dont les contributions sont respectivement de 7,5/52,3/37,1/2,6/0,5 %. Concernant les spectres associés aux imogolites hybrides ceux-ci sont constitué de quatre bandes centrées à 483, 527, 585 et 645 nm dont les contributions sont comparables et respectivement en moyenne de 4,8/74,0/19,2/2,0 %. Certaines des bandes obtenues par la déconvolution des spectres sont situées à la même position que celles obtenues par l'équipe d'Abderrazzak Douhal, notamment celles autour de 585, 645 et 660 nm.

Tout d'abord, concernant la bande vers 645 nm, celle-ci est associée aux agrégat-J dans les expériences de Douhal et *coll.* Etant donné le décalage bathochromique et les considérations stériques à partir des mesures en diffusion des rayons X, nous pouvons également associer cette bande à la présence d'agrégats-J dans la cavité interne des imogolites. Bien que ceux-ci soient caractérisés par une bande

fine, la bande large observée peut être expliquée par l'orientation ou par des positions hétérogènes de ces molécules dans la cavité.<sup>22</sup> Cette bande est appelée agrégat-J<sub>1</sub>.

Concernant la bande fine observée à 658 nm dans le cas de l'imogolite-méthylée, celle-ci est associée à une seconde population d'agrégat-J.<sup>20,21</sup> Cette population serait liée à la présence de l'aluminium *via* des groupes Al<sup>3+</sup>, Al(OH)<sup>2+</sup> ou encore Al(OH)<sub>3</sub> qui sont à l'origine de sites acides de Lewis notamment dans le cas de zéolithe où le ratio molaire Si/Al est faible.<sup>23</sup> Ce pic situé à 658 nm pourrait ainsi être liée à une seconde population d'agrégats-J se formant à proximité des centres d'aluminium. Ici, dans le cas de nos expériences, ces centres d'aluminium correspondent à la surface externe des imogolites (ou interne s'il y a des lacunes en tétraèdre) ou aux hydroxydes d'aluminium. Cette bande est appelée agrégat-J<sub>2</sub>.

Concernant le pic vers 585 nm, celui-ci est associé aux agrégats-H dans les études de Douhal et *coll.* Dans leurs expériences, les spectres d'absorbance du Nile Red présentent une bande vers 615 nm qui est liée à la forme monomérique du colorant interagissant fortement avec la structure *via* des liaisons hydrogènes. Ici, si le Nile Red est présent uniquement dans la cavité et si la surface interne ne présente aucun défaut, cette surface est totalement hydrophobe recouverte de groupements méthyles et aucune interaction *via* ce type de liaison n'est possible. Cependant, la paroi de l'imogolite étant polarisée, nous pouvons envisager que le Nile Red puisse interagir avec celle-ci *via* des interactions de type dipôle-dipôle. Nous pouvons ainsi supposer que la bande vers 585 nm soit liée aux agrégats-H et que celle vers 525 nm soit due à la forme monomérique du Nile Red interagissant fortement avec la paroi. Des milieux ayant une bande d'absorbance principale située autour de 525 nm correspondent à des solvants tels que le 1,2-dichloroéthane (536 nm), l'acétone (533 nm), l'acétonitrile (532 nm) le benzène (525 nm), le toluène (522 nm) ou encore le furane (518 nm).<sup>7, 8, 24-26</sup> La bande à 585 nm est appelée agrégat-H et celle à 525 nm NR/imogolite.

Le dernier pic vers 480 nm pourrait être assimilé à celui situé vers 550 nm dans le cas des expériences de Douhal et *coll.* et être associé à un type de Nile Red interagissant faiblement avec l'imogolite et se trouvant dans un environnement hydrophobe constitué de groupes méthyles. En effet, nous pouvons remarquer que lorsque le Nile Red est dans des solvants tels que des alcanes linéaires, son spectre d'absorbance présente deux bandes autour de 480 et 510 nm dont la plus intense et celle située à la longueur d'onde la plus basse.<sup>8, 24, 25, 27, 28</sup> Cette bande à 480 nm est appelée NR libre.

Tableau 6.2 – Positions de l'absorbance maximale et intégrales normalisées des différentes gaussiennes utilisées pour modéliser les spectres d'absorbance mesurés dans le cas des expériences sans dodécane (Figure 6.7). Les différentes composantes sont obtenues par déconvolution des spectres normalisés par une somme de gaussiennes.

Matrice	NR libre		NR/imogolite		Agrégat-H		Agrégat-J <sub>1</sub>		Agrégat-J <sub>2</sub>	
	$\lambda_1$ (nm)	Int <sub>1</sub> (%)	$\lambda_2$ (nm)	Int <sub>2</sub> (%)	$\lambda_3$ (nm)	Int <sub>3</sub> (%)	$\lambda_4$ (nm)	Int <sub>4</sub> (%)	$\lambda_5$ (nm)	Int <sub>5</sub> (%)
Imo-CH <sub>3</sub>	482	7,5	519	52,3	579	37,1	652	2,6	658	0,5
Imo-Amino	484	5,1	527	74,3	586	18,7	645	1,9	–	–
Imo-Vinyl	483	4,6	527	73,6	585	19,6	644	2,2	–	–

La Figure 6.8 présente les spectres d'émission du Nile Red piégé dans l'imogolite-méthylée (cyan), l'imogolite-amino (violet), l'imogolite-vinyl (orange) et dans de l'éthanol (bleu foncé). Les spectres du colorant piégé dans les nanotubes présentent une composante principale située à 648 nm pour l'imogolite-méthylée et à 640 nm pour les deux imogolites hybrides ainsi que deux épaulements vers 720 et 800 nm. Concernant le spectre du Nile Red dans le solvant, celui-ci est composé d'une bande d'émission centrée à 631 nm et d'un épaulement vers 690 nm.

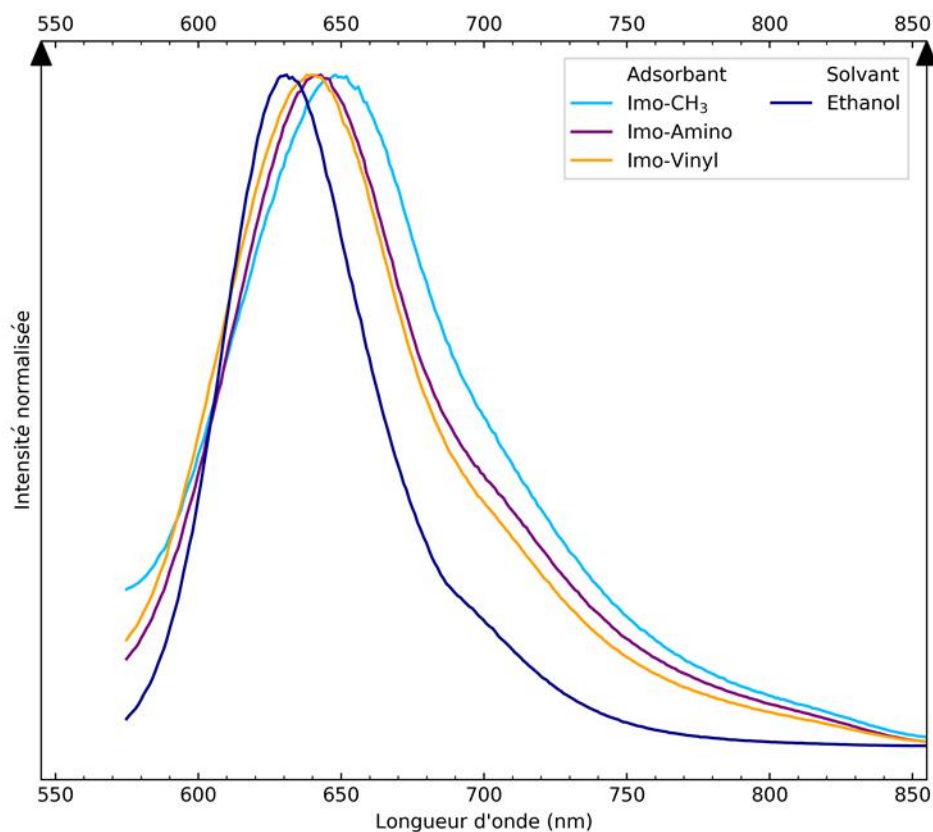


Figure 6.8 – Spectres normalisés d'émission du Nile Red piégé dans l'imo-CH<sub>3</sub> (cyan), l'imo-Amino (violet), l'imo-Vinyl (orange) et dans l'éthanol (bleu foncé). Les longueurs d'onde d'excitation sont respectivement de 524, 529, 532 et 550 nm.

Les spectres d'émission du Nile Red sont très influencés par la polarité de l'environnement local du colorant et par la formation possible de liaisons hydrogènes entre celui-ci et le solvant ou la matrice.<sup>8, 25, 29-32</sup> Le décalage de la bande principale dans le cas du Nile Red piégé par les imogolites peut s'expliquer par le solvatochromisme et ces mesures tendent à indiquer que l'environnement ressenti par le colorant est plus polaire que dans le cas de l'éthanol. Des milieux équivalant à ces positions correspondent à des mélanges 75/25 acétonitrile/eau, 50/50 dioxane/eau ou encore à des mélanges 50/50 éthanol/eau.<sup>24, 29</sup> Celle-ci peut être associée à la forme monomérique du Nile Red. L'épaule observée vers 720 nm peut être attribuée aux agrégats-J. Un épaulement similaire est observé dans les études menées par l'équipe d'Abderrazzak Douhal.<sup>19-21</sup> Enfin, concernant celui situé vers 800 nm, un épaulement équivalent a également été mesuré dans l'étude de Rosaria et coll.<sup>21</sup> Ils l'attribuent à des espèces de Nile Red très fortement stabilisées et présentes dans des sites acides internes des zéolithes. Ils notent notamment la présence d'une bande vers 735 nm au niveau de leurs spectres d'absorbance. Concernant nos expériences, nous n'avons pas pu identifier de pics supplémentaires dans cette zone. L'absence de ces pics en absorbance peut être liée à un problème de concentration. En effet, les spectres d'absorbance normalisés présentés en Figure 6.4 ont été mesurés à partir des dispersions (Figure 6.2 photo à  $t_0 + 12$  j) diluées 100 fois. En absolu, l'absorbance maximale mesurée est comprise entre 0,2 et 0,35 pour les trois dispersions. L'existence de ce pic, observable en fluorescence, suggère qu'une partie du Nile Red peut être adsorbée sur les hydroxydes d'aluminium ou sur la surface externe des imogolites.

En résumé, la composante principale vers 650 nm est liée à la forme monomérique du Nile Red, l'épaulement vers 720 nm aux agrégats-J et l'épaulement vers 800 nm à des molécules de colorant fortement stabilisées dans des environnements spécifiques au niveau de sites acides (surface externe des imogolites ou hydroxydes d'aluminium).

### 6.1.6 Fluorescence résolue en temps du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

Afin d'obtenir des informations sur les différents types de Nile Red présents dans les systèmes étudiés, nous avons réalisé des mesures de fluorescence, en émission, résolues en temps suivant la technique du comptage de photons uniques (en anglais *Time-Correlated Single Photon Counting* abrégé par TCSPC) avec une longueur d'excitation à 562 nm (Annexe A.7). La Figure 6.9 présente les déclin de fluorescence du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée (cyan), l'imogolite-amino (violet), l'imogolite-vinyl (orange) et dans l'éthanol (bleu foncé) enregistrés à la longueur d'onde correspondant au maximum d'intensité des spectres d'émission de la Figure 6.8.

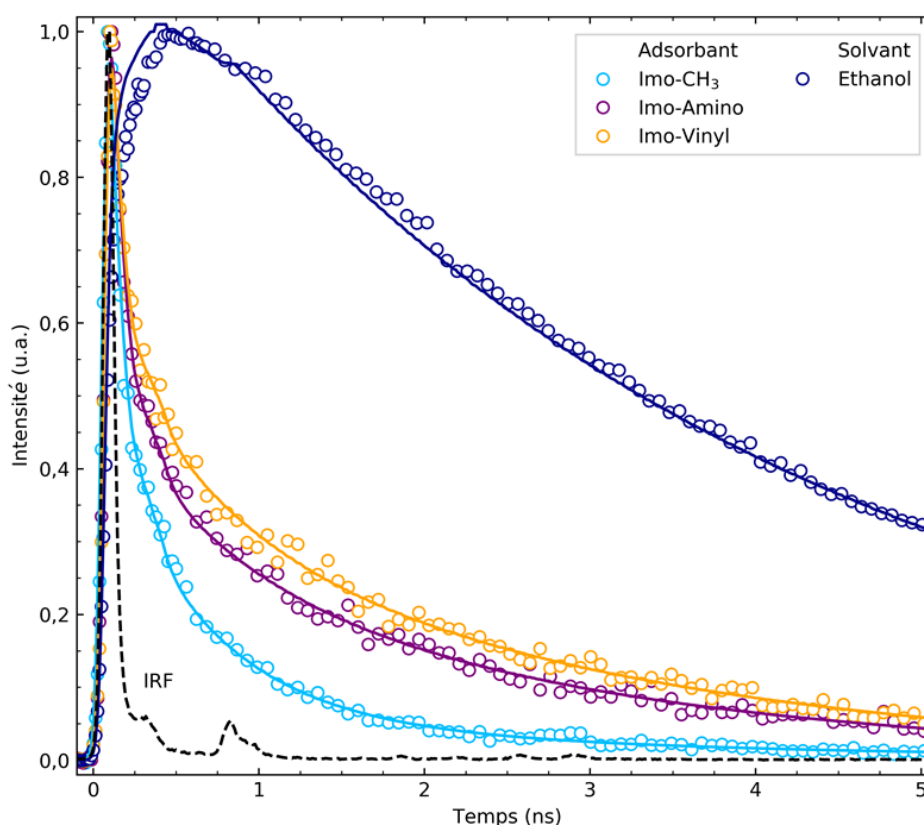


Figure 6.9 – Déclin de fluorescence en émission mesurés à l'angle magique du Nile Red piégé dans l'imogolite-méthylée (cyan), l'imogolite-amino (violet), l'imogolite-vinyl (orange) et dans l'éthanol (bleu foncé). Les cercles vides et les lignes pleines correspondent respectivement aux mesures expérimentales et aux meilleurs ajustements du modèle multi-exponentielles décrit par l'équation (A.21). La courbe en tiret noire correspond à l'IRF. Les décroissances ont été normalisées par rapport à l'intensité maximale. Les longueurs d'onde d'observation des différents échantillons correspondent aux longueurs d'onde pour lesquelles la fluorescence d'émission est maximale (Figure 6.8).

Les cercles correspondent aux valeurs expérimentales et les lignes pleines aux meilleurs ajustement du modèle multi-exponentielle décrit par l'équation (A.21). La courbe en pointillé correspond à la fonction réponse de l'appareil (en anglais *Instrument Reponse Function* abrégé par IRF). Les temps de vie de fluorescence  $\tau_i$  et les facteurs pré-exponentiels  $A_i$  obtenus à partir de l'ajustement du modèle sont présentés dans le Tableau 6.3.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que, concernant les spectres associés au colorant piégé par les trois nanotubes, ceux-ci sont décrits par trois exponentiels avec comme valeurs de temps de vie (et de facteurs pré-exponentiels)  $\tau_1 \approx 62$  ps ( $A_1 = 78, 75$  et  $68,6$  %),  $\tau_2 \approx 0,64$  ns ( $A_2 = 18,9, 9,9$  et  $11,9$  %) et

## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

$\tau_3 \approx 2,8$  ns ( $A_3 = 3,1, 15,1$  et  $19,5$  %). Nous avons évoqué précédemment que suivant la théorie de l'exciton, les agrégats-H n'émettent pas en fluorescence à cause de leur transition interdite. Leurs temps de vie devraient ainsi être plus courts que ceux associés aux agrégats-J dont la transition est autorisée. De plus, leur intensité d'émission est également plus faible que celles des agrégats-J. Nous pouvons donc attribuer les différents temps de vie  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$  respectivement aux agrégats-H, aux agrégats-J et à la forme monomérique du Nile Red. Cette association est comparable à celle présentée dans les travaux de l'équipe d'Abderrazzak Douhal.<sup>19-21</sup> Nous pouvons remarquer que la proportion de la composante liée à la forme monomérique est 5 à 6 fois plus faible pour le spectre associé à l'imogolite-méthylée que pour celle des spectres associés aux imogolites hybrides. Nous pouvons également noter que cette composante est également plus faible (environ 20 %) en ce qui concerne la déconvolution des spectres d'absorbance de la Figure 6.7 (Tableau 6.2) pour l'imogolite-méthylée par rapport aux imogolites hybrides, corroborant cette attribution. Les différences observées entre les trois imogolites concernant la proportion de la forme monomérique du Nile Red interagissant fortement avec la paroi peuvent être liées à la présence des groupements dopants dans la cavité interne. Nous pouvons envisager que ceux-ci peuvent avoir des interactions différentes et spécifiques avec le colorant. Par exemple, la formation de liaisons hydrogènes avec les groupes  $-NH_2$  ou encore un environnement plus confiné suivant la taille et la proportion de groupes dopants dans la cavité pourraient favoriser la forme monomérique par rapport aux agrégats.

Concernant le spectre du Nile Red dans l'éthanol, le modèle est constitué d'une gaussienne dont le temps de vie est de 3,8 ns. La valeur correspond à celle rapportée dans d'autres études et est associée à la séparation de charge lorsque la molécule est excitée entre la partie électron donneuse (diéthylamino) et la partie électron accepteuse (quinone) de la molécule.<sup>28, 29, 33-35</sup> Nous pouvons remarquer que dans le cas où le colorant est piégé dans les imogolites, les temps de vie  $\tau_3$  associés à la forme monomérique sont plus faibles que dans le cas où le Nile Red est dans l'éthanol. Etant donné que les deux systèmes (Nile Red interagissant avec la paroi et en solution) ont des propriétés optiques (absorbance et fluorescence) comparables, il est raisonnable de penser que les deux temps de vie le soient également. La diminution du temps de vie associé à ce Nile Red monomérique dans le cas des imogolites peut s'expliquer par les interactions possibles entre molécules voisines conduisant à une extinction de l'émission.<sup>19, 21, 36, 37</sup>

Tableau 6.3 – Valeurs des temps de vie de fluorescence ( $\tau_i$ ) et des facteurs pré-exponentiels ( $A_i$  dont la somme est normalisée à 1) obtenus à partir de l'ajustement du modèle multi-exponentielles aux déclins de fluorescence en émission du Nile Red piégé par les imogolites et présent dans l'éthanol.

Matrice	Agrégat-H		Agrégat-J		NR/imogolite	
	$\tau_1$ (ns)	$A_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$A_2$ (%)	$\tau_3$ (ns)	$A_3$ (%)
Imo-CH <sub>3</sub>	0,062	78,0	0,62	18,9	3,0	3,1
Imo-Amino	0,064	75,0	0,68	9,9	2,6	15,1
Imo-Vinyl	0,062	68,6	0,62	11,9	2,7	19,5
Ethanol	–	–	–	–	3,8	100

### 6.1.7 Conclusion sur les propriétés optiques et sur le piégeage du Nile Red par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

Cette étude met en évidence que l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides piègent efficacement le Nile Red qui est présent dans l'eau sous forme de poudre. A partir des DEI des courbes de diffusion X, nous pouvons estimer que la concentration en Nile Red « solubilisé » dans la phase aqueuse est de

## 6.2 Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

---

l'ordre du millimolaire alors que ce colorant est considéré comme insoluble dans l'eau. Si nous considérons le volume interne des imogolites, cette concentration est de l'ordre du molaire. Cependant, les expériences réalisées ici ne nous permettent pas d'obtenir de façon précise la quantité de Nile Red piégé par les différentes imogolites utilisées.

En se basant sur la méthodologie et sur les résultats du groupe d'Abderrazzak Douhal, nous avons pu identifier l'existence de différentes espèces de Nile Red dans la cavité interne des nanotubes. La déconvolution des spectres d'absorbance nous a ainsi permis de discriminer le Nile Red interagissant faiblement avec la paroi, le Nile Red interagissant fortement avec la paroi *via* des interactions de type dipôle-dipôle, des molécules de colorant formant des agrégats de type H et enfin des molécules formant deux familles d'agrégats de type J dans la cavité et proche des sites acides des centres d'aluminium. Cette déconvolution tend à indiquer que la proportion de la forme monomérique du Nile Red est plus faible dans le cas de l'imogolite-méthylée que pour les imogolites hybrides. L'analyse des spectres de fluorescence a mis en évidence l'existence d'un autre type de Nile Red fortement stabilisé au niveau des centres acides des aluminiums et réémettant dans le rouge à la limite du spectre visible.

Enfin, la spectroscopie de fluorescence résolue en temps nous a permis de déterminer les temps de vie associés aux agrégats-H (les plus courts  $\approx 62$  ps), aux agrégats-J (temps intermédiaires  $\approx 0,64$  ns) et à la forme monomérique du colorant piégé dans les imogolites (temps longs de l'ordre de grandeur de l'éthanol  $\approx 2,8$  ns). De nouveau, la composante associée à ce type de Nile Red est plus faible dans le cas de l'imogolite-méthylée que pour les imogolites hybrides. Nous pouvons supposer que le Nile Red peut avoir des interactions spécifiques avec les groupes dopants présents dans la cavité interne (liaisons hydrogènes, interactions dipolaires) ou que la cavité plus restreinte (à cause de l'encombrement plus important des groupements) défavorisent la formation des agrégats.

Afin de quantifier plus précisément les capacités d'adsorption, nous avons travaillé, par la suite, avec un système bi-phasique où le Nile Red se trouve initialement dans une phase organique de dodécane et est extrait vers la phase aqueuse par l'imogolite-méthylée. La quantification des capacités d'adsorption est alors basée ici sur des mesures en spectrométrie d'absorbance UV-vis du Nile Red dans la phase organique en début et fin d'expérience.

## 6.2 Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

### 6.2.1 Description des expériences et de la méthodologie pour quantifier les quantités de colorant adsorbé

Initialement, nous avons préparé une solution mère de Nile Red dans du dodécane en mélangeant 2,0 mg du colorant à 245 mL de solvant soit une concentration massique de  $8,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Puis, nous avons mesuré les spectres d'absorbance de cette solution et de solutions diluées jusqu'à un facteur 100 (Figure 6.10 a). Dans le dodécane, le spectre d'absorbance du Nile Red présente deux bandes distinctes dont les maximums sont situés à 491 (la plus intense) et 510 nm. Bien que l'origine des propriétés d'absorbance de cette molécule ne soit pas parfaitement établie et dépende fortement de son environnement, la présence de ces bandes pourrait être liée à l'existence d'un état localement excité où la molécule est plane et un état où il y a un transfert de charge entre le groupe donneur et le groupe

## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

accepteur.<sup>35</sup> La Figure 6.10 (b) présente l'évolution de l'absorbance à 491 nm en fonction de la concentration en Nile Red dans le dodécane. Celle-ci suit la loi de Beer-Lambert-Bouguer définie par :

$$A(\lambda, C) = l * C_{Nile\ Red} * \varepsilon(\lambda) \quad (6.7)$$

avec  $l = 1$  cm la longueur de la cuve,  $C_{Nile\ Red}$  la concentration en Nile Red dans le dodécane ( $\mu\text{M}$ ) et  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Ce coefficient vaut  $38\,800 \pm 400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cette valeur est comparable à celle obtenue dans le cas d'autres solvants tels que le benzène, le cyclohexane ou le 2,2,4-triméthylpentane.<sup>7</sup> A partir de cette courbe de calibration, il est alors possible de quantifier la concentration en Nile Red dans la phase organique en début et fin d'expérience et ainsi de calculer la quantité de colorant qui a été transférée à la phase aqueuse.

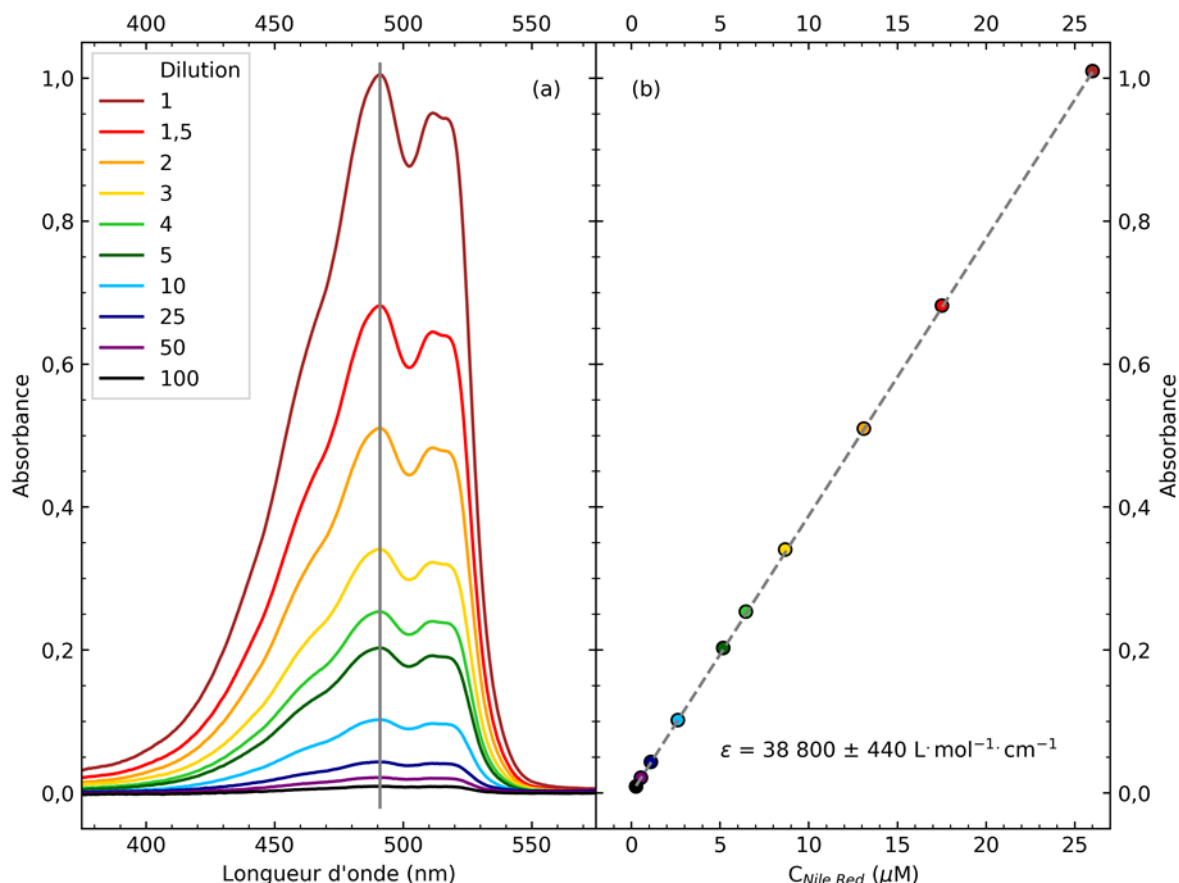


Figure 6.10 – Spectres d'absorbance du Nile Red dans le dodécane (a) et évolution de l'absorbance à  $\lambda = 491$  nm en fonction de la concentration en Nile Red dans le dodécane (b). La droite en pointillé correspond au tracé de l'équation (6.7).

Afin d'étudier les propriétés d'adsorption de l'imogolite-méthylée et de certaines des imogolites hybrides synthétisées et décrites au Chapitre 5.1, nous avons réalisé des isothermes d'adsorption dont le principe est décrit en Figure 6.11. Ici, le paramètre qui est modifié d'un pilulier à l'autre est la concentration en imogolite (adsorbant) dans la phase aqueuse. Dans chaque pilulier, un volume défini d'une dispersion mère en imogolite est ajouté puis complété avec de l'eau milliQ. Le volume de chaque phase est de 3 mL et initialement la concentration en Nile Red dans la phase organique est la même pour tous les piluliers. Les piluliers sont recouverts de papier d'aluminium et mis à agiter pendant une semaine. Après cette période, les deux phases sont séparées et mesurées en absorbance UV-vis. La quantité de Nile Red transférée de la phase organique à la phase aqueuse (piégée dans la cavité interne des nanotubes) est calculée par la différence d'absorbance entre l'instant initial et après la semaine d'agitation. Ici, nous supposons qu'il n'y a pas de modifications notables des volumes des deux phases

## 6.2 Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

et que la baisse d'absorbance de la phase organique soit uniquement due au transfert du Nile Red et non à une dégradation de celui-ci. Pour chaque isotherme, l'absorbance de la solution mère a été remesurée.

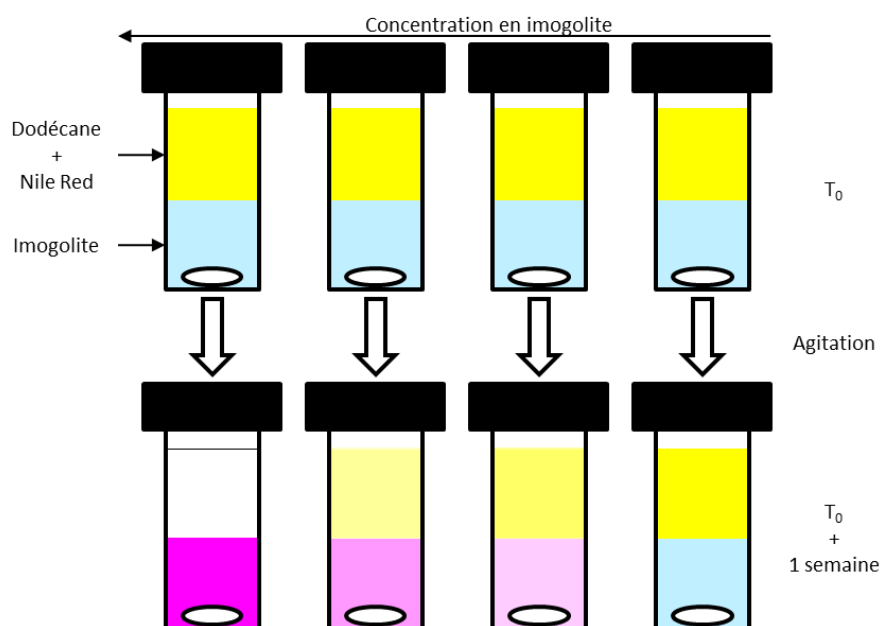


Figure 6.11 – Schéma de principe des isothermes d'adsorption. Initialement, la concentration de Nile Red dans le dodécane est la même pour tous les piluliers. D'un pilulier à l'autre, la concentration en imogolite dans la phase aqueuse change. Le volume des deux phases est de 3 mL pour tous les piluliers. Les expériences sont réalisées à température ambiante.

Les données d'adsorption présentées par la suite décriront la relation entre la masse de Nile Red adsorbée par masse d'imogolite utilisée et la concentration à l'équilibre de Nile Red dans le dodécane. Afin d'étudier les isothermes mesurés, nous utilisons deux modèles à deux paramètres : le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir repose sur la formation d'une monocouche uniforme de polluants adsorbés à la surface d'un adsorbant sur un nombre fini de site d'adsorption. Celui-ci suppose également que lorsque que tous les sites sont remplis, plus aucune adsorption n'a lieu et qu'il n'y a aucune interaction entre des molécules adsorbées sur des sites voisins. Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par :

$$q_e = \frac{q_{max} * C_e * K_L}{1 + C_e K_L} \quad (6.8)$$

avec  $q_e$  la masse de colorant adsorbé par masse d'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $q_{max}$  la masse maximale adsorbable *i.e.* la capacité d'adsorption maximale ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $C_e$  la concentration du colorant à l'équilibre ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et  $K_L$  la constante de Langmuir ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) qui traduit l'affinité. Cette dernière peut également être exprimée par un terme adimensionnel  $R_L$  défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 * K_L} \quad (6.9)$$

avec  $C_0$  la concentration initiale la plus élevée en colorant ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) soit ici la concentration en Nile Red dans la solution mère de dodécane. La valeur de  $R_L$  est un indicateur qui permet de savoir si l'adsorption est favorable  $0 < R_L < 1$ , irréversible ( $R_L = 0$ ), linéaire ( $R_L = 1$ ) ou défavorable  $R_L > 1$ .<sup>38</sup>

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose quant à lui sur des sites d'adsorption hétérogènes et multicouches. Le modèle d'adsorption de Freundlich est défini par :



$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6.10)$$

avec  $K_F$  la constante de Freundlich relative à la capacité d'adsorption de l'adsorbant ( $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ ) et  $1/n$  est le facteur d'hétérogénéité qui traduit de la force de l'adsorption. Comme pour  $R_L$  dans le cas de l'isotherme de Langmuir, la valeur de  $n$  renseigne sur le mécanisme d'adsorption. Si  $n = 1$  la répartition du colorant entre les deux phases est indépendante de sa concentration et l'adsorption est linéaire, si  $n > 1$  l'adsorption est normale et hétérogène et enfin si  $n < 1$  alors l'adsorption est coopérative et favorable.

Ici nous avons décidé de travailler avec l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides (avec un taux de substitution initial de 5 % du TMMS) fonctionnalisées avec les groupements 3-bromopropyl (imogolite-bromo abrégé par imo-Bromo dans les figures), chlorométhyl (imogolite-chloro abrégé par imo-Chloro dans les figures) et 3-aminopropyl (imogolite-amino abrégé par imo-Amino dans les figures) décrites au Chapitre 5.1. Nous avons choisi ces nanotubes car il s'agit de ceux qui présentent les différences les plus visibles par rapport à l'imogolite-méthylée au niveau des spectres d'absorbance lors de la mise en évidence de la présence des groupements dopants (Figure 5.16).

## 6.2.2 Isotherme d'adsorption du Nile Red dans du dodécane

La Figure 6.12 présente les piluliers après la période d'agitation pour les isothermes d'adsorption du Nile Red extrait depuis le dodécane par l'imogolite-méthylée (1<sup>ère</sup> ligne), l'imogolite-bromo (2<sup>ème</sup> ligne), l'imogolite-chloro (3<sup>ème</sup> ligne) et l'imogolite-amino (4<sup>ème</sup> ligne). De gauche à droite la concentration en nanotube dans la phase aqueuse diminue et chaque colonne correspond à des conditions initiales similaires entre les différentes isothermes.

Nous pouvons remarquer, en tout premier lieu, que pour les quatre isothermes plus la concentration en imogolite est élevée dans la phase aqueuse plus l'absorbance est faible dans la phase organique *i.e.* plus sa concentration restante est faible. Nous pouvons également noter que comme pour la Figure 5.16 il y a des différences de couleur notables de la phase aqueuse pour les premiers piluliers (1 à 3) entre les isothermes. De plus, l'absorbance de cette phase évolue à la fois en terme d'intensité et en terme de couleur le long des isothermes. Enfin, nous pouvons observer qu'à partir du pilulier (6) les phases aqueuses des quatre isothermes ont une couleur quasiment identique.

Les différences de couleurs observées entre les premiers points des isothermes sont essentiellement liées à la présence des groupements dopants qui modifient localement les propriétés de la surface interne. Le changement de couleur de la phase aqueuse le long de l'isotherme signifie que l'environnement local du Nile Red dans la cavité est modifié. Cette modification peut être liée en outre à un changement de la concentration en Nile Red dans la cavité ou à des interactions particulières entre des molécules de Nile Red ou entre le colorant et la paroi. Enfin, la coloration identique des piluliers entre les quatre isothermes laisse à supposer que le Nile Red expérimente des environnements identiques et que celui-ci ne ressent plus les groupements dopants de la paroi interne.

La Figure 6.13 présente les spectres d'absorbance du Nile Red dans la phase aqueuse extrait par l'imogolite-méthylée (a), l'imogolite-bromo (b), l'imogolite-chloro (c) et l'imogolite-amino (d). Chaque couleur de spectre correspond à des conditions initiales similaires entre les isothermes. Nous pouvons remarquer que les courbes associées aux premiers points des isothermes (courbes en marron, rouge et orange) sont différentes suivant le type d'imogolite. Notamment, ceux associés aux imogolite-bromo et imogolite-chloro ont un pic supplémentaire vers 640 nm et le pic le plus intense se situe vers

## 6.2 Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

580 nm. Concernant les spectres associés à l'imogolite-amino, le maximum d'absorbance est également à 580 nm mais celui-ci est plus intense (environ 0,3 unité) que celui des autres isothermes. Nous observons également la modification (intensité et forme) des spectres le long des isothermes et à partir de la courbe verte foncée (pilulier (6)) les courbes ont des formes très similaires.

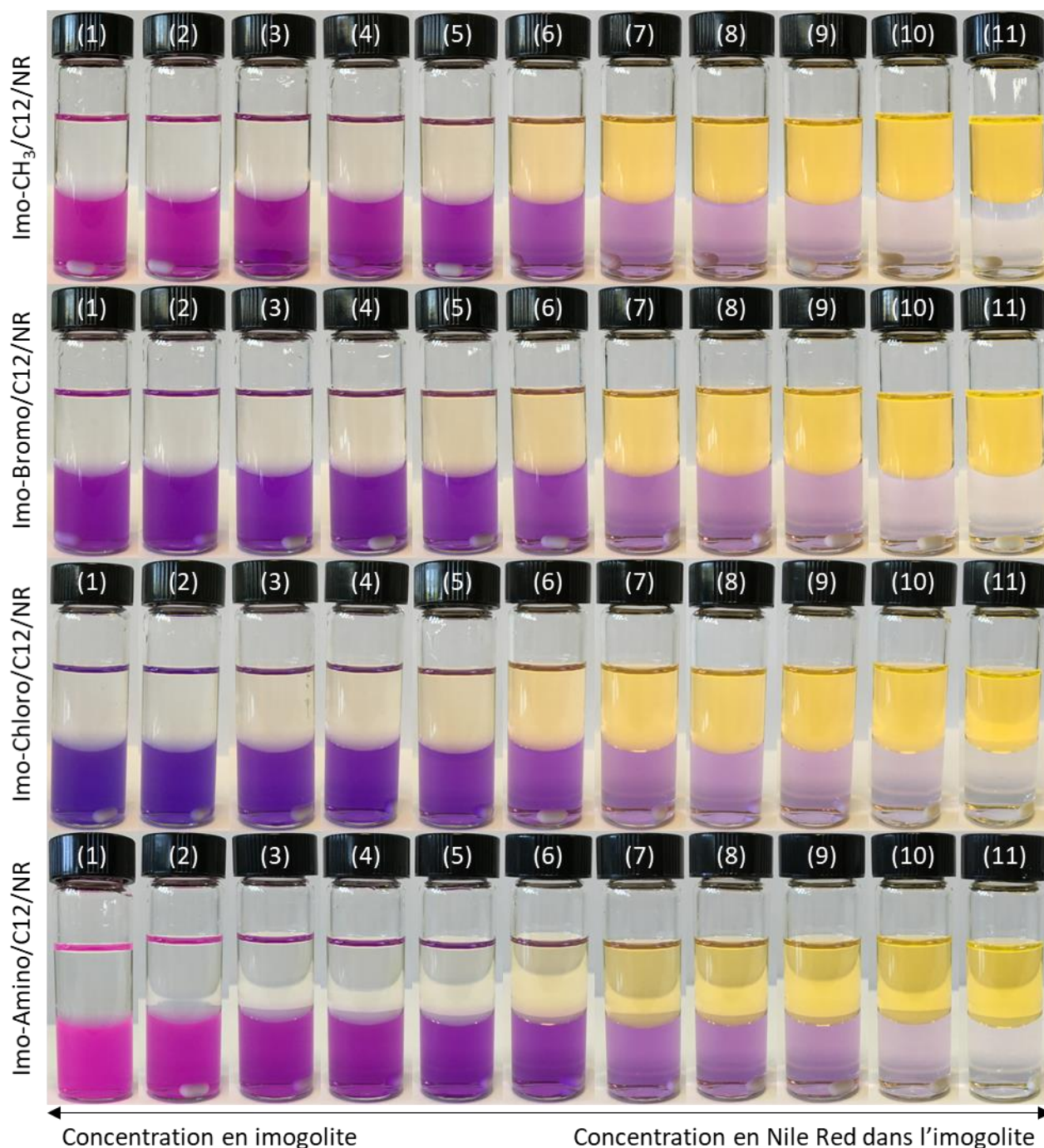


Figure 6.12 – Isothermes d'adsorption du Nile Red extrait depuis le dodécane par l'imogolite-méthylée (1<sup>ère</sup> ligne), l'imogolite-bromo (2<sup>ème</sup> ligne), l'imogolite-chloro (3<sup>ème</sup> ligne) et l'imogolite-amino (4<sup>ème</sup> ligne). Les photos des piluliers ont été prises une semaine après agitation. De gauche à droite la concentration en imogolite dans la phase aqueuse diminue. La concentration en colorant dans la phase organique est initialement identique par isotherme.

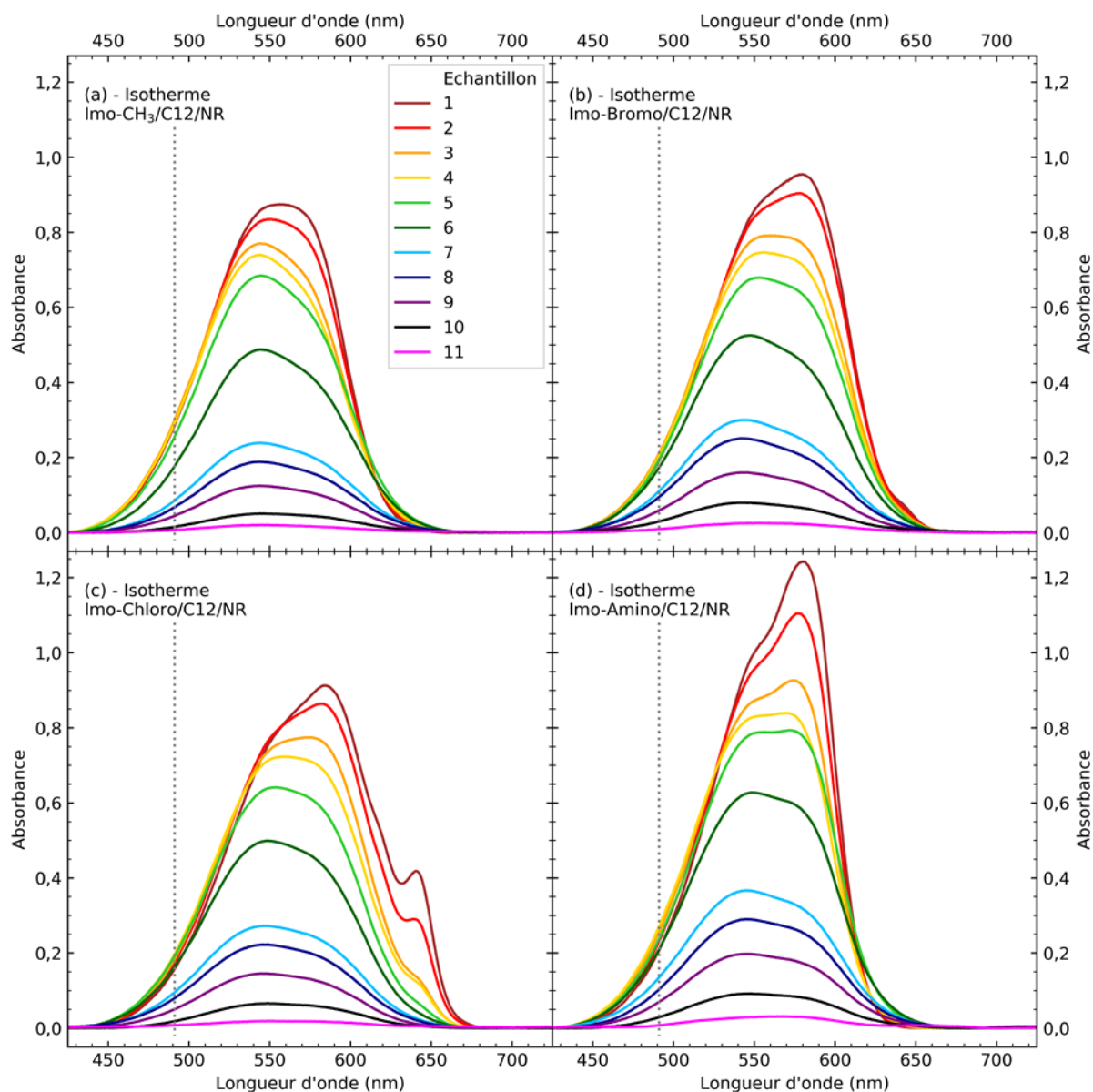


Figure 6.13 – Spectres d’absorbance du Nile Red dans la phase aqueuse extrait par l’imogolite-méthylée (a), l’imogolite-bromo (b), l’imogolite-chloro (c) et l’imogolite-amino (d). Les droites en pointillé gris correspondent à la position du maximum d’absorbance (491 nm) du Nile Red dans le dodécane. Les spectres mesurés ont été soustraits de leur référence et la ligne de base a été corrigée.

Les spectres d’absorbance du Nile Red restant dans la phase organique sont identiques à ceux présentés dans la Figure 6.10. Les absorbances initiales  $A_{ini}$  mesurées au maximum d’absorption, *i.e.* à 491 nm, sont de 0,972 pour l’imogolite-méthylée, 0,973 pour l’imogolite-bromo, 0,978 pour l’imogolite-chloro et 0,977 pour l’imogolite-amino.

La masse de Nile Red transféré à la phase aqueuse  $m_{NR/eau}$  est obtenue par différence entre les maximums d’absorbance initiale et à la fin de l’expérience  $A_e$  :

$$m_{NR/eau} = \frac{(A_{ini} - A_e) * V_{orga} * M_{NR}}{l * \epsilon} \quad (6.11)$$

avec  $V_{orga} = 3$  mL le volume de la phase de dodécane. La masse de Nile Red adsorbé à l’équilibre  $q_e$  est quant à elle défini par :

## 6.2 Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

$$q_e = \frac{m_{NR/eau}}{m_{imogolite}} \quad (6.12)$$

$$q_e = \frac{(A_{ini} - A_e) * V_{orga} * M_{NR}}{l * \varepsilon} * \frac{1}{C_{imo} * V_{aqueux} * M_{imo}} \quad (6.13)$$

avec  $V_{aqueux} = 3$  mL le volume de la phase aqueuse. Ici, nous assumons que pour la masse molaire des imogolites hybrides et la même que celle de l'imogolite-méthylée.

Concernant l'isotherme associé à l'imogolite-méthylée, la concentration en imogolite  $C_{imo}$ , l'absorbance à l'équilibre du Nile Red présent dans la phase organique mesurée à 491 nm  $A_e(491)$ , les concentrations respectives en Nile Red restant dans la phase organique  $C_{NR/C12}$  et dans la cavité interne  $C_{NR/imo}$  à l'équilibre ainsi que  $q_e$  sont décrites dans le Tableau 6.4.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que les premiers points des isothermes correspondent aux masses de colorant adsorbé les plus faibles. Ensuite, le long de l'isotherme *i.e.* lorsque que la concentration en imogolite diminue dans la phase aqueuse, la masse de Nile Red adsorbé augmente et atteint un plateau vers 14,4 mg·g<sup>-1</sup>. Ici, la valeur au niveau de ce plateau est très inférieure à celle qui a été calculée dans le cas des expériences sans dodécane et en dessous des valeurs théoriques suivant les modes d'adsorption perpendiculaire et parallèle. Le décalage observé est lié au fait que nous considérons dans les modèles uniquement du Nile Red alors que dans ces isothermes d'adsorption le solvant est co-extrait avec le colorant. Dans les expériences menées ici, il s'agit d'une compétition entre l'adsorption du Nile Red et celle du dodécane. Si nous comparons les concentrations en Nile Red restant dans le dodécane  $C_{NR/C12}$  et dans le volume interne des imogolites  $C_{NR/imo}$  à l'équilibre, nous pouvons remarquer que le colorant est environ 10 000 fois plus concentré dans le nanotube que dans le solvant organique. Ici, nous considérons la concentration en Nile Red dans les nanotubes car le colorant se trouve essentiellement dans la cavité et non dispersé dans la phase aqueuse. Ces mesures mettent en évidence que le Nile Red a une plus forte affinité pour la cavité interne hydrophobe et polaire de l'imogolite-méthylée que pour la phase organique de dodécane.

Les résultats obtenus pour les trois autres isothermes sont comparables à ceux décrits précédemment et sont présentés dans le Tableau B.5 (annexe B.10).

Tableau 6.4 – Concentration en imogolite-méthylée dans la phase aqueuse et absorbance mesurée à  $\lambda = 491$  nm dans la phase organique après la période d'agitation.  $C_{NR/C12}$  et  $C_{NR/imo}$  représentent respectivement les concentrations en Nile Red restant dans le dodécane et dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée à l'équilibre.

Echantillon	$C_{imo}$ (mM)	$A_e(491)$	$C_{NR/C12}$ ( $\mu$ M)	$C_{NR/imo}$ (mM)	$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )
1	30,0	0,011	0,3	19,0	1,3
2	20,0	0,017	0,4	28,2	2,0
3	10,0	0,042	1,1	55,0	3,9
4	7,5	0,065	1,7	71,5	5,1
5	5,0	0,120	3,1	100,7	7,1
6	2,5	0,349	9,0	147,3	10,4
7	1,0	0,643	16,6	194,2	13,8
8	0,7	0,722	18,6	197,2	14,0
9	0,5	0,797	20,5	206,9	14,7
10	0,2	0,885	22,8	204,6	14,5
11	0,1	0,938	24,2	201,7	14,3

## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

Si nous supposons que les molécules de Nile Red sont distribuées de façon homogène dans la cavité interne des imogolites-méthylées, le nombre d'anneau d'imogolite entre chaque molécule de colorant  $N_{anneau/NR}$  est défini par :

$$N_{anneau/NR} = \frac{M_{NR}}{q_e * M_{imo} * N_{imo}} \quad (6.14)$$

et la distance moyenne (centre à centre) entre deux molécules de Nile Red  $d_{NR/NR}$  est exprimée par :

$$d_{NR/NR} = N_{anneau/NR} * \delta \quad (6.15)$$

Dans la littérature le Nile Red est généralement associé à une sphère dont le rayon  $r_{NR}$  est de 5 Å et le volume  $V_{NR}$  est d'environ 520 Å<sup>3</sup>.<sup>28, 39-41</sup> Le pourcentage de volume occupé par le colorant par rapport au volume d'anneau  $\phi_{NR/anneau}$  est ainsi défini par :

$$\phi_{NR/anneau} = \frac{V_{NR}}{N_{anneau/NR} * V_{interne}^{anneau}} \quad (6.16)$$

$$\phi_{NR/anneau} = \frac{4 * r_{NR}^3}{3 * R_i^2 * \delta * N_{anneau/NR}} \quad (6.17)$$

Le nombre d'anneau d'imogolite entre chaque molécule de colorant, la distance moyenne entre les deux molécules de Nile Red, le pourcentage de volume occupé par les molécules de colorants et les DEI associées aux masses de colorant adsorbé du système Imo-CH<sub>3</sub>/C12/NR sont présentés dans le Tableau 6.5. Les piluliers (7) à (11) étant pratiquement équivalents, seul le pilulier (10) est représenté dans le tableau pour ce groupe de piluliers. Nous pouvons remarquer que pour les premiers points de l'isotherme, les molécules de Nile Red sont très éloignées les unes des autres (plus de 10 fois leur taille) et elles occupent moins de 1 % du volume interne des nanotubes. En d'autres termes, la cavité est majoritairement remplie par des molécules de dodécane. Dans ces conditions, les DEI uniquement liées à la présence du colorant sont de l'ordre de 0,003 e<sup>-</sup>·Å<sup>-3</sup>. Le long de l'isotherme, avec la masse de Nile Red adsorbé qui augmente, la distance moyenne entre les molécules diminue et le volume occupé par celles-ci croît. Au niveau du plateau, chaque Nile Red occupe environ 7 anneaux d'imogolite, la distance moyenne est de l'ordre de 3 nm et le pourcentage de la cavité interne occupé est d'environ 6,4 %. Dans ces conditions, la DEI associé est de 0,021 e<sup>-</sup>·Å<sup>-3</sup>. De nouveau ici, à la saturation, le composé majoritaire piégé dans la cavité est le dodécane.

Tableau 6.5 – Calcul du nombre d'anneau d'imogolite entre chaque molécule de colorant (6.14), de la distance moyenne entre les deux molécules de Nile Red (6.15), du pourcentage de volume occupé par les molécules de colorants (6.17) et des DEI associées aux capacités d'adsorption (6.5). Les échantillons 7 à 11 étant pratiquement équivalents, seul l'échantillon 10 est représenté pour les derniers piluliers.

Echantillon	$N_{anneau/NR}$	$d_{NR/NR}$ (nm)	$\phi_{NR/anneau}$ (%)	DEI (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )
1	76	33	0,59	0,002
2	51	22	0,88	0,003
3	26	11	1,7	0,006
4	20	8,6	2,2	0,007
5	14	6,1	3,2	0,010
6	10	4,2	4,6	0,015
10	7	3,0	6,4	0,021

### 6.2.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

La Figure 6.14 présente les isothermes d'adsorptions du Nile Red extrait depuis la phase organique de dodécane par l'imogolite-méthylée (a), l'imogolite-bromo (b), l'imogolite-chloro (c) et l'imogolite-amino (d). Nous sommes limités à des concentrations maximales à l'équilibre de Nile Red dans le dodécane de  $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (la concentration de la solution mère). Nous pouvons observer des évolutions différentes des isothermes suivant le type d'imogolite. Celle associée à l'imogolite-méthylée (a) a un plateau alors que celles liées à l'imogolite-bromo (b) et l'imogolite-chloro (c) n'en présentent pas. Concernant l'isotherme associée à l'imogolite-amino (d), le plateau commence à être atteint pour les derniers points de l'expérience. Ici, il ne s'agit pas d'un véritable plateau de saturation comme habituellement défini dans les isothermes classiques car nous travaillons avec un système bi-phasique où le colorant et le solvant organique sont co-extraits. Les plateaux observés correspondent ainsi plutôt à un équilibre entre les affinités respectives du Nile Red et du dodécane pour la cavité interne des nanotubes ainsi qu'à un équilibre entre la concentration de Nile Red restant dans le dodécane et celle du colorant présent dans la cavité.

Nous pouvons observer que le dernier point (fuchsia) des quatre isothermes semble aberrant. Dans la préparation des expériences, ce point correspond aux piluliers (11) pour lequel  $10 \mu\text{L}$  des dispersions mères d'imogolites ont été prélevés puis complétés avec de l'eau milliQ pour que le volume de la phase aqueuse soit de  $3 \text{ mL}$  (dilution d'un facteur 300). Cette dilution agit comme une dialyse et nous avons vu au Chapitre 4.4 que la dialyse modifie la proportion des différentes espèces présente ce qui pourrait modifier les propriétés d'adsorption du système. Cette remarque est certainement valable pour les autres piluliers préparés.

Chaque isotherme a été modélisé avec les modèles de Langmuir et de Freundlich et les paramètres d'ajustement sont décrits dans le Tableau 6.6. Le dernier point des isothermes n'a pas été pris en compte dans la procédure d'ajustement. Nous pouvons remarquer que le modèle permettant de mieux représenter l'isotherme de l'imogolite-méthylée est celui de Langmuir alors que pour les imogolites hybrides il s'agit du modèle de Freundlich.

Concernant l'isotherme avec l'imogolite-méthylée, la capacité d'adsorption maximale est plus faible que celles prédites théoriquement. Ce décalage s'explique car il y a dans la cavité essentiellement du dodécane qui n'est pas pris en compte dans les calculs théoriques. De plus, nous pouvons également remarquer que le paramètre  $R_L$  est inférieur à 1 et proche de 0 signifiant que l'adsorption du Nile Red dans la cavité interne est favorable et plutôt irréversible. Concernant les autres isothermes, les paramètres de Langmuir indiquent que les capacités d'adsorption sont plus élevées (quasiment  $35 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  dans le cas de l'imogolite-bromo et de l'imogolite-chloro et plus de  $20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour l'imogolite-amino), que le paramètre  $R_L$  est inférieur à 1 mais que celui-ci est plus élevé pour l'imogolite-méthylée signifiant que l'adsorption est moins favorable.

Le modèle de Langmuir suppose un nombre fini et homogène de sites d'adsorption alors que le modèle de Freundlich suppose des sites hétérogènes et multicouches. Nous pouvons relier les capacités d'adsorption et l'ajustement des modèles d'isotherme à la proportion en sous-produits présents dans les différentes dispersions.

En effet, si nous considérons le modèle d'allophane proposé par Benoit Creton (Figure 2.4) et si nous l'assimilons à une sphère ayant une masse molaire de l'ordre de  $55\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , un diamètre externe de  $5 \text{ nm}$  et une épaisseur de paroi comparable à celle de l'imogolite, à masse équivalente (un allophane correspond à environ 18 anneaux d'imogolite-méthylée de 16 motifs), le volume interne disponible

## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

pour le piégeage est 1,5 fois plus grand dans le cas de la nanosphère par rapport au nanotube. Si nous assimilons le Nile Red à une sphère avec un rayon de 5 Å, à masse équivalente, l'allophane peut en contenir environ 55 molécules ( $\approx 320 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) alors que l'imogolite ne peut en adsorber qu'environ 41 molécules ( $\approx 230 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Concernant les proto-imogolites, il s'agit de portions de nanotube/nanosphère et il n'est pas ainsi évident de définir un volume interne disponible pour le piégeage. De plus, nous pouvons envisager que celles-ci peuvent former des structures semblables à des micelles piégeant en leur sein le Nile Red et le dodécane. Les tailles de ces nanoobjets et les capacités d'adsorption pourraient être supérieures à celles des allophanes.

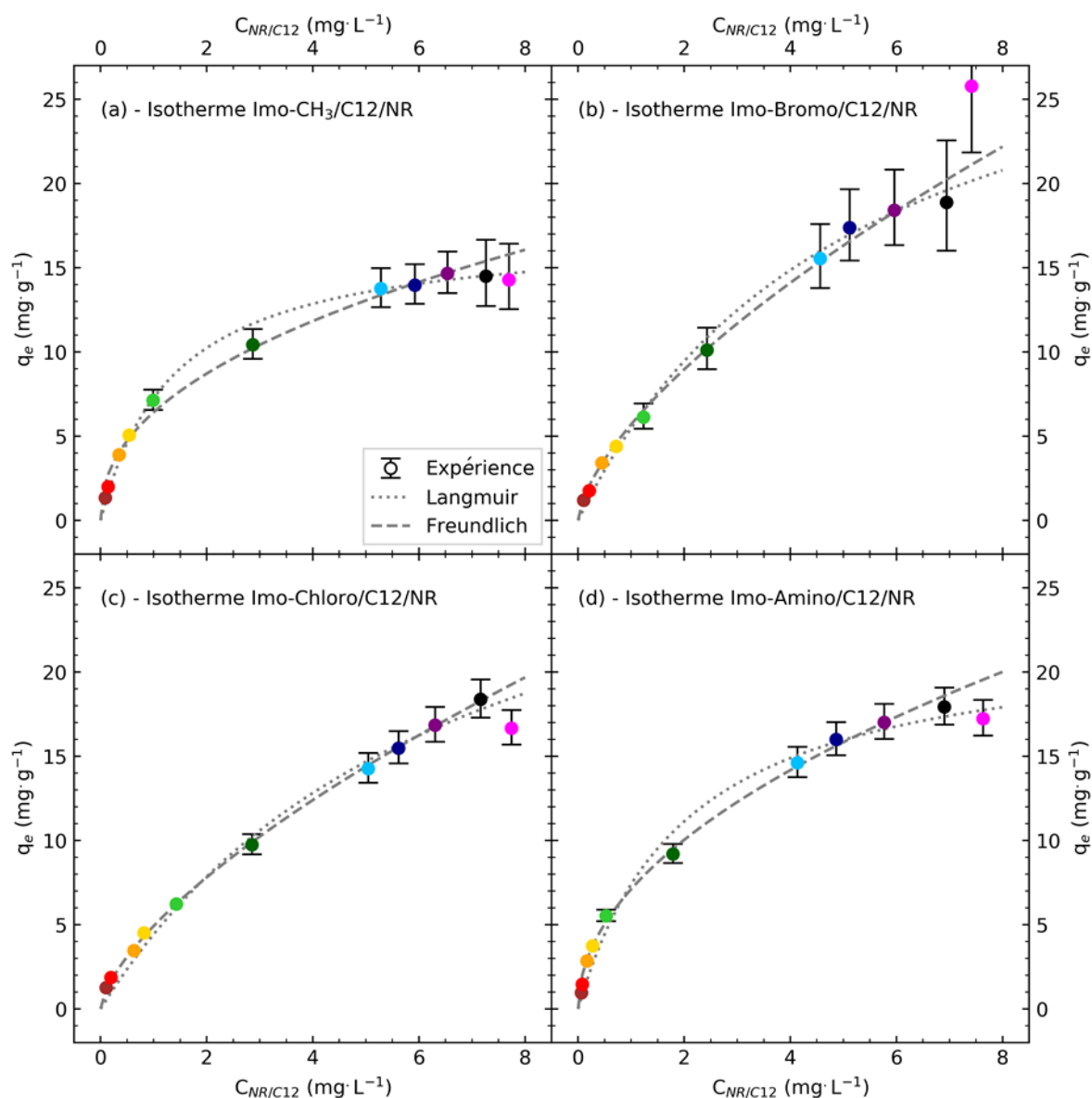


Figure 6.14 – Isothermes d'adsorption du Nile Red dans le dodécane avec comme adsorbant l'imogolite-méthylée (a), l'imogolite-bromo (b), l'imogolite-chloro (c) et l'imogolite-amino (d). Les droites en pointillé et en tiret correspondent respectivement aux modèles de Langmuir et de Freundlich décrits par les équations (6.8) et (6.10).

A notre connaissance, parmi les différents travaux menés sur le Nile Red, aucun n'a porté sur l'étude des capacités d'adsorption de matériaux adsorbants en utilisant ce colorant. Il est ainsi difficile de comparer les propriétés d'adsorption de ces nanotubes d'aluminosilicate à celles de matériaux plus classiques tels que les charbons actifs ou les zéolithes. Nous pouvons cependant rapporter l'étude

## 6.2 Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

menée par Sarkar et coll. qui explore les propriétés optiques du Nile Red piégé dans des faujasites.<sup>29</sup> Ils indiquent que le niveau de chargement (défini comme le nombre de molécule de Nile Red par unité structurale de zéolithe) est de l'ordre de 0,02. L'adsorbant utilisé est une zéolithe 13X de formule chimique moyenne  $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avec des supercages sphériques de 13 Å de diamètre connectées par des pores de 8 Å de diamètre. La masse de colorant adsorbé décrite est de l'ordre de  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Si la capacité d'adsorption maximale correspond à une molécule de Nile Red par supercage la masse maximale adsorbée est alors de l'ordre de  $24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette valeur suppose que les molécules de Nile Red ne forment pas d'agrégats dans les supercages. La capacité d'adsorption maximale théorique est ainsi comparable à la valeur obtenue dans le cas de l'adsorption parallèle du Nile Red dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée. Maintenant, si nous utilisons un point de comparaison identique entre le nanotube et la zéolithe, *i.e.* une molécule de Nile Red par unité structurale (supercage pour la zéolithe et anneau pour l'imogolite), la capacité d'adsorption maximale de cette dernière est quatre fois plus faible que celle de l'imogolite.

Tableau 6.6 – Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour les isothermes d'adsorption du Nile Red dans le dodécane avec comme adsorbant l'imogolite-méthylée, l'imogolite-bromo, l'imogolite-chloro et l'imogolite-amino. Le dernier point de chaque isotherme (fuchsia) n'a été pris en compte dans la procédure d'ajustement des modèles.

Isotherme adsorption système imo-CH <sub>3</sub> /C12/NR			
Langmuir		Freundlich	
$q_{max}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	17,3 ± 0,6	$K_F$ (mg·g <sup>-1</sup> ) (L·mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	6,42 ± 0,26
$K_L$ (L·mg <sup>-1</sup> )	0,727 ± 0,083	n	2,27 ± 0,12
$R_L$	0,145	–	–
$R^2$	0,992	$R^2$	0,983

Isotherme adsorption système imo-Bromo/C12/NR			
Langmuir		Freundlich	
$q_{max}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	34,6 ± 2,5	$K_F$ (mg·g <sup>-1</sup> ) (L·mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	5,70 ± 0,25
$K_L$ (L·mg <sup>-1</sup> )	0,188 ± 0,026	n	1,53 ± 0,06
$R_L$	0,395	–	–
$R^2$	0,994	$R^2$	0,994

Isotherme adsorption système imo-Chloro/C12/NR			
Langmuir		Freundlich	
$q_{max}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	34,8 ± 3,5	$K_F$ (mg·g <sup>-1</sup> ) (L·mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	4,92 ± 0,07
$K_L$ (L·mg <sup>-1</sup> )	0,146 ± 0,025	n	1,50 ± 0,02
$R_L$	0,461	–	–
$R^2$	0,991	$R^2$	0,999

Isotherme adsorption système imo-Amino/C12/NR			
Langmuir		Freundlich	
$q_{max}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	22,5 ± 1,4	$K_F$ (mg·g <sup>-1</sup> ) (L·mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	7,11 ± 0,18
$K_L$ (L·mg <sup>-1</sup> )	0,491 ± 0,087	n	2,01 ± 0,06
$R_L$	0,203	–	–
$R^2$	0,982	$R^2$	0,996



## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

Concernant les travaux menés par Douhal et *coll.*, ils évoquent des chargements en Nile Red par les différents matériaux testés compris entre  $0,8$  et  $2,8 \times 10^{18}$  molécules de Nile Red par gramme de matériaux utilisés soit des capacités d'adsorption comprises entre  $0,4$  et  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Les données fournies ne permettent pas de calculer les capacités d'adsorption maximales pour les deux matériaux testés (mésoporeux MCM41 et faujasites). Cependant, les informations géométriques (taille des pores ou dimension des unités) laissent à supposer que plusieurs molécules de Nile Red peuvent être piégées par unité caractéristique de chacun des matériaux.

La Figure 6.15 présente les spectres d'absorbance normalisée du Nile Red dans la phase aqueuse extrait par les différentes imogolites à différentes masses de colorant adsorbé :  $1,2$  (a),  $4,0$  (b),  $7,0$  (c) et  $10,9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (d).

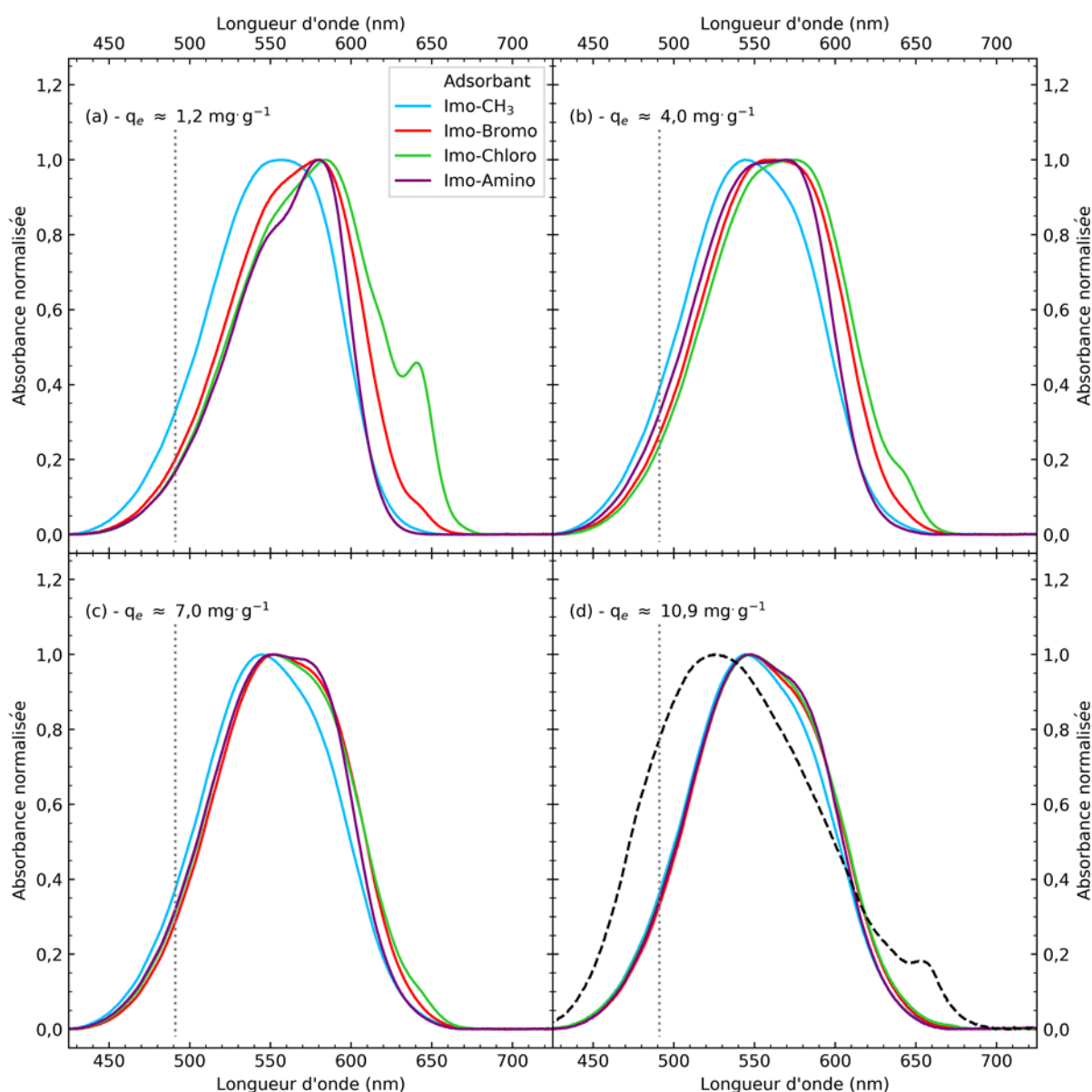


Figure 6.15 - Spectres d'absorbance normalisée du Nile Red dans la phase aqueuse extraite depuis le dodécane par l'imogolite-méthylée (cyan), l'imogolite-bromo (rouge), l'imogolite-chloro (vert) et l'imogolite-amino (violet) à différentes capacités d'adsorption :  $1,2$  (a),  $4,0$  (b),  $7,0$  (c) et  $10,9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (d). Les droites en pointillés gris correspondent à la position du maximum d'absorbance ( $491 \text{ nm}$ ) du Nile Red dans le dodécane. La courbe en tiret noir est le spectre d'absorbance du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée en l'absence de dodécane (Figure 6.4).

## 6.2 Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

Ce point a été évoqué précédemment à partir des photos des piluliers (Figure 6.12) et des spectres d'absorbance en valeur absolue du Nile Red dans la phase aqueuse (Figure 6.13), nous pouvons clairement observer ici la modification des spectres d'absorbance du Nile Red adsorbé suivant sa concentration dans les nanotubes.

Dans le cas le plus faiblement concentré (a), la distance moyenne entre les molécules de Nile Red est de l'ordre de la trentaine de nanomètres et les quatre spectres sont tous bien différents. Avec une augmentation de la concentration d'un facteur 3 (b), les spectres associés aux imogolite-bromo et imogolite-chloro sont quasiment identiques (hormis le pic vers 640 nm qui est encore visible pour la courbe verte). Le spectre associé à l'imogolite-amino est comparable aux deux précédents pour des longueurs d'onde inférieures à 580 nm. Ces trois spectres sont encore différents de celui-ci lié à l'imogolite-méthylée. A une masse de Nile Red adsorbé d'environ  $7,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (c), les spectres d'absorbance du Nile Red piégé par les trois imogolites hybrides sont quasiment identiques mais restent différents de celui associé à l'imogolite-méthylée. Enfin, à environ  $10,9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (d), *i.e.* une distance moyenne entre molécules de Nile Red de l'ordre de 4 nm, les spectres d'absorbance du colorant piégé par les différentes imogolites sont similaires.

Nous pouvons observer que ces spectres sont différents de celui mesuré dans la cas des expériences sans dodécane pour l'imogolite-méthylée (courbe en tiret) est présenté en Figure 6.4. De même, nous pouvons noter que le maximum d'absorbance situé à 544 nm pour les expériences avec dodécane est décalé à plus basse longueur d'onde (524 nm) pour les expériences sans dodécane et qu'un pic supplémentaire est visible vers 655 nm (lié à la présence d'agrégat-J). Afin d'identifier les différents types de Nile Red présents le long de l'isotherme d'adsorption, nous avons déconvolué les spectres d'absorbance par une somme de gaussiennes.

### 6.2.4 Déconvolution spectrale des spectres d'absorbance du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée et l'allophane-méthylé en présence de dodécane

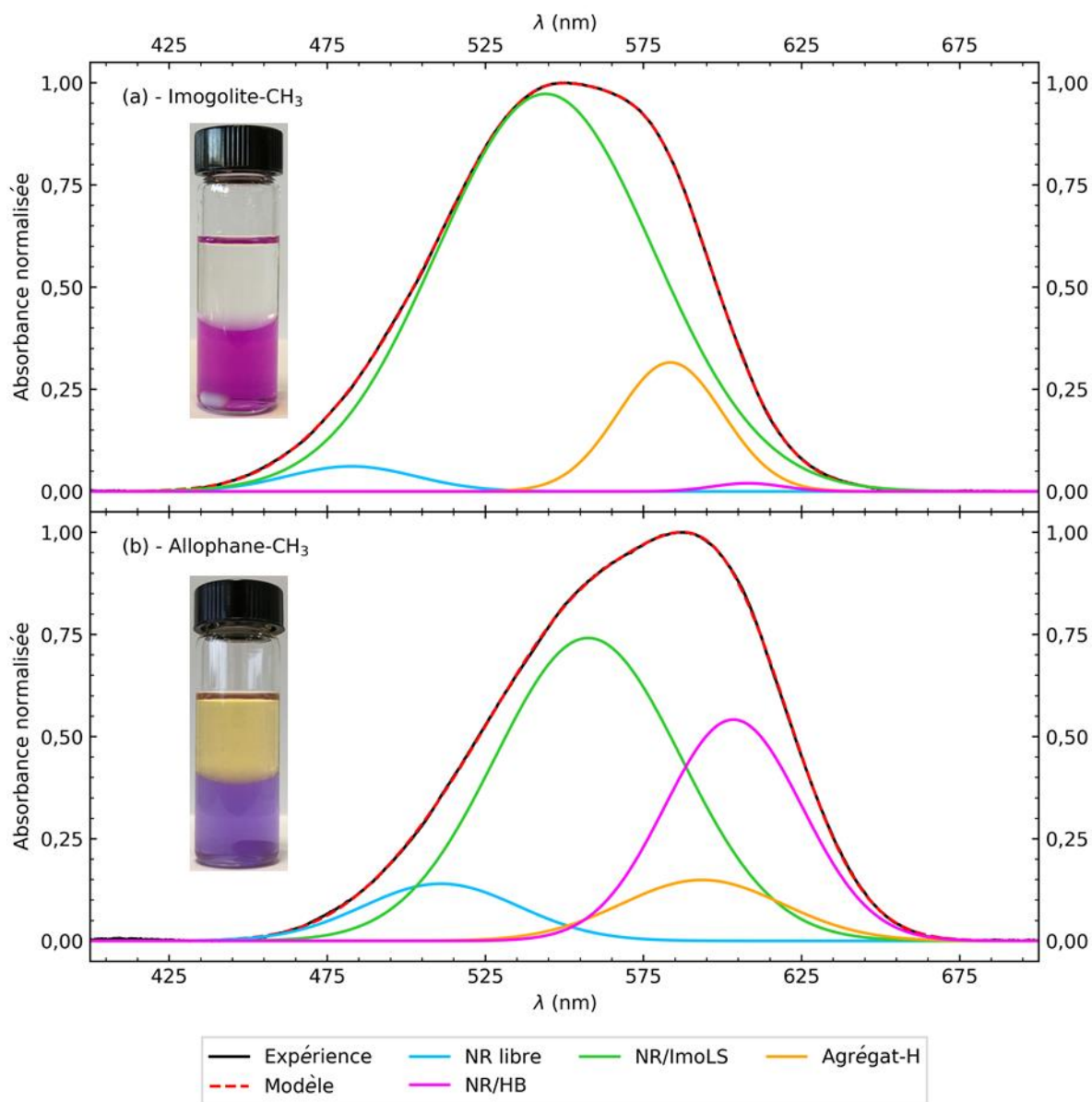
En premier lieu nous comparerons les déconvolutions obtenues entre les spectres d'absorbance du Nile Red extrait par l'imogolite-méthylée et par l'allophane-méthylée décrit au Chapitre 4.6. Concernant l'expérience avec la nanosphère, 3 mL d'une dispersion à  $2,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  sont mis en contact avec 3 mL d'une solution de dodécane contenant du Nile Red dont la concentration est  $8,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et mis à agiter pendant une semaine. Après la période d'agitation, l'absorbance maximale (dans la phase organique) mesuré à 491 nm est de 0,45. La concentration à l'équilibre en Nile Red dans le dodécane est ainsi de  $3,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et la masse de colorant adsorbé est de  $2,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Pour la comparaison des déconvolutions, nous utilisons l'échantillon 2 du Tableau 6.4 qui a une masse adsorbée similaire à celle mesurée dans le cas de l'allophane-méthylée.

La Figure 6.16 présente la déconvolution en une somme de gaussiennes des spectres d'absorbance du Nile Red extrait depuis une phase de dodécane par l'imogolite-méthylée (a) et par l'allophane-méthylé (b). Le centre et la contribution relative de chaque gaussienne (aire par rapport à l'aire totale) sont décrites dans le Tableau 6.7. Les deux spectres sont constitués de quatre bandes centrées vers 490/510, 550, 590 et 605 nm. Les contributions relatives de ces bandes varient entre le nanotube et la nanosphère et sont respectivement de 5,6/8,4 %, 76,5/53,4 %, 16,9/9,3 % et 1,0/28,9 %.

Certaines des bandes obtenues par la déconvolution sont à la même position que celles obtenues dans le cas des expériences sans le dodécane (Tableau 6.2) notamment celles vers 490, 550 et 585 nm.

## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

Précédemment, nous avons attribué ces trois bandes : aux Nile Red interagissant faiblement avec la paroi de l'imogolite-méthylée et ressentant un environnement hydrophobe (NR libre) ; aux Nile Red interagissant avec la paroi polaire du nanotube *via* des interactions de type dipôle-dipôle (NR/imogolite) ; aux Nile Red formant des agrégats de type H (Agrégat-H).



Concernant la bande vers 550 nm, celle obtenue par la déconvolution dans le cas du spectre associé à l'allophane est située à 13 nm (décalage bathochromique) de celle obtenue lorsque c'est l'imogolite qui est l'adsorbant. Ceci suggère que l'interaction dipôle-dipôle entre le colorant et la paroi est influencée, entre autre, par la géométrie du système notamment car la polarité de la paroi dépend de la courbure de celle-ci.<sup>42, 43</sup> Les deux bandes étant assez proches et liées aux mêmes interactions, nous nommerons par la suite celles-ci par NR/ImoLS à la place de NR/imogolite. Elle correspond au Nile Red interagissant avec la paroi des structures de type imogolite (ImoLS) *via* des interactions de type dipôle-dipôle.

## 6.2 Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

La bande vers 605 nm n'a pas d'équivalent par rapport à nos mesures précédentes (en l'absence de dodécane). En revanche, les travaux menés par l'équipe d'Abderrazzak Douhal mettent en évidence que le Nile Red piégé dans leurs matériaux présentent une composante vers 615-623 nm et qui est associée aux Nile Red interagissant avec leurs adsorbants (les groupes –OH de surface) *via* des liaisons hydrogènes.<sup>19-21</sup>

Dans notre cas, les proto-imogolites/allophanes ne présentent ces groupes que sur leur surface externe et les tests menés avec l'imogolite-hydroxyle (Figure 5.14) indiquent que le Nile Red n'est pas adsorbé sur cette surface. Néanmoins, les proto-imogolites sont des objets ouverts et nous pouvons imaginer que ceux-ci peuvent former des micelles dans la phase aqueuse en piégeant le Nile Red avec le dodécane. Dans ces micelles, des molécules d'eau ou d'alcools (issus de l'hydrolyse des précurseurs d'aluminium et de silicium et non éliminés durant la dialyse) pourraient être également piégées et interagir avec le colorant *via* des liaisons hydrogènes. Ainsi, nous attribuons cette composante aux molécules de Nile Red interagissant avec les groupes hydroxyles de molécules d'eau ou d'alcools piégées dans des micelles formées par les proto-imogolites *via* des liaisons hydrogènes. Cette composante vers 605 nm est donc appelée NR/HB (en anglais *hydrogen bonding* abrégé par HB).

Tableau 6.7 – Positions de l'absorbance maximale et intégrales normalisées des différentes gaussiennes utilisées pour modéliser les spectres d'absorbance mesurés dans le cas des expériences d'extraction du Nile Red depuis une phase de dodécane par l'imogolite-méthylée et l'allophane-méthylé. Les différentes composantes sont obtenues par déconvolution des spectres normalisés par une somme de gaussiennes.

Matrice	NR libre		NR/ImoLS		Agrégat-H		NR/HB	
	$\lambda_1$ (nm)	Int <sub>1</sub> (%)	$\lambda_2$ (nm)	Int <sub>2</sub> (%)	$\lambda_3$ (nm)	Int <sub>3</sub> (%)	$\lambda_4$ (nm)	Int <sub>4</sub> (%)
Imogolite	487	5,6	545	76,5	583	16,9	605	1,0
Allophane	511	8,4	558	53,4	594	9,3	603	28,9

Nous pouvons également noter que la bande attribuée aux Nile Red interagissant faiblement avec la paroi est décalé de 24 nm vers le rouge lorsque c'est l'allophane qui est l'adsorbant. Nous pouvons supposer que ceci est lié à la présence d'eau ou d'alcool dans les micelles qui modifient les propriétés de l'environnement local du colorant.<sup>7, 28, 30, 39</sup>

Enfin, concernant les proportions associées à chaque composante, nous pouvons remarquer que pour les gaussiennes attribuées au Nile Red interagissant faiblement avec la paroi et aux agrégats les contributions sont comparables entre imogolite et allophane (respectivement autour de 7 % et de 12,5 %). En revanche, les différences majeures se situent entre le Nile Red interagissant avec la paroi et avec les groupes hydroxyles. Dans le cas du nanotube, ces contributions sont respectivement de 76,5 % et de 1,0 %, dans le cas de la nanosphère elle sont de de 53,4 % et de 28,9 %.

Ces mesures mettent ainsi en évidence qu'en présence de proto-imogolites/allophanes le Nile Red interagit avec les groupes hydroxyles de molécules d'eau ou d'alcools (*via* des liaisons hydrogènes) piégées avec le colorant dans des structures comparables à des micelles.

Par rapport aux expériences sans dodécane (Tableau 6.2), nous pouvons noter que la gaussienne associée aux interactions avec la paroi est décalé de 24 nm (décalage bathochromique) lorsque du dodécane est présent dans la cavité. S'agissant d'une interaction de type dipôle-dipôle, la position de cette bande dépend de l'orientation respective entre les deux dipôles. Nous pouvons supposer que la présence du solvant organique ou plus simplement la concentration plus élevée en Nile Red adsorbé dans la cavité peuvent modifier l'orientation du colorant par rapport à la paroi.

### 6.2.5 Déconvolutions spectrales des spectres d'absorbance du Nile Red piégé par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

La Figure 6.17 présente les déconvolutions spectrales des spectres d'absorbance normalisée du Nile Red dans la phase aqueuse extrait depuis le dodécane par l'imogolite-méthylée (a) et par l'imogolite-bromo (b) pour quatre points des isothermes, ceux de la Figure 6.15. La Figure 6.18 présente, quant à elle, les déconvolutions spectrales des spectres d'absorbance normalisée du Nile Red dans la phase aqueuse extrait depuis le dodécane par l'imogolite-chloro (a) et par l'imogolite-amino (b) toujours pour quatre points des isothermes, ceux de la Figure 6.15. Le centre et la contribution relative de chaque gaussienne (aire par rapport à l'aire totale) sont décrits dans le Tableau 6.8. Les déconvolutions complètes (pour tous les points des isothermes) des quatre isothermes sont présentées en Annexes B.11 – 14.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que pour les quatre imogolites utilisés, les spectres sont composés par quatre gaussiennes communes centrés vers 485, 550, 585 et 610 nm. Celles-ci sont respectivement attribuées : aux Nile Red interagissant faiblement avec la paroi de l'imogolite-méthylée et ressentant un environnement hydrophobe (NR libre) ; aux Nile Red interagissant avec la paroi polaire du nanotube *via* des interactions de type dipôle-dipôle (NR/ImoLS) ; aux Nile Red formant des agrégats de type H (Agrégat-H) ; aux Nile Red formant des agrégats de type J (Agrégat-J). Les spectres d'absorbance associés aux imogolites hybrides présentent des composantes supplémentaires vraisemblablement liées aux groupes dopants présents dans la cavité interne vers 640 nm pour l'imogolite-bromo (NR/Bromo) et l'imogolite-chloro (NR/Chloro) et vers 585 nm pour l'imogolite-amino (NR/Amino). Enfin, ces spectres ont également la composante associée à la présence des sous-produits (proto-imogolites/allophanes) et due aux Nile Red interagissant avec des groupes hydroxyles (NR/HB) vers 610 nm. Dans le cas des spectres associés à l'imogolite-amino (Figure 6.18 b), cette contributions n'est pas visible probablement car elle est trop peu intense et est masquée par la contribution liée aux interactions spécifiques entre le colorant et les fonctions dopantes.

Il est intéressant de noter que les bandes associées au Nile Red libre et aux agrégats-H n'évoluent que très peu en terme de position par rapport à celles obtenues dans le cas des expériences sans le dodécane alors que celles associées à la forme monomérique interagissant avec la paroi et aux agrégats-J subissent respectivement un décalage bathochromique (25 nm) et hypsochromique (40 nm). Nous pouvons supposer que ces décalages soient liés à la présence du dodécane dans la cavité (phase majoritaire) qui modifie l'environnement local du Nile Red. De plus, suivant l'orientation des molécules (angle  $\theta$ ) dans les agrégats (Figure 6.5) les niveaux  $E_+$  et  $E_-$  peuvent être plus ou moins élevés. Le décalage hypsochromique peut ainsi être lié à un angle  $\theta$  plus grand dans le cas des expériences avec le dodécane que pour celles sans le solvant organique.

La Figure 6.19 présente pour les quatre imogolites l'évolution de la contribution de chaque composante de la déconvolution spectrale pour tous les points des isothermes. Tout d'abord, nous pouvons remarquer que les différentes contributions évoluent pour des masses de colorant adsorbé inférieures à  $7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Pour des masses supérieures, celles-ci n'évoluent pratiquement plus et les valeurs entre isothermes sont similaires ( $\approx 85 \%$  pour NR/ImoLS,  $\approx 10 \%$  pour Agrégat-H et  $\approx 5 \%$  pour Agrégat-J). Ensuite, nous pouvons remarquer des changements comparables entre les différentes composantes pour les quatre isothermes.

## 6.2 Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

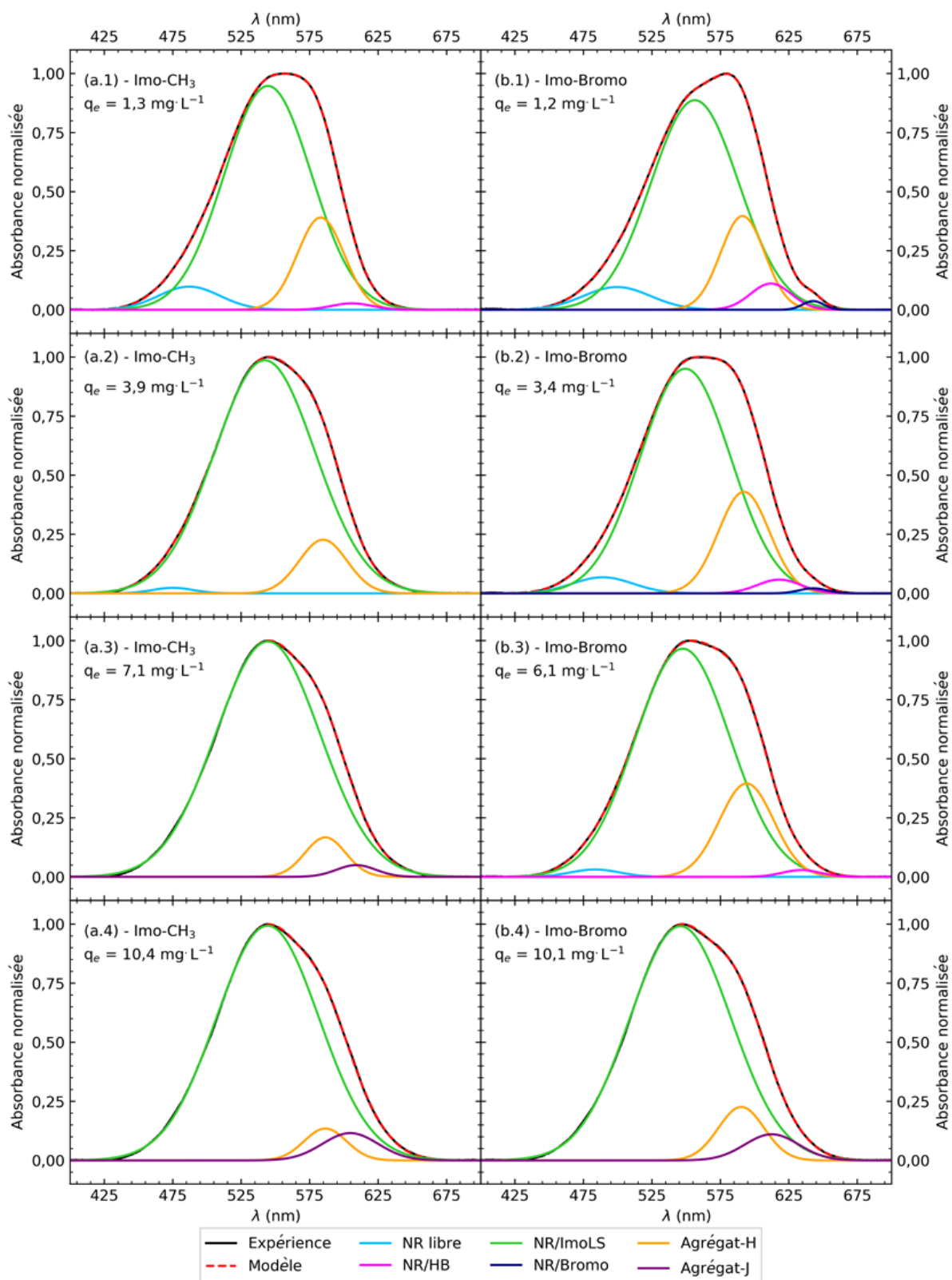


Figure 6.17 – Déconvolution spectrale des spectres d'absorbance normalisés du Nile Red piégé dans l'imogolite-méthylée (a) et dans l'imogolite-bromo (b) dans le cadre des isothermes d'adsorption. Les spectres d'absorbance utilisés sont ceux de la Figure 6.15.

## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

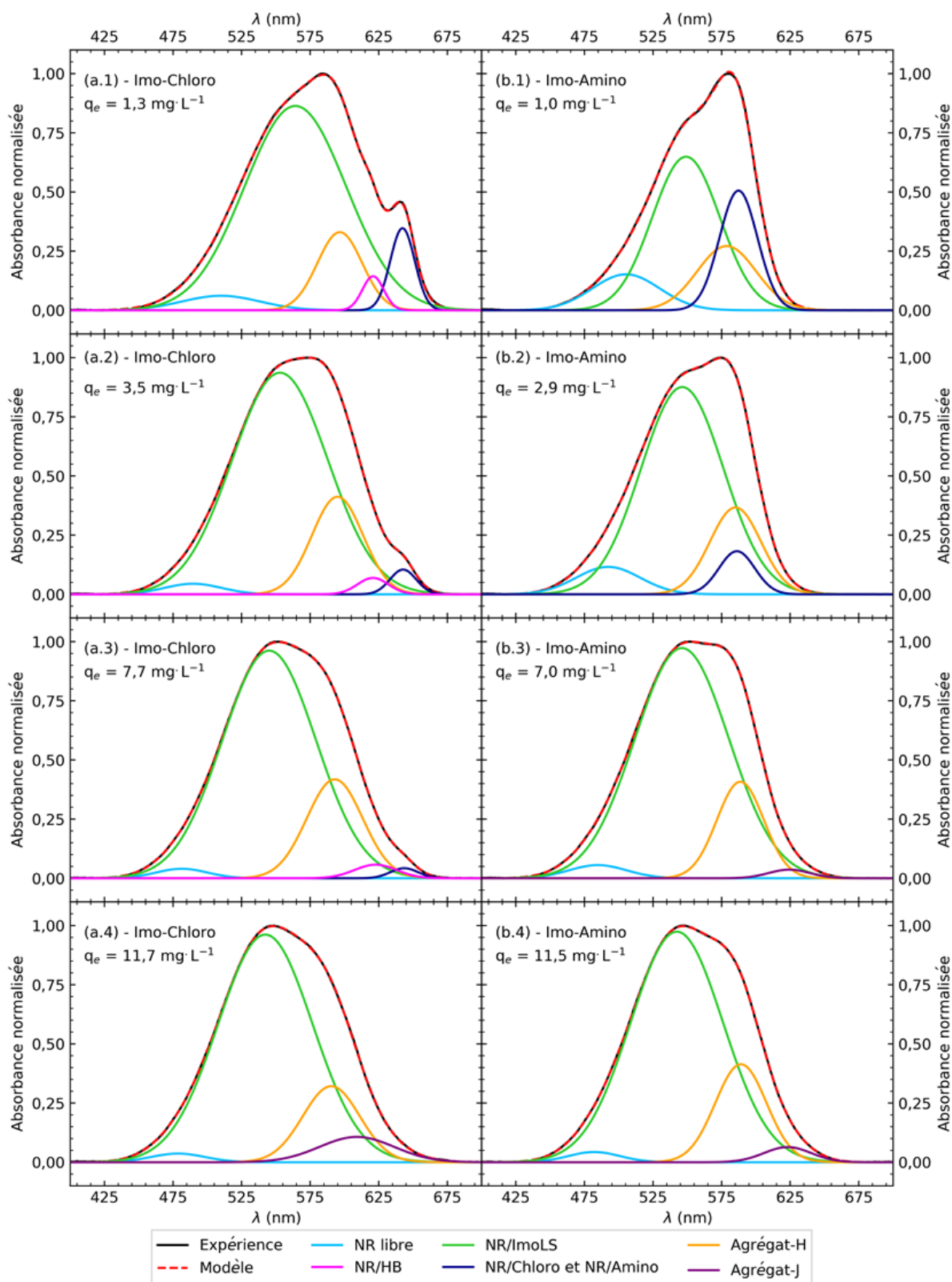


Figure 6.18 - Déconvolution spectrale des spectres d'absorbance normalisés du Nile Red piégé dans l'imogolite-chloro (a) et dans l'imogolite-amino (b) dans le cadre des isothermes d'adsorption. Les spectres d'absorbance utilisés sont ceux de la Figure 6.15.

## 6.2 Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

---

Concernant la proportion associée au NR libre (losange), elle est d'environ 5 % (hormis pour l'imogolite-amino où elle est de 10 %) pour le premier point de l'isotherme puis diminue lorsque la masse de Nile Red adsorbé augmente. Cette diminution peut être liée à la disparition de cet environnement pour le colorant ou à une baisse de la proportion de celui-ci par rapport aux autres environnements du Nile Red.

A propos de la composante associée au NR/ImoLS, il s'agit de la contribution majoritaire pour les quatre isothermes. Elle augmente le long de l'isotherme plus ou moins fortement suivant l'imogolite ( $\approx 20\%$  pour l'imogolite-méthylée,  $\approx 10\%$  pour l'imogolite-bromo,  $\approx 5\%$  pour l'imogolite-chloro et  $\approx 30\%$  pour l'imogolite-amino). Pour  $q_e > 7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , cette proportion n'évolue pratiquement plus et est d'environ 85 %.

Concernant les interactions spécifiques entre le colorant et les groupes dopants dont les composantes sont vers 640 nm pour l'imogolite-bromo et l'imogolite-chloro et vers 585 nm pour l'imogolite-amino, la contribution de leur gaussienne associée diminue lorsque la masse de Nile Red adsorbé augmente. De nouveau ici, comme pour la contribution attribuée au NR libre, cette baisse peut être liée à cette interaction qui disparaît ou à une diminution de la proportion de celle-ci par rapport aux autres interactions que le colorant partage avec son environnement. Il est probable que cette contribution soit plus importante pour des masses de Nile Red adsorbé plus faible ou des dopages de la cavité interne plus élevés.

Au sujet des agrégats de types H et J, nous pouvons observer que les bandes associées aux deux types d'agrégat apparaissent pour des capacités d'adsorption assez faible (dès le premier pilulier pour les agrégats-H et à partir de  $q_e > 6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour les agrégats-J) pour lesquelles les distances moyennes entre deux molécules de Nile Red sont respectivement de l'ordre de 30 et 7 nm (si nous supposons une distribution homogène dans la cavité). Concernant les agrégats-H, la contribution est d'environ 15 % au début des isothermes, diminue avec la masse de colorant adsorbé qui augmente et tend vers 10 %. Concernant celle associée aux agrégats de type J, elle apparaît pour  $q_e > 6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  et tend rapidement vers sa valeur finale d'environ 5 %.

L'augmentation de la quantité de Nile Red adsorbé dans la cavité a ainsi pour effets une diminution des proportions liées au NR libre et au colorant interagissant avec les groupes dopants au profit du Nile Red interagissant avec la paroi polaire. Concernant la proportion en agrégats, celle-ci reste pratiquement constante mais nous observons une diminution des agrégats-H et une augmentation des agrégats-J.

Nous pouvons également noter que les proportions associées aux différentes interactions entre le Nile Red et son environnement obtenues en fin d'isotherme pour les quatre nanotubes (Tableau 6.8) sont différentes de celles obtenues dans le cas des expériences en l'absence de dodécane (Tableau 6.2). Nous pouvons supposer que le dodécane, qui reste l'élément majoritairement présent dans la cavité, même pour les derniers points des isothermes, modifie les interactions que le colorant a avec la matrice et avec lui-même.



## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

Tableau 6.8 – Positions de l'absorbance maximale et intégrales normalisées des différentes gaussiennes utilisées pour modéliser les spectres d'absorbance mesurées dans le cas des isothermes d'adsorption (Figure 6.15). Les différentes composantes sont obtenues par déconvolution des spectres normalisés par une somme de gaussiennes

Isotherme adsorption système imo-CH <sub>3</sub> /C12/NR												
$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	NR libre		NR/ImoLS		Agrégat-H		NR/HB		Agrégat-J		–	
	$\lambda_1$ (nm)	Int <sub>1</sub> (%)	$\lambda_2$ (nm)	Int <sub>2</sub> (%)	$\lambda_3$ (nm)	Int <sub>3</sub> (%)	$\lambda_4$ (nm)	Int <sub>4</sub> (%)	$\lambda_5$ (nm)	Int <sub>5</sub> (%)	$\lambda_6$ (nm)	Int <sub>6</sub> (%)
1,3	487	5,6	545	76,5	583	16,9	606	1,0	–	–	–	–
3,9	475	0,9	542	89,4	585	9,8	–	–	–	–	–	–
7,1	–	–	544	92,2	586	6,0	–	–	609	1,7	–	–
10,4	–	–	544	89,4	586	5,0	–	–	605	5,6	–	–

Isotherme adsorption système imo-Bromo/C12/NR												
$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	NR libre		NR/ImoLS		Agrégat-H		NR/HB		Agrégat-J		NR/Bromo	
	$\lambda_1$ (nm)	Int <sub>1</sub> (%)	$\lambda_2$ (nm)	Int <sub>2</sub> (%)	$\lambda_3$ (nm)	Int <sub>3</sub> (%)	$\lambda_4$ (nm)	Int <sub>4</sub> (%)	$\lambda_5$ (nm)	Int <sub>5</sub> (%)	$\lambda_6$ (nm)	Int <sub>6</sub> (%)
1,2	499	6,1	556	72,7	591	16,4	612	4,2	–	–	643	0,7
3,4	489	3,6	549	74,6	592	19,1	618	2,2	–	–	643	0,5
6,1	483	1,3	548	79,3	594	18,5	634	0,9	–	–	–	–
10,1	–	–	546	86,0	590	8,9	–	–	613	5,1	–	–

Isotherme adsorption système imo-Chloro/C12/NR												
$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	NR libre		NR/ImoLS		Agrégat-H		NR/HB		Agrégat-J		NR/Chloro	
	$\lambda_1$ (nm)	Int <sub>1</sub> (%)	$\lambda_2$ (nm)	Int <sub>2</sub> (%)	$\lambda_3$ (nm)	Int <sub>3</sub> (%)	$\lambda_4$ (nm)	Int <sub>4</sub> (%)	$\lambda_5$ (nm)	Int <sub>5</sub> (%)	$\lambda_6$ (nm)	Int <sub>6</sub> (%)
1,3	510	4,0	564	73,8	597	12,4	621	2,6	–	–	642	7,1
3,5	490	2,1	553	75,9	595	17,8	621	1,8	–	–	643	2,3
7,7	481	1,7	545	75,7	593	19,6	623	2,0	–	–	644	1,0
11,7	479	1,7	542	76,3	590	15,4	–	–	609	6,7	–	–

Isotherme adsorption système imo-Amino/C12/NR												
$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	NR libre		NR/ImoLS		Agrégat-H		NR/HB		Agrégat-J		NR/Amino	
	$\lambda_1$ (nm)	Int <sub>1</sub> (%)	$\lambda_2$ (nm)	Int <sub>2</sub> (%)	$\lambda_3$ (nm)	Int <sub>3</sub> (%)	$\lambda_4$ (nm)	Int <sub>4</sub> (%)	$\lambda_5$ (nm)	Int <sub>5</sub> (%)	$\lambda_6$ (nm)	Int <sub>6</sub> (%)
1,0	505	11,5	549	49,1	579	17,9	–	–	–	–	587	21,5
2,9	492	7,1	546	68,9	585	17,9	–	–	–	–	586	6,2
7,0	485	2,8	546	79,4	589	16,6	–	–	624	1,3	–	–
11,5	482	1,9	542	77,3	589	18,2	–	–	623	2,6	–	–

## 6.2 Isothermes d'adsorption du Nile Red dans du dodécane extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

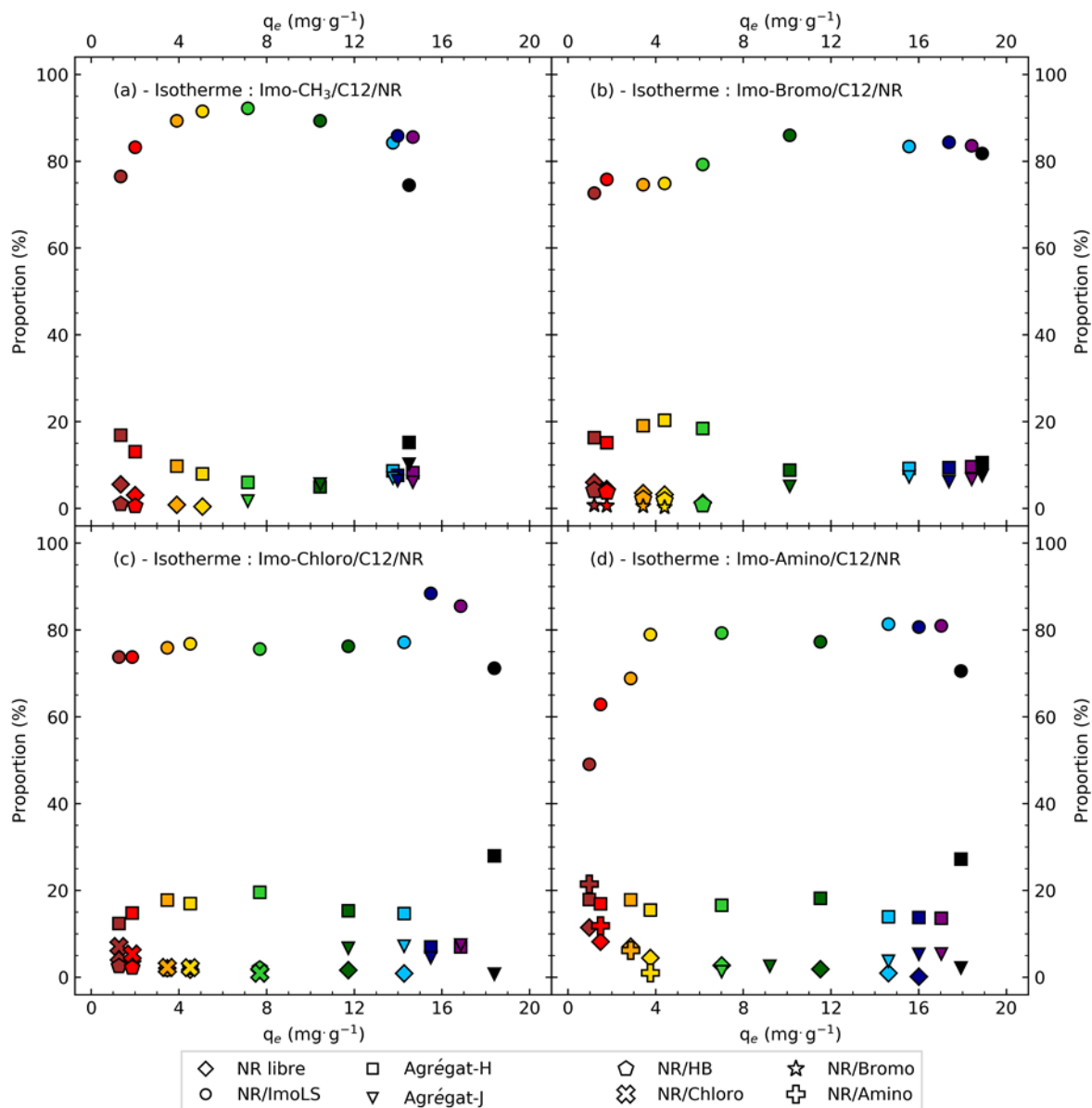


Figure 6.19 – Evolution de la contribution (aire par rapport à l'aire totale) des gaussiennes issues de la déconvolution spectrale des spectres d'absorbance normalisée du Nile Red extrait depuis le dodécane par l'imogolite-méthylée (a), l'imogolite-bromo (b), l'imogolite-chloro et l'imogolite-amino (d). Chaque type de symbole est associé à un type d'interaction entre le colorant et son environnement. Les différentes couleurs sont associées aux couleurs de la Figure 6.13 et correspondent à un pilulier.

### 6.2.6 Conclusion sur les isothermes d'adsorption du Nile Red extrait depuis du dodécane par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

Au cours de ces expériences, nous avons étudié les propriétés de piégeage de l'imogolite-méthylée et d'imogolites hybrides lors d'isotherme d'adsorption du Nile Red extrait depuis une phase organique de dodécane. A partir de ces seuls résultats, il est difficile d'affirmer que la fonctionnalisation seule de la cavité interne des nanotubes change les capacités d'adsorption et l'affinité du Nile Red pour les imogolites. En effet, les dispersions ne sont pas équivalentes en terme de proportion en sous-produits (imogolites par rapport aux proto-imogolites/allophanes) et les différences observées semblent plutôt

## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

---

associées à ceux-ci. Néanmoins, nous observons que la quantité de colorant extrait par le nanotube est plus importante que pour la nanosphère. Ceci peut être lié à une meilleure affinité du Nile Red pour l'imogolite que pour l'alophane ou à un problème d'accessibilité de la cavité interne pour l'alophane-méthylé. (Figure 5.17). A l'inverse, les quantités adsorbées augmentent avec la proportion en sous-produits. A masse d'adsorbant équivalente, le volume disponible pour le piégeage est 1,5 fois plus grand pour l'alophane que pour l'imogolite.

Les résultats obtenus à partir des isothermes d'adsorption indiquent que le colorant a une meilleure affinité pour la cavité interne hydrophobe et polaire de l'imogolite-méthylée que pour la phase organique de dodécane. Cependant, dans le cadre de nos expériences, la phase majoritaire dans cette cavité est le dodécane et cela même à la fin d'isotherme. Les capacités d'adsorption résultent d'équilibre entre la concentration en Nile Red restante dans la phase organique, la concentration en Nile Red dans l'imogolite en présence de dodécane et de l'affinité respective du colorant et du solvant organique pour la cavité interne du nanotube.

La déconvolution des spectres d'absorbance nous a permis de mettre en évidence différents types de Nile Red suivant l'interaction que celui-ci a avec son environnement (matrice et lui-même). Les différences principales entre les imogolites se situent au début des isothermes, lorsque que la masse adsorbée de Nile Red est inférieure à  $7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Les spectres présentent notamment des composantes liées aux interactions spécifiques entre le colorant et les groupes dopants. Au-delà de cette valeur seuil, les différents spectres mesurés sont comparables et il n'est plus possible de distinguer les différents nanotubes. A partir de ces seuls résultats, nous ne pouvons pas affirmer que la diminution de ces composantes spécifiques aux groupes dopants est liée uniquement à la disparition de ces interactions ou à une diminution de la proportion de celles-ci par rapport aux types d'interactions.

Enfin, ces expériences ne nous donnent pas d'informations quant à l'orientation des molécules dans la cavité. En effet, nous avons évoqué que suivant l'orientation du colorant dans la cavité (parallèle ou perpendiculaire à l'axe du tube) et en prenant en compte que des molécules isolées, les capacités d'adsorption varient. Il est raisonnable, à la vue des résultats, que les propriétés optiques du colorant piégé puissent être modifiées suivant son orientation par rapport à la paroi.

### 6.3 Encapsulation de solvants et de polluants par l'imogolite-méthylée

En utilisant la spectroscopie d'absorbance UV-vis lors de expériences d'isotherme d'adsorption, nous avons pu quantifier les masses de Nile Red qui sont adsorbées par l'imogolite-méthylée et par les imogolites hybrides. Nous n'avons pas utilisé la diffusion X pour quantifier ces masses car le milieu dans la cavité contient deux éléments (le colorant et le dodécane). Dans le cas des expériences sans dodécane, nous avons pu utiliser cette technique pour estimer la quantité de Nile Red présent dans cette cavité. Nous étudierons au cours de cette partie, le piégeage de différents solvants et de polluants faisant partie de ceux décrits au Chapitre 1 par analyse des courbes de diffusion X.

Concernant les expériences de piégeage de solvants, nous nous sommes inspirés des expériences menées par Amara et *coll.* et qui consistent à mettre en contact une dispersion d'imogolite-méthylée avec différents solvants.<sup>1</sup> Ici, nous mettons en contact, dans un pilulier, 1 mL d'une dispersion d'imogolite-méthylée avec 20  $\mu\text{L}$  de solvant que nous mettons à agiter pendant cinq jours. La modification de densité électronique externe liée à l'ajout des solvants (pour ceux étant solubles dans l'eau) est inférieure à 1 % et est donc négligeable. En comparant la position du premier minimum d'intensité des courbes SAXS entre les dispersions en contact avec les différents solvants et celle de la

dispersion qui ne l'a pas été, nous pouvons en déduire si le solvant est présent dans la cavité et nous pouvons estimer en quelle proportion. Ici, le volume de solvant ajouté est en excès par rapport au volume interne total des nanotubes  $V_{intérieure}$ . Ce volume est défini par :

$$V_{intérieure} = V_{intérieure}^{anneau} * N_{anneau} \quad (6.18)$$

$$V_{intérieure} = \pi * R_i^2 * \delta * \frac{C_{imogolite} * V * N_A}{N_{imogolite} * M_{imogolite}} \quad (6.19)$$

avec  $R_i$  le rayon interne,  $\delta$  la période,  $C_{imogolite} = 6,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  la concentration massique,  $V$  le volume d'imogolite utilisé,  $N_{imogolite}$  le nombre de motif par période et  $M_{imogolite}$  la masse molaire de l'imogolite-méthylée, d'où  $V_{intérieure} = 1,5 \text{ }\mu\text{L}$ .

La Figure 6.20 présente les courbes SAXS de la dispersions d'imogolite-méthylée (cyan) et des dispersions en contact avec les différents solvants : acétone (rouge), bromobenzène (vert), 1-bromobutane (violet), chloroforme (noir), dichlorométhane (orange), dodécane (vert foncé), éthanol (marron), hexan-1-ol (bleu foncé), méthanol (jaune), propan-2-ol (gris) et 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol (fuchsia) (abrégé par hexafluoropropan-2-ol).

Nous pouvons remarquer que pour tous les solvants testés, le premier minimum d'intensité est décalé à des vecteurs d'onde plus élevés indiquant une augmentation de la DEI des nanotubes. Pour déterminer les densités électroniques associées, nous avons ajusté le modèle de cylindres creux en utilisant les paramètres du Tableau 4.3 afin que la position du premier minimum d'intensité corresponde à celle des courbes expérimentales. Les DEI obtenues  $\rho_e^{modèle}$  sont présentées dans le Tableau 6.9. Les densités électroniques des solvants notées  $\rho_e^{solvant}$  sont définies par :

$$\rho_e^{solvant} = \frac{\rho_{solvant} * N_{e^-} * N_A}{M_{solvant}} \quad (6.20)$$

avec  $\rho_{solvant}$  la masse volumique du solvant,  $N_{e^-}$  le nombre d'électron par molécule de solvant et  $M_{solvant}$  la masse molaire du solvant. Le taux remplissage de la cavité  $\phi_{DEI}$  est défini comme le rapport entre les DEI du modèle et celles des solvants.

Nous pouvons remarquer que pour la majorité des solvants testés, les taux de remplissage sont de l'ordre de 75 %, hormis pour le dodécane (97 %), l'hexan-1-ol (83 %) et le propan-2-ol (93 %). A partir de ces DEI, nous pouvons calculer les masses de molécules adsorbées par masse de nanotube  $\eta$  pour chacun des solvants. Ces quantités sont définies par :

$$\eta = \frac{m_{solvant}}{m_{imogolite}} \quad (6.21)$$

$$\eta = \frac{M_{solvant} * \pi * R_i^2 * \delta * \rho_e^{modèle}}{N_{imogolite} * M_{imogolite} * N_{e^-}} \quad (6.22)$$

Les valeurs de capacités d'adsorption sont présentées dans le Tableau 6.9. Comme pour les expériences avec le Nile Red en l'absence de dodécane, nous nous basons sur la valeur de la DEI après contact avec les solvants et non sur la différence entre cette valeur de DEI est celle de la dispersion sans contact avec les solvants. De plus, nous faisons l'hypothèse que dans la cavité des nanotubes il n'y a que des molécules de solvants. Pour les solvants insolubles dans l'eau, les masses adsorbées sont supérieures à  $200 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  et pour ceux solubles dans l'eau elles sont de l'ordre de  $150 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Ces masses sont comparables à celles mesurées lorsque sont utilisés comme adsorbant des zéolithes ou des charbons actifs.<sup>44-48</sup>

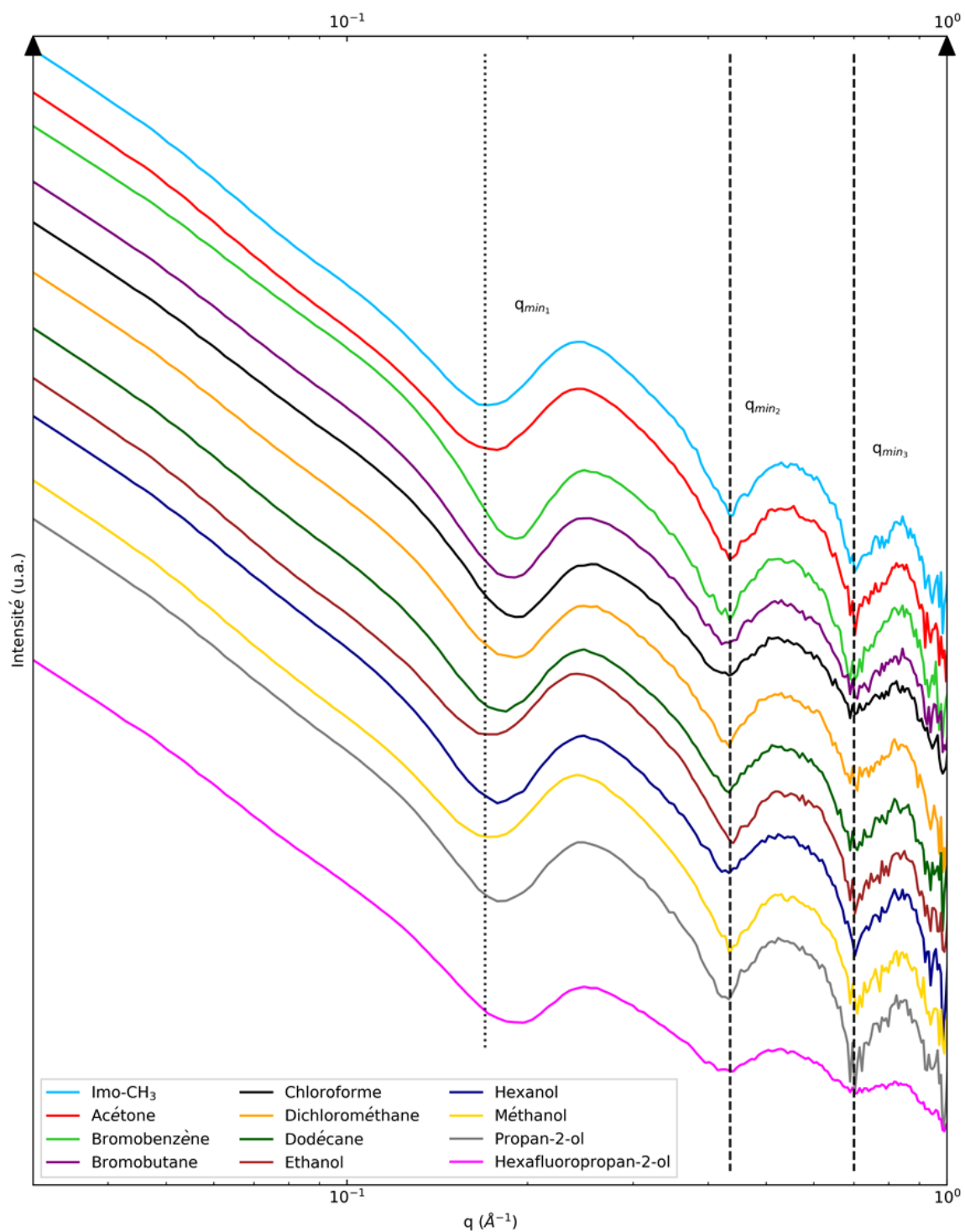


Figure 6.20 – Courbes SAXS de l'imogolite-méthylée brute (cyan) et de cette dispersion mise en contact avec différents solvants : acétone (rouge), bromobenzène (vert), 1-bromobutane (violet), chloroforme (noir), dichlorométhane (orange), dodécane (vert foncé), éthanol (marron), hexan-1-ol (bleu foncé), méthanol (jaune), propan-2-ol (gris) et 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol (fuchsia). La dispersion utilisée est celle décrite au Chapitre 4.2 et chauffée à 100°C. Les droites en tiret mettent en évidence la position du deuxième et troisième minimums d'intensité. La droite en pointillé met en évidence la position du premier minimum de la dispersion de nanotubes qui n'a pas été en contact avec des solvants (courbe cyan).

### 6.3 Encapsulation de solvants et de polluants par l'imogolite-méthylée

Tableau 6.9 – DEI obtenues à partir du modèle de cylindre creux en ajustant la position du premier minimum et théoriques calculées à partir de l'équation (6.20) pour les expériences avec solvants et polluants. Le remplissage  $\phi_{DEI}$  est défini comme le rapport entre les DEI du modèle et théorique.  $\eta$  correspond à la masse de molécules organiques adsorbées calculée à partir de l'équation (6.22).

Solvant	DEI ( $e^{-}\cdot\text{\AA}^{-3}$ )		$\phi_{DEI}$ (%)	$\eta$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\eta$ ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )
	Modèle	Théorique			
Acétone	0,21	0,26	80,8	144	2,48
Bromobenzène	0,31	0,44	70,1	242	1,54
1-Bromobutane	0,30	0,38	79,1	228	1,67
Chloroforme	0,33	0,44	75,7	256	2,15
Dichlorométhane	0,30	0,40	75,7	229	2,70
Dodécane	0,25	0,26	96,8	164	0,963
Ethanol	0,21	0,27	78,3	140	3,05
Hexan-1-ol	0,23	0,28	82,6	153	1,50
Méthanol	0,21	0,27	78,4	141	4,40
Propan-2-ol	0,25	0,27	93,4	167	2,78
Hexafluoropropan-2-ol	0,34	0,47	72,5	263	1,57

Polluant	DEI ( $e^{-}\cdot\text{\AA}^{-3}$ )		$\phi_{DEI}$ (%)	$\eta$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\eta$ ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )
	Modèle	Théorique			
Atrazine	0,28	–	–	200	1,95
HBrCDD	0,32	–	–	258	0,837
Lindane	0,36	–	–	275	1,97
Pyrène	0,29	–	–	209	2,15

Concernant les expériences avec les polluants, nous avons étudié le piégeage de l'atrazine, de l'hexabromocyclododécane (abrégé par HBrCDD), du lindane et du pyrène. Il s'agit de composés définis comme polluants organiques persistants dans la convention de Stockholm (pour les trois derniers) et comme des perturbateurs endocriniens.<sup>49</sup> De plus, les trois premiers composés ont des groupes halogénés porteurs de nombreux électrons. Ceci est un avantage, ici, vis-à-vis de la technique utilisée pour quantifier les masses de polluants adsorbés basée sur les variations de densités électroniques. Enfin, concernant le pyrène, cet hydrocarbure aromatique polycyclique peut exister sous la forme d'un excimère dont les propriétés optiques se situent dans le visible.<sup>3-6, 50</sup> La formation de cette espèce est notamment caractérisée par l'apparition d'une coloration jaune.

Nous avons mis en large excès, des poudres de chaque polluant en contact avec la dispersion d'imogolite-méthylée. Après 5 jours d'agitation, nous avons mesuré les courbes de diffusion. La Figure 6.21 présente les courbes SAXS de la dispersion d'imogolite-méthylée et de celles en contact avec les différents polluants. La photo en insert correspond au pilulier de la dispersion d'imogolite-méthylée en contact avec de la poudre de pyrène. Nous pouvons remarquer que la dispersion a pris une couleur jaune/vert qui est caractéristique de la présence de cette molécule sous forme d'excimère. De plus, nous pouvons observer que la position du premier minimum d'intensité est décalée vers des nombres d'onde plus élevés pour les quatre dispersions en contact avec les polluants par rapport à la courbe cyan (*i.e.* en l'absence de polluants). Ceci tend à indiquer que des molécules de polluants se trouvent dans la cavité des nanotubes.

Les masses de polluants adsorbés sont présentés dans le Tableau 6.9. Ces masses sont pour l'atrazine et le pyrène d'environ 205  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  et pour l'HBrCDD et le lindane elles sont de l'ordre de 265  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Ces

## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

masses adsorbées sont plus élevées que celles obtenues avec comme adsorbant des sols ou des *metal-organic frameworks*,<sup>51-54</sup> et comparables à celles obtenues avec comme adsorbant des charbons actifs, des zéolithes ou de la silice mésoporeuse.<sup>55-61</sup>

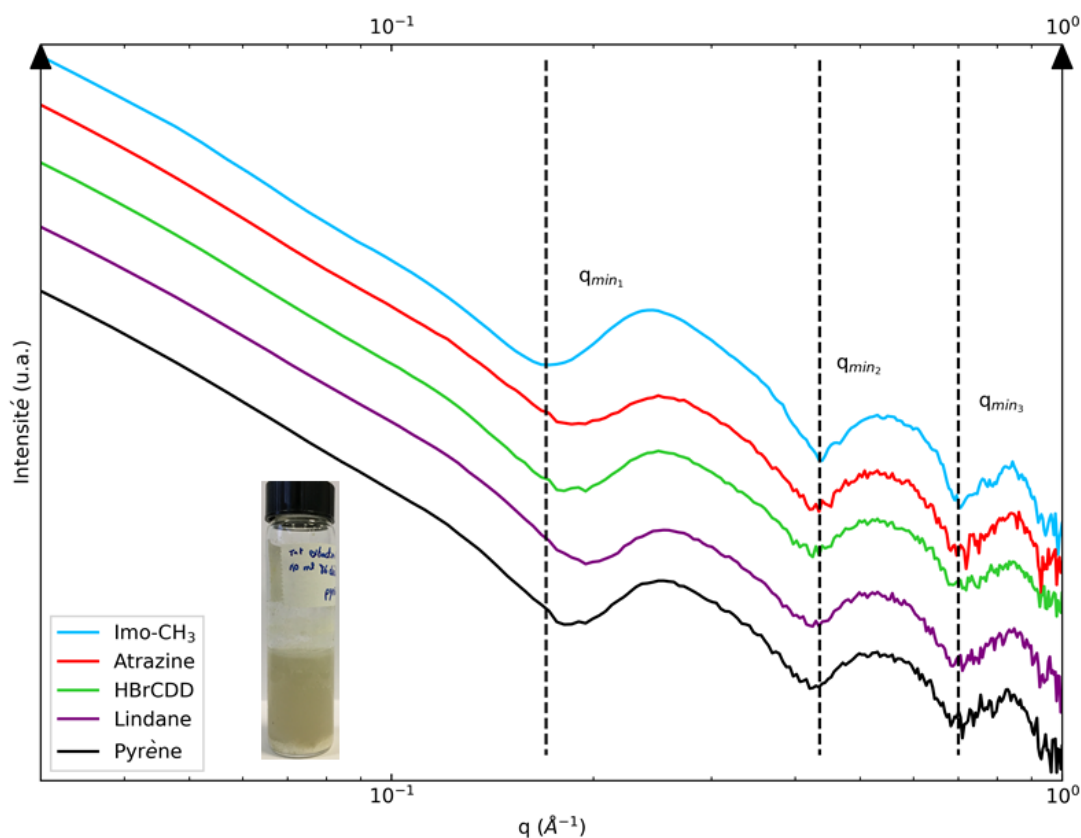


Figure 6.21 – Courbes SAXS de l'imogolite-méthylée (cyan) et de cette dispersions mise en contact avec différents polluants : atrazine (rouge), hexabromocyclododécane (vert), lindane (violet) et pyrène (noir). En insert, une image du pilulier de la dispersion d'imogolite-méthylée en contact avec du pyrène en fin d'expérience.

Ces expériences mettent en évidence que l'imogolite-méthylée est capable d'extraire et de piéger dans sa cavité interne hydrophobe une très grande variété de molécules organiques apolaires, polaires, solubles ou insolubles dans l'eau. Les masses adsorbées calculées à partir de l'analyse des courbes de diffusion indiquent que les capacités d'adsorption de ce nanotube sont comparables à des adsorbants classiques comme les charbons actifs ou les zéolithes. Néanmoins, ces résultats doivent être confirmés par d'autres techniques notamment la thermogravimétrie. Nous pouvons également remarquer que les molécules insolubles dans l'eau sont celles pour lesquelles les masses adsorbées sont les plus grandes. L'imogolite-méthylée semble ainsi être une excellente candidate comme nouvel adsorbant dans le domaine de la dépollution de l'eau.

## 6.4 Conclusion générale sur les propriétés optiques et sur l'encapsulation de molécules organiques par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'encapsulation (propriétés optiques et capacités d'adsorption) de molécules organiques par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides. Les différentes expériences réalisées mettent en évidence que ces nanotubes polaires, dispersés dans l'eau et avec une nanocavité hydrophobe peuvent extraire et piéger un large éventail de molécules organiques.

Concernant, les expériences réalisées avec le Nile Red en l'absence de dodécane, l'analyse et la déconvolution spectrale des spectres d'absorbance indiquent que le colorant interagit de plusieurs façons avec le nanotube et avec lui-même. En effet, nous avons identifié que le Nile Red forme deux types d'agrégat (H et J). Il interagit également faiblement avec la paroi et « ressent » un environnement comparable à des alcanes linéaires. Il interagit aussi fortement avec celle-ci très probablement *via* des interactions de type dipôle-dipôle et « ressent » alors un environnement comparable au benzène ou à l'acétone. La proportion de ces différentes interactions varie entre l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides, notamment entre les agrégats-H et le Nile Red interagissant fortement avec la paroi. La présence des groupes dopants semble défavoriser la formation de ce type d'agrégats. Nous pouvons supposer que ceci est liée à la cavité plus restreinte ou aux possibles interactions spécifiques (liaisons hydrogènes, interactions dipolaires) pouvant exister entre ces groupes et le colorant.

Concernant les tests comparatifs entre l'imogolite-méthylée et l'alophane-méthylé, nous avons pu mettre en évidence que les environnements ressentis par le colorant diffèrent suivant la géométrie de la matrice. La déconvolution des spectres d'absorbance révèle que dans le cas de la nanosphère, le Nile Red interagit avec des groupes hydroxyles. Cette interaction particulière pourrait être liée à la formation de micelles par les proto-imogolites ouvertes qui en piégeant le colorant entraînerait des molécules d'eau.

Concernant les expériences d'isothermes d'adsorption, les tests réalisés mettent en évidence que l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides sont efficaces pour extraire spécifiquement le Nile Red d'une phase organique de dodécane. De plus, nous avons pu mettre en évidence que les propriétés optiques du colorant dépendent à la fois du nanotube utilisé et de sa concentration dans la cavité interne. La déconvolution spectrale des spectres d'absorbance indique que le Nile Red « ressent » des environnements comparables à ceux des expériences sans la présence du dodécane et a des interactions spécifiques avec les groupes dopants. Celles-ci sont cependant détectables uniquement lorsque que la concentration en colorant dans la cavité et en dessous d'une valeur seuil. Au-delà de ce seuil, le Nile Red expérimente des environnements similaires entre les différents nanotubes et il n'est plus possible de distinguer les imogolites hybrides de l'imogolite-méthylée. A partir des résultats obtenus dans le cas de ces isothermes, il n'est pas possible d'affirmer que la présence des groupes dopants seule change les capacités d'adsorption et l'affinité du colorant vis-à-vis des différents nanotubes testés. Les dispersions ne sont pas équivalentes au niveau de la proportion en sous-produits. En revanche, les masses adsorbées sont liées au volume disponible pour le piégeage. Les capacités d'adsorption sont plus grandes pour les dispersions où la proportion en sous-produits est plus élevée. A l'inverse, l'affinité du colorant pour la cavité hydrophobe semble plus grande pour le nanotube que pour les proto-imogolites/allophanes (si l'on omet les possibles problèmes d'accessibilité de la cavité interne dans le cas de la nanosphère).



## **Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides**

---

Concernant les différents polluants et solvants testés, l'analyse des courbes de diffusion met en évidence que toutes les molécules organiques sont piégées dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée. Les masses calculées de molécules adsorbées sont comparables à celles d'adsorbants classiques comme les charbons actifs et les zéolithes. Les molécules insolubles dans l'eau sont celles pour lesquelles ces masses adsorbées sont les plus élevées.

Il serait intéressant d'explorer la désorption de ces composés ainsi que d'étudier les affinités de ceux-ci lorsque différentes molécules sont présentes dans la dispersion d'imogolite-méthylée. De plus, d'un point de vue géométrique, les molécules testées sont toutes assez petites pour pénétrer dans la cavité interne du nanotube. Les résultats obtenus à partir des courbes SAXS suggèrent que toutes les molécules polaires, apolaires solubles ou insolubles dans l'eau sont piégés dans la cavité. Il serait ainsi intéressant de réitérer ces expériences avec des molécules de plus en plus grandes (notamment en testant des composés faisant parti de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques) afin de définir un seuil de coupure.

Les différents tests réalisés mettent en évidence que les propriétés optiques des molécules piégées dans la cavité interne des nanotubes dépendent entre autre de leur concentration. Les mesures effectuées ne donnent, néanmoins, aucun renseignement quant à l'orientation de ces molécules dans cette cavité 1D. Il est raisonnable de penser que ces propriétés puissent être modifiées suivant que la molécule soit perpendiculaire ou parallèle à l'axe du nanotube (notamment dans le cas de molécules interagissant *via* des interactions dipolaires). Il serait ainsi intéressant d'aligner les nanotubes afin d'étudier les propriétés optiques de molécules piégées suivant leur orientation.

---

## 6.5 Bibliographie

1. Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouziere, S.; Guiose, B.; Krapf, M. E. M.; Tache, O.; Launois, P.; Thill, A., Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (5), 1488-1494.
2. Horrocks, D. L.; Brown, W. G., Solution fluorescence spectrum of highly purified fluorene. *Chemical Physics Letters* **1970**, *5* (2), 117-119.
3. Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K., Environmental Effects on Vibronic Band Intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and Their Application In Studies Of Micellar Systems. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99* (7), 2039-2044.
4. Ramamurthy, V.; Sanderson, D. R.; Eaton, D. F., Photophysical Probes for Monitoring the Electric-Field Micropolarity within the Faujasite Supercage. *Photochemistry and Photobiology* **1992**, *56* (3), 297-303.
5. Seko, T.; Ogura, K.; Kawakami, Y.; Sugino, H.; Toyotama, H.; Tanaka, J., Excimer emission of anthracene, perylene, coronene and pyrene microcrystals dispersed in water. *Chemical Physics Letters* **1998**, *291* (3-4), 438-444.
6. Siu, H.; Duhamel, J., Molar Absorption Coefficient of Pyrene Aggregates in Water. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (48), 15301-15312.
7. Davis, M. M.; Hetzer, H. B., Titrimetric and Equilibrium Studies Using Indicators Related to Nile Blue. *Analytical Chemistry* **1966**, *38* (3), 451-&.
8. Deye, J. F.; Berger, T. A.; Anderson, A. G., Nile Red as a Solvatochromic Dye for Measuring Solvent Strength in Normal Liquids and Mixtures of Normal Liquids with Supercritical and Near Critical Fluids. *Analytical Chemistry* **1990**, *62* (6), 615-622.
9. Jelley, E. E., Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State. *Nature* **1936**, *138*, 1009-1010.
10. Scheibe, G., Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebervalenzen als ihre Ursache. *Angewandte Chemie* **1937**, *50* (11), 212-219.
11. Franck, J.; Teller, E., Migration and Photochemical Action of Excitation Energy in Crystals. *The Journal of Chemical Physics* **1938**, *6* (12), 861-872.
12. Frenkel, J., On the Transformation of light into Heat in Solids. I. *Physical Review* **1931**, *37* (1), 17-44.
13. Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M., The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry* **1965**, *11*, 371-392.
14. Yao, H.; Enseki, T., Size-dependent spectral linewidth narrowing of H-bands in organic nanoparticles of pentamethine cyanine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2013**, *271*, 124-129.
15. Kaya, M.; Meral, K.; Onganer, Y., Molecular aggregates of Merocyanine 540 in aqueous suspensions containing natural and CTAB-modified bentonite. *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1083*, 101-105.
16. Bayda, M.; Dumoulin, F.; Hug, G. L.; Koput, J.; Gorniaka, R.; Wojcik, A., Fluorescent H-aggregates of an asymmetrically substituted mono-amino Zn(II) phthalocyanine. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (6), 1914-1926.
17. Yao, H.; Domoto, K.; Isohashi, T.; Kimura, K., In situ detection of birefringent mesoscopic H and J aggregates of thiacyanine dye in solution. *Langmuir* **2005**, *21* (3), 1067-1073.
18. Ferrer, M. L.; del Monte, F., Enhanced emission of nile red fluorescent nanoparticles embedded in hybrid sol-gel glasses. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (1), 80-86.
19. Martin, C.; Piatkowski, P.; Cohen, B.; Gil, M.; Teresa Navarro, M.; Coma, A.; Douhal, A., Ultrafast Dynamics of Nile Red Interacting with Metal Doped Mesoporous Materials. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (23), 13283-13296.

## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

---

20. Martin, C.; Cohen, B.; Navarro, M. T.; Corma, A.; Douhal, A., Unraveling the ultrafast behavior of Nile Red interacting with aluminum and titanium co-doped MCM41 materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (3), 2152-2163.
21. Rosaria di Nunzio, M.; Caballero-Mancebo, E.; Martin, C.; Cohen, B.; Teresa Navarro, M.; Corma, A.; Douhal, A., Femto-to nanosecond photodynamics of Nile Red in metal-ion exchanged faujasites. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *256*, 214-226.
22. Lodi, A.; Ponterini, G., J-aggregation of an anionic oxacarbocyanine in electrostatically self-assembled multilayers. *Thin Solid Films* **2006**, *496* (2), 585-594.
23. Phung, T. K.; Busca, G., On the Lewis acidity of protonic zeolites. *Applied Catalysis a-General* **2015**, *504*, 151-157.
24. Dias, L. C.; Custodio, R.; Pessine, F. B. T., Theoretical studies of Nile Red by ab initio and semiempirical methods. *Chemical Physics Letters* **1999**, *302* (5-6), 505-510.
25. Jose, J.; Burgess, K., Benzophenoxazine-based fluorescent dyes for labeling biomolecules. *Tetrahedron* **2006**, *62* (48), 11021-11037.
26. Dias, L. C.; Custodio, R.; Pessine, F. B. T., Investigation of the Nile Red spectra by semi-empirical calculations and spectrophotometric measurements. *International Journal of Quantum Chemistry* **2006**, *106* (13), 2624-2632.
27. Greenspan, P.; Fowler, S. D., Spectrofluorometric studies of the lipid probe, Nile Red. *Journal of Lipid Research* **1985**, *26* (7), 781-789.
28. Dutta, A. K.; Kamada, K.; Ohta, K., Spectroscopic studies of Nile Red in organic solvents and polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1996**, *93* (1), 57-64.
29. Sarkar, N.; Das, K.; Nath, D. N.; Bhattacharyya, K., Twisted Charge-Transfer Process of Nile Red in Homogeneous Solution and in Faujasite Zeolite. *Langmuir* **1994**, *10* (1), 326-329.
30. Sackett, D. L.; Wolff, J., Nile Red as a Polarity-Sensitive Fluorescent-Probe of Hydrophobic Protein Surfaces. *Analytical Biochemistry* **1987**, *167* (2), 228-234.
31. Tajalli, H.; Gilani, A. G.; Zakerhamidi, M. S.; Tajalli, P., The photophysical properties of Nile Red and Nile Blue in ordered anisotropic media. *Dyes and Pigments* **2008**, *78* (1), 15-24.
32. Hess, C. M.; Riley, E. A.; Palos-Chavez, J.; Reid, P. J., Measuring the Spatial Distribution of Dielectric Constants in Polymers through Quasi-Single Molecule Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (23), 7106-7112.
33. Dutt, G. B.; Doraiswamy, S.; Periasamy, N.; Venkataraman, B., Rotational Reorientation Dynamics of Polar Dye Molecular Probes by Picosecond Laser Spectroscopic Technique. *Journal of Chemical Physics* **1990**, *93* (12), 8498-8513.
34. Cser, A.; Nagy, K.; Biczok, L., Fluorescence lifetime of Nile Red as a probe for the hydrogen bonding strength with its microenvironment. *Chemical Physics Letters* **2002**, *360* (5-6), 473-478.
35. Freidzon, A. Y.; Safonov, A. A.; Bagaturyants, A. A.; Alfimov, M. V., Solvatochromism and twisted intramolecular charge-transfer state of the Nile Red dye. *International Journal of Quantum Chemistry* **2012**, *112* (18), 3059-3067.
36. Alarcos, N.; Organero, J. A.; Sanchez, F.; Douhal, A., Exploring the Photobehavior of Nanocaged Monomers and H- and J-Aggregates of a Proton-Transfer Dye within NaX and NaY Zeolites. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (15), 8217-8226.
37. Gil, M.; Ziolek, M.; Organero, J. A.; Douhal, A., Confined Fast and Ultrafast Dynamics of a Photochromic Proton-Transfer Dye within a Zeolite Nanocage. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (21), 9554-9562.
38. Hall, K. R.; Eagleton, L. C.; Acrivos, A.; Vermeulen, T., Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1966**, *5* (2), 212-+.
39. Dutta, A. K.; Kamada, K.; Ohta, K., Langmuir-Blodgett films of Nile Red: A steady-state and time-resolved fluorescence study. *Chemical Physics Letters* **1996**, *258* (3-4), 369-375.
40. Golini, C. M.; Williams, B. W.; Foresman, J. B., Further solvatochromic, thermochromic, and theoretical studies on Nile Red. *Journal of Fluorescence* **1998**, *8* (4), 395-404.

41. Sazhnikov, V. A.; Khlebunov, A. A.; Alfimov, M. V., Solvatofluorochromic properties of 2,7-dimethyl-9-(ditolylamino)acridine. *High Energy Chemistry* **2007**, *41* (1), 25-28.
42. Poli, E.; Elliott, J. D.; Ratcliff, L. E.; Andrinopoulos, L.; Dziedzic, J.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Skylaris, C. K.; Haynes, P. D.; Teobaldi, G., The potential of imogolite nanotubes as (co-)photocatalysts: a linear-scaling density functional theory study. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2016**, *28* (7), 17.
43. Elliott, J. D.; Poli, E.; Scivetti, I.; Ratcliff, L. E.; Andrinopoulos, L.; Dziedzic, J.; Hine, N. D. M.; Mostofi, A. A.; Skylaris, C.-K.; Haynes, P. D.; Teobaldi, G., Chemically Selective Alternatives to Photoferroelectrics for Polarization-Enhanced Photocatalysis: The Untapped Potential of Hybrid Inorganic Nanotubes. *Advanced Science* **2017**, *4* (2), 1600153.
44. Zeng, W.; Bai, H., Adsorption/Desorption Behaviors of Acetone over Micro-/Mesoporous SBA-16 Silicas Prepared from Rice Husk Agricultural Waste. *Aerosol and Air Quality Research* **2016**, *16* (9), 2267-2277.
45. Stojanova, D., Zeolites as alcohol adsorbents from aqueous solutions. *Acta periodica technologica* **2006**, *37*, 83-87.
46. Pan, H.; Tian, M.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Lin, Q., Adsorption and Desorption Performance of Dichloromethane over Activated Carbons Modified by Metal Ions. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2013**, *58* (9), 2449-2454.
47. Borkar, C.; Tomar, D.; Gumma, S., Adsorption of Dichloromethane on Activated Carbon. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2010**, *55* (4), 1640-1644.
48. Tang, L. L.; Liqing; Chen, R.; Wang, C.; Ma, W.; Ma, X., Adsorption of acetone and isopropanol on organic acid modified activated carbons. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, *4*, 2045-2051.
49. Snyder, S. A.; Adham, S.; Redding, A. M.; Cannon, F. S.; DeCarolis, J.; Oppenheimer, J.; Wert, E. C.; Yoon, Y., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* **2007**, *202* (1-3), 156-181.
50. Pineiro, L.; Novo, M.; Al-Soufi, W., Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions. *Advances in Colloid and Interface Science* **2015**, *215*, 1-12.
51. Yue, L.; Ge, C.; Feng, D.; Yu, H.; Deng, H.; Fu, B., Adsorption-desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. *Journal of Environmental Sciences* **2017**, *57*, 180-189.
52. Swarczewicz, M.; Skorska, E., Adsorption of atrazine by soils varying in organic carbon content in the presence of the adjuvant Atpolan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2007**, *78* (3-4), 231-234.
53. Li, X.; Liu, H.; Jia, X.; Li, G.; An, T.; Gao, Y., Novel approach for removing brominated flame retardant from aquatic environments using Cu/Fe-based metal-organic frameworks: A case of hexabromocyclododecane (HBCD). *Science of the Total Environment* **2018**, *621*, 1533-1541.
54. Krishna, K. R.; Philip, L., Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *160* (2-3), 559-567.
55. Llado, J.; Lao-Luque, C.; Ruiz, B.; Fuente, E.; Sole-Sardans, M.; David Dorado, A., Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Safety and Environmental Protection* **2015**, *95*, 51-59.
56. Rambabu, N.; Guzman, C. A.; Soltan, J.; Himabindu, V., Adsorption Characteristics of Atrazine on Granulated Activated Carbon and Carbon Nanotubes. *Chemical Engineering & Technology* **2012**, *35* (2), 272-280.
57. Luna, F. M. T.; Araujo, C. C. B.; Veloso, C. B.; Silva, I. J., Jr.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante, C. L., Jr., Adsorption of naphthalene and pyrene from isooctane solutions on commercial activated carbons. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* **2011**, *17* (6), 937-947.
58. Vidal, C. B.; Barros, A. L.; Moura, C. P.; de Lima, A. C. A.; Dias, F. S.; Vasconcellos, L. C. G.; Fechine, P. B. A.; Nascimento, R. F., Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *357* (2), 466-473.
59. Jamil, T. S.; Gad-Allah, T. A.; Ibrahim, H. S.; Saleh, T. S., Adsorption and isothermal models of atrazine by zeolite prepared from Egyptian kaolin. *Solid State Sciences* **2011**, *13* (1), 198-203.

## Chapitre 6. Propriétés optiques et encapsulation de molécules organiques dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides

---

60. Sotelo, J. L.; Ovejero, G.; Delgado, J. A.; Martinez, I., Adsorption of lindane from water onto GAC: effect of carbon loading on kinetic behavior. *Chemical Engineering Journal* **2002**, *87* (1), 111-120.
61. Lemic, J.; Kovacevic, D.; Tomasevic-Canovic, M.; Stanic, T.; Pfend, R., Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites. *Water Research* **2006**, *40* (5), 1079-1085.

# Conclusion générale

Les recherches effectuées au cours de cette thèse se sont articulées sur trois axes : la synthèse d'imogolite-méthylée avec notamment l'optimisation des protocoles et l'étude des mécanismes de formation ; la possibilité de préparer des nouvelles imogolites hybrides avec une partie des groupes méthyles internes remplacée par des groupes dopants ; le piégeage de molécules dans la cavité interne de ces nanotubes.

L'étude menée sur les premiers instants de la synthèse nous a permis de mettre en évidence que les proto-imogolites, connues pour être les briques de bases de la formation des imogolites, ne sont pas les premiers objets formés. Des structures agrégées polycationiques d'aluminium et de grande taille se forment tout d'abord lorsque la solution de soude est ajoutée à celle du sel d'aluminium. Par la suite, une étape de dépolymérisation et de restructuration de ces agrégats a lieu et ceux sont des proto-imogolites qui se forment à leur place. Suivant les conditions de synthèse (concentration, type de précurseurs de silicium), l'évolution de ces agrégats n'est pas la même et les caractéristiques des proto-imogolites diffèrent. Ces différences semblent liées à la fois à la force ionique et à la disponibilité du silicium pour réagir avec l'aluminium. Au cours de ces expériences, nous avons également étudié l'effet d'autres paramètres (vitesses d'ajout de la soude, instant où le précurseur de silicium est injecté par rapport à la soude) sur les premières étapes réactionnelles. Les mesures indiquent que ceux-ci n'ont qu'un effet très ponctuel. Après une période de vieillissement de quelques heures, des dispersions préparées à la même concentration et avec le même précurseur de silicium ne présentent plus de différences. Les travaux menés sur le comportement des proto-imogolites indiquent que celui-ci dépend de leur taille et qu'il existe une taille seuil (appelée TST) qui délimite deux configurations. En deçà, les proto-imogolites ont une forme globalement sphérique avec deux courbures équivalentes (en moyenne). Au-dessus, les proto-imogolites adoptent une géométrie tubulaire avec une courbure sacrifiée (celle dans l'axe du future tube) et une autre qui correspondra à celle du nanotube. Cette transition, calculée dans le cas de proto-imogolites avec des groupes « internes » Si-CH<sub>3</sub>, est de l'ordre de 3 nm. L'existence d'un réseau de liaisons hydrogènes dans le cas des proto-imogolites avec des groupes « internes » Si-OH laisse à supposer que cette transition entre les deux géométries pourrait se situer à une taille plus faible. A partir des mesures effectuées, nous avons proposé un premier mécanisme expliquant la formation des intermédiaires réactionnels depuis la solution monomérique jusqu'à l'étape de croissance à l'étuve. Ensuite, en se basant sur la composition des dispersions avant et après cette étape de croissance et sur l'existence de la TST, nous avons proposé un mécanisme expliquant la formation des imogolites et des allophanes dans les différentes dispersions préparées. Il serait intéressant de confirmer ou d'infirmer ces prédictions théoriques notamment en mesurant l'évolution des nanoobjets présents par diffusions des rayons X et par RMN de l'aluminium et du silicium. De plus, il serait nécessaire de réitérer ses expériences en faisant varier d'autres paramètres opératoires tels que la source d'ions hydroxydes (NaOH ou KOH), le sel d'aluminium (chlorure, perchlorate ou nitrate), le type d'aluminium (sel ou alcoxyde) la source de silicium ou encore la concentration en ions afin d'étudier leurs effets sur les premiers instants de la synthèse.

L'étude menée sur la synthèse d'imogolite-méthylée met en évidence qu'en choisissant judicieusement le ratio molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium ou encore la température durant l'étape de croissance à l'étuve, il est possible d'améliorer la qualité des dispersions d'imogolite-méthylée, *i.e.* maximiser la proportion en nanotubes. Cependant, ces travaux révèlent également que l'imogolite coexiste toujours avec des sous-produits, quelles que soient les conditions opératoires. Nous avons néanmoins identifié que suivant ces conditions, différents sous-produits sont favorisés. Un ratio molaire Si/Al proche du rapport stœchiométrique de l'imogolite (*i.e.* 0,5) ou une température « élevée » ( $\geq 100^\circ\text{C}$ ) durant l'étape de croissance favorise les hydroxydes d'aluminium (gibbsite ou bayerite) qui donnent un aspect turbide aux dispersions. A l'inverse, un fort excès de silicium (*i.e.* Si/Al  $> 0,65$ ) ou une température « basse » ( $\leq 80^\circ\text{C}$ ) favorise la formation de proto-imogolites/allophanes. La quantification des différentes espèces à partir des courbes de diffusion des rayons X montre que l'imogolite est le composé majoritaire (en masse) et qu'aux conditions optimales déterminées, les sous-produits représentent environ 30 % (en masse) de la dispersion. Néanmoins, le modèle utilisé pour ajuster les courbes expérimentales et utilisant des objets « parfaits » tend à maximiser cette proportion. Les travaux sur la croissance indiquent qu'il y a une transition nette entre 24 et 48 heures à l'étuve où, après deux jours, les dispersions sont constituées de nanotubes. Le travail effectué sur l'effet de la dialyse met en évidence qu'une dialyse « courte » a pour effet d'éliminer les ions et l'excès de silicium présent sous forme de structure amorphe de silicium condensé. Une dialyse « longue » semble favoriser la formation d'hydroxyde d'aluminium, probablement par dissolution des nanotubes et des proto-imogolites/allophanes. Le vieillissement de ces dispersions dialysées a également été exploré et les résultats obtenus révèlent que toutes les dispersions ont évolué dans le temps. Les dispersions « faiblement » dialysées (pour lesquelles l'excès de silicium n'a pas été complètement éliminé) ont leur proportion de silice qui diminue. Celui-ci est probablement consommé afin de combler les lacunes dans la couche tétraédrique des ImoLS. A l'inverse, dans le cas des dispersions « fortement » dialysées (pour lesquelles l'excès de silicium a été entièrement éliminé), il se reforme de la silice amorphe probablement par dissolution des ImoLS lacunaires en tétraèdre qui ne sont pas stables thermodynamiquement. Ces différentes études mettent également en évidence que les différents paramètres testés n'influencent peu ou pas l'état d'agrégation des nanotubes. Enfin, nous avons rapporté pour la première fois la synthèse d'allophane-méthylée avec une cavité interne hydrophobe recouverte de groupes méthyles. Ceux-ci ont été obtenus en remplaçant la source d'ions hydroxydes (KOH à la place de NaOH) dans le cas de synthèse avec un sel d'aluminium.

Pour la première fois, la fonctionnalisation de la cavité interne d'imogolite-méthylée a été rapportée, consistant à remplacer une partie des groupes méthyles par des groupes dopants. Cette fonctionnalisation a été obtenue en une seule étape de synthèse, en substituant une partie du précurseur de silicium méthylé par un autre organosilane. La fonctionnalisation ne modifie pas le diamètre des tubes mais influence les proportions en sous-produits. Trois taux de substitution ont été testés et les résultats thermogravimétriques, en IR et en diffusion des rayons X suggèrent que le dopage de la cavité et la proportion de proto-imogolites/allophanes augmentent avec le taux de substitution. A partir de ces mesures nous n'avons pas pu quantifier le dopage effectif de la cavité interne. De plus, celles-ci ne permettent pas d'affirmer explicitement que les différents groupes dopants sont effectivement présents dans la cavité. Néanmoins, les expériences réalisées avec un colorant solvatochromique, le Nile Red, démontrent sans équivoque que : 1) une partie des groupes méthyles a bien été remplacée par les groupes dopants ; 2) l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides piègent dans leur cavité interne le colorant ; 3) l'imogolite-méthylée piège dans sa cavité un solvant organique insoluble dans l'eau, le dodécane ; 4) ces nanotubes sont très efficaces pour extraire ce colorant d'une phase organique ; 5) les propriétés optiques de ce colorant adsorbé dépendent de l'adsorbant utilisé (imogolite ou allophane, imogolite-méthylée ou imogolites hybrides).

Enfin, nous avons étudié le piégeage de molécules organiques par l'imogolite-méthylée et des imogolites hybrides. Les tests réalisés montrent que ces nanotubes avec une cavité interne hydrophobe encapsulent efficacement le Nile Red insoluble dans l'eau. L'analyse spectroscopique a mis en évidence que le colorant « existe » sous plusieurs formes suivant les interactions qu'il partage avec son environnement ou avec lui-même. Nous avons notamment identifié que celui-ci forme deux types d'agrégats (H et J) et qu'il interagit avec la paroi polaire de l'imogolite probablement *via* des interactions de type dipôle-dipôle. Les expériences d'isothermes d'adsorption du Nile Red présent dans du dodécane et co-extrait par l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides montrent que le colorant a une meilleure affinité pour les nanotubes que pour la phase organique. A partir de nos résultats, il est cependant difficile d'affirmer que la modification des propriétés d'adsorption (capacité et affinité) soit uniquement liée à la présence des groupes dopants dans la cavité interne. Celles-ci semblent aussi dépendre de la proportion en sous-produits présents dans les dispersions, notamment parce que, à masse égale, le volume disponible pour le piégeage est plus petit dans le cas d'un tube (1,5 fois) que dans le cas d'une sphère (allophane). En revanche, nous avons observé que les propriétés optiques du colorant présent dans les différentes cavités dépendent à la fois du type d'imogolite et de sa concentration. Il semble exister une concentration seuil en masse de colorant adsorbé par masse de nanotube utilisé autour de  $7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  qui délimite des comportements différents pour le colorant encapsulé. En deçà de ce seuil, le Nile Red « ressent » la présence des groupes dopants avec des propriétés d'adsorption et de fluorescence qui dépendent des groupes dopants. Au-dessus du seuil, les propriétés optiques du Nile Red encapsulé sont similaires quelle que soit la matrice utilisée. Enfin, nous avons exploré le piégeage de solvants organiques (polaires, apolaire, solubles ou insolubles dans l'eau) et de molécules appartenant à la liste des polluants organiques persistants (POP). Les mesures en diffusion des rayons X montrent que toutes les molécules sont extraites et piégées dans la cavité interne de l'imogolite-méthylée. Les masses adsorbées calculées sont comparables à celles obtenues avec des adsorbants classiques tels que les charbons actifs ou les zéolithes. L'ensemble de ces résultats suggère que l'imogolite-méthylée serait une excellente candidate comme nouvel adsorbant ou comme outil de suivi dans le domaine de la dépollution de l'eau.

Cependant, bien que ce type de nanotubes soit très prometteur, l'étude sur le vieillissement indique que les dispersions d'imogolite-méthylée ne sont pas stables dans le temps. Ces expériences ayant été faites avec de l'eau milliQ, il est raisonnable de penser qu'avec de l'eau « réelle » (provenant de rivières par exemple) cette évolution temporelle soit différente. Il est ainsi nécessaire de tester le comportement de ces dispersions avec cette eau « réelle ». De plus, hormis dans le cas des isothermes d'adsorption, nous n'avons testé que le piégeage de molécules seules. Il serait intéressant de réitérer ces expériences mais avec des mélanges de plusieurs composés d'afin d'étudier les compétitions d'adsorption et l'affinité de ceux-ci vis-à-vis de la nanocavité hydrophobe de l'imogolite-méthylée. Enfin, une partie de la quantification des molécules adsorbées se base sur l'analyse des courbes de diffusion et notamment sur la position du premier minimum d'intensité diffusée. Nous avons vu que cette position dépend de la densité électronique interne des nanotubes mais également de la proportion en sous-produits. Il est ainsi difficile d'utiliser la différence entre la densité électronique interne associée à la dispersion d'imogolite après contact avec un polluant et sans contact avec celui-ci pour déterminer la quantité adsorbée. Les masses calculées de molécules adsorbées doivent ainsi être corroborer par d'autres techniques, notamment la thermogravimétrie.

Ainsi, des tests complémentaires sont indispensables avant d'envisager des applications de nos systèmes comme adsorbants ou comme outils de suivi dans le domaine de la dépollution. Nous l'avons évoqué au Chapitre 1, dans le domaine du traitement de l'eau, lorsque des nanomatériaux sont utilisés, il est nécessaire de s'assurer que ceux-ci soient bien retenus sur un substrat ou par des membranes afin qu'ils ne puissent pas se retrouver dans le cycle de l'eau. Leurs effets sur l'environnement restent



encore à ce jour très mal connus. Les imogolites étant des nanoobjets 1D, de nombreuses questions se posent quant à leur toxicité et à leur devenir si elles pénètrent dans des organismes. Les premières publications quant à leur cytotoxicité sont rassurantes mais des études complémentaires dans ce domaine seront nécessaires si des applications pour ces matériaux sont envisagées.

Néanmoins, les imogolites-méthylées sont un « mélange » entre une zéolithe et un nanotube de carbone avec une combinaison de propriétés originales : il s'agit d'un nanotube d'aluminosilicate, fonctionnalisable, dispersé dans l'eau avec une nanocavité hydrophobe et une paroi polaire. Ces nanotubes absorbent faiblement la lumière dans le domaine du visible et beaucoup plus dans le domaine des UV. Les tests réalisés montrent que l'imogolite-méthylée peut encapsuler des molécules organiques et notamment des colorants. A titre d'exemple, des argiles ont été employés par les aztèques et les mayas afin de protéger les couleurs des peintures présentes dans les temples. Il serait ainsi intéressant d'étudier l'effet du nanotube sur des colorants et notamment si l'imogolite a un effet protecteur vis-à-vis des UV qui dégradent ces colorants.

Une autre application envisageable serait d'employer l'imogolite comme un vecteur pour transporter des molécules vers des zones cibles. En effet, ce nanotube peut encapsuler des molécules organiques et être fonctionnalisé sur ses surfaces externe et interne. Il est ainsi envisageable de greffer, sur la surface externe, des agents biologiques spécifiques à un organe ou à une tumeur afin que le nanotube s'y adsorbe et relargue le contenu présent dans sa cavité. Cette application requière, comme pour le domaine du traitement de l'eau, des études préalables afin de définir sa toxicité.

Bien que nous n'ayons pas pu tester la réactivité des molécules piégées, la possibilité d'encapsuler des molécules dans cette cavité suggère de potentielles applications dans le domaine de la catalyse (par exemple la méthylation du phénol par du méthanol) ou encore en optique. Il serait ainsi intéressant de faire des expériences comparables à celles menées par le groupe de Calzaverri et qui concernent l'organisation supramoléculaire de molécules dans des zéolithes afin de guider l'énergie fournie par la lumière vers des centres réactionnels (photocatalyse ou photosynthèse artificielle). L'imogolite-méthylée ou les imogolites hybrides permettent ce genre d'organisation et offrent probablement plus de facilité de mise en œuvre et de perspectives d'organisation.

Ainsi, notre travail a mis en évidence la complexité de la chimie des imogolites et de la famille des ImoLS mais aussi leurs propriétés très originales. Les perspectives évoquées ci-dessus mettent bien évidence qu'il est nécessaire de progresser en parallèle dans l'étude de ces deux facettes si l'on souhaite *in fine* accéder à des objets ou des dispositifs fonctionnels.

# Annexes



# A

## Techniques expérimentales, acquisition et traitement des données

### Table des matières

---

<b>A.1</b>	<b>La spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>292</b>
<b>A.2</b>	<b>La cryo-microscopie électronique en transmission .....</b>	<b>294</b>
<b>A.3</b>	<b>La diffusion des rayons X .....</b>	<b>297</b>
A.3.1	<i>Principe de la diffusion des rayons X.....</i>	<i>297</i>
A.3.2	<i>Paramètres influençant la diffusion des rayons X.....</i>	<i>298</i>
A.3.2.1	Le facteur de forme .....	299
A.3.2.2	Le facteur de structure .....	301
A.3.2.3	Le contraste électronique.....	302
<b>A.4</b>	<b>La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif .....</b>	<b>304</b>
<b>A.5</b>	<b>La Spectroscopie d'absorbance ultraviolet-visible .....</b>	<b>306</b>
<b>A.6</b>	<b>La spectroscopie de fluorescence.....</b>	<b>307</b>
<b>A.7</b>	<b>La spectroscopie de fluorescence résolue en temps .....</b>	<b>308</b>
A.7.1	<i>Principe de la fluorescence résolue en temps.....</i>	<i>308</i>
A.7.2	<i>Le comptage de photons uniques.....</i>	<i>309</i>
<b>A.8</b>	<b>L'analyse thermogravimétrique .....</b>	<b>311</b>
<b>A.9</b>	<b>La viscosimétrie.....</b>	<b>312</b>
A.9.1	<i>Principe.....</i>	<i>312</i>
A.9.2	<i>Détermination de la longueur moyenne des imogolites.....</i>	<i>313</i>
<b>A.10</b>	<b>Protocole de synthèse et produits chimiques utilisés.....</b>	<b>315</b>
<b>A.11</b>	<b>Bibliographie .....</b>	<b>316</b>

Depuis leur découverte, il y a quasiment 60 ans, les imogolites et plus généralement la famille des ImoLS ont été caractérisées par un grand nombre de techniques. Celles-ci ont permis de déterminer les propriétés de cette famille de composés aux échelles atomique (structure local),<sup>1</sup> mésoscopique (objet individuel ou agrégé sous forme de fagot)<sup>2,3</sup> et macroscopique (film transparent ou solide de forme cotonneuse selon le mode séchage).<sup>4,5</sup> Concernant nos travaux menés sur les imogolites-méthylées et hybrides, les principales méthodes expérimentales que nous avons employées sont la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique en transmission (en conditions cryogéniques) et la diffusion des rayons X (aux petits et grands angles). Celles-ci ont mis en évidence la présence de sous-produits de type hydroxyde d'aluminium, allophane et proto-imogolite dans les dispersions d'imogolite-méthylée. Elles ont permis de caractériser ces différents objets ainsi que d'étudier leur comportement au cours du temps. L'utilisation de la spectroscopie d'absorbance et de fluorescence résolue en temps ont permis d'étudier les propriétés d'adsorption des nanotubes produits vis-à-vis de molécules organiques ainsi que des interactions entre celles-ci et la cavité interne de l'imogolite. L'ensemble des techniques utilisées sera décrit dans cette annexe.

### A.1 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse qui est couramment employée pour la caractérisation de substances solides, liquides ou gazeuses. Elle consiste à mesurer l'absorption de la partie IR (comprise entre  $14\ 000 - 10\ \text{cm}^{-1}$  ou encore  $0,7 - 1000\ \mu\text{m}$ ) du spectre électromagnétique par les groupements chimiques présents dans l'échantillon. Plus précisément, lorsque la fréquence du rayonnement coïncide avec la fréquence associée à la vibration des liaisons chimiques d'un groupe, l'interaction créée engendre une résonance de ces liaisons en absorbant l'énergie du rayonnement correspondant. La fréquence (ou nombre d'onde) absorbée est ainsi caractéristique de la liaison et de ses vibrations d'élongation  $\nu$  (modification des longueurs) et de déformation  $\delta$  (modification des angles de liaison). Le faisceau transmis, mesuré sur le détecteur, est un interférogramme qui après une transformée de Fourier (cette technique est généralement appelée spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier abrégé en IRTF) donne le spectre IR de l'échantillon en absorbance ou en transmission.

La spectroscopie dans le moyen IR compris entre  $4000 - 400\ \text{cm}^{-1}$  est l'une des techniques qui a été le plus utilisée afin de caractériser l'imogolite. Il s'agit d'une méthode rapide sensible aux vibrations (élongations et vibrations) des différents groupements présents (hydroxyles ou méthyles,<sup>6</sup> Si ou Ge<sup>7</sup>) ainsi qu'à la morphologie (sphère ou tube,<sup>8</sup> simple ou double paroi<sup>9</sup>). La Figure A.1 présente les spectres IR d'imogolite à base de silicium méthylé noté (Al,Si)-CH<sub>3</sub> (cyan) et hydroxyle noté (Al,Si)-OH (rouge) et à base de germanium double paroi noté (Al,Ge)-OH (vert). Les étoiles à 2970, 2910, 1270 et 780  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement associées aux élongations antisymétriques ( $\nu_{\text{as}}$ ) et symétriques ( $\nu_{\text{s}}$ ) de la liaison C-H des groupements méthyles, à la déformation ( $\delta$ ) des groupements méthyles et enfin à élongation ( $\nu$ ) de la liaison Si-C et au *rocking* des groupes méthyles. Ce graphe met en évidence les modifications fortes entre les différents nanotubes. Notamment, il permet de distinguer quatre zones : (1) correspond aux élongations des groupements hydroxyles (surfaces externe et/ou interne de l'imogolite, molécules d'eau) et méthyles ; (2) est associée aux ions perchlorates (suivant le temps dialyse employé ils peuvent être totalement éliminés, hormis dans le cas de imogolite germanium double paroi où ils persistent toujours)<sup>2,10,11</sup> ; (3) correspond aux élongations des liaisons Si-O et Ge-O ; (4) est associée essentiellement aux vibrations des liaisons Al-O.

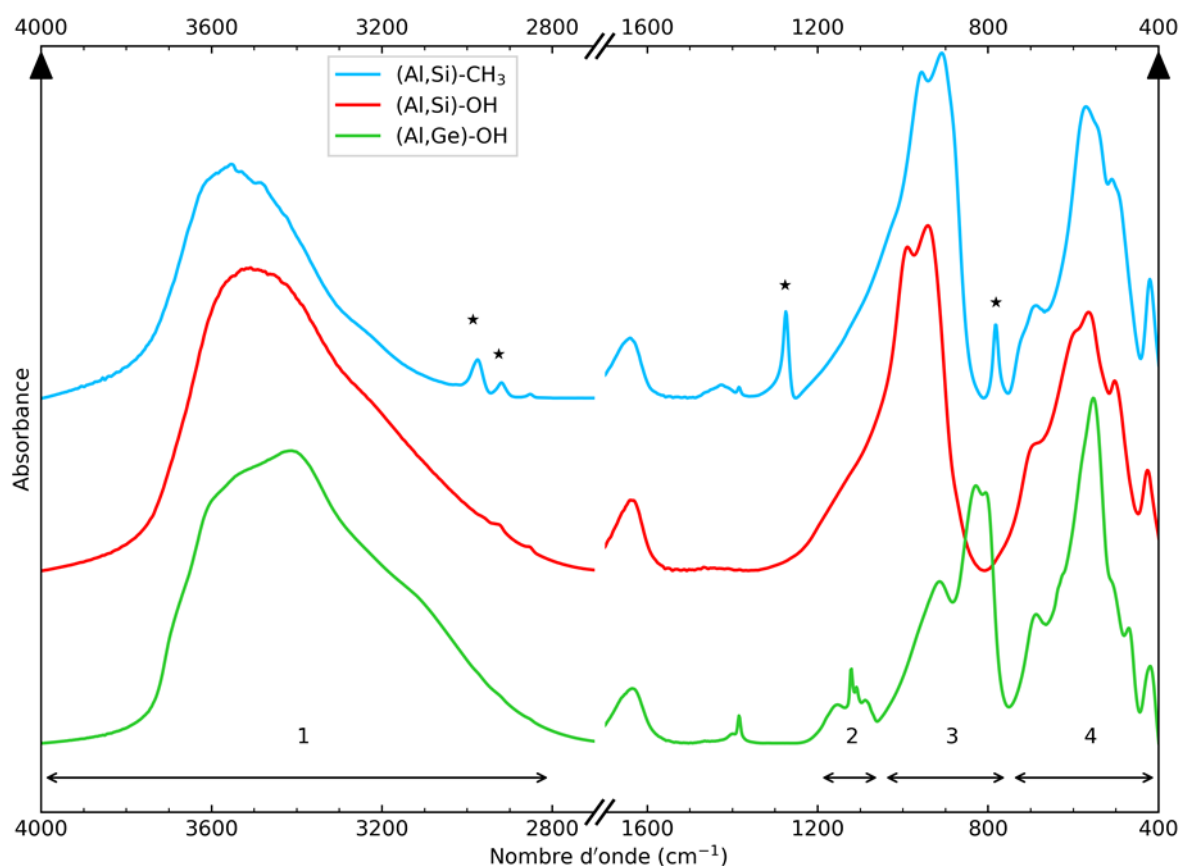


Figure A.1 - Spectres IR d'imogolite à base de silicium méthylée noté (Al,Si)-CH<sub>3</sub> (cyan) et hydroxyle noté (Al,Si)-OH (rouge) et à base de germanium double paroi noté (Al,Ge)-OH (vert). Les étoiles à 2970, 2910, 1270 et 780 cm<sup>-1</sup> sont associées respectivement aux  $\nu_{as}$  et  $\nu_s$  des liaisons C-H, à  $\delta$  des groupements -CH<sub>3</sub> et enfin  $\nu$  de la liaison Si-C au rocking des groupes méthyles. Les zones 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement à la région  $\nu$  des hydroxyles et méthyles, aux pics des perchlorates,  $\nu$  des liaisons Si-O et Ge-O et enfin aux modes de vibration de la liaison Al-O.

Les mesures IR réalisées durant cette thèse ont été faites en pastille KBr. Ces pastilles ont été préparées en mélangeant environ 1 mg de poudre d'imogolite dans 100 mg de bromure de potassium, broyées au mortier pilon (afin d'obtenir une poudre fine et homogène) et enfin pastillées à 9 tonnes / cm<sup>2</sup>. Le KBr est utilisé comme matrice car celui-ci est transparent dans le moyen IR. 200 scans avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> sont moyennés et mesurés entre 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> par échantillon. L'appareil utilisé est un Bruker Vertex 70 FTIR. Les spectres ont été traités en utilisant le logiciel OPUS (version 7.2) de la façon suivante : 1) soustraction du KBr, 2) correction de l'eau vapeur et du CO<sub>2</sub> en utilisant la compensation H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> du logiciel OPUS et enfin 3) correction de la ligne de base en utilisant la correction de la ligne de base d'OPUS.

## A.2 La cryo-microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique qui repose sur l'observation du faisceau d'électrons transmis par un échantillon, au travers d'une grille, après que celui-ci ait été irradié (technique reposant sur le contraste électronique). Du fait de la fragilité des nanotubes d'imogolite, l'observation prolongée et en haute résolution n'est pas possible sans destruction de la structure tubulaire. De plus, comme nous l'avons vu précédemment (Figure 2.1 et Figure 2.6), l'étape de séchage nécessaire pour les observations MET change l'état d'agrégation des tubes (formation de fibres composées de plusieurs tubes). Ainsi, avec cette technique, il est très difficile de conclure quant à l'organisation des nanotubes en solution. L'utilisation de conditions cryogéniques permet de pallier ces deux problèmes. En effet, dans ces conditions, l'échantillon est vitrifié et maintenu à la température de l'azote liquide (-195,79°C). Il est alors possible d'obtenir des images en haute résolution (dose d'électrons plus élevée) et également d'observer l'organisation des tubes dans la dispersion.

La cryogénéisation consiste en la vitrification de l'eau de la dispersion en une glace amorphe. Elle est obtenue en changeant brutalement la température de l'échantillon de l'ambiante à une température inférieure à -165°C. Cette température correspond à la transition entre la glace amorphe et la glace cristalline. L'obtention de cette phase amorphe est indispensable pour l'observation en MET, technique basée sur le contraste électronique. En effet, la phase cristalline (ici cubique à la transition thermique) diffracte beaucoup plus que la phase vitreuse et apparaît alors comme des cubes noirs sur les images. Cette étape de refroidissement est assurée par un agent cryogène efficace dont le but est de refroidir rapidement la grille. Celui-ci doit emmagasiner une grande quantité d'énergie thermique (capacité calorifique élevée). L'agent utilisé est de l'éthane liquide refroidi par l'azote liquide et maintenu dans un état surfondu (la température de fusion de l'éthane étant -183,3°C).

Les grilles utilisées comme support pour l'échantillon sont des grilles classiques utilisées en MET. Elles sont faites en cuivre, recouvertes d'une fine couche de carbone et composées de trous de l'ordre du micromètre. Celles-ci sont préalablement ionisées sous plasma afin de rendre le carbone hydrophile et ainsi limiter l'agrégation des particules au niveau des bords des fentes et augmenter la mouillabilité de celles-ci. Après ionisation, quelques microlitres des dispersions sont déposés sur la grille et l'excès de liquide est épongé par application de papiers absorbants sur les deux côtés et de façon simultanée. Puis la grille est plongée dans l'éthane liquide surfondu rapidement. Afin d'assurer la reproductibilité de ces étapes, celles-ci sont réalisées par un appareil semi-automatisé. La Figure A.2 présente l'appareil semi-automatique Vibrobot et une vue détaillée du vase Dewar où l'azote liquide (dans les récipients en bleu et gris) et l'éthane liquide (dans le récipient orange) sont versés. Après avoir été époncée, la grille est plongée dans l'éthane surfondu et l'eau de la dispersion est vitrifiée. Les paramètres enregistrés dans le Vibrobot (temps et nombre d'épongeage, pression d'application, humidité relative dans la chambre) le sont de façon empirique. Le but étant d'obtenir des films vitrifiés qui ont une épaisseur d'environ 100 nm. La grille vitrifiée est ensuite transférée sur le porte-échantillon, toujours dans l'azote liquide. Puis, celle-ci est installée dans la colonne du microscope. Cette installation doit se faire rapidement afin d'éviter notamment que la vapeur d'eau présente dans l'air ne se condense sur la grille, *i.e.* formation d'une phase cubique, ou que la glace se réchauffe et cristallise.

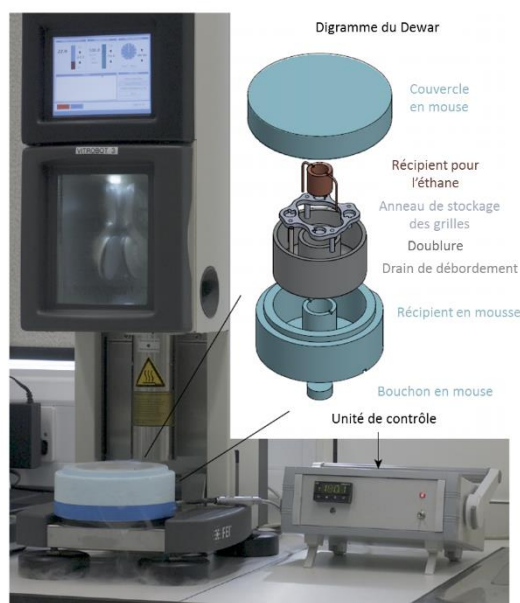


Figure A.2 - Montage expérimental pour la préparation des grilles TEM. A gauche un appareil semi-automatique Vibrobot Mk IV (FEI) de plongée-congélation relié à l'unité de contrôle. A droite vue éclatée du vase Dewar.<sup>12</sup>

La Figure A.3 présente des images cryo-MET de dispersions d'imogolite-méthylée à faible (a) et à grossissement plus important (b, c et d). L'analyse de ces images met en évidence la présence de sous-produits type hydroxydes d'aluminium ou proto-imogolites/allophanes qui peuvent représenter une partie non-négligeable de l'échantillon (comparé aux tubes).

Cette technique donne une description qualitative des espèces présentes et elle ne peut pas être utilisée de façon quantitative afin d'obtenir des informations sur les proportions ou sur les propriétés de celles-ci. En effet, concernant le premier point, la distribution des différents objets n'est pas homogène au niveau d'un trou et également entre les trous d'une même grille. Il est ainsi commun d'avoir sur une même grille des trous où il n'y a aucun tube et beaucoup de proto-imogolites, où il y a environ la même quantité des 2 espèces ou enfin des trous où il n'y a que des imogolites. Il faudrait analyser en détails un très grand nombre d'images provenant de plusieurs trous de plusieurs grilles d'une même dispersion pour avoir une description des proportions des différentes espèces. Concernant le second point sur les propriétés physiques des objets, le cryo-MET ne peut-être que semi-quantitatif. En effet, afin d'obtenir des images avec un bon contraste entre les imogolites et la glace amorphe une sous-focalisation est généralement effectuée. Celle-ci a alors pour conséquence de diminuer la résolution et la précision notamment pour mesurer le diamètre. De même, il n'est pas possible de déterminer précisément la longueur des tubes. Ceux-ci sont piégés dans une couche de glace faisant environ 100 nm et l'angle formé entre l'axe du tube et le faisceau d'électrons n'est pas mesurable. Les nanotubes observés sont en réalité des projections perpendiculaires au faisceau. La longueur de ces tubes projetés est ainsi toujours inférieure ou égale (uniquement si le tube est perpendiculaire au faisceau) à la longueur réelle.



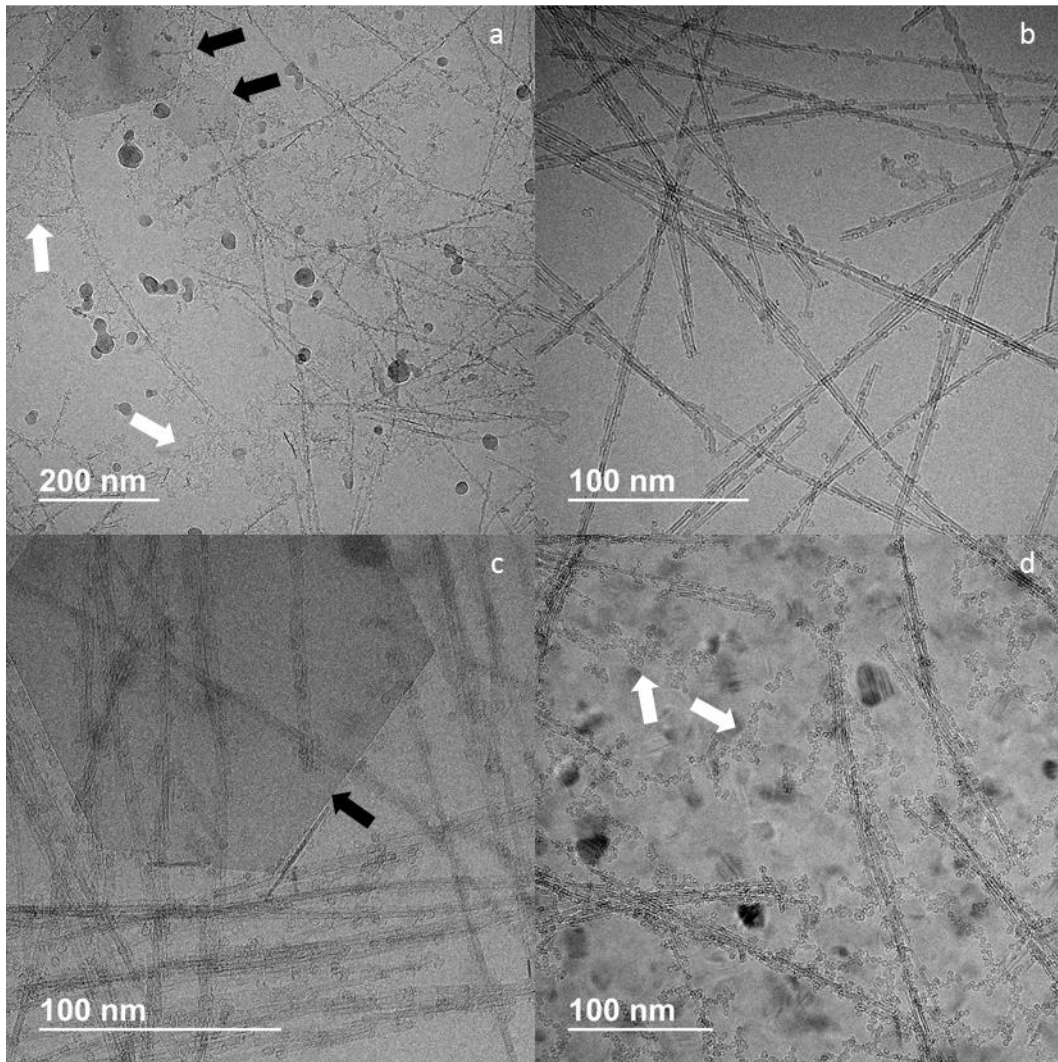


Figure A.3 - Images cryo-MET de dispersions d'imogolite-méthylée. L'image (a) à faible grossissement présente les différentes espèces que l'on trouve dans les synthèses d'imogolite-méthylée : des nanotubes dispersés et associés en fagots (b), des impuretés type hydroxyde d'aluminium (c) et enfin des proto-imogolites/allophanes (d). Les flèches en noir et blanc mettent respectivement en évidence les hydroxydes d'aluminium et les proto-imogolites/allophanes.

Les images cryo-MET réalisées durant cette thèse ont été faites au laboratoire de physique des solides (LPS) à Orsay avec un microscope JEOL 2010 FEG opéré à 200 kV à basse température (-180°C). La défocalisation a été réglée entre 0 et 7 000 nm en fonction du grossissement. Les images ont été enregistrées avec une caméra Gatan. Les grilles MET utilisées sont des quantifoil R2/2.

## A.3 La diffusion des rayons X

La diffusion des rayons X aux petits ou grands angles (en anglais *Small and Wide X-rays Scattering* abrégé SWXAS) est une technique basée sur l'interaction élastique d'un faisceau de photons avec les nuages électroniques d'un échantillon. Elle permet de déterminer les propriétés de structure et électronique de matériaux sur une échelle comprise entre 0,1 – 100 nm en fonction de l'intensité qu'ils diffusent.

### A.3.1 Principe de la diffusion des rayons X

Lorsqu'un échantillon d'épaisseur  $e$  et de volume  $V$  est éclairé par un flux  $N_0$  cohérent, *i.e.* rayon X monochromatique, la partie  $\Delta N$  diffusée élastiquement dans la direction  $\vec{u}$  est donnée par :

$$\Delta N = N_0 T \frac{e}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{u}) \Delta\Omega \quad (\text{A.1})$$

avec  $d\sigma/d\Omega(\vec{u})$  la section efficace de diffusion caractéristique de l'interaction électrostatique entre le rayonnement et le matériau,  $T$  la transmission et  $\Delta\Omega$  l'angle solide. Ce flux diffusé (exprimé en coup par seconde) est dépendant des paramètres expérimentaux (montage et échantillon). Pour s'affranchir de ceux-ci, il est commun de travailler en l'intensité absolue de diffusion  $I_{abs}$  définie par :

$$I_{abs} = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{u}) = \frac{\Delta N * k_1}{N_0 * k_2 T e \Delta\Omega} \quad (\text{A.2})$$

$k_1$  et  $k_2$  correspondent aux facteurs de conversion des détecteurs qui mesurent les flux diffusés et directs. Afin d'obtenir des mesures en intensité absolue, il est nécessaire de connaître précisément l'épaisseur de l'échantillon traversée, la géométrie et les paramètres du montage. Dans le cas où les deux flux sont mesurés par le même appareil, le rapport des facteurs vaut 1. Dans le cas contraire, ce ratio est déterminé en mesurant des échantillons de référence dont  $I_{abs}$  est connue. La Figure A.4 a décrit une expérience classique de diffusion des rayons X.

Expérimentalement, l'intensité obtenue est fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ . La valeur de cette angle dépend de la source, *i.e.* de  $\lambda$ . Afin de s'affranchir de cette autre composante expérimentale du montage, la grandeur utilisée à la place de  $\theta$  est le vecteur d'onde  $q$  défini par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{1}{2} \tan^{-1}\left(\frac{l}{d}\right)\right) \quad (\text{A.3})$$

avec  $d$  la distance entre l'échantillon et le détecteur et  $l$  la distance entre le pixel du détecteur considéré et le centre du faisceau direct. Ce centre est déterminé en prenant une image du faisceau direct. La distance  $d$ , quant à elle, est obtenue en mesurant un échantillon de référence dont les pics de diffusion sont connus. L'échantillon utilisé peut être le tétradécanol (Figure A.4 b), un alcool gras saturé, qui forme des phases lamellaires bien structurées et dont le premier pic se trouve à  $q_1 = 0,1581 \text{ \AA}^{-1}$ . Les pics suivants se trouvent à  $q_i = i * q_1$  avec  $i > 1$  (Figure A.4 c). En changeant la source ou la distance entre le détecteur et l'échantillon, il est alors possible de et de travailler sur une gamme de  $q$  allant du SAXS ( $q$  compris entre  $10^{-3} - 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ ) au WAXS ( $q$  compris entre  $10^{-2} - 2 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Les échantillons qui sont généralement utilisés pour calibrer les mesures en intensité absolue sont le lupolen (un polymère) et l'eau (à 25°C). Concernant le premier, celui-ci présente un pic caractéristique

de valeur  $I_{abs} = 6 \text{ cm}^{-1}$  pour  $q = 0,035 \text{ \AA}^{-1}$ .<sup>13</sup> Concernant le deuxième, l'eau présente une intensité absolue de diffusion de  $1,632 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  pour  $q < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ .<sup>13, 14</sup>

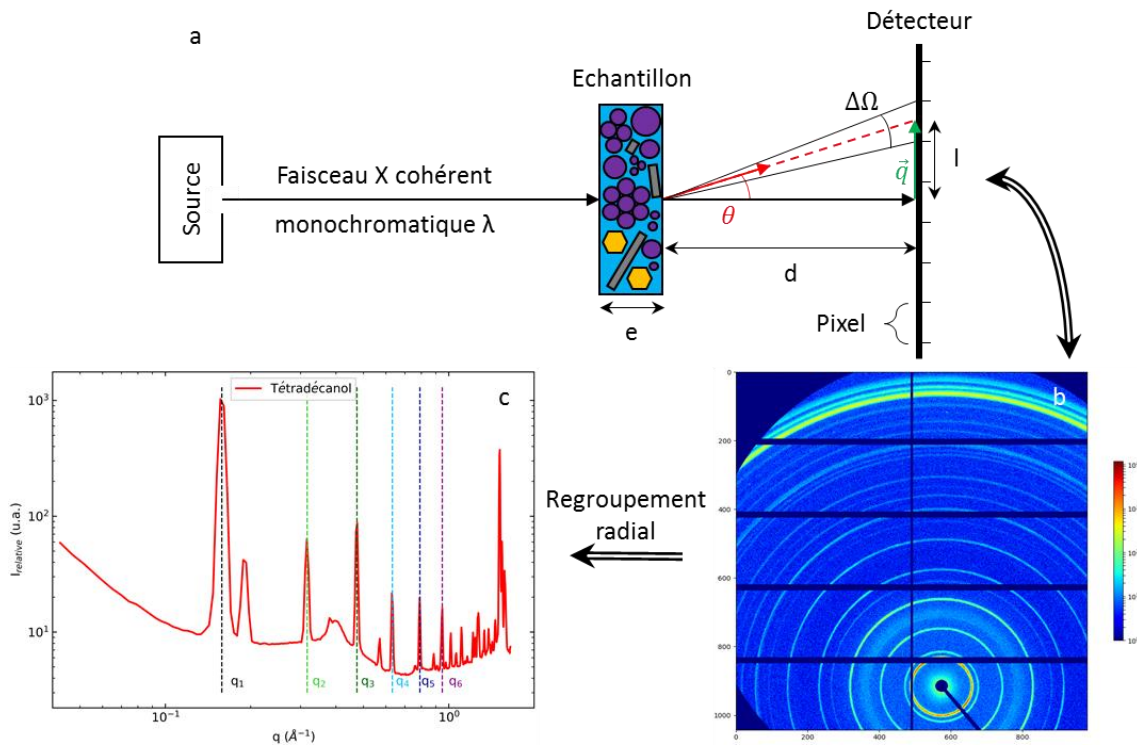


Figure A.4 - (a) schéma de principe des expériences de SWAXS. Les différents objets présents dans l'échantillon représentent des allophanes (violet), des imogolites (gris) et des hydroxydes d'aluminium (orange). (b) Image de diffraction du tétradécaneol permettant la détermination de la distance  $d$  entre l'échantillon et le détecteur. (c) Diagramme de diffusion du tétradécaneol après regroupement radial.

### A.3.2 Paramètres influençant la diffusion des rayons X

Lors de mesures SWAXS, les poudres ou les dispersions utilisées sont très rarement homogènes (Figure A.4 a). Elles sont très souvent composées d'objets avec des morphologies variées qui peuvent interagir. La diffusion est une technique qui est sensible à ces paramètres et la forme des diagrammes de diffusion renseigne sur ceux-ci. L'intensité qui est alors diffusée<sup>15</sup> est donnée par :

$$I(\vec{q}) = \varphi V_{part} P(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad (\text{A.4})$$

avec  $\varphi$  la fraction volumique en particules dans la dispersion,  $V_{part}$  le volume d'une particule,  $P(\vec{q})$  le facteur de forme et  $S(\vec{q})$  le facteur de structure. Le facteur de forme est caractéristique de la morphologie des particules et le facteur de structure des interactions entre celles-ci.

### A.3.2.1 Le facteur de forme

Tout d'abord, dans le cas de particules suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas interagir, l'intensité diffusée est égale à la somme des intensités diffusées par chaque particule. L'intensité diffusée par une seule particule, dans une orientation donnée, est définie par :

$$I_{part}(\vec{q}) = F(\vec{q})F^*(\vec{q}) = V_{part}^2 P(\vec{q}) \quad (A.5)$$

avec  $F(\vec{q})$  le facteur de forme en amplitude définie par :

$$F(q) = \int \rho(r) e^{iqr} dr \quad (A.6)$$

$\rho(r)$  étant la densité-longueur-diffusion (en anglais *Scattering Length Density* abrégé par SLD) de la particule. Si les particules considérées sont homogènes (i.e.  $\rho(r) = \rho_{part}$ ) et sont en solution, par exemple dans un solvant comme l'eau, il faut alors prendre en compte la contribution de celui-ci et remplacer  $\rho_{part}$  par  $\Delta\rho = \rho_{part} - \rho_{solvant} = SLD_{part} - SLD_{solvant}$  le contraste de diffusion (ou électronique). La densité électronique (DE) peut également être exprimée à la place de  $\rho$ . Celle-ci est définie par :

$$\rho = r_{\text{électron}} * \frac{Z_{\text{molécule}}}{V_{\text{molécule}}} = r_{\text{électron}} * DE \quad (A.7)$$

avec  $r_{\text{électron}} = 2,818 \times 10^{-15}$  m le rayon classique de l'électron,  $Z_{\text{molécule}}$  et  $V_{\text{molécule}}$  respectivement le nombre d'électron et le volume d'une molécule. A titre d'exemple, pour l'eau  $DE_{\text{eau}} = 0,334 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$  et  $SLD_{\text{eau}} = \rho_{\text{eau}} = 9,40 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  à 20°C.

En solution où la particule peut prendre toutes les orientations, il faut moyenner sur celles-ci :

$$I_{part}(q) = V_{part}^2 \langle P(\vec{q}) \rangle = \langle |F(\vec{q})|^2 \rangle \quad (A.8)$$

Dans une dispersion composée de  $N$  particules pouvant prendre toutes les orientations possibles, l'intensité totale est égale à la somme des intensités de chaque particule, d'où :

$$I(q) = \frac{N}{V} V_{part}^2 P(q) = \phi V_{part} P(q) \quad (A.9)$$

avec  $V$  le volume du système. Le facteur de forme en amplitude  $F(\vec{q})$  est caractéristique de la morphologie des particules dispersées et l'étude de l'intensité diffusée par celles-ci renseigne sur leur forme. Dans le cas de géométrie simple, il existe des modèles analytiques décrivant le facteur de forme. Ainsi dans le cas de sphères homogènes de rayon  $R$ ,  $F_{\text{sphère}}$  (calculé par Lord Rayleigh en 1910)<sup>16</sup> est défini par :

$$F_{\text{sphère}}(q, R) = \frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \quad (A.10)$$

Si la sphère considérée n'est qu'une coquille de rayons interne  $R_1$  et externe  $R_2$  alors, dans ce cas,  $F_{\text{coquille}}^{\text{sphérique}}$  est obtenu en soustrayant le cœur vide (sphère de rayon  $R_1$ ) à une sphère pleine de rayon  $R_2$  en prenant en compte les rapports de volume  $V$  des deux sphères, d'où :

$$F_{\text{coquille}}^{\text{sphérique}}(q, R_1, R_2) = \frac{V(R_2)F_{\text{sphère}}(q, R_2) - V(R_1)F_{\text{sphère}}(q, R_1)}{V(R_2) - V(R_1)} \quad (A.11)$$

Dans le cas où la particule considérée est un cylindre homogène de rayon  $R$  et de longueur  $L$ ,  $F_c$  (calculé par Fournet en 1951)<sup>17</sup> est défini par :

$$F_c(q, R, L) = \int_0^{\pi/2} \left[ \frac{2J_1(qR \sin(\alpha)) \sin(qL \cos(\alpha/2))}{qR \sin(\alpha) qL \cos(\alpha/2)} \right]^2 \sin(\alpha) d\alpha \quad (\text{A.12})$$

avec  $J_1$  la fonction de Bessel du premier ordre et  $\alpha$  l'angle formé par le vecteur d'onde et l'axe du cylindre. Par analogie au cas sphérique, il est possible d'obtenir l'expression analytique pour des cylindres creux ou encore pour des cylindres à multicouches. Dans ce cas il faut alors établir le profil de densité électronique du système pour prendre en compte chaque couche.

La Figure A.5 présente les intensités diffusées pour quatre types d'objets dispersés : des tubes pleins (bleu) et creux (rouge) et des sphères pleines (vert) et creuses (violet). Ils se trouvent dans de l'eau et pour ceux qui sont creux, leur cavité interne est remplie d'eau. Les paramètres utilisés (rayons interne et externe, longueur, SLD du noyau, de la paroi et du solvant) sont similaires pour les différents objets. Cette figure met en évidence que pour des objets qui ont des caractéristiques relativement similaires, leur courbe de diffusion présente des différences notables. La position des minimums et des maximums locaux varie en fonction de la morphologie (sphère ou tube) et du remplissage de l'objet (plein ou rempli par un solvant).

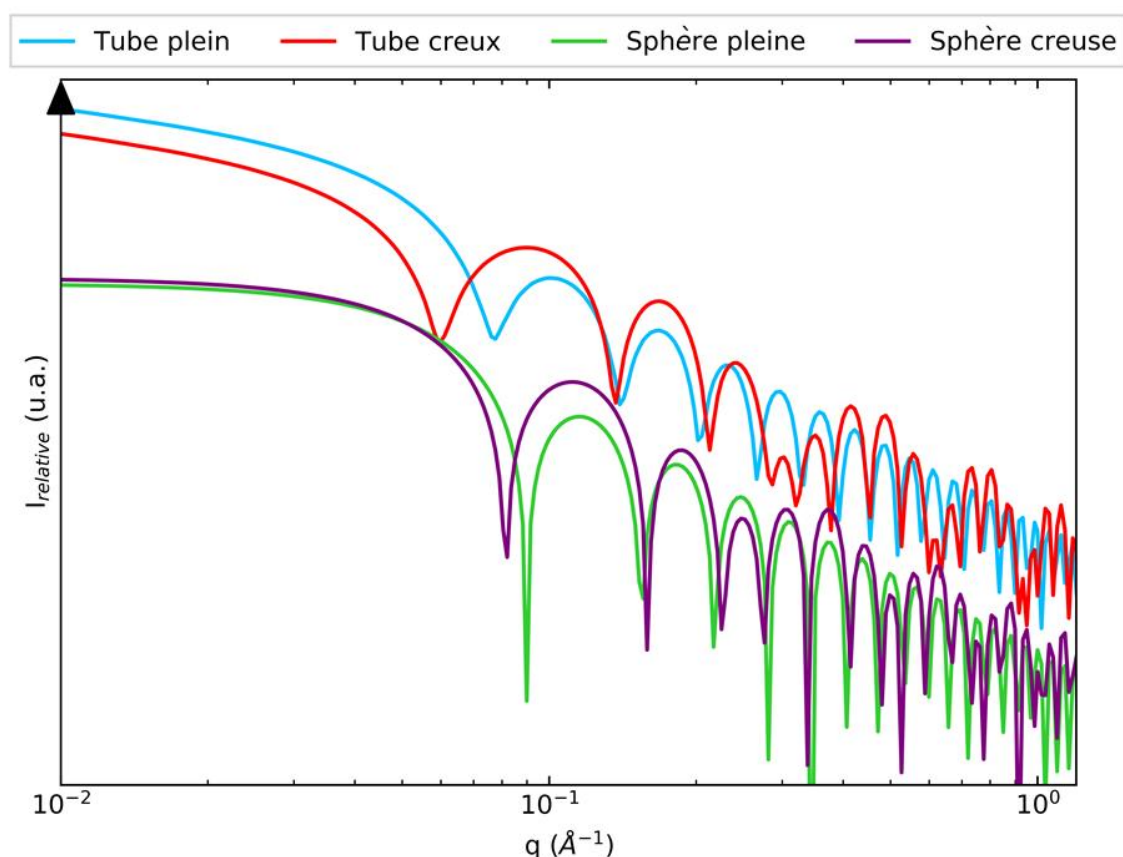


Figure A.5 – Courbes de diffusion obtenues analytiquement pour des tubes dispersés plein (bleu) et creux (rouge) et pour des sphères dispersées pleine (verte) et creuse (violet). Les paramètres utilisés pour les différents modèles sont les suivants :  $R_{ext} = 5 \text{ nm}$  ;  $R_{int} = 2,5 \text{ nm}$  ;  $L = 100 \text{ nm}$  ;  $SLD_{paroi} = 9,8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  ;  $SLD_{noyau} = SLD_{solvant} = SLD_{eau} = 9,4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

Ainsi, en comparant les courbes expérimentales et en ajustant les paramètres des différents modèles, il est possible d'obtenir des informations sur les caractéristiques des objets (morphologie, rayons, composition de la paroi et de la cavité interne...). Cependant, ces analyses ne sont valables que dans le cas où les particules sont dispersées et n'interagissent pas entre elles.

### A.3.2.2 Le facteur de structure

Dans le cas général d'une dispersion qui est composée de  $N$  particules, celles-ci peuvent interagir entre elles. L'intensité diffusée est alors également fonction de ces interactions définies par le facteur de forme  $S(\vec{q})$  et exprimées par :

$$S(q) = 1 + \frac{N-1}{V} \int g(r) e^{-iqr} dr \quad (\text{A.13})$$

avec  $g(r)$  la fonction de corrélation de pair des centres de masse des particules.  $N$  étant très supérieur à 1, le facteur  $N-1$  est remplacé par  $N$ . Ce facteur de structure permet de caractériser l'état d'agrégation ou l'organisation de particules.

Dans le cas des imogolites-méthylées, les images cryo-MET (Figure A.3) révèlent que les nanotubes sont très souvent associés en paquets de quelques tubes. Les mesures de diffusion des rayons X corroborent également cet état de fait. Les modèles classiques de nanotubes isolés ne parviennent pas à reproduire les mesures expérimentales. Il faut alors introduire le facteur de structure  $S_{fagot}(q)$  défini par :

$$S_{fagot}(q) = \sum_{N_{tube}} \frac{p_{N_{tube}}}{N_{tube}} \left( \sum_{i,j} J_0(qH_{ij}) \right) \quad (\text{A.14})$$

avec  $N_{tube}$  le nombre de tube par paquet,  $p_{N_{tube}}$  la proportion de chaque type de paquet,  $J_0$  la fonction de Bessel à l'ordre 0 et  $H_{ij}$  le module du vecteur reliant le centre des tubes  $i$  et  $j$  d'un même fagot. Ici, il est considéré que les nanotubes s'organisent selon un réseau hexagonal 2D.<sup>11</sup> L'intensité diffusée est alors donnée par :

$$I_{fagot}(q) = S_{fagot}(q) * I_{tube}(q) \quad (\text{A.15})$$

$I_{tube}(q)$  est l'intensité diffusée par un tube creux de rayons interne  $R_i$  et externe  $R_e$ , de longueur  $L$ , définie par :

$$I_{tube}(q) \propto \frac{1}{q} [\rho_i F_c(q, R_i, L) - \rho_e F_c(q, R_e, L) + \rho_t (F_c(q, R_e, L) - F_c(q, R_i, L))]^2 \quad (\text{A.16})$$

avec  $\rho_i$ ,  $\rho_t$  et  $\rho_e$  les SLD respectives de la cavité interne, de la paroi du tube et du milieu extérieur,  $R_i$  et  $R_e$  les rayons interne et externe et  $L$  la longueur des tubes. La Figure A.6 présente les intensités relatives diffusées (en utilisant les modèles analytiques) de tube isolé et de paquets de 2, 3 et 4 tubes. L'agrégation a pour effet principal de déformer les oscillations, notamment les deux premières. En revanche, la position des minimums locaux d'intensité  $q_{min_1}$ ,  $q_{min_2}$  et  $q_{min_3}$  ne varient pas avec la formation des fagots.

L'ajout du facteur de structure permet de rendre compte de l'état d'agrégation des nanotubes. En supposant que les imogolites isolées et celles associées en fagots ont les mêmes caractéristiques (rayons interne et externe, longueur, densité électronique de la paroi...) il est possible de déterminer les proportions de chaque type d'objet.

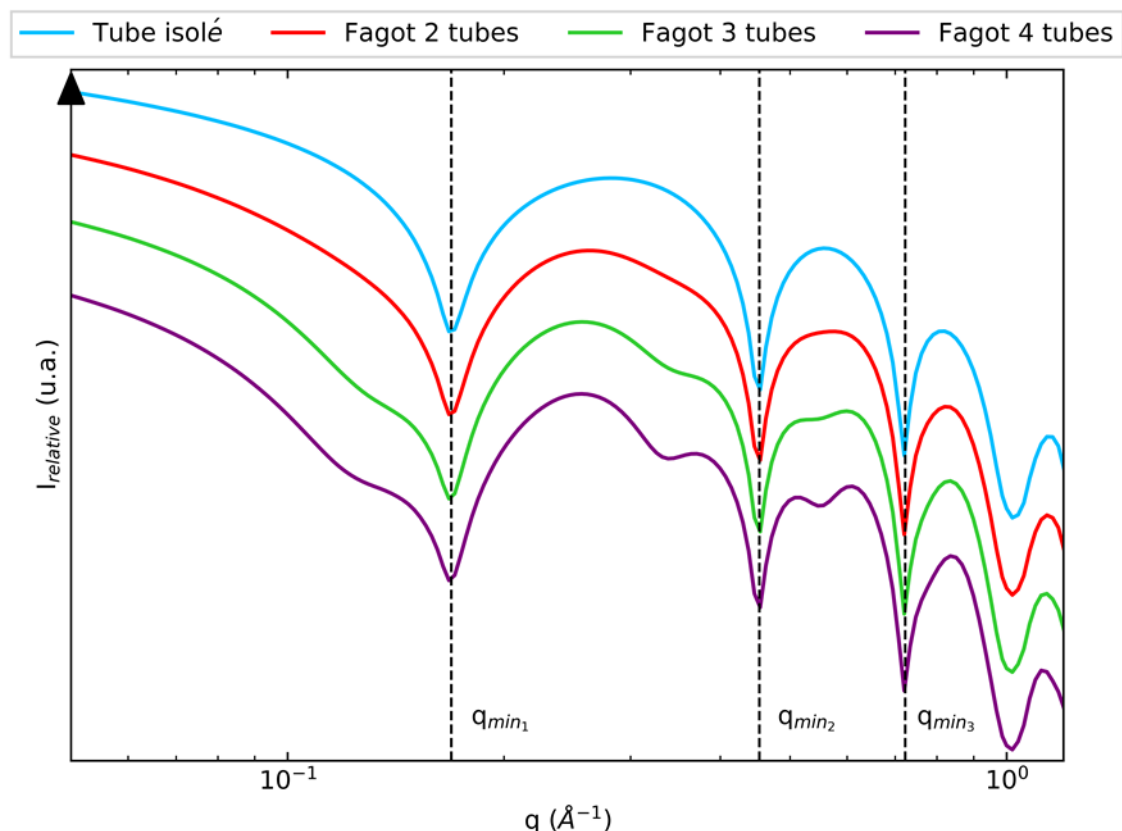


Figure A.6 – Intensités relatives diffusées par un tube isolé (bleu) et des fagots de 2 (rouge), 3 (vert) et 4 (violet) tubes. Les paramètres utilisés pour les modèles sont les suivants :  $R_{ext} = 15 \text{ \AA}$  ;  $R_{int} = 9 \text{ \AA}$  ;  $L = 50 \text{ nm}$  ;  $DE_{int} = 0,11 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  ;  $DE_{ext} = DE_{eau} = 0,334 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  ;  $DE_{tube} = 0,823 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ . Les courbes verticales en pointillé correspondent à la position des trois premiers minimums d'intensité.

### A.3.2.3 Le contraste électronique

Un dernier paramètre influençant les courbes de diffusion est le contraste de diffusion ou de densité électronique  $\Delta\rho$ . L'équation de  $I_{tube}(q)$  qui décrit l'intensité diffusée par un tube isolé dans un solvant dépend des paramètres morphologiques de celui-ci ainsi que des densités électroniques des différents environnements (cavité interne, paroi et milieu externe). La Figure A.7 (a) décrit le profil radial des densités électroniques d'un nanotube creux dans l'eau. Suivant le remplissage de la cavité, la valeur de densité électronique interne ( $DEI$ ) peut varier entre  $0 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  (tube vide) et  $0,44 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  si l'on considère que la cavité est remplie de chloroforme (à la même densité que le liquide). La Figure A.7 (b) présente les intensités diffusées obtenues pour les différents systèmes dépeints précédemment. Nous pouvons remarquer que les courbes de diffusion présentent une différence majeure au niveau de la position du premier minimum d'intensité  $q_{min_1}$ . Lorsque la  $DEI$  augmente, *i.e.* lorsque le tube se remplit,  $q_{min_1}$  est décalée vers des vecteurs d'onde plus grand. Ainsi, la comparaison de  $q_{min_1}$  entre une imogolite-méthylée brute (dont la cavité interne est supposée vide) et une en contact avec une substance potentiellement adsorbable donne des informations sur le piégeage de cette substance dans la cavité. De plus, la position de ce minimum permet également de déterminer si la molécule piégée remplit partiellement ou totalement la cavité.

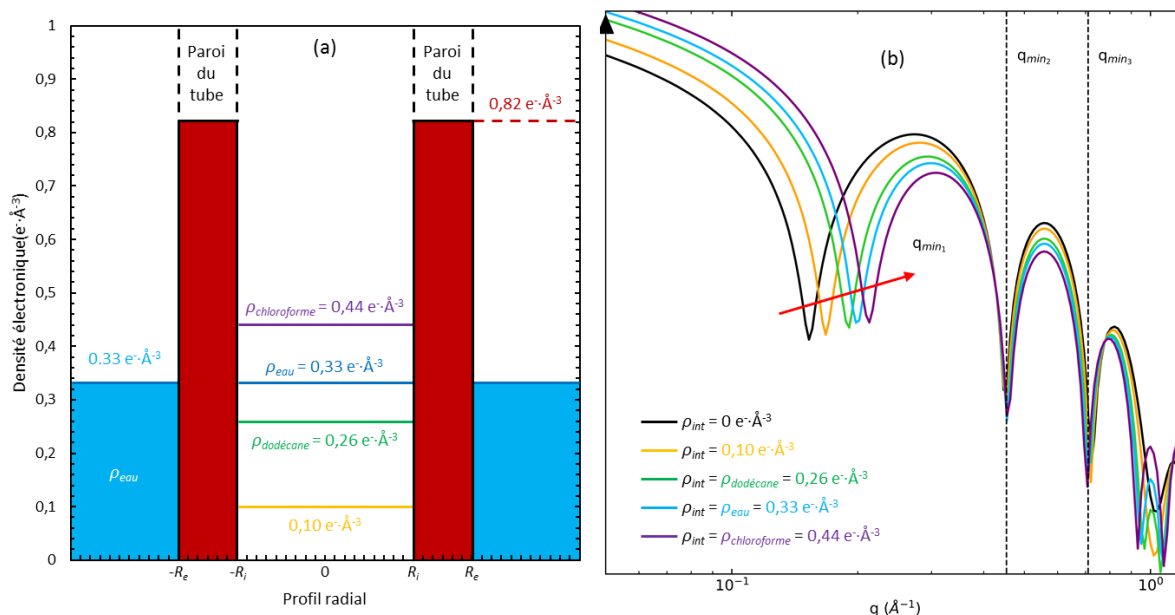


Figure A.7 – (a) Profil radial de densité électronique d'un nanotube creux dans l'eau. Les paramètres du tube sont les suivants :  $R_i = 9 \text{ Å}$  ;  $R_e = 15 \text{ Å}$  ;  $DE_{tube} = 0,82 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ . Les différentes droites horizontales représentent les densités électroniques admise pour l'imogolite-méthylée (orange) et pour trois solvants : le chloroforme (violet), l'eau (bleu) et le dodécane (vert). (b) courbes de diffusion dans le cas d'un nanotube creux avec les caractéristiques présentées en (a) dont la cavité est vide (noire), remplie partiellement (orange) et totalement avec le dodécane (vert), l'eau (bleu) et le chloroforme (violet). Les droites en pointillé mettent en évidence la position fixe du deuxième et troisième minimum d'intensité.

Ainsi, l'analyse des courbes de diffusion renseigne sur les caractéristiques des objets (rayons interne et externe, remplissage de la cavité interne, composition de la paroi, morphologie...) dans une dispersion et également sur leur état d'agrégation.

Les expériences de diffusion des rayons X effectuées durant cette thèse ont été faites sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL à Saclay et sur un appareil de laboratoire. Concernant les expériences sur SWING, la gamme de  $q$  étudiée est comprise entre  $3,2 \times 10^{-2} - 1 \text{ Å}^{-1}$ , la source monochromatique a une longueur d'onde  $\lambda = 0,827 \text{ Å}$ , la taille du faisceau est de  $0,4 \times 0,1 \text{ mm}^2$  et le flux est d'environ  $10^{12} \text{ photon} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les mesures ont été faites en utilisant des capillaires en Kapton de 2 mm de diamètre. Les images de diffusion ont été obtenues en exposant le détecteur (un AVIEX170170 CCD) pendant une seconde. Celles-ci ont été moyennées radialement en utilisant le logiciel de traitement Foxtrot (version 3.3.4). Les intensités ont été ensuite converties en valeurs absolues en utilisant l'eau comme référence. La mesure d'un capillaire de Kapton rempli d'eau a été utilisée afin de soustraire sa composante des échantillons. Concernant le montage de laboratoire, les expériences ont été faites sur un Xeuss 2.0 (de Xenocs) sur une gamme de  $q$  comprise entre  $5 \times 10^{-3} - 2,9 \text{ Å}^{-1}$  avec une source de cuivre de  $\lambda_{K\alpha}(Cu) = 1,542 \text{ Å}$ , la taille du faisceau est de  $2,1 \times 2,2 \text{ mm}^2$ , le flux est d'environ  $2,5 \times 10^6 \text{ photon} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les mesures ont été faites en utilisant des capillaires en verre (borosilicaté) d'environ 1,5 mm de diamètre. Les images de diffusion ont été obtenues en exposant le détecteur (un Dectris Pilatus3R 1M) pendant une heure. Celles-ci ont été moyennées radialement en utilisant le logiciel de traitement pySAXS (version 2.210). Les flux incident et transmis étant mesurés par le même appareil, le lupolen et l'eau ne sont pas utilisés comme référence mais uniquement pour vérifier que le traitement appliqué pour obtenir les intensités en valeur absolue est conforme. La mesure d'un capillaire de verre rempli d'eau a été utilisée afin de soustraire sa composante des échantillons. Les expériences faites sur l'appareil de laboratoire correspondent à des mesures de routine afin de caractériser les échantillons. Les mesures sur synchrotron permettent, quant à elles, d'accepter aux premiers instants réactionnels (temps de comptage d'une seconde au lieu d'une heure).



## A.4 La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (en anglais *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* abrégé ICP-MS) est une technique d'analyse qui se base sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse et de la charge (rapport  $m/z$ ). Celle-ci repose sur le couplage entre une torche à plasma (générant les ions) et un spectromètre de masse quadripolaire (séparant ces ions en masse). Cette technique permet notamment de mesurer des éléments sous formes de trace (ppm) ou d'ultra-trace (ppb) d'une très grande partie des éléments de la classification périodique (hormis les halogènes et les plus légers) ainsi que les rapports isotopiques de ceux-ci. L'analyse des échantillons peut se diviser en quatre étapes : l'introduction-nébulisation, l'ionisation, la séparation en masse et la détection.

La Figure A.8 présente le fonctionnement d'un ICP-MS à quadripôle. Tout d'abord l'échantillon en solution est introduit, par la pompe péristaltique, dans le nébuliseur. Celui-ci le transforme en aérosol liquide composé de microgouttelettes de quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre grâce à un flux d'argon gazeux. Il est ensuite envoyé vers la torche à plasma d'argon (débit d'environ  $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à très haute température (entre  $6000 - 10\,000^\circ\text{C}$ ). Cette température est nécessaire et suffisante afin de vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments.

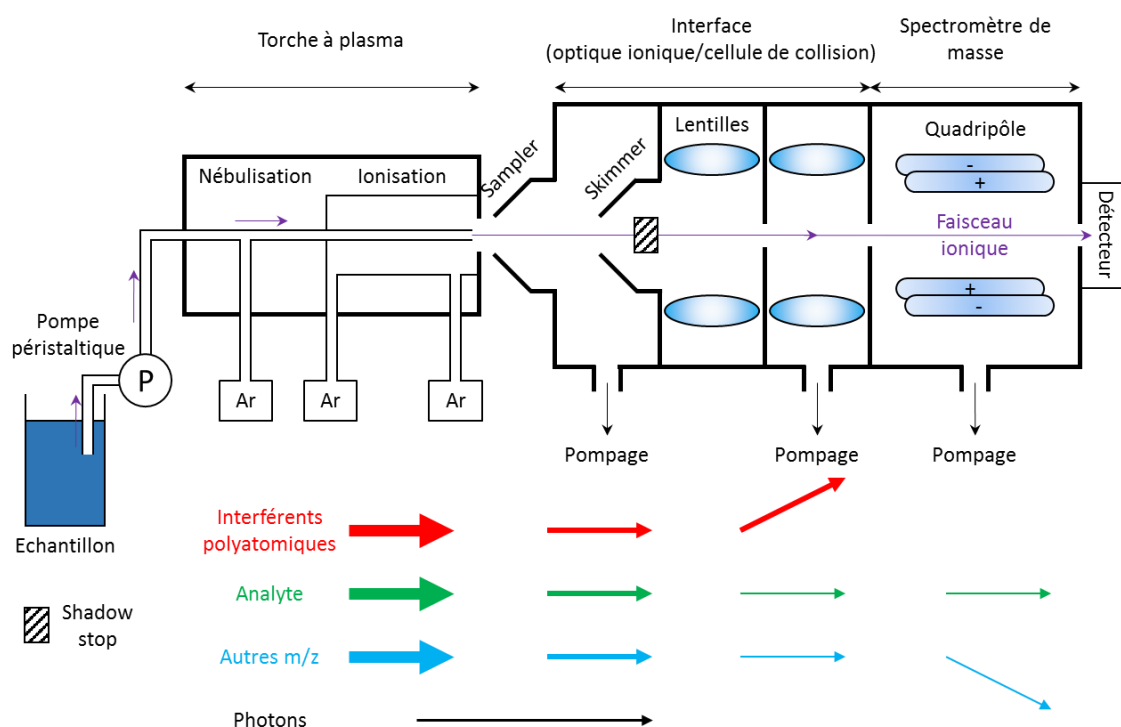


Figure A.8 - Schéma de principe de l'ICP-MS. Les flèches en dessous représentent les différentes espèces présentes (rouge les interférents polyatomiques, vert pour l'analyte à mesurer, bleu pour les autres rapports  $m/z$  et noir pour les photons). La taille des flèches correspond à la taille du faisceau.<sup>18</sup>

Les éléments ionisés (généralement sous forme  $M^+$  et  $M^{2+}$ ) sont ensuite amenés vers le détecteur *via* deux cônes : le sampler et le skimmer. Il s'agit de disque métallique avec un trou d'environ  $1 \text{ mm}$  en leur centre. Leur rôle est double : premièrement, du fait de la petite taille de l'orifice, seule la partie centrale du faisceau provenant de la torche est sélectionnée et peut passer à travers eux ; deuxièmement ils créent une chambre de pompage différentielle. Après la torche, le plasma est à pression atmosphérique et la chambre est sous un vide modéré ( $1 - 2 \text{ mbar}$ ). Le vide différentiel créé

permet d'accélérer les ions vers les lentilles. C'est également le premier sas qui permet de passer de la pression atmosphérique (de la torche) au vide secondaire de la partie spectromètre de masse.

L'ionisation et la formation du plasma par la torche produisent également des photons qui interfèrent avec la détection de l'analyte. Ils peuvent être éliminés de deux façons. La première (présentée par la Figure A.8) consiste à ajouter un disque appelé « shadow stop » (ou « photon stop ») qui bloque physiquement la lumière émise par le plasma. La seconde consiste à dévier le faisceau d'ions par l'intermédiaire de composants spéciaux optiques/ions. Les photons n'étant pas déviés n'atteignent pas le détecteur.

Le faisceau est ensuite focalisé par un système d'optique ionique à base de lentilles. Celles-ci étant chargées positivement (les ions formés par l'ionisation sont des cations) permettent de collimater le faisceau vers l'entrée du spectromètre quadripôle. Avant d'atteindre celui-ci, le faisceau passe par une dernière chambre appelée cellule ORS (en anglais *octopole reaction system*). Le rôle de cette cellule est d'éliminer les interférents de type polyatomique. La haute température du plasma permet d'atomiser et d'ioniser la plupart des éléments. Cependant, ces éléments peuvent interagir ensemble et se recombiner pour former des ions polyatomiques. Ceux-ci peuvent présenter un rapport  $m/z$  similaire à des ions monoatomiques ( $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$  pour le  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  pour  $^{75}\text{As}^+$  ou encore  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$  pour  $^{28}\text{Si}^+$ ) et donc interférer avec la détection de ces éléments. L'élimination de ces interférents se déroule dans la cellule d'ORS. On distingue trois type de fonctionnement : le premier (mode He) consiste à injecter du He qui ralentit les ions polyatomiques par collisions (les polyatomes subissant davantage de collisions que les monoatomes) et ainsi n'atteignent pas le quadripôle ; le deuxième (mode HEHe ou en anglais *kinetic energy discrimination* abrégé KED) consiste à injecter du He à haute énergie afin d'augmenter l'énergie des collisions et favoriser les ruptures des liaisons des polyatomiques ; le dernier (mode H<sub>2</sub>) consiste à injecter du H<sub>2</sub> afin qu'il interagisse avec les interférents et change leur rapport  $m/z$ .

Le but du quadripôle est de sélectionner les éléments selon leur masse et leur charge. Les quatre barres cylindriques qui le composent sont séparées en deux paires opposées et soumises à un courant alternatif et continu. Les deux paires ont des tensions continues opposées et des tensions alternatives de même amplitudes et de signes opposés. Dans le plan formé par la paire négative, les ions lourds sont déviés et arrêtés par les barres (*i.e.* il s'agit d'un filtre passe-bas). Dans le plan formé par la paire positive, les ions légers sont déviés et arrêtés par les barres (*i.e.* ici c'est un filtre passe-haut). La combinaison de ces deux filtres permet de choisir sélectivement le rapport  $m/z$  désiré.

Le cation sélectionné est ensuite attiré vers le détecteur composé de dynodes chargées négativement qui, lorsqu'il y a contact, réémettent des électrons qui heurtent une autre dynode qui réémet des électrons vers d'autres dynodes (effet boule de neige). Ainsi, à la sortie de la série de dynodes, pour un ion qui heurte le détecteur, environ 100 électrons atteignent un collecteur. Le signal mesuré est traduit en nombre d'impulsions (ou nombre de coups) qui est ensuite convertit en concentration par l'intermédiaire d'une calibration préalable (soit externe avec des solutions étalons, soit interne avec des *spikes*).

Les mesures ICP-MS réalisées au cours de cette thèse ont été faites avec un appareil quadropole ICMPS ICAPQ (ThermoFisher Scientific). Les calibrations pour l'aluminium et le silicium sont externes et les étalons utilisés respectivement sont PlasmaCAL Aluminum 1 000 ppm et SPEX CertiPrep Silicon 10 000 ppm. Toutes les dilutions ont été pesées et préparées avec de l'acide nitrique distillé à 2 %<sub>v</sub> dans de l'eau milliQ. L'appareil a été utilisé en mode KED afin d'éviter les interférences avec le CO<sub>2</sub>.

## A.5 La Spectroscopie d'absorbance ultraviolet-visible

La spectroscopie d'absorbance ultraviolet-visible (UV-vis) utilise l'absorption d'une partie du spectre électromagnétique, les zones UV (200 – 400 nm) et visible (400 – 800 nm), par un échantillon. Contrairement à l'IR qui est sensible aux vibrations des fonctions chimiques, la spectroscopie UV-vis caractérise les transitions électroniques des électrons depuis leur état fondamental à un état excité. Les transitions peuvent être dues :

- Dans le cas de molécules, aux passages d'électrons d'orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies (de type  $\sigma$ ,  $\pi$  ou  $n$ ) vers des orbitales antiliantes vides (de type  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ). En spectroscopie UV-vis, seules les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  sont généralement observables, les autres nécessitant un rayonnement plus énergétique (en dessous de 200 nm). L'absorption dépend entre autres des transitions autorisées ou des chromophores (C=C, C=O, C=N, C $\equiv$ C, C $\equiv$ N...) présents dans la molécule.
- Dans le cas de complexes de métaux de transition, à des transferts entre des orbitales d (à cause d'une levée de dégénérescence de celles-ci). L'absorption dépend alors du métal, de sa géométrie de coordination, de son degré d'oxydation et de la nature du ligand.
- Dans le cas d'un système à « deux corps type donneur-accepteur (DA) », à un transfert de charge. Ce mécanisme est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (composé nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (composé électrophile). Ce transfert peut avoir lieu si les niveaux d'énergie entre l'orbitale du donneur (qui correspond à la plus haute occupée (HO)) et l'orbitale de l'accepteur (qui correspond à la plus basse vacante (BV)) sont proches. L'absorption dépend alors du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur.

Les spectres d'absorption sont également influencés par la substitution (remplacement d'une partie de la molécule par d'autres fonctions chimiques), la conjugaison (enchaînement d'insaturations entraînant une délocalisation des électrons  $\pi$ ) ou encore par le solvant (polarité ou pH).

Lorsqu'une solution est traversée par un rayonnement, une partie de celui-ci peut être absorbée. L'absorbance est définie par :

$$A(\lambda) = \log \frac{1}{T(\lambda)} = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (\text{A.17})$$

avec  $T(\lambda)$  la transmittance,  $I_0(\lambda)$  et  $I(\lambda)$  les intensités des faisceaux incident et transmis. L'absorbance mesurée est une grandeur qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  (en nm), de l'épaisseur  $l$  (en cm) de l'échantillon qui est traversée, de sa concentration  $c$  (en M) et enfin de la nature de celui-ci symbolisé par  $\epsilon$ , le coefficient d'extinction molaire (en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Les mesures d'absorption UV-vis réalisées au cours de cette thèse ont été faites dans des cuve en quartz de 1 cm de côté. L'appareil utilisé est un UV-2550 de Shimadzu et le logiciel est UVProbe (version 2.34). Les spectres mesurés ont été soustraits aux différentes références (cuve et solvant) et dans le cas des expériences de piégeages de colorants ou de polluants par l'imogolite aux spectres du nanotube (dans des conditions expérimentales identiques mais en l'absence de la molécule à piéger). La modélisation des courbes obtenues a été faite par décomposition en une somme de gaussiennes et en ajustant les paramètres en utilisant le logiciel Python (version 2.7).

## A.6 La spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence mesure le rayonnement émis par une molécule lors du retour à son état fondamental, après avoir été excitée par une onde électromagnétique. Selon la nature de l'état excité, la désexcitation radiative peut se faire selon deux phénomènes : la fluorescence (état singulet) ou la phosphorescence (état triplet).

La Figure A.9 présente le diagramme de Perrin-Jablonski dans le cas d'une molécule et les temps caractéristiques des processus d'absorption, de fluorescence, de phosphorescence (radiatifs) ainsi que des phénomènes de reconversion énergétique interne (non radiatifs).

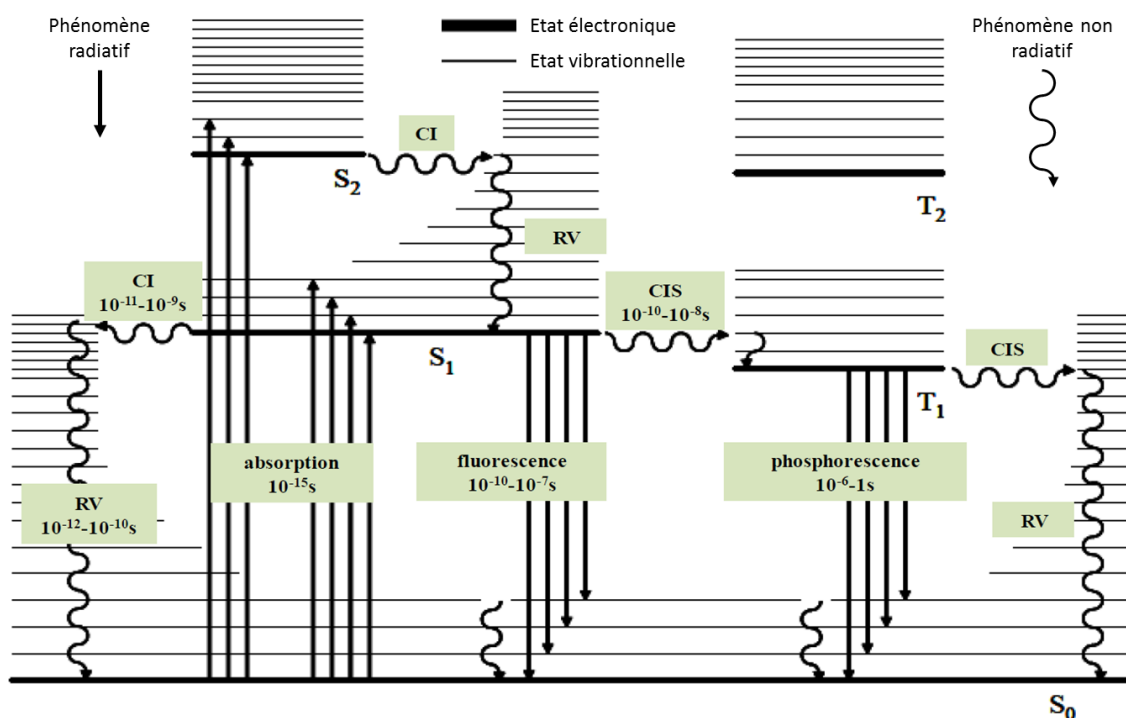


Figure A.9 - Diagramme de Perrin-Jablonski dans le cas d'une molécule et temps caractéristiques des processus d'absorption, de photoluminescence (fluorescence et phosphorescence) et des différents phénomènes de reconversion énergétique interne (conversion interne, croisement intersystème et relaxation vibrationnelle). Les états singulets et triplets sont respectivement notés S<sub>i</sub> et T<sub>i</sub>. Les niveaux d'énergie électroniques sont indiqués par les traits horizontaux larges et vibrationnelles par les traits fins.<sup>19</sup>

Nous avons vu précédemment que lorsqu'une molécule est excitée, suite à l'absorption d'une partie du spectre électromagnétique, une transition électronique a lieu entre son état fondamental (S<sub>0</sub>) et un état excité (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>...). Suite à cela, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu : tout d'abord des phénomènes non radiatifs rapides (conversion interne (CI) entre 10<sup>-11</sup> – 10<sup>-9</sup> s, croisement intersystème (CIS) entre 10<sup>-10</sup> – 10<sup>-8</sup> s ou relaxation vibrationnelle (RV) entre 10<sup>-12</sup> – 10<sup>-10</sup> s) puis des phénomènes radiatifs rapides (la fluorescence entre 10<sup>-10</sup> – 10<sup>-7</sup> s) ou lents (la phosphorescence entre 10<sup>-6</sup> – 1 s).

Dans le cas de la fluorescence, deux types d'émission sont observés. Le premier, lorsque la désexcitation a lieu entre deux états électroniques (S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>). Dans ce cas λ<sub>ex</sub> = λ<sub>em</sub> (respectivement les longueurs d'onde excitation et d'émission) et la fluorescence est dite résonnante. Le second (le cas général), la désexcitation a lieu entre un état excité et un niveau vibrationnel (σ<sub>i</sub>) de l'état fondamental

( $S_1 \rightarrow \sigma_i$  de  $S_0$ ). Dans ce cas  $\lambda_{ex} > \lambda_{em}$  et la fluorescence est dite de Stokes (avec  $\Delta\lambda = \lambda_{ex} - \lambda_{em}$  le déplacement de Stokes).

Les mesures de fluorescence réalisées au cours de cette thèse ont été faites dans des cuves en quartz de 1 cm de côté. L'appareil utilisé est fluorimètre Cary Eclipse de Varian et le logiciel est Scan application de Cary Eclipse.

### A.7 La spectroscopie de fluorescence résolue en temps

La spectroscopie de fluorescence résolue en temps est une technique qui analyse l'évolution temporelle de la désactivation radiative d'un système moléculaire après excitation brève de celui-ci (par absorption d'un rayonnement). Cette méthode permet d'observer des processus intra- ou intermoléculaire, physico-chimiques tels que le transfert d'énergie ou de charge. Cette technique utilise des impulsions lasers qui permettent de produire une photoexcitation contrôlée aux niveaux énergétique et temporels (résolution et cadence).

#### A.7.1 Principe de la fluorescence résolue en temps

L'intensité de fluorescence est une mesure de la population d'un état excité. Dans un cas simple, où celle-ci ne vient que d'un seul état, le déclin de fluorescence est décrit par :

$$\frac{dn(t)}{dt} = -kn(t) \quad (\text{A.18})$$

Avec  $k$  la constante de désactivation de l'état excité et  $n(t)$  la population de cet état au cours du temps. L'intensité de fluorescence est proportionnelle à cette population et la résolution de cette équation différentielle (A.18) est définie par :

$$I(t) \propto -\frac{dn(t)}{dt} \rightarrow I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (\text{A.19})$$

avec  $\tau = 1/k$  la durée de vie de fluorescence et  $I_0$  l'intensité de fluorescence au temps initial. Dans le cas général, la fluorescence totale peut être due à plusieurs espèces et/ou à plusieurs états, chacun ayant sa propre durée de vie. Dans cette situation, en supposant que les différentes décroissances ne sont pas couplées, l'évolution de la fluorescence est décrite par une somme de monoexponentielles :

$$I(t) = \sum_i \frac{a_i}{\tau_i} e^{-t/\tau_i} \quad (\text{A.20})$$

avec  $\tau_i$  les durées de vie d'émission et  $a_i$  des facteurs pré-exponentiels des différents mécanismes de désactivation. Ainsi l'ajustement entre le modèle et l'intensité mesurée donne des informations sur les caractéristiques des phénomènes impliqués dans la décroissance de fluorescence.

Cependant, le signal  $I(t)$  n'est pas le vrai déclin de fluorescence  $G(t)$  qui est déformé par la réponse de tous les appareils de détection (électroniques et optiques). Ainsi, ce qui est mesuré correspond à la convolution entre  $G(t)$  et la fonction d'appareil  $R(t)$  :

$$I(t) = G(t) \otimes R(t) = \int_0^{\infty} G(t) \circ R(t - t') dt' \quad (\text{A.21})$$

Ainsi l'ajustement des paramètres entre le modèle et les données expérimentales doit prendre en compte la fonction de l'appareil (Figure A.10).

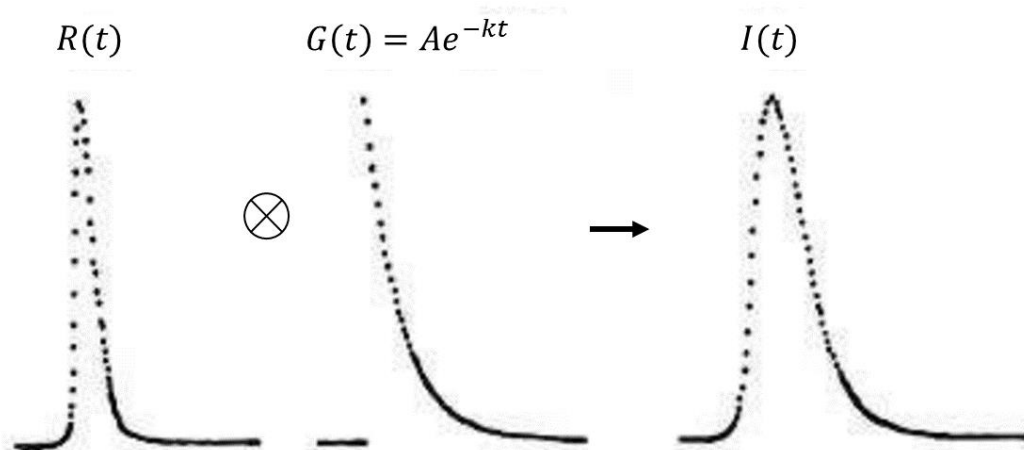


Figure A.10 - La convolution entre la fonction de l'appareil  $R(t)$  et le « vrai » déclin de fluorescence  $G(t)$  donne le déclin de fluorescence observé  $I(t)$ .<sup>20</sup>

### A.7.2 Le comptage de photons uniques

La technique, utilisée dans le cadre des expériences de cette thèse, est le comptage de photons uniques (appelée en anglais *Time-Correlated Single Photon Counting* ou TCSPC). Le principe de cette méthode repose sur la mesure du temps, par l'intermédiaire d'un détecteur rapide, entre l'impulsion d'excitation et l'émission du photon unique de fluorescence.<sup>21</sup> Du fait de la détection de photons uniques, il est nécessaire d'accumuler un grand nombre de mesures afin d'obtenir un déclin, puis de procéder par reconstruction statistique. A savoir que la probabilité d'émission d'un photon unique est proportionnelle à l'intensité de fluorescence, qui elle-même (comme nous l'avons vu précédemment) est proportionnelle la population des états excités. La Figure A.11 décrit un dispositif simplifié de comptage des photons.

Les photodiodes sont généralement associées à des photomultiplicateurs (classique ou à galette microcanaux) et à des discriminateurs à fraction constante afin d'améliorer la netteté du signal en sortie. La mesure du temps séparant l'excitation et l'émission se fait par le convertisseur temps amplitude. Lorsque le signal de départ (excitation) arrive au convertisseur, il déclenche la charge d'un condensateur qui s'arrête lorsque le signal de sortie (émission) arrive. La tension fournie est proportionnelle au temps entre les deux événements. L'accumulation des coups en fonction du temps après l'excitation permet de reproduire la décroissance de fluorescence.

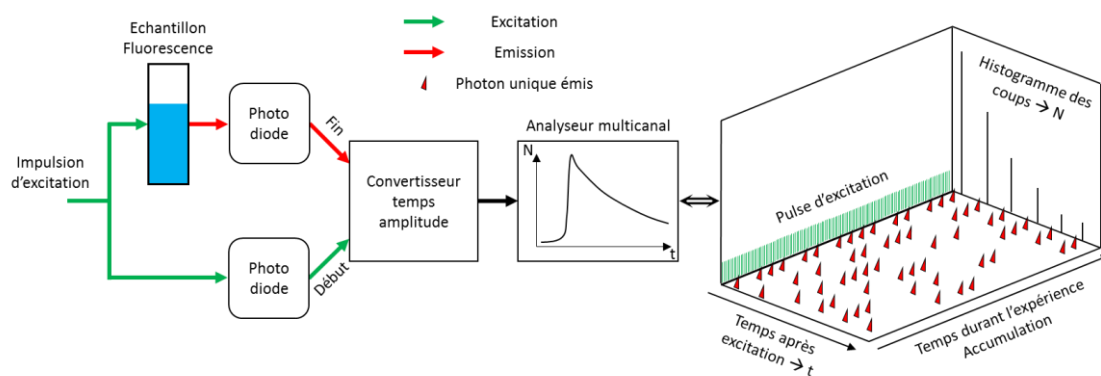


Figure A.11 - Dispositif simplifié de comptage de photons.

Au cours de ces expériences, le pulse d'excitation crée, selon sa polarisation, une distribution anisotrope des moments dipolaires de transition (en anglais *Transition Dipole Moments* abrégé par TDMs) des molécules sondées. Cette distribution évolue au cours du temps car les différentes populations excitées et les orientations qu'elles peuvent prendre changent également. La mesure de l'anisotropie du système permet ainsi de déterminer l'orientation des TDMs par rapport à la structure moléculaire, des constantes de temps ou encore des chemins réactionnels.<sup>22</sup> L'anisotropie  $r$  est donnée par l'équation suivante :

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (\text{A.22})$$

avec  $I_{\perp}$  et  $I_{\parallel}$  les intensités de fluorescence en polarisation perpendiculaire et parallèle. Des polariseurs en amont et en aval de l'échantillon peuvent être ajustés afin de regarder l'intensité de fluorescence selon la polarisation souhaitée. Dans le cas où seule l'évolution des populations veut être mesurée, il faut se placer dans des conditions où le signal spectroscopique ne contient ni les changements structuraux des molécules ni la diffusion par rotation. Ces conditions sont respectées lorsque le système est placé en configuration « angle magique », *i.e.* lorsque l'angle formé par les deux directions de polarisation est de  $\cos^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \approx 54,7^{\circ}$ .<sup>22, 23</sup>

Les mesures de TCSPC réalisées durant cette thèse ont été faites avec des cuves en quartz de 1 cm de côté et sous agitation. La source d'excitation utilise le troisième harmonique d'un laser titane-saphir (appareil Coherent MIRA 900, longueur d'onde 267 nm et largeur de pulse de 120 fs). Ce laser passe ensuite dans un oscillateur optique paramétrique qui diminue la longueur d'onde excitation de 800 nm (en sortie du MIRA) à 561 nm. Le taux de répétition est 76 MHz. Un *pulse peaker* réduit le taux de répétition à un pulse toutes les 200 ns. Une carte Becker & Hickl GmbH PC a été utilisée. Le détecteur utilisé est une plaque à microcanaux R1564 U Hamamatsu. La fonction d'appareil de 70 ps (largeur à mi-hauteur) est mesurée en utilisant l'émission Raman de l'eau. Les mesures ont été faites à l'angle magique et les composantes perpendiculaire et parallèle des décroissantes ont également été enregistrées. La polarisation de l'excitation est contrôlée par une plaque demi-longueur d'onde d'ordre zéro. Les énergies d'excitation en conditions perpendiculaires et parallèles étant identiques, aucune correction n'a été appliquée (facteur  $G$  égale à 1). La puissance du laser a été ajustée à chaque échantillon (entre 10 – 200  $\mu\text{W}$ ). Par échantillon, trois mesures de cinq minutes à l'angle magique et en polarisations perpendiculaire et parallèle ont été moyennées.

Les décroissances exponentielles ont été convoluées avec la fonction d'appareil puis ajustées aux données expérimentales avec le logiciel Python (version 2.7).

## A.8 L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée. Les molécules ou les groupements présents dans l'échantillon se dégradent et sont éliminés à des températures caractéristiques. Cette technique sert donc à étudier le comportement d'un matériau à différentes températures et notamment les modifications qu'il subit, si elles sont réversibles ou non. Généralement, c'est la dérivée de la courbe ATG qui est utilisée car elle permet de déterminer, plus précisément, à la fois les proportions des différentes pertes de masse ainsi que les températures critiques des différents phénomènes. De plus, elle peut être couplée à l'analyse thermodifférentielle (ATD). Cette technique consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps inerte de référence. Elle permet de déterminer si les transformations subies par le matériau sont endo ou exothermiques.

Dans le cas de l'imogolite-hydroxyle (Figure A.12 A), deux pertes de masse sont habituellement observées. La première comprise entre 40 – 210°C, qui représente une perte d'environ 25 %, correspond à la déshydratation des imogolites (eau adsorbée sur la surface externe et dans la cavité).<sup>24-26</sup> La deuxième comprise entre 210 – 500°C, qui représente une perte d'environ 15 %, est assimilée à la déshydroxylation (perte des –OH internes et externes) qui induit une destruction de la structure tubulaire de l'imogolite. Les analyses en DRX et en RMN <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al corroborent le passage d'une structure cristalline à une forme amorphe (comparable à l'allophane) et la modification des environnements des atomes de siliciums et d'aluminiums.<sup>25, 26</sup> Ces deux premières pertes sont endothermiques. Enfin, une légère perte de masse (moins de 1 %) a lieu à haute température, autour de 950°C. Celle-ci, caractérisée par un pic exothermique, correspond à la formation d'une nouvelle phase cristalline associée à la mullite (un aluminosilicate aciculaire de formule chimique (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)).<sup>4, 24, 26</sup>

Pour l'imogolite-méthylée (Figure A.12 B), deux pertes de masse sont observées. La première, mesurée entre 40 – 150°C et qui représente une perte d'environ 12 %, correspond à l'élimination de molécules d'eau adsorbées, comme pour l'imogolite-hydroxyle. Nous pouvons remarquer que la température est plus élevée dans le cas de cette imogolite comparée à l'imogolite-méthylée. Ceci est due à la présence d'eau dans la cavité interne hydrophile dont la diffusion est limitée.<sup>6</sup> La seconde perte de masse, environ 15 %, est, quant à elle, liée à la déshydroxylation et également à la dégradation des groupements Si–CH<sub>3</sub>. Celle-ci est confirmée par des mesures RMN <sup>13</sup>C, où le pic spécifique aux groupements Si–CH<sub>3</sub> (-1,2 ppm)<sup>28</sup> diminue au profit de deux autres pics à -6 ppm (associé à des structures dendritiques de carbosilanes)<sup>29</sup> et à 30 ppm (associé à la formation de groupes Si–CH<sub>2</sub>–O–Al).<sup>28</sup> La spectrométrie de masse couplée aux mesures thermogravimétriques montre que les méthyles sont également éliminés sous forme de méthane (principalement) et d'autres composés (dihydrogène, éthylène, propane...).<sup>28</sup>

Enfin, les mesures thermogravimétriques peuvent également permettre de quantifier les modifications de surface dans le cas de greffages internes ou externes. La Figure A.12 C présente les courbes ATG d'une imogolite naturelle qui a été greffée avec de l'AODP à différentes fractions massiques. A partir de ces courbes, Yamamoto et *coll.* montrent qu'un équilibre est atteint pour le ratio massique imo/AODP = 1/5.<sup>27</sup> Ils montrent également que ce ratio correspond à recouvrement complet de la surface externe de l'imogolite par une monocouche d'AODP.<sup>27</sup>



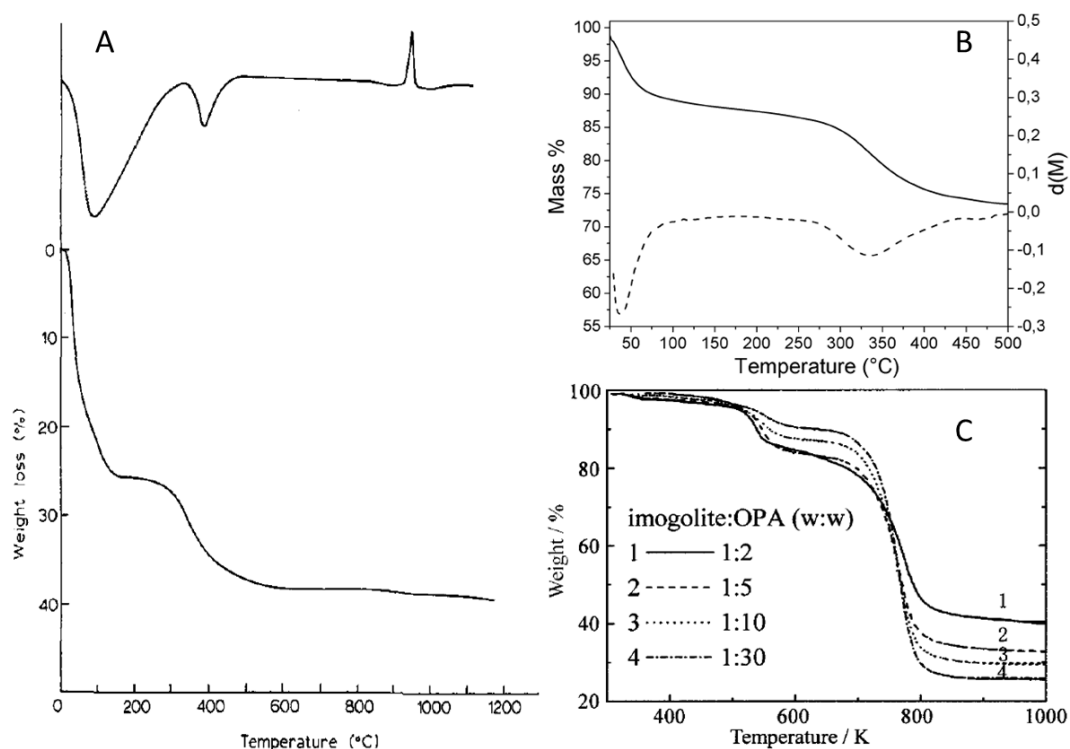


Figure A.12 – Exemples de courbes d’analyse thermique. (A) courbes ATD (haut) et ATG (bas) d’une imogolite naturelle.<sup>26</sup> (B) courbes ATG (plein) et sa dérivée (en pointillé) d’une imogolite-méthylée.<sup>6</sup> (C) courbes ATG d’imogolite naturelle greffée avec différentes quantités d’acide octadécylphosphonique (AODP).<sup>27</sup> Les courbes des graphes (A) et (B) ont été mesurées sous flux d’air avec une rampe de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les mesures ATG réalisées au cours de cette thèse ont été faites sur des poudres (environ 20 mg) sur une plage de température comprise 40 – 1000°C avec une rampe de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous un flux d’azote. L’appareil utilisé est un ATG Q50 (TA Instrument).

## A.9 La viscosimétrie

La viscosimétrie est une technique d’analyse qui consiste à étudier les phénomènes de résistance d’une matière à la déformation progressive par contrainte de cisaillement ou de traction. Cette technique permet de mesurer la viscosité d’un fluide. Dans le cadre de cette thèse, la méthode utilisée pour cette mesure repose sur le principe de la bille chutante ou roulante.

### A.9.1 Principe

Lorsqu’un objet solide sphérique se déplace dans un fluide, une force de traînée visqueuse  $\vec{f}$  s’exerce sur cette sphère. Selon la loi de Stokes, cette force est proportionnelle à la viscosité  $\eta$  du fluide, au rayon  $r$  de la sphère et à sa vitesse  $v$ . De même cet objet est soumis à la gravité  $\vec{P}$  et à la poussée d’Archimède  $\vec{P}_A$ . La Figure A.13 illustre les forces qui s’appliquent sur la bille qui chute dans un capillaire de façon verticale (a) et penchée (b).  $\vec{R}$  représente la réaction au support à l’état stationnaire (la bille glisse en se maintenant à une distance constante de la paroi du capillaire).

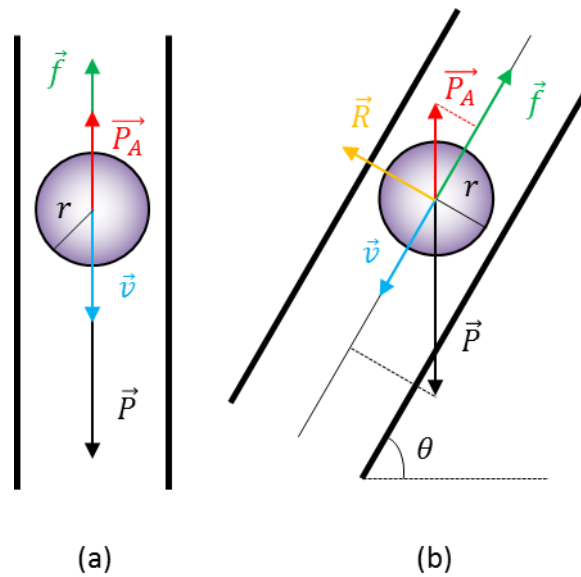


Figure A.13 - Schéma de principe des forces s'appliquant sur une bille de masse  $m$ , rayon  $r$  et masse volumique  $\rho_b$  qui chute dans un capillaire rempli d'un fluide masse volumique  $\rho_f$  verticalement (a) et penché (b).

Lorsque les forces se compensent la bille n'accélère plus et a une vitesse constante  $v_{lim}$ . Le bilan des forces du système s'écrit alors :

$$\vec{f} = \vec{P} - \vec{P}_A \quad (\text{A.23})$$

$$6\pi\eta r v_{lim} = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho_b - \rho_f)g \quad (\text{A.24})$$

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_b - \rho_f)gT}{9L} \quad (\text{A.25})$$

avec  $g$  la gravité,  $T$  le temps que met la bille à parcourir la distance  $L$  (une fois que la bille a atteint sa vitesse limite). Dans le cas où le capillaire est penché suivant un angle  $\theta$  par rapport à un plan horizontal l'équation (A.25) devient :

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_b - \rho_f)gT \sin(\theta)}{9L} \quad (\text{A.26})$$

### A.9.2 Détermination de la longueur moyenne des imogolites

La viscosité des dispersions a été mesurée afin de déduire la longueur moyenne des imogolites synthétisées. Bien que le comportement rhéologique de dispersions d'imogolite a été peu étudié,<sup>30-33</sup> de nombreuses études ont été menées sur celui de suspensions contenant des particules sphéroïdales ou sous forme bâtonnets. En faisant quelques hypothèses, il est cependant possible de relier la viscosité au rapport d'aspect des tubes.<sup>34</sup> En régime diluée, *i.e.* la fraction volumique des particules  $\phi_v \ll 1$ , l'équation d'Einstein pour des particules rigides, non chargées et n'interagissant pas entre elles est définie par :

$$\frac{\eta}{\eta_s} = \eta_r = 1 + [\eta]\phi_v \quad (\text{A.27})$$

avec  $\eta$ ,  $\eta_s$  et  $\eta_r$  respectivement les viscosités de la dispersion, du solvant et relative.  $[\eta]$  correspond à la viscosité intrinsèque des particules et est décrite par :

$$[\eta] = \lim_{\phi_v \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{\phi_v} \quad (\text{A.28})$$

Selon l'équation Onsager, la viscosité intrinsèque des imogolites est reliée à leur rapport d'aspect (ratio entre la longueur et le diamètre) par :

$$[\eta] = \frac{4f^2}{15 \ln(f)} \quad (\text{A.29})$$

d'où en combinant les équations (A.27) et (A.29) :

$$\eta = \eta_s \left[ 1 + \left( \frac{4f^2}{15 \ln(f)} \right) \phi_v \right] \quad (\text{A.30})$$

Ainsi, en mesurant la viscosité des dispersions et les diamètres des imogolites, il est possible de déterminer la longueur moyenne des tubes.

Les techniques décrites précédemment, SWAXS et cryo-MET, sont capables de fournir des informations sur la morphologie et les caractéristiques des objets. Cependant, dans le cas de la diffusion des rayons X, cette technique n'est pas sensible au grandeur supérieure à 100 nm. Dans le cas de la microscopie électronique, les tailles observées ne sont que des projections et ne reflètent pas la véritable longueur. Une technique couramment utilisée pour la mesure de la longueur est la microscopie à force atomique (en anglais *Atomic Force Microscopy* abrégé par AFM). Celle-ci repose sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe (de rayon de courbure de l'ordre de 10 nm) fixée à l'extrémité d'un bras de levier et la surface d'un matériau. Lorsque la pointe sonde la surface, le levier est défléchi. Cette déflexion est suivie grâce à un laser positionné sur sa surface supérieure et réfléchi sur des photodiodes permettant de mesurer les déplacements en x, y et z. L'AFM permet ainsi d'obtenir la topographie tridimensionnelle de la surface scannée. Il est donc possible de faire des analyses quantitatives mais dans ce cas il faut prendre en compte les effets de convolution de la pointe dont la taille est proche des objets sondés. De plus, afin d'avoir une bonne statistique, il faut mesurer un grand nombre de nanotubes. De même, les surfaces scannées étant des disques de mica sur lesquelles sont déposés puis laissés sécher quelques microlitres de dispersions d'imogolite, il faut prendre des images à différents endroits (centre et bord). En effet, les tubes n'ayant pas tous la même longueur, leur répartition sur la surface n'est pas obligatoirement homogène. Enfin, la gamme de longueur étant comprise entre quelques dizaines de nanomètres à quelques microns, il est nécessaire de prendre des images sur des petites et des grandes surfaces pour mesurer correctement tous les objets. Cette technique, bien que donnant non seulement la longueur moyenne des tubes mais également leur distribution en longueur, peut s'avérer être coûteuse en temps. La mesure de la viscosité permet d'obtenir rapidement la longueur moyenne des imogolites des différentes dispersions synthétisées. Enfin, l'étude que nous avons menée en 2016, indique que la longueur moyenne obtenue par l'analyse d'images AFM (378 nm) et celle calculée à partir de la viscosité (381 nm) dans le cas d'une dispersion d'imogolite-méthylée sont similaires.<sup>35</sup>

Les expériences effectuées durant cette thèse ont été faites avec un microviscosimètre Lovis 2000 M/ME (d'Anton Paar) en utilisant un capillaire de 1,59 mm de diamètre et une bille en acier de 1,5 mm de diamètre. Cet appareil mesure le temps que met la bille à parcourir une distance connue. Par échantillon, deux séries de mesure avec un angle  $\theta$  compris entre 50 – 80° (avec un pas de 5°) ont été réalisées.

## A.10 Protocole de synthèse et produits chimiques utilisés

Au cours de cette thèse, plusieurs synthèses ont été préparées en modifiant les paramètres opératoires (ratio Si/Al, température et temps de croissance, temps de dialyse). Nous donnerons ici un protocole détaillé permettant d'obtenir les « meilleures » dispersions d'imogolite-méthylée, *i.e.* avec les proportions les plus faibles en sous-produits (hydroxydes d'aluminium et proto-imogolites/allophanes) et les nanotubes les plus longs possible.

Les précurseurs utilisés sont l'aluminium-tri-sec-butoxide (ASB), le triméthoxyméthylsilane (TMMS) et l'acide chlorhydrique HCl. L'ASB est un liquide visqueux qui forme un gel blanc au contact de l'humidité présente dans l'air, le rendant difficile à peser. Il est nécessaire « d'adapter » les quantités de silicium et d'acide à la masse d'ASB pesée. Les ratios molaires sont Si/Al = 0,6 et HCl/Al = 0,5 et le protocole donné se base sur une concentration d'aluminium d'environ 80 mM (40 mM pour l'acide et 48 mM pour le silicium).

Dans un pot d'un litre en perfluoroalkoxy (téflon-PFA ou PFA), à 8 g d'ASB sont ajoutés 400 mL d'une solution aqueuse (eau milliQ) d'HCl à 40 mM. Afin de faciliter la dissolution de l'ASB (qui a formé un gel), le pot est tout d'abord secoué manuellement pendant environ 1 minute. La solution est alors turbide et des précipités blancs surnagent. Celle-ci est mise à agiter vivement pendant une heure à température ambiante. Après cette heure, la solution est toujours turbide et les précipités sont dissous. 2,75 mL de TMMS sont ajoutés au goutte à goutte à la solution toujours sous agitation. Puis, celle-ci est mise à l'étuve pendant 5 jours à 90°C. Après la période de croissance à l'étuve, la dispersion est dialysée avec des membranes de dialyse 10 kDa contre de l'eau déionisée. Pour les 400 mL de dispersion d'imogolite-méthylée préparés, 4 L d'eau déionisée sont utilisés. Cette eau est mise à agiter et est changée toutes les 12 heures pendant 5 jours (environ 40 litres d'eau déionisée sont consommés) *i.e.* jusqu'à ce que la conductivité de la phase externe soit inférieure à 4  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Après l'étape de dialyse, la concentration de la dispersion (mesurée par masse sèche) est d'environ 6,5 g·L<sup>-1</sup>, soit un rendement supérieur à 80 %.

Les produits chimiques utilisés durant cette thèse ont été achetés à Sigma-Aldrich® : aluminium-tri-sec-butoxide (97 %), perchlorate d'aluminium (98 %), acide chlorhydrique (37 %), hydroxyde de sodium (98 %), hydroxyde de potassium (85 %), méthyltriméthoxysilane (98 %), méthyltriéthoxysilane (99 %), tétraéthoxysilane (98 %), 3-bromopropyltriméthoxysilane (97 %), chlorométhyltriméthoxysilane (96 %), 3-aminopropyltriméthoxysilane (97 %), propyltriméthoxysilane (97 %), vinyltriméthoxysilane (98 %), Nile Red (95 %), atrazine (95 %), hexabromocyclododécane (95 %), lindane (97 %), pyrène (98 %).

## A.11 Bibliographie

1. Cradwick, P. D.; Wada, K.; Russell, J. D.; Yoshinaga, N.; Masson, C. R.; Farmer, V. C., Imogolite, a hydrated aluminum silicate of tubular structure. *Nature-Physical Science* **1972**, *240* (104), 187-189.
2. Thill, A.; Guiose, B.; Bacia-Verloop, M.; Geertsen, V.; Belloni, L., How the Diameter and Structure of  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{OH}$  Imogolite Nanotubes Are Controlled by an Adhesion versus Curvature Competition. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (51), 26841-26849.
3. Boyer, M.; Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Thill, A., Aqueous dispersion state of amphiphilic hybrid aluminosilicate nanotubes. *Applied Clay Science* **2014**, *96*, 45-49.
4. Donkai, N.; Miyamoto, T.; Kokubo, T.; Tanei, H., Preparation of transparent mullite silica film by heat-treatment of imogolite. *Journal of Materials Science* **1992**, *27* (22), 6193-6196.
5. Yah, W. O.; Yamamoto, K.; Jiravanichanun, N.; Otsuka, H.; Takahara, A., Imogolite Reinforced Nanocomposites: Multifaceted Green Materials. *Materials* **2010**, *3* (3), 1709-1745.
6. Bottero, I.; Bonelli, B.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. A.; Zhou, W.; Tagliabue, M.; Armandi, M.; Garrone, E., Synthesis and characterization of hybrid organic/inorganic nanotubes of the imogolite type and their behaviour towards methane adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (2), 744-750.
7. Wada, S.; Wada, K., Effects of substitution of germanium for silicon in imogolite. *Clays and Clay Minerals* **1982**, *30* (2), 123-128.
8. Farmer, V. C.; Adams, M. J.; Fraser, A. R.; Palmieri, F., Synthetic imogolite: properties, synthesis, and possible applications. *Clay Minerals* **1983**, *18* (4), 459-472.
9. Thill, A.; Maillet, P.; Guiose, B.; Spalla, O.; Belloni, L.; Chaurand, P.; Auffan, M.; Olivi, L.; Rose, J., Physico-chemical Control over the Single- or Double-Wall Structure of Aluminogermanate Imogolite-like Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (8), 3780-3786.
10. Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M., Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1979**, *43* (9), 1417-1420.
11. Amara, M. S.; Paineau, E.; Rouziere, S.; Guiose, B.; Krapf, M. E. M.; Tache, O.; Launois, P.; Thill, A., Hybrid, Tunable-Diameter, Metal Oxide Nanotubes for Trapping of Organic Molecules. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (5), 1488-1494.
12. Russo, C. J.; Scotcher, S.; Kyte, M., A precision cryostat design for manual and semi-automated cryo-plunge instruments. *Review of Scientific Instruments* **2016**, *87* (11).
13. Tache, O.; Rouziere, S.; Joly, P.; Amara, M.; Fleury, B.; Thill, A.; Launois, P.; Spalla, O.; Abecassis, B., MOMAC: a SAXS/WAXS laboratory instrument dedicated to nanomaterials. *Journal of Applied Crystallography* **2016**, *49*, 1624-1631.
14. Orthaber, D.; Bergmann, A.; Glatter, O., SAXS experiments on absolute scale with Kratky systems using water as a secondary standard. *Journal of Applied Crystallography* **2000**, *33*, 218-225.
15. Hansen, J. P.; McDonald, I. R., *Theory of Simple Liquids*. Academic Press: London, 1976.
16. Rayleigh, L.; O.M.; F.R.S., The incidence of light upon a transparent sphere of dimensions comparable with the wave-length. *Proceedings of the Royal Society A (London)* **1910**, *84* (567), 25-46.
17. Fournet, G., *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*. 1951; Vol. 74, p 542.
18. Mariet, C.; Geertsen, V. Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS). (accessed 02/07/2018).
19. Say-Liang-Fat, S. Etude par spectroscopie électronique de la complexation de Al(III), Pb(II) et Cu(II) par des molécules modèles des substances humiques. Université des sciences et technologies de Lille 1, Lille, 2012.
20. Gustavsson, T.; Mialocq, J.-C., Spectroscopie de fluorescence résolue en temps. In *Réactions ultrarapides en solution Approches expérimentales et théoriques*, Gustavsson, T.; Mostafavi, M., Eds. 2007.

21. Tkachenko, N. V., Time correlated single photon counting. In *Optical Spectroscopy - Methods and Instrumentations*, Tkachenko, N. V., Ed. 2006; pp 150-169.
22. Schott, S.; Steinbacher, A.; Buback, J.; Nuernberger, P.; Brixner, T., Generalized magic angle for time-resolved spectroscopy with laser pulses of arbitrary ellipticity. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **2014**, *47* (12).
23. Lessing, H. E.; Jena, A. V., Separation of Rotational Diffusion and Level Kinetics in Transient Absorption Spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **1976**, *42* (2), 213-217.
24. Yoshinaga, N.; Aomine, S., Imogolite In Some Ando Soils. *Soil Science and Plant Nutrition* **1962**, *8* (3), 22-29.
25. Miyauchi, N.; Aomine, S., Mineralogy of gel-like substance in the pumice bed in Kanuma and Kitakami Districts. *Soil Science and Plant Nutrition* **1966**, *12* (5), 19-22.
26. Mackenzie, K. J. D.; Bowden, M. E.; Brown, I. W. M.; Meinhold, R. H., Structure and thermal transformations of imogolite studied by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  high-resolution solid-state nuclear magnetic resonance. *Clays and Clay Minerals* **1989**, *37* (4), 317-324.
27. Yamamoto, K.; Otsuka, H.; Wada, S.; Takahara, A., Surface modification of aluminosilicate nanofiber "imogolite". *Chemistry Letters* **2001**, (11), 1162-1163.
28. Zanzottera, C.; Vicente, A.; Armandi, M.; Fernandez, C.; Garrone, E.; Bonelli, B., Thermal Collapse of Single-Walled Alumino-Silicate Nanotubes: Transformation Mechanisms and Morphology of the Resulting Lamellar Phases. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (44), 23577-23584.
29. Kim, C.; Son, S.; Kim, B., Dendritic carboxylates containing hydroxy groups on the periphery. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *588* (1), 1-8.
30. Egashira, K., Viscosities of allophane and imogolite clay suspensions. *Clay Science* **1977**, *5* (2), 87-95.
31. Egashira, K., Effects of adsorbed ions on the viscosity of allophane and imogolite clay suspensions. *Clay Science* **1978**, *5* (3), 137-144.
32. Egashira, K.; Iemura, K., Hydration effects on the viscosity of allophane and imogolite clay suspensions. *Soil Science and Plant Nutrition* **1979**, *25* (1), 21-27.
33. Donkai, N.; Inagaki, H.; Kajiwara, K.; Urakawa, H.; Schmidt, M., Dilute-solution properties of imogolite. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1985**, *186* (12), 2623-2638.
34. Tsujimoto, Y.; Yoshida, A.; Kobayashi, M.; Adachi, Y., Rheological behavior of dilute imogolite suspensions. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *435*, 109-114.
35. Picot, P.; Tache, O.; Malloggi, F.; Coradin, T.; Thill, A., Behaviour of hybrid inside/out Janus nanotubes at an oil/water interface. A route to self-assembled nanofluidics? *Faraday Discussions* **2016**, *191*, 391-406.



# B

## Résultats complémentaires

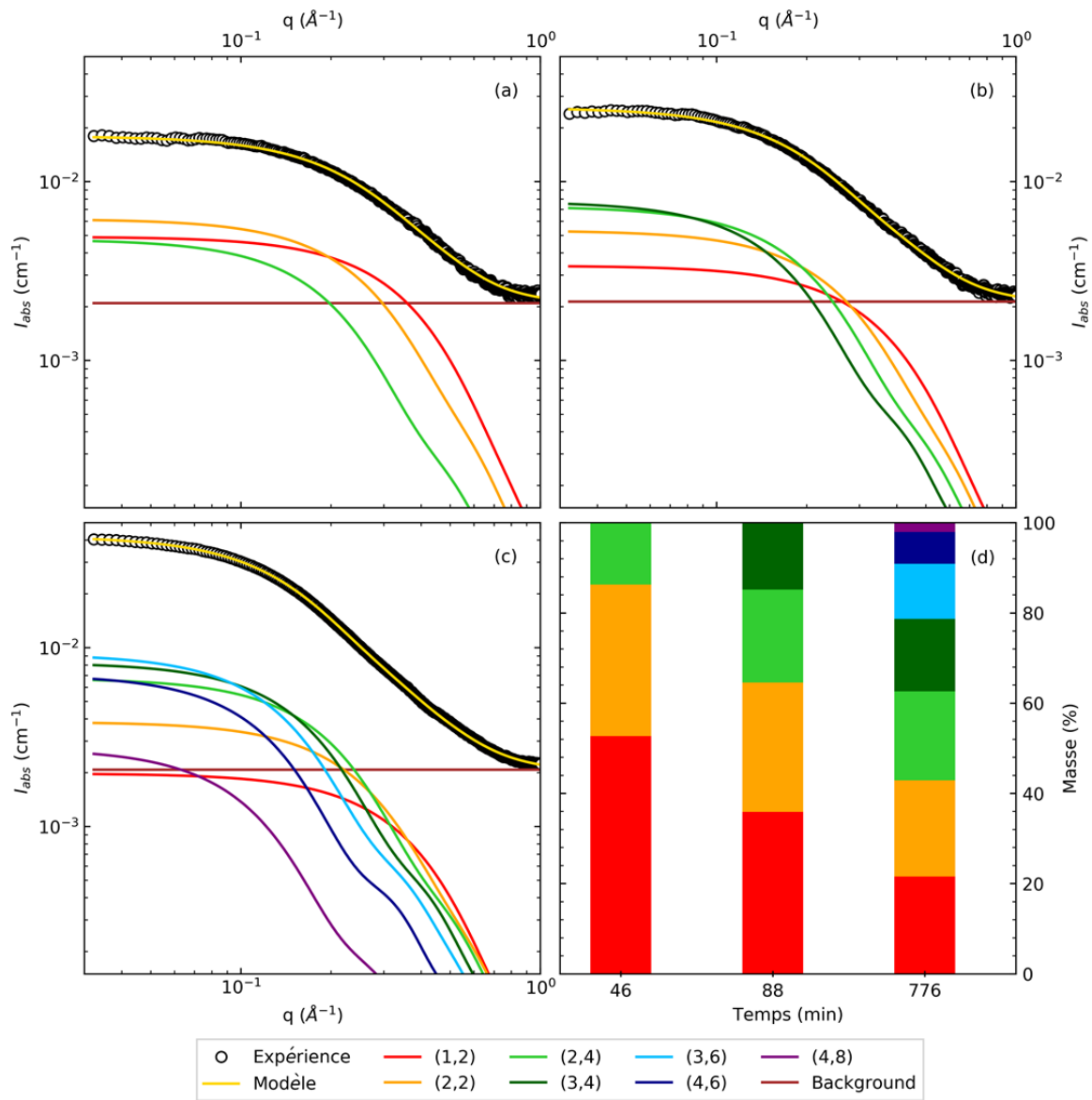
### Table des matières

---

B.1	Modélisation des courbes de diffusion de la cinétique 4 .....	320
B.2	Modélisation des courbes de diffusion de la cinétique 5 .....	321
B.3	Modélisation des courbes de diffusion de la cinétique 6 .....	322
B.4	Effet du ratio molaire Si/Al : modélisation des courbes de diffusion X des échantillons 1 à 3 .....	323
B.5	Effet du ratio molaire Si/Al : modélisation des courbes de diffusion X des échantillons 4 à 6 .....	324
B.6	Effet du ratio molaire Si/Al : modélisation des courbes de diffusion X des échantillons 7 à 9 .....	325
B.7	Imogolites hybrides avec une substitution à 20 % du TMMS .....	326
B.8	Imogolites hybrides avec une substitution à 50 % du TMMS .....	328
B.9	Spectres IR de l'imogolite-amino et l'imogolite-vinyl à 5 % de substitution du TMMS et chauffées à 100°C.....	330
B.10	Isotherme d'adsorption du Nile Red extrait depuis la phase organique de dodécane par les imogolites hybrides .....	331
B.11	Déconvolution des spectres d'absorbance de l'isotherme imo-CH <sub>3</sub> /C12/NR...332	
B.12	Déconvolution des spectres d'absorbance de l'isotherme système imo-Bromo/C12/NR .....	334
B.13	Déconvolution des spectres d'absorbance de l'isotherme système imo-Chloro/C12/NR.....	336
B.14	Déconvolution des spectres d'absorbance de l'isotherme système imo-Amino/C12/NR.....	338



## B.1 Modélisation des courbes de diffusion de la cinétique 4



## B.2 Modélisation des courbes de diffusion de la cinétique 5

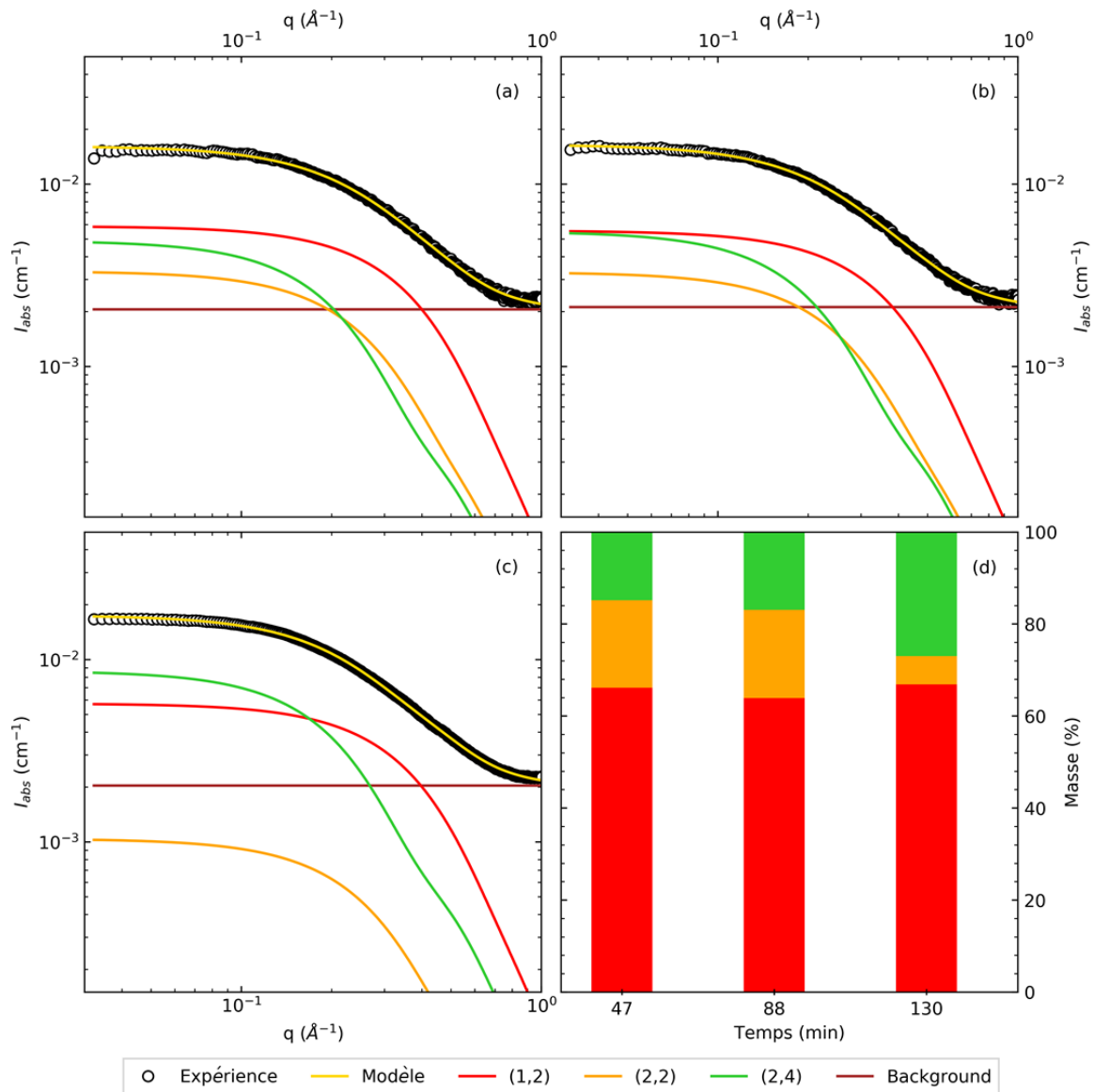


Figure B.2 – Ajustement par une combinaison de proto-imogolites des courbes SAXS (cercles vides noirs) de la cinétique 5 à 47 minutes (a), 88 minutes (b) et 130 minutes (c). Le graphique (d) représente la proportion en masse de chacune des proto-imogolites aux différents temps (i.e.  $I_0$  minimale, fin de la session de mesure et après la période de vieillissement).

## B.3 Modélisation des courbes de diffusion de la cinétique 6

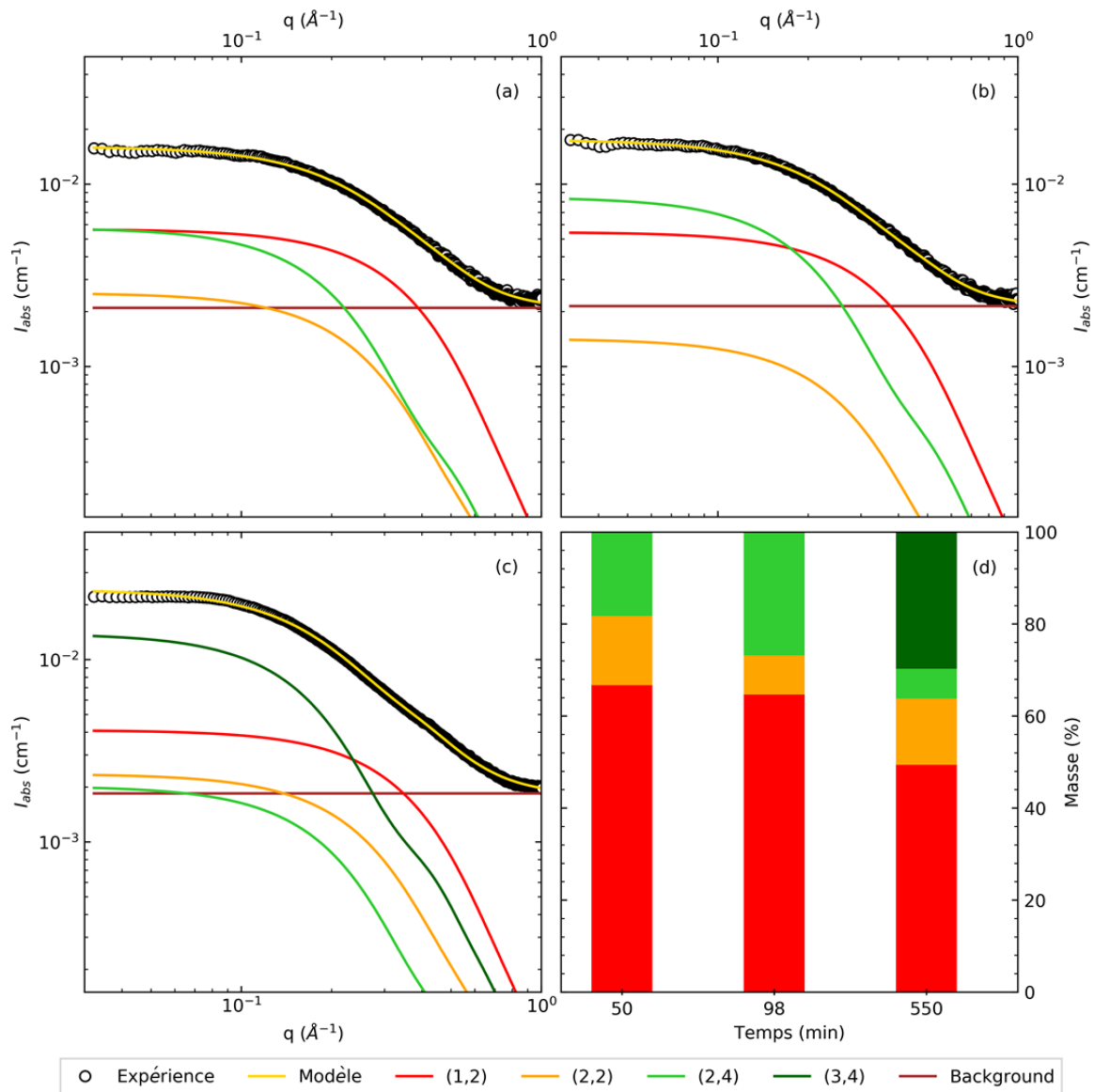


Figure B.3 – Ajustement par une combinaison de proto-imogolites des courbes SAXS (cercles vides noirs) de la cinétique 6 à 50 minutes (a), 98 minutes (b) et 550 minutes (c). Le graphique (d) représente la proportion en masse de chacune des proto-imogolites aux différents temps (i.e.  $I_0$  minimale, fin de la session de mesure et après la période de vieillissement).

## B.4 Effet du ratio molaire Si/Al : modélisation des courbes de diffusion X des échantillons 1 à 3

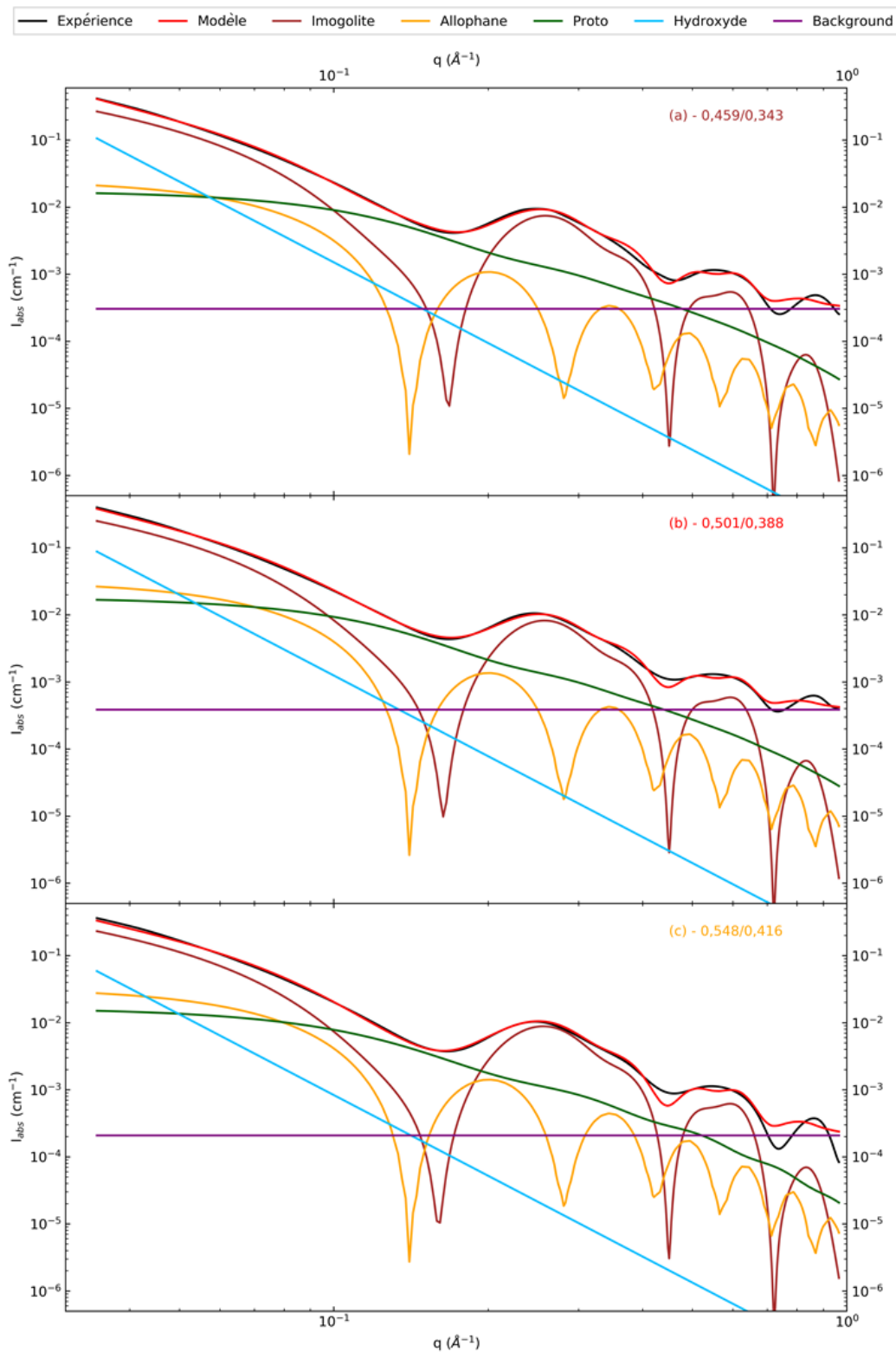


Figure B.4 – Courbes SAXS des dispersions (noires) 1 (a), 2 (b) et 3 (c) avec leur modèle (rouge) et les composantes des différentes espèces : imogolite (marron), allophane (orange), proto-imogolite (vert foncé), hydroxyde d'aluminium (cyan) et le background (violet). Les ratios molaires Si/Al avant et après dialyse sont rappelés pour chaque dispersion.

## B.5 Effet du ratio molaire Si/Al : modélisation des courbes de diffusion X des échantillons 4 à 6

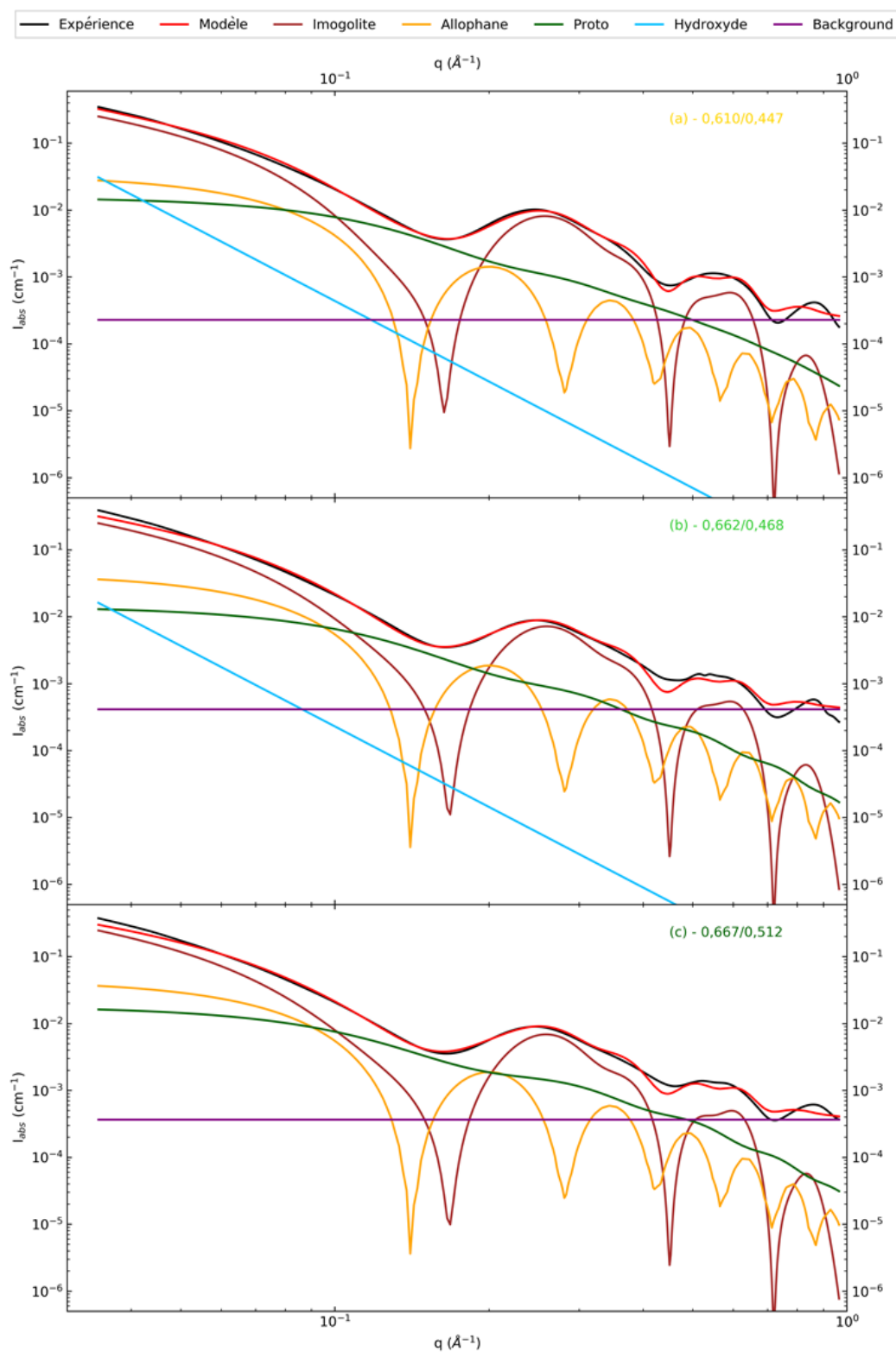


Figure B.5 – Courbes SAXS des dispersions (noires) 4 (a), 5 (b) et 6 (c) avec leur modèle (rouge) et les composantes des différentes espèces : imogolite (marron), allophane (orange), proto-imogolite (vert foncé), hydroxyde d'aluminium (cyan) et le background (violet). Les ratios molaire Si/Al avant et après dialyse sont rappelés pour chaque dispersion.

## B.6 Effet du ratio molaire Si/Al : modélisation des courbes de diffusion X des échantillons 7 à 9

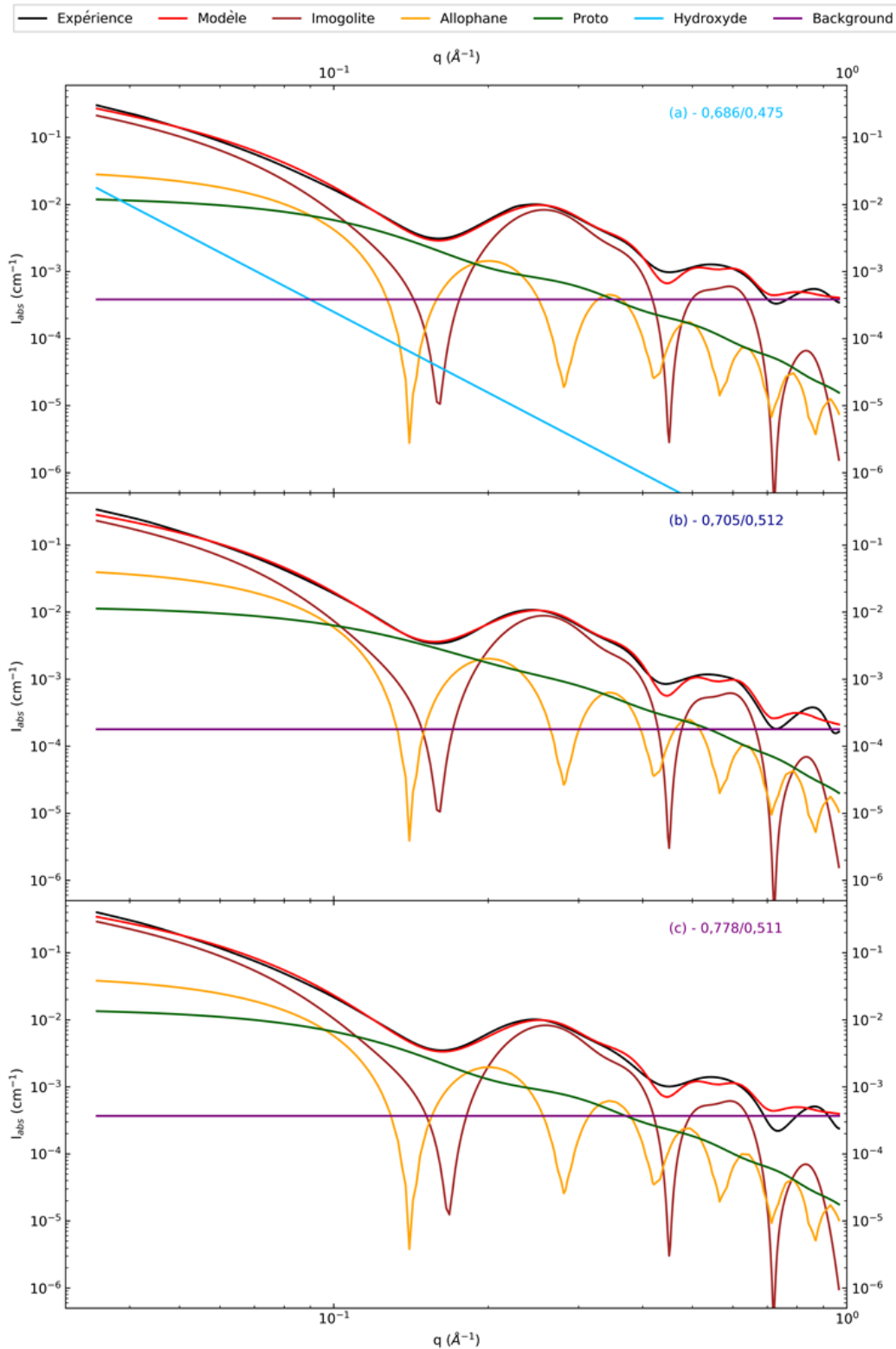


Figure B.6 – Courbes SAXS des dispersions (noires) 7 (a), 8 (b) et 9 (c) avec leur modèle (rouge) et les composantes des différentes espèces : imogolite (marron), allophane (orange), proto-imogolite (vert foncé), hydroxyde d'aluminium (cyan) et le background (violet). Les ratios molaires Si/Al avant et après dialyse sont rappelés pour chaque dispersion.

## B.7 Imogolites hybrides avec une substitution à 20 % du TMMS

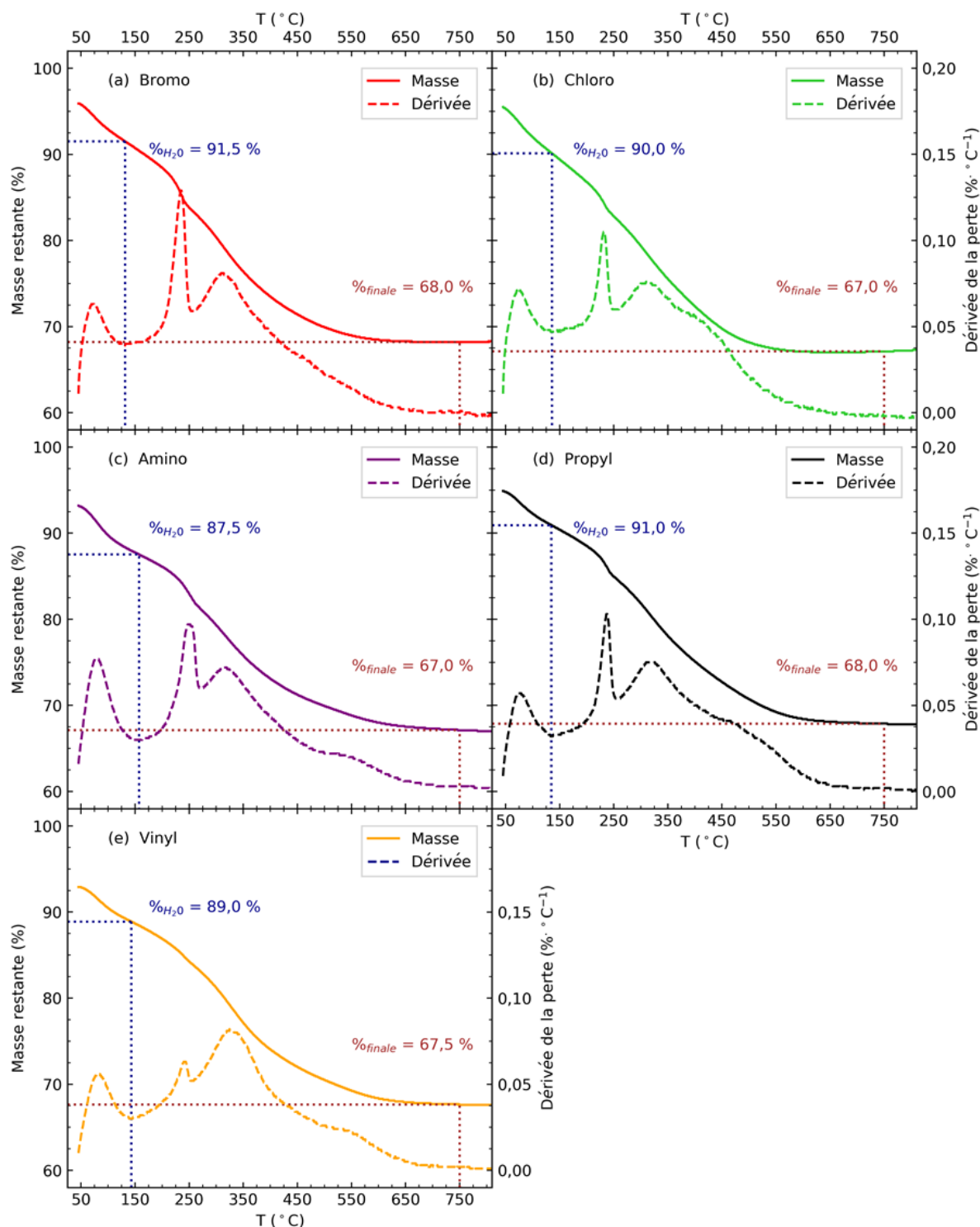


Figure B.7 - Spectres ATG (courbes pleines) et DTG (courbes en tiret) de l'imogolite-méthylée (a), l'imogolite-bromo (b), l'imogolite-chloro (c), l'imogolite-amino (d), l'imogolite-propyl (e) et vinyl (f) avec une substitution initiale de 20 %. Les droites en pointillé bleues et marrons correspondent respectivement aux pourcentages massiques restants après élimination de l'eau adsorbée  $\%_{\text{H}_2\text{O}}$  et fin d'expérience  $\%_{\text{finale}}$ .

Tableau B.1 – Pourcentages de masse perdue associés à l'élimination de l'eau physisorbée  $\%_{\text{déshydratation}}$  (pour  $T < 260^{\circ}\text{C}$ ) et à l'élimination des groupes organiques/déshydroxylation  $\%_{\text{organique/déshydroxylation}}$  (pour  $T > 260^{\circ}\text{C}$ ) pour l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides avec une substitution initiale de 20 %. Le deuxième pourcentage a été normalisé en éliminant la composante liée à l'eau physisorbée.

Imogolite	$\%_{\text{déshydratation}}$	$\%_{\text{organique/déshydroxylation}}$
Bromo	17,0	18,0
Chloro	18,0	18,5
Amino	18,0	18,5
Propyl	15,5	19,5
Vinyl	16,5	19,0

Tableau B.2 – Taux de dopage des groupes méthyles dans le cas des hypothèses 1  $\%_{\text{dopage}}^{\text{hypo 1}}$  et 2  $\%_{\text{dopage}}^{\text{hypo 2}}$  pour la substitution à 20 % du TMMS. Le nombre de groupes méthyles remplacés par les groupes dopants par anneau de 16 motifs sont également indiqués (respectivement  $N_{\text{anneau}}^{\text{hypo 1}}$  et  $N_{\text{anneau}}^{\text{hypo 2}}$ ).

Imogolite	$\%_{\text{dopage}}^{\text{hypo 1}}$	$N_{\text{anneau}}^{\text{hypo 1}}$	$\%_{\text{dopage}}^{\text{hypo 2}}$	$N_{\text{anneau}}^{\text{hypo 2}}$
Bromo	1,6	0,3	6,5	1,0
Chloro	6,5	1,0	22,2	3,6
Amino	5,2	0,8	17,7	2,8
Propyl	18,8	3,0	41,8	6,7
Vinyl	36,2	5,8	87,4	14,0

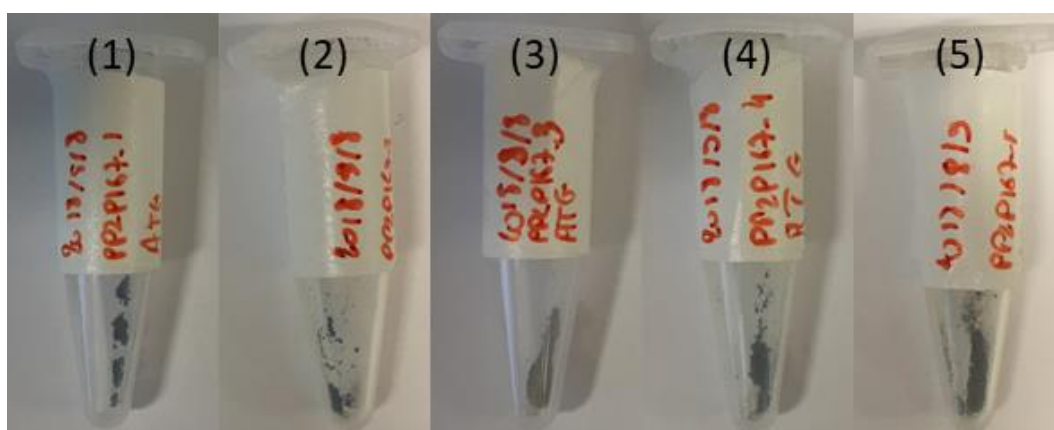


Figure B.8 – Photos des poudres d'imogolite-bromo (1), d'imogolite-chloro (2), d'imogolite-amino (3) d'imogolite-propyl (4) et d'imogolite-vinyl (5) pour une substitution initiale de 20 % du TMMS après les expériences d'ATG.



## B.8 Imogolites hybrides avec une substitution à 50 % du TMMS

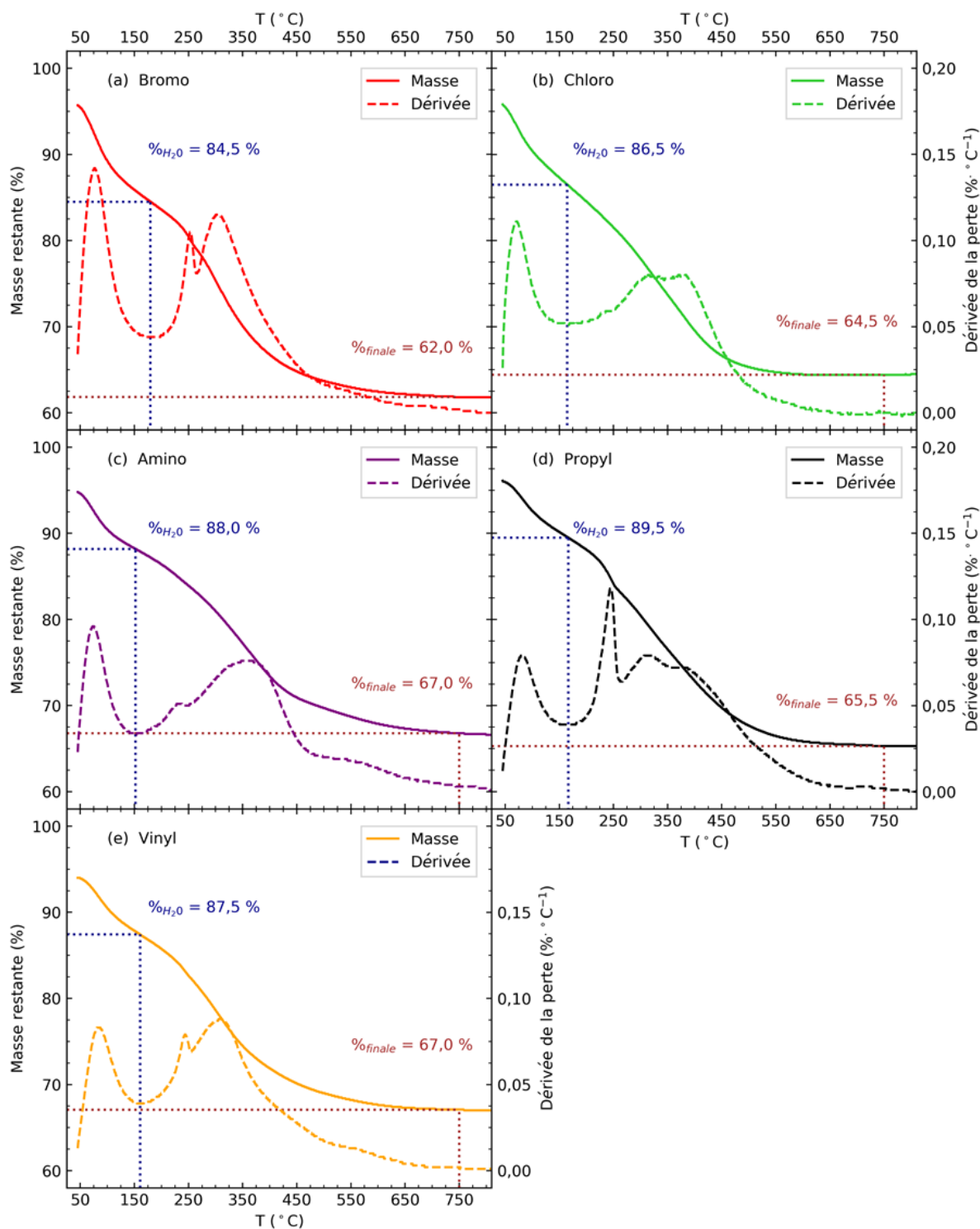


Figure B.9 – Spectres ATG (courbes pleines) et DTG (courbes en tiret) de l'imogolite-méthylée (a), l'imogolite-bromo (b), l'imogolite-chloro (c), l'imogolite-amino (d), l'imogolite-propyl (e) et vinyl (f) avec une substitution initiale de 20 %. Les droites en pointillé bleues et marrons correspondent respectivement aux pourcentages massiques restants après élimination de l'eau adsorbée  $\%_{H_2O}$  et fin d'expérience  $\%_{finale}$ .

Tableau B.3 – Pourcentages de masse perdue associés à l'élimination de l'eau physisorbée  $\%_{\text{déshydratation}}$  (pour  $T < 260^{\circ}\text{C}$ ) et à l'élimination des groupes organiques/déshydroxylation  $\%_{\text{organique/déshydroxylation}}$  (pour  $T > 260^{\circ}\text{C}$ ) pour l'imogolite-méthylée et les imogolites hybrides avec une substitution initiale de 50 %. Le deuxième pourcentage a été normalisé en éliminant la composante liée à l'eau physisorbée.

Imogolite	$\%_{\text{déshydratation}}$	$\%_{\text{organique/déshydroxylation}}$
Bromo	20,5	22,0
Chloro	19,0	20,5
Amino	16,5	20,0
Propyl	16,5	21,5
Vinyl	18,0	18,5

Tableau B.4 – Taux de dopage des groupes méthyles dans le cas des hypothèses 1  $\%_{\text{dopage}}^{\text{hypo 1}}$  et 2  $\%_{\text{dopage}}^{\text{hypo 2}}$  pour la substitution à 50 % du TMMS. Le nombre de groupes méthyles remplacés par les groupes dopants par anneau de 16 motifs sont également indiqués (respectivement  $N_{\text{anneau}}^{\text{hypo 1}}$  et  $N_{\text{anneau}}^{\text{hypo 2}}$ ).

Imogolite	$\%_{\text{dopage}}^{\text{hypo 1}}$	$N_{\text{anneau}}^{\text{hypo 1}}$	$\%_{\text{dopage}}^{\text{hypo 2}}$	$N_{\text{anneau}}^{\text{hypo 2}}$
Bromo	11,1	1,7	19,1	3,1
Chloro	21,5	3,4	42,4	6,8
Amino	13,6	2,2	29,0	4,6
Propyl	35,6	5,7	64,5	10,3
Vinyl	18,5	3,0	63,6	10,2

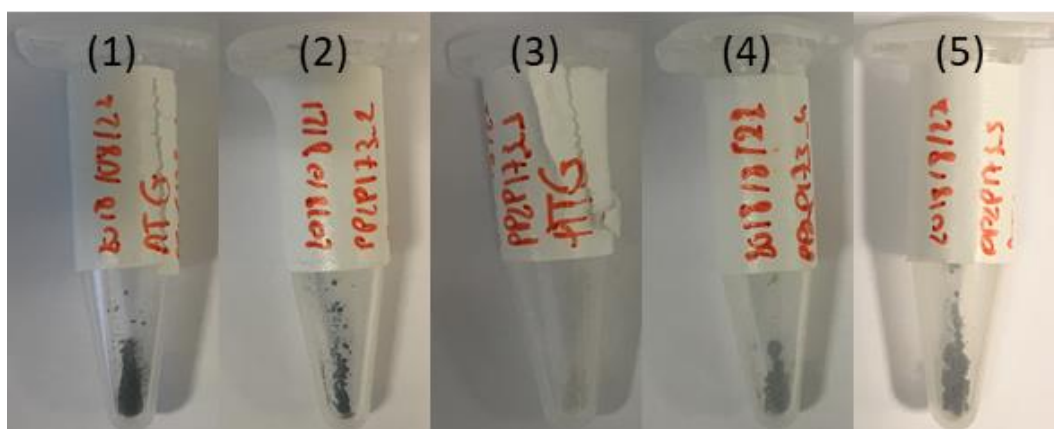


Figure B.10 – Photos des poudres d'imogolite-bromo (1), d'imogolite-chloro (2), d'imogolite-amino (3) d'imogolite-propyl (4) et d'imogolite-vinyl (5) pour une substitution initiale de 50 % du TMMS après les expériences d'ATG.

### B.9 Spectres IR de l'imogolite-amino et l'imogolite-vinyl à 5 % de substitution du TMMS et chauffées à 100°C

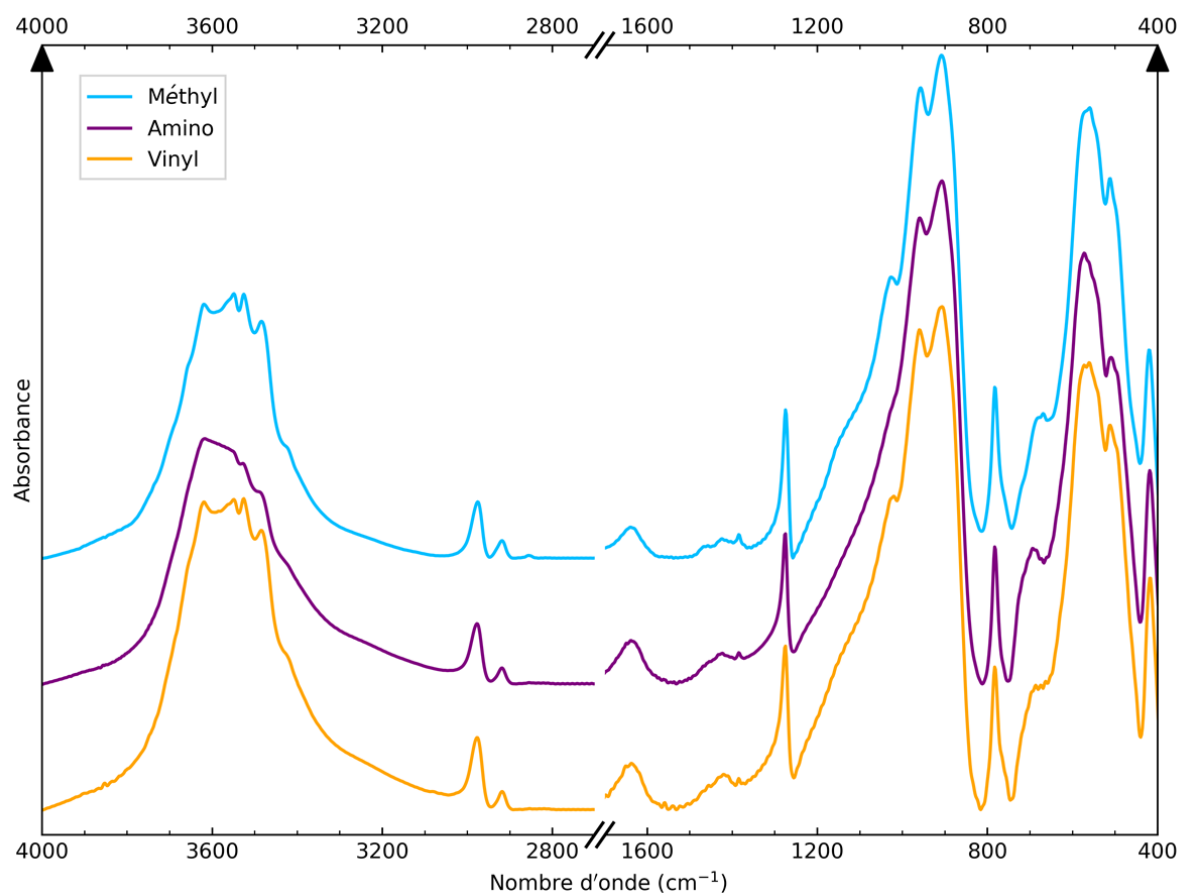


Figure B.11 – Spectres IR des dispersions d'imogolite-méthylée (cyan), d'imogolite-amino (violet) et d'imogolite-vinyl (orange) avec une substitution initiale de 5 % du TMMS et chauffées à 100°C. la courbe associée à l'imogolite-méthylée correspond à la courbe violette de la Figure 4.14.

## B.10 Isotherme d'adsorption du Nile Red extrait depuis la phase organique de dodécane par les imogolites hybrides

Tableau B.5 – Concentration en imogolite dans la phase aqueuse et absorbance mesurée à  $\lambda = 491$  nm dans la phase organique après la période d'agitation.  $C_{NR/C12}$  et  $C_{NR/imo}$  représentent respectivement les concentrations en Nile Red restant dans le dodécane et dans la cavité interne de l'imogolite à l'équilibre.

Isotherme adsorption système imo-Bromo/C12/NR					
Echantillon	$C_{imo}$ (mM)	$A_e(491)$	$C_{NR/C12}$ ( $\mu$ M)	$C_{NR/imo}$ (mM)	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )
1	33,7	0,013	0,3	17,1	1,2
2	22,4	0,026	0,7	25,3	1,8
3	11,2	0,055	1,4	49,0	3,4
4	8,4	0,088	2,3	63,0	4,4
5	5,6	0,150	3,9	87,9	6,1
6	2,8	0,296	7,6	144,6	10,1
7	1,1	0,556	14,3	222,6	15,6
8	0,8	0,624	16,1	248,7	17,4
9	0,6	0,726	18,7	263,6	18,4
10	0,3	0,846	21,8	270,4	18,9
11	0,1	0,904	23,3	368,9	25,8

Isotherme adsorption système imo-Chloro/C12/NR					
Echantillon	$C_{imo}$ (mM)	$A_e(491)$	$C_{NR/C12}$ ( $\mu$ M)	$C_{NR/imo}$ (mM)	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )
1	32,5	0,013	0,3	18,1	1,3
2	21,9	0,023	0,6	26,7	1,9
3	11,0	0,077	2,0	49,6	3,5
4	8,3	0,099	2,6	64,6	4,5
5	5,4	0,174	4,5	89,3	6,2
6	2,7	0,348	9,0	139,5	9,7
7	1,1	0,614	15,8	204,2	14,3
8	0,8	0,684	17,6	221,7	15,5
9	0,5	0,768	19,8	241,2	16,9
10	0,2	0,872	22,5	263,1	18,4
11	0,1	0,944	24,3	238,6	16,7

Isotherme adsorption système imo-Amino/C12/NR					
Echantillon	$C_{imo}$ (mM)	$A_e(491)$	$C_{NR/C12}$ ( $\mu$ M)	$C_{NR/imo}$ (mM)	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )
1	41,6	0,007	0,2	13,9	1,0
2	27,7	0,009	0,2	21,1	1,5
3	14,0	0,021	0,5	40,8	2,9
4	10,5	0,033	0,9	53,8	3,8
5	7,0	0,064	1,7	79,2	5,5
6	3,5	0,218	5,6	131,6	9,2
7	1,4	0,504	13,0	209,2	14,6
8	1,0	0,593	15,3	229,0	16,0
9	0,7	0,703	18,1	243,6	17,0
10	0,3	0,841	21,7	256,6	17,9
11	0,1	0,930	24,0	246,5	17,2

## B.11 Déconvolution des spectres d'absorbance de l'isotherme imo-CH<sub>3</sub>/C12/NR

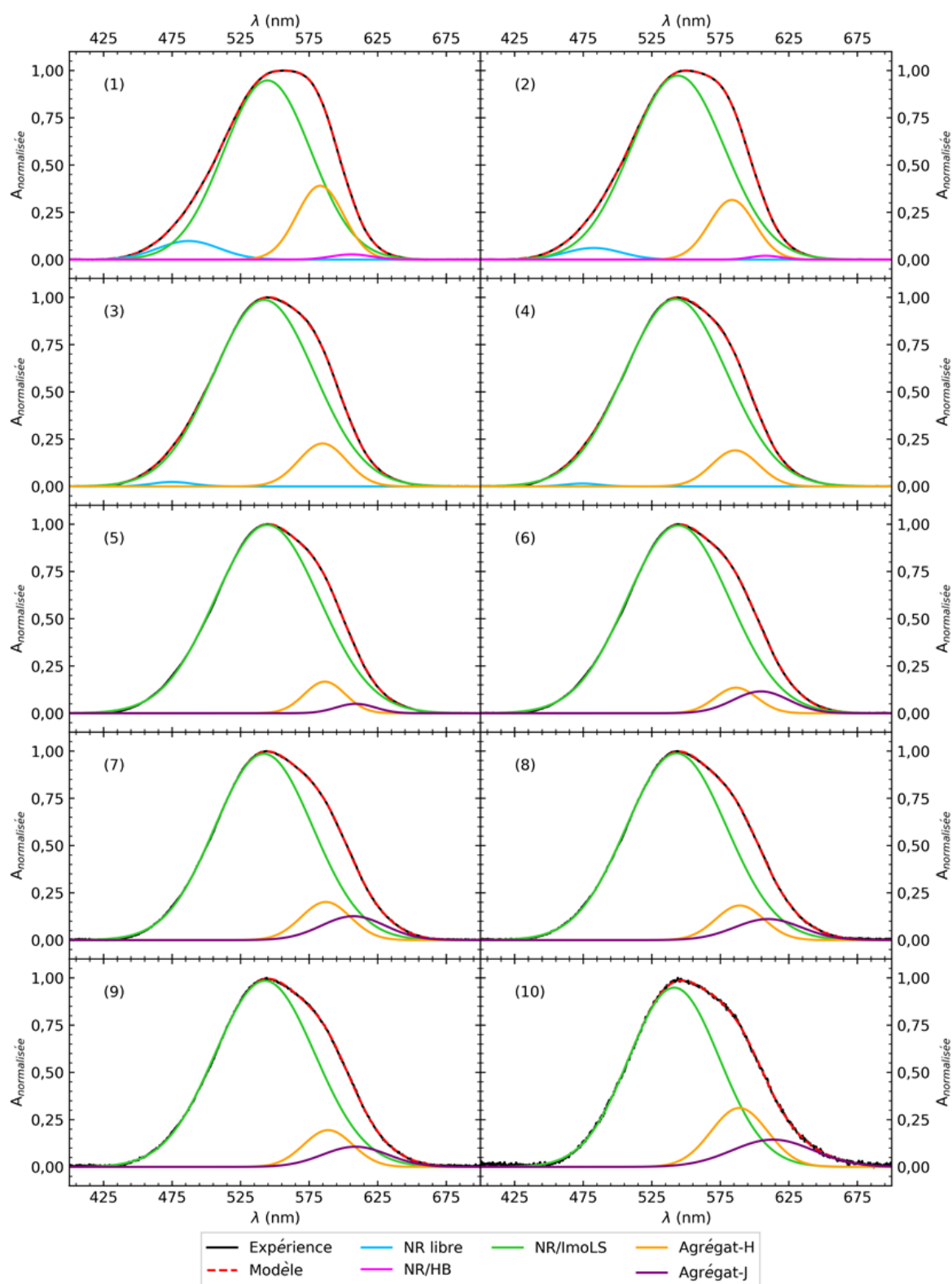


Tableau B.6 – Positions de l'absorbance maximale et intégrales normalisées des différentes gaussiennes utilisées pour modéliser les spectres d'absorbance mesurés dans le cas de l'isotherme d'adsorption système Imo-CH<sub>3</sub>/C12/NR.

Isotherme adsorption système imo-CH <sub>3</sub> /C12/NR												
$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	NR libre		NR/ImoLS		Agrégat-H		NR/HB		Agrégat-J		–	
	$\lambda_1$ (nm)	Int <sub>1</sub> (%)	$\lambda_2$ (nm)	Int <sub>2</sub> (%)	$\lambda_3$ (nm)	Int <sub>3</sub> (%)	$\lambda_4$ (nm)	Int <sub>4</sub> (%)	$\lambda_5$ (nm)	Int <sub>5</sub> (%)	$\lambda_6$ (nm)	Int <sub>6</sub> (%)
1,3	487	5,6	545	76,5	583	16,9	606	1,0	–	–	–	–
2,0	483	3,1	544	83,2	584	13,1	608	0,6	–	–	–	–
3,9	475	0,9	542	89,4	585	9,8	–	–	–	–	–	–
5,1	474	0,5	542	91,5	586	8,0	–	–	–	–	–	–
7,1	–	–	544	92,2	586	6,0	–	–	609	1,7	–	–
10,4	–	–	544	89,4	586	5,0	–	–	605	5,6	–	–
13,8	–	–	542	84,3	587	8,7	–	–	607	7,0	–	–
14,0	–	–	543	85,9	589	7,6	–	–	610	6,4	–	–
14,7	–	–	543	85,6	589	8,3	–	–	609	6,1	–	–
14,5	–	–	541	74,5	589	15,3	–	–	613	10,2	–	–

## B.12 Déconvolution des spectres d'absorbance de l'isotherme système imo-Bromo/C12/NR

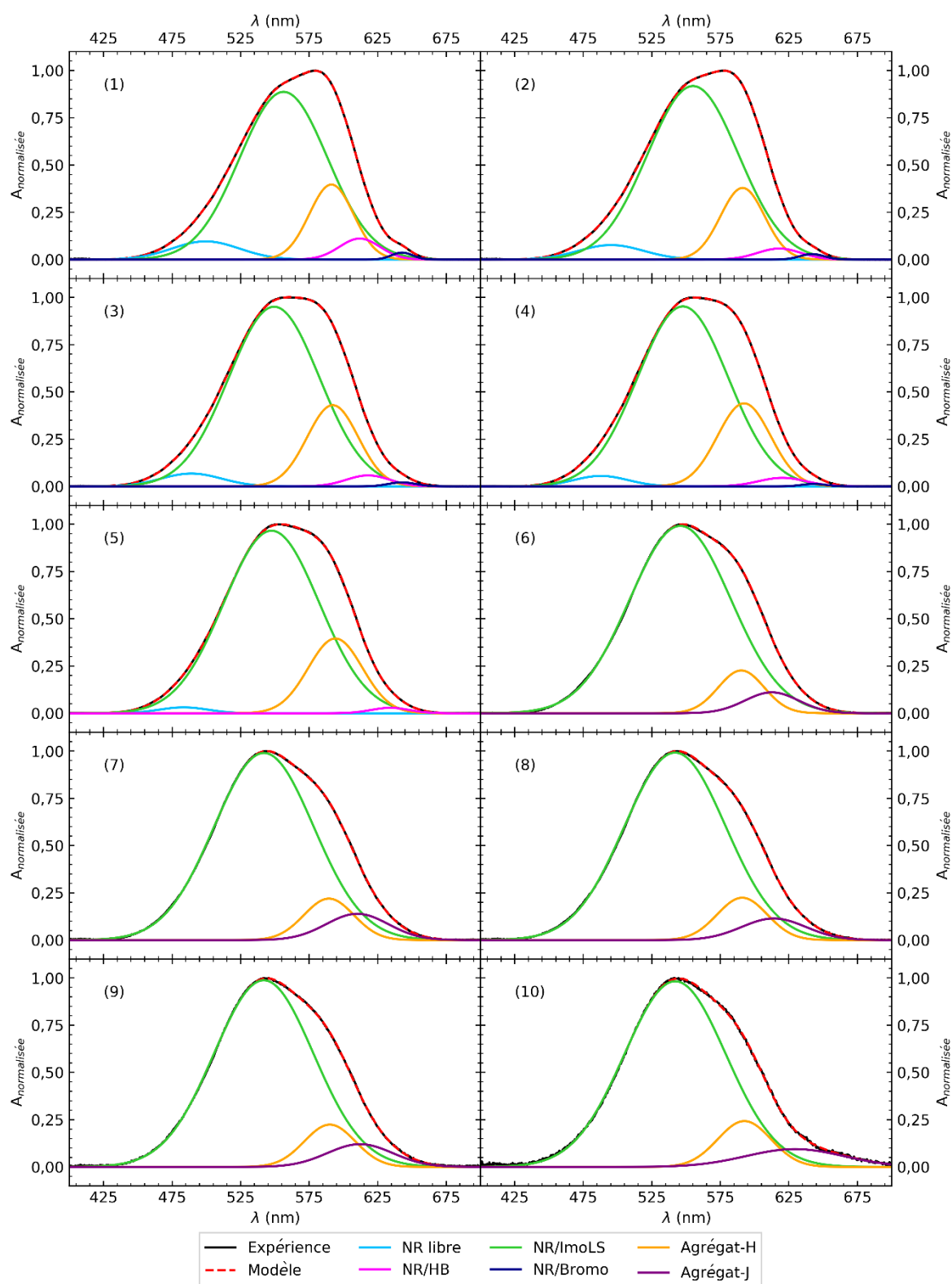


Figure B.13 – Déconvolution spectrale des spectres d'absorbance normalisés du Nile Red piégé dans l'imogolite-méthylée dans le cas de l'isotherme système Imo-Bromo/C12/NR. Les différents graphiques sont associés aux différents piluliers de la Figure 6.12 2<sup>ème</sup> ligne.

Tableau B.7 – Positions de l'absorbance maximale et intégrales normalisées des différentes gaussiennes utilisées pour modéliser les spectres d'absorbance mesurés dans le cas de l'isotherme d'adsorption système Imo-Bromo/C12/NR.

Isotherme adsorption système imo-Bromo/C12/NR												
$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	NR libre		NR/ImoLS		Agrégat-H		NR/HB		Agrégat-J		NR/Bromo	
	$\lambda_1$ (nm)	Int <sub>1</sub> (%)	$\lambda_2$ (nm)	Int <sub>2</sub> (%)	$\lambda_3$ (nm)	Int <sub>3</sub> (%)	$\lambda_4$ (nm)	Int <sub>4</sub> (%)	$\lambda_5$ (nm)	Int <sub>5</sub> (%)	$\lambda_6$ (nm)	Int <sub>6</sub> (%)
1,2	499	6,1	556	72,7	591	16,4	612	4,2	–	–	643	0,7
1,8	495	4,5	555	75,8	591	15,2	612	3,8	–	–	642	0,6
3,4	489	3,6	549	74,6	592	19,1	618	2,2	–	–	643	0,5
4,4	488	2,6	548	74,9	592	20,3	620	1,9	–	–	643	0,3
6,1	483	1,3	548	79,3	594	18,5	634	0,9	–	–	–	–
10,1	–	–	546	86,0	590	8,9	–	–	613	5,1	–	–
15,6	–	–	542	83,4	589	9,2	–	–	610	7,3	–	–
17,4	–	–	542	84,4	591	9,4	–	–	614	6,2	–	–
18,4	–	–	542	83,6	590	9,7	–	–	612	6,7	–	–
18,9	–	–	542	81,8	593	10,6	–	–	629	7,6	–	–



### B.13 Déconvolution des spectres d'absorbance de l'isotherme système imo-Chloro/C12/NR

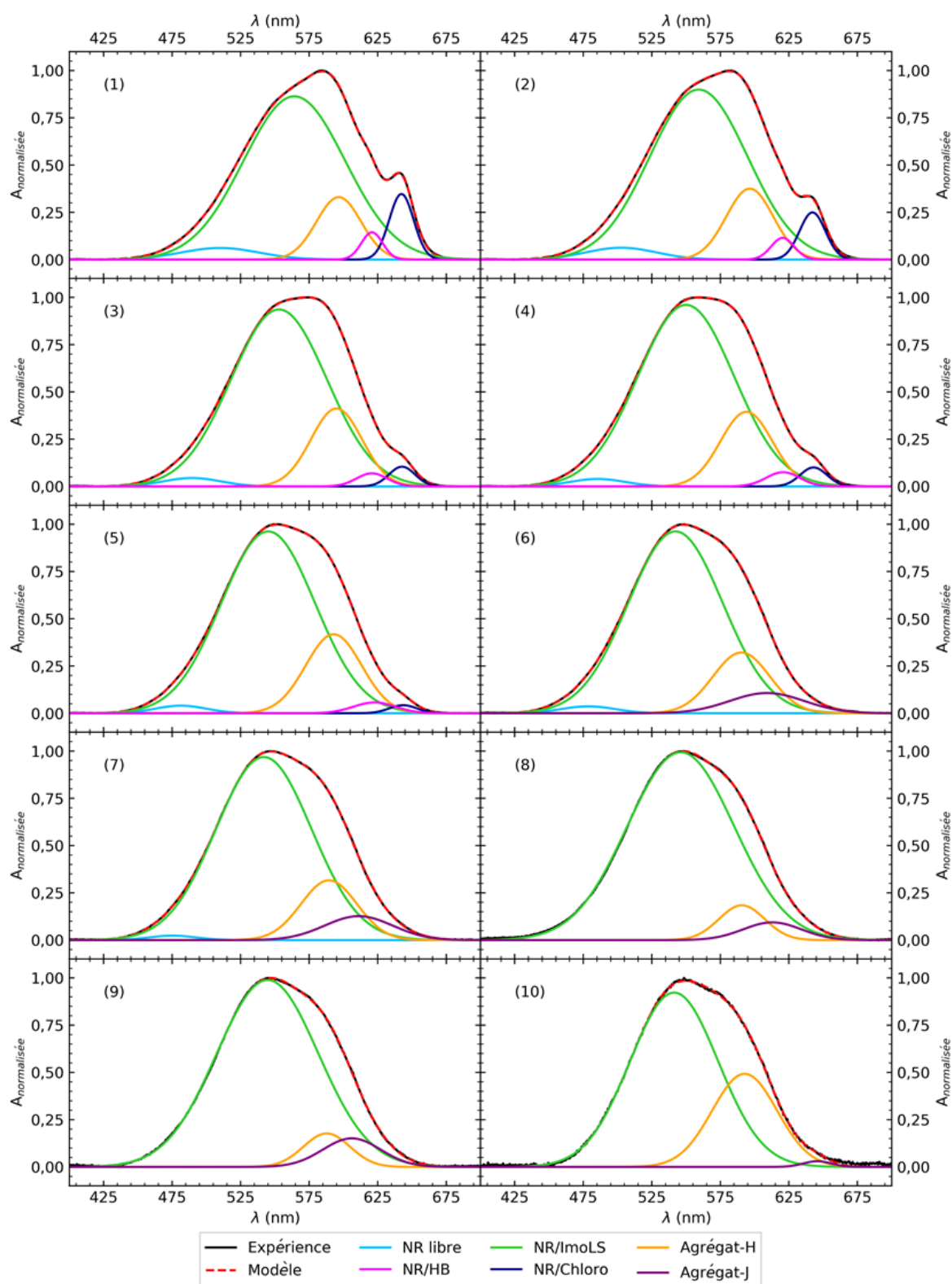


Figure B.14 – Déconvolution spectrale des spectres d'absorbance normalisés du Nile Red piégé dans l'imegolite-méthylée dans le cas de l'isotherme système Imo-Chloro/C12/NR. Les différents graphiques sont associés aux différents piluliers de la Figure 6.12 3<sup>ème</sup> ligne.

Tableau B.8 – Positions de l'absorbance maximale et intégrales normalisées des différentes gaussiennes utilisées pour modéliser les spectres d'absorbance mesurés dans le cas de l'isotherme d'adsorption système Imo-Chloro/C12/NR.

Isotherme adsorption système imo-Chloro/C12/NR												
$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	NR libre		NR/ImoLS		Agrégat-H		NR/HB		Agrégat-J		NR/Chloro	
	$\lambda_1$ (nm)	Int <sub>1</sub> (%)	$\lambda_2$ (nm)	Int <sub>2</sub> (%)	$\lambda_3$ (nm)	Int <sub>3</sub> (%)	$\lambda_4$ (nm)	Int <sub>4</sub> (%)	$\lambda_5$ (nm)	Int <sub>5</sub> (%)	$\lambda_6$ (nm)	Int <sub>6</sub> (%)
1,3	510	4,0	564	73,8	597	12,4	621	2,6	–	–	642	7,1
1,9	503	3,7	559	73,8	596	14,8	620	2,2	–	–	642	5,4
3,5	490	2,1	553	75,9	595	17,8	621	1,8	–	–	643	2,3
6,2	482	1,7	546	76,2	592	19,1	620	2,0	–	–	643	1,0
9,7	481	2,1	543	74,9	590	15,1	–	–	609	7,8	–	–
11,7	479	1,7	542	76,3	590	15,4	–	–	609	6,7	–	–
14,3	475	0,9	542	77,2	589	14,7	–	–	611	7,2	–	–
15,5	–	–	546	88,4	591	7,0	–	–	613	4,5	–	–
16,9	–	–	545	85,6	588	7,0	–	–	606	7,4	–	–
18,4	–	–	541	71,2	593	28,0	–	–	646	0,7	–	–

## B.14 Déconvolution des spectres d'absorbance de l'isotherme système imo-Amino/C12/NR

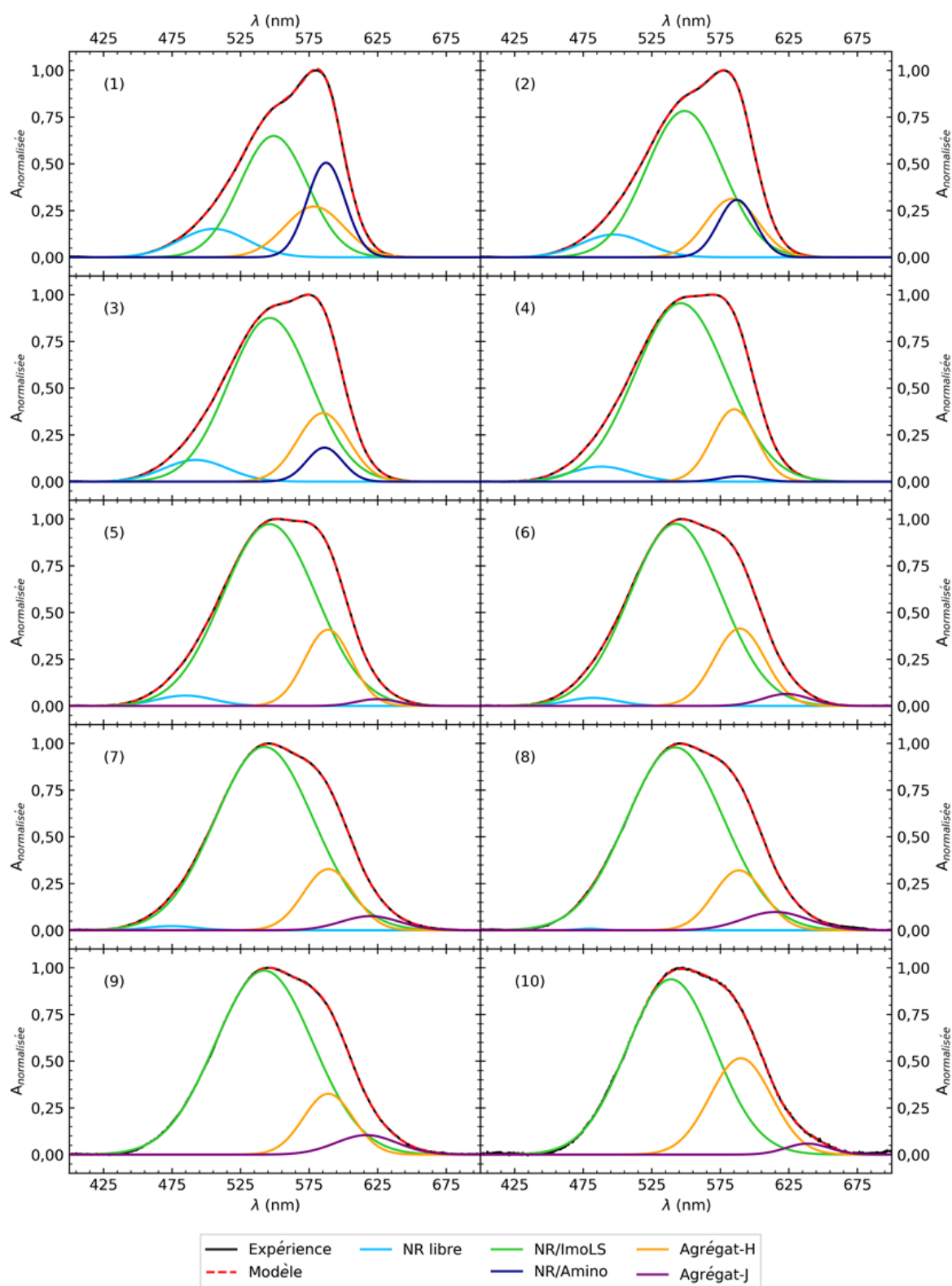


Tableau B.9 – Positions de l'absorbance maximale et intégrales normalisées des différentes gaussiennes utilisées pour modéliser les spectres d'absorbance mesurés dans le cas de l'isotherme d'adsorption système Imo-Amino/C12/NR.

Isotherme adsorption système imo-Amino/C12/NR												
$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	NR libre		NR/ImoLS		Agrégat-H		NR/HB		Agrégat-J		NR/Amino	
	$\lambda_1$ (nm)	Int <sub>1</sub> (%)	$\lambda_2$ (nm)	Int <sub>2</sub> (%)	$\lambda_3$ (nm)	Int <sub>3</sub> (%)	$\lambda_4$ (nm)	Int <sub>4</sub> (%)	$\lambda_5$ (nm)	Int <sub>5</sub> (%)	$\lambda_6$ (nm)	Int <sub>6</sub> (%)
1,0	505	11,5	549	49,1	579	17,9	–	–	–	–	587	21,5
1,5	497	8,2	549	62,9	584	17,0	–	–	–	–	587	11,9
2,9	492	7,1	546	68,9	585	17,9	–	–	–	–	586	6,2
3,8	488	4,5	546	79,0	585	15,5	–	–	–	–	589	1,0
7,0	485	2,8	546	79,4	589	16,6	–	–	624	1,3	–	–
11,5	482	1,9	542	77,3	589	18,2	–	–	623	2,6	–	–
14,6	475	0,9	542	81,4	589	14,0	–	–	620	3,7	–	–
16,0	480	0,2	542	80,7	589	13,8	–	–	615	5,4	–	–
17,0	–	–	542	81,0	589	13,6	–	–	617	5,4	–	–
17,9	–	–	539	70,6	590	27,2	–	–	639	2,2	–	–



# C

## Discussions théoriques sur les mesures thermogravimétriques et sur la fonctionnalisation de la cavité interne de l'imogolite- méthylée

### Table des matières

---

C.1	Mesures thermogravimétriques : origine du pic vers 250°C.....	342
C.2	Discussion sur la relation possible entre réactivité des silanes et dopage de la surface interne .....	344
C.3	Discussion sur la distribution des fonctions dopantes durant la formation des premiers intermédiaires .....	347
C.4	Bibliographie.....	350

## C.1 Mesures thermogravimétriques : origine du pic vers 250°C

En couplant l'analyse thermogravimétrique à la spectrométrie de masse, Zanzottera et *coll.* montrent que, pour l'imogolite-hydroxyle et l'imogolite-méthylée, de l'eau est éliminée tout au long de l'augmentation de température.<sup>1</sup> L'analyse spectrométrique de masse révèle deux pertes de masses proéminentes vers 130°C et 410°C liées respectivement à la libération de l'eau piégée dans des pores (Figure C.1) et à la déshydroxylation. Dans le cas de l'imogolite-hydroxyle, la déshydratation complète est atteinte vers 250°C.<sup>2</sup> Nous pouvons observer que certaines des courbes DTG mesurées (Figure 5.10 a, Figure B.7 et Figure B.8) ont un pic fin vers 250°C qui représente environ 1 % de la perte de masse totale. L'étude menée par Zanzottera et *coll.* met en évidence que cette perte peut être attribuée à l'élimination de molécules d'eau. La déshydroxylation commençant vers 300°C, nous pouvons supposer que cette eau se trouve dans un environnement confiné qui peut correspondre aux pores de type B de la Figure C.1.

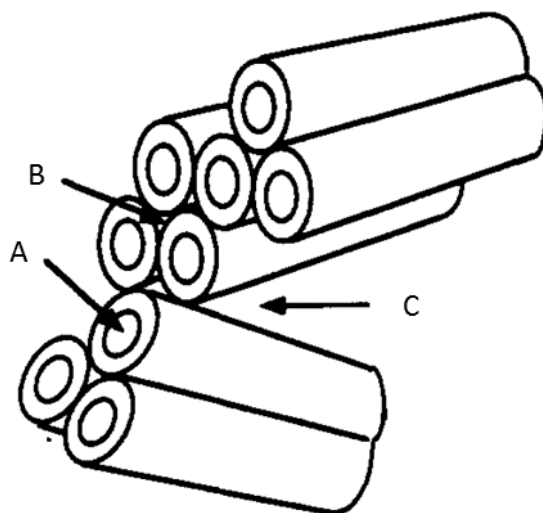


Figure C.1 - Représentation schématique des agrégats formés par l'imogolite. Les pores A, B et C correspondent respectivement aux espaces dans la cavité interne, entre les nanotubes agrégés et entre des agrégats. Ces trois types de pores définissent des environnements différents pour les molécules d'eau.<sup>3</sup>

Nous avons vu au travers d'images cryo-MET que les imogolites-méthylées forment des paquets de quelques tubes (Figure 4.2). Si celles-ci sont arrangées idéalement selon une maille hexagonale 2D (Figure C.2), la taille du pore de type B  $r_{pore}^B$  est définie par :

$$r_{pore}^B = h - r_{ext} - r_{ins} \quad (C.1)$$

avec  $h = r_{ext}\sqrt{3}$  la hauteur du triangle équilatéral formé par les centres des trois nanotubes,  $r_{ext}$  le rayon externe de l'imogolite et  $r_{ins} = r_{ext}\frac{\sqrt{3}}{3}$  le rayon du cercle inscrit. L'équation (C.1) devient alors :

$$r_{pore}^B = r_{ext} \left( \frac{2\sqrt{3} - 3}{3} \right) \quad (C.2)$$

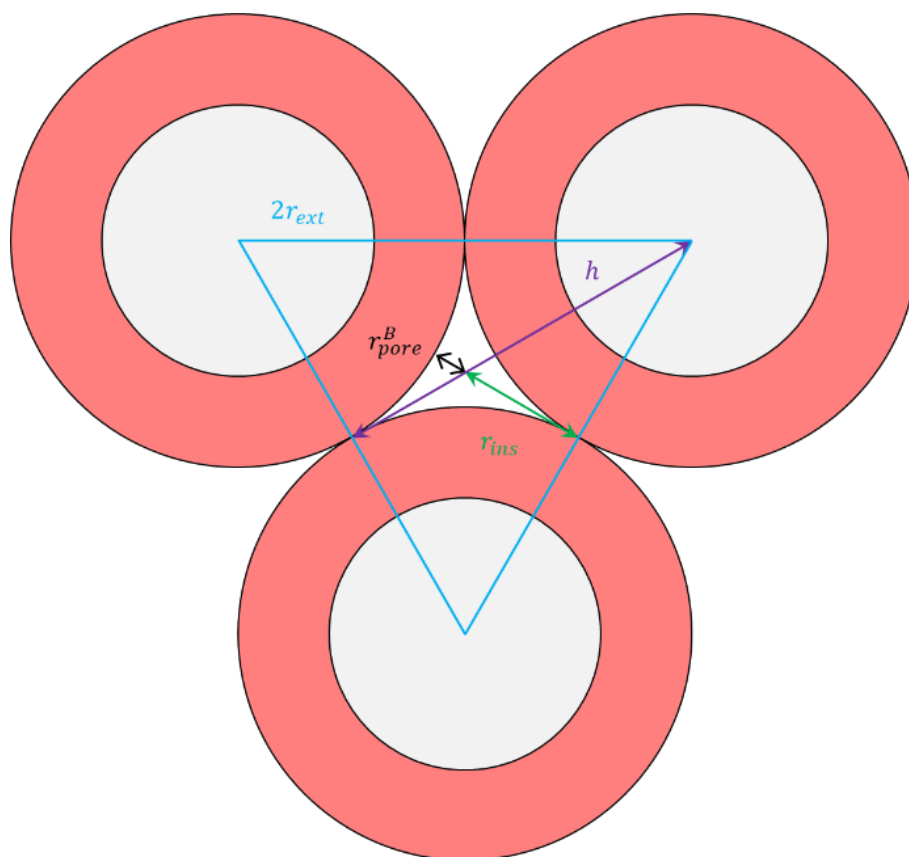


Figure C.2 - Schéma représentant un paquet d'imogolites-méthylées agrégées selon une maille hexagonale 2D.  $r_{ext}$  (cyan),  $r_{ins}$  (vert),  $r_{pore}^B$  (noir) et  $h$  (violet) sont respectivement les rayons externe des nanotubes, du cercle inscrit, du pore type B et de la hauteur du triangle équilatéral formé par le centre des 3 imogolites. Les zones en rouge correspondent à la paroi des nanotubes.

Les imogolites hydroxyles et méthylées ont respectivement des rayons externes de 1,2 et 1,5 nm, la taille des pores pour ces deux nanotubes est donc de 0,37 et 0,46 nm. Concernant l'imogolite-hydroxyle cette valeur est similaire à celle exprimée par Ackerman et *coll.*, *i.e.* comprise entre 0,3 et 0,4 nm.<sup>3</sup> Concernant l'imogolite-méthylée, Zanzoterra et *coll.* considèrent les imogolites comme des ellipsoïdes et non comme des cylindres.<sup>4</sup> Les pores de type B des imogolites-méthylées sont alors 3 fois grands que ceux des imogolites-hydroxyles. Les pores de type B, pour l'imogolites-méthylée, sont ainsi suffisamment larges pour qu'au moins une molécule d'eau puisse y pénétrer. Cette eau confinée nécessitera alors une température plus élevée afin d'être éliminée.

Si nous considérons qu'il y a une molécule d'eau dans chacun de ces pores et que les imogolites s'arrangent suivant une maille hexagonale 2D, il y a alors 2 molécules d'eau associées par anneau de 16 motifs. La perte de masse associée à l'élimination de ces molécules est ainsi de 1,1 % correspondant approximativement à celles observées expérimentalement (Figure 5.10 a, Figure B.7 et Figure B.8).



## C.2 Discussion sur la relation possible entre réactivité des silanes et dopage de la surface interne

Lorsque que la modification de la cavité interne est faite après la synthèse des nanotubes par ajout d'un agent silanisant, les facteurs limitants la fonctionnalisation sont l'accessibilité aux sites réactionnels ainsi que la diffusion des réactifs dans la nanocavité.<sup>5,6</sup> Dans le cas où la modification est faite *in-situ* par substitution d'une partie du précurseur classique par un autre, le taux de dopage dépend entre autre du ratio molaire entre les précurseurs de silicium et d'aluminium (excès ou non du silicium) et de la réactivité des différents silanes vis-à-vis des octaèdres d'aluminium. Ici, le terme de réactivité ne rend pas compte explicitement des réactions d'hydrolyse, de condensation ou des questions quant à la solubilité des silanes utilisés mais correspond à la capacité à faire les trois liaisons Si–O–Al entre le tétraèdre de silicium hydrolysé et les octaèdres d'aluminium. Ainsi, une meilleure réactivité d'un silane par rapport à un autre signifie que celui-ci va former plus rapidement ces liaisons et être présent dans les proto-imogolites.

Concernant le ratio molaire entre les deux précurseurs, si celui-ci est de 0,5 (*i.e.* le rapport stœchiométrique de l'imogolite), si les deux précurseurs (Si et Al) ne sont consommés que pour former des nanotubes et en négligeant les bords, alors le dopage effectif  $\eta_{\text{effectif}}^{\text{dopage}}$  de la cavité interne correspond au taux de substitution  $\%_{\text{sub}}$ . Ce taux est défini comme le ratio molaire entre le silane dopant et la quantité totale de silicium.

Si maintenant nous considérons que le ratio molaire est supérieur au rapport stœchiométrique de l'imogolite alors le dopage effectif dépend alors de la réactivité entre les deux silanes. En effet, si les deux silanes ont la même réactivité, le dopage effectif correspond au taux de substitution (1). Si le silane dopant est le plus réactif, le dopage sera ainsi supérieur au taux de substitution (2). A l'inverse, si le silane dopant est le moins réactif, le dopage pourra ainsi être inférieur au taux de substitution (3).

Pour le cas (1), où les deux silanes ont la même réactivité, le dopage est défini par :

$$\eta_{\text{effectif}}^{\text{dopage}} = \%_{\text{sub}} = \frac{n_{\text{Si}}^{\text{dopant}}}{n_{\text{Si}}^{\text{total}}} \quad (\text{C.3})$$

avec  $n_{\text{Si}}^{\text{dopant}}$  et  $n_{\text{Si}}^{\text{total}}$  les quantités respectives de silicium dopant et de silicium total (dopant et méthylé).

Pour le cas (2) où le silane dopant est beaucoup plus réactif que le silane méthylé, celui-ci sera entièrement consommé en premier, le dopage s'exprime par :

$$\eta_{\text{effectif}}^{\text{dopage}} = \frac{n_{\text{Si}}^{\text{dopant}}}{n_{\text{Si}}^{\text{imo}}} = \frac{\%_{\text{sub}} * n_{\text{Si}}^{\text{total}}}{n_{\text{Si}}^{\text{imo}}} \quad (\text{C.4})$$

$$\eta_{\text{effectif}}^{\text{dopage}} = 2 * \%_{\text{sub}} * \frac{n_{\text{Si}}^{\text{total}}}{n_{\text{Al}}} \quad (\text{C.5})$$

avec  $n_{\text{Si}}^{\text{imo}}$  et  $n_{\text{Al}}$  les quantités respectives de silicium dans l'imogolite et d'aluminium.

Pour le cas (3) où le silane méthylé est beaucoup plus réactif que le silane dopant, celui-ci sera entièrement consommé en premier, le dopage devient alors :

$$\eta_{\text{effectif}}^{\text{dopage}} = 1 - \eta_{\text{effectif}}^{\text{TMMs}} = 1 - \frac{n_{\text{Si}}^{\text{TMMs}}}{n_{\text{Si}}^{\text{imo}}} = 1 - \frac{(1 - \%_{\text{sub}}) * n_{\text{Si}}^{\text{total}}}{n_{\text{Si}}^{\text{imo}}} \quad (\text{C.6})$$

$$\eta_{\text{effectif}}^{\text{dopage}} = 1 - 2 * (1 - \%_{\text{sub}}) * \frac{n_{\text{Si}}^{\text{total}}}{n_{\text{Al}}} \quad (\text{C.7})$$

avec  $\eta_{\text{effectif}}^{\text{TMMs}}$  la proportion effective de groupe méthyle dans la cavité interne.

Nous pouvons tout d'abord observer que pour les cas (2) et (3), le dopage effectif dépend du ratio molaire initial Si/Al *i.e.* de l'excès de silicium. Ensuite, nous pouvons remarquer que dans ce le cas (3) il existe des conditions pour lesquelles  $\eta_{\text{effectif}}^{\text{dopage}} \leq 0$  malgré la substitution d'une partie du précurseur méthylé. Ceci signifie que, dans ces conditions, il y a suffisamment de silanes méthylés pour qu'ils puissent occuper tous les sites tétraédriques dans la cavité interne. Ainsi, bien qu'une partie du silane soit substituée, la modification de la surface interne peut ne pas avoir lieu. Nous pouvons ainsi définir un taux de substitution minimal  $\%_{\text{sub}}^{\text{min}}$  au-delà duquel, tous les sites tétraédriques ne peuvent être occupés par les silanes méthylés car n'étant pas assez nombreux. Ce taux minimal, obtenu à partir de (C.7) dans le cas où  $\eta_{\text{effectif}}^{\text{dopage}} = 0$ , est défini par :

$$\%_{\text{sub}}^{\text{min}} = 1 - 0,5 * \frac{n_{\text{Al}}}{n_{\text{Si}}^{\text{total}}} \quad (\text{C.8})$$

Les taux effectifs de dopage obtenus à partir des équations (C.3), (C.5) et (C.7) pour les trois cas sont présentés en Figure C.3. Ceux-ci ont été calculés pour des ratios molaires Si/Al compris entre 0,525 et 0,600. Les courbes en vert, bleu et rouge correspondent respectivement au cas (1), (2) et (3). La zone hachurée correspond, quant à elle, au cas intermédiaire où les différences de réactivités entre les deux précurseurs de silicium ne sont pas significatives.

Ces calculs se font dans l'hypothèse où tout l'aluminium est consommé pour former des nanotubes, qu'il n'y a pas de lacunes et que les tétraèdres respectent la structure type de l'imogolite (ImoLS).

Nous pouvons tout d'abord remarquer que pour un même taux de substitution, le dopage effectif de la cavité interne peut varier fortement. En effet, pour un ratio initial Si/Al = 0,550 (b) et une substitution de 20 %, le dopage effectif varie entre 12 % et 22 % suivant la différence de réactivité entre les deux silanes. Cette variation est accentuée par l'excès de silicium. Toujours à ce taux de substitution, pour le ratio Si/Al = 0,525 (a) le dopage varie entre 16 % et 21 %, pour Si/Al = 0,575 (c) il évolue entre 8 % et 23 % et pour Si/Al = 0,600 (d) le dopage effectif est compris entre 4 et 24 %.

## Annexe C. Discussions théoriques sur les mesures thermogravimétriques et sur la fonctionnalisation de la cavité interne de l'ïmogolite-méthylée

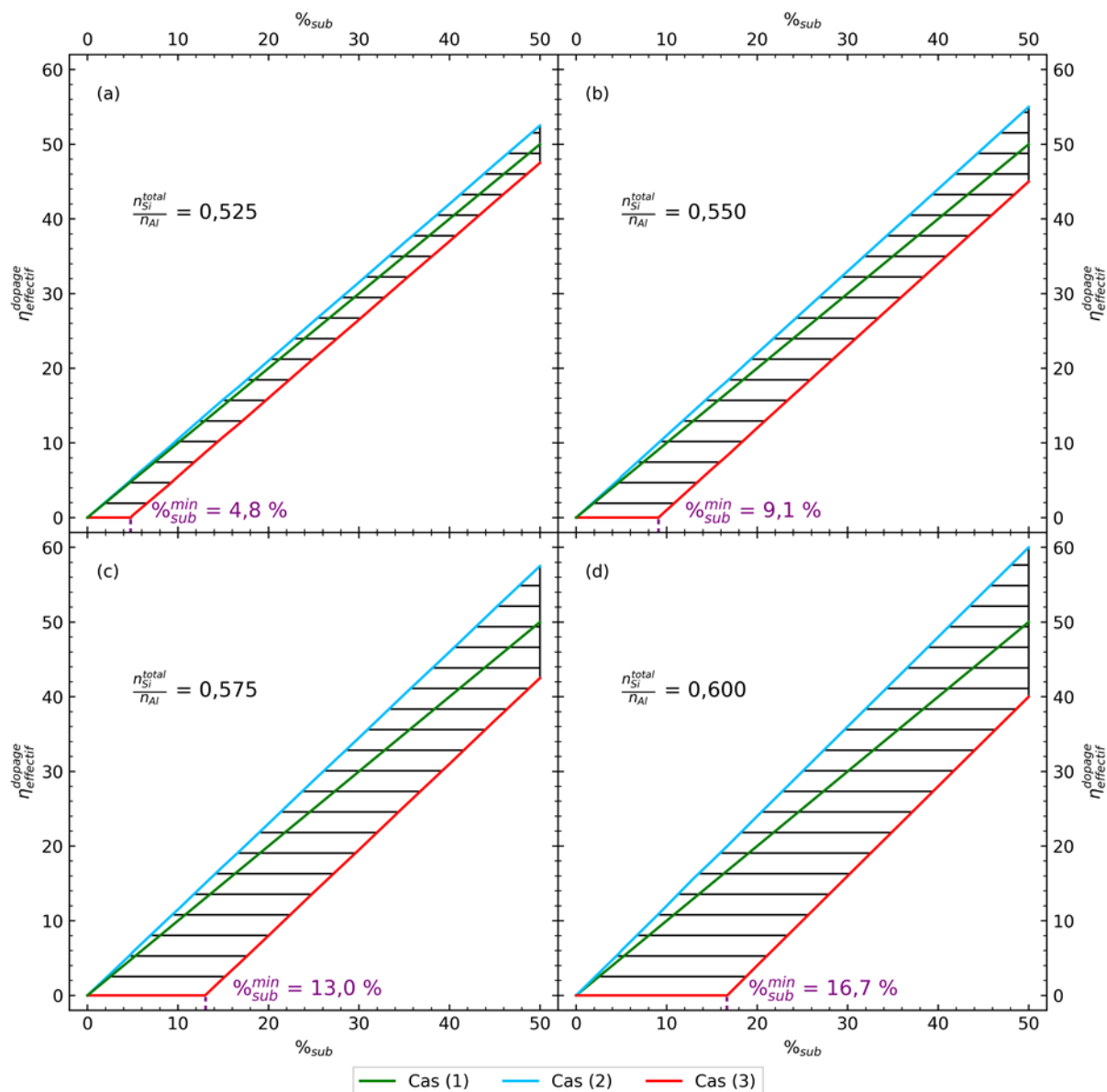
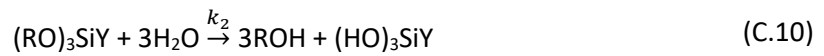
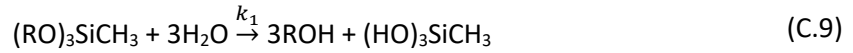


Figure C.3 –  $\eta_{\text{effectif}}^{\text{dopage}}$  calculé à partir des équations (C.3), (C.5) et (C.7) pour les cas où les deux silanes ont la même réactivité (cas (1)/vert), où le silane dopant est beaucoup plus réactif que le silane méthylé (cas (2)/cyan) et où le silane dopant est beaucoup moins réactif que le silane méthylé (cas (3)/rouge). Les zones hachurées correspondent aux cas intermédiaires suivant le rapport de réactivité entre les deux silanes. Les graphiques (a), (b), (c) et (d) ont été respectivement obtenus avec comme des ratios molaires initiales Si/Al de 0,525, 0,550, 0,575 et 0,600. La courbe verticale en pointillé violet correspond à  $\%_{\text{sub}}^{\text{min}}$  calculé à partir de (C.8).

## C.3 Discussion sur la distribution des fonctions dopantes durant la formation des premiers intermédiaires

L'étude précédente a été faite en ne considérant que les états finaux. Pour cette partie nous regardons comment évolue au cours du temps la distribution des fonctions dopantes dans les premières proto-imogolites formées. Pour les calculs, nous travaillons dans le cas où ratio molaire Si/Al est de 0,5.

La différence de réactivité entre les silanes méthylé et dopant laissent à supposer que la proportion entre les groupes méthyles et les groupes dopants évolue au cours du temps. En effet, si les deux silanes ont le même mécanisme d'hydrolyse, alors ceux-ci sont décrits par :



En supposant que les deux mécanismes sont décrits par des lois du 1<sup>er</sup> ordre et que la concentration en eau est constante, l'évolution de la concentration des deux espèces hydrolysées, *i.e.*  $(HO)_3SiCH_3$  et  $(HO)_3SiY$ , est définie par :

$$[(HO)_3SiCH_3](t) = C_0^{CH_3} * (1 - e^{-k_1 t}) \quad (C.11)$$

$$[(HO)_3SiY](t) = C_0^Y * (1 - e^{-k_2 t}) \quad (C.12)$$

avec  $C_0^{CH_3}$ ,  $C_0^Y$  les concentrations initiales en  $(RO)_3SiCH_3$  et  $(RO)_3SiY$  et  $k_1$ ,  $k_2$  les constantes de vitesse associées respectivement aux réactions (C.9) et (C.10). Nous pouvons définir le rapport  $R(t)$  entre les deux formes hydrolysés :

$$R(t) = \frac{[(HO)_3SiY](t)}{[(HO)_3SiCH_3](t)} = \frac{C_0^Y * (1 - e^{-k_2 t})}{C_0^{CH_3} * (1 - e^{-k_1 t})} \quad (C.13)$$

Or

$$\frac{C_0^Y}{C_0^{CH_3}} = \frac{\%_{sub}}{1 - \%_{sub}} \quad (C.14)$$

D'où en combinant les équations (C.13) et (C.14) :

$$R(t) = \frac{\%_{sub} * (1 - e^{-k_2 t})}{(1 - \%_{sub}) * (1 - e^{-k_1 t})} \quad (C.15)$$

La Figure C.4 présente l'évolution de  $R(t)$  calculé à partir de l'équation (C.15) pour les trois cas (*i.e.* cas (1)  $k_1 = k_2$  ; cas (2)  $100 * k_1 = k_2$  ; cas (3)  $k_1 = 100 * k_2$ ) et en considérant  $\%_{sub} = 5\%$ . La zone hachurée correspond aux cas intermédiaires où la différence entre les constantes de vitesse d'hydrolyse n'est pas significative. Nous pouvons tout d'abord remarquer qu'aux premiers instants de l'hydrolyse, suivant l'écart entre  $k_1$  et  $k_2$ ,  $R$  peut varier sur quatre ordres de grandeur. Ce rapport tend vers  $\%_{sub}/(1 - \%_{sub})$  lorsque le  $t \rightarrow \infty$ , *i.e.* lorsque les deux espèces sont totalement hydrolysés. Les courbes verticales en violet et en orange représentent respectivement les temps où 99 % du silane le plus réactif (dopant dans le cas (2) et méthylé dans le cas (3)) et où 99 % du silane le moins réactif (méthylé dans le cas (2) et dopant dans le cas (3)) sont hydrolysés.

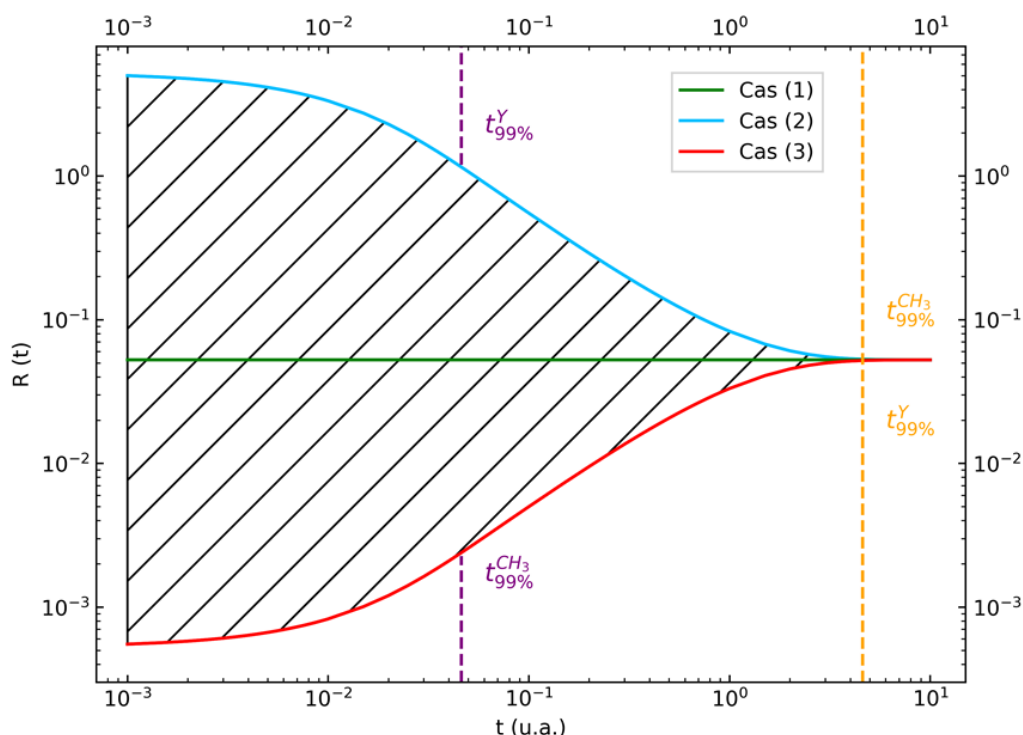
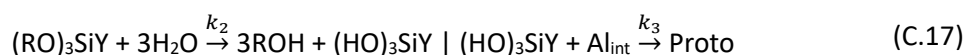
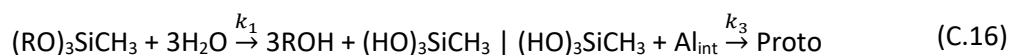


Figure C.4 – Evolution du rapport  $R(t)$  en fonction du temps avec  $\%_{sub} = 5\%$ , pour les trois cas présentés précédemment : cas (1/vert)  $k_1 = k_2$  ; cas (2/cyan)  $100 * k_1 = k_2$  ; cas (3/rouge)  $k_1 = 100 * k_2$ . La zone hachurée correspond au cas où l'écart entre les constantes  $k_1$  et  $k_2$  n'est pas significatif. Les courbes en violette et orange correspondent respectivement aux temps où 99 % du silane le plus réactif (dopant dans le cas (2) et méthylé dans le cas (3)) et où 99 % du silane le moins réactif (méthylé dans le cas (2) et dopant (dans le cas (3)) sont hydrolysés.

Si maintenant nous prenons en compte les réactions de condensation entre les silanes hydrolysés et les intermédiaires d'aluminium et si nous supposons que ces réactions ne dépendent pas du silane, les mécanismes (C.9) et (C.10) peuvent être réécrits par :



Si nous supposons que les réactions (hydrolyse et condensation) sont toutes du 1<sup>er</sup> ordre, la concentration des deux espèces hydrolysées, *i.e.*  $(HO)_3SiCH_3$  et  $(HO)_3SiY$ , est définie par :

$$[(HO)_3SiCH_3]'(t) = C_0^{CH_3} * \frac{k_1}{k_1 - k_3} * (e^{-k_3 t} - e^{-k_1 t}) \quad (C.18)$$

$$[(HO)_3SiY]'(t) = C_0^Y * \frac{k_2}{k_2 - k_3} * (e^{-k_3 t} - e^{-k_2 t}) \quad (C.19)$$

avec  $k_3$  la constante de vitesse associée aux réactions de condensations. De nouveau, nous pouvons définir le rapport  $R'(t)$  définissant à chaque instant  $t$  la proportion de silane dopant hydrolysé par rapport au silane méthylé hydrolysé disponible pour la réaction de condensation :

$$R'(t) = \frac{\%_{sub} * k_2 (k_1 - k_3)}{(1 - \%_{sub}) * k_1 (k_2 - k_3)} * \left( \frac{e^{-k_3 t} - e^{-k_2 t}}{e^{-k_3 t} - e^{-k_1 t}} \right) \quad (C.20)$$

Si nous supposons que les silanes hydrolysés réagissent exclusivement avec des intermédiaires d'aluminium où il y a déjà au moins un tétraèdre déjà lié,  $R'(t)$  correspond alors à la proportion de groupes dopants par rapport aux groupes méthyles dans chaque nouvelle proto-imogolite formée. La

### C.3 Discussion sur la distribution des fonctions dopantes durant la formation des premiers intermédiaires

Figure C.5 présente l'évolution de  $R'(t)$  calculé à partir de l'équation (C.20) pour les trois cas (*i.e.* cas (1)  $k_1 = k_2$  ; cas (2)  $100 * k_1 = k_2$  ; cas (3)  $k_1 = 100 * k_2$ ) avec  $\%_{sub} = 5 \%$  et  $k_3 = 100 * \text{Max}(k_1, k_2)$ . La zone hachurée correspond aux cas intermédiaires où la différence entre les constantes de vitesse d'hydrolyse n'est pas significative. La droite en pointillé violet correspond à l'instant où 99 % du silane est hydrolysé.

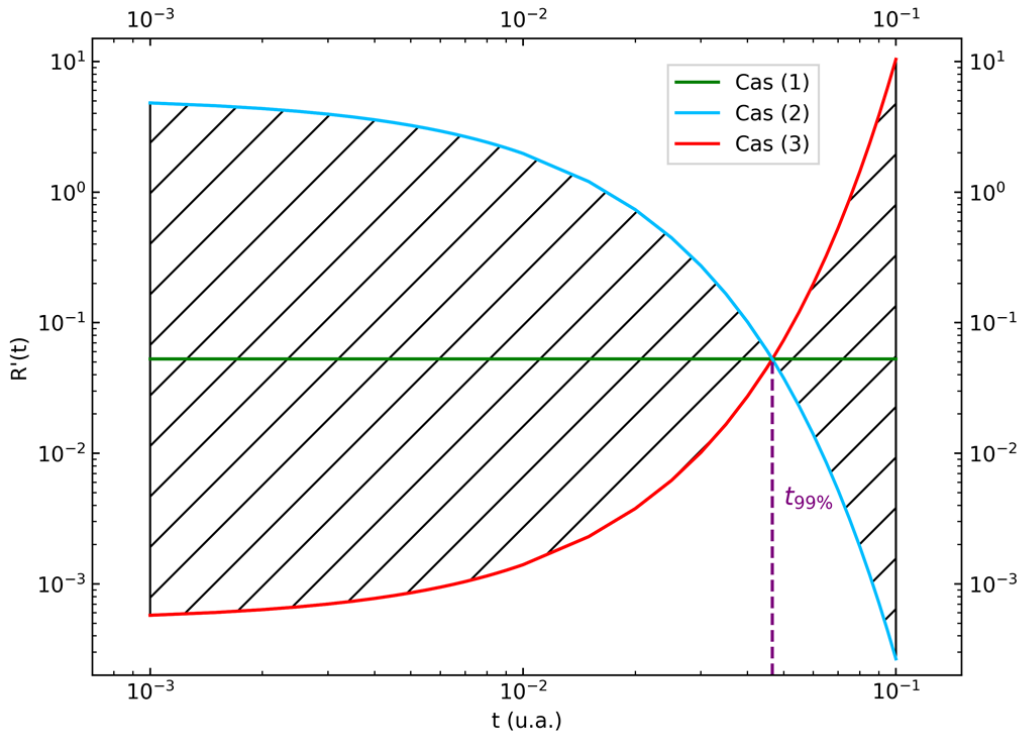


Figure C.5 – Evolution de rapport  $R'(t)$  en fonction du temps avec  $\%_{sub} = 5 \%$  et  $k_3 = 100 * \text{Max}(k_1, k_2)$ , pour les trois cas présentés précédemment : cas (1/vert)  $k_1 = k_2$  ; cas (2/cyan)  $100 * k_1 = k_2$  ; cas (3/rouge)  $k_1 = 100 * k_2$ . Les courbes sont coupées à  $t = 10^{-1}$  (u.a.) car au-delà les courbes bleue et rouge tendent respectivement et rapidement vers l'infini et zéro *i.e.* équivalentes à des synthèses pures silane méthylé et silane dopant.

Nous pouvons remarquer que comme pour  $R(t)$ , le rapport  $R'(t)$  peut varier sur plusieurs ordres de grandeur notamment en début et fin de réaction. Pour le cas (2), *i.e.* le silane dopant s'hydrolyse le plus rapidement, et pour  $t < t_{99\%}$  les premières proto-imogolites formées par la condensation entre les silanes hydrolysés et les intermédiaires d'aluminium ont une proportion de groupes dopants par rapport aux groupes méthyles plus élevée que celle initialement introduite. Pour  $t > t_{99\%}$ , *i.e.* lorsque 99 % du silane dopant est hydrolysé et consommé, la proportion est alors plus faible que celle initialement introduite.

Pour le cas (3), *i.e.* le silane méthylé s'hydrolyse le plus rapidement, c'est l'inverse qui se produit. Pour  $t < t_{99\%}$  les premières proto-imogolites formées par la condensation entre les silanes hydrolysés et les intermédiaires d'aluminium ont une proportion de groupes dopants par rapport aux groupes méthyles plus faible que celle initialement introduite. Pour  $t > t_{99\%}$ , *i.e.* lorsque 99 % du silane méthylé est hydrolysé et consommé, la proportion est alors plus élevée que celle initialement introduite.

Enfin, pour le cas (1) où les deux silanes s'hydrolysent à la même vitesse, les proto-imogolites formées tout au long de la réaction ont toujours la même proportion de groupes dopants par rapport aux groupes méthyles.

## C.4 Bibliographie

1. Zanzottera, C.; Vicente, A.; Armandi, M.; Fernandez, C.; Garrone, E.; Bonelli, B., Thermal Collapse of Single-Walled Alumino-Silicate Nanotubes: Transformation Mechanisms and Morphology of the Resulting Lamellar Phases. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (44), 23577-23584.
2. Kang, D.-Y.; Zang, J.; Wright, E. R.; McCanna, A. L.; Jones, C. W.; Nair, S., Dehydration, Dehydroxylation, and Rehydroxylation of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes. *Acs Nano* **2010**, *4* (8), 4897-4907.
3. Ackerman, W. C.; Smith, D. M.; Huling, J. C.; Kim, Y. W.; Bailey, J. K.; Brinker, C. J., Gas/Vapor Adsorption in Imogolite: A Microporous Tubular Aluminosilicate. *Langmuir* **1993**, *9* (4), 1051-1057.
4. Zanzottera, C.; Armandi, M.; Esposito, S.; Garrone, E.; Bonelli, B., CO<sub>2</sub> Adsorption on Aluminosilicate Single-Walled Nanotubes of Imogolite Type. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (38), 20417-20425.
5. Johnson, L. M.; Pinnavaia, T. J., Hydrolysis of ( $\gamma$ -Aminopropyl)triethoxysilane-Silylated Imogolite and Formation of a Silylated Tubular Silicate-Layered Silicate Nanocomposite. *Langmuir* **1991**, *7* (11), 2636-2641.
6. Kang, D.-Y.; Zang, J.; Jones, C. W.; Nair, S., Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes with Organic-Modified Interiors. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (15), 7676-7685.

# Publications et congrès



## Publications :

- P. Picot, O. Taché, F. Malloggi, T. Coradin and A. Thill, *Behaviour of hybrid inside/out Janus nanotubes at an oil/water interface. A route to self-assembled nanofluidics?*, Faraday Discussion, **2016**, 191, 391-406.
- A. Thill, P. Picot and L. Belloni, *A mechanism for the sphere/tube shape transition of nanoparticles with an imogolite local structure (imogolite and allophane)*, Applied Clay Science, **2017**, 141, 308-315.
- Y. Liao, P. Picot, J.B. Brubach, P. Roy, S. Le Caër and A. Thill, *Self-supporting thin films of imogolite and imogolite-like nanotubes for infrared spectroscopy*, Applied Clay Science, **2018**, 164, 58-67.
- Y. Liao, P. Picot, M. Laine, J.B. Brubach, P. Roy, A. Thill S. Le Caër, *Tuning the properties of confined water in standard and hybrid nanotubes: An infrared spectroscopic study*. Nano Research, **2018**, 11 (9), 4759-4773.
- M. Lainé, Y. Liao, F. Varenne, P. Picot, L. J. Michot, E. Barruet, V. Geertsen, A. Thill, M. Pelletier, J.B. Brubach, P. Roy and S. Le Caër, *Tuning the Nature of the Anion in Hydrated Layered Double Hydroxides for H<sub>2</sub> Production under Ionizing Radiation*, **2018**, 1 (9), 5246-5257.
- P. Picot, Y. Liao, E. Barruet, F. Gobeaux, T. Coradin and Antoine Thill, *Exploring Hybrid Imogolite Nanotube Formation via Si/Al Stoichiometry Control*, **2018**, 34, 13225-13234.

## Congrès :

- Poster
  - 17<sup>ème</sup> Colloque sur les systèmes anisotropes auto-organisés – CFCL 2015, *Stabilisation d'émulsion Pickering à base d'imogolite modifiée par de l'acide phosphonique*, Autrans (France), **8 – 11 Septembre 2015**, Prix du meilleur poster.
  - 14<sup>ème</sup> Colloque du Groupe Français des Argiles – GFA 2016, *Comportement d'imogolites hybrides janus interne/externe à l'interface eau/huile. Un premier pas vers la nano-fluidique auto-assemblée ?*, Poitiers (France), **18 – 20 Mai 2016**.
  - 15<sup>ème</sup> Colloque du Groupe Français des Argiles – GFA 2016, *Imogolites hybrides pour le piégeage des polluants organiques persistants*, Marseille (France), **22 – 24 Mai 2017**, Prix du meilleur poster.
  - 16<sup>ème</sup> Conférence internationale « International Clay Conference » – XVI ICC, *Hybrid imogolite for trapping persistent organic pollutants*, Granade (Espagne), **17 – 21 Juillet 2017**.
- Oral
  - 10<sup>ème</sup> Conférence internationale « Interfaces Against Pollution » – IAP 2018, *Methyl-imogolite: A new hybride nanotube for water remediation*, La Grande Motte (France), **10 – 13 Juin 2018**.



**Titre :** Nanotube inorganique d'imogolite à cavité interne hydrophobe : synthèse, fonctionnalisation et encapsulation de molécules organiques

**Mots clés :** Nanotube, Imogolite, Fonctionnalisation, Encapsulation, Polluants, Optique

**Résumé :** Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'imogolite-méthylée, un nanotube dispersé en phase aqueuse avec une nanocavité hydrophobe.

Nous avons tout d'abord étudié ses mécanismes de formation. A court terme, les premiers précipités formés se réorganisent en nanoobjets ayant la même structure locale que l'imogolite et dont la taille dépend des conditions de synthèses (concentration, précurseur). Ils conduisent à la formation d'objets cylindriques (imogolite) ou sphériques (allophane).

Sur le long terme, nous avons observé que l'imogolite-méthylée coexiste avec des sous-produits (hydroxyde d'aluminium, proto-imogolite et allophane). En choisissant judicieusement les paramètres de synthèse (rapport molaire entre les précurseurs, température de synthèse) il est possible de

réduire la proportion de ces sous-produits mais pas de les éliminer complètement.

Ensuite, nous avons étudié la fonctionnalisation de ces nanotubes par substitution d'une partie des groupes méthyles internes par des groupes dopants. L'encapsulation de Nile Red, un colorant solvatochromique, dans la cavité interne des nanotubes hybrides a mis en évidence la fonctionnalisation des imogolites avec les différents groupes utilisés.

Enfin, nous avons exploré l'encapsulation de molécules organiques (polaires, apolaires, solubles et insolubles dans l'eau) dans la cavité des nanotubes. Les courbes de diffusion X montrent que l'imogolite-méthylée piège toutes les molécules testées. De plus, les quantités adsorbées calculées sont comparables à celles mesurées dans le cas où des charbons actifs ou des zéolithes sont employés comme adsorbants.

**Title:** Inorganic nanotube of imogolite with an internal hydrophobic cavity: synthesis, functionalisation and encapsulation of organic molecules

**Keywords:** Nanotube, Imogolite, Functionalisation, Trapping, Pollutants, Optical

**Abstract:** In this work, we studied methyl-imogolite, an inorganic nanotube dispersed in water with a hydrophobic cavity.

First, we examined the formation mechanisms. On a short time scale, the initial precipitates reorganize to give nano-objects with the same local structure as imogolite. Their size depends on the synthesis conditions (concentration, precursor) and could lead to the formation of cylindrical (imogolite) or spherical (allophane) objects.

On a long time scale, we observed that methyl-imogolite coexists with byproducts (aluminum hydroxide, proto-imogolite and allophane). It is possible to reduce their proportion by wisely selecting the synthesis parameter (molar ratio between precursors, synthesis temperature). However, they cannot be fully eliminated.

Then, we studied the functionalisation of this nanotube by substituting part of the internal methyl groups by doping ones. Encapsulation of Nile Red, a solvatochromic dye, in the internal cavity of these hybrid nanotubes highlighted the functionalisation of the imogolite with the various groups used.

Finally, we investigated the encapsulation of organic molecules (polar, apolar, soluble or insoluble in water) in the nanotubes cavity. SAXS curves evidenced the trapping of all the molecules tested by methyl-imogolite. Moreover, calculated adsorption capacities are similar to the ones obtained when activated carbon or zeolites are used as adsorbents.

