



**HAL**  
open science

# Étude de différents modes d'organisation cristal-liquide de suspensions colloïdales à base de nanofeuillets minéraux

Karin El Rifaii

► **To cite this version:**

Karin El Rifaii. Étude de différents modes d'organisation cristal-liquide de suspensions colloïdales à base de nanofeuillets minéraux. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASP144 . tel-03917507

**HAL Id: tel-03917507**

**<https://theses.hal.science/tel-03917507v1>**

Submitted on 2 Jan 2023

**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.

# Études de différents modes d'organisation cristal-liquide de suspensions colloïdales à base de nanofeuillets minéraux

*Study of different crystal-liquid organization modes of colloidal  
suspensions based on mineral nanosheets*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 564, physique en Île-de-France (PIF)  
Spécialité de doctorat : Physique  
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Laboratoire de Physique des Solides  
(Université Paris-Saclay, CNRS)**, sous la direction de **Patrick DAVIDSON**, directeur  
de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 21 décembre 2021, par

**Karin EL RIFAI**

## Composition du Jury

<b>Brigitte PANSU</b> Professeure, LPS université Paris- Saclay	Présidente
<b>Eric GRELET</b> Directeur de recherche CNRS, CRPP Bordeaux	Rapporteur & Examineur
<b>Laurent HEUX</b> Directeur de recherche CNRS, CERMAV Grenoble	Rapporteur & Examineur
<b>Laurent MICHOT</b> Directeur de recherche CNRS, Laboratoire Phenix, Sorbonne université	Examineur
<b>Jean-Christophe GABRIEL</b> Directeur de recherche, CEA, Université Paris-Saclay	Examineur
<b>Patrick DAVIDSON</b> Directeur de recherche CNRS, LPS université Paris-Saclay	Directeur de thèse



# Remerciements

L'achèvement de ce travail, mené sur plusieurs années, me procure une grande satisfaction. Il est l'occasion de se remémorer les différentes embûches qu'il a fallu surmonter mais surtout les personnes qui m'ont permis d'en arriver là.

Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas été possible sans l'aide et les conseils de M. Patrick Davidson, je le remercie pour la qualité exceptionnelle de son encadrement, pour sa patience (extraordinaire ;)), sa rigueur, pour sa disponibilité durant la préparation de cette thèse et pour tous les bons moments partagés. Je lui suis reconnaissante pour sa grande compétence, sa rigueur intellectuelle, son dynamisme et son efficacité que je n'oublierai jamais. En plus de toutes ses valeurs scientifiques, il m'a accompagnée avec ses valeurs humaines, qui ont été une des plus grandes motivations pour travailler et qui ont facilité le fait que je sois loin de ma famille, dont il fait maintenant partie. Soyez assuré de mon attachement et de ma profonde gratitude.

Je remercie chaleureusement M. Eric Grelet et M. Laurent Heux, qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci également pour leur participation au jury, et pour leurs précieuses remarques et suggestions.

Je suis honoré que M. Henk Lekkerkerker ait pris du temps pour lire mon travail de thèse et pour avoir préparé des questions pour ma soutenance, et j'aimerais le rencontrer à nouveau quand sa santé le lui permettra. Je veux également remercier ici M<sup>me</sup> Brigitte Pansu d'avoir été la Présidente de mon jury de thèse.

J'adresse tous mes remerciements à M. Laurent Michot, Directeur du laboratoire Phenix de l'Université de Paris Sorbonne, ainsi qu'à M. Jean-Christophe Gabriel, Ingénieur CEA, NIMBE du CEA Saclay. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur disponibilité, leurs remarques éclairantes et encouragements. J'ai eu le plaisir de travailler avec vous, de vous avoir dans mon jury de thèse, et de passer des nuits et des nuits sur les lignes synchrotrons, où j'ai bien profité de votre accompagnement, des différents types de discussions et de votre sens de l'humour. C'est là l'une des premières raisons pour lesquelles j'ai bien aimé ces campagnes d'expériences qui ont été essentielles pour mon travail et rendues beaucoup plus facile grâce à vous. Ces jours-là vont beaucoup me manquer.

Merci à M. Rik Wensink pour toutes les discussions et les modèles théoriques qui ont été la clé de la compréhension de nos systèmes complexes. Je veux également remercier M. Cyrille Hamon et M. Ivan Dozov pour toutes les expériences effectuées ensemble et toutes les discussions que nous avons eues, M. Josef Breu, Professeur de chimie inorganique à l'université de Bayreuth, qui nous a offert l'opportunité d'examiner ses précieux échantillons qui ont été un sujet intéressant à étudier durant ma thèse et finalement M. Paul van der Schoot pour certaines discussions théoriques.

Je tiens également à remercier tous les membres du groupe MATRIX au LPS pour l'accueil et les conditions de travail privilégiées qui m'ont été offertes, et tout particulièrement à Cyrille Hamon, Brigitte Pansu, Claire Goldmann (la Directrice Adjointe du groupe Matrix ;)), Marianne Imperor, Erwan Paineau, Ivan Dozov, Doru Constantin, Stéphan Rouzière .... pour toutes les discussions scientifiques et toute l'aide expérimentale. Je veux aussi remercier tous les membres du LPS, en particulier notre Directrice de laboratoire M<sup>me</sup> Pascale Foury, notre précédent Directeur M. Sylvain Ravy, tous les membres des services techniques et administratifs, dont M<sup>me</sup> Véronique Thieulart et M<sup>me</sup> Ciham Zaaboul-Aliane qui ont été extrêmement bienveillantes à mon égard, ce qui m'a bien facilité la vie au laboratoire. Et un très grand merci à mon parrain, M. Mathieu Kociak, et ma tutrice scientifique, M<sup>me</sup> Anniina Salonen, qui m'ont suivie pas à pas durant ces trois années, où j'ai bien profité de mes discussions avec eux et de leurs suggestions pour ma thèse.

J'adresse tous mes remerciements à nos scientifiques de ligne durant les mesures au synchrotron, Thomas Bizien (Soleil), Stefan Stanescu (Soleil), Rachid Belkhou (Soleil) et Lewis Sharpnack (ESRF), qui ont été là pour résoudre tous les problèmes techniques ainsi que pour répondre à toutes mes questions concernant les installations et le fonctionnement de leurs lignes synchrotron.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien financier et administratif de l'ANR 4-water, du CNRS, et des installations de rayonnement synchrotron Soleil et ESRF qui m'ont permis de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse.

J'ai eu la chance de partager mon bureau avec Helen Ibrahim durant ma dernière année de thèse. Depuis son arrivée, je n'ai plus jamais ressenti aucun stress car elle m'a beaucoup soutenu durant les moments difficiles de rédaction, répétitions, ... Je suis très contente de t'avoir rencontrée et de t'avoir à côté de moi, mon amie ; vraiment je te remercie beaucoup. Merci à tous

mes amis au Labo dont la présence ici m'a fait me sentir chez moi : Jieli, Wajdi, Lina, Camille, Leo, Brandan, ... et à mes amis d'enfance et d'études : Ali, Ali, Bachar et Mohammad dont les attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années, merci beaucoup !

Enfin, je dédie cette thèse à mes chers parents qui tiennent une place immense dans mon cœur. Papa, tu es une vraie école de la vie et je ne cesse d'apprendre tous les jours avec toi. Maman, tu as toujours été là pour moi et à aucun moment tu n'as cessé de me couvrir de ta tendresse. Ma sœur et mon frère, vous m'avez toujours soutenue et c'est grâce à vous que je suis ce que je suis maintenant. Je ne pourrais vous remercier assez.



# Table des Matières

## 1. Introduction

1.1. Les états de la matière .....	7
1.1.1. Qu'est qu'un cristal liquide ? .....	8
1.1.2. Cristaux liquides thermotropes et lyotropes.....	10
1.2. Contexte théorique des cristaux-liquides colloïdaux .....	12
1.2.1. Théorie DLVO .....	12
1.2.1.1. Interactions électrostatiques .....	13
1.2.1.2. Interactions de van der Waals.....	18
1.2.2. Transitions de phases et cristaux-liquides :.....	21
1.2.2.1 Théorie d'Onsager : .....	21
1.3. La nanoplasmonique : .....	29
1.4. Champ électrique : .....	31

## 2. Méthodes expérimentales

2.1 La « boîte magique ».....	32
2.2. Microscopie optique .....	36
2.3. Champ électrique et champ magnétique .....	39
2.3.1. Champ électrique.....	40
2.3.2. Champ magnétique.....	41
2.4. Diffusion des rayons X .....	42
2.4.1. Diffractométrie de rayons X (DRX).....	45
2.4.2. Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) .....	47
2.4.3. Small-angle X-ray Scattering (SAXS) .....	49
2.5. X-Ray Photo Emitted Electron Microscopy (X-PEEM).....	52
2.6. Microscopie électronique en transmission (MET).....	55
2.7. Mesure d'isotherme d'adsorption .....	56
2.8. Zétamétrie .....	57
2.9. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	57
2.10. Spectroscopie UV-Visible .....	58



### **3. Déstabilisation de la phase nématique de suspensions de nanofeuillets d'argile par adsorption de polymères**

3.1. Introduction:.....	59
3.2. Matériels et méthodes : .....	61
3.3. Résultats expérimentaux et discussion : .....	63
3.4. Théorie de la transition isotrope-nématique pour des fluides de nanofeuillets recouverts de polymères.....	72
3.4.1. Théorie du second coefficient du viriel pour des feuillets recouverts de polymères : ....	72
3.4.2. Coexistence isotrope-nématique : .....	73
3.4.3. Effet de la compression des couches :.....	75
3.4. Conclusions :.....	77

### **4. Ajustement des couleurs structurales de suspensions photoniques de nanofeuillets par dopage avec des polymères**

4.1. Introduction.....	79
4.2. Matériels et méthodes .....	81
4.2.1. Matériels.....	81
4.2.2. Méthodes .....	83
4.2.2.1. Préparation des échantillons : .....	83
4.2.2.2. Observation visuelle des échantillons : .....	84
4.2.2.3. Les expériences de SAXS : .....	84
4.2.2.4. Analyse thermogravimétrique (TGA) : .....	84
4.2.2.5. Isothermes d'adsorption : .....	85
4.2.2.6. Zétamétrie :.....	85
4.3. Résultats expérimentaux et discussion.....	85
4.3.1. Dilution de la phase lamellaire de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ .....	85
4.3.2. Système $H_3Sb_3P_2O_{14}$ / POE.....	87
4.3.2.1. POE de poids moléculaire 100 kDa.....	87
4.3.2.2. POE de poids moléculaire 1 MDa .....	93
4.4. Théorie de l'ordre lamellaire des nanofeuillets chargés.....	96
4.4.1. Contexte : Théorie DLVO modifiée pour un système de deux lamelles .....	96
4.4.1.1. Distance lamellaire à l'équilibre .....	97

4.4.2. Lamelles constituées de nanofeuillets : .....	98
4.4.2.1. Empilements de lamelles .....	99
4.4.3. Thermodynamique du fluide intralamellaire .....	100
4.4.4. Évolution de la période lamellaire en fonction de la concentration en nanofeuillets. ..	102
4.4.5. Effet de l'adsorption de polymères .....	104
4.5. Conclusions.....	105

## **5. Colloïdes nanocomposites or-argile présentant des propriétés cristal-liquides et plasmoniques**

5.1. Introduction.....	109
5.2. Matériels et méthodes .....	111
5.2.1. Observation visuelle des échantillons .....	112
5.2.2. Spectroscopie d'absorption UV-Vis .....	113
5.2.3. Microscopie électronique à transmission .....	113
5.2.4. Expériences de diffusion des rayons X .....	114
5.2.5. Alignement des échantillons par un champ électrique.....	114
5.3. Résultats et discussions.....	114

## **6. Les argiles smectites sont-elles smectiques ?**

6.1. Introduction.....	127
6.2. Matériels et méthodes .....	129
6.3. Résultats expérimentaux et discussion.....	133
6.3.1. Observation des échantillons.....	133
6.3.2. Microscopie optique.....	134
6.3.3. Mesures SAXS .....	138
6.3.4. Mesures WAXS.....	141
6.3.5. Expériences d'électro-optique.....	142
6.3.6. Mesures XPEEM.....	146
6.4. Conclusion .....	148

## **7. Transition de ré-empilement des feuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$**

7.1. Introduction.....	151
------------------------	-----

7.2. Matériels et méthodes .....	153
7.2.1. Courbes de titration .....	153
7.2.2. Préparation des suspensions partiellement neutralisées .....	153
7.3. Résultats expérimentaux .....	154
7.3.1. Titrations .....	154
7.3.2. Mesures de pH : .....	160
7.2.3. Microscopie optique .....	161
7.2.5. Expériences WAXS .....	163
7.4. Conclusion .....	165

## **8. Conclusion**



# Chapitre 1:

## Introduction

### 1.1. Les états de la matière

Une substance peut exister dans différents états dont les plus connus sont le solide (cristal), le liquide et le gaz. Les différences entre ces trois phases résident dans le degré d'ordre moléculaire et la densité au sein de la substance. On peut les considérer comme différents niveaux de désordre dans la matière.

Dans le solide, du fait de grandes énergies d'interaction, l'arrangement des molécules est rigide et celles-ci sont contraintes d'occuper une position spécifique et d'être orientées d'une manière bien déterminée. Une force importante est alors nécessaire pour modifier l'organisation des solides lesquels sont donc robustes et difficiles à déformer.

Dans un liquide, les molécules sont libres de diffuser de manière aléatoire ; elles entrent constamment en collision et changent fréquemment de direction de déplacement. Ainsi, leur degré d'ordre est beaucoup plus faible que dans les solides. Les interactions attractives qui s'exercent entre les molécules de liquides sont toujours notables mais elles sont moins intenses que les interactions moléculaires au sein des solides. Cependant, ce sont les interactions attractives qui confèrent aux liquides une densité comparable à celles des solides. Ainsi, le liquide possède un volume fixe mais il se déforme pour épouser la géométrie du récipient.

Les molécules des gaz présentent la plus forte agitation thermique et les interactions attractives y sont comparativement très faibles. De ce fait, les molécules sont plus loin les unes des autres que dans un liquide. Toutefois, du point de vue de la symétrie, les états liquide et gaz sont

très similaires. Néanmoins, alors que la phase liquide maintient sa densité, ce n'est pas le cas du gaz qui occupe non seulement la forme mais aussi tout le volume du récipient.

Un changement de température peut affecter la stabilité de ces phases et par suite déclencher une transition de phase. L'exemple le plus simple et le plus connu est celui de l'eau qui, à pression atmosphérique, peut être solide pour une température  $T \leq 0^\circ\text{C}$ , liquide pour  $0^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$  et gazeuse pour  $T \geq 100^\circ\text{C}$ .

### 1.1.1. Qu'est qu'un cristal liquide ?

À présent, définissons les cristaux liquides (CL). Leur appellation s'inspire directement de leur comportement physique qui couple des caractéristiques spécifiques à la fois des liquides et des cristaux.

Macroscopiquement, les CL sont semblables à des liquides car ils se déforment pour prendre la forme du récipient, ils possèdent un volume constant mais ils sont fluides. Toutefois, à l'échelle microscopique, les CL sont constitués de molécules/particules anisotropes qui présentent un ordre de position ou d'orientation à longue portée, mais un désordre de type liquide prévaut dans au moins une direction de l'espace. Par conséquent, comme les cristaux, les cristaux liquides possèdent une anisotropie de leurs propriétés optiques, diélectriques, mécaniques ... En fait, on appelle cristal-liquide toute substance qui présente une phase cristal-liquide, c'est-à-dire un état d'organisation moléculaire intermédiaire (mésophase) entre l'état cristallin et l'état liquide ordinaire (isotrope). Par définition, une phase cristal-liquide est à la fois fluide et anisotrope. Ces phases cristal-liquides apparaissent à partir de l'état cristallin soit lors de la fusion sous l'effet d'une élévation de la température, soit lors de la dissolution dans un solvant. Les molécules peuvent avoir deux différentes géométries : en forme de bâtonnets ou en forme de disques. Dans chaque géométrie, on peut affecter à chaque molécule une direction (selon l'axe du bâtonnet ou la normale au disque). Au sein d'un volume de phase cristal liquide, on peut définir la direction moyenne d'orientation des molécules et la repérer par le « directeur »  $\mathbf{n}$  (Figure 1). Notant que le directeur n'est pas un vecteur car il n'a pas de sens, il ne définit qu'une direction non orientée.

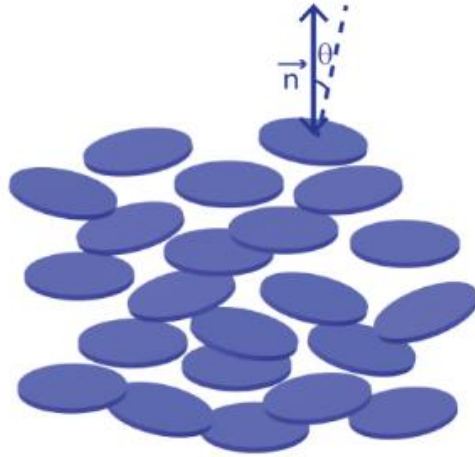


Figure 1. Arrangement des nanofeuillets dans la phase nématique, "n" est le directeur et  $\theta$  l'angle entre le directeur et la direction d'un nanofeuillet.

La définition du directeur nous permet d'introduire aussi le paramètre ordre scalaire, S, défini par la moyenne statistique (spatiale et temporelle) sur le volume considéré de phase cristal liquide par l'expression :

$$S = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle$$

où  $\theta$  est l'angle entre le directeur et la direction d'une molécule ou particule (Figure 1) et  $\langle \rangle$  représente la moyenne statistique.

Ce paramètre est égal à 1 si  $\cos^2 \theta = 1$  pour chaque objet et donc si  $\theta = 0$ , ce qui signifie une orientation parfaite des objets suivant le directeur. Il vaut 0 si l'orientation des objets est complètement aléatoire car alors  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$  (à trois dimensions), ce qui est le cas en phase liquide isotrope.

Une substance cristal-liquide peut donc présenter soit un désordre complet de ses constituants, en phase isotrope, dans laquelle ceux-ci peuvent avoir n'importe quelle position et orientation, ou bien présenter un ordre d'orientation et/ou de position de ses constituants en phase cristal-liquide. Suivant la nature de l'ordre d'orientation et de position, on différencie trois classes d'arrangement moléculaire (Figure 2):

- Les mésophases nématiques caractérisées par leur ordre d'orientation à longue portée, sans ordre de position.

- Les mésophases lamellaires qui présentent, outre l'ordre d'orientation, un ordre de position à longue portée par lequel les molécules s'assemblent en couches qui s'empilent régulièrement de manière périodique suivant une direction de l'espace.
- Les mésophases colonnaires qui présentent, outre l'ordre d'orientation, un ordre de position à longue portée par lequel les molécules s'assemblent en colonnes qui s'organisent régulièrement suivant des réseaux bidimensionnels.

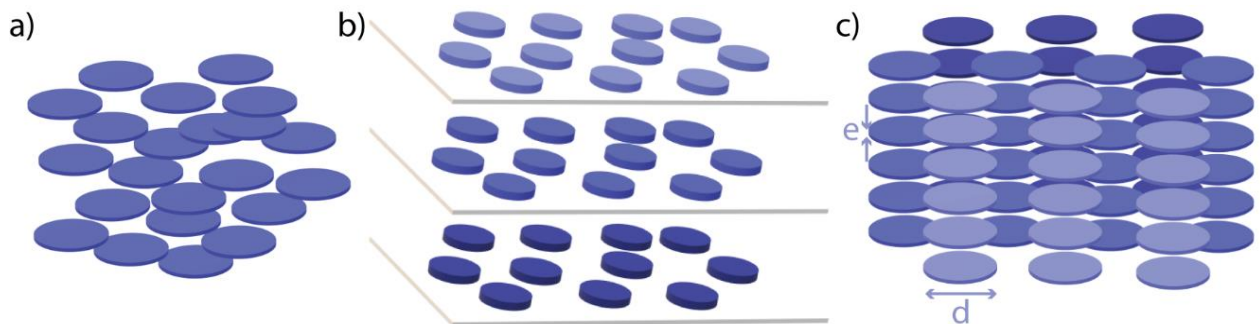


Figure 2. Schémas représentant les différents types de phases dans une suspension cristal-liquide a) phase nématique, b) phase lamellaire et c) phase colonnaire.

En fait, chacune de ces grandes classes de mésophases se subdivise en plusieurs types correspondant à des variations subtiles de combinaisons d'ordre de position et d'orientation (inclinaison des molécules par rapport aux vecteurs de réseau, chiralité, polarité ...).<sup>1,2</sup>

### 1.1.2. Cristaux liquides thermotropes et lyotropes

On peut distinguer deux types de CL, les cristaux liquides « thermotropes » pour lesquels la variation de la température induit les transitions de phases et les cristaux liquides « lyotropes » pour lesquels le paramètre de contrôle est la concentration dans un solvant (même si la température peut avoir aussi une influence).

Les phases cristal-liquides thermotropes peuvent être observées avec des corps purs dont les molécules qui les constituent sont anisotropes. C'est par exemple le cas du 4-cyano-4'-pentylbiphényle dont la formule chimique est  $\text{NC}-\Phi-\Phi-\text{C}_5\text{H}_{11}$  où  $\Phi$  représente un noyau benzénique et qui est le plus souvent connu sous le nom de 5CB.



Les phase cristal-liquides lyotropes peuvent aussi être observées avec des dispersions de molécules amphiphiles dans des solvants où elles peuvent s'auto-assembler en des micelles, des couches, des cylindres ... A haute concentration, ces agrégats peuvent s'ordonner en des phases nématiques, smectiques ou colonnaires.

Une dernière grande classe de matériau cristal liquide est celle des colloïdes. Les cristaux-liquides (lyotropes) utilisés dans cette thèse sont de ce type, ce qui nous amène à nous poser la question : « Qu'est-ce qu'un colloïde ? »

Les colloïdes sont les systèmes dans lesquels un ou plusieurs des composants ont au moins une dimension comprise entre le nanomètre ( $10^{-9}$  m) et le micromètre ( $10^{-6}$  m). Ce sont donc essentiellement des systèmes contenant de grandes molécules (polymères) et/ou de petites particules. Ces dernières peuvent s'auto-organiser en différentes phases cristal-liquides (essentiellement nématique, lamellaire et colonnaire). Les exemples les plus connus en sont les suspensions aqueuses de virus filiformes, d'ADN, de cellulose, collagène et chitine, et d'argiles naturelles et synthétiques, ainsi que d'autres nanoparticules anisotropes minérales ...<sup>3,4</sup>

Les scientifiques ont remarqué que certains matériaux, lorsqu'ils sont mis en contact avec un cristal liquide, forcent le directeur à s'aligner dans une direction spécifique. Par exemple, une surface de verre peut être préparée de telle manière que les molécules ou particules cristal liquides proches du verre sont forcées de se trouver parallèles à la surface, et elles resteront dans cette position même si un champ électrique ou magnétique est appliqué. Les particules plus éloignées de la surface ne sont pas contraintes de cette manière et peuvent donc répondre aux champs. Ceci force le cristal liquide à se déformer en conservant le directeur parallèle à la surface du verre.

Le directeur change donc de direction d'un point à l'autre. Toutes les déformations peuvent être décomposées en une combinaison de trois types basiques : 1) splay, 2) bend et twist (Figure 3). En dessous d'un certain seuil de champ, le directeur reste non déformé. Lorsque la valeur du champ augmente progressivement à partir de ce seuil, le directeur commence à se déformer jusqu'à ce qu'il soit aligné avec le champ dans le volume, c'est la transition de Fréedericksz.<sup>5</sup>

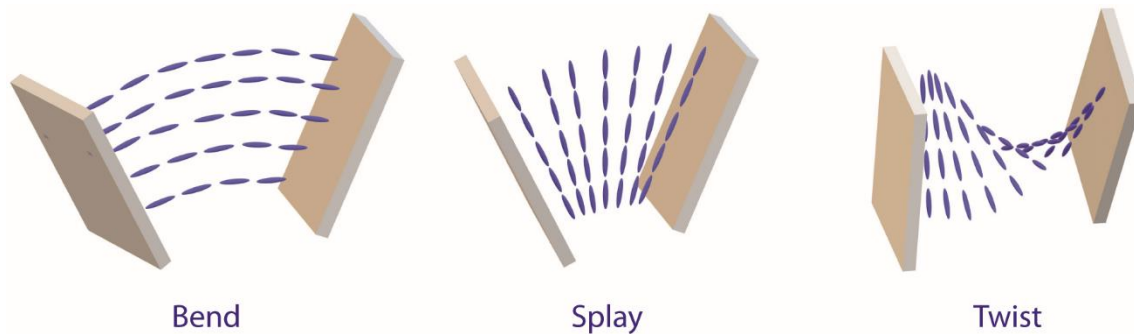


Figure 3. Les trois types de déformation de base du nématique.

## 1.2. Contexte théorique des cristaux-liquides colloïdaux

Depuis la découverte de l'état cristal-liquide par Friedrich Reinitzer en 1888 dans le cholestérol, de nombreux scientifiques, tels que George W. Gray, Glenn H. Brown, Richard Williams, etc. l'ont activement recherché dans le polymorphisme de différentes substances tandis que d'autres, tels Lars Onsager, Wilhelm Maier, Alfred Saupe, Pierre-Gilles De Gennes, etc. ont essayé d'en comprendre le comportement d'un point de vue théorique.

### 1.2.1. Théorie DLVO

*Cette partie est une introduction aux développements théoriques du chapitre 4.*

Avant d'aborder le sujet des cristaux-liquides, rappelons d'abord ici la théorie « DLVO », élaborée par Boris Derjaguin et Lev Landau, Evert Verwey et Theodoor Overbeek, pour expliquer la stabilité colloïdale de particules chargées qui interagissent à travers un milieu liquide. Cette théorie décrit un équilibre entre des forces attractives et répulsives, respectivement de type van der Waals et électrostatiques.

### 1.2.1.1. Interactions électrostatiques

La description qui suit est en grande partie basée sur un article de revue de Podgornik et Andelman.<sup>6</sup>

Commençons par les interactions électrostatiques. Différents paramètres doivent tout d'abord être définis afin d'établir des expressions adaptées aux différents types de systèmes : la longueur de Bjerrum ( $l_B$ ), la longueur de Gouy-Champman ( $l_{GC}$ ) et la longueur de Debye ( $\lambda_D$ ).

La longueur de Bjerrum est la distance pour laquelle l'énergie thermique  $k_B T$  est égale à l'énergie de Coulomb entre deux particules chargées. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$l_B = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_w k_B T} \quad 1.1$$

où  $e$  est la charge élémentaire,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\epsilon_w$  est la permittivité de l'eau et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Pour  $T = 300$  K,  $l_B = 0.7$  nm.

À une distance égale à la longueur de Gouy-Chapman, l'énergie thermique est égale à l'énergie de Coulomb entre une charge élémentaire et une surface plane avec une densité de charge de surface constante  $\sigma$ :

$$l_{GC} = \frac{2 \epsilon_0 \epsilon_w k_B T}{e |\sigma|} = \frac{e}{2 \pi l_B |\sigma|} \sim \sigma^{-1} \quad 1.2$$

Donc, plus la densité de charge surfacique est grande, plus  $l_{GC}$  est petite, est par suite plus la charge élémentaire peut se rapprocher de la surface.

Finalement, la longueur de Debye est la longueur caractéristique pour laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées par les ions spectateurs. Pour un électrolyte 1:1 (type NaCl, par exemple),  $\lambda_D$  est donnée par :

$$\lambda_D = \kappa_D^{-1} = (8\pi l_B n_b)^{-1/2} \approx \frac{0.3[nm]}{\sqrt{n_b[M]}} \quad 1.3$$

où  $n_b$  est la molarité en sel et  $\kappa_D$  est l'inverse de la longueur de Debye.

L'équation de Poisson-Boltzmann permet de décrire la distribution du potentiel électrique en solution dans la direction normale à une surface chargée. Cette distribution est importante pour déterminer comment les interactions électrostatiques affectent les charges en solution.

Considérons  $M$  espèces ioniques, chacune d'entre elles ayant une charge  $q_i$ , où  $q_i = e z_i$  et  $z_i$  est la valence de la  $i^{\text{ème}}$  espèce ionique. Elle est négative ( $z_i < 0$ ) pour les anions et positive ( $z_i > 0$ ) pour les cations.

La densité de charge mobile (par unité de volume) est définie comme  $\rho(r) = \sum_{i=1}^M q_i n_i(r)$ , avec  $n_i(r)$  la densité numérique (nombre par unité de volume). La première façon pour trouver l'équation de PB est une approximation de champ moyen.

Le potentiel  $\psi(r)$  est une fonction continue qui dépend de la densité de charge totale à travers l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \psi(r) = \frac{-\rho_{tot}(r)}{\epsilon_0 \epsilon_w} = \frac{-1}{\epsilon_0 \epsilon_w} \left[ \sum_{i=1}^M q_i n_i(r) + \rho_f(r) \right] \quad 1.4$$

où  $\rho_f(r)$  est une contribution de charge externe fixe.

Les positions des ions en solution sont variables. À l'équilibre thermodynamique, leurs densités respectent la distribution de Boltzmann, donc :

$$n_i(r) = n_i^{(b)} e^{-\beta q_i \psi(r)} \quad 1.5$$

avec  $\beta = 1/k_B T$  et  $n_i^{(b)}$  la densité apparente de la  $i^{\text{ème}}$  espèce prise au potentiel de référence zéro,  $\psi = 0$ .

On a donc :

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \frac{-1}{\epsilon_0 \epsilon_w} \left[ \sum_{i=1}^M q_i n_i^{(b)} e^{-\beta q_i \psi(\mathbf{r})} + \rho_f(\mathbf{r}) \right] \quad 1.6$$

Pour un électrolyte monovalent,  $z_i = \pm 1$ , l'équation 1.6 devient :

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_w} [2en_b \sinh[\beta e \psi(\mathbf{r})] - \rho_f(\mathbf{r})] \quad 1.7$$

D'une manière générale, la théorie PB est une approximation analytique très utile qui a de nombreuses applications.

L'équation de PB peut être également trouvée par la minimisation de l'énergie libre  $F = U_{\text{el}} - TS$ , en supposant que l'énergie interne est purement électrostatique :

$$F = \int_V d^3 \mathbf{r} \left[ -\frac{\epsilon_0 \epsilon_w}{2} |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 + \left( \sum_{i=1}^M q_i n_i(\mathbf{r}) + \rho_f(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) + k_B T \sum_{i=1}^M (n_i(\mathbf{r}) \ln[n_i(\mathbf{r}) a^3] - n_i(\mathbf{r})) \right] \quad 1.8$$

avec

$$U_{el} = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_w}{2} \int_V d^3r |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{2} \int_V d^3r \left( \sum_{i=1}^M q_i n_i(\mathbf{r}) + \rho_f(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) \quad 1.9$$

et

$$S = -k_B \sum_{i=1}^M (n_i(\mathbf{r}) \ln[n_i(\mathbf{r}) a^3] - n_i(\mathbf{r})) \quad 1.10$$

Notant que « a » est une échelle de longueur microscopique, qui définit une densité d'empilement compact.

Maintenant, on considère le cas d'une seule surface plane chargée, de dimensions infinies dans les directions transverses (x, y), l'équation PB se réduit alors à une équation effective unidimensionnelle, où toutes les quantités locales, telles que le potentiel électrostatique  $\psi(\mathbf{r}) = \psi(z)$ , et les densités ioniques,  $n(\mathbf{r}) = n(z)$ , ne dépendent que de la coordonnée z perpendiculaire à la surface plane. L'équation 1.6 peut s'écrire sous la forme :

$$\Psi''(z) = \kappa_D^2 \sinh \Psi(z) \quad 1.11$$

avec  $\Psi = \beta e \psi$ .

Dans le cas d'une charge de surface constante, la charge de la membrane est modélisée par une densité surfacique fixe,  $\rho_f = \sigma \delta(z)$  dans l'équation (1.8). Une variation de l'énergie libre de Helmholtz, F, d'Eq. (1.8) par rapport au potentiel de surface,  $\Psi_s$ ,  $\delta F / \delta \Psi_s = 0$ , conduit à :

$$\left. \frac{d\psi}{dz} \right|_{z=0} = 4\pi l_B \frac{\sigma}{e} \quad 1.12$$

Maintenant, on considère la théorie de PB pour deux surfaces chargées, avec  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  respectivement les densités de charge de ces surfaces situées à  $z = -d/2$  et  $z = d/2$ . Les conditions aux limites pour ce système s'écrivent comme suit :  $\rho_f = \sigma_1\delta(z + d/2) + \sigma_2\delta(z - d/2)$  et en utilisant la variation de l'énergie libre,  $\delta F/\delta\Psi_s = 0$ , on obtient :

$$\begin{aligned}\frac{d\psi}{dz}\Big|_{-d/2} &= -4\pi l_B \frac{\sigma_1}{e} \\ \frac{d\psi}{dz}\Big|_{d/2} &= 4\pi l_B \frac{\sigma_2}{e}\end{aligned}\tag{1.13}$$

La pression osmotique est définie par  $\Pi = P_{in} - P_{out}$ , où  $P_{in}$  est la pression entre les surfaces et  $P_{out}$  est la pression exercée par le réservoir qui est en contact avec le système des deux surfaces.

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}\tag{1.14}$$

où  $V$  est le volume du système. On trouve ainsi :

$$\Pi = -\frac{k_B T}{8\pi l_B} \Psi'^2(z) + k_B T \sum_{i=1}^M (n_i(z) - n_i^{(b)}) = \text{constante}\tag{1.15}$$

Pour les électrolytes monovalents :

$$\Pi = -\frac{k_B T}{8\pi l_B} \Psi'^2(z) + 2k_B T n_b (\cosh\Psi(z) - 1) = \text{constante}\tag{1.16}$$

Suivant les différentes caractéristiques des systèmes, différentes approximations peuvent être utilisées pour simplifier l'expression de la pression osmotique et sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Régime	$\Pi$	domaine de validité
Gaz parfait	$\frac{k_B T}{\pi l_B l_{GC}} \frac{1}{d}$	$\lambda_D/d \gg l_{GC}/\lambda_D \gg d/\lambda_D$
Gouy-Chapman	$\frac{\pi k_B T}{2 l_B} \frac{1}{d^2}$	$1 \gg d/\lambda_D \gg l_{GC}/\lambda_D$
Intermédiaire	$\frac{8 k_B T}{\pi l_B \lambda_D^2} e^{-d/\lambda_D}$	$d/\lambda_D \gg 1 \gg l_{GC}/\lambda_D$
Debye-Huckel 1	$\frac{2 k_B T}{\pi l_B l_{GC}^2} e^{-d/\lambda_D}$	$d/\lambda_D \gg 1; l_{GC}/\lambda_D \gg 1$
Debye-Huckel 2	$\frac{2 k_B T \lambda_D^2}{\pi l_B l_{GC}^2} \frac{1}{d^2}$	$1 \gg d/\lambda_D \gg \lambda_D/l_{GC}$

### 1.2.1.2. Interactions de van der Waals

En général, on peut écrire l'énergie d'interaction de vdW totale,  $V(r)$ , entre deux molécules aux positions  $r_1$  et  $r_2$  séparées par  $r = r_1 - r_2$ , sous la forme :

$$U_{vdW}(r) = -\frac{C}{r^6} = \frac{-3k_B T \alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_w)^2} \frac{1}{r^6} \quad 1.17$$

où  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont les polarisabilités des deux molécules.

La méthode la plus simple pour calculer l'interaction entre deux surfaces étendues est d'effectuer une intégration sur toutes les motifs qu'elles contiennent.



$$U_{vdW} = -\frac{3k_B T}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_w)^2} \int_{V_1} d^3r_1 \int_{V_2} d^3r_2 \frac{\alpha_1 n_1(\mathbf{r}) \alpha_2 n_2(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6} \quad 1.18$$

où  $n_{1,2}(\mathbf{r})$  sont les densités des molécules au sein des deux surfaces.

Pour deux éléments de surface d'épaisseur  $h$ , séparées d'une distance  $d$ , et avec une densité constante, l'énergie d'interaction par unité de volume devient :

$$\frac{U_{vdW}(d, h)}{A} = -\frac{3k_B T \alpha_1 n_1 \alpha_2 n_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_w)^2} \int_{\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}+h} dz_1 \int_{\frac{-d}{2}-h}^{-\frac{d}{2}} dz_2 \int_0^\infty \frac{2\pi\rho d\rho}{[(z_1 - z_2)^2 + \rho^2]^3} \quad 1.19$$

avec  $r = r(z, \rho)$  en coordonnées cylindriques. Dans le cas de deux milieux diélectriques, comme des nanofeuillets minéraux interagissant à travers de l'eau avec une constante diélectrique  $\epsilon_w$  constante, les excès de polarisation sont donnés par :

$$n_{1,2} \alpha_{1,2} = \frac{2\epsilon_0\epsilon_w(\epsilon_{1,2} - \epsilon_w)}{\epsilon_{1,2} + \epsilon_w} \quad 1.20$$

Ce qui conduit à:

$$\frac{U_{vdW}(d, h)}{A} = -\frac{\mathcal{H}}{12\pi} \left( \frac{1}{d^2} - \frac{2}{(d+h)^2} + \frac{1}{(d+2h)^2} \right) \quad 1.21$$

où  $\mathcal{H}$  est connue comme la constante d'Hamaker et est définie par :

$$\mathcal{H} = \frac{3k_B T}{4} \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_w}{\varepsilon_1 + \varepsilon_w} \right) \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_w}{\varepsilon_2 + \varepsilon_w} \right) \quad 1.21$$

Pour des périodes lamellaires  $d \ll h$ , on peut écrire l'expression suivante en simplifiant l'équation (1.21) :

$$\frac{U_{vdW}(d)}{A} = - \frac{\mathcal{H}}{12\pi} \frac{1}{d^2} \quad 1.22$$

et pour  $d \gg h$ :

$$\frac{U_{vdW}(d, h)}{A} = - \frac{\mathcal{H}}{2\pi} \frac{h^2}{d^4} \quad 1.23$$

En fait, la formule 1.17 n'est valable que si les effets de "retard" dus à la valeur finie de la vitesse de la lumière peuvent être négligés. Ce n'est pas le cas pour nos systèmes et l'énergie d'interaction n'est alors plus en  $\sim 1/r^6$  mais en  $1/r^7$ . Par conséquent, l'énergie d'interaction entre surfaces suit alors une dépendance en  $\sim 1/d^5$ .

En résumé, la théorie de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), est basée sur le fait que l'énergie totale d'interaction entre les corps chargés (particules colloïdales ou membranes) est supposée être une simple somme des interactions électrostatiques et vdW.

$$\frac{1}{A} F(d, h) = \frac{1}{A} [F_{el}(d, h) + U_{vdW}(d, h)] \quad 1.24$$

## 1.2.2. Transitions de phases et cristaux-liquides :

*Cette partie est une introduction aux développements théoriques du chapitre 3.*

Une transition de phases, telle que mentionnée plus haut dans ce chapitre, est un changement d'organisation de la matière sous l'influence d'un facteur extérieur. Les transitions gaz-liquide, liquide-solide et gaz-solide sont dues à une variation de la température, la pression ou le volume. Pour les cristaux liquides, des transitions de phases peuvent se produire lors d'un changement de la concentration ou de la température, respectivement pour les CL lyotropes ou thermotropes.

### 1.2.2.1 Théorie d'Onsager :

En utilisant les outils de la physique statistique, une théorie de la transition isotrope-nématique a été mise au point par Lars Onsager en 1949.

Dans son article original, Onsager avait traité le cas d'un CL lyotrope constitué de bâtonnets. L'idée initiale est basée sur le fait que ces derniers sont des tiges dures et impénétrables et donc que chacun d'entre eux impose aux autres un volume exclu de leurs centres de gravité (Figure 4).

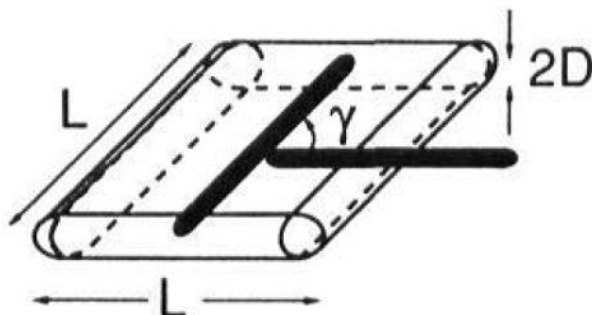


Figure 4. Le volume exclu de deux sphérocyllindres.

Pour des concentrations élevées, ces bâtonnets ont tendance à s'orienter parallèlement car ils gagnent alors une entropie d'empilement plus importante que l'entropie d'orientation ainsi perdue. Ce bilan favorise donc leur orientation mutuelle et par suite l'existence de la phase nématique. La transition de phases isotrope/nématique apparaît ainsi comme un compromis entre l'entropie positionnelle et l'entropie orientationnelle.

La description qui suit est en grande partie basée sur un article de revue de Vroege et Lekkerkerker.<sup>7</sup>

L'équilibre est obtenu par minimisation d'un potentiel thermodynamique. Ainsi, le calcul d'Onsager est basé sur le calcul et la minimisation de l'énergie libre de Helmholtz, F.

Pour les gaz parfaits, l'équation d'état peut être écrite sous la forme suivante :

$$PV = nRT = nN_A kT = NkT \Rightarrow P = \rho kT \Rightarrow \frac{P}{kT} = \rho \quad 1.25$$

où P est la pression ; V est le volume ; n est le nombre de moles de gaz, avec  $n = \frac{N}{N_A}$  ; R est la constante des gaz parfaits,  $R = N_A k$  ;  $N_A$  est le nombre d'avogadro, T est la température (en K) ; N le nombre de molécules ;  $\rho$  est la densité de gaz.

En 1901, Kamerlingh Onnes a introduit des corrections à cette équation des gaz parfaits, sous la forme dite développement du viriel, afin de décrire le cas d'un gaz réel :

$$\frac{P}{kT} = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 + \dots \quad 1.26$$

où les  $B_n$  sont les coefficients du viriel. Ces termes supplémentaires décrivent les interactions entre les molécules (ou particules). Donc, pour calculer leurs expressions, il est nécessaire d'introduire une énergie potentielle U sous la forme d'une somme d'interactions de paires u :

$$U = \sum_{i < j} u(i, j) \quad 1.27$$

On définit alors les fonctions de Mayer qui sont des fonctions auxiliaires apparaissant souvent dans le développement des quantités thermodynamiques liées aux ensembles canonique et grand canonique.

$$\Phi(i, j) = \exp\left(-\frac{u(i, j)}{kT}\right) - 1 \quad 1.28$$

Les coefficients du viriel,  $B_n$ , sont proportionnels à des intégrales de fonctions de Mayer.

$$B_2 = \frac{-\beta_1}{2} = -\frac{1}{2V} \iint \Phi(1, 2) dr_1 dr_2$$

$$B_3 = \frac{-2\beta_2}{3} = -\frac{1}{3V} \iiint \Phi(1, 2)\Phi(1, 3)\Phi(2, 3) dr_1 dr_2 dr_3 \quad 1.29$$

Par analogie, les équations d'état des gaz parfaits et réels peuvent être transposées en des équations de solutions idéales (loi de van't Hoff) et réelles, en substituant la pression  $P$  par la pression osmotique  $\Pi$ . Par conséquent, les fonctions de Mayer deviennent :

$$\Phi(i, j) = \exp\left(-\frac{w(i, j)}{kT}\right) - 1 \quad 1.30$$

où  $w(i, j)$  est le potentiel de force moyenne entre objets en dispersion dans un solvant.

Ainsi, pour étudier une transition de phases d'objets en suspension, on considère la variation de l'énergie libre de Helmholtz  $\Delta F$ , sous la forme :

$$\frac{\Delta F}{NkT} = \frac{\mu^0(T, \mu_0, \mu_1, \dots)}{kT} + \ln(\Lambda^3 \rho) - 1 + B_2 \rho + \frac{1}{2} B_3 \rho^2 + \dots \quad 1.31$$

où  $\mu^0$  est le potentiel chimique du soluté et  $\Lambda$  est la longueur d'onde de Broglie. La pression osmotique est définie comme étant la dérivée de  $\Delta F$  par rapport au volume à  $N, T$  et  $\mu_0, \mu_1 \dots$  maintenus constants :

$$\Pi = \left( \frac{-\partial \Delta F}{\partial V} \right)_{N, T, \mu_1, \mu_2, \dots} \quad 1.32$$

Considérons maintenant la fonction de distribution,  $f(\Omega)$ , de l'orientation des particules, où  $\Omega$  est l'angle solide. Cette fonction de distribution est normalisée par la relation :

$$\int f(\Omega) d\Omega = 1 \quad 1.33$$

De manière classique en thermodynamique, l'entropie orientationnelle,  $S_{or}$ , s'écrit sous la forme :

$$S_{or} = -Nk \int f(\Omega) \ln[4\pi f(\Omega)] d\Omega \equiv -Nk\sigma[f] \quad 1.34$$

Le second coefficient du viriel peut être écrit sous la forme suivante :

$$B_2 = -\frac{1}{2} \iint \beta_1(\Omega, \Omega') f(\Omega) f(\Omega') d\Omega d\Omega' \quad 1.35$$

D'autre part, la fonction de partition se divise en deux parties,  $Z = Z_0 + Z_1$ , où  $Z_0$  correspond à la partie idéale et  $Z_1$  correspond à la partie d'interaction entre  $N$  particules.

$$Z_0 = \frac{1}{N!} \int_f d\Omega^N dr^N \quad 1.36$$

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{\int_f \exp\left(-\sum_{i<j} \frac{w(i,j)}{kT}\right) d\Omega^N dr^N}{\int_f d\Omega^N dr^N} = \left\langle \exp\left(-\sum_{i<j} \frac{w(i,j)}{kT}\right) \right\rangle_f \\ &\approx \prod_{i<j} \left\langle \exp\left(-\frac{w(i,j)}{kT}\right) \right\rangle_f \approx \langle \mathbf{1} + \Phi(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \rangle_f^{\frac{N(N-1)}{2}} \\ &\approx \left[ \mathbf{1} - \frac{1}{V} \int \beta_1(\Omega_1, \Omega_2) f(\Omega_1) f(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \right]^{\frac{N(N-1)}{2}} \\ &\approx \exp\left[-\frac{N\rho}{2} \int \beta_1(\Omega_1, \Omega_2) f(\Omega_1) f(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2\right] \end{aligned} \quad 1.37$$

L'expression de l'énergie libre de Helmholtz peut alors être mise sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{NkT} &= \frac{\mu^0}{kT} + \ln(\Lambda^3 \rho) - \mathbf{1} + \int f(\Omega) \ln[4\pi f(\Omega)] d\Omega \\ &\quad - \frac{1}{2} \rho \iint \beta_1(\Omega, \Omega') f(\Omega) f(\Omega') d\Omega d\Omega' + \dots \end{aligned} \quad 1.38$$

Le deuxième paramètre à calculer est le volume exclu. Pour les corps « durs », le potentiel de force moyenne est caractérisé par :

$$\begin{cases} w = \infty; & \text{lorsque les particules se touchent} \\ w = 0; & \text{sinon.} \end{cases}$$

La volume exclu  $v_{excl}$  est donc l'opposé de  $\beta_1$  pour deux particules :

$$\beta_1(\Omega, \Omega') = \frac{1}{V} \iint \Phi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int_{recouvrement} (-1) d\mathbf{r}_{12} = -v_{excl}(\Omega, \Omega') \quad 1.39$$

Dans le cas de bâtonnets (considérés ici comme des sphéro-cylindres), de diamètre  $D$  et de longueur  $L$  :

$$v_{exclu} = 2L^2 D |\sin \gamma| + 2\pi D^2 L + \frac{4}{3} \pi D^3 = -\beta_1(\Omega, \Omega') \quad 1.40$$

Dans l'approximation d'un rapport d'aspect  $D/L \rightarrow 0$ , cette expression se réduit à son premier terme et on a :  $-\beta_1(\Omega, \Omega') \sim 2L^2 D |\sin \gamma|$

Pour la phase isotrope, le second coefficient du viriel est donné par :

$$B_2^{iso} = \frac{-1}{2} \iint -2DL^2 |\sin \gamma| \frac{1}{4\pi} \frac{1}{4\pi} d\Omega d\Omega' = \frac{\pi}{4} DL^2 \quad 1.41$$

C'est ce volume (exclu) qui détermine quand les tiges sont en forte interaction, plutôt que le volume propre de la tige, soit  $v_0 = \frac{\pi}{4} D^2 L$ . Définissons une concentration sans dimension,  $c$  par :

$$c \equiv B_2^{iso} \rho = \frac{\pi}{4} L^2 D \frac{N}{V} = \frac{L}{D} v_0 \frac{N}{V} = \frac{L}{D} \varphi \quad 1.42$$

où  $\varphi$  est la fraction volumique en bâtonnets dans la suspension. On peut écrire :



$$\frac{\Delta F[f]}{NkT} \approx \text{constante} + \ln c + \sigma[f] + c\rho[f] \quad 1.43$$

où  $\sigma[f]$  est une fonctionnelle liée à l'entropie d'orientation tandis que  $-c\rho[f]$  est une autre fonctionnelle liée à l'entropie d'empilement :

$$\rho[f] \equiv \frac{4}{\pi} \iint |\sin\gamma| f(\Omega) f(\Omega') d\Omega d\Omega' \quad 1.44$$

Pour une concentration  $c$  donnée, l'énergie libre de Helmholtz doit donc être minimisée. Ceci peut se faire soit en utilisant des fonctions d'essai puis en minimisant l'énergie libre en fonction des paramètres, soit par une minimisation numérique.

Grace à modèle, Onsager a prédit une coexistence de phases durant la transition isotrope/nématique, les fractions volumiques sont respectivement  $\varphi_n = 4,2D/L$  et  $\varphi_i = 3,3D/L$ , et un paramètre d'ordre  $S = 0.8$ . La transition de phases est donc du 1<sup>er</sup> ordre, comme observé expérimentalement

La théorie est basée sur le caractère athermal de l'interaction de volume exclu, donc la température n'a aucun effet sur la transition.

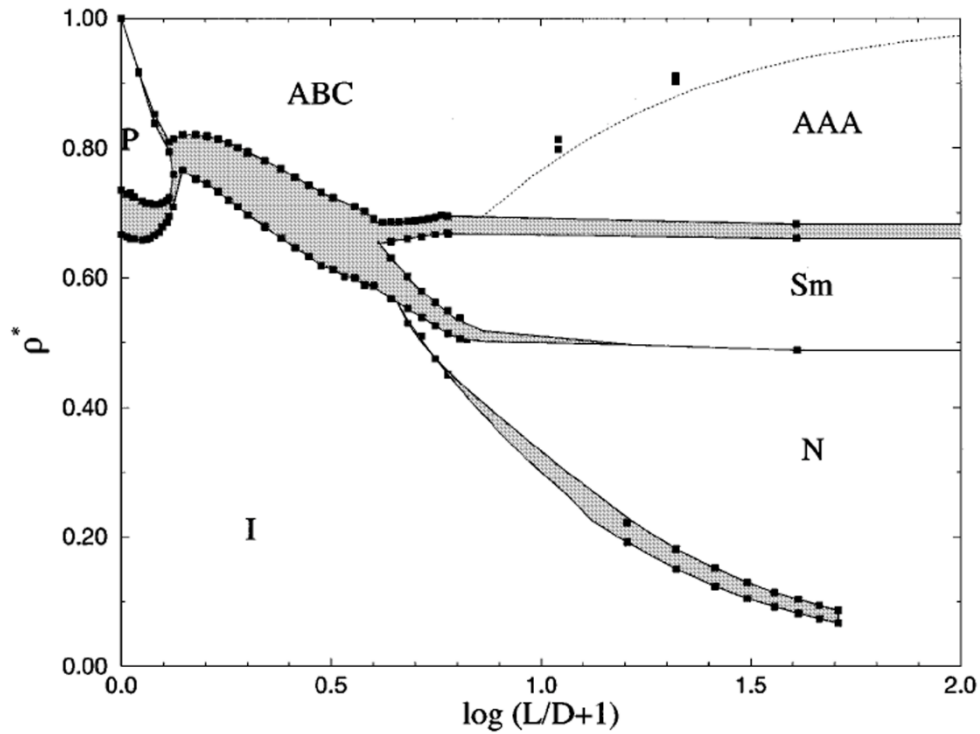


Figure 5. Résumé du diagramme de phases de sphérocyndres durs avec  $L/D$  entre 0 et 100.

Suite à ce modèle, de nombreuses études numériques ont été réalisées, dont des simulations qui prédisent le diagramme de phases en fonction de la densité (relative à la densité de la structure régulière d'empilement compact de sphérocyndres) et du rapport d'aspect  $L/D$ .<sup>8</sup>

Dans le cas des disques, la théorie d'Onsager est plus difficile de mettre au point, du fait que le troisième coefficient de viriel n'est pas négligeable. De ce fait, des simulations numériques qui prédisent un diagramme de phases de disques durs ont été effectuées par l'équipe de M. Daan Frenkel (Figure 6).<sup>9</sup>

Des calculs et des simulations ont été aussi réalisés, par M. H. Wensink, afin d'améliorer les résultats précédents en y ajoutant les effets de la polydispersité, sans toutefois parvenir à tracer le diagramme de phases.<sup>10</sup> De plus, des simulations numériques ont été effectuées en tenant compte des effets des forces électrostatiques sur la formation des différentes phases mais nécessitent d'être encore approfondies.<sup>11,12</sup>

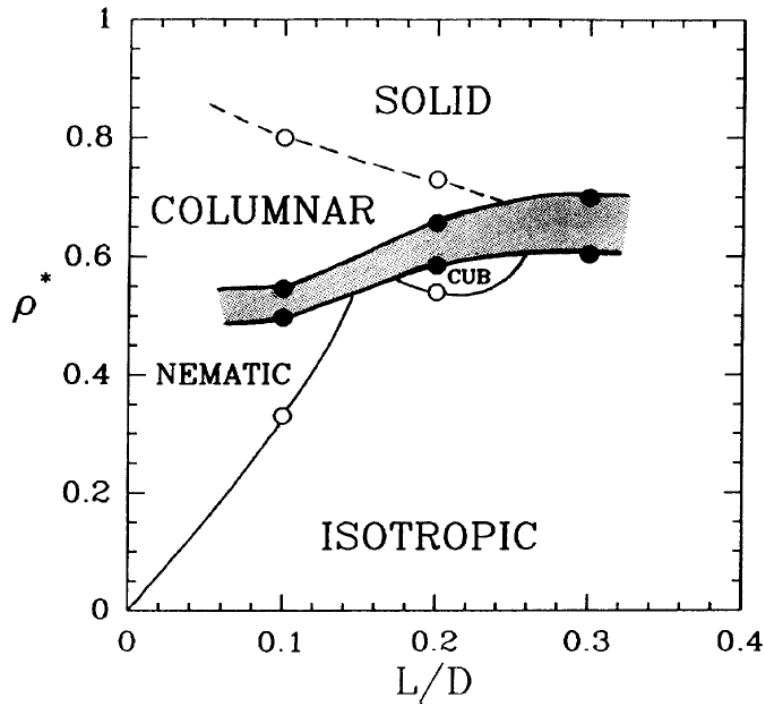


Figure 6. Diagramme de phase préliminaire de sphères tronquées avec un rapport d'aspect  $L/D$  entre 0,1 et 0,3. La phase solide-colonnaire de haute densité est séparée par une transition de phase de premier ordre de la phase fluide de basse densité. La zone ombragée indique la région biphasique. Les densités des phases coexistantes sont indiquées par des cercles fermés. Les cercles ouverts indiquent l'emplacement approximatif des transitions de phase qui ont été estimées à l'aide de techniques autres que les calculs d'énergie libre. La transition isotrope-nématique est faiblement du premier ordre. Il semble en être de même pour la transition isotrope-cubatique. Dans nos simulations, la transition entre la phase solide et la phase colonnaire semble être continue.

### 1.3. La nanoplasmonique :

*Cette partie est une introduction aux observations du chapitre 5.*

La nanoplasmonique consiste à utiliser des nanoparticules métalliques (or, argent, cuivre...) pour mieux exploiter l'interaction entre la lumière et la matière dans des dispositifs.

Lorsque ces particules sont éclairées par la lumière, trois phénomènes importants se produisent :

- La lumière excite les plasmons des particules, ce qui renforce le champ électrique des nanoparticules qui créent leur propre champ (dans une petite zone autour d'elle).
- La réponse plasmonique de ces nanoparticules dépend de la longueur d'onde. Ainsi, la réponse des nanoparticules en fonction de la fréquence de la lumière incidente, présente une résonance dite "plasmonique".
- Ces résonances dépendent des propriétés des matériaux (or, argent...), de la forme, et de la taille de la nanoparticule métalliques et de son environnement.

Donc, si on éclaire les nanoparticules métalliques avec de la lumière blanche, leur couleur dépend de leur forme et de leur environnement.

Le métal possède des charges mobiles qui peuvent se déplacer. Le champ électrique déplace les charges positives dans sa direction, et les charges négatives dans la direction opposée. Un métal est dans l'ensemble neutre, ce qui signifie qu'il contient un nombre égal de charges positives et négatives, le champ électrique sépare donc les charges positives et négatives, ce qui crée un champ induit comparable au champ inducteur.

Jusqu'à présent, nous avons considéré un champ électrique uniforme mais si la particule a une taille  $> \lambda$ , ce ne sera pas le cas. Au contraire, si la particule a une taille beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière, alors le champ pourra effectivement être considéré comme uniforme (approximation de Rayleigh).

Les premières utilisations des propriétés plasmoniques sont liées au verre de couleur rouge, obtenu à l'origine grâce au cuivre (déjà en Égypte et en Mésopotamie).<sup>13</sup> L'utilisation des métaux comme colorants s'est développée au Moyen Âge grâce à des alchimistes comme Cassius ou Knuckel, qui ont décrit la préparation de la pourpre de Cassius et du vitrail rouge rubis. De nos jours, les dispersions de nanoparticules plasmoniques sont stabilisées par des ligands faibles (ions citrates) qui peuvent être facilement échangés avec des ligands d'affinité plus élevée choisis pour différentes applications telles que l'auto-assemblage dirigé, l'activité biomédicale, et bien d'autres.<sup>14</sup>

## 1.4. Champ électrique :

L'application d'un champ électrique sur un échantillon cristal-liquide provoque des effets parfois spectaculaires. Par exemple, lorsqu'une phase isotrope de nanofeuillets d'argile (la beidellite) subit un champ électrique, les feuillettes ont tendance à s'orienter avec leur normale perpendiculaire au champ. Ce phénomène a été étudié par M<sup>r</sup> I. Dozov et al.<sup>15</sup> qui ont mis en place un dispositif expérimental, grâce auquel on peut appliquer un champ électrique sur des échantillons dans des capillaires plats simultanément sous microscope et de mesurer directement le changement de biréfringence en fonction de la tension. Figure 7.

L'observation sous microscope montre le passage d'un échantillon sombre à un échantillon biréfringent en appliquant le champ. La biréfringence induite par un champ fort  $\Delta n(E)$  sature à un plateau  $\Delta n^{\text{sat}}$  proportionnel à la fraction volumique  $\phi$ .

Pour un champ faible, la réponse de biréfringence est quadratique en champ (effet Kerr).

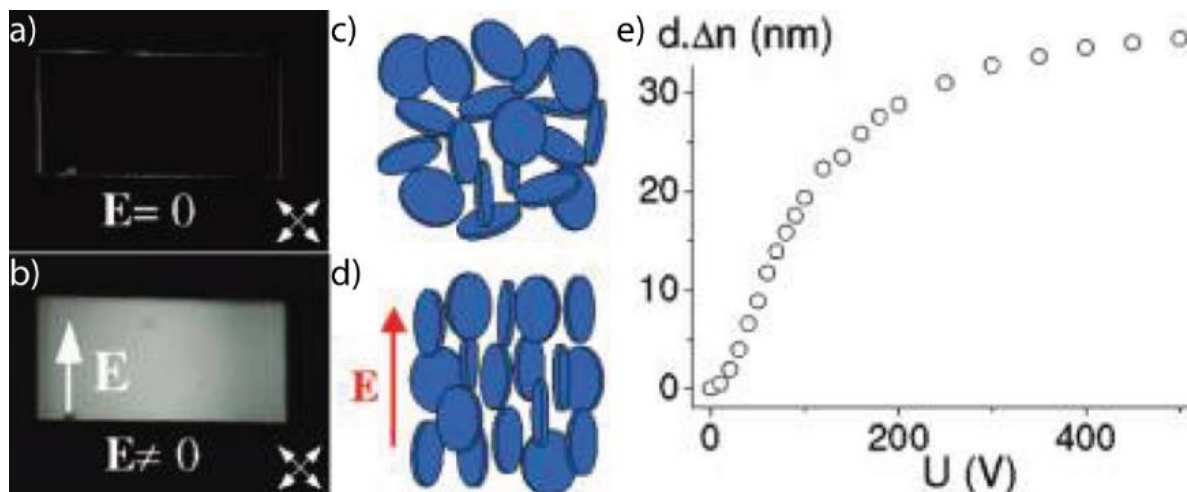


Figure 7. a) et b) présentent des photos sous microscope optique en lumière polarisée avant et après l'application du champ électrique sur une suspension initialement isotrope de beidellite, c) et d) sont respectivement des schémas de l'échantillon dans a) et b) et e) est un graphe qui représente la variation la biréfringence en fonction de la tension électrique.

# Chapitre 2:

## Méthodes expérimentales

### 2.1 La « boîte magique »

La lumière est une onde électromagnétique visible dont la longueur d'onde est comprise entre 400 et 700 nm. Comme les autres rayonnements électromagnétiques, elle propage un champ électrique  $\vec{E}$  et un champ magnétique  $\vec{B}$ , perpendiculaires entre eux et à la direction de propagation (Figure 1).

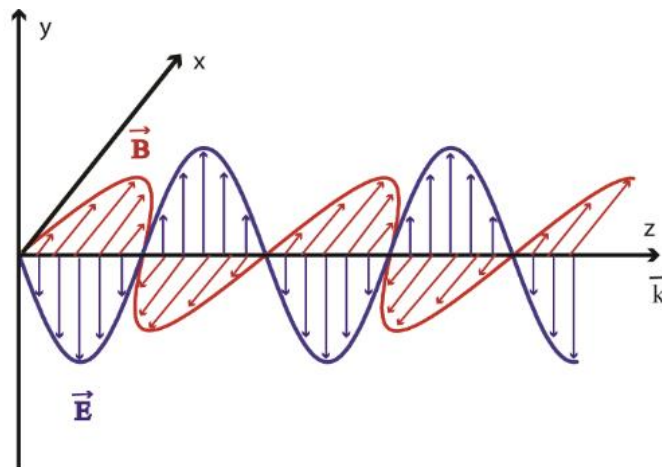


Figure 1. Une onde électromagnétique sinusoïdale, polarisée linéairement, se propageant dans la direction  $+z$  à travers le vide. Le champ électrique (flèches bleues) oscille dans la direction  $\pm y$ , et le champ magnétique orthogonal (flèches rouges) oscille en phase avec le champ électrique, mais dans la direction  $\pm x$ .

Pour la lumière dite naturelle, la direction du champ électrique  $\vec{E}$  est quelconque dans le plan perpendiculaire à la direction de la propagation. Mais, en fait, trois principaux types de polarisation du champ peuvent être obtenus : rectiligne, circulaire et elliptique.

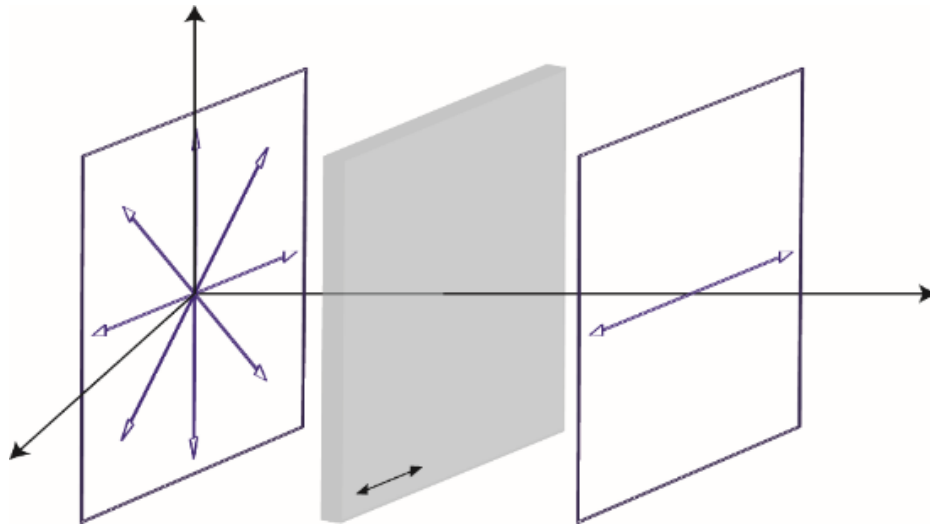


Figure 2. Un polariseur convertit un faisceau non polarisé en un faisceau à polarisation linéaire unique. Les flèches bleues représentent le vecteur champ électrique. Les ondes polarisées en diagonale contribuent également à la polarisation transmise. Leurs composantes horizontales sont transmises (illustré), tandis que les composantes verticales sont absorbées (non illustré).

Par exemple, des polariseurs peuvent être utilisés pour produire une polarisation linéaire de la lumière. Un tel filtre polarisant élimine toute composante du champ électrique perpendiculaire à sa direction de polarisation (Figure 2). Une « boîte magique » comprend deux filtres polarisants placés après une source de lumière et un filtre dépoli. Le premier filtre polarisant (le polariseur) a une direction fixe tandis que le second (l'analyseur) a une direction ajustable. Le polariseur ne laisse passer que les vibrations lumineuses dont le champ électrique est parallèle à son axe privilégié. Donc, si les deux filtres ont des axes parallèles, la lumière transmise par le polariseur traversera l'analyseur sans être affectée et sera donc intégralement transmise. Par contre, si l'analyseur est orienté perpendiculairement au polariseur, la lumière sera entièrement absorbée par l'analyseur (Figure 3).

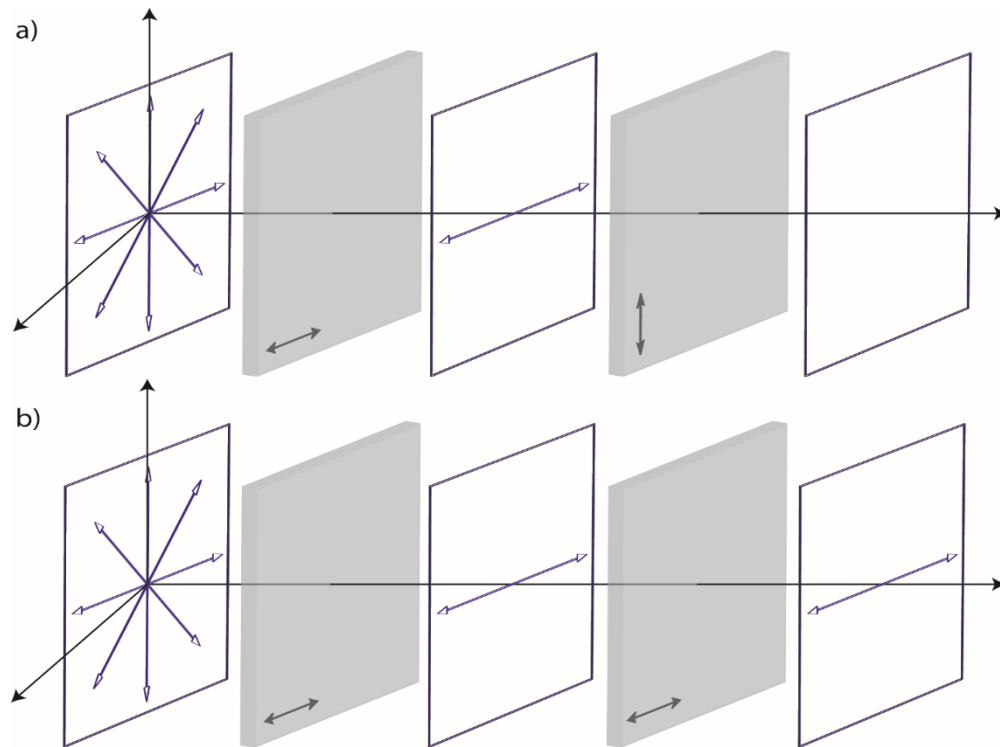


Figure 3. Schémas montrant a) l'absorption complète de la lumière par deux filtres polarisants croisés et b) la transmission partielle de la lumière par deux filtres polarisants parallèles.

Cet appareil permet ainsi de visualiser des échantillons entre polariseurs croisés dès lors qu'ils sont biréfringents. En effet, deux différents cas peuvent être distingués : l'échantillon peut apparaître lumineux ou sombre suivant qu'il est capable ou non d'affecter la direction de polarisation de la lumière définie par le polariseur (Figure 4).



Figure 4. Photographie d'un cristal biréfringent de calcite observé entre polariseurs croisés



La raison principale pour laquelle l'échantillon peut apparaître lumineux entre polariseurs croisés provient ainsi du phénomène de biréfringence. La biréfringence est une propriété optique d'un matériau qui possède deux (ou trois) indices principaux de réfraction (Figure 5). Lorsque la lumière traverse un milieu biréfringent, elle se décompose en deux rayons de polarisations différentes qui suivent des chemins optiques légèrement différents. Lorsqu'ils se recombinent à la sortie de l'échantillon, un changement de la polarisation a lieu et donc une partie de la lumière peut traverser l'analyseur.

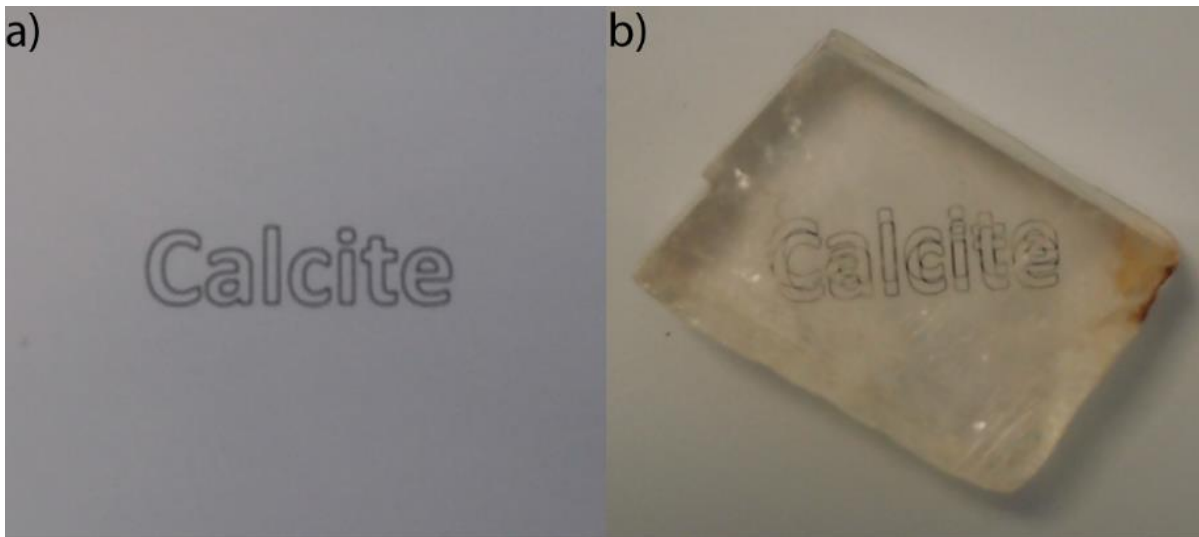


Figure 5. Un cristal de calcite posé sur le mot « calcite » montrant la double réfraction.

Malgré leur fluidité, les cristaux liquides présentent un ordre d'orientation à longue portée de leurs constituants (molécules, micelles ou nanoparticules anisotropes, polymères semi-rigides, ...) et de ce fait ils sont biréfringents. Donc, en plaçant un cristal liquide dans une boîte magique, celui-ci apparaît lumineux entre polariseurs croisés (Figure 6).

Ainsi, cette expérience permet de distinguer directement les phases cristal-liquides des phases liquides ordinaires.

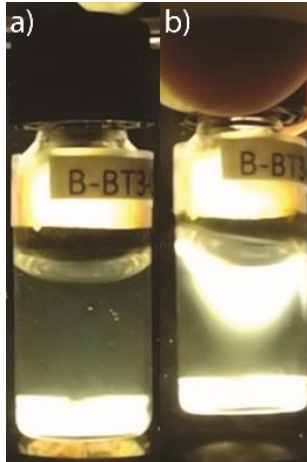


Figure 6. Photographies d'une suspension cristal liquide de beidellite entre polariseurs croisés montrant la coexistence de phases isotrope/nématique et la biréfringence d'écoulement, a) échantillon au repos, b) échantillon légèrement agité.

Notons que, dans certains cas, la concentration d'échantillons de substances lyotropes n'est pas suffisante pour obtenir la phase cristal-liquide et, par suite, ces échantillons ne présenteront pas de biréfringence permanente mais seulement une biréfringence transitoire due à une perturbation, comme un écoulement (ou un champ électrique). Ce phénomène qui peut être détecté en agitant un peu l'échantillon tout en l'observant entre polariseurs croisés, est d'autant plus marqué que la concentration est proche de celle à partir de laquelle l'ordre cristal-liquide apparaît (Figure 6).

## 2.2. Microscopie optique

Le microscope optique est un instrument qui utilise la lumière et des séries de lentilles afin d'agrandir l'image d'un échantillon.

Pour mieux comprendre son principe de fonctionnement, il est essentiel de connaître les différentes composantes de cet instrument. (Figure 7).

- Lampe avec une intensité réglable.
- Diaphragme de champ.
- Vis de réglage de mise au point.

- Condenseur.
- Platine.
- Objectif.
- Oculaire.

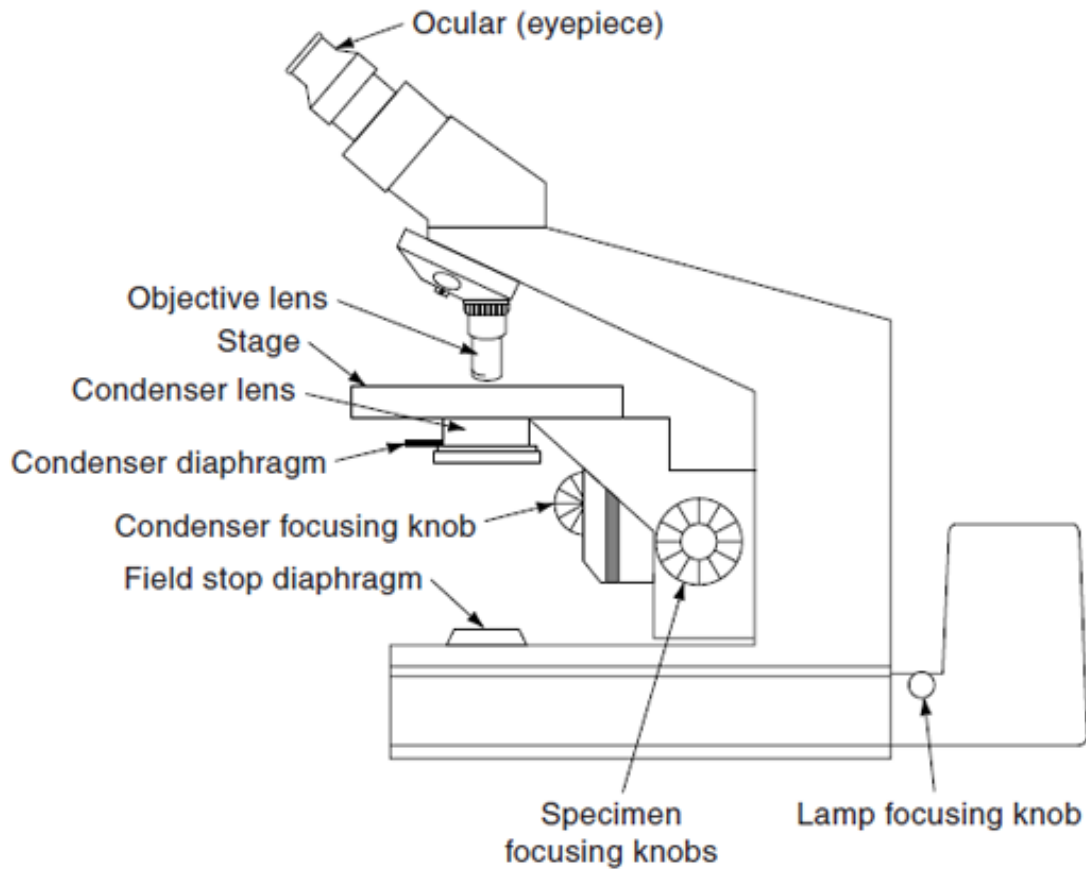


Figure 7. Schéma des différentes composantes d'un microscope optique.<sup>16</sup>

On peut classer ces éléments en deux ensembles de plans focaux conjugués (Figure 8), plans de champ et plans d'ouverture (qui peuvent être examinés en utilisant la lentille de Bertrand).

Ces plans jouent un rôle majeur dans la formation de l'image et certains ont une position réglable, ce qui permet d'ajuster les positions relatives des plans focaux de l'objectif et du condenseur. Pour bien régler le microscope, il faut donc tout d'abord utiliser les conditions

d'illumination de Köhler qui donnent une image brillante et uniforme de l'échantillon en positionnant simultanément les ensembles de plans d'images et de diffraction à leurs emplacements appropriés.<sup>16</sup> Il faut ensuite régler les diaphragmes de champ et d'ouverture.

Des éléments supplémentaires peuvent être ajoutés au microscope optique afin d'effectuer différentes études : système polariseur/analyseur pour une étude en lumière polarisée, des lames à retard, des filtres ....

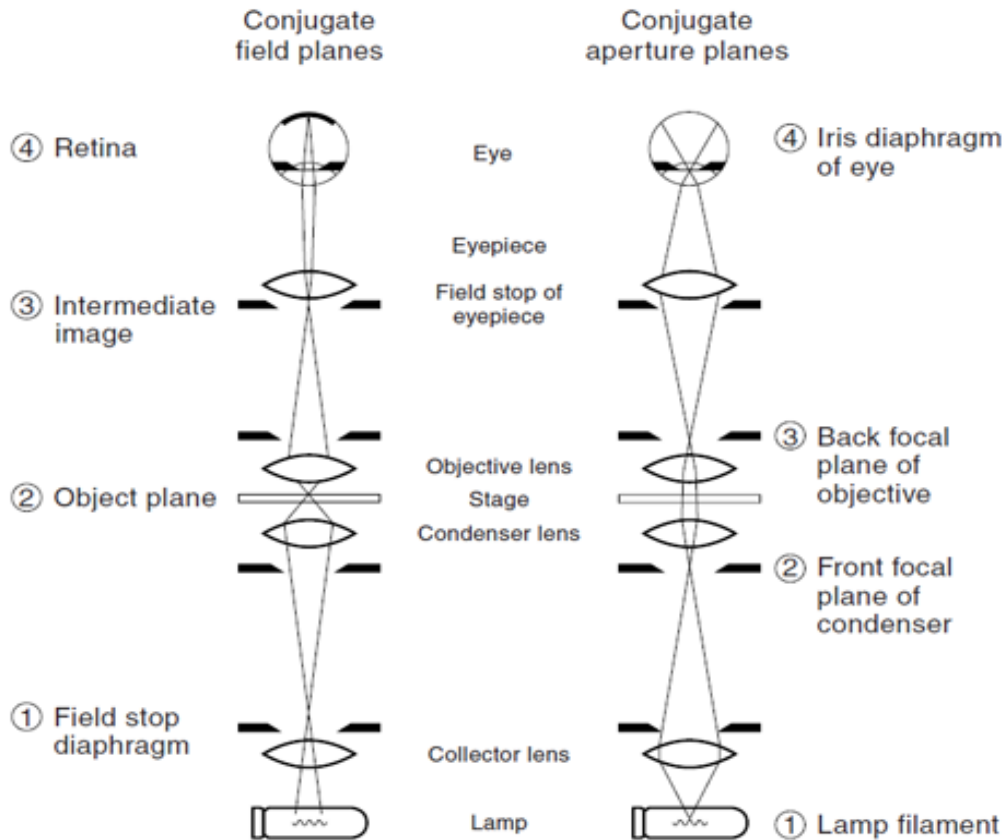


Figure 8. Schéma montrant les différents plans constituant le microscope.<sup>12</sup>

Pour les études de cristaux liquides, la lumière polarisée a principalement été utilisée afin d'examiner des capillaires remplis de différents échantillons. Pour ce genre d'expérience, deux différents types de capillaires ont été utilisés :

- Les capillaires optiques (plats) : Les échantillons ont été introduits dans des capillaires en verre VitroCom (NJ, USA) de 2 mm de large et 0,1 mm d'épaisseur et scellés à la flamme.
- Les capillaires cylindriques (plus adaptés aux études par diffusion de rayons X) : les échantillons ont été introduits (par légère centrifugation) dans des capillaires en verre de

Lindemann de  $1,0 \pm 0,1$  mm de diamètre (Glas-Technik & Konstruktion, Allemagne) et scellés avec de la colle silicone.

Ces observations permettent de visualiser les différents types de textures et ainsi de distinguer les différents types de phases (isotrope, nématique, lamellaire, colonnaire, ré-empilées...) (Figure 9).

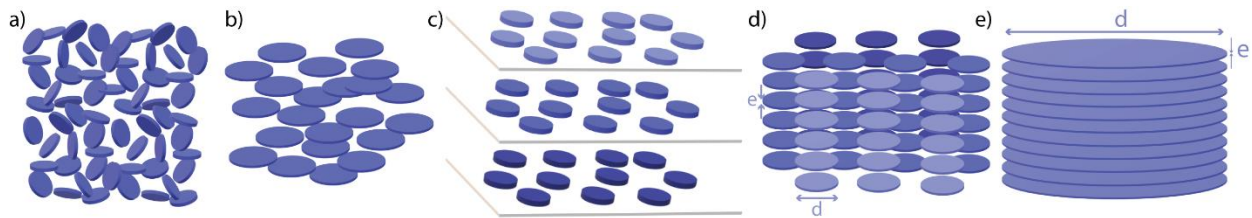


Figure 9. Schémas des différents types de phases dans des suspensions cristal-liquides de nanofeuillets a) isotrope, b) nématique, c) lamellaire, d) colonnaire et e) ré-empilées.

D'autres séries d'expériences ont pu être effectuées sous microscope en appliquant un champ (électrique ou magnétique) afin d'étudier l'influence de ces derniers sur les différentes phases.

### 2.3. Champ électrique et champ magnétique

Des champs électriques et magnétiques peuvent être utilisés pour induire une perturbation externe qui provoque des changements significatifs dans les propriétés macroscopiques des systèmes cristaux liquides. Il s'agit d'ailleurs là d'une caractéristique essentielle de la « matière molle ».

### 2.3.1. Champ électrique

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à une particule (ou une molécule ou un ion), si elle est chargée positivement elle subit une force dans la direction du champ et dans la direction opposée au champ si elle est chargée négativement. Cette force tend à déplacer la molécule dans l'une de ces deux directions. Pour éviter cet effet appelé électrophorèse, on applique des champs électriques alternatifs à haute fréquence que les particules (et les ions) ne peuvent pas suivre. Si une particule possède un dipôle ou un quadripôle électrique, elle sera soumise à un couple sous l'effet du champ et tendra à s'orienter parallèlement (ou perpendiculairement) à la direction du champ.<sup>5</sup> Ce phénomène présent en phase isotrope est renforcé en phase cristal-liquide par un effet coopératif.

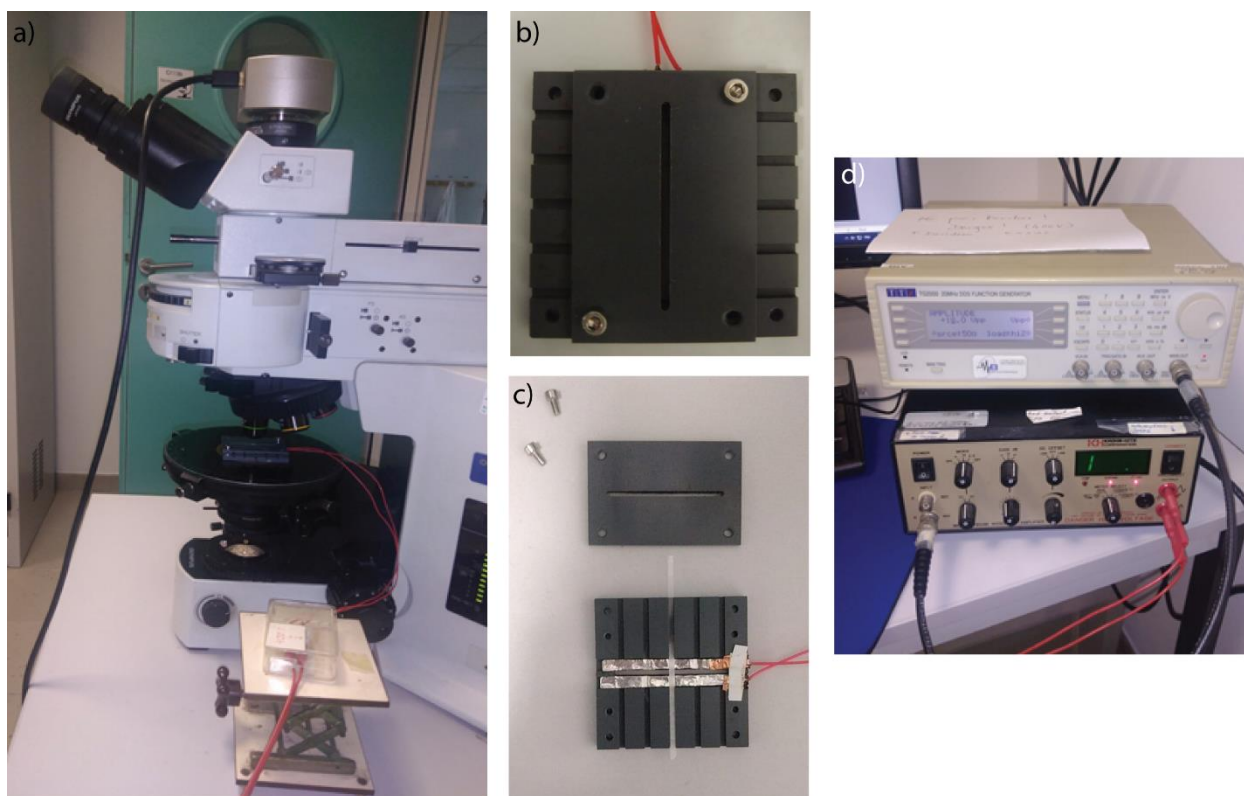


Figure 10. Photographies du dispositif de champ électrique. (Crédit Fella SACI)

Afin d'appliquer un champ électrique sur des capillaires, un dispositif réalisé au Laboratoire a été utilisé. Il est composé d'un porte-échantillons en plastique, dans lequel une

fenêtre a été percée afin d'observer l'échantillon durant l'application du champ. Cette fenêtre est bordée par des électrodes liées à un générateur de tension, continue ou alternative, réglable comprise entre 0 et 400 V ( voire parfois 2000V) (Figure 10). Ce montage permet de suivre l'évolution de l'échantillon instantanément *in-situ*.

### 2.3.2. Champ magnétique

Comme dans le cas du champ électrique, lorsqu'on applique un champ magnétique à une particule (ou une molécule), celle-ci subit un couple qui l'oriente le long du champ magnétique ou perpendiculairement. On peut ainsi réorienter le directeur d'une phase cristal-liquide.

Afin d'appliquer un champ magnétique à nos échantillons, deux différentes méthodes ont été utilisées. Dans un premier temps, un montage avec deux aimants permanents placés de part et d'autre du capillaire à une distance réglable a été utilisé, ce qui permet d'augmenter le champ appliqué en diminuant cette distance (Figure 11).

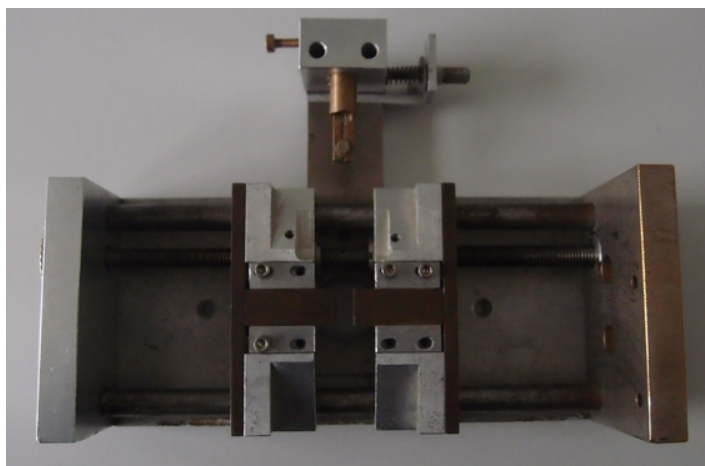


Figure 11. Photographies du dispositif sous champ magnétique.

La valeur maximale de ce champ est de l'ordre de 1 Tesla pour des capillaires de diamètre de 1 mm. Pour appliquer un champ plus grand, une seconde méthode a donc été utilisée, à l'aide d'un porte-échantillons qui nous permet de placer plusieurs capillaires dans le champ (8 T) d'une bobine supraconductrice de RMN.

## 2.4. Diffusion des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques caractérisées par leur longueur d'onde  $\lambda$  comprise entre 0.01 et 10 nm, donc l'énergie des photons est comprise entre 100 eV et 100 keV. Les rayons X interviennent dans les domaines de la cristallographie, l'imagerie médicale, l'astrophysique, etc.

Les rayons X peuvent être produits par deux manières spécifiques :

- Le bombardement par un faisceau d'électrons d'une anode tournante métallique refroidie par circulation d'eau, si les électrons ont suffisamment d'énergie, peut éjecter un électron orbital de la couche électronique interne des atomes constituant la cible. Des électrons de niveaux d'énergie plus élevés remplissent alors les orbitales vacantes, et des photons de rayons X sont émis. Ce processus produit un spectre d'émission de rayons X à quelques fréquences discrètes.



*Figure 12. Anode tournante en cuivre.*

L'énergie des photons émis dépend de la nature des atomes de l'anode (Figure 12). Par exemple, les anodes utilisées pour les montages de notre équipe sont :



- Le cuivre, caractérisé par deux différentes énergies des photons  $E_1 = 8.05 \text{ keV}$  et  $E_2 = 8.91 \text{ keV}$  correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_{K\alpha} = 0.154 \text{ nm}$  et  $\lambda_{K\beta} = 0.139 \text{ nm}$ .
- Le molybdène, caractérisé par  $E_1 = 17.5 \text{ keV}$  et  $E_2 = 19.6 \text{ keV}$  correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_{K\alpha} = 0.0709 \text{ nm}$  et  $\lambda_{K\beta} = 0.0632 \text{ nm}$ .

Dans les deux cas, on utilise en général  $\lambda_{K\alpha}$ .

- Dans les synchrotrons, les rayons X sont produits par la circulation d'électrons dans un anneau de stockage (Figure 13.a). Les électrons subissent une accélération centrale grâce à chacun des aimants de courbure qui sont nécessaires pour les maintenir en mouvement circulaire (Figure 13.b). Au cours de cette déviation, les électrons émettent un flux de rayons X. Des « onduleurs » sont aussi souvent insérés dans les portions rectilignes de la trajectoire pour augmenter la brillance du faisceau dans certaines bandes d'énergie.

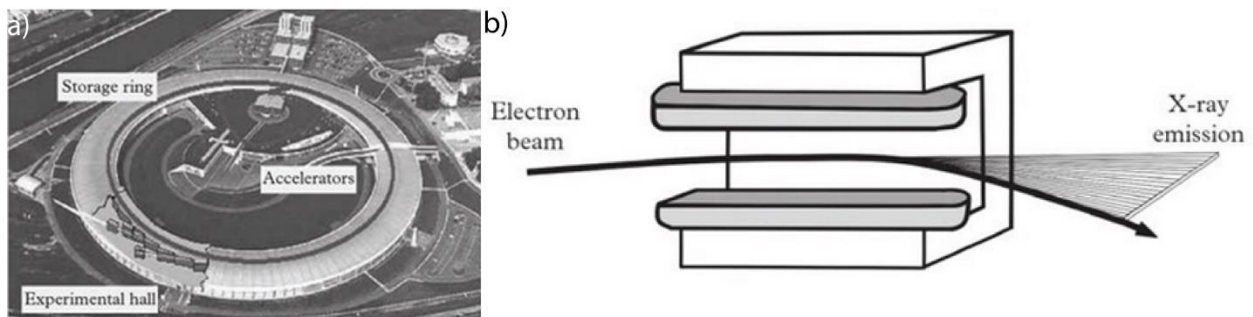


Figure 13. a) Photographie du synchrotron ESRF, b) schéma montrant le principe d'émission des rayons X.

Les rayons X peuvent interagir de plusieurs manières avec la matière : absorption, réflexion et diffusion. Dans cette partie, nous décrivons différentes techniques de diffusion des rayons X.

Considérons une onde électromagnétique polarisée entrant en interaction avec un électron isolé, ce dernier commence à vibrer selon la même direction. Cette vibration va ainsi créer une onde électromagnétique, et par suite cet électron devient une source de rayons X avec la même fréquence que l'onde incidente mais avec une différence de phase de  $\pi$ .

Maintenant, considérons le cas plus général de la diffusion en tenant compte des interférences entre centres diffusants et considérons un front d'onde plane

$$E(r, t) = E_0 \cos(k \cdot r - \omega t)$$

Dans le cas de la diffusion élastique par un ensemble d'électrons (Figure 14), on peut définir :  $k = k_{\text{in}}$  le vecteur d'onde du rayon incident et  $k' = k_{\text{out}}$  le vecteur d'onde du rayon diffusé avec un angle de diffusion entre  $k$  et  $k'$  noté  $2\theta$ . On peut définir un vecteur de diffusion  $\vec{q}$  avec  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ . Notant que  $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , donc :

$$q = |\vec{q}| = 2k \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

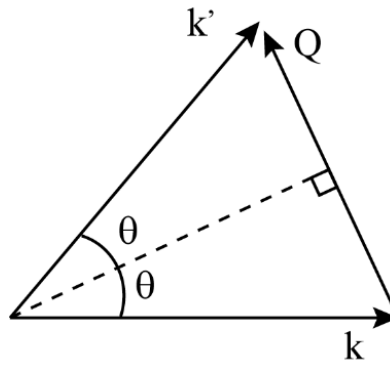


Figure 14. La diffusion élastique  $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$

Afin de faciliter les calculs, le réseau réciproque a été introduit pour décrire la diffusion des rayons X par la matière. Pour trouver la relation entre ce réseau réciproque, l'angle de diffusion et la longueur d'onde, Paul Ewald, un physicien allemand, a créé une construction géométrique, connue aujourd'hui comme la construction d'Ewald.

Le rayon incident dans l'échantillon peut être diffusé dans toutes les directions, en gardant une norme fixe  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  et par suite on peut définir une sphère de centre  $O'$ , où se trouvent toutes les extrémités possibles du vecteur  $q$  pour toutes les directions possibles du faisceau diffusé, c'est la sphère d'Ewald qui traduit la condition de diffusion élastique des rayons X (Figure 15).<sup>17</sup> Il y aura alors diffusion des rayons X quand un nœud du réseau réciproque se trouve sur la sphère d'Ewald.

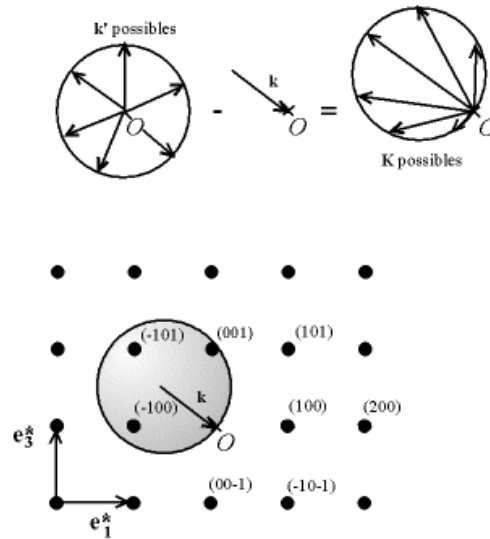


Figure 15. Sphere d'Ewald.

#### 2.4.1. Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une technique utilisée dans le domaine de la cristallographie. Elle permet de déterminer les différents paramètres de la maille cristalline et de reconstruire le réseau cristallin, puis le contenu de la maille cristalline.

Un dispositif est installé au laboratoire sur un générateur à anode tournante au molybdène avec une distance échantillon - détecteur réglable (80-400 mm) (Figure 16). Le montage consiste en un goniomètre MARdtb portant un détecteur à « image plate » de grande surface MAR345. Ce montage permet de faire des mesures d'intensité diffusée pour des valeurs de  $q$  comprises entre  $5 \text{ nm}^{-1}$  et  $130 \text{ nm}^{-1}$ .



Figure 16. Photographie du dispositif de diffractométrie de rayons X

Les échantillons sous forme de poudre ont été introduits dans des capillaires cylindriques en verre de diamètre compris entre 0.2 et 0.5 millimètres (Glas-Technik & Konstruktion, Germany) et scellés à la flamme. Les mesures sont faites avec une distance échantillon – détecteur  $D = 120$  mm, piège = 5 mm et temps d’exposition de 4 heures.

Le porte-échantillon est une tête goniométrique qui permet d’ajuster un peu l’orientation du capillaire afin de le rendre bien horizontal pour faire les mesures.

Les données ont été acquises sous forme de clichés de diffraction. Les diffractogrammes correspondants ont été obtenus par moyenne azimutale de ces clichés (Figure 17) . Les pics de ces diffractogrammes permettent de calculer les distances réticulaires  $d_{hkl}$ . La liste de ces distances a été comparée avec des listes de la littérature afin de déterminer la phase cristalline de ces échantillons.

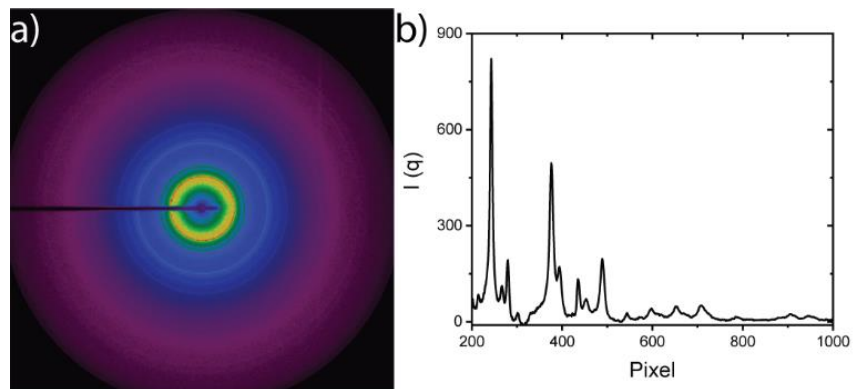


Figure 17. a) cliché de diffractométrie de rayons X et b) le regroupement radial correspondant.

## 2.4.2. Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS)

La diffusion des rayons X aux grands angles, ou Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) en anglais, est une technique utilisée pour étudier la matière molle à l'échelle microscopique.

Les expériences de WAXS peuvent être effectuées au Laboratoire et aux synchrotrons avec deux installations différentes.

Au laboratoire, un montage de WAXS consiste en un générateur à anode tournante de molybdène produisant les rayons X, des platines et porte-échantillons motorisés permettant de se déplacer d'un échantillon à l'autre d'une manière automatique ou manuelle en utilisant une interface de contrôle/commande, un tube à vide dans lequel se trouve le détecteur image-plate MAR 345 et le piège. Ce dispositif est piloté par un logiciel développé au Laboratoire par M<sup>r</sup> Denis Petermann avec Microsoft visual C++, ce qui permet de manipuler les échantillons, de lancer des mesures automatiques, de visualiser les mouvements des platines grâce à des caméras qui permettent d'enchaîner les mesures et de collecter les data sous forme de clichés bidimensionnels (2D).

D'autre part, aux synchrotrons, la ligne de lumière est constituée de cinq parties : la source, l'optique principale, les fentes de collimation, l'environnement de l'échantillon et le tube à vide qui contient le détecteur (Figure 18).<sup>18</sup> Notons que, dans cette configuration, on ne peut en fait pas explorer des vecteurs de diffusion de module supérieur à  $20 \text{ nm}^{-1}$ . Il faudrait utiliser un détecteur WAXS extérieur pour aller au-delà de cette limite. (C'est-à-dire le domaine de la « DRX »)

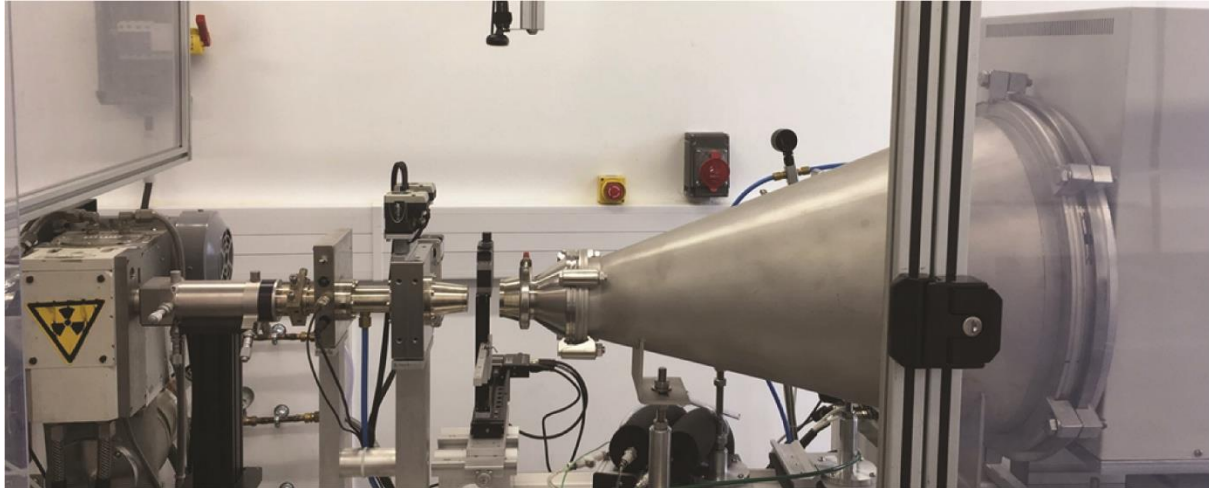


Figure 18. Photographie du montage de diffusion des rayons X aux grands angles

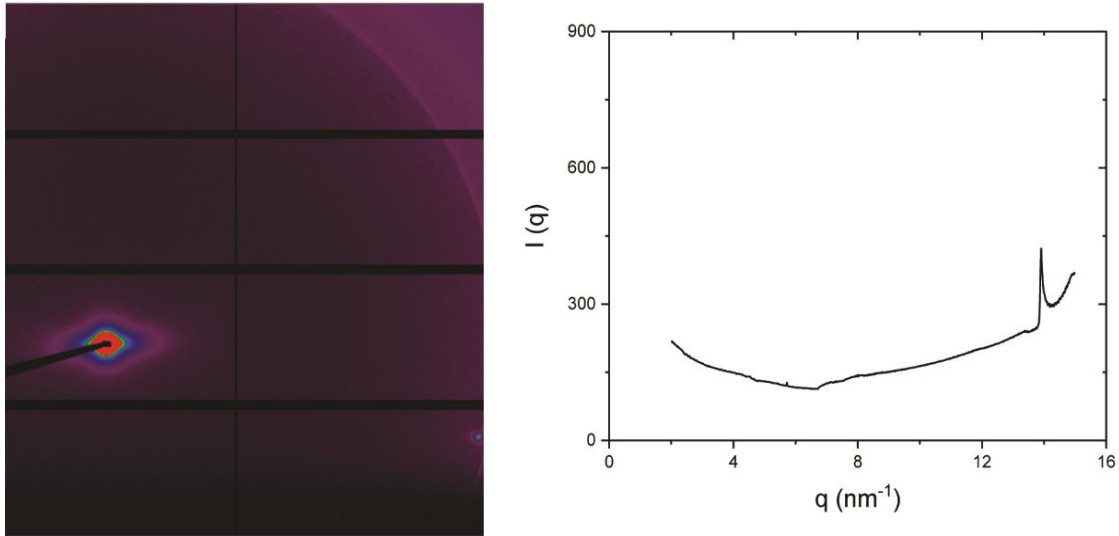
Les principaux éléments optiques sont le monochromateur refroidi et l'optique de focalisation. En plus des éléments optiques principaux mentionnés ci-dessus, des fentes primaires et secondaires sont utilisées pour la collimation du faisceau. L'environnement des échantillons est constitué par des platines et portes-échantillons motorisés qui peuvent être manipulés à distance en utilisant les logiciels de contrôle-commande de la ligne.

Le tube détecteur est un tube à vide dans lequel est situé le détecteur qui peut être déplacé plus ou moins loin de l'échantillon et ainsi d'effectuer différents types de mesure (WAXS, SAXS et USAXS).

Les expériences décrites dans ce manuscrit ont été faites sur la ligne de lumière Swing de l'installation synchrotron SOLEIL à Saint-Aubin, France. La gamme d'énergie sur cette ligne est entre 5 et 16 keV, la distance détecteur/échantillon peut largement varier entre 0.5 et 6.5 m, et par suite le domaine de  $q$  exploré dépend de l'énergie du faisceau et de la distance échantillon-détection choisie.

L'énergie des rayons X utilisée dans nos expériences de WAXS était de 12 keV ( $\lambda = 0,1033$  nm), la distance échantillon-détecteur était de 0.5 m, de sorte que le module du vecteur de diffusion,  $q$  ( $q = (4\pi\sin\theta)/\lambda$  où  $2\theta$  est l'angle de diffusion) se situait approximativement entre 0.2-20 nm<sup>-1</sup>). La taille du faisceau était de  $375 \times 75 \mu\text{m}^2$  au niveau de l'échantillon, la diffusion était enregistrée par un détecteur Eiger-4M, et le temps d'exposition était généralement de 0,5 s. Les

procédures habituelles de réduction des données ont été effectuées à l'aide du logiciel de réduction des données Swing (Foxtrot 3.4.9), et les données ont été affichées soit sous forme de clichés 2D, soit sous forme de courbes de l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion,  $I(q)$ , obtenues par moyenne azimutale de ces clichés (Figure 19).



La diffusion de rayons X aux grands angles permet de vérifier l'intégrité des nanofeuillets *in-situ* en suspension ou bien de mesurer des distances interfeuillet de quelques nanomètres.

### 2.4.3. Small-angle X-ray Scattering (SAXS)

La diffusion de rayons X aux petits angles est une technique utilisée pour déterminer la structure à l'échelle de 1 nm à 1  $\mu\text{m}$  de systèmes de particules en termes de paramètres tels que la taille moyenne des particules, leur forme, leur distribution et le rapport surface/volume. On peut étudier non seulement les particules elles-mêmes, mais aussi distinguer les différentes structures de systèmes ordonnés de particules comme les cristaux colloïdaux et les cristaux liquides avec leurs différentes phases : nématique, lamellaire, colonnaire, ...

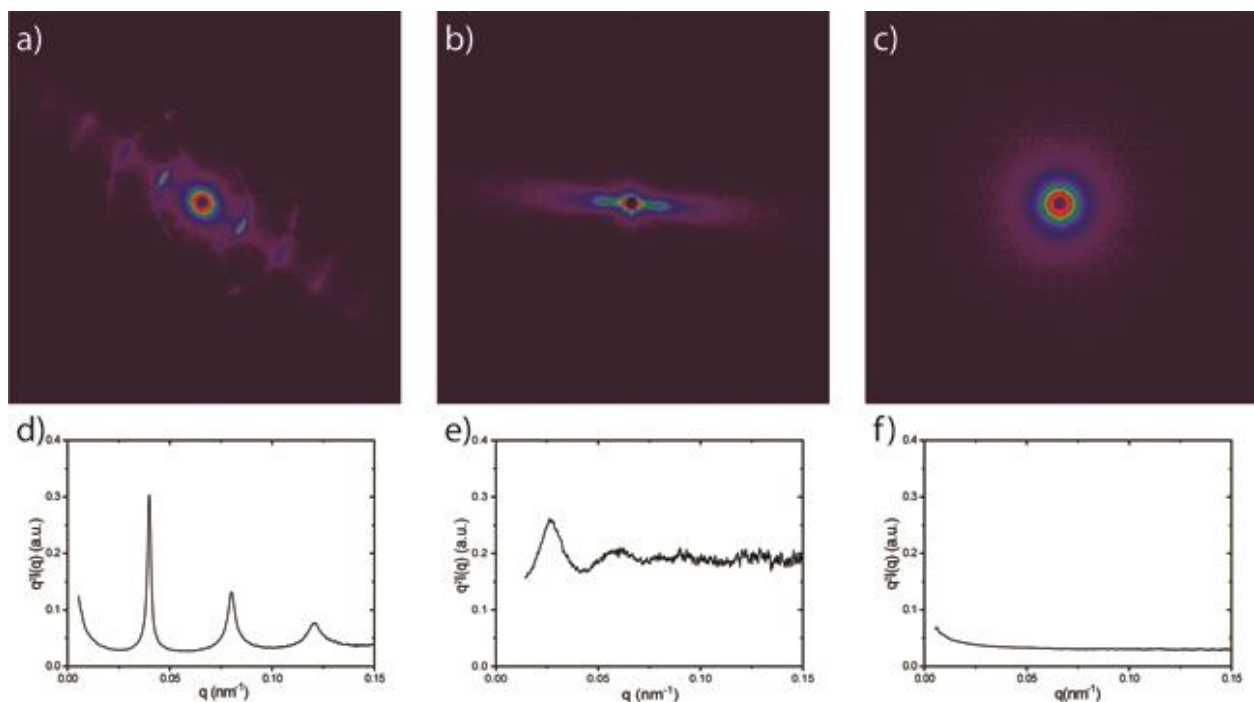


Figure 20. Clichés SAXS d'échantillons présentant la phase a) lamellaire, b) nématique et c) isotrope et leurs regroupements radiaux correspondants d), e) et f) respectivement.

Selon les paramètres du système, les expériences de SAXS peuvent être faites soit avec les montages de laboratoire, soit au synchrotron.

Au laboratoire, le montage comprend un générateur à anode tournante soit en molybdène, avec une gamme de  $q$  entre  $0.15 \text{ nm}^{-1}$  et  $30.3 \text{ nm}^{-1}$ , soit en cuivre avec une gamme de  $q$  entre  $0.1$  et  $1.5 \text{ nm}^{-1}$ , ce qui permet mesurer des distances entre feuillettes comprises entre 4 et 60 nm. Les données sont enregistrées à l'aide d'un détecteur à pixels hybrides (Pilatus 200K), caméra CCD (Princeton), ou Imaging plate (molecular dynamics) situé après un tube sous vide. La distance détecteur-échantillon est de 1420 mm.

Les installations du synchrotron sont nécessaires pour effectuer des études de systèmes présentant une distance inter-feuillettes plus grande. Comme mentionné dans la section précédente, la distance détecteur/échantillon est réglable et peut être nettement plus grande que celle au laboratoire. De plus, la divergence du faisceau est bien plus faible, ce qui permet d'effectuer des mesures à des angles bien plus petits qu'au laboratoire et par suite de mesurer des distances bien plus grandes, jusque vers 600 nm. Les expériences de SAXS décrites dans ce manuscrit ont été menées sur deux lignes différentes:



- Sur la ligne de lumière SWING de l'installation synchrotron SOLEIL, celle déjà décrite au paragraphe 2.4.2., mais en changeant la distance entre l'échantillon et le détecteur, qui était alors de 6,226 m, et par suite  $q$  se situait approximativement entre  $10^{-2}$  et  $1 \text{ nm}^{-1}$ .
- Sur la ligne de lumière ID02 (Time-Resolved Ultra Small-Angle X-Ray Scattering) de l'European Synchrotron Radiation Facility, à Grenoble, en France. L'énergie des rayons X était de 12,46 keV (longueur d'onde :  $9,95 \times 10^{-2} \text{ nm}$ ), la distance échantillon-détecteur était de 20,007 m, de sorte que le module du vecteur de diffusion,  $q$  se situait entre 0,005 et  $0,230 \text{ nm}^{-1}$ . La taille du faisceau était de  $75 \times 75 \mu\text{m}^2$  au niveau de l'échantillon et le détecteur était une caméra Frelon. Le temps d'exposition était généralement de 1,00 s. En général, sur cette ligne, la gamme d'énergie va de 8 à 20 keV<sup>19</sup>, la distance échantillon-détecteur varie de 0,8 m à 31 m et donc la gamme de  $q$  couverte par l'instrument est d'environ  $10^{-3} \text{ nm}^{-1} < q < 60 \text{ nm}^{-1}$  (Figure 20).

Dans les deux cas, les procédures habituelles de réduction des données ont été effectuées et les données ont été affichées soit sous forme de diagrammes SAXS 2D, soit sous forme de courbes de l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion,  $I(q)$ , obtenus par moyenne azimutale des clichés SAXS. En première approximation, dans le cas de nanoparticules en forme de plaquettes, une quantité directement proportionnelle au facteur de structure,  $S(q)$ , de la phase peut simplement être obtenue en multipliant  $I(q)$  par  $q^2$  (représentation de Kratky) puisque le facteur de forme des particules décroît comme  $q^{-2}$  dans cette gamme de  $q$  (appelée gamme "intermédiaire" de vecteur de diffusion).

Pour toutes les expériences de SAXS et de WAXS, les échantillons ont été introduits dans des capillaires cylindriques en verre de Lindemann de  $1,0 \pm 0,1 \text{ mm}$  de diamètre (Glas-Technik & Konstruktion, Allemagne) et scellés avec de la colle chaude.

Les données ont été traitées à l'aide de plusieurs logiciels :

- Le logiciel Image développé au laboratoire par M<sup>r</sup> Denis Petermann ; ce logiciel permet de visualiser les clichés produits par différents montages. Les profils d'intensité peuvent être obtenus de manière interactive : profil le long d'une droite, profil le long d'un arc, profil radial ...

- Le logiciel Origin est un programme informatique commercial permettant la création de graphiques scientifiques interactifs et l'analyse de données. Ces analyses dans Origin comprennent le traitement du signal, l'analyse des pics ... Ceci nous permet de tracer les courbes de  $I(q)$ , ou, comme mentionné plus haut, une courbe proportionnelle au facteur de structure  $S(q)$ , de déterminer la position des pics, de superposer plusieurs courbes sur le même graphe pour les comparer, etc.

CrystalMaker et CrystalDiffract sont des logiciels commerciaux qui permettent de visualiser les structures cristallines et moléculaires, de créer des illustrations dynamiques avec des animations rotatives, le contrôle interactif et une caractérisation facile des données expérimentales et d'importer plusieurs ensembles de données pour les comparer aux résultats expérimentaux.<sup>20</sup>

## 2.5. X-Ray Photo Emitted Electron Microscopy (X-PEEM)

La microscopie XPEEM est une méthode d'imagerie parallèle qui combine la spectroscopie électronique à rayons X et la microscopie électronique. Le faisceau de rayons X est focalisé à l'aide d'une optique dédiée aux rayons X, de sorte que le spot du faisceau corresponde au champ de vision utile du microscope.

Après l'absorption des photons X, les photoélectrons émis sont collectés, amplifiés et projetés sur un détecteur à l'aide d'une colonne de microscopie électronique à faible énergie (Figure 21).

L'instrument XPEEM se compose d'un objectif, d'une lentille de projection, d'un détecteur d'images et d'une ouverture définissant le contraste.

Une première image, collectée et agrandie par l'objectif, est formée dans le plan rétro-focal de l'objectif. Une ouverture placée dans ce plan permet de réduire la dispersion d'énergie des photoélectrons et de limiter leur dispersion angulaire. L'image est encore agrandie par un ensemble de lentilles projectives. L'image finale est collectée par un détecteur composé d'une plaque à microcanaux, d'un écran de fluorescence et d'une caméra CCD.

L'illumination de l'échantillon par des rayons X excite un large spectre électronique composé de photoélectrons primaires et de photoélectrons secondaires diffusés inélastiquement.

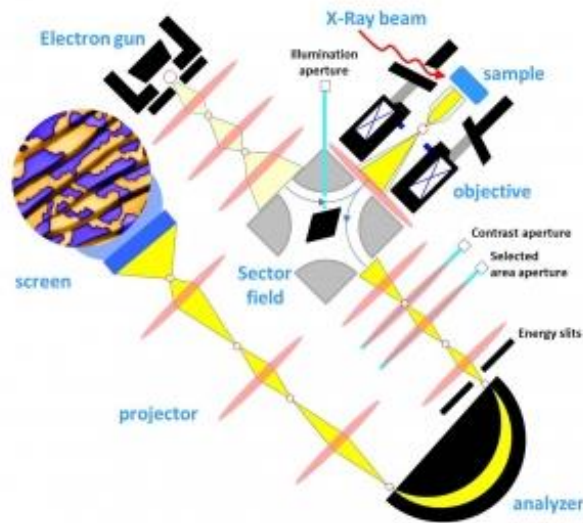


Figure 21. Schéma représentant les différentes composantes du montage de XPEEM.

Le montage et l'alignement des échantillons doivent être traités avec soin pour garantir de bonnes mesures. Une goutte d'échantillon est déposée sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'or (Figure 22) (6) et laissé à l'air libre pour sécher. Après séchage, le porte échantillon (2) est placé sur le support (1), une plaque de Mo (3) est insérée sur le porte échantillon et sur celle-ci le substrat (6), puis on place un couvercle sur l'échantillon et on le maintient avec quatre vis (5).

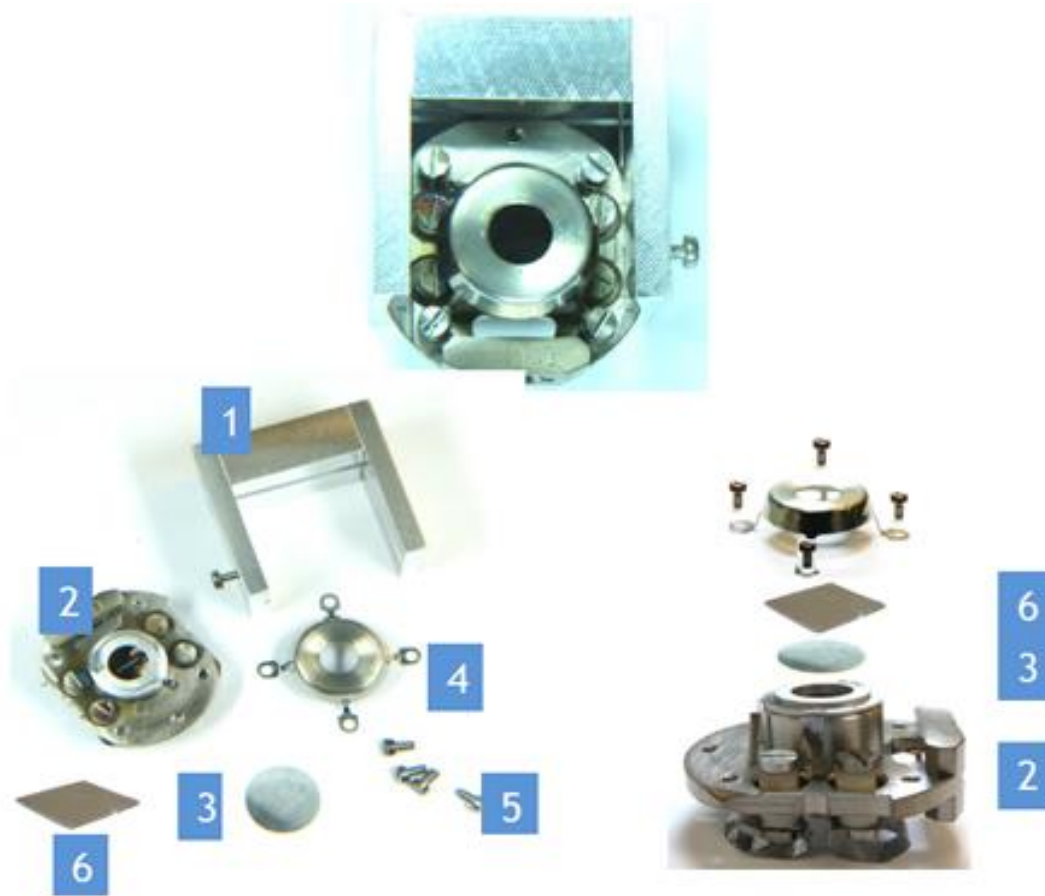


Figure 22. Photographies représentent les différentes parties de la cellule.

Après préparation de quatre porte-échantillons, ceux-ci sont insérés dans le microscope sous vide très poussé  $< 10^{-7}$  mbar. Les échantillons sont étudiés l'un après l'autre.

Trois logiciels différents ont été utilisés durant l'expérience : LEEM2000, Uview et DS starter, qui servent à contrôler le faisceau, le microscope, la caméra, l'éditeur de macros et de scripts et une fenêtre de commande en ligne.

Pour chaque mesure, trois types de fichiers sont créés, les fichiers nexus qui servent à enregistrer les paramètres de balayage, les fichiers texte où sont enregistrés la position de l'actionneur, le courant de la machine, l'intensité du ROI, et des images tiff. Chaque image correspond à la position scannée (énergie des photons, STV, ...) (Figure 23).

Ces datas ont été traitées en utilisant une procédure d'analyse des images XPEEM développée sous Igor pro, qui permet de dessiner des ROIs, de tracer une moyenne de l'intensité au sein de cette ROI et de comparer ces moyennes dans différentes régions de l'échantillon.

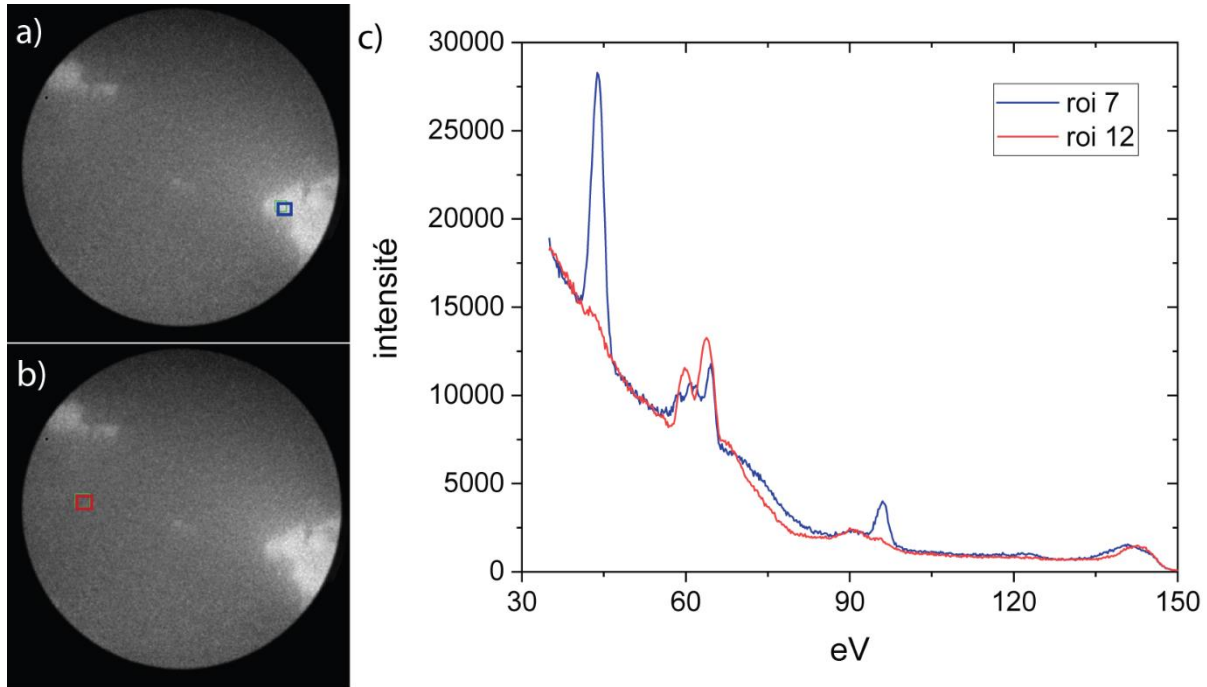


Figure 23. a et b) représentent des images en microscopie électronique XPEEM des échantillons, c) représente la variation de l'intensité dans les ROI bleu et rouge respectivement correspondant aux images a et b), où le premier est au sein et le deuxième hors des nanofeuillets.

## 2.6. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique qui permet d'enregistrer des images avec une résolution nettement supérieure à celle des microscopes optiques en utilisant un faisceau d'électrons transmis à travers un échantillon, et qui interagit avec celui-ci pour en former une image.

La microscopie électronique à transmission (MET) a été réalisée à l'IMAGIF (I2BC CNRS, Gif s/Yvette, France) à l'aide d'un microscope JEOL JEM-1400 fonctionnant à 80 kV. Pour la préparation des échantillons, une goutte de 10  $\mu\text{L}$  de suspension ( $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a été déposée sur des grilles recouvertes de carbone. La goutte a ensuite été partiellement époncée avec un papier de

soie et séchée sous vide dans une ligne Schlenk. L'analyse des images TEM a été réalisée avec le logiciel Fiji.

Cette technique permet par exemple de visualiser des particules à l'échelle nanométrique en distinguant leurs tailles et leurs formes. En se basant sur ces images, des études statistiques peuvent être effectuées afin de caractériser les particules.

## 2.7. Mesure d'isotherme d'adsorption

L'adsorption est le phénomène de fixation d'atomes, d'ions ou de molécules d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide dissous sur une surface. Ce processus crée un film d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

Afin d'étudier ce phénomène, des mesures d'isotherme d'adsorption pour des systèmes mixtes de feuillets et polymères ont été obtenues, à température ambiante, en utilisant le protocole suivant. Une solution de départ de polymère à 20 g/L a été diluée pour obtenir une série de neuf solutions dont les concentrations varient de 0 à 20 g/L. La viscosité de chacune de ces solutions a ensuite été mesurée à l'aide d'un micro viscosimètre automatique AMVn d'Anton Paar, ce qui permet d'obtenir une courbe d'étalonnage reliant la viscosité à la concentration de polymère. 2 mL de chacune de ces solutions a ensuite été mélangé avec 0,5 mL d'une suspension de nanofeuillets de fraction massique connue. Après quelques heures de contact, les suspensions ont été centrifugées à 105000 g pour séparer le liquide du solide. La viscosité du surnageant a alors été mesurée et la teneur en polymère dans le surnageant a été déduite sur la base de la courbe d'étalonnage. La quantité adsorbée,  $Q_a$ , a ensuite été déduite par la méthode du reste, c'est-à-dire  $Q_a = \frac{(c_i - c_e) * V}{M}$  où  $c_i$  et  $c_e$  sont respectivement les concentrations initiales et d'équilibre en polymère,  $V$  le volume de la suspension et  $M$  la masse de solide initialement dispersée dans la suspension.

## 2.8. Zétamétrie

Le potentiel zêta a été mesuré en utilisant une combinaison de techniques de mesure : l'électrophorèse et la vélocimétrie laser Doppler, parfois appelée électrophorèse laser Doppler. Une fois que nous connaissons la vitesse de la particule et le champ électrique appliqué, nous pouvons, en utilisant deux autres constantes connues de l'échantillon - la viscosité et la constante diélectrique - calculer le potentiel zêta. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un Zetasizer Nano ZS (Malvern) à une longueur d'onde de 632 nm dans une cellule en polycarbonate à capillaire plié, avec des électrodes en or, contenant  $\approx$  1ml de suspension. Le potentiel appliqué a été ajusté autour de 150 V, la mobilité électrophorétique a été mesurée à 25°C.<sup>21</sup>

## 2.9. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode d'analyse thermique dans laquelle la masse d'un échantillon est mesurée très précisément au cours du temps alors que la température varie avec le temps, par exemple selon une rampe de température croissante.<sup>22</sup>

Des mesures d'ATG (TGA92 de SETARAM, Caluire, France) ont été effectuées par M<sup>elle</sup> Lina Cherni sous une atmosphère de N<sub>2</sub> en chauffant les échantillons jusqu'à 250°C à une vitesse de 1°C.min<sup>-1</sup>, afin de déterminer la fraction massique de nanofeuillets du lot initial de suspension de H<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub>, qui a été utilisé pour préparer tous les échantillons décrits dans ce travail. La TGA a également été utilisée pour déterminer les fractions massiques des phases en coexistence dans les échantillons biphasiques le long d'une ligne de dilution (en l'absence de polymère), pour une comparaison détaillée avec la théorie.

## 2.10. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible utilise un faisceau de photons, de longueur d'onde  $\lambda$  variable entre 300 et 1000 nm, dont on mesure l'absorption par l'échantillon. Le spectre est donc une courbe de l'absorbance en fonction de  $\lambda$ . Une substance donnée se caractérise par son spectre d'absorption.

Les spectres d'absorption UV-vis ont été enregistrés avec un spectromètre Cary 5000 (Agilent) dans la gamme de longueurs d'onde 300 - 1000 nm, en utilisant le spectre d'absorption de l'eau comme référence. Pour ce faire, tous les échantillons ont été introduits dans des cuvettes en polystyrène de 1 ml avec un chemin optique de 1 cm.

Cette technique est utilisée dans le domaine de la chimie analytique. Par exemple, les solutions d'ions de métaux de transition peuvent être colorées et l'ajout de certaines particules ou ligands peut changer la couleur de la solution et par suite son spectre d'absorption (Figure 24). De par la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante dans la solution et la spectroscopie UV/Vis peut donc être utilisée pour déterminer la concentration de l'espèce en question dans une solution.

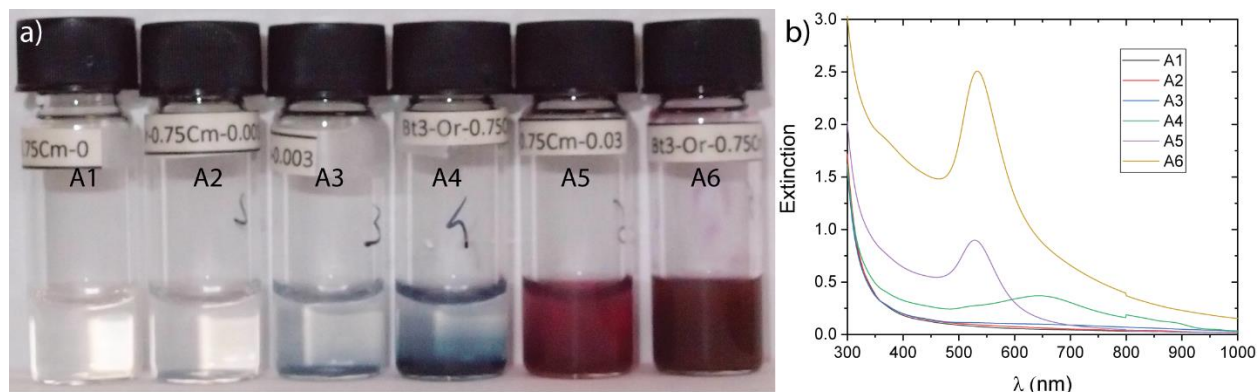


Figure 24. a) Photographies d'une série de piluliers avec une concentration d'or qui augmente de gauche à droite et b) sont les spectres d'absorption respectifs.



## Chapitre 3:

# Déstabilisation de la phase nématique de suspensions de nanofeuillets d'argile par adsorption de polymères

### 3.1. Introduction:

Grâce à leur faible coût et à leur grande disponibilité, les argiles trouvent de nombreuses applications industrielles dans des domaines très variés tels que les cosmétiques, les peintures, les revêtements pour papier, les composites et les fluides de forage pétrolier. Des polymères hydrosolubles, comme l'oxyde de polyéthylène (POE), sont souvent ajoutés aux formulations aqueuses d'argile, soit pour améliorer leurs propriétés rhéologiques en vue d'applications spécifiques,<sup>23</sup> soit, plus récemment, pour produire des matériaux nanocomposites destinés à des applications pharmaceutiques.<sup>24</sup> De plus, les interactions de la matière organique dissoute avec les argiles ont également été signalées comme jouant un rôle important dans les sols où elles contrôlent dans une large mesure la capacité de rétention de l'eau et des nutriments, et sont également d'une importance majeure dans les opérations de traitement des eaux.<sup>25,26</sup> Par conséquent, de nombreuses études fondamentales ont exploré la structure et la rhéologie des mélanges aqueux argile-polymère au cours des dernières décennies. Bien que plusieurs articles décrivent l'investigation par diffusion neutronique de l'adsorption du POE sur la vermiculite,<sup>27-30</sup> la grande majorité de ces études se sont concentrées sur le système laponite - POE, probablement parce que la laponite est un minéral argileux synthétique bien caractérisé et facile à se procurer.<sup>31-45</sup> Ces articles ont décrit des propriétés rhéologiques très déroutantes, telles que la rhéo-fluidification de l'échantillon, le rhéo-épaississement par cisaillement, le vieillissement et le rajeunissement, en fonction de la concentration et du poids moléculaire du POE. Un exemple notable est celui des "shake-gels" qui

sont des systèmes fluides de laponite/POE qui deviennent suffisamment rigides, lorsqu'ils sont fortement cisailés, pour supporter leur propre poids, mais qui redeviennent fluides après plusieurs heures.<sup>46,47</sup> La plupart de ces propriétés rhéologiques originales ont été expliquées par la barrière stérique contre la gélification due à l'adsorption du POE et, dans le cas de POE suffisamment longs, par la présence de conformations "pontantes" (bridging) qui donnent lieu à un réseau hybride particule/polymère.

Cependant, la laponite se distingue par sa petite taille de particule ( $D \approx 25$  nm) par rapport aux argiles naturelles ( $D \approx 200 - 500$  nm) et son comportement peut ne pas être tout à fait représentatif de celui des argiles "gonflantes". Par exemple, les suspensions aqueuses de certaines argiles naturelles, comme la beidellite et la nontronite, forment spontanément une phase liquide-cristalline nématique à faible fraction massique (quelques % en masse) alors que les suspensions de laponite subissent une transition sol/gel qui empêche d'atteindre la phase nématique à l'équilibre thermodynamique.<sup>48-52</sup> L'une des raisons de cette différence de comportement est probablement l'énorme rapport d'aspect des nanofeuillets d'argile naturelle ( $D/t > 300$ , où  $t = 0,65$  nm est l'épaisseur des nanofeuillets) par rapport à celui de la laponite ( $D/t < 40$ ), puisque le début de la phase liquide-cristalline a généralement lieu à des concentrations plus faibles pour un diamètre de particule croissant.

Dans ce chapitre, nous décrivons l'effet de l'addition de POE sur la transition de phases isotrope/nématique des suspensions aqueuses d'argile beidellite. Comme cette transition est du premier ordre, sa caractéristique la plus marquante est la coexistence, dans une certaine gamme de concentration d'argile, de deux phases dans le même échantillon placé dans le champ de gravité: une phase biréfringente nématique plus dense en bas et une phase isotrope moins dense en haut. De manière surprenante, nous avons observé que l'ajout de POE aux suspensions de beidellite déstabilise complètement la phase nématique par rapport à la phase isotrope. Comme l'adsorption du POE sur d'autres argiles est bien documentée dans la littérature,<sup>34,37,53,54</sup> M<sup>r</sup> Rik Wensink, en collaboration avec nous, a développé un modèle théorique, basé sur la théorie d'Onsager, qui considère des nanoplaquettes d'argile "habillées", recouvertes de polymère, et nous montrons ainsi que cette observation expérimentale inattendue peut être le signe que le POE s'adsorbe davantage sur les faces des nanoplaquettes de beidellite que sur leur bord.

## 3.2. Matériels et méthodes :

*La purification de la beidellite et l'élaboration de la suspension de départ ont été réalisées par M<sup>r</sup> Laurent Michot, au sein du laboratoire Phenix, à Sorbonne Université.*

La beidellite de l'Idaho a été achetée auprès du Source Clays Repository de l'Université Purdue, West Lafayette, Indiana, USA. 200 g de l'échantillon tel que reçu ont été broyés dans un mortier en agate, dispersés dans 5 litres d'une solution de NaCl 1M et agités pendant quelques heures. En raison de la force ionique élevée de cette suspension, une fois l'agitation arrêtée, les particules d'argile floculées se sont déposées au fond du récipient. Le surnageant a alors été jeté et remplacé par une solution fraîche de NaCl 1M. Cette opération a été répétée trois fois, ce qui garantit que toutes les couches d'argile sont échangées avec des contre-ions Na<sup>+</sup>. L'échantillon a ensuite été redispersé dans 10 litres d'eau désionisée, placé dans différents tubes de dialyse (Visking 14000Da) et dialysé contre au moins 25 litres d'eau désionisée. L'eau était changée toutes les 24 à 48 heures et la conductivité du bain était contrôlée. La dialyse a été arrêtée lorsque la conductivité a atteint la valeur de 20  $\mu\text{S/m}$ . La suspension a ensuite été versée dans des cônes de décantation Imhoff et, après 24 heures de sédimentation, le matériel situé au fond des cônes a été éliminé. La suspension finale a ensuite été soumise à des étapes successives de centrifugation à 4600, 16000 et 34000 g (valeurs moyennes dans le rotor). Après chaque étape de centrifugation, la fraction inférieure a été recueillie et dispersée dans de l'eau désionisée pour obtenir une suspension fluide, tandis que le surnageant a été centrifugé à une vitesse plus élevée. Trois fractions de taille ont ainsi été obtenues.

Celle utilisée dans le présent travail est la dernière ; elle présente les nanofeuillets les plus petits, avec un diamètre équivalent moyen des particules de  $D = 200 \text{ nm}$ , tel que déterminé par microscopie électronique à transmission (MET) ; l'épaisseur des particules est  $t = 0,65 \text{ nm}$ , donc un rapport d'aspect égale à 300. De plus, les expériences de MET ont montré que les particules de beidellite ont une forme plutôt irrégulière et une distribution de polydispersité d'environ 30% (Figure 1). En outre, en supposant que les feuillettes d'argile sont entièrement délaminiés en suspension, la surface spécifique,  $\text{SSA} = 770 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , a pu être estimée à partir des dimensions et de la densité des particules (2.7). La fraction massique du lot initial de suspension de beidellite a été déterminée par sa perte de poids au séchage ; elle vaut 1,6 % en masse. Le potentiel zêta des

particules d'argile en suspension est de  $-45 \text{ mV}$  et la densité de charge des particules est de  $0,1 \text{ C.m}^{-2}$  due à la substitution cationique au sein de la nanofeuillette. Le pH de la suspension d'argile brute est de 5,8, ce qui est probablement dû à la dissolution du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Ces suspensions aqueuses d'argile beidellite présentent une très bonne stabilité colloïdale sur plusieurs années.

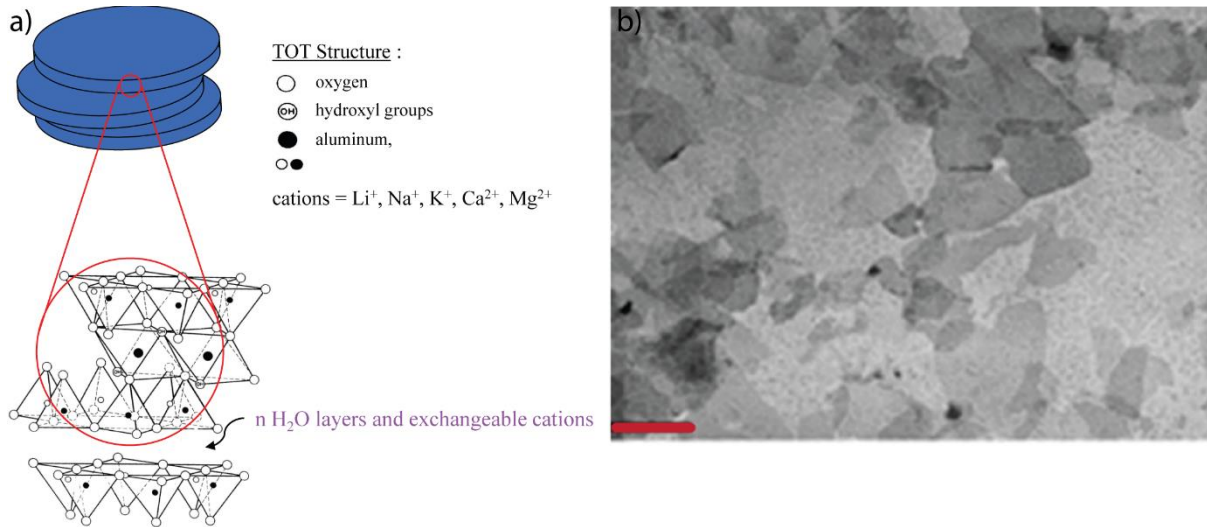


Figure 1.a) Schéma de la structure des nanofeuillets de beidellite, b) Image par microscopie électronique à transmission des nanofeuillets de beidellite utilisés dans cette étude. La barre rouge d'échelle est de 300 nm de long.

La plupart des mélanges polymère/argile ont été préparés avec du POE de masse molaire  $M_w = 100 \text{ kDa}$ , ce qui correspond à un degré de polymérisation moyen de 2300, acheté chez Sigma-Aldrich. Des expériences supplémentaires ont également été réalisées avec du POE de masse molaire  $M_w = 10 \text{ kDa}$ , ainsi qu'avec du dextran (un polysaccharide naturel également acheté chez Sigma-Aldrich) de masse molaire  $M_w = 100 \text{ kDa}$ . Les distributions de polydispersité de ces polymères n'ont pas été déterminées par le fournisseur. Les concentrations des solutions initiales de polymères purs ont été définies en pesant précisément les constituants.

Des mélanges colloïdaux de nanofeuillets de beidellite et de POE ont été préparés en mélangeant directement les suspensions de nanofeuillets avec des solutions de POE dans de l'eau déionisée ( $18 \text{ M}\Omega\text{.cm}$ ). La composition de chaque mélange a été définie par les fractions massiques,  $C_{\text{beid}}$  et  $C_{\text{POE}}$  (en wt%), des nanoparticules de beidellite et du POE, respectivement, afin d'explorer les diagrammes de phase bidimensionnels. Pour cette raison, les volumes appropriés des suspensions de nanoparticules et des solutions de POE ont été mesurés avec précision à l'aide d'une micropipette calibrée et des lignes de dilution, à  $C_{\text{beid}}$ , ou  $C_{\text{POE}}$  constants, ont été préparées.

La densité de la beidellite est de 2.7, de sorte que la fraction volumique d'argile,  $\phi_{\text{beid}}$ , dans le mélange est simplement donnée par  $C_{\text{beid}}/2.7$ . La densité du POE est de 1.1 et la fraction volumique de POE,  $\phi_{\text{POE}}$ , dans le mélange est donnée par  $C_{\text{POE}}/1.1$ . La force ionique des mélanges est essentiellement fixée par la molarité de NaCl ( $10^{-4}$  M) utilisée lors de la dernière dialyse des suspensions d'argile. Tous les échantillons de mélanges avaient le même volume de 1 ml et ont été versés dans des flacons en verre de 2 ml équipés de bouchons étanches doublés de téflon. Tous les échantillons ont été conservés dans l'obscurité.

La caractérisation de ces échantillons a été effectuée par différentes étapes : observation des échantillons en lumière polarisée via la boîte magique, expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et isothermes d'adsorption.

### 3.3. Résultats expérimentaux et discussion :

L'ajout de POE aux suspensions de nanofeuillets d'argile beidellite n'a pas entraîné d'effet évident tel que la floculation ou la coacervation. En fait, la détection de l'effet du dopage des échantillons par le POE a nécessité leur observation entre polariseurs croisés. Dans ces conditions, la phase isotrope apparaît complètement sombre alors que la phase nématique, en raison de sa biréfringence, apparaît brillante. Par conséquent, les échantillons appartenant au domaine biphasique du diagramme de phases, entre les phases nématique et isotrope, montrent la coexistence des phases isotrope et nématique en lumière polarisée, la phase nématique brillante se trouvant au fond du flacon tandis que la phase isotrope sombre se trouve au sommet. La phase isotrope a une concentration en nanofeuillets d'argile suffisamment importante pour présenter une forte biréfringence d'écoulement et de la diffusion de Tyndall (Figure 2).

En effet, nous avons également vérifié, en mesurant la perte de poids lors du séchage, que la concentration d'argile dans la phase isotrope n'est pas beaucoup plus faible que celle de la phase

nématique, comme signalé par des travaux antérieurs.<sup>49</sup> L'observation de quatre séries d'échantillons de concentration constante en beidellite et de teneur croissante en POE, placés entre des polariseurs croisés, montre que la phase nématique est fortement déstabilisée par rapport à la phase isotrope (Figure 3).

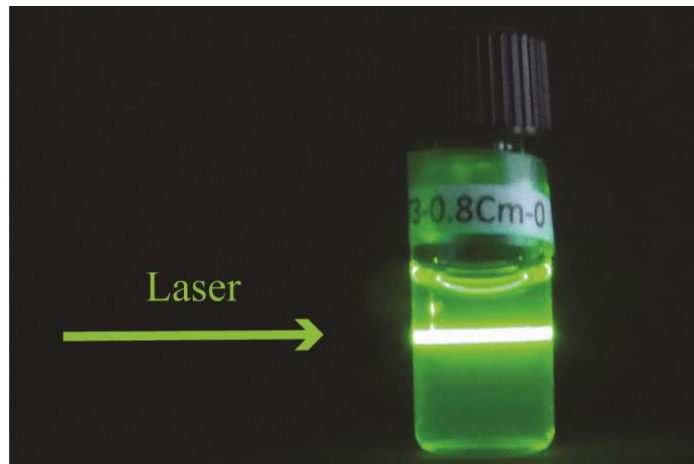


Figure 2. Cette photographie illustre l'effet Tyndall (diffusion de la lumière par un colloïde) dans une suspension colloïdale isotrope de beidellite

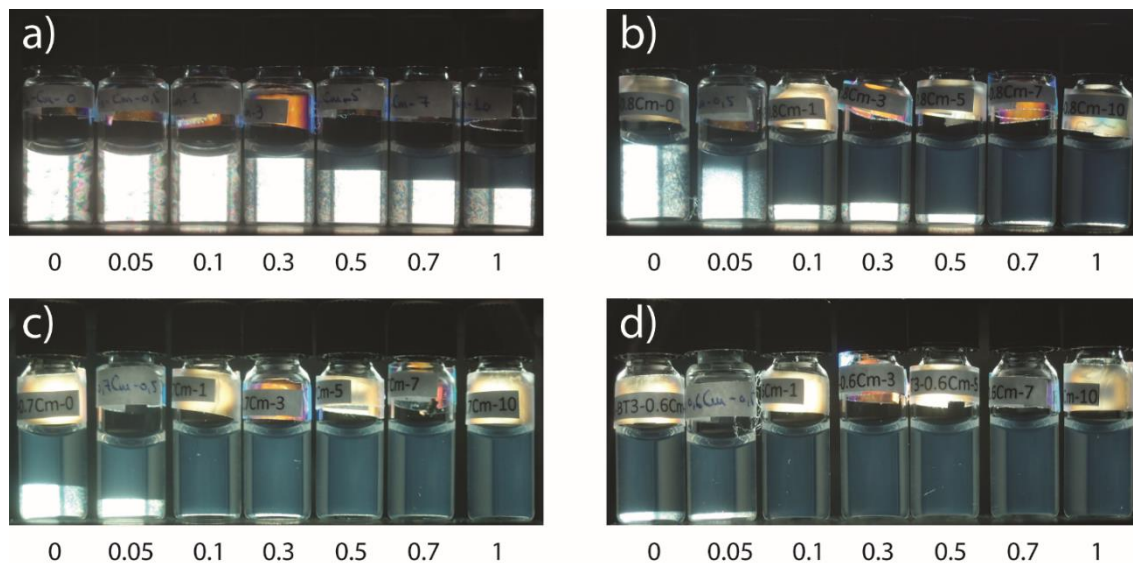


Figure 3. Photographies de quatre séries d'échantillons observés entre polariseurs croisés. Pour chaque série, la fraction massique des nanofeuillets de beidellite est maintenue constante : a)  $C_{beid} = 1,6 \text{ wt\%}$ , b)  $C_{beid} = 1,28 \text{ wt\%}$ , c)  $C_{beid} = 1,12 \text{ wt\%}$ , et d)  $C_{beid} = 0,96 \text{ wt\%}$ , mais la fraction massique de POE augmente de gauche à droite :  $C_{POE} = 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, \text{ et } 1 \%$  en poids. La phase nématique est clairement déstabilisée par rapport à la phase isotrope par l'ajout de POE.

Par exemple, dans la série avec  $C_{\text{beid}} = 1,28 \text{ wt\%}$  (Figure 3b), le premier échantillon, sans POE, est presque complètement nématique alors que dans le dernier échantillon, avec  $C_{\text{POE}} = 1 \text{ wt\%}$ , la phase nématique a presque complètement disparu. De façon similaire, dans la série avec  $C_{\text{beid}} = 1.12 \text{ wt\%}$  (Figure 3c), le premier échantillon est biphasique avec des proportions presque égales de phases nématique et isotrope alors que l'échantillon, avec  $C_{\text{POE}} = 0.5 \text{ wt\%}$ , n'a plus de phase nématique.

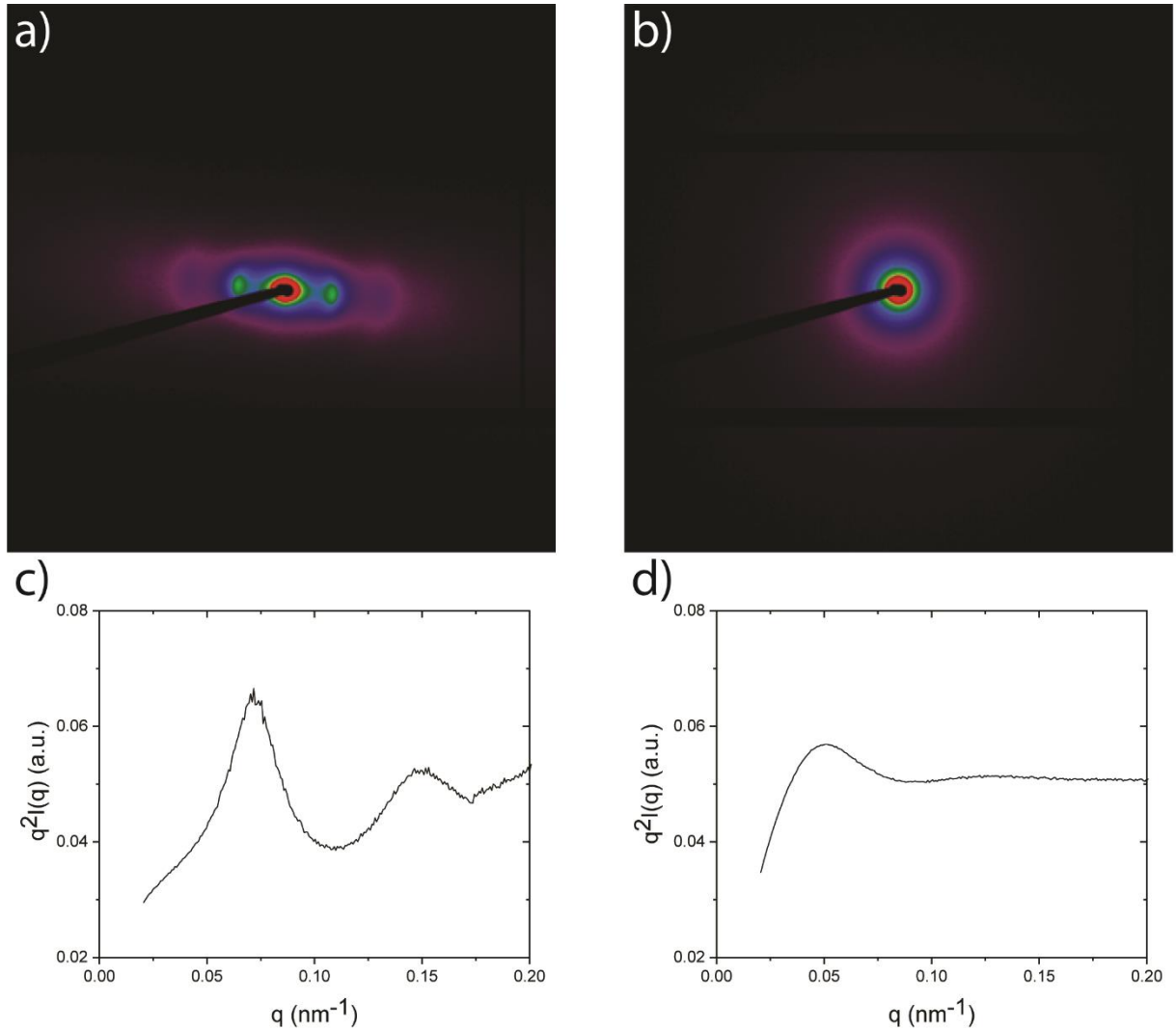


Figure 4. Clichés SAXS de a) la partie nématique et b) la partie isotrope du même échantillon biphasique de beidellite/POE avec  $C_{\text{beid}} = 1,28 \text{ wt\%}$  et  $C_{\text{POE}} = 0,05 \text{ wt\%}$  et (c,d) les courbes correspondantes de l'intensité diffusée moyennée en angle dans la représentation de Kratky  $q^2I(q)$  vs  $q$ .

Notre étude SAXS au synchrotron SOLEIL du système beidellite / POE a confirmé cette identification des phases (Figure 4) car les clichés SAXS étaient bien ceux attendus pour les phases

isotrope et nématique. Les clichés de la phase nématique étaient anisotropes (Figure 4 a) lorsque la partie nématique de l'échantillon a été alignée par l'écoulement de cisaillement qui s'est produit lors du remplissage des capillaires. L'anisotropie des clichés SAXS démontre l'ordre d'orientation à longue portée de la phase et, combinée à l'absence de pics fins de diffusion, prouve sa nature nématique.<sup>50</sup> En revanche, les clichés SAXS de la phase désordonnée (Figure 4b) ne montraient qu'un fort halo isotrope et l'intensité diffusée moyennée correspondante,  $I(q)$ , était une fonction monotone décroissante du module du vecteur de diffusion  $q$ .

Dans ce système de nanofeuillets chargés négativement (densité de charge :  $0,1 \text{ C.m}^{-2}$ ) qui interagissent principalement par de fortes répulsions électrostatiques, la distance moyenne,  $d$ , entre les nanofeuillets le long du directeur nématique est liée à la position,  $q_0$ , du premier pic large de diffusion par  $d \approx 2\pi/q_0$ . Nous déduisons donc simplement la distance  $d$  à partir de la position de ce pic.

Bien que  $d$  varie avec la fraction massique d'argile, sa dépendance vis-à-vis du dopage en POE (Figure 5) n'a pas montré, dans les limites de la précision expérimentale, la forte diminution typique associée à l'apparition de conformations de pontage du polymère.<sup>29</sup>

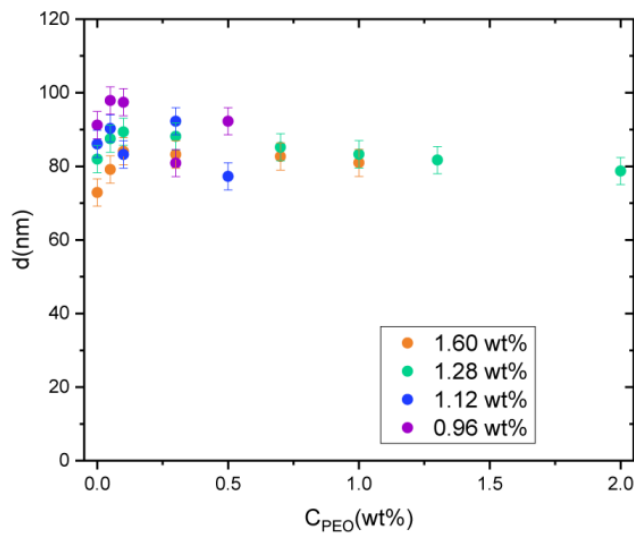


Figure 5. Graphique montrant que la distance moyenne,  $d$ , entre les nanofeuillets dans la phase nématique est indépendante de la fraction massique de POE, pour quatre séries d'échantillons à concentration constante de beidellite. (Les barres d'erreur sont définies par la variabilité des mesures répétées dans la même zone du même échantillon).

Ceci signifie que la distance moyenne entre les nanofeuillets de beidellite dans la phase nématique n'a pas été beaucoup modifiée par l'ajout de POE. Il est à noter que cette distance



moyenne entre les nanofeuillets est plutôt grande, typiquement autour de 100 nm, en raison de la fraction massique très faible ( $< 2$  wt%) en nanofeuillets du système. De plus, nous n'avons pas observé d'influence systématique de l'ajout de POE sur les pics de diffraction d'ordre supérieur, que ce soit en termes de nombre, d'intensité ou de largeur des pics.

Le diagramme de phases du système beidellite / POE, présenté à la figure 6, résume toutes nos observations optiques et nos résultats de SAXS. Dans le maillage des points représentatifs des différentes compositions étudiées, les limites de la région biphasique isotrope/nématique ont été positionnées de façon approximative, en utilisant la règle du levier, près des points représentant les échantillons qui sont presque entièrement nématiques ou isotropes.

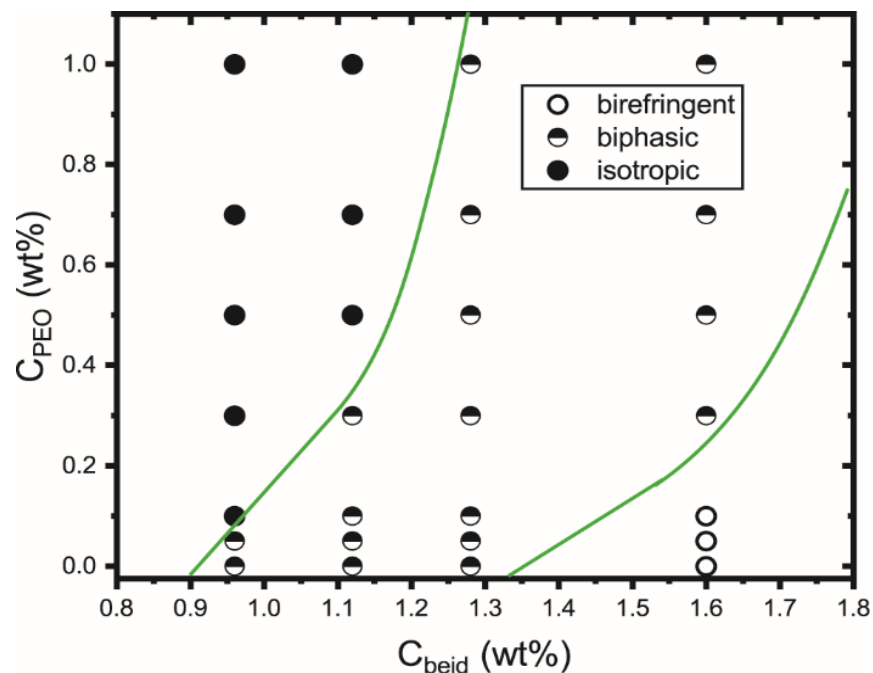


Figure 6. Diagramme de phases expérimental des suspensions colloïdales POE (100 kDa) / beidellite. Les lignes vertes montrent les limites de la région de coexistence isotrope/nématique.

La caractéristique la plus marquante du diagramme de phases est que la région biphasique est très inclinée vers de grandes concentrations de nanofeuillets. Donc, ce diagramme montre comment l'ajout d'une petite quantité ( $\approx 1$  wt%) de POE 100 kDa peut complètement déstabiliser la phase nématique par rapport à la phase isotrope.

Notre étude de l'adsorption du POE sur les nanofeuillets de beidellite montre que ce polymère a une grande affinité pour l'argile, comme l'illustre l'isotherme d'adsorption (Figure 7). En effet, une première étape d'adsorption forte est clairement observée, suivie d'un plateau de

saturation à une valeur de 0.7 g de POE adsorbé par g d'argile. Ce résultat correspond à  $0.9 \text{ mg/m}^2$ , une valeur tout à fait comparable à celles précédemment rapportées ( $0.6 - 0.9 \text{ mg/m}^2$ , en fonction de la masse moléculaire du polymère) pour l'adsorption du POE sur la laponite.<sup>12</sup> La série d'échantillons présentée dans la Figure 3 appartient entièrement au régime de montée initiale d'adsorption forte de la Figure 7.

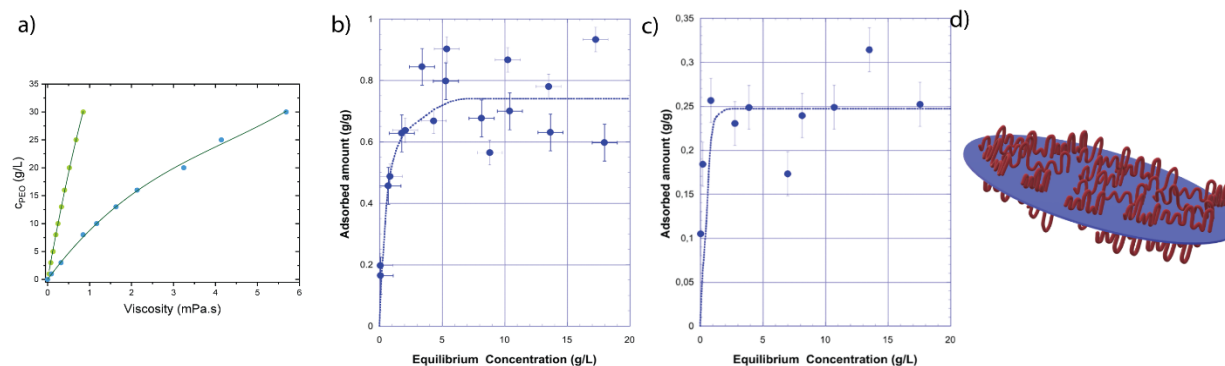


Figure 7. (a) Graphique d'étalonnage de la concentration de POE en fonction de la viscosité de la suspension pour le POE 100 kDa (symboles bleus) et le POE 10 kDa (symboles verts). Isotherme d'adsorption du POE (100 kDa) (b) et POE (10 kDa) (c) sur la beidellite, montrant la masse adsorbée de POE par gramme de beidellite en fonction de la concentration de POE dans la solution. (La ligne en pointillé est juste un guide pour l'œil) (d) Schéma représentant l'adsorption de POE sur la nanofeuillette, en boucles, trains et queues.

Nos résultats d'adsorption, en accord avec les études précédentes sur la laponite<sup>9,11,12</sup> signifient que le POE / s'adsorbe également sur la beidellite et que les nanofeuillets d'argile sont en fait recouverts d'une couche de polymère. D'autres chercheurs, Lal et al et De Lisi et al, qui ont utilisé des techniques de diffusion neutronique, sont arrivés à la même conclusion et ont rapporté que des chaînes courtes ou longues de POE adsorbées sur la laponite forment une couche mince de seulement quelques nanomètres d'épaisseur.<sup>8,16</sup> Burchill et al sont arrivés à une conclusion similaire pour des chaînes courtes de POE adsorbées sur la Na-montmorillonite<sup>55</sup> et ont en outre montré que la plupart des chaînes de polymère se trouvent à plat à la surface des particules d'argile, dans une couche de seulement quelques nanomètres d'épaisseur. Ainsi, les interactions classiques de déplétion<sup>3</sup> ne sont probablement pas pertinentes pour ce système hybride, du moins pour  $C_{POE} < 0,5 \text{ wt\%}$  où la plus grande partie de la déstabilisation de la phase nématique a lieu. De plus, la

signature principale des interactions de déplétion sur le diagramme de phases est d'élargir le fuseau biphasique, et non de l'incliner vers une concentration plus élevée de particules.<sup>56</sup>

Les valeurs trouvées dans la littérature<sup>57,58</sup> pour le rayon de giration du POE libre dans l'eau à température ambiante sont quelque peu dispersées mais une valeur de  $R_g \approx 25$  nm semble raisonnable pour un POE de 100 kDa de masse molaire. La valeur de 0,7 g de POE adsorbé par g d'argile correspond à environ 230 chaînes de POE par nanofeuillet de beidellite (115 de chaque côté), ce qui représente environ six fois la couverture totale de la particule si les chaînes de POE étaient adsorbées selon une conformation aléatoire, ce qui exclut cette possibilité.

De plus, les conformations de « bridging » (pontantes) semblent tout à fait improbables car la distance moyenne entre les nanofeuillets est d'au moins 80 nm pour tous les échantillons, et donc beaucoup plus grande que le rayon de giration du POE, ce qui entraîne un coût d'énergie élastique d'étirement des chaînes de  $k_B T(d/R_g)^2 > 10 k_B T$ .<sup>59</sup> Ceci est cohérent avec l'absence de tout signe de gélification ou de floculation par pontage de polymère dans nos échantillons. Par conséquent, dans le modèle théorique suivant (voir section suivante), nous considérons que les macromolécules de POE s'adsorbent comme une succession de trains, de boucles et de queues, donnant lieu à une couche adsorbée de polymère sur les nanofeuillets de beidellite.

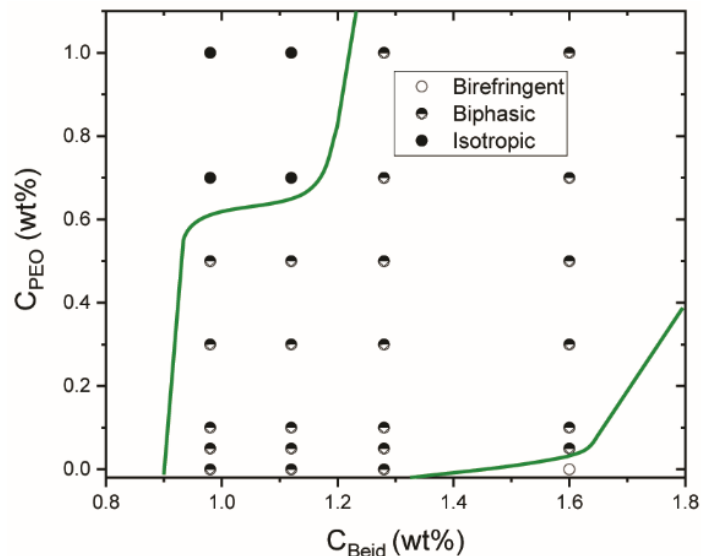


Figure 8. Diagramme de phase expérimental des suspensions colloïdales POE / beidellite (10 kDa). Les lignes vertes montrent les limites de la région de coexistence isotrope/nématique.

Cette hypothèse est confirmée par notre observation que la phase nématique des suspensions de beidellite est également déstabilisée (voir Figures 8, 9 ) par l'ajout d'environ la

même quantité de POE de  $M_w$  10 kDa qu'avec du POE de  $M_w$  100 kDa, ce qui signifie que la longueur totale du POE n'est pas un paramètre pertinent (du moins dans la gamme que nous avons explorée). Notons également que le POE ne porte aucune charge électrique à pH neutre et ne devrait donc pas modifier, à des concentrations aussi faibles, les répulsions électrostatiques entre les nanofeuillets.

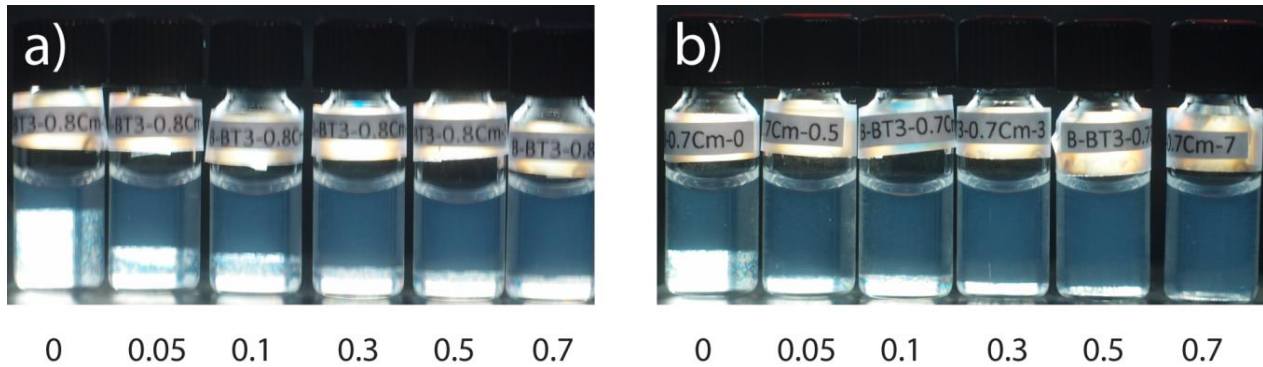


Figure 9. Photographies de séries d'échantillons observés entre polariseurs croisés. Pour chaque série, la fraction massique des nanofeuillets de beidellite est maintenue constante : a)  $C_{beid} = 1,28$  wt% et b)  $C_{beid} = 1,12$  wt% mais la fraction massique de POE ( $M_w = 10$  kDa) augmente de gauche à droite :  $C_{POE} = 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5$  et  $0,7$  wt%. La phase nématique est clairement déstabilisée par rapport à la phase isotrope par l'ajout de POE.

Nous avons également observé la déstabilisation de la phase nématique des suspensions d'argile beidellite en utilisant du dextran au lieu du POE (voir Figure 10). Bien que les deux polymères soient hydrosolubles, la structure moléculaire du dextran est très différente de celle du POE car le premier est un polysaccharide.

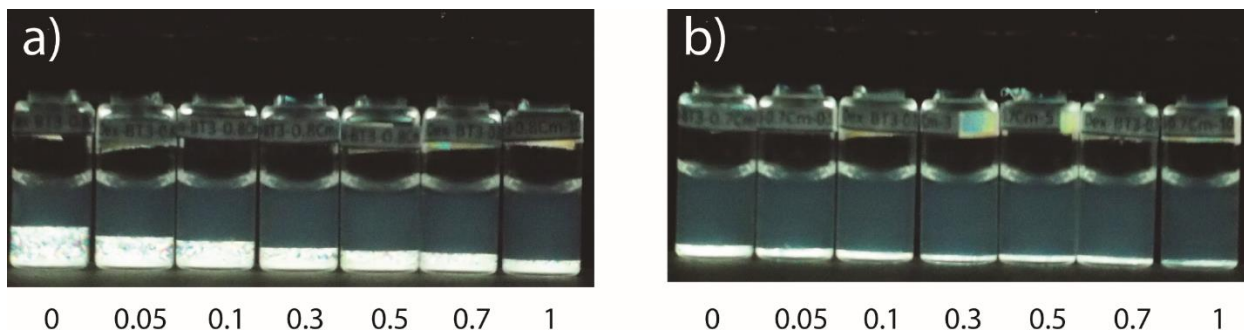


Figure 10. Photographies de séries d'échantillons observés entre polariseurs croisés. Pour chaque série, la fraction massique des nanofeuillets de beidellite est maintenue constante : a)  $C_{beid} = 1,28 \text{ wt}\%$  et b)  $C_{beid} = 1,12 \text{ wt}\%$  mais la fraction massique du dextran ( $M_w = 100 \text{ kDa}$ ) augmente de gauche à droite :  $C_{dex} = 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$  et  $1 \text{ wt}\%$ . La phase nématique est clairement déstabilisée par rapport à la phase isotrope par l'ajout de dextran.

De plus, des expériences similaires réalisées avec des suspensions nématiques d'argile nontronite<sup>49</sup> ont montré le même effet (voir Figure 11). Par conséquent, la disparition de la phase nématique lors de l'ajout d'un polymère adsorbant semble être un phénomène assez général, pouvant éventuellement faire l'objet d'une description théorique générique.

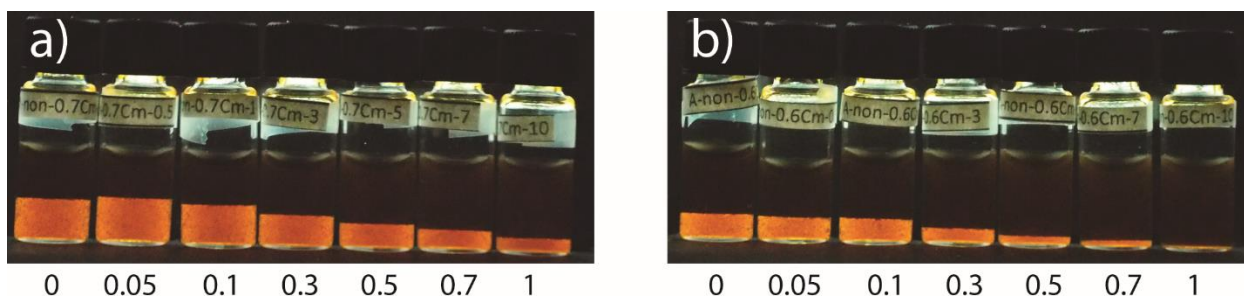


Figure 11. Photographies de séries d'échantillons observés entre polariseurs croisés. Pour chaque série, la fraction massique des nanofeuillets de nontronite est maintenue constante : a)  $C_{nont} = 2,08 \text{ wt}\%$  et b)  $C_{nont} = 1,78 \text{ wt}\%$  mais la fraction massique de POE ( $M_w = 100 \text{ kDa}$ ) augmente de gauche à droite :  $C_{PEO} = 0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$  et  $1 \text{ wt}\%$ . La phase nématique est clairement déstabilisée par rapport à la phase isotrope par l'ajout de POE.

### 3.4. Théorie de la transition isotrope-nématique pour des fluides de nanofeuillets recouverts de polymères

#### 3.4.1. Théorie du second coefficient du viriel pour des feuillettes recouverts de polymères :

*La partie théorique a été entièrement développée par M<sup>r</sup> Henricus H. Wensink (LPS). Nous nous bornons ici à en exposer les grandes lignes : contexte, hypothèses, étapes des calculs, résultats, conclusions et perspectives.*

Inspiré par un modèle précédemment décrit pour des bâtonnets recouverts de polymère,<sup>60</sup> nous considérons une plaquette cylindrique dure d'épaisseur  $L$  et de diamètre  $D$  enveloppée par une couche uniforme de polymère adsorbé d'épaisseur  $\delta$ . Les interactions électrostatiques en champ proche entre les plaquettes, que nous ne considérerons pas plus en détail, peuvent être incorporées par le moyen d'une épaisseur effective de plaquette plus grande que la valeur initiale. Bien que les interactions à plusieurs corps jouent indubitablement un rôle dans la thermodynamique des fluides discotiques,<sup>61,62</sup> nous nous limitons à considérer les interactions entre paires de particules uniquement, en supposant que cette approximation du second coefficient du viriel fournit un aperçu qualitatif des propriétés de mise en ordre des nanofeuillets. Le second coefficient du viriel entre deux tels feuillettes à l'orientation relative aléatoire indiquée par l'angle entre leurs normales,  $\gamma$ , est:

$$B_2(\gamma) = -\frac{1}{2} \int dr [\exp(-\beta U(r; \gamma)) - 1]$$

avec  $\beta^{-1} = k_B T$  l'énergie thermique en termes de constante de Boltzmann  $k_B$  et de température  $T$ ,  $U$  le potentiel de paire et  $r$  la distance entre les centres de masse des feuillettes. Une approximation simple consiste à supposer que l'interaction entre paires est infiniment répulsive lorsque les noyaux durs se recouvrent, mais d'une répulsion finie  $\varepsilon > 0$  lorsque la couche de polymère d'une particule recouvre soit la couche, soit le noyau dur de l'autre particule. Puisque le potentiel de répulsion est constant à l'intérieur de l'enveloppe cylindrique du disque, le second coefficient du viriel est

simplement proportionnel au volume exclu  $v_{ex}$  (des détails peuvent être trouvés dans la référence 58), de sorte que nous écrivons pour les disques habillés:

$$B_2(\gamma) = -\frac{1}{2}[(e^{-\beta\varepsilon} - 1)v_{ex}(L_\delta, D_\delta) - e^{-\beta\varepsilon}v_{ex}(L, D)]$$

avec  $L_\delta = L + 2\delta$  l'épaisseur totale de la plaquette (noyau dur plus revêtement polymère) et, de même,  $D_\delta = D + 2\xi\delta$  pour le diamètre. Ici,  $\xi$  mesure la quantité d'adsorption sur le bord par rapport à l'adsorption sur les faces, de sorte que  $\xi = 0$  se réfère à aucune adsorption sur le bord,  $\xi = 1$  à une adsorption égale sur les faces et le bord, tandis que  $\xi > 1$  correspond à une adsorption préférentielle sur le bord du feuillet. La quantité clé figurant dans  $B_2$  est le volume exclu dépendant de l'orientation, défini comme.<sup>63</sup>

$$v_{ex}(L, D) = \frac{\pi}{2}D^3|\sin \gamma| + LD^2\left(\frac{\pi}{2} + 2E(\gamma) + \frac{\pi}{2}|\cos \gamma|\right) + 2L^2D|\sin \gamma|$$

avec  $E(\gamma)$  une intégrale elliptique de seconde espèce. Contrairement aux bâtonnets,<sup>41</sup> le volume exclu des feuillets, au moins jusqu'à l'ordre principal pour les particules plates, ne dépend pas de l'épaisseur  $L$  qui n'intervient que par des termes de correctifs d'ordre supérieur qui dépendent assez subtilement de l'orientation inter-particules. Cela aura probablement un impact sur le diagramme de phases d'une manière qualitativement différente de celui des bâtonnets habillés de polymère.<sup>60</sup>

### 3.4.2. Coexistence isotrope-nématique :

L'énergie libre de Helmholtz totale  $F$  d'un fluide plaquettaire composé de  $N$  particules reflète un équilibre entre l'entropie d'orientation et les interactions de paires encodées dans le second coefficient de viriel:<sup>63,64</sup>

$$\frac{\beta F}{N} \sim \ln \rho - 1 + \langle \ln 4\pi f \rangle_f + \rho \langle \langle B_2(\gamma) \rangle \rangle_f$$

où les parenthèses désignent une moyenne par rapport à la fonction de distribution d'orientation  $f$  qui est a priori inconnue et  $\rho$  est la densité numérique de feuillets. Le potentiel chimique et la

pression dérivent de l'énergie libre en utilisant les relations thermodynamiques habituelles et permettent de calculer le diagramme de phases dans différents cas (Figure 12).

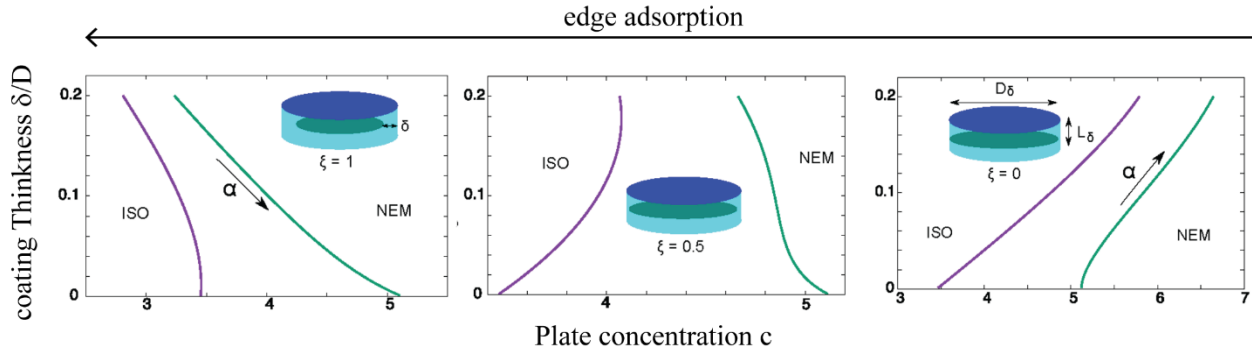


Figure 12. Comportement de phases isotrope-nématique pour les plaquettes revêtues de polymère à différents degrés d'adsorption sur les bords  $\xi$ . Le rapport d'aspect du noyau dur est  $L/D = 0$  et la répulsion du revêtement est  $\varepsilon = 1/k_B T$ . Ces scénarios sont robustes envers le changement de  $\varepsilon > 0$  et/ou de  $L/D$ .

Dans ce qui suit, nous utiliserons  $c = (\pi^2/16)\rho D^3$  comme paramètre sans dimension pour la concentration des feuillettes, ce qui donne les valeurs asymptotiques bien connues pour les concentrations de coexistence,  $c_I = 3.45$  et  $c_N = 5.12$  pour des particules fortement anisotropes dans la limite d'une épaisseur nulle  $L/D \rightarrow 0$ .<sup>7</sup> Ensuite, nous explorons l'effet d'une épaisseur croissante  $\delta$  de polymère adsorbé, induite par une quantité croissante de polymère ajouté au système, sur la transition de phase isotrope-nématique.

La Figure 12 montre l'effet du paramètre  $\xi$  sur le comportement des phases ; alors qu'une forte adsorption sur les bords ( $\xi = 1$ ) favorise l'ordre nématique, une très faible ou une absence d'adsorption sur les bords ( $\xi = 0$ ) stabilise clairement l'ordre isotrope, comme observé dans l'expérience.

On pourrait également envisager un scénario dans lequel l'adsorption produit un recouvrement de taille fixe qui devient de plus en plus dense en polymère, entraînant ainsi une répulsion accrue à mesure que davantage de polymères s'adsorbent. Nous constatons que le maintien  $\delta = 0.1$  et l'augmentation de  $\xi$  produit des scénarios qui sont qualitativement similaires à ceux de la Figure 12.

Le modèle présenté ici ne prétend pas donner des prédictions quantitatives pour les systèmes expérimentaux étudiés. En fait, en comparant les diagrammes de phases expérimentaux et



théoriques, nous constatons que les concentrations expérimentales sont généralement inférieures d'un facteur 4 aux concentrations théoriques (même en l'absence d'une couche de polymère). Nous attribuons cette divergence aux effets complexes des forces électrostatiques en champ lointain agissant entre les paires, triplets, etc. de disques,<sup>11</sup> qui, à ce jour, restent inconnus et ne peuvent donc pas être directement incorporés dans le modèle théorique.

Nous mentionnons également que les prédictions actuelles pourraient être qualitativement affectées par la dispersion du diamètre et de l'épaisseur des disques, comme c'est le cas dans la situation expérimentale. En principe, cela pourrait être examiné via une extension simple du modèle actuel en affectant aux dimensions du disque une distribution de polydispersité continue (par exemple, de forme log-normale) avec un écart type prescrit.<sup>65</sup>

### 3.4.3. Effet de la compression des couches :

La référence 60 fournit une approche simple pour aborder l'effet de la compression de la couche de polymère sur la transition isotrope/nématique. L'hypothèse centrale est que la compression des couches de polymère due à l'encombrement des feuillets voisins induit une pénalité entropique mais réduit en même temps le volume exclu des feuillets. Un facteur de compression  $0 < \gamma_c < 1$  exprime le degré de compression. La pénalité d'énergie libre associée vaut :

$$\frac{\beta F}{N} \sim \frac{k}{2} (\gamma_c^2 + \gamma_c^{-2} - 2)$$

qui se réduit à zéro pour le cas non comprimé ( $\gamma_c = 1$ ) comme il se doit. De plus,  $k > 0$  est une constante de rigidité reflétant la " flexibilité " ou l'élasticité de la couche de polymère. Elle devrait être à peu près proportionnelle à la quantité de polymère adsorbée sur le feuillet. Les dimensions effectives du feuillet habillés deviennent :

$$\begin{cases} L_\delta = L + 2\xi\gamma_c\delta \\ D_\delta = D + 2\gamma_c\delta \end{cases}$$

Le compromis entre la pénalité entropique due à la superposition des couches de polymères et la réduction du volume exclu se traduit par une compression d'équilibre qui se situe quelque part

entre la compression totale ( $\gamma_c = 0$ ) et l'absence totale de compression ( $\gamma_c = 1$ ). La minimisation de l'énergie libre totale par rapport à  $\gamma_c$  donne :

$$k(\gamma_c - \gamma_c^{-3}) + \rho \frac{\partial \langle \langle B_2(\gamma) \rangle \rangle}{\partial \gamma_c} = 0$$

Cette condition, qui ne peut être résolue analytiquement, donne la valeur d'équilibre du facteur de compression pour une concentration de particules et une constante de rigidité  $k$  données. Notez que la compression sera généralement différente pour la phase isotrope et la phase nématique. Les résultats sont présentés dans la Figure 13. Même si le degré de compression est très faible ( $\gamma_c = 0.995$  au maximum pour les deux phases), le changement de comportement de la phase est assez spectaculaire, avec une caractéristique réentrante stable émergeant à faible addition de polymère en l'absence d'adsorption de bord ( $\xi = 0$ ). Cette ré-entrance n'a toutefois pas pu être mise en évidence expérimentalement.

Le modèle pour les disques compressibles montre que même une toute petite compression du polymère (environ 5 %) entraîne des déviations significatives du comportement de la transition isotrope-nématique par rapport au cas de disques totalement incompressibles. Malgré la nature diluée des systèmes considérés dans l'expérience, les collisions directes disque-disque doivent être suffisamment fréquentes pour générer un ordre nématique.

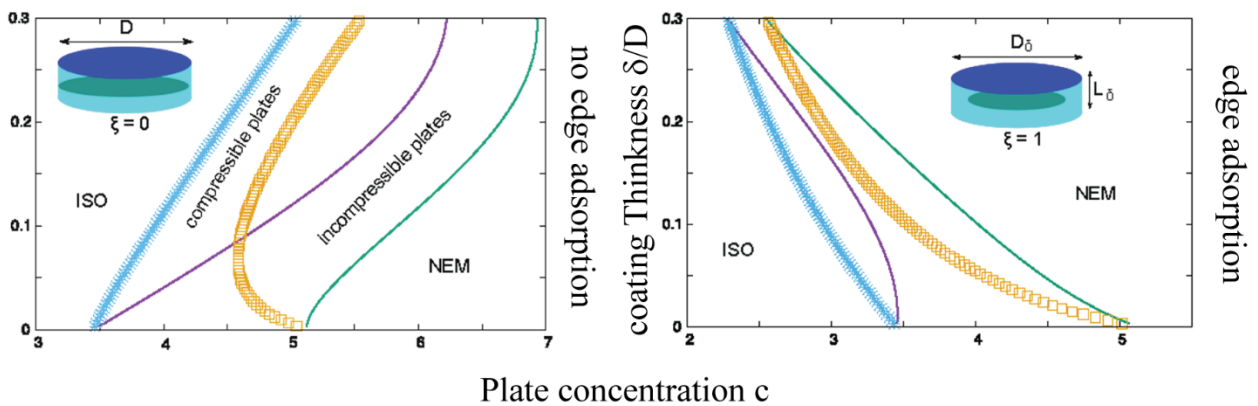


Figure 13. Diagrammes de phases I-N de plaquettes compressibles avec  $k = 100$ . Pour le cas d'adsorption sans bord ( $\xi = 0$ ), un effet rentrant émerge autour de  $\delta/D = 0,05$ .

Chaque événement de collision est affecté par la compressibilité des couches de polymère adsorbées, même si elles sont extrêmement rigides (avec  $k \gg 100$ ).

### 3.4. Conclusions :

Comme prévu pour des systèmes de nanoparticules en forme de disques fortement anisotropes, les suspensions aqueuses d'argile beidellite présentent spontanément un ordre nématique. Cependant, le dopage de ces suspensions avec de petites quantités de polymère hydrosoluble adsorbant, avec un rayon de giration beaucoup plus petit que la distance moyenne entre les particules, déstabilise leur ordre nématique. Nos expériences SAXS ont montré que le dopage par le polymère n'affecte pas la structure de la phase nématique mais diminue seulement sa stabilité thermodynamique. Selon notre modèle théorique, ce phénomène peut être expliqué par l'adsorption sélective du polymère sur les faces des nanofeuillets plutôt qu'à leur bord. Des études antérieures de diffusion de neutrons et de RMN de POE adsorbé sur de la laponite avaient déduit qu'un grand nombre de chaînes de polymère étaient "enroulées" autour du bord de la laponite.<sup>11</sup> Cependant, dans cette étude, le rayon de giration du POE était environ égal à la taille de la particule alors qu'il est dix fois plus petit que la taille de la particule dans le cas présent. De plus, les techniques de diffusion des neutrons sont moins sensibles aux boucles et aux chaînes pendantes qui ne sont pas adsorbées sur les particules mais participent néanmoins à la répulsion entre les particules. Notre modèle, basé sur la théorie d'Onsager, montre que cette répulsion supplémentaire peut effectivement entraîner la déstabilisation de la phase nématique si l'adsorption du polymère est plus forte sur les faces que sur le bord du feuillet d'argile. Cette explication est en bon accord avec des études précédentes montrant que les chaînes de POE s'adsorbent sur les faces de l'argile par complexation avec les cations compensateurs de charge situés entre les couches.<sup>66-68</sup> La déstabilisation de la phase nématique par adsorption de polymère semble être un phénomène assez général puisque nous l'avons observé pour une large gamme de poids moléculaire de POE, à condition qu'il n'y ait pas de conformations de pontage, et non seulement avec le POE mais aussi avec le dextran, ainsi qu'avec des suspensions nématiques d'argile nontronite. De plus, nous avons constaté que la masse molaire du polymère n'est pas un paramètre très pertinent, dans la gamme que nous avons explorée, car la déstabilisation de la phase nématique semble indépendante de ce paramètre. Du point de vue des applications, ce travail est pertinent pour la plupart des situations

impliquant l'écoulement de systèmes argile/polymère car les cristaux liquides nématiques ont des propriétés hydrodynamiques (viscosité anisotrope, rhéo-fluidification dépendant de l'orientation ...) très différentes de celles des liquides isotropes habituels<sup>2</sup>. Cela signifie que l'état d'alignement de ces systèmes doit être soigneusement contrôlé dans de telles situations pour aider à interpréter des comportements rhéologiques inattendus.

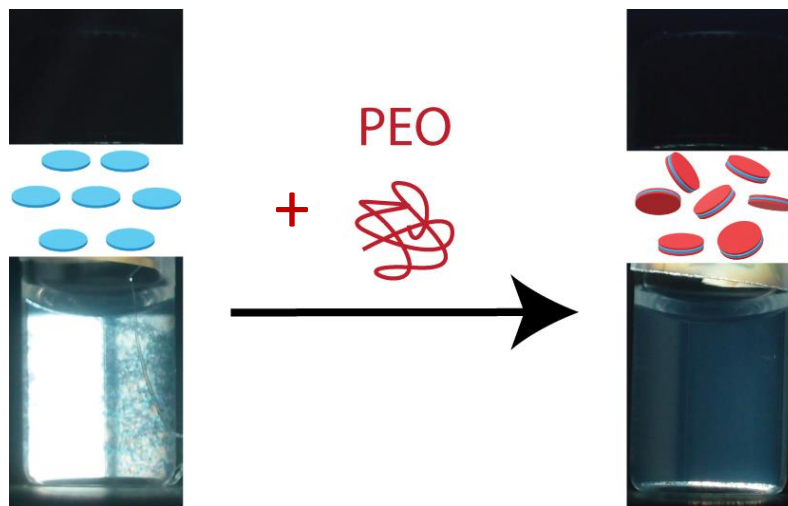


Figure 14. Schéma montrant la transformation de la phase nématique en phase isotrope du fait de l'adsorption des polymères sur les faces des nano-feuillets d'argile.

# Chapitre 4:

## Ajustement des couleurs structurales de suspensions photoniques de nanofeuillets par dopage avec des polymères

### 4.1. Introduction

La délamination contrôlée dans un solvant de matériaux cristallins en couches, tels que le graphène, les composés II-VI ou les argiles, est un procédé largement utilisé pour obtenir des suspensions colloïdales de nanofeuillets.<sup>69-91</sup> Par nanofeuillets, nous entendons des nanoparticules en forme de disque de très petite épaisseur ( $t$ ), monodisperse, et de très grand diamètre ( $D$ ), polydisperse, avec une structure cristallographique dans le plan bien définie. En dehors de leurs nombreuses applications industrielles, comme l'utilisation omniprésente des argiles, ces suspensions colloïdales ont récemment suscité beaucoup d'intérêt d'un point de vue fondamental en tant que modèles expérimentaux pour explorer le comportement liquide-cristallin attendu pour des particules d'un rapport d'aspect aussi élevé ( $D/t \approx 100 - 1000$ ). Outre la phase nématique qui a souvent été décrite,<sup>48,50,51,92-102</sup> la phase lamellaire (ou smectique) apparaît aussi parfois (Figure 1).<sup>103-106</sup> Il est intéressant de noter que pour des nanofeuillets très chargés dispersés dans des solvants polaires, la phase lamellaire peut apparaître à très haute dilution, pour des fractions massiques de nanofeuillets inférieures à 1 wt%. La période lamellaire est alors comparable à la gamme de longueurs d'onde de la lumière visible, ce qui confère à ces suspensions des couleurs structurales. De plus, en fonction de la nature chimique précise des nanofeuillets, la couleur structurale des suspensions varie lors de l'exposition à différents produits chimiques ou contraintes

physiques, ce qui fait de ces systèmes de bons candidats pour des applications comme capteurs.<sup>107,108</sup>

Bien que divers systèmes hybrides cristal-liquides composés de nanofeuillets et de polymères aient déjà été étudiés,<sup>109–111</sup> l'influence de l'ajout d'un polymère flexible neutre sur la période de la phase lamellaire des suspensions de nanofeuillets n'a pas encore été explorée. Dans ce travail, nous montrons comment la période lamellaire des suspensions de nanofeuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  peut être diminuée ou augmentée à volonté en ajoutant de petites quantités de poly(oxyéthylène) (POE) de faible ou de forte masse moléculaire, ce qui permet de changer la couleur structurale de la suspension, par exemple, du vert au bleu ou du bleu au vert.

De plus, nous décrivons de manière théorique et détaillée la dépendance de la période lamellaire en fonction de la concentration des nanofeuillets en tenant compte de la nature particulaire des couches smectiques (Figure 1), contrairement à la plupart des travaux antérieurs.<sup>80,106</sup> En effet, lors de la dilution, le « gonflement » de la phase lamellaire est un processus complexe car la période lamellaire et la distance interparticulaire à l'intérieur de chaque couche peuvent augmenter, ce qui est une question qui a reçu une attention limitée jusqu'à présent. Notre description théorique rend compte de l'évolution des couleurs structurales avec la concentration en nanofeuillets et avec l'ajout de POE de faible poids moléculaire.

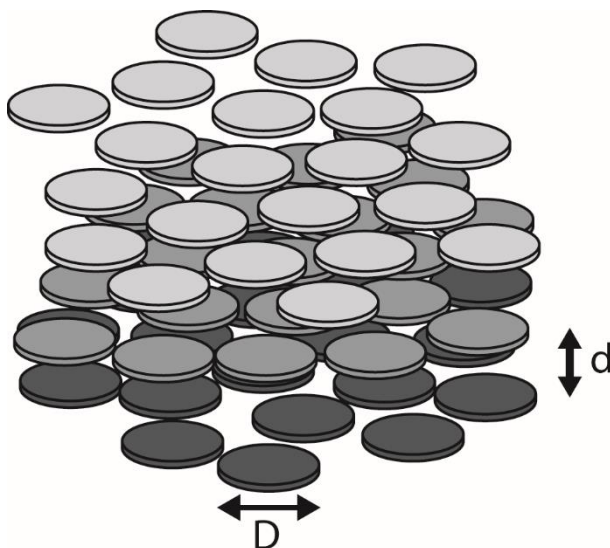


Figure 1. Représentation schématique de la phase lamellaire de suspensions aqueuses de feuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  (représentés comme de petits disques rassemblés en couches équidistantes). Les feuillets de même teinte grise appartiennent à la même couche.  $d$  est la période lamellaire et  $D$  est le diamètre des feuillets.

Ce chapitre est organisé comme suit : La section suivante fournit des détails expérimentaux. La section 3 décrit tous les résultats expérimentaux obtenus d'abord avec les suspensions aqueuses pures de nanofeuillets de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ , puis avec des systèmes hybrides de nanofeuillets et de POE de faible et de forte masse moléculaire. Les résultats sont également brièvement discutés dans cette section. La section 4 traite de la modélisation théorique de la période de la phase lamellaire, en prenant explicitement en compte la nature particulière de la phase lamellaire. Enfin, dans la conclusion (section 5), nous résumons nos résultats les plus marquants et commentons les questions en suspens.

## 4.2. Matériels et méthodes

### 4.2.1. Matériels

*La synthèse et caractérisation de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  ont été réalisées par M<sup>r</sup> Jean-Christophe P. Gabriel, (stagiaire M. Le Meur pour la synthèse en grande quantité)*

$\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  a été synthétisé selon une procédure dérivée d'une méthode publiée précédemment.<sup>103,104</sup>  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  a d'abord été synthétisé en utilisant un mélange stœchiométrique de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (homemade, 0,224 mol, 25,823 g),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (MERCK, 0,166 mol, 48,367 g), et  $\text{KNO}_3$  (PROLABO, 0,332 mol, 33. 552 g) qui a été placé dans un creuset en platine et chauffé à l'air, jusqu'à 300 °C (rampe : 50 °C/h) pendant 10 h pour décomposer  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , puis jusqu'à 1000 °C (même rampe) pendant 24 h, donnant 83,633 g (0,109 mol ; rendement = 98,4 %) de  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  (la diffraction des rayons X sur poudre a montré un taux d'impuretés < 1 %).

Ensuite, un échange cationique de  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  a été réalisé pour synthétiser le produit final,  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ , en utilisant des traitements acides répétés comme suit : 60,001 g de poudre de  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  ont été soigneusement broyées et agitées dans une solution de 2 L d'acide nitrique 7,5 N à 50 °C pendant 24 heures. Ensuite, la poudre blanche résultante a été récupérée par centrifugation (4500 g) et immédiatement dispersée à nouveau dans 2 L d'acide nitrique 7,5 N. Cette procédure d'échange de cations a été globalement répétée trois fois pour assurer l'échange complet des cations

de métaux alcalins contre des protons, pour donner  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ . Enfin, la poudre blanche de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  a été rincée plusieurs fois avec de l'éthanol absolu, puis le matériau a été récupéré par centrifugation.

Une suspension mère de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  a finalement été produite en : (1) dispersant 20 g de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  dans 1 L d'eau de conductivité  $18 M\Omega$  sous forte agitation pendant 30 min ; (2) centrifugeant la suspension à 3600 g pendant 15 min ; (3) recueillant le surnageant. Cette dernière procédure permet d'éliminer les traces d'impuretés solides ainsi que la fraction de particules de plus grande taille. Au total, 1 L de suspension opalescente de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  à 1.62 wt% a été collecté (rendement de 81%). Sa concentration en ions nitrates a été mesurée ; elle est inférieure à 1 ppm (JBL, test nitrate). La fraction massique de la suspension de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  a été déterminée par M<sup>elle</sup> Lina Cherni par analyse thermogravimétrique sous  $N_2$  (TGA92 de SETARAM, Caluire, France) en chauffant à 250°C. Le matériau calciné recueilli après TGA était blanc, montrant ainsi l'absence de toute contamination organique. De plus, des expériences de microscopie électronique à balayage (MEB) (voir Figure 2) ont montré que les nanofeuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  ont une forme irrégulière, un diamètre moyen  $\langle D \rangle = 1100$  nm, en bon accord avec les mesures précédentes ( $\langle D \rangle \approx 800$  nm), et une polydispersité du diamètre d'environ 70%. L'épaisseur des nanofeuillets a

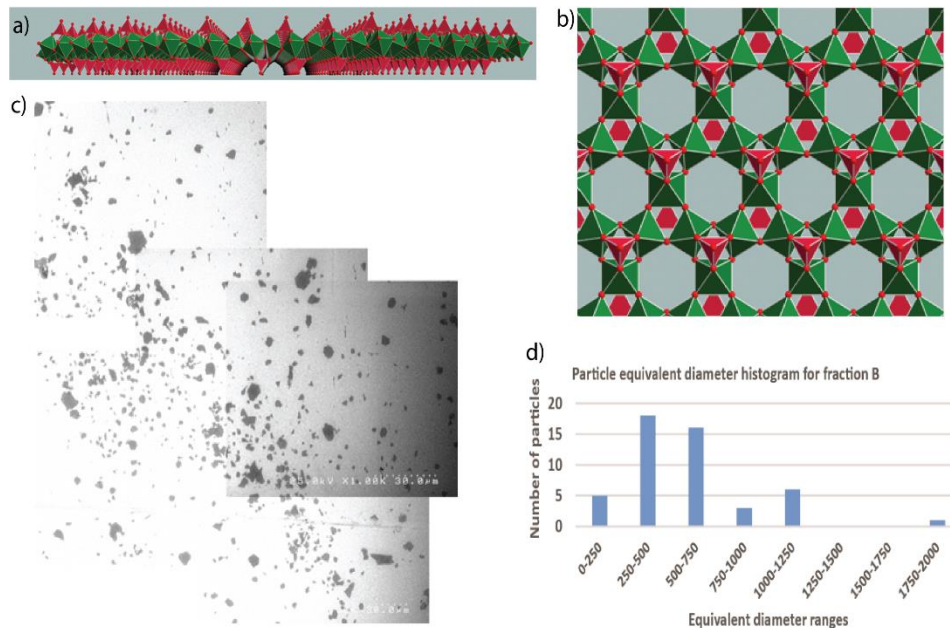


Figure 2. (a) Vue latérale d'un nanofeuillet de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ , (b) Vue de dessus d'un nanofeuillet, (c) Image typique de microscopie électronique à balayage de nanofeuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ . La mesure de 340 particules a fourni leur diamètre moyen (1100 nm) et leur écart-type (70%) et (d) Histogramme de distribution du diamètre des particules



été mesurée par AFM ; elle vaut  $1,1 \pm 0,1$  nm, ce qui est similaire aux valeurs précédemment publiées.

Les suspensions aqueuses de nanofeuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  ont un caractère fortement acide, conduisant à un pH de  $\approx 1,5$  à  $1,62$  % en poids, ce qui a déjà été publié.<sup>112</sup> Cela correspond à une densité de charge de surface nominale ("bare") négative de  $0,55 \text{ C.m}^{-2}$ , une valeur qui peut également être déduite de la structure cristallographique du composé à l'état solide.

La plupart des mélanges de nanofeuillets / polymère ont été préparés avec du POE de masse molaire  $M_w = 100 \text{ kDa}$  (degré de polymérisation moyen : 2300), acheté chez Sigma-Aldrich. Des expériences supplémentaires ont également été réalisées avec du POE de  $M_w = 1 \text{ MDa}$ , ainsi qu'avec du dextran (un polysaccharide naturel également acheté chez Sigma-Aldrich) de  $M_w = 100 \text{ kDa}$ . Les distributions de polydispersité de ces polymères n'ont pas été déterminées par le fournisseur.

## 4.2.2. Méthodes

### 4.2.2.1. Préparation des échantillons :

Afin d'étudier le diagramme de phases à deux dimensions représenté en fonction des concentrations de particules et de polymère, des systèmes mixtes de nanofeuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  et de POE ont été préparés en mélangeant directement les suspensions de feuillets avec des solutions de POE dans de l'eau désionisée. La composition de chaque échantillon a été définie par les fractions massiques,  $C_{H_3}$  et  $C_{POE}$ , de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  et de POE, respectivement. Nous utilisons la fraction massique dans la plupart de ces travaux car la densité de ces nanofeuillets ondulés et quelque peu poreux n'est pas connue de manière très précise. Lorsque cela était absolument nécessaire, par exemple pour la comparaison avec la théorie, nous avons utilisé une densité de  $4,2 \text{ g.cm}^{-3}$ . Tous les volumes ont été mesurés avec précision en utilisant une micropipette calibrée, les suspensions avaient le même volume de 1 mL et ont été versées dans des flacons en verre de

2 mL. Les suspensions de nanoplaquettes de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  sont assez stables (pendant plusieurs années en l'absence de POE et pendant au moins deux ans en présence de POE), tant du point de vue de la stabilité chimique que de la stabilité colloïdale. Cependant, les couleurs structurales évoluent lentement pendant les premiers mois après la préparation des échantillons, mais cette évolution est presque terminée après trois mois. Pour cette raison, la plupart des données présentées dans cet article ont été obtenues à partir d'échantillons âgés de trois mois.

#### 4.2.2.2. Observation visuelle des échantillons :

Afin d'évaluer l'influence du dopage des suspensions de nanofeuillets de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  avec des polymères, des séries d'échantillons avec  $\text{C}_{\text{H}_3}$  ou  $\text{C}_{\text{POE}}$  constant, ont été examinées en lumière naturelle et polarisée pour déterminer le nombre et la nature des phases en coexistence. Ces observations ont été documentées avec un appareil photo Olympus XZ-1, en utilisant le flash sous incidence normale.

#### 4.2.2.3. Les expériences de SAXS :

Le système  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ / POE (100 kDa) a d'abord été étudié sur la ligne de lumière ID02 (Time-Resolved Ultra Small-Angle X-Ray Scattering) de l'European Synchrotron Radiation Facility, à Grenoble, France (voir chapitre 2).<sup>18</sup>

Des mesures SAXS complémentaires du système  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  / POE (1MDa) ont été effectuées sur la ligne de lumière SWING de l'installation de rayonnement synchrotron SOLEIL à Saint-Aubin, en France (voir chapitre 2).

#### 4.2.2.4. Analyse thermogravimétrique (TGA) :

Des mesures de TGA (TGA92 de SETARAM, Caluire, France) ont été effectuées par M<sup>elle</sup> Lina Cherni sous une atmosphère de N<sub>2</sub> en chauffant les échantillons jusqu'à 250°C à une vitesse de 1°C.min<sup>-1</sup> pour déterminer la fraction massique de H<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> du lot initial de suspension qui a été utilisé pour préparer tous les échantillons décrits dans ce travail. La TGA a également été utilisée pour déterminer les fractions massiques des phases en coexistence dans les échantillons biphasiques le long d'une ligne de dilution (en l'absence de polymère), pour une comparaison détaillée avec la théorie.

#### 4.2.2.5. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption du POE sur les nanofeuillets de H<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> ont été obtenues avec un protocole en deux étapes déjà décrit en détail dans le chapitre 2.

#### 4.2.2.6. Zétamétrie :

Les mesures électrophorétiques ont été réalisées à l'aide d'un Zetasizer Nano ZS (Malvern), les détails expérimentaux sont décrits dans le chapitre 2. La contribution du POE à la viscosité du solvant a été prise en compte en utilisant les valeurs mesurées précédemment avec le micro viscosimètre.

### 4.3. Résultats expérimentaux et discussion

#### 4.3.1. Dilution de la phase lamellaire de H<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub>

La dilution avec de l'eau a une influence remarquable sur la phase lamellaire de H<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub>, comme le montre la Figure 3. En effet, la couleur structurale de la phase évolue progressivement du bleu au rouge, ce qui suggère que la période lamellaire augmente lorsque la concentration diminue, comme cela est intuitivement attendu. De plus, l'observation des

échantillons entre polariseurs croisés révèle que la proportion de phase lamellaire dans l'échantillon diminue progressivement lorsque la dilution augmente. Ceci est également attendu car, en bref, des transitions de phases du premier ordre se produisent, de la phase lamellaire à une phase nématique puis à la phase isotrope (voir référence<sup>104</sup> pour plus de détails sur le polymorphisme de ces suspensions).

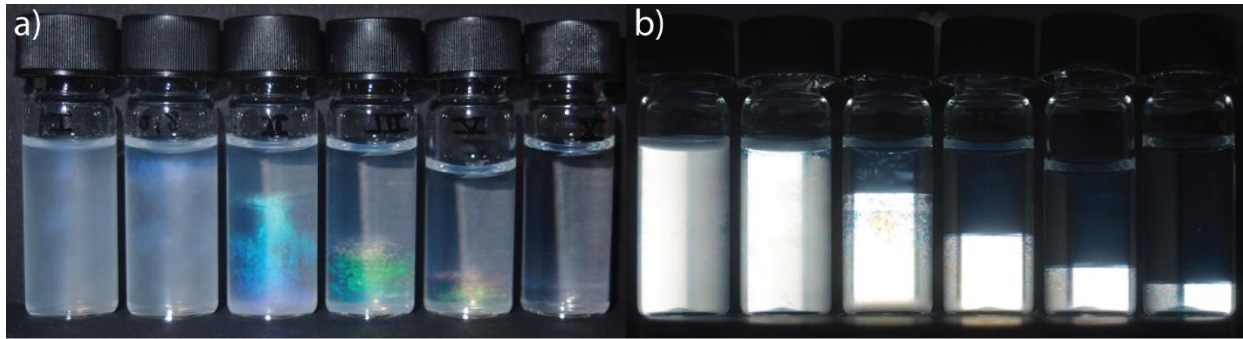


Figure 3. Photographies d'une série d'échantillons de fraction massique de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  décroissant de gauche à droite :  $c_{H_3} = 1.62, 1.30, 0.81, 0.54, 0.32,$  et  $0.16$  wt% observés a) en lumière naturelle : la couleur structurale change lors de la dilution de l'échantillon et b) entre polariseurs croisés où la proportion de phase biréfringente diminue avec  $c_{H_3}$ .

Ces conclusions ont été confirmées par une étude par diffusion des rayons X aux petits angles des échantillons (Figure 4). Les diagrammes SAXS montrent une série de pics de diffraction

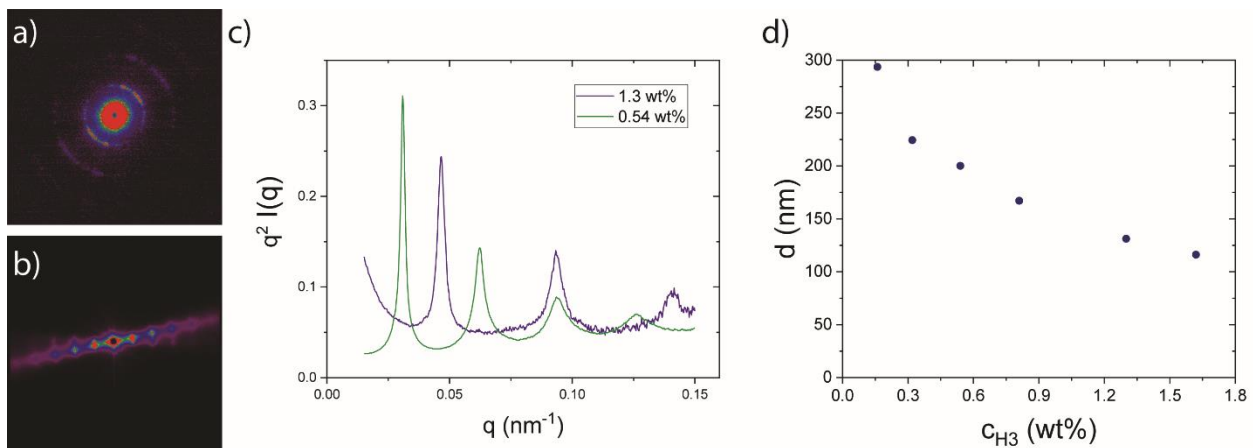


Figure 4. Étude par SAXS des échantillons présentés dans la Figure 3. Clichés SAXS de la phase lamellaire a) pour l'échantillon le plus concentré avec  $C_{H_3} = 1,3$  wt% et b) un échantillon dilué avec  $C_{H_3} = 0,54$  wt%, c) les courbes correspondantes de l'intensité diffusée, moyennée en angle azimutal, dans la représentation de Kratky, et d) l'évolution de la période lamellaire en fonction de la fraction massique de nanofeuillets.

équidistants, ce qui est la signature classique de la phase lamellaire. La période lamellaire,  $d$ , est donnée par  $2\pi/q_0$  où  $q_0$  est le vecteur d'onde du 1<sup>er</sup> ordre de réflexion lamellaire.

Les périodes lamellaires mesurées par SAXS sont cohérentes avec les couleurs structurales des échantillons évaluées à partir de photographies enregistrées avec le flash de l'appareil photo (c'est-à-dire en réflexion, sous incidence normale). En effet, la longueur d'onde de la couleur structurale diffractée par l'échantillon est donnée par la relation suivante, conçue pour un matériau composite stratifié :  $2nd \sin \theta = \lambda$  où  $n$  est l'indice de réfraction de l'eau,  $\theta = \pi/2$ , et où l'épaisseur du nanofeuillet a été négligée devant la période lamellaire.<sup>113</sup> Par exemple, les échantillons avec  $C_{H3} = 0,81, 0,54$  et  $0,32$  wt% ont respectivement des périodes lamellaires de 167, 200 et 224 nm, correspondant à une lumière diffractée de longueur d'onde 444, 532 et 596 nm, ce qui est tout à fait cohérent avec leurs couleurs structurales respectives bleue, verte et rouge (Figure 3a).

#### 4.3.2. Système $H_3Sb_3P_2O_{14}$ / POE

##### 4.3.2.1. POE de poids moléculaire 100 kDa

L'effet le plus frappant de l'ajout de POE (100 kDa) aux suspensions de nanofeuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  est un changement de leurs couleurs structurales (Figure 5a). Par exemple, la phase lamellaire d'une suspension biphasique de nanofeuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  à  $C_{H3} = 0,32$  wt% présente, en lumière naturelle sous incidence normale, une couleur rouge en l'absence de POE, mais elle devient verte à  $C_{POE} = 0,5$  wt%, puis bleue à  $C_{POE} = 2,0$  wt%. Ce changement de couleur suggère

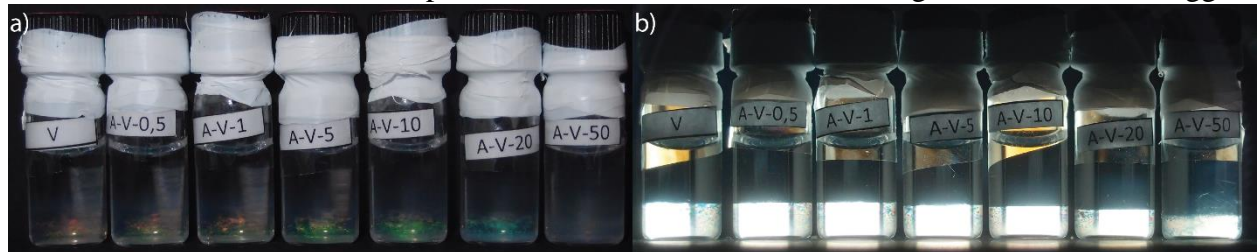


Figure 5. Photographies d'une série d'échantillons, avec la même fraction massique en nanofeuillets,  $C_{H3} = 0,32$  wt% et une fraction massique de POE augmentant de gauche à droite :  $C_{POE} = 0, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2,$  et  $5$  wt%, observés a) en lumière naturelle : la couleur structurale change du rouge au bleu lors du dopage en POE, et b) entre polariseurs croisés : la phase biréfringente est à peine déstabilisée.

fortement que la période lamellaire diminue progressivement lors de l'ajout de POE. L'observation des échantillons entre polariseurs croisés (Figure 5b) montre qu'ils restent biphasiques et que la proportion de leur partie biréfringente reste d'abord presque constante puis diminue légèrement à fort dopage en polymère. Cela signifie que la phase liquide-cristalline n'est que marginalement déstabilisée par rapport à la phase isotrope.

Ces observations ont été confirmées par une étude SAXS à haute résolution au synchrotron. Les phases lamellaire, nématique et isotrope ont des clichés SAXS bien distincts.<sup>104</sup> Le cliché de la phase lamellaire (Figure 6a) présente des éléments de diffraction très fins (anneaux et/ou taches) qui proviennent de l'ordre positionnel unidimensionnel à (quasi-)longue portée. L'intensité diffusée correspondante,  $I(q)$ , (moyenne azimutale du cliché, voir le chapitre 2) montre des pics de diffraction fins et équidistants. La période lamellaire,  $d$ , est liée à la position,  $q_0$ , du pic de diffraction du premier ordre par  $d = 2\pi/q_0$ .

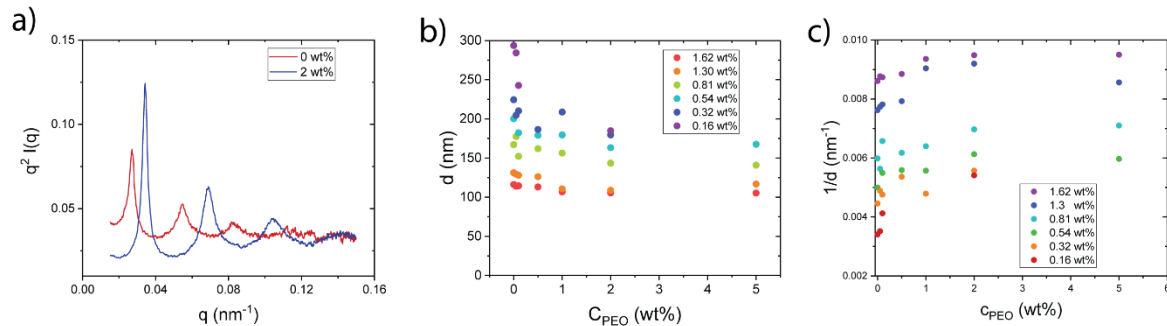


Figure 6. a) Courbes de l'intensité diffusée, moyennée en angle azimutal, dans la représentation de Kratky,  $q^2 \cdot I(q)$  en fonction de  $q$ , de deux échantillons avec la même fraction massique de nanofeuillets,  $C_{\text{H3}} = 0,32$  wt %, mais différentes fractions massiques de POE : 0 et 2 wt %. b) Évolution de la période lamellaire en fonction de la fraction massique de POE pour six séries d'échantillons avec des fractions massiques constantes de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  c) Évolution de l'inverse de la période lamellaire en fonction de la fraction massique de POE pour six séries d'échantillons avec des fractions massiques constantes de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$

Les mesures par SAXS de la période lamellaire de six séries d'échantillons de concentration constante de nanofeuillets de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  mais de dopage en POE croissant sont rassemblées dans la Figure 6b). La caractéristique la plus marquante est que la période lamellaire diminue avec l'augmentation du dopage en POE, en particulier pour les plus faibles concentrations de

nanofeuillets. Par exemple, à la concentration la plus faible ( $C_{H3} = 0,16$  wt%), la période lamellaire diminue de 40% lorsque  $C_{POE}$  passe de 0 à 2 wt%. Le fait que la période lamellaire soit à peine affectée par le dopage au POE pour les échantillons les plus concentrés rappelle le comportement des phases lamellaires des membranes tensioactives homogènes. À une concentration globale élevée, l'encombrement des nanofeuillets à l'intérieur de chaque lamelle est considérable, de sorte que les particules sont serrées les unes contre les autres. La conservation de la masse impose alors que la période lamellaire suive une simple loi de gonflement définie par  $d = \delta/\phi$  où  $\delta$  est l'épaisseur de la membrane (ici l'épaisseur de la feuille nanométrique) et  $\phi$  est la fraction volumique de la membrane, qui restent toutes deux constantes lors de l'ajout de PEO. Ce scénario sera discuté au paragraphe 4.4 (Figure 16).

Les couleurs structurales affichées par les échantillons des systèmes  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  / POE (Figure 3a) sont également cohérentes avec les périodes lamellaires mesurées par SAXS (Figure 6b). En utilisant la loi de Bragg, comme dans la section 3.1 ci-dessus, pour la diffraction de la lumière par un système composite lamellaire, nous trouvons un très bon accord entre les périodes lamellaires et les couleurs structurales des échantillons. Par exemple, pour deux échantillons avec  $C_{H3} = 0.32$  wt% et  $C_{POE} = 0$  et 5 wt% respectivement, les périodes lamellaires mesurées par SAXS sont 224.5 et 179.5 nm, correspondant à une lumière diffractée de longueur d'onde respectivement 597 et 477 nm, et donc à des couleurs structurales orange et bleu clair (voir Figure 4a).

Le diagramme de phases du système  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  / POE (100 kDa) (Figure 7), en fonction de  $C_{H_3}$  et de  $C_{POE}$ , présente une région biphasique qui s'incline vers une concentration plus élevée de nanofeuillets lorsque  $C_{POE}$  augmente. En effet, les phases cristal-liquides lamellaires et nématiques sont légèrement déstabilisées par rapport à la phase isotrope lors du dopage au POE. Cependant, cet effet n'est pas très prononcé, même à la plus haute concentration de POE explorée, qui ne peut pas dépasser la solubilité du POE dans l'eau.

En comparaison, un effet beaucoup plus fort a été décrit au chapitre précédent lorsque du

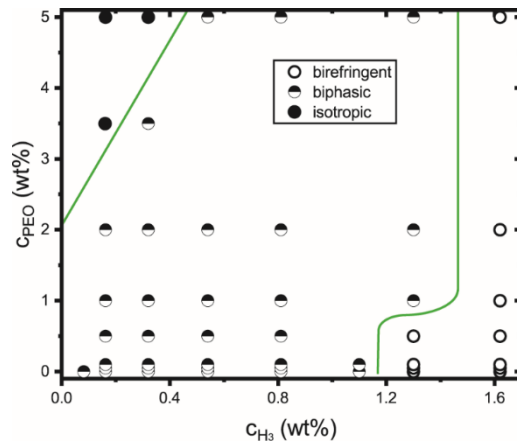


Figure 7. Diagramme de phase expérimental des suspensions colloïdales POE (100 kDa) /  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ . Les lignes vertes sont des guides pour l'œil indiquant schématiquement les limites de la région de coexistence nématique isotrope/biréfringent.

POE a été ajouté à la phase nématique de suspensions d'argile beidellite.<sup>111</sup>

De manière intéressante, nous avons observé le même changement de couleur structural, dû à une diminution de la période lamellaire lors de l'ajout de pelotes de polymère de dextran de

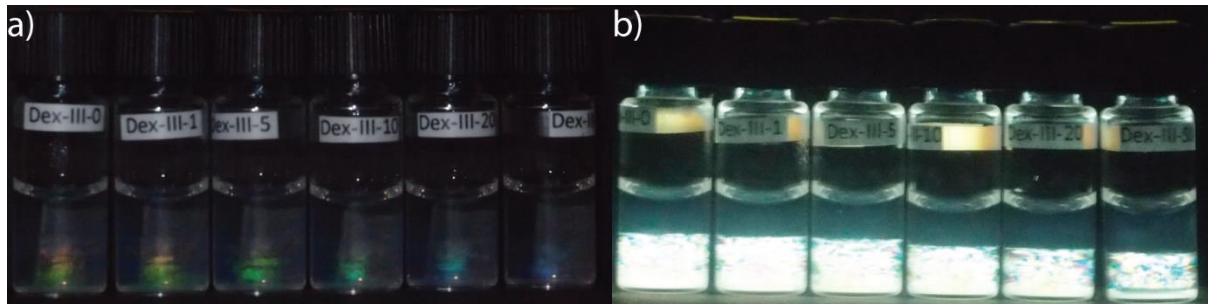


Figure 8. Photographies d'une série d'échantillons, avec la même fraction massique en nanofeuillets,  $C_{H_3} = 0,54$  wt% et une fraction massique de dextran augmentant de gauche à droite :  $C_{POE} = 0, 0,1, 0,5, 1, 2,$  et  $5$  wt%, observée a) en lumière naturelle : la couleur structurale passe du rouge au bleu en raison du dopage en dextran, et b) entre polariseurs croisés : la phase biréfringente est à peine déstabilisée.



poids moléculaire 100 kDa (voir Figure 8). Le dextran est un polysaccharide et a donc une structure moléculaire très différente de celle du POE. Cela montre que le phénomène décrit ici n'est pas limité au cas du POE et n'est pas spécifique.

Une étude de l'adsorption du POE (100 kDa) sur des nanofeuillets de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  montre que le POE a en fait une certaine affinité pour les nanofeuillets, comme l'illustre son isotherme d'adsorption (Figure 9). En dépit de la grande dispersion des points expérimentaux, nous observons que, après une étape initiale abrupte, l'adsorption du POE sature à une valeur moyenne de 0,2 g de POE adsorbé par g de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ . Cette valeur est plus faible mais toujours du même ordre de grandeur que celle récemment rapportée pour l'adsorption du même POE de 100 kDa sur l'argile beidellite.<sup>111</sup> Cette valeur saturée correspond à environ 3000 pelotes de POE adsorbées sur chaque nanofeuillet (1500 par côté). Comme le rayon de giration,  $R_g$ , du POE est d'environ 25 nm,<sup>57,58</sup> la valeur de saturation correspondrait approximativement à cinq fois la couverture totale si l'on considérait des pelotes gaussiennes indépendantes, ce qui n'est donc pas réaliste. De plus, les conformations en « ponts » du POE semblent également improbables car la distance moyenne entre les nanofeuillets est de 100 à 300 nm, ce qui est beaucoup plus grand que la taille moyenne bout à bout du polymère, alors que la pénalité élastique pour l'étirement d'une chaîne est  $k_B T (d/R_g)^2$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température.<sup>59</sup> Ainsi, le POE est plutôt susceptible d'être adsorbé sous forme de queues, de trains et de boucles à la surface des nanofeuillets.<sup>114</sup>

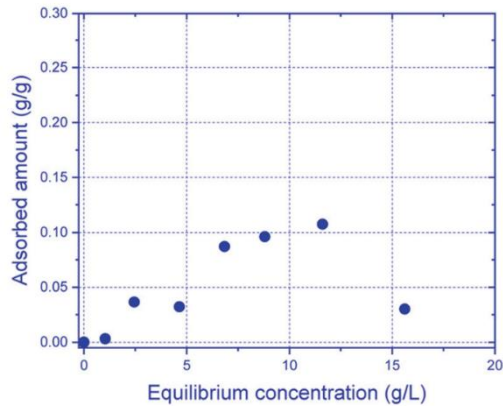


Figure 9. Isotherme d'adsorption du POE (100 kDa) sur les feuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ , montrant la masse adsorbée de POE par gramme de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  en fonction de la concentration de POE dans la suspension.

Les mesures de zétamétrie (Figure 10) des échantillons de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  / POE permettent d'appréhender l'évolution de la densité de charge de surface des nanofeuillets lors de l'ajout de POE. Nous ne discutons ici que qualitativement l'évolution du potentiel zêta car ses valeurs sont calculées par le logiciel de l'appareil à partir des mobilités électrophorétiques mesurées en supposant une forme sphérique pour les nanoparticules, ce qui n'est pas du tout le cas ici. Qualitativement, néanmoins, le potentiel zêta des nanofeuillets reste négatif mais diminue régulièrement (en valeur absolue) lorsque la concentration en POE dans les mélanges augmente.

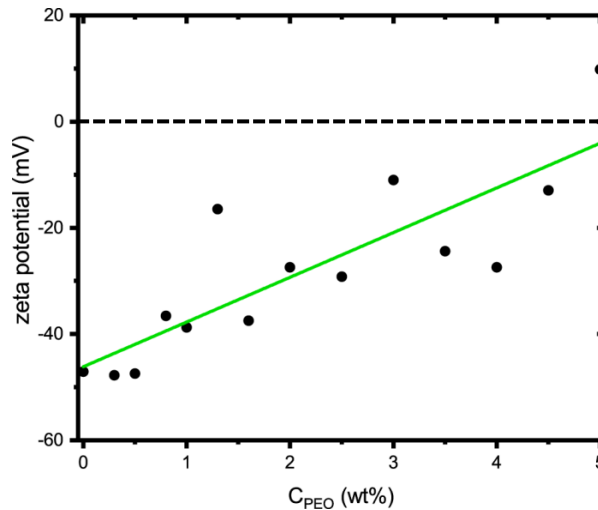


Figure 10. Évolution du potentiel zêta des nanofeuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  en fonction du dopage en POE. La ligne droite est juste un guide pour l'œil.

Cela signifie que la densité de charge de surface des nanofeuillets diminue clairement lorsque le dopage en POE augmente.

Une explication possible de ce comportement est basée sur le caractère de base de Lewis des oxygènes des groupes éthers du POE, un comportement qui a déjà été souligné à plusieurs reprises dans la littérature pour expliquer ses propriétés d'adsorption.<sup>30,115</sup> En effet, le pH d'une solution aqueuse de POE atteint des valeurs de 8 à  $C_{\text{POE}} = 2 \text{ wt}\%$  (voir Figure 11).

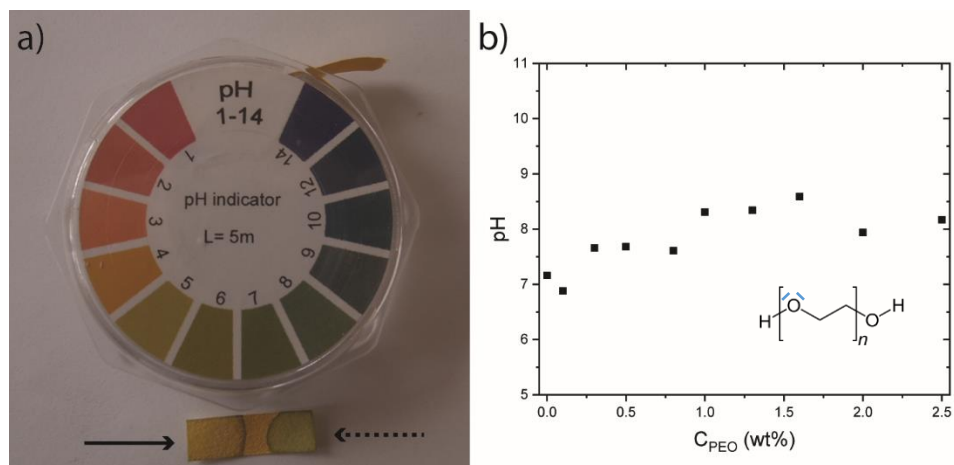


Figure 11. Caractère de base de Lewis du PEO (100 kDa). a) Comparaison qualitative du pH (6) d'une goutte d'eau pure (flèche pleine) avec celui (8) d'une goutte de solution de PEO ( $25 \text{ g.L}^{-1}$ , flèche en pointillés). La solution de PEO a clairement un pH plus basique que l'eau pure. b) Dépendance du pH par rapport à la fraction pondérale de PEO, mesurée à l'aide d'un pH-mètre.

Dans une suspension de nanofeuillets de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  à pH 2, les groupes éthers du POE, qui sont des bases de Lewis, pourraient être fortement protonées, ce qui conférerait une charge électrique positive au polymère. Cela pourrait expliquer l'adsorption du POE sur les nanofeuillets qui sont initialement chargés négativement et la forte réduction du potentiel zêta des nanofeuillets après l'adsorption du POE. Nous notons que le dextran, dont l'ajout diminue également la période lamellaire (Figure 12), est également considéré comme une base de Lewis dans la littérature.<sup>116</sup>

#### 4.3.2.2. POE de poids moléculaire 1 MDa

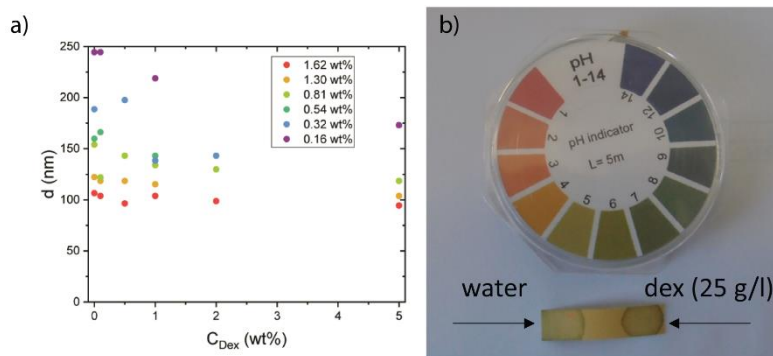


Figure 12.a) Évolution de la période lamellaire en fonction de la fraction massique de dextran pour six séries d'échantillons avec des fractions massiques constantes de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  b) Comparaison qualitative du pH (6) d'une goutte d'eau pure avec celui (8) d'une goutte de solution de PEO (25 g.L<sup>-1</sup>). La solution de dextran a clairement un pH plus basique que l'eau pure

Le comportement de la phase lamellaire de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  dopée avec du POE de haut poids moléculaire semble être en contradiction avec celui décrit précédemment avec du POE de faible poids moléculaire ou du dextran. En effet, la Figure 13a montre que la couleur structurale de la phase lamellaire passe du bleu au vert lors de l'ajout de POE (1 MDa), ce qui suggère que la période

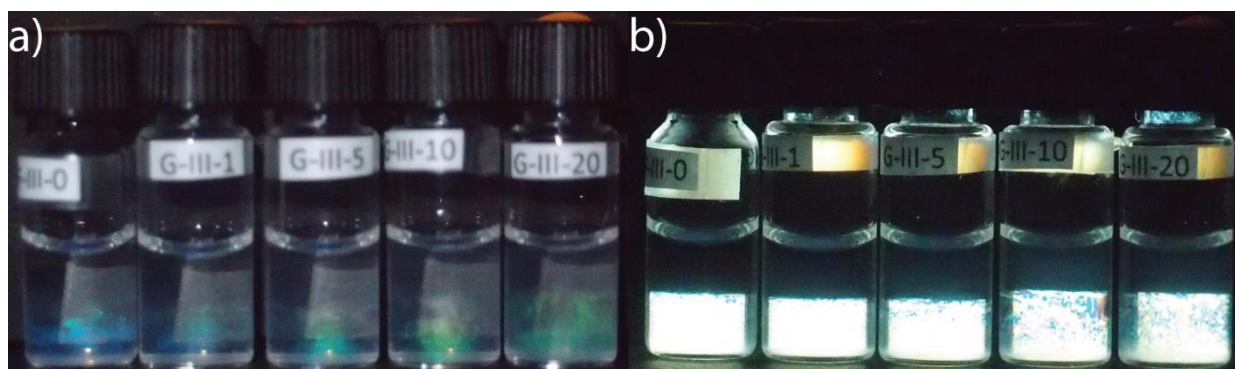


Figure 13. Photographies d'une série d'échantillons, avec la même fraction massique en nanofeuillets,  $C_{H_3} = 0,54$  wt% et une fraction massique de POE (1 MDa) augmentant de gauche à droite :  $C_{POE} = 0, 0,1, 0,5, 1,$  et 2 wt%, observés a) en lumière naturelle : la couleur structurale change du bleu au vert à cause du dopage en POE (1 MDa), et b) entre polariseurs croisés: la phase biréfringente est à peine stabilisée par rapport à la phase isotrope.

lamellaire augmente avec la teneur en POE. De plus, la phase lamellaire est très légèrement stabilisée par rapport à la phase isotrope (Figure 13b), contrairement au cas du POE (100 kDa) présenté dans la Figure 5b.

L'étude SAXS (Figure 14) de ces échantillons confirme la conclusion selon laquelle l'ajout de petites quantités de POE de poids moléculaire élevé ne change pas la phase lamellaire en dehors d'une légère augmentation de sa période lamellaire.

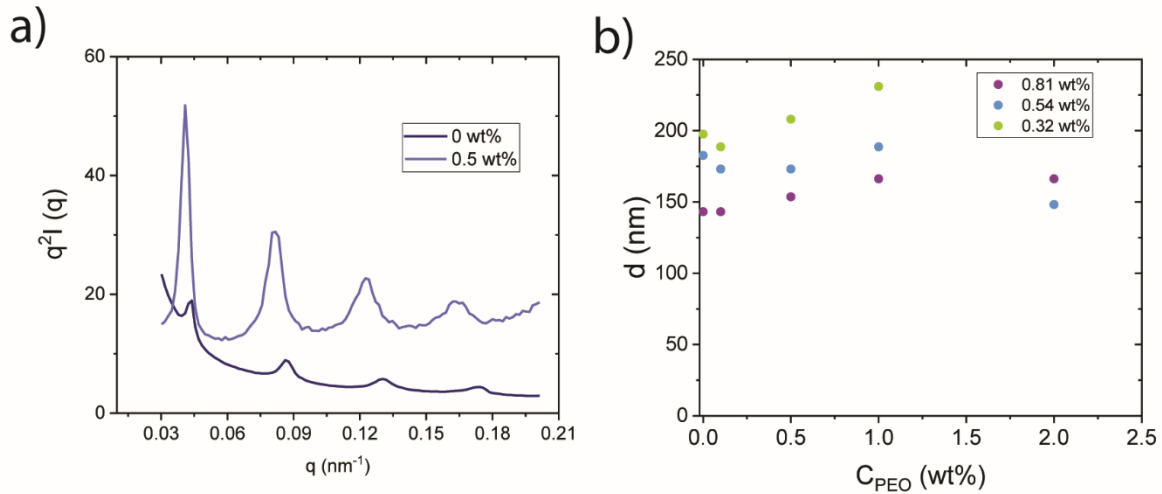


Figure 14. a) Courbes SAXS de l'intensité diffusée, moyennée en angle azimutal, dans la représentation de Kratky de deux échantillons avec  $C_{H3}$  constant = 0,81 wt% avec et sans addition de POE (1 MDa) ( $C_{POE} = 0$  et 0,5 wt%) b) évolution de la période lamellaire en fonction du dopage en POE (1 MDa).

Ce comportement suggère fortement que l'ajout de POE de haut poids moléculaire induit une interaction répulsive supplémentaire entre les nanofeuillets. Comme le caractère de base de Lewis des groupes éthers du POE est très probablement indépendant de son poids moléculaire, nous nous attendons toujours à ce que le POE (1 MDa) porte une forte charge électrique positive à pH2. Il devrait alors s'adsorber sur les nanofeuillets et donc réduire leur charge électrique négative et leurs répulsions électrostatiques, comme le fait le POE (100 kDa). Cependant, le rayon de giration du POE 1 MDa est d'environ 100 nm, ce qui est comparable à la période de la phase lamellaire des nanofeuillets. Nous pensons donc que l'augmentation de la période lamellaire lors de l'ajout de POE (1 MDa) est peut-être due à une faible répulsion stérique liée aux boucles et aux queues des pelotes de POE partiellement adsorbées.

## 4.4. Théorie de l'ordre lamellaire des nanofeuillets chargés

*La partie théorique a été entièrement développée par M<sup>r</sup> Henricus H. Wensink (LPS) et nous nous bornons ici à en énoncer le contexte et hypothèses, en donner les grandes lignes et en présenter les principaux résultats.*

### 4.4.1. Contexte : Théorie DLVO modifiée pour un système de deux lamelles

Cette section expose l'approche la plus couramment adoptée dans la littérature à ce sujet et montre en quoi elle n'est pas adéquate.

Essayons d'abord de prédire la distance lamellaire typique de nanofeuillets en les décrivant comme des couches uniformes d'épaisseur  $h$  à une distance  $d$ . Tout d'abord, nous considérons l'énergie de van der Waals typique entre deux de ces lamelles. Compte tenu de la grande distance ( $d \gg 10$  nm), les effets de retardement sont importants, ce qui n'est jamais pris en compte dans la littérature. En considérant un potentiel de van der Waals retardé  $U = -C_r/r^7$  entre atomes à la distance  $r$  et en effectuant une sommation par paire sur les atomes entre deux lamelles de densité  $\rho$ , nous trouvons que l'énergie par unité de surface est la suivante :<sup>117</sup>

$$\frac{U_{vdW}}{A} = \frac{-C_r \pi \rho^2}{30} \left\{ \frac{1}{d^3} - \frac{2}{(d+h)^3} + \frac{1}{(d+2h)^3} \right\} \quad (1)$$

en prenant la limite  $h \ll d$ , on trouve que le terme de van der Waals décroît en  $1/d^5$  :

$$\frac{U_{vdW}}{A} \sim -4B \frac{h^2}{d^5} \quad (2)$$

où  $B = \pi \rho^2 C_r / 10$  est la constante de Hamaker retardée qui doit être évaluée à partir de la théorie de Lifschitz. En fait, étant donné que les lamelles interagissent à travers un milieu aqueux, une constante de Hamaker effective  $B_{LWL} = B_{LL} + B_{WW} - 2B_{LW}$  doit être considérée, "L" faisant référence aux lamelles et "W" à l'eau. La constante de Hamaker retardée (dans le vide) devrait typiquement être de l'ordre de  $B \approx 10^{-28}$  J.m mais cette valeur pourrait être assez différente pour

deux surfaces de matériau minéral (éventuellement recouvertes de polymère) immergées dans l'eau.

En ce qui concerne la répulsion électrostatique entre les lamelles, nous constatons que la densité nominale de charge à la surface des nanofeuillets est très élevée ( $\sigma \approx 3.4 \text{ e/nm}^2$ ). La présence d'impuretés ioniques dans le solvant, en plus des contre-ions  $\text{H}^+$ , agit comme un sel ajouté avec une concentration faible mais non nulle  $n_s \approx 10^{-5} \text{ M}$  et une longueur de Debye correspondante de  $\lambda_D \approx 100 \text{ nm}$ . En raison de la charge de surface élevée, les degrés de liberté des ions en solution sont fortement affectés par la surface chargée, ce qui conduit à une constante de couplage beaucoup plus grande que l'unité ( $\Xi = \ell_B/\ell_{GC} \approx 10$ ). Cette situation donne lieu à des effets fortement non linéaires tels que la condensation de contre-ions sur la surface des nanofeuillets, qui doit être traitée à l'aide de l'équation non linéaire de Poisson-Boltzmann (PB).<sup>117</sup>

Des solutions analytiques approximatives existent pour la géométrie bicouche simple dans certaines circonstances.<sup>118</sup> Notre système bicouche appartient clairement au régime dit « intermédiaire » caractérisé par de grandes distances interlamellaires ( $d/\lambda_D \gg 1$ ) et une très petite longueur de Gouy-Chapman ( $\ell_{GC} \approx 0,067 \text{ nm}$  de sorte que  $\ell_{GC}/\lambda_D \ll 1$ ). La pression osmotique entre deux parois chargées par rapport à un réservoir d'électrolyte pur prend la forme approximative suivante :<sup>118</sup>

$$\Pi_{int} \sim \frac{8k_B T}{\pi \ell_B \lambda_D^2} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_D}\right) \quad (3)$$

où  $\ell_B$  est la longueur de Bjerrum,  $\ell_B = 0,67 \text{ nm}$ , à température ambiante. Nous remarquons que la théorie actuelle s'écarte donc du modèle DLVO conventionnel pour la stabilité colloïdale, dans lequel les effets de retardement sont généralement ignorés et les interactions électrostatiques entre les particules colloïdales sont traitées au niveau de la théorie PB linéarisée ou Debye-Hückel.

#### 4.4.1.1. Distance lamellaire à l'équilibre

En combinant les pressions de van der Waals et électrostatiques, on obtient la pression osmotique totale (de disjonction) entre deux lamelles chargées :

$$\Pi \sim \frac{8k_B T \exp\left(\frac{-d}{\lambda_D}\right)}{l_B \lambda_D^2} - 20B \frac{h^2}{d^6} \quad (4)$$

La pression osmotique est mesurée par rapport à un réservoir d'électrolyte idéal. Ensuite, en prenant  $\Pi = 0$  et en utilisant les valeurs spécifiées jusqu'ici, on trouve un gonflement maximal avec une distance lamellaire typique d'environ  $d^* \approx 35\lambda_D \approx 3500$  nm, ce qui est plus d'un ordre de grandeur plus grand que l'espacement lamellaire typique  $d^* \approx 300$  nm trouvé dans l'expérience. La variation des paramètres expérimentaux (constante de van der Waals retardé, densité de charge) dans des limites raisonnables ne modifie pas de façon marquée la distance interlamellaire prédite.

L'écart entre la prédiction et la valeur expérimentale de la période lamellaire peut s'expliquer par le fait que la phase lamellaire est composée d'un empilement de membranes en équilibre osmotique, non pas avec un réservoir mais avec une phase fluide (F) isotrope (ou nématique) de disques chargés. Dans ce cas, nous devons fixer  $\Pi = \Pi_F > 0$ , cette dernière étant la pression de la suspension fluide par rapport à la pression du réservoir d'électrolyte. Par ailleurs, la densité en nombre de disques peut ne pas être égale dans les deux phases et l'échange de particules est autorisé de telle sorte que le potentiel chimique  $\mu = (F + \Pi V) / N$  soit égal dans les phases fluide et lamellaire coexistantes ( $\mu_L = \mu_F$ ). Les sections suivantes exposent comment l'approche communément adoptée doit donc être améliorée pour arriver à une description plus satisfaisante des mesures expérimentales.

#### 4.4.2. Lamelles constituées de nanofeuillets :

Pour arriver à une description plus appropriée du système lamellaire considéré, nous devons réaliser que les lamelles ne sont pas constituées d'un matériau uniforme mais sont de nature particulière, c'est-à-dire qu'elles sont composées de nanofeuillets rigides fortement alignés avec un diamètre  $D$  très polydisperse avec une moyenne de  $\langle D \rangle = 800$  nm organisés en un fluide quasi-bidimensionnel. L'équilibre subtil entre la distance moyenne entre les nanofeuillets le long et transversalement à la normale du feuillet (ou directeur nématique) a été abordé précédemment dans le contexte des argiles laponites non lamellaires.<sup>119,120</sup> Soit  $\phi_{\perp} = (\pi/4) \rho_{\perp} D^2$  la fraction surfacique moyenne des objets dans chaque lamelle, avec  $\rho_{\perp}$  la densité numérique correspondante. Puisque



$\phi_{\perp} < 1$ , nous pouvons y associer une densité de charge de surface effective plus petite que la densité nominale  $\sigma_{bare} \approx 0,55 \text{ C/m}^2$ :

$$\sigma_{eff} \sim \phi_{\perp} \sigma_{bare} \quad (5)$$

avec typiquement  $\phi_{\perp} = 0.5$ , nous trouvons une longueur effective de Gouy-Chapman :

$$l_{GC}^{eff} = \frac{e}{2\pi l_B |\sigma_{eff}|} \approx 1 \text{ nm} \quad (6)$$

Ainsi, la longueur effective de Gouy-Chapman reste environ deux ordres de grandeur plus petite que la longueur de Debye (100 nm) et donc le système appartient toujours au régime intermédiaire, avec l'énergie libre asymptotique donnée par l'Eq. (3). M<sup>r</sup> Rik Wensink a vérifié que la pression de disjonction associée à l'Eq. (3) est en bon accord avec la solution numérique de l'équation PB non linéaire pour  $\lambda_D/\ell_{GC} > 100$ , à condition que la distance interlamellaire reste grande ( $d > \lambda_D$ ).

De plus, on néglige les ondulations lamellaires car les nanofeuillets individuels de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  qui composent la membrane sont plutôt rigides. De même, on néglige ici l'effet des fluctuations de la membrane (à grande longueur d'onde) sur les forces électrostatiques interlamellaires.<sup>121-123</sup>

#### 4.4.2.1. Empilements de lamelles

Soit une phase lamellaire composée de  $M$  lamelles identiques. Nous négligeons ici la contribution de van der Waals qui est probablement sans importance pour la thermodynamique. Pour le régime de Debye-Hückel (faible densité de charge effective de surface), on peut montrer que l'énergie stockée dans chaque lamelle est négligeable si  $h \gg d$  ( $\epsilon_L/\epsilon_W$ ) de sorte que les deux côtés de la membrane peuvent être considérés comme électriquement indépendants.<sup>124,125</sup> Nous considérons que ceci est également valable pour le régime intermédiaire. En supposant l'additivité de paires des interactions entre les lamelles, nous pouvons exprimer l'excès d'énergie libre (par rapport au cas idéal) de la phase lamellaire (désormais appelée "L") en termes d'une somme de  $(M - 1)$  systèmes de bicouches indépendants :

$$F_L^{ex} \sim A(M-1) \frac{8k_B T}{\pi l_B \lambda_D} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_D}\right) \quad (7)$$

La conservation du nombre total de nanofeuillets implique que  $N = \rho_L (M-1)Ad$  avec  $\rho_L = \rho_{\perp}/d$ . On obtient ainsi pour l'énergie libre interlamellaire :

$$\frac{F_L^{ex}}{Nk_B T} \sim \frac{8/\pi}{\rho_L d l_B \lambda_D} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_D}\right) \quad (8)$$

A l'inverse, si nous supposons que chaque lamelle interagit avec toutes ses voisines, nous pouvons alors sommer simplement l'équation (3) sur toutes les  $M(M-1)/2$  paires de lamelles :

$$\frac{F_L^{ex}}{k_B T} \sim \frac{8A}{\pi l_B \lambda_D} \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M \exp\left(-\frac{d(j-i)}{\lambda_D}\right) \quad (9)$$

en prenant la limite  $M \rightarrow \infty$ , on obtient :

$$\frac{F_L^{ex}}{k_B T} \sim \frac{8A}{\pi l_B \lambda_D} \left[ \exp\left(\frac{d}{\lambda_D}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (10)$$

qui se réduit naturellement à l'équation (8) pour  $d \gg \lambda_D$ .

#### 4.4.3. Thermodynamique du fluide intralamellaire

Jusqu'à présent, nous n'avons pas envisagé que chaque lamelle exerce une pression osmotique latérale (perpendiculaire à la direction de la lamelle) résultant du mouvement thermique des disques en son sein. Pour simplifier, les nanofeuillets sont considérés parallèles les uns aux autres, c'est-à-dire que les degrés de liberté d'orientation sont fixés. L'énergie libre d'un fluide de nanofeuillets, dont chaque lamelle est composée, peut-être formellement établie à partir de la théorie de l'état liquide à l'aide de la fonction de corrélation directe  $c_2(r)$ . Plutôt que de recourir à la théorie des équations intégrales pour résoudre la structure du fluide intralamellaire, une

approche naïve mais analytiquement réalisable a été développée. Nous décrivons les corrélations entre nanofeuillets par une contribution de base de « scaled particle theory »<sup>126,127</sup> combinée à une expression de champ moyen pour la partie électrostatique.<sup>128</sup> De plus, les feuillettes sont supposés être dans un état fluide, sans ordre positionnel à longue distance dans le plan lamellaire, car aucun pic d'interférence n'est observé dans le plan perpendiculaire à la rangée de réflexions lamellaires dans les clichés SAXS de monodomains.<sup>104</sup> La densité à un corps est alors  $\rho(r_{\perp}) = \rho_{\perp}$ . Il en résulte l'expression pour l'énergie libre excédentaire (par rapport à l'énergie libre idéale) suivante :

$$\frac{F_{intra}^{ex}}{N} \sim \frac{1}{2} \rho_{\perp} \int_0^{\infty} 2\pi r_{\perp} U(r_{\perp}) g(r_{\perp}) dr_{\perp} + k_B T \left( \frac{1}{1 - \phi_{\perp}} - \ln(1 - \phi_{\perp}) \right) \quad (11)$$

où  $g(r)$  désigne la fonction de distribution radiale intralamellaire, conformément au théorème du viriel<sup>128</sup>. Ici, nous l'approximons par l'expression  $g(r_{\perp}) = H(r_{\perp} - \sigma)$  qui ignore la structure du fluide au-delà des simples répulsions de cœur dur entre paires de nanofeuillets, avec  $H(x)$  la fonction de Heaviside et  $\sigma$  un diamètre effectif du cœur dur.  $\sigma$  est lié à  $D$  mais il sera considéré ici comme un paramètre ajustable puisqu'il est intimement affecté par la dispersion de la taille des nanofeuillets ainsi que par les détails de la structure du fluide intralamellaire, deux aspects que nous ne traiterons pas ici. La distance moyenne entre les centres de masse de nanofeuillets résidant dans une seule lamelle peut être assez grande, ce qui suggère l'utilisation de l'approximation en champ lointain de Debye-Hückel pour l'interaction de paire, à condition que la charge surfacique nominale soit remplacée par une charge effective beaucoup plus petite :<sup>129</sup>

$$\frac{U}{k_B T} \approx 4l_B Z_{eff}^2 \left( \frac{I_1(y \sin \theta')}{y \sin \theta'} \right) \frac{e^{-r/\lambda_D}}{D} \quad (12)$$

où  $I_1$  est une fonction de Bessel modifiée d'argument  $y = (1/2) D/\lambda_D$  et  $\theta$  désigne l'angle entre la normale au disque et le vecteur entre centres de masse. On a  $\theta_{\square} = \theta' = \pi/2$  pour des disques parallèles coplanaires. Le préfacteur comporte une charge effective  $Z_{eff}$  et un facteur de forme spécifique à la forme colloïdale discotique. Pour des disques fortement chargés, la valeur limite de la charge de surface effective est indépendante de la charge de surface elle-même et prend la forme suivante :<sup>129</sup>

$$Z_{eff}^{sat} \approx \frac{D}{l_B} y \sim 5 \cdot 10^3 \quad (13)$$

ce qui est environ trois ordres de grandeur plus petit que le nombre de charges ( $10^6$ ) par nanofeuillet. L'équation (11) devient alors :

$$\frac{F_{intra}^{ex}}{Nk_B T} \sim \pi l_B \lambda_D \omega_L \rho_L d + \frac{1}{1 - \phi_{\perp}} - \ln(1 - \phi_{\perp}) \quad (14)$$

L'amplitude de répulsion intralamellaire  $\omega_L$  combine diverses caractéristiques relatives à la charge effective, la forme et la structure fluide intralamellaire des nanofeuillets :

$$\omega_L = 4 Z_{eff}^2 \left( \frac{I_1(y)}{y} \right)^2 \exp\left(\frac{-\sigma}{\lambda_D}\right) \quad (15)$$

Si l'on prend  $\sigma \approx D$ , on trouve que l'amplitude  $\omega_L$  devrait être de l'ordre de  $10^6$  mais une estimation plus précise de  $\omega_L$  reste ardue compte tenu de toutes les approximations effectuées.

L'énergie libre diverge lorsque les nanofeuillets atteignent l'empilement compact  $\phi_{\perp} \rightarrow 1$  (en fait, à  $\phi_{\perp} = \pi\sqrt{3}/6 \approx 0,907$ ). La contribution de cœur dur fournit une limite supérieure naturelle pour l'espacement lamellaire fixé par la concentration globale de nanofeuillets,  $d_{max}/D \leq (\pi/4)(\rho_L D^3)^{-1}$ , comme discuté ci-après.

#### 4.4.4. Évolution de la période lamellaire en fonction de la concentration en nanofeuillets.

En combinant les énergies libres électrostatiques inter- et intra-lamellaires et en minimisant par rapport à  $d$ , nous obtenons un critère de stabilité (mécanique) de la distance lamellaire :

$$\frac{\partial}{\partial d} (F_L^{ex} + F_{intra}^{ex}) = 0 \quad (16)$$

La répulsion interlamellaire présente une décroissance de type Yukawa  $\propto d^{-1}e^{-d/\lambda_D}$  en fonction de  $d$ , tandis que l'énergie libre intralamellaire augmente linéairement avec  $d$ . L'équilibre

entre les deux suggère l'existence d'un espacement optimal. En exprimant toutes les échelles de longueur en unités du diamètre  $D$  du nanofeuillet, nous obtenons :

$$\pi l_B \lambda_D \omega_L \rho_L - \frac{8e^{-\frac{d}{\lambda_D}}}{\pi l_B \lambda_D \rho_L} \left( \frac{1}{d^2} + \frac{1}{\lambda_D d} \right) + \frac{1}{d} \left( \frac{1}{(\phi_{\perp} - 1)^2} - 1 \right) = 0 \quad (17)$$

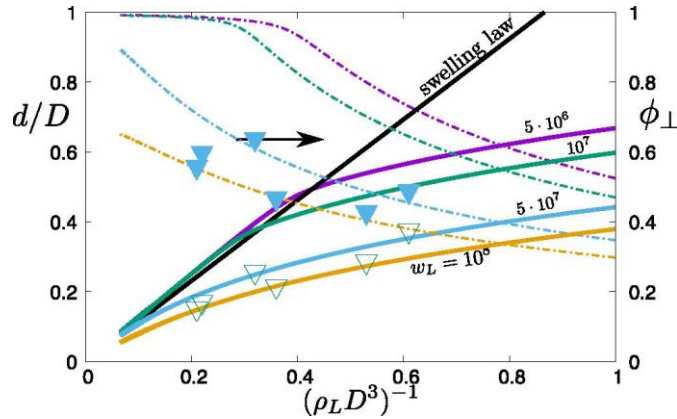


Figure 15. Distance interlamellaire  $d/D$  en fonction de l'inverse de la concentration de nanofeuillets, normalisée en unités du diamètre  $D$  pour différentes valeurs de la répulsion intralamellaire  $\omega_L$ . Les courbes en pointillés représentent  $\phi_{\perp}$  (axe vertical à droite). Les données expérimentales sont indiquées par les triangles : triangles ouverts :  $d/D$ , triangles pleins :  $\phi_{\perp}$ .

Notez que l'énergie libre idéale triviale de la phase lamellaire est proportionnelle à  $\log \rho_L$  et ne dépend pas de l'espacement intralamellaire. Les résultats pour le système considéré sont présentés à la Figure 15. Les périodes lamellaires obtenues à partir de l'énergie libre " multistack " Eq. (10) sont très similaires, les valeurs étant seulement légèrement plus grandes pour les échantillons très concentrés ( $\rho_L D^3 \gg 1$ ). La loi de gonflement triviale,  $d/D \approx (2/\sqrt{3})/\rho_L D^3$ , est retrouvée pour les fortes concentrations de nanofeuillets où l'empilement intralamellaire est proche de l'empilement compact. En dehors de cette limite, la contribution de cœur dur a très peu d'impact sur la thermodynamique dominée par l'électrostatique et peut être négligée. Pour la gamme de concentration sondée dans l'expérience ( $\rho_L D^3 \approx 1 - 5$ ), la structure intralamellaire se caractérise par des  $\phi_{\perp}$  de l'ordre de 50%, selon la valeur de  $\omega_L$ . Les périodes lamellaires correspondantes sont inférieures d'environ un ordre de grandeur à celles obtenues à partir de notre théorie DLVO modifiée (section 4.4.1) et sont en bon accord avec les distances mesurées expérimentalement (100

- 300 nm), à condition de choisir  $\omega_L \approx 10^8$ , soit environ deux ordres de grandeur plus grands que la valeur estimée par l'équation (15). Une explication possible de cette disparité est que la charge effective est plus grande que ce que suggère la loi d'échelle naïve de l'équation (13). De plus, notre vision simple du fluide intralamellaire bidimensionnel néglige les fluctuations de position et d'orientation hors du plan des nanofeuillets qui permettent aux nanofeuillets de se rapprocher les uns des autres beaucoup plus près que le diamètre moyen. Cela rendrait la distance de contact  $\sigma \ll D$ , voire même nulle.

#### 4.4.5. Effet de l'adsorption de polymères

L'ajout d'un polymère de faible poids moléculaire (c'est-à-dire 100 kDa) entraîne une adsorption de celui-ci sur les faces des nanofeuillets (Figure 9), ce qui conduit à une couverture plus ou moins uniforme. Même s'il existe une petite fraction de polymère libre en solution, la distance moyenne entre nanofeuillets est bien trop grande pour que les forces de déplétion aient un quelconque impact. De plus, les interactions de « pontage » dues à l'adsorption simultanée d'une seule chaîne de polymère sur plusieurs particules semblent également négligeables. En ce qui concerne les propriétés électrostatiques, le principal effet du polymère adsorbé semble être une réduction drastique de la charge surfacique nominale  $Z_{\text{bare}}$  (Figure 10). Par conséquent, la longueur de Gouy-Chapman  $\ell_{GC} = (8\ell_B Z_{\text{bare}} \phi_{\perp})^{-1}$  pourrait atteindre quelques centaines de nanomètres. Il serait alors envisageable que le système ne soit plus décrit par le régime intermédiaire ( $\ell_{GC} \ll \lambda_D$ ), mais plutôt par le régime de Debye-Hückel pour des lamelles faiblement chargées ( $\ell_{GC} \gg \lambda_D$ ) auquel cas la pression de disjonction s'écrit :

$$\Pi_{DH} \sim \frac{2k_B T}{\pi l_B l_{GC}^2} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_D}\right) \quad (18)$$

Le même raisonnement s'applique à l'énergie libre intralamellaire où l'équation (14) est toujours valable mais avec la charge effective saturée remplacée par la charge nominale. Nous pouvons maintenant simplement répéter la minimisation de l'énergie libre du paragraphe précédent pour obtenir la condition suivante pour la distance lamellaire :

$$\frac{\pi}{64l_B} \lambda_D \omega_0 \rho_L - \frac{2\lambda_D e^{-\frac{d}{\lambda_D}}}{\pi \rho_L l_B} \left( \frac{1}{d^2} + \frac{1}{\lambda_D d} \right) + \frac{l_{GC}^2}{d} \left( \frac{1}{(\phi_{\perp} - 1)^2} - 1 \right) = 0 \quad (19)$$

où  $\omega_0 = 4(y^{-1}I_1(y))^2 \exp(-\sigma/\lambda_D)$  en prenant  $\sigma = D$  pour simplifier. Le résultat de cette démarche (Figure 16) démontre que l'ajout de polymère adsorbant et donc la réduction correspondante de la charge surfacique du nanofeuillet conduit à une contraction marquée de la structure lamellaire, en accord avec l'observation expérimentale.

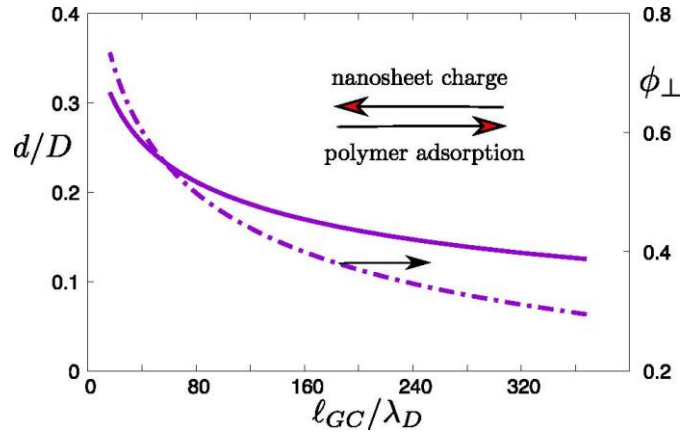


Figure 16. Distance interlamellaire,  $d/\lambda_D$ , issue de la théorie de Debye-Hückel pour le cas où l'adsorption du polymère réduit la charge du nanofeuillet, en fonction de la longueur de Gouy-Chapman  $l_{GC}$  normalisée par  $\lambda_D$ . La concentration globale de nanofeuillets a été maintenue constante à  $\rho_L D^3 = 3$ . La courbe en pointillés indique la fraction volumique intralamellaire correspondante.

Le cas du polymère de poids moléculaire élevé (1 MDa) est évidemment plus compliqué que celui du polymère de faible poids moléculaire modélisé ici car le comportement observé expérimentalement dans le premier cas est opposé à celui du second. Une description théorique complète devrait donc également impliquer une répulsion effective supplémentaire entre lamelles liée aux pelotes de polymère d'une manière que nous ne comprenons pas encore.

## 4.5. Conclusions

La phase lamellaire des suspensions aqueuses de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  résulte de l'auto-assemblage des nanofeuillets en membranes qui s'organisent spontanément en un empilement périodique unidimensionnel. Dans ce travail, nous avons montré que la nature « particulière » des membranes

est un ingrédient essentiel pour comprendre l'évolution de la période lamellaire, et donc de la couleur structurale de la phase, en fonction de la concentration en nanofeuillets. En effet, dans ce système, l'approche DLVO habituelle basée sur des lamelles uniformes infinies ne parvient pas à expliquer cette dépendance alors que notre modèle qui considère des lamelles empilées chargées de nanofeuillets en équilibre avec une phase fluide désordonnée fournit une description semi-quantitative satisfaisante des données.

De plus, nous avons montré que l'ajout de POE à la phase lamellaire a un effet inattendu et spectaculaire sur sa couleur structurale. Cet effet est dû à un changement de la période lamellaire qui diminue dans le cas du POE 100 kDa mais qui augmente dans le cas du POE 1 MDa. Nous avons constaté que le POE s'adsorbe sur les nanofeuillets et réduit donc fortement leur charge négative. Nous pensons que cela est dû au caractère de base de Lewis des groupes éthers du POE qui le rendent positivement chargé au faible pH des suspensions de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ , ce qui est qualitativement confirmé par la modélisation théorique. Cette interprétation est soutenue par le fait que la même tendance est observée avec le dextran qui a également un caractère de base de Lewis. Cependant, l'origine de la répulsion additionnelle subie par les lamelles de nanofeuillets en présence de POE 1 MDa reste encore mystérieuse à ce jour et sa compréhension nécessite d'autres investigations.

D'un point de vue plus pratique, notre travail montre comment la couleur structurale de ces matériaux photoniques unidimensionnels peut être finement ajustée dans toute la gamme visible,

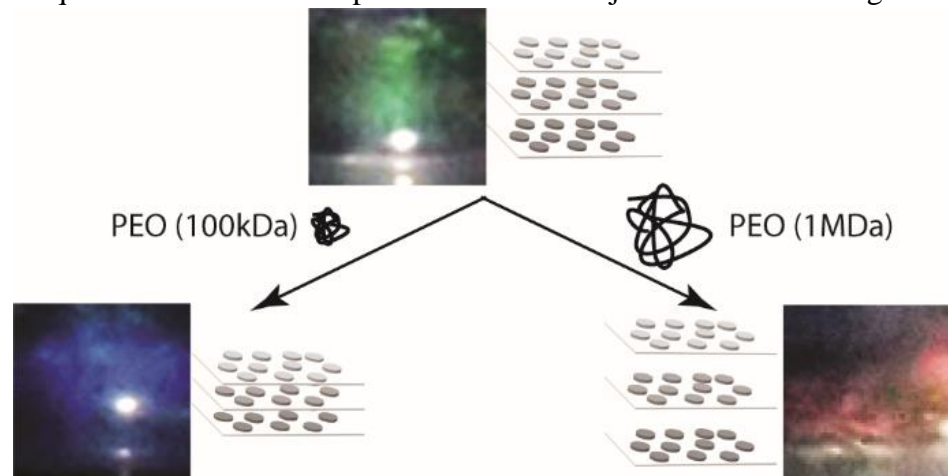


Figure 17. Schéma montrant la différence entre les effets de l'adsorption de POE (100k) où la couleur structurale de la suspension change du vert au bleu (la période lamellaire diminue) et de POE(1M) où elle passe au rouge ( la période lamellaire augmente).



non seulement en variant la concentration de nanofeuillets mais aussi en dopant simplement la phase avec de petites quantités de polymère de poids moléculaire soigneusement choisi.



# Chapitre 5:

## Colloïdes nanocomposites or-argile présentant des propriétés cristal-liquides et plasmoniques

### 5.1. Introduction

Les nanoparticules anisotropes peuvent s'auto-organiser spontanément en suspension colloïdale et présenter des phases de type cristal-liquides (CL). Les conditions pour obtenir des cristaux liquides colloïdaux dans un solvant aqueux sont réunies pour des particules ayant un rapport d'aspect élevé (par exemple, des tiges ou des plaquettes) et des interactions électrostatiques répulsives à longue portée.<sup>7,63</sup> Un exemple typique est la phase nématique des suspensions de nanofeuillets d'argile naturelle.<sup>50,51</sup> Il est intéressant de noter que ces organisations cristal-liquides peuvent souvent être observées à une faible fraction volumique (par exemple, < 1 %), ce qui correspond à des distances typiques entre les objets de plusieurs centaines de nanomètres. Par exemple, les suspensions aqueuses de nanofeuillets de phosphoantimonate, de niobate, de titanate et d'hydrogénophosphate de zirconium présentent des propriétés photoniques qui peuvent être réglées en ajustant leur fraction volumique et donc leur période lamellaire de 150 à 600 nm.<sup>79,92,103,106</sup> De même, les nanotubes d'aluminosilicate forment une phase colonnaire CL hexagonale à des fractions volumiques aussi faibles que 0,2 %.<sup>130</sup> Des études détaillées de phases CL colloïdales ont montré que le pH, la force ionique et l'ajout de produits chimiques pouvaient

être utilisés pour contrôler la distance interparticulaire.<sup>92,106,107</sup> De plus, les CL colloïdaux répondent facilement aux champs externes, ce qui permet un contrôle dynamique de l'orientation des particules.<sup>131,132</sup>

Les nanoparticules d'or peuvent absorber et diffuser très efficacement la lumière car elle peuvent présenter des oscillations cohérentes d'électrons, la résonance plasmonique de surface qui est sensible à la morphologie de la nanoparticule et à la polarisation de la lumière incidente.<sup>133</sup> La combinaison de CL colloïdaux avec des nanoparticules plasmoniques est prometteuse pour la conception de métamatériaux reconfigurables et l'affichage dynamique des couleurs, grâce à la réponse facile du milieu et des particules aux stimuli externes.<sup>134-140</sup> Cependant, jusqu'à présent, les avancées dans cette direction ont été principalement réalisées en dispersant des nanoparticules d'or dans des hôtes CL moléculaires. De manière surprenante, les combinaisons réussies de cristaux liquides colloïdaux et de nanoparticules d'or, dans lesquelles la suspension serait à la fois mésostructurée et colorée, sont assez rares et concernent principalement des nanofils plutôt que des nanofeuillets.<sup>141-145</sup> La forte sensibilité des cristaux liquides colloïdaux à la force ionique et aux additifs moléculaires limite probablement la chimie qui peut être employée pour obtenir un cristal liquide colloïdal plasmonique.

Dans ce travail, nous avons réalisé un mariage réussi entre un système colloïdal CL et des nanoparticules d'or en les synthétisant à la surface de nanofeuillets d'argile beidellite, in-situ, formant ainsi un colloïde nanocomposite plasmonique à base d'argile. Bien que les suspensions de CL beidellite soient mésostructurées, elles sont généralement incolores car la distance typique entre les nanofeuillets est inférieure à 150 nm. Les nanoparticules d'or présentes dans les nanocomposites or/beidellite que nous avons préparés leur confèrent de vives couleurs structurelles plasmoniques bleues ou rouges. De plus, nous avons exploré l'influence des concentrations d'or et de beidellite sur la stabilité du CL nématique colloïdal. Enfin, nous montrons que les colloïdes nanocomposites peuvent être manipulés efficacement à l'aide de champs électriques.

## 5.2. Matériels et méthodes

La procédure de préparation de l'argile beidellite, effectuée au Laboratoire Phenix par M<sup>r</sup> Laurent Michot, a déjà été décrite en détail dans le chapitre 3. Afin d'explorer le diagramme de phases, les suspensions ont été concentrées à l'aide d'un évaporateur rotatif, en utilisant un bain à 50°C, pression  $\approx 75$  mbar et une rotation de 150 rpm. La masse dans le ballon a été mesurée au fur et à mesure de l'évaporation, afin de s'assurer de rester dans la bonne gamme de concentration. Ensuite, la concentration finale a été mesurée en plaçant 1 ml de suspension dans un pilulier en verre préalablement pesé. Celui-ci a ensuite été mis dans un four, à une température de 120°C pour 24 heures, pour évaporer l'eau de la suspension. La masse de l'eau est directement obtenue par la différence entre les masses avant et après le séchage total de l'eau. On détermine ainsi la fraction massique de la beidellite dans la suspension.

Le tétrachloroaurate d'hydrogène trihydraté ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99,9\%$ ) et l'acide L-ascorbique (AA, 99%) ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Tous les produits ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus. De l'eau Milli-Q (résistivité 18 M $\Omega$ .cm) a été utilisée dans toutes les expériences.

Dans un flacon de 4 mL, un volume donné de solution de  $\text{HAuCl}_4$  (25 mM) et le même volume de solution d'AA (250 mM), sont ajoutés successivement à une suspension de beidellite. Après avoir mélangé la solution d'or avec la suspension de beidellite, l'AA est injecté sous agitation vigoureuse pour assurer une réduction homogène du précurseur d'or dans le milieu réactionnel. Nous avons préparé des séries d'échantillons où seule la concentration en or,  $C_{\text{gold}}$ , ou la concentration en beidellite,  $C_{\text{beid}}$ , a été variée. De plus, le rapport de concentration entre  $\text{HAuCl}_4$  et l'acide ascorbique,  $C_{\text{AA}}$ , a été maintenu constant à  $C_{\text{AA}}/C_{\text{gold}} = 10$  pour toutes les synthèses. Les valeurs des concentrations  $C_{\text{beid}}$ ,  $C_{\text{gold}}$  et  $C_{\text{AA}}$  des différents échantillons préparés et leurs propriétés sont données dans le Tableau 1.

Nom de l'échantillon	C <sub>beid</sub> (wt %)	C <sub>gold</sub> (mM)	C <sub>AA</sub> (mM)	Propriétés
1	1.61	0	0	Biréfringent
2	1.61	0.016	0.16	Biréfringent
3	1.61	0.047	0.47	Biphasique
4	1.61	0.16	1.6	Biphasique
5	1.61	0.47	4.7	Gel
6	1.61	1.6	16	Gel
7	1.34	0	0	Biphasique
8	1.34	0.016	0.16	Biphasique
9	1.34	0.047	0.47	Biphasique
10	1.34	0.16	1.6	Isotrope
11	1.34	0.47	4.7	Gel
12	1.34	1.6	16	Gel
13	1.07	0	0	Biphasique
14	1.07	0.016	0.16	Isotrope
15	1.07	0.047	0.47	Isotrope
16	1.07	0.16	1.6	Isotrope
17	1.07	0.47	4.7	Gel
18	1.07	1.6	16	Gel
19	0.81	0	0	Isotrope
20	0.81	0.016	0.16	Isotrope
21	0.81	0.047	0.47	Isotrope
22	0.81	0.16	1.6	Isotrope
23	0.81	0.47	4.7	Gel
24	0.81	1.6	16	Gel

### 5.2.1. Observation visuelle des échantillons

Afin d'évaluer comment les nanoparticules d'or affectent l'organisation des suspensions de nanofeuillets de beidellite, des séries d'échantillons avec un C<sub>beid</sub> constant mais un C<sub>gold</sub> croissant

ont été examinées en lumière naturelle et entre polariseurs croisés. Elles ont également été photographiées avec un appareil Olympus XZ-1, en utilisant le flash sous incidence normale.

### 5.2.2. Spectroscopie d'absorption UV-Vis

Les spectres d'absorption UV-vis ont été enregistrés avec un spectromètre Cary 5000 (Agilent) dans la gamme de longueurs d'onde 300 - 1000 nm, en utilisant le spectre d'absorption de l'eau comme référence. Pour ce faire, tous les échantillons ont été introduits dans des cuvettes en polystyrène de 1 ml avec un chemin optique de 1 cm.

### 5.2.3. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) a été réalisée à la plate-forme IMAGIF (I2BC CNRS, Gif s/Yvette, France) à l'aide d'un microscope JEOL JEM-1400 fonctionnant à 80 kV. Pour la préparation des échantillons, une goutte de 10  $\mu\text{L}$  de nanocomposites ( $20 \text{ mg. L}^{-1}$ ) a été déposée sur des grilles recouvertes de carbone. La goutte a ensuite été partiellement époncée avec un papier de soie et séchée sous vide dans une ligne de Schlenk. L'analyse des images TEM a été réalisée avec le logiciel ImageJ.

Des histogrammes de tailles de particules ont été obtenus en mesurant typiquement 50 particules à l'aide du logiciel ImageJ et les distributions de tailles de particules ont été ajustées à

une dépendance log-normale :  $y = \frac{A}{\sqrt{2\pi}wx} \exp\left(-\frac{(\ln\frac{x}{x_c})^2}{2w^2}\right)$  où  $x_c$  est le centre et  $w$  est la largeur de

la distribution de tailles de particules.

#### 5.2.4. Expériences de diffusion des rayons X

Des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et de diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) ont été effectuées sur la ligne de lumière Swing du synchrotron Soleil à Saint-Aubin, France.

#### 5.2.5. Alignement des échantillons par un champ électrique

Afin d'aligner les échantillons en leur appliquant un champ électrique, nous avons utilisé une cellule prototype précédemment décrite en détail.<sup>15</sup> Les suspensions colloïdales ont été introduites soit dans des capillaires optiques en verre plat (VitroCom NJ, USA) de 0,1 mm d'épaisseur et de 2 mm de largeur, soit dans les mêmes capillaires cylindriques en verre de Lindemann utilisés pour la diffusion des rayons X. Ces capillaires ont été placés dans une cellule en plastique équipée d'électrodes métalliques servant à appliquer un champ électrique alternatif le long de l'axe du capillaire.

### 5.3. Résultats et discussions

Les Figures 1a,c,e,g présentent des séries d'échantillons, observés en lumière naturelle, avec un  $C_{\text{beid}}$  constant mais avec un  $C_{\text{gold}}$  augmentant de gauche à droite, de façon logarithmique. Le premier échantillon est un contrôle sans  $\text{HAuCl}_4$  et est complètement incolore et homogène. Par comparaison, dans les autres flacons, la croissance des nanoparticules d'or induit l'apparition de couleurs bleue ( $C_{\text{gold}} = 0,047$  et  $0,16$  mM) ou rouge ( $C_{\text{gold}} = 0,47$  et  $1,6$  mM). L'observation par microscopie électronique à transmission (MET) a confirmé la conjugaison des nanoparticules d'or à la surface des feuillets, avec un nombre de nanoparticules par feuillet variant d'un à quelques-uns. Le nombre de nanoparticules d'or par feuillet augmente avec  $C_{\text{gold}}$ , mais des feuillets nus sont encore fréquemment observés pour toutes les valeurs de  $C_{\text{gold}}$ . Cette hétérogénéité induit vraisemblablement des différences de sédimentation, les colloïdes nanocomposites les plus lourds



étant localisés au fond des flacons (longueur gravitationnelle plus faible), ce qui entraîne le gradient d'absorption vertical observé à la Fig. 1b,d,f,h.. Un tel gradient est à peine visible dans les échantillons 6, 12, 18 et 24, ce qui pourrait être dû à leur très forte absorption de la lumière visible et au fait qu'il s'agit de gels.

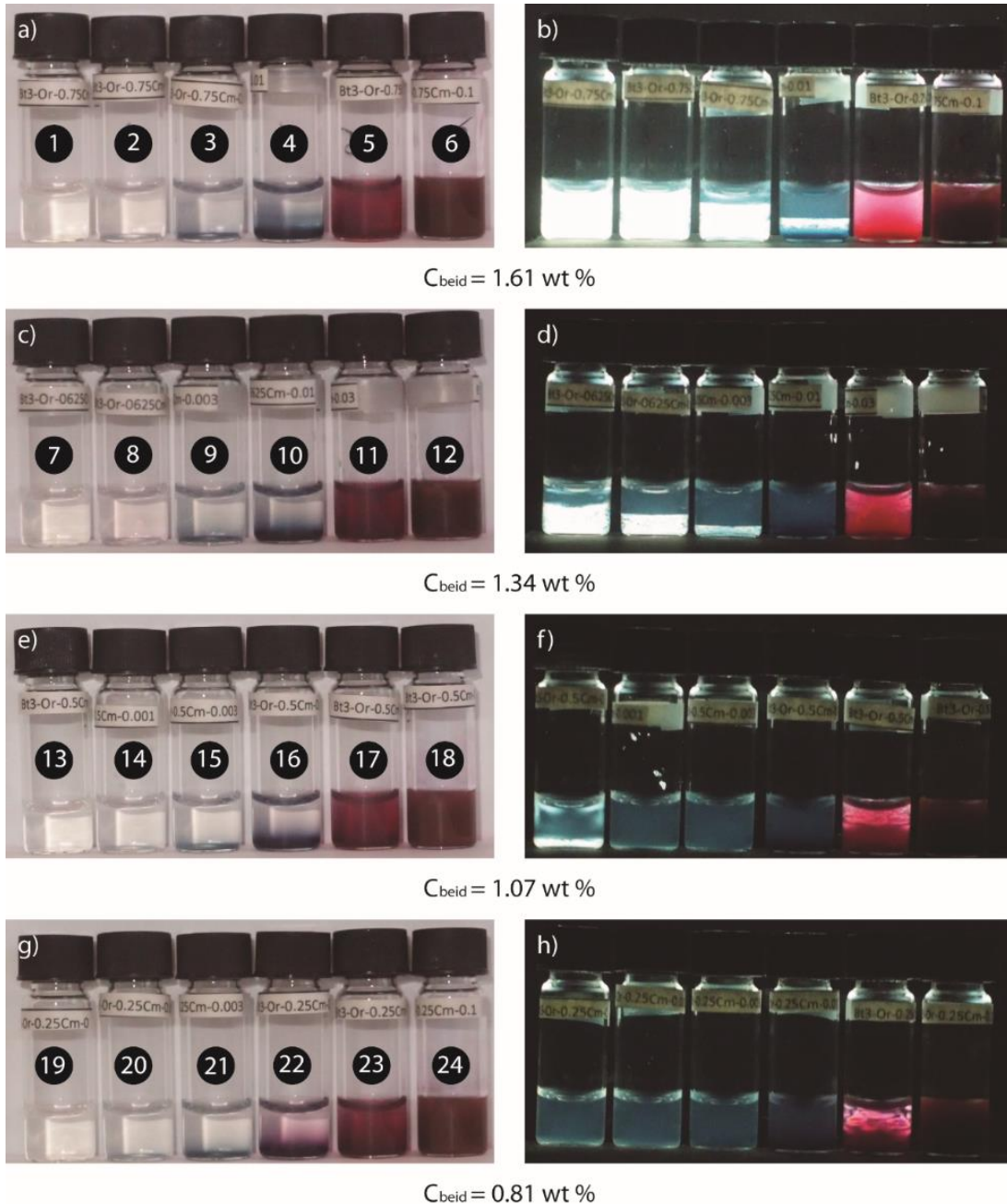


Figure 1. Photographies d'échantillons de beidellite/or observés en lumière naturelle (colonne de gauche) et polarisée (colonne de droite), avec  $C_{gold}$  croissant de gauche à droite :  $C_{gold}$  0, 0,016, 0,047, 0,16, 0,47 et 1,6 mM, et  $C_{beid} = 1,61 \text{ wt } \%$  (1<sup>ère</sup> ligne), 1,34 wt% (2<sup>ème</sup> ligne), 1,07 wt% (3<sup>ème</sup> ligne) et 0,81 wt% (4<sup>ème</sup> ligne).

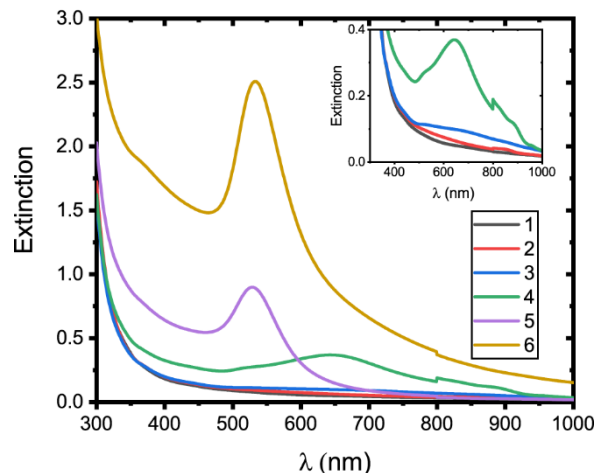


Figure 2. Spectres d'absorption UV-Vis d'échantillons de beidellite/or présentés dans les fig. 1 a et b).

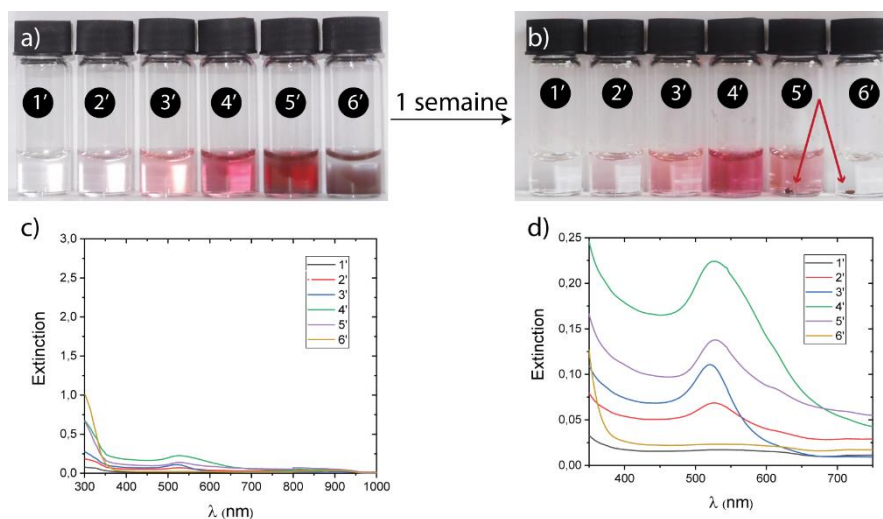


Figure 3. Propriétés optiques des nanoparticules d'or préparées sans feuillets d'argile. a) Photographies des échantillons préparés dans les mêmes conditions que les échantillons 1 à 6 (Figure 2) mais sans feuillets. Une semaine après la préparation, l'agrégation est clairement visible au fond du flacon, comme l'indiquent les flèches rouges en 5' et 6'. b) Spectres d'extinction correspondants. Les graphiques utilisent la même échelle que dans la Figure 2 pour une comparaison directe. L'extinction des systèmes de nanoparticules d'or pures est significativement plus faible que celle des nanocomposites en raison de la floculation. d) Même graphique qu'en (c) mais à une échelle différente pour montrer la bande plasmonique de l'échantillon.

En général, la croissance des nanoparticules d'or dans les suspensions de beidellite ne compromet pas leur stabilité colloïdale. En revanche, les nanoparticules d'or préparées sans

beidellite ont flocculé dans les 2h suivant leur synthèse, sauf pour la valeur de  $C_{\text{gold}}$  la plus faible (Figure 3).

Les nanocomposites ont été dialysés contre de l'eau Milli-Q pour éliminer les espèces moléculaires de la dispersion et réduire la force ionique. Alors que les échantillons 3-4 étaient biphasiques avant la dialyse et que les 5-6 étaient des gels, les échantillons 3-6 sont devenus monophasiques (Figure 4).

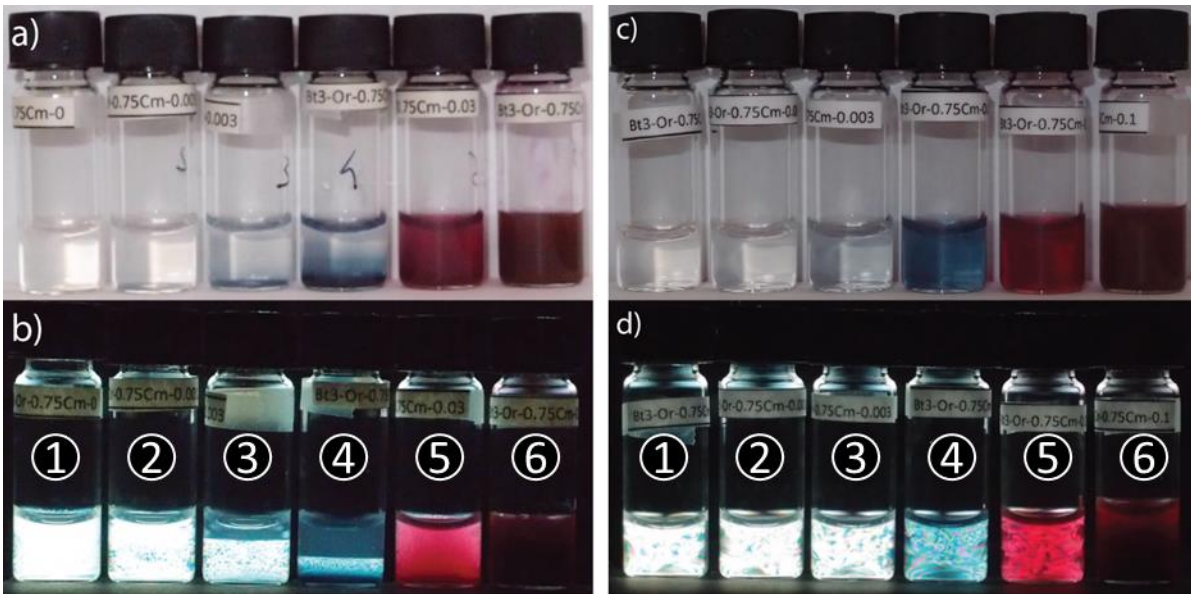


Figure 4. Photographies des échantillons 1-6 avant a-b) et après c-d) dialyse contre de l'eau désionisée observées en lumière naturelle a, c) et b, d) polarisée.

Cette expérience montre que les sels utilisés dans la synthèse déstabilisent les propriétés LC de l'hôte, qui peuvent être récupérées par dialyse. Elle montre également que les nano-feuillets stabilisent les NPs d'or puisque le système est stable sans ligand (acide ascorbique). La stabilité des nanoparticules d'or synthétisées à la surface de la beidellite est vraisemblablement due aux répulsions électrostatiques à longue portée entre les nanofeuillets chargés négativement.<sup>145</sup>

La variation de couleur des échantillons a été étudiée de manière plus quantitative par spectroscopie d'extinction (Figure 2). Par exemple, dans la série à  $C_{\text{beid}} = 1.61 \text{ wt\%}$ , la suspension de beidellite pure ne présente aucun pic d'absorption dans le domaine visible, comme prévu,<sup>110</sup> et l'échantillon 2 non plus, probablement en raison de la forte dilution des espèces d'or. En revanche,

les échantillons 3 et 4 présentent de grands pics d'absorption à  $\approx 650$  nm, ce qui correspond à leur couleur bleue, l'intensité du pic augmentant avec  $C_{\text{gold}}$ . De plus, les échantillons 5 et 6 présentent des pics d'absorption larges et intenses à  $\approx 530$  nm, en accord avec leur couleur rouge, avec une intensité de pic augmentant également avec  $C_{\text{gold}}$ . L'observation des échantillons entre polariseurs croisés (Fig. 1b,d,f,h) montre qu'ils restent biréfringents après la synthèse des nanoparticules d'or. Plus précisément, la suspension de beidellite pure présente une seule phase biréfringente qui est nématique.<sup>49,50</sup> L'échantillon 2, qui présente le plus faible  $C_{\text{gold}}$ , se comporte de la même manière. En revanche, les échantillons 3 et 4 démixent spontanément en deux phases: une phase isotrope en haut et la phase nématique biréfringente plus dense en bas. Par conséquent, ces échantillons appartiennent au domaine biphasique situé entre les régions de stabilité du liquide nématique et isotrope dans le diagramme de phases des suspensions de beidellite. En d'autres termes, bien que la phase nématique ne soit pas supprimée par la présence de nanoparticules d'or, elle est déstabilisée par rapport à la phase liquide isotrope (voir le diagramme de phase Figure 5).

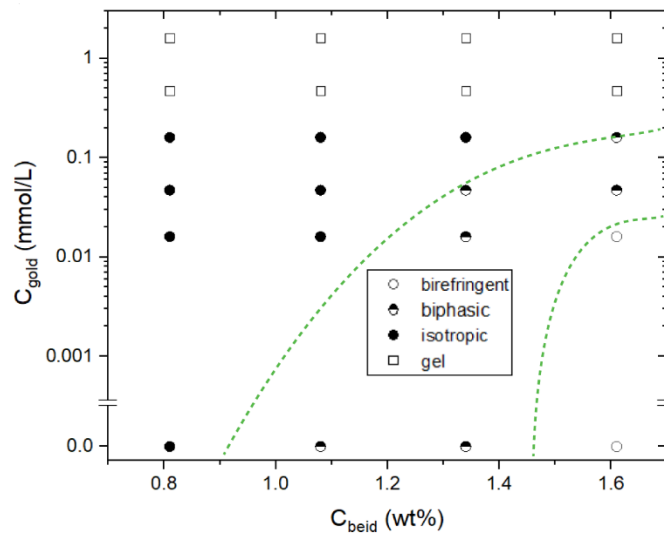


Figure 5. Diagramme de phases schématisé du système beidellite/or. Les lignes pointillées sont des guides pour l'œil montrant les limites du domaine biphasique qui se déplace vers un  $C_{\text{beid}}$  plus élevé lorsque  $C_{\text{gold}}$  augmente, montrant que la phase nématique est déstabilisée par rapport à la phase isotrope.

Néanmoins, notre étude d'échantillons dialysés (Figure 4) montre que cette déstabilisation provient probablement plus d'une augmentation de la force ionique qu'à l'effet géométrique des nanoparticules d'or.

Une inspection approfondie des suspensions nanocomposites en microscopie électronique à transmission (MET) a révélé des feuillets de beidellite, visibles en gris clair et des nanoparticules d'or sous forme d'objets noirs (Figure 6).

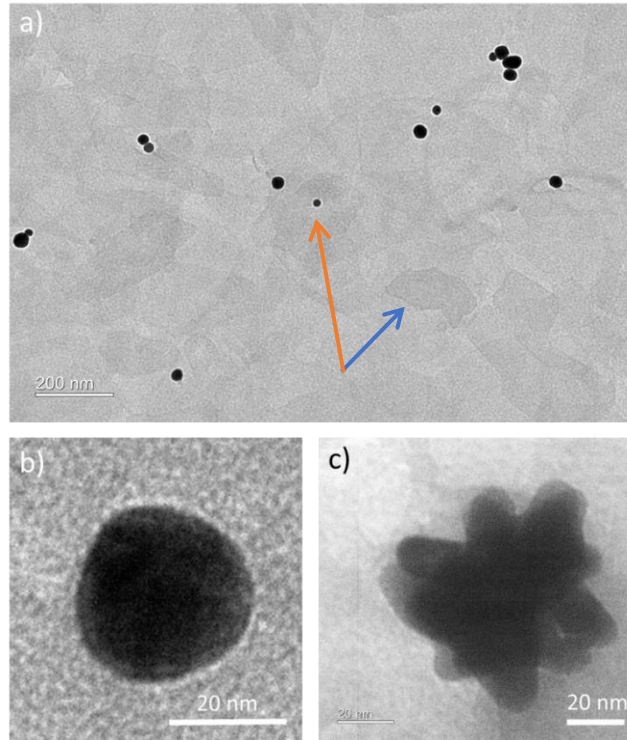


Figure 6. Images MET montrant des nanoparticules d'or formées à la surface de nanofeuillets de beidellite. (a) est une image représentative de l'échantillon 5, montrant des nanoparticules d'or (flèche orange) sur des particules de beidellite (flèche bleue) ainsi que des particules nues. (b,c) montrent respectivement des images agrandies d'une nanoparticule d'or et d'une nano étoile observées dans les échantillons 5 et 4 respectivement.

Les nanoparticules d'or sont plus fréquemment observées lorsque  $C_{\text{gold}}$  augmente. La distribution de taille des feuillets de beidellite (Figure 8) a une moyenne de 280 nm et une polydispersité de 50%, valeurs qui restent très proches de celles du lot initial de beidellite. Les nanoparticules d'or apparaissent généralement sur le bord des nanoparticules de beidellite (Figure 7), probablement en raison d'une attraction électrostatique entre des objets de charge opposée. Les images TEM ont également révélé la formation de deux types différents de NPs d'or. Des nano-étoiles ont été détectées à un  $C_{\text{gold}}$  modéré (échantillons 3 et 4, Fig. 6c) tandis que des NPs sphériques compactes ont été trouvées à un  $C_{\text{gold}}$  plus élevé (échantillons 5 et 6, Fig. 6b). Les deux morphologies différentes des échantillons 3-4 et 5-6 expliquent pourquoi les couleurs correspondantes de la suspension sont nettement différentes.

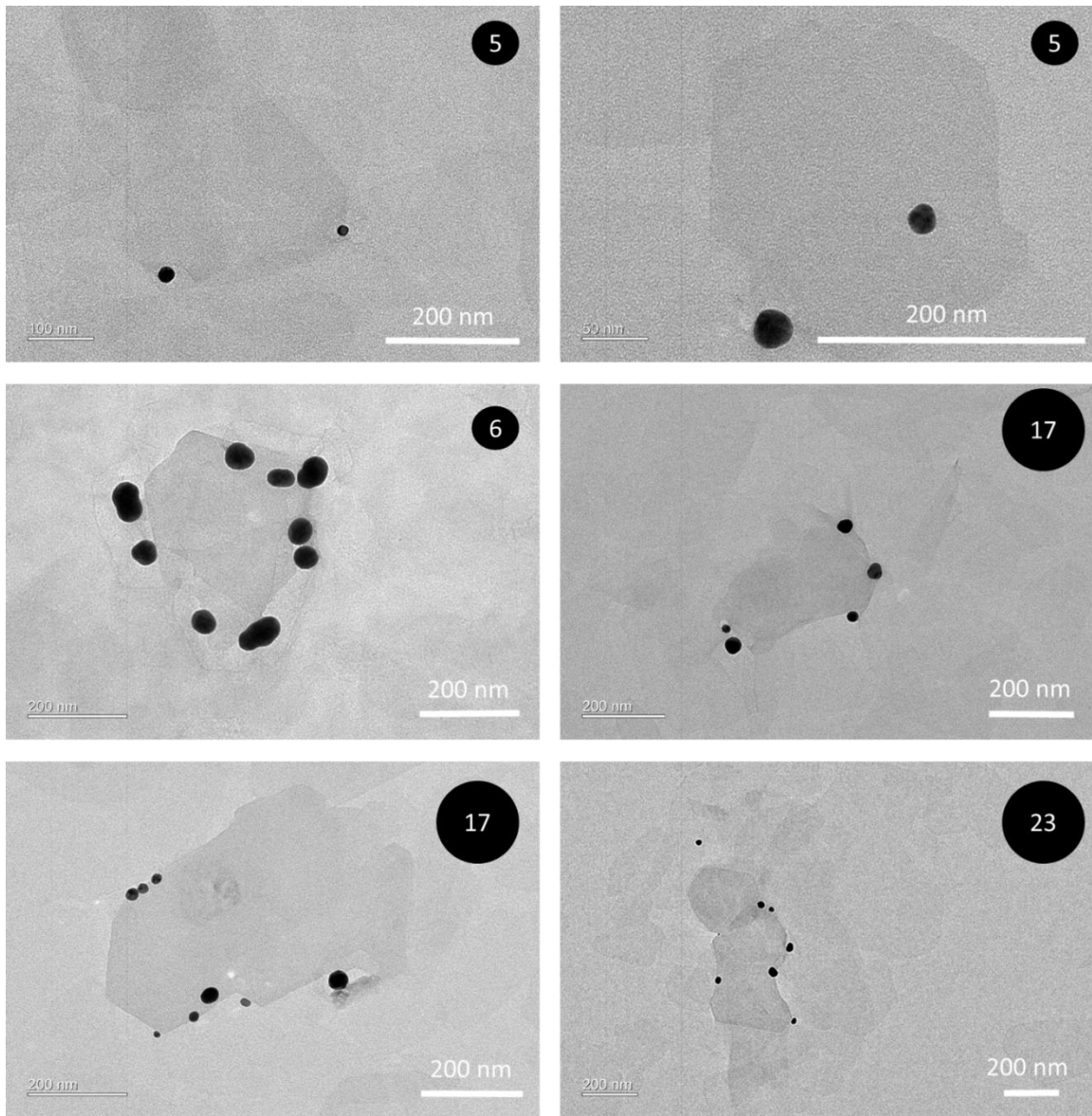


Figure 7. Images TEM supplémentaires des échantillons. Les nanoparticules d'or sont fréquemment observées au bord des feuillets de beidellite, ce qui suggère que la nucléation et la croissance s'y produit préférentiellement.

Les particules en forme d'étoile ont une taille moyenne de 21 nm alors que les particules sphériques ont un diamètre moyen de 18 nm (Figure 7).

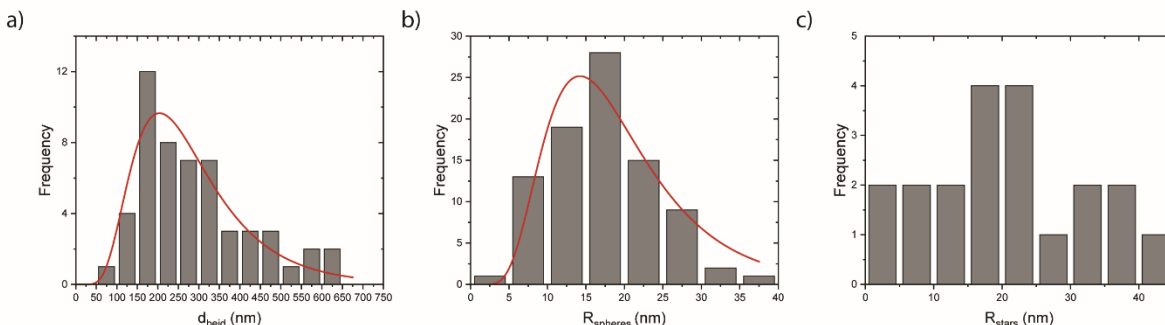


Figure 8. Distributions de taille de a) feuillets d'argile beidellite après synthèse de nanoparticules d'or ; b) nanoparticules d'or ; c) "étoiles" d'or. Dans a) et b), les courbes rouges sont des ajustements des distributions par des lois log-normales, fournissant  $D_{beid} = 280 \pm 140$  nm et  $R_{spheres} = 18 \pm 8$  nm. En raison du faible nombre de particules mesurées, la distribution de taille des étoiles d'or n'a pas pu être ajustée mais leur rayon moyen est de 21 nm. (Nous considérons ici le rayon équivalent d'une particule sphérique de même surface projetée que l'objet mesuré).

Des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et de diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) ont été effectuées sur la ligne de lumière Swing du synchrotron Soleil à Saint-Aubin, France. L'énergie des photons de rayons X a été fixée à 12 keV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 1,033 nm.

De plus, l'intensité de diffusion correspondante,  $I(q)$ , a été obtenue en calculant la moyenne azimutale des clichés de diffusion. Les clichés SAXS des phases biréfringentes des échantillons ne montrent que de larges pics de diffusion typiques d'une organisation de type liquide (Figure 9a,b). Néanmoins, ces clichés sont anisotropes. Ces deux caractéristiques prouvent que les phases biréfringentes sont en fait des CL nématiques, comme cela a déjà été décrit pour des suspensions de beidellite seule.<sup>50,51</sup> Les clichés SAXS sont principalement dominés par la contribution des nanofeuillets de beidellite et les nanoparticules d'or doivent donc être distribuées de façon aléatoire dans la phase nématique.

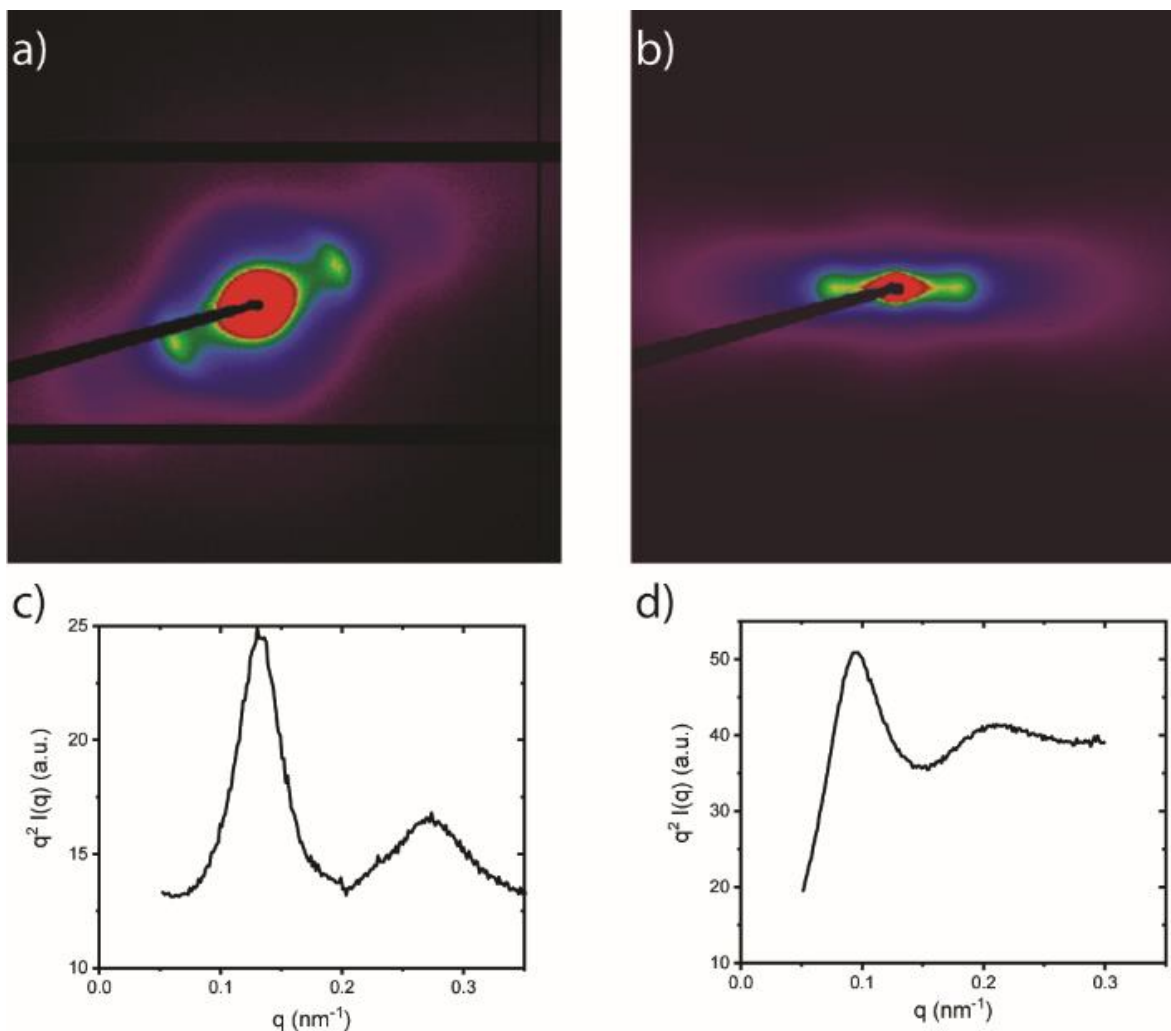


Figure 9. Diagrammes SAXS d'échantillons nématiques avec un  $C_{beid} = 1,61 \text{ wt}\%$  a) sans  $\text{HAuCl}_4$  (échantillon 1 dans la Fig. 1) ; b) avec  $C_{gold} = 0.16 \text{ mM}$  (la partie biréfringente de l'échantillon 4 dans la Fig. 1) ; (c,d) les courbes correspondantes de l'intensité diffusée (moyenne azimutale) dans la représentation de Kratky,  $q^2 I(q)$  en fonction de  $q$ .

L'intensité diffusée  $I(q)$  des échantillons avec et sans ajout de  $\text{HAuCl}_4$  sont qualitativement très similaires (Figure 9c,d). La position du pic se déplace vers les petits angles de diffusion en présence de nanoparticules d'or, ce qui indique une séparation accrue (65 nm au lieu de 47 nm) entre les feuillets d'argile dans la phase nématique. Cela pourrait être dû à l'encombrement stérique imposé par les nanoparticules d'or aux feuillets d'argile, qui pourrait les maintenir plus éloignés les uns des autres.

Le signal SAXS des suspensions diluées présente une dépendance en  $q^{-2}$  typique d'objets bidimensionnels (Figure 10) tandis que le signal WAXS montre le pic de diffraction typique de la



structure interne des feuillets de beidellite (Figure 11). Ces deux caractéristiques confirment que la croissance des nanoparticules d'or n'altère pas la structure des nanofeuillets de beidellite.

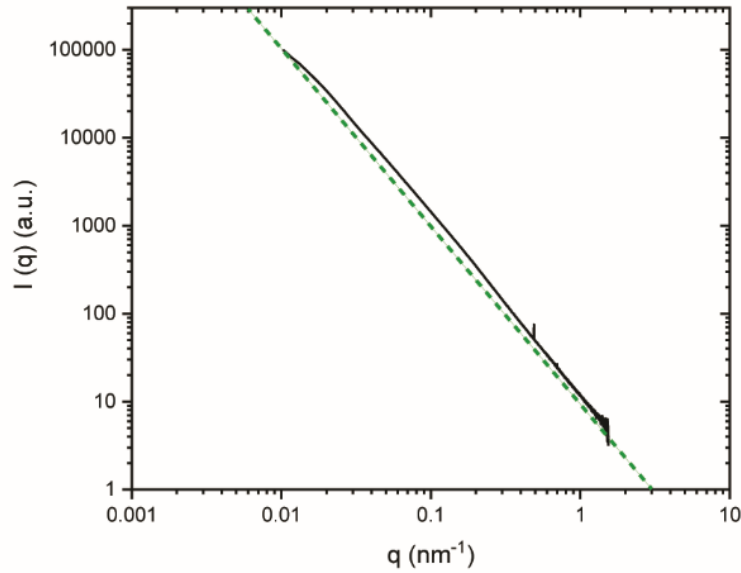


Figure 10. Données SAXS d'une suspension diluée de beidellite/or. La ligne pointillée montre la dépendance en  $q^{-2}$  attendue pour des objets bidimensionnels dans la gamme intermédiaire de vecteurs de diffusion ( $2\pi/d_{beid} < q < 2\pi/t$ , où  $d_{beid}$  et  $t$  sont respectivement le diamètre et l'épaisseur des feuillets).

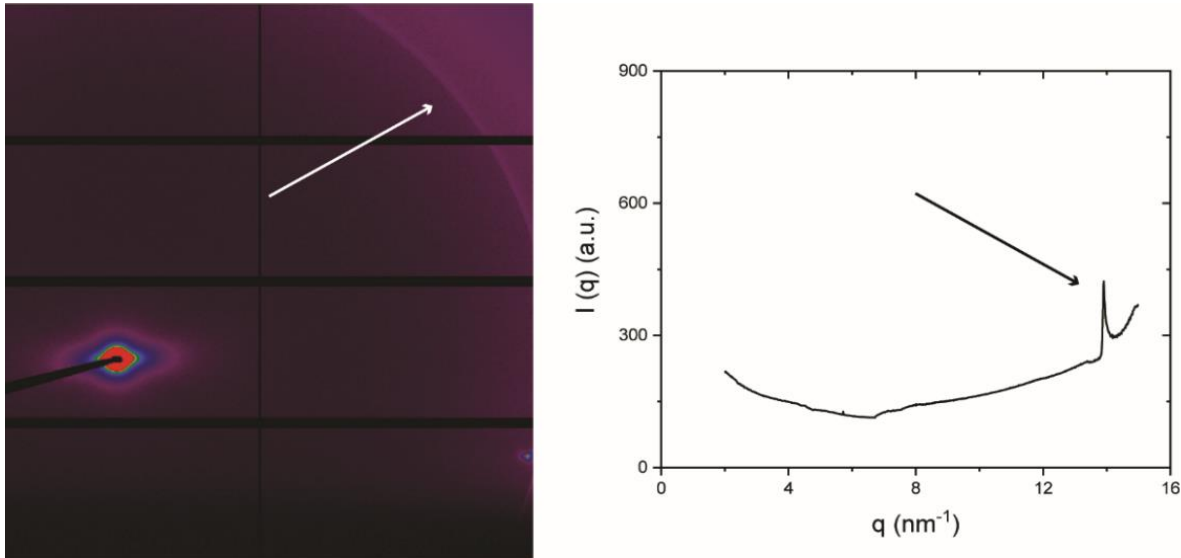


Figure 11. À gauche : cliché WAXS d'une suspension de beidellite/or montrant une raie de diffraction (flèche blanche) due à la structure cristallographique interne des feuillets ; à droite : Intensité diffusée moyennée selon l'angle azimutal montrant la réflexion principale (flèche noire), avec son profil asymétrique typique dû à la nature bidimensionnelle des objets diffusants.

Nous montrons ci-après que la propriété d'alignement sous champ électrique des suspensions colloïdales de beidellite est préservée en présence des nanoparticules d'or. La Figure 12 montre l'effet d'un champ électrique alternatif sur la phase nématique d'une suspension de beidellite/or dans un capillaire de verre cylindrique. En l'absence de champ (Figure 12 a,b), il n'y a pas de variation marquée de la transmission de la lumière lorsque l'axe du capillaire est parallèle ou à  $45^\circ$  de la direction du polariseur. Cependant, sous champ, l'échantillon apparaît presque complètement sombre lorsque le capillaire est parallèle à la direction du polariseur (Figure 12c) mais beaucoup plus lumineux lorsqu'il se trouve à  $45^\circ$  (Figure 12d). Ceci est la preuve du bon alignement macroscopique de la phase nématique. L'alignement provient de la tendance des feuillets d'argile à s'orienter parallèlement au champ électrique en raison de la polarisation de leurs nuages de contre-ions.<sup>15</sup> Cette propriété est conservée après la croissance des nanoparticules d'or.

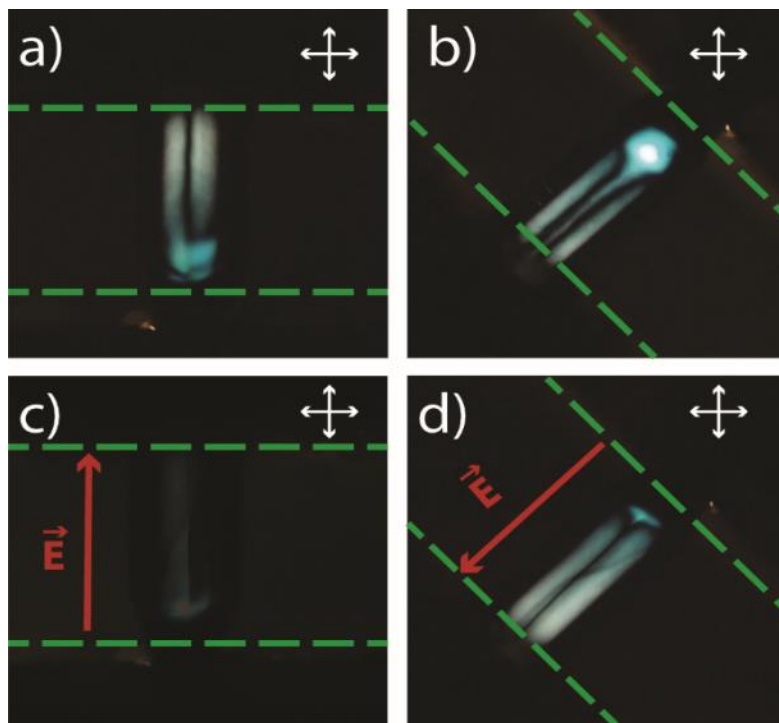


Figure 12. Images de microscopie en lumière polarisée montrant l'alignement par un champ électrique de la phase nématique d'une suspension de beidellite/or ( $C_{beid} = 1,61 \text{ wt}\%$ ,  $C_{gold} = 0,16 \text{ mM}$ ) dans un capillaire cylindrique de 1 mm de diamètre. (a,b) Sans champ ; (c,d) dans un champ alternatif (flèche rouge, 500 kHz, 125 V rms). (Les lignes pointillées montrent les limites des électrodes. Les flèches blanches indiquent les directions du polariseur et de l'analyseur).

La phase isotrope des suspensions beidellite/or, à fraction volumique plus faible que celle de la phase nématique, présente également des propriétés similaires d'alignement sous champ. Sans champ, elle apparaît complètement sombre entre polariseurs croisés mais elle devient très lumineuse dès que le champ est appliqué (Figure 13).

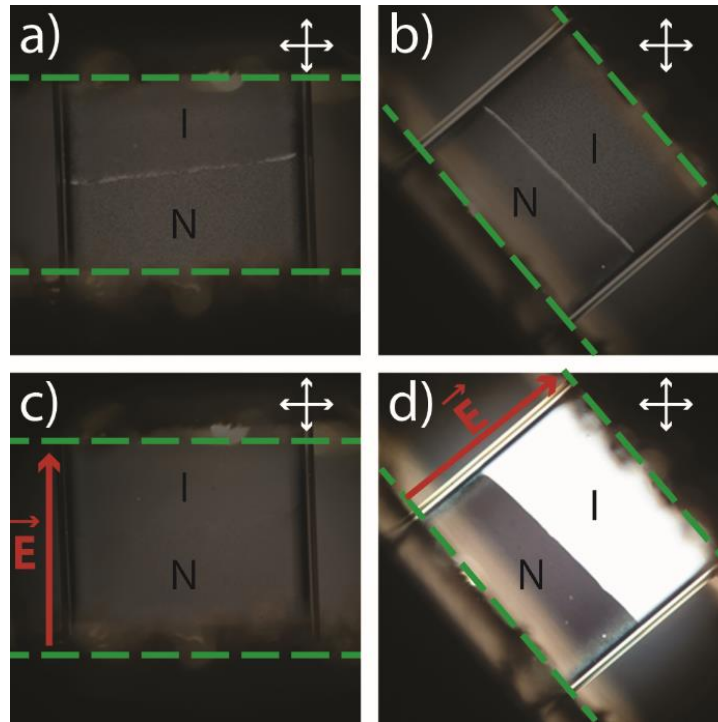


Figure 13. Photographies prises au microscope en lumière polarisée d'une suspension biphasique isotrope (I) / nématique (N), de beidellite/or dans un capillaire de verre plat de 1 mm de large en l'absence de champ (a,b) et sous un champ électrique alternatif (flèche rouge, 500 kHz, 125 V rms). (Les lignes pointillées vertes montrent les limites des électrodes utilisées pour appliquer le champ et les flèches blanches représentent les directions du polariseur et de l'analyseur).

La transition de phases isotrope/nématique étant du premier ordre, les régions de stabilité de ces deux phases sont séparées par un domaine biphasique dans le diagramme de phases. Dans ce domaine, les échantillons laissés verticalement dans le champ de pesanteur démixent spontanément en la phase isotrope en haut et la phase nématique plus dense en bas (Figure 13a). La phase isotrope (I) apparaît naturellement sombre entre les polariseurs croisés car elle n'est pas biréfringente. La phase nématique (N) apparaît également sombre dans un capillaire en verre plat car elle présente un fort ancrage « homéotrope » sur les parois de verre, ce qui signifie que les feuillettes reposent à plat sur les surfaces de verre. Alors, le directeur nématique (axe de symétrie de révolution de la phase),  $\mathbf{n}$ , est parallèle à la direction de propagation de la lumière et aucune

biréfringence n'est détectée. Cependant, à l'interface I/N (ligne ténue séparant les régions I et N),  $\mathbf{n}$  est perpendiculaire à l'interface, ce qui le rend visible entre polariseurs croisés (Figure 13b).

Sous champ électrique, les feuillets de beidellite s'alignent parallèlement au champ (Fig. 13c, d).<sup>15</sup> Cela stabilise en fait l'alignement de la phase nématique qui ne change donc pas, sauf que l'interface disparaît du fait de la réorientation de  $\mathbf{n}$  par le champ en un alignement homéotrope. En revanche, la symétrie de la phase isotrope est brisée par l'application du champ de sorte qu'elle devient un monodomaine de phase biréfringente (souvent appelée « paranématique »). Son axe de symétrie de révolution est défini par la direction du champ électrique, de sorte qu'elle apparaît sombre lorsque le champ est parallèle à la direction du polariseur ou de l'analyseur (Figure 13c) et présente une transmission lumineuse maximale lorsque le champ fait un angle de 45° avec ces directions (Figure 13d). À la différence de la phase nématique, cet effet en phase isotrope peut être utilisé pour ajuster à volonté le degré d'ordre orientationnel des feuillets.

Dans ce travail, nous avons réussi à combiner la mésostructuration d'un CL colloïdal avec les couleurs vives conférées par les nanoparticules d'or formées sur des feuillets de beidellite. Dans l'ensemble, nos expériences optiques, UV-vis et de diffusion des rayons X montrent que des nanoparticules d'or de deux morphologies différentes (étoiles et sphères) ont pu être obtenues sur des feuillets d'argile, en préservant leur organisation nématique en suspension. De plus, les phases liquide isotrope et nématique ont conservé leurs propriétés d'alignement sous champ électrique. Toutes ces caractéristiques font de ce système colloïdal nanocomposite original un bon candidat pour le contrôle dynamique de couleurs structurales plasmoniques par application d'un champ électrique.

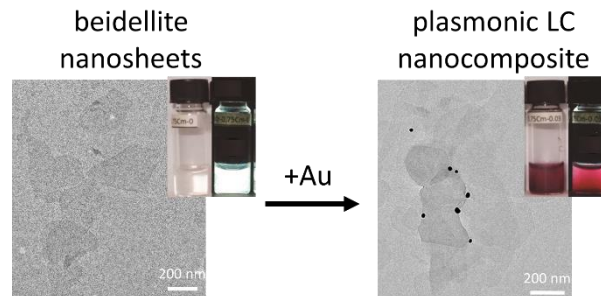


Figure 14. L'attribution aux matériaux à cristaux liquides (CL) des propriétés plasmoniques des nanoparticules métalliques, en synthétisant des nanoparticules d'or sur des nanoplaquettes d'argile. Des observations optiques montrent la croissance des nanoparticules d'or sans altérer les propriétés LC des nanoparticules. Ces colloïdes présentent des couleurs structurales plasmoniques et peuvent être alignés par un champ électrique.

# Chapitre 6 :

## Les argiles smectites sont-elles smectiques ?

### 6.1. Introduction

Depuis la découverte de la phase cristal-liquide nématique (Figure 1.b) dans les suspensions colloïdales de nanofeuillets d'argile nontronite en 2006 par Michot et al.<sup>51</sup> de nombreuses études ont permis d'identifier d'autres systèmes lamellaires qui peuvent présenter une organisation cristal-liquide spontanée de nanofeuillets. De ce fait, de nombreux travaux ont montré l'existence de la phase nématique dans des dispersions de plaquettes de beidellite<sup>49,146</sup>, gibbsite<sup>147,148</sup>, titanates<sup>106</sup>, niobates<sup>95</sup>, oxydes de graphène<sup>98,100,102</sup>, phosphates de zirconium.<sup>105</sup>

Les suspensions colloïdales de nanofeuillets d'argile peuvent être obtenues soit par une purification de minéraux argileux naturels, comme dans le cas de la beidellite décrit au chapitre 3, soit par synthèse comme pour la laponite. La structure cristalochimique de ces particules montre qu'elles sont composées d'une couche octaédrique (Al, Fe, Mg) comprise entre deux couches tétraédriques opposées (Si, Al, Fe). D'autres systèmes de nanoparticules 2D, comme les antimonates  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  et les niobates  $K_4Nb_6O_{17}$  peuvent présenter une phase cristal-liquide lamellaire,<sup>149</sup> dans laquelle les nanofeuillets se regroupent en couches équidistantes (Figure 1.c).

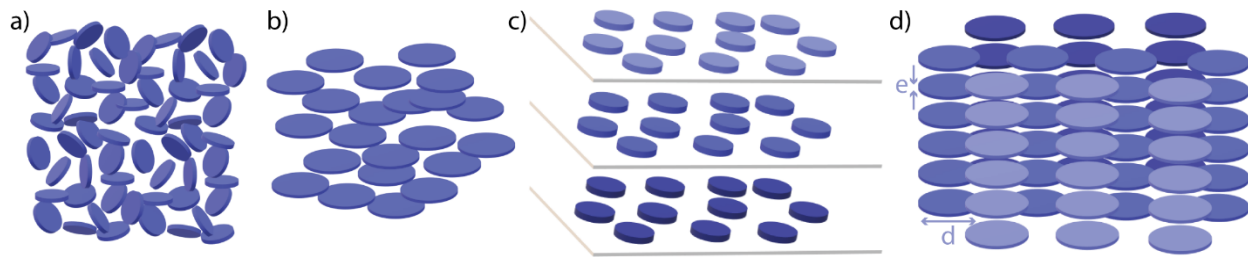


Figure 1. Schémas illustrant les différents types d'organisation cristal-liquides des suspensions colloïdales de nanofeuillets : a) Isotrope, b) nématique, c) lamellaire et d) colonnaire où «  $d$  » est le diamètre des nanofeuillets et «  $e$  » leur épaisseur.

L'existence de ces différentes phases dépend de la présence et de l'intensité de diverses sortes de forces entre les particules (électrostatiques, van der Waals).<sup>150</sup>

Jusqu'à présent, les phases identifiées dans les suspensions d'argile se résument seulement aux phases isotrope et nématique (Figure 1a,b), éventuellement avec un ordre local colonnaire (Figure 1d). Or, dans ce chapitre, nous allons décrire un nouveau mode d'organisation que nous avons identifié dans des suspensions d'argiles synthétiques : des hectorites qui présentent un empilement 1D périodique de feuillets (Figure 2).

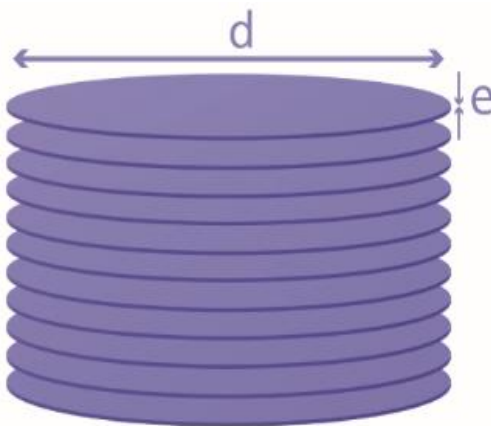


Figure 2. Schéma de l'empilement 1D périodique de feuillets d'hectorite.

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'apparition de cette organisation colloïdale assez singulière, notée par la suite sous le vocable d' « accordéons », nous avons décidé d'étudier l'effet du temps de recuit à haute température des matériaux lors de leur synthèse sur la formation

et la stabilité de ces organisations. Ainsi, des synthèses avec différents temps de recuit ont été réalisées afin de produire des particules de grand diamètre et les plus homogènes possibles.

Ces systèmes ont été analysés à l'aide de différentes techniques expérimentales : observation des échantillons en lumière polarisée dans une « boîte magique » et des textures de la phase en microscopie en lumière polarisée, expériences d'électrooptique sous microscope, expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS).

## 6.2. Matériels et méthodes

*La synthèse et l'élaboration de la suspension de départ ont été réalisées par l'équipe de M<sup>r</sup> le Professeur Josef Breu, à l'université de Bayreuth, Allemagne.*

Les réactifs de haute pureté : SiO<sub>2</sub> (Merck, finement granulé, lavé et calciné de quartz), LiF (Aldrich, 99,9%, morceaux fondus de 3-6 mm), MgF<sub>2</sub> (Aldrich, 99,9%, morceaux de 3-6 mm), MgO (Alfa Aesar, 99.95 %, morceaux fondus de 1 à 3 mm), et NaF (Aldrich, 99,99 %, poudre) ont été soigneusement pesés (environ 0,1 mole) selon la composition correspondant à la formule [Na<sub>0,5</sub>]<sup>inter</sup>[Mg<sub>2,5</sub>Li<sub>0,5</sub>]<sup>oct</sup>[Si<sub>4</sub>]<sup>tet</sup>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>. Les réactifs sont conservés dans une boîte à gants sous Argon.

Des creusets en Mo (25 mm de diamètre extérieur, 21 mm de diamètre intérieur, 180 mm de longueur totale) ont été fabriqués par perçage à partir d'une tige de molybdène pur (Plansee, Autriche). Le creuset a été chauffé dans un four à des températures de près de 3000 °C, suffisantes pour fondre le Mo. Pour protéger le creuset de l'oxydation à haute température, il est placé dans un tube de quartz sous vide poussé (<10<sup>-4</sup> Torr).

Des réactifs sont ensuite versés dans le creuset dans une boîte à gants sous argon. Puis le creuset est fixé dans un tube Cu refroidi à l'eau pour l'étape suivante. Pour éliminer l'eau résiduelle adsorbée sur les surfaces, le bord supérieur du creuset est chauffé à 1300 °C avec la bobine de fusion. Après avoir atteint un vide suffisant (<10<sup>-4</sup> Torr), le tube en cuivre, est intensément refroidi. Le couvercle est ensuite soudé sur le creuset pour obtenir un récipient de réaction étanche aux gaz. Après scellement, le creuset est placé sur une tige de corindon et chauffé en position verticale avec la bobine de réaction à 2050-2100 °C pendant quelques minutes, puis maintenu à 1900 °C pendant

20 minutes supplémentaires. Pour assurer un mélange complet de la masse fondue, le creuset est retourné deux fois et refondu à 1600-1700 °C pendant 10 minutes.

Après avoir détecté par analyse des inhomogénéités de composition dans le volume du produit, une autre étape de synthèse a été ajoutée après la réaction de "montage vertical".

45 g du  $\text{Na}_{0,5}\text{-Hec}$  sec tel que synthétisé ont été broyés avec un broyeur à billes planétaire (Retsch PM 100) pendant 20 min à 250 rpm en utilisant un bœcher de broyage en  $\text{ZrO}_2$  avec 15 billes de  $\text{ZrO}_2$ . Le matériau a d'abord été séché pendant une nuit à 150 °C dans une chambre de séchage, puis séché sous vide ( $10^{-2}$  mbar) à 250 °C pendant 14 h pour éliminer les traces d'eau, et enfin a été stocké dans une boîte à gants. 35 g de  $\text{Na}_{0,5}\text{-Hec}$  broyé ont été versés dans un creuset en molybdène, puis scellés sous vide poussé ( $10^{-5}$  mbar) avec un bouchon en molybdène par un four à haute fréquence.<sup>151,152</sup>

Afin de comparer l'influence du recuit sur la synthèse, quatre différents temps de recuit à  $T = 1045^\circ\text{C}$  ont été utilisés : sans recuit, recuit pendant un jour, 2 semaines et 6 semaines. Après

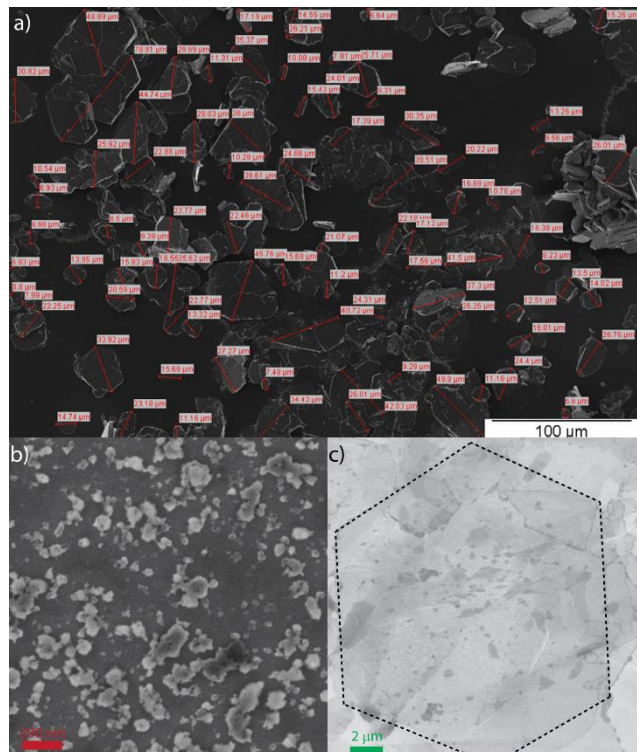


Figure 3.a) Micrographies SEM de particules de  $\text{Na}_{0,5}\text{-Hec}$  après un recuit de 6 semaines. La taille moyenne des particules est de 18  $\mu\text{m}$ . (crédit : J. Breu), b) Micrographies SEM-FEG de particules de  $\text{Na}_{0,5}\text{-Hec}$  sans recuit et c) Micrographies SEM-FEG de particules de  $\text{Na}_{0,5}\text{-Hec}$  après un recuit de 6 semaines.



les recuits, le four a été éteint et l'échantillon a été maintenu dans le four jusqu'à ce que le creuset refroidisse à température ambiante.

Puis un échange de cations avec la N-méthyl-D-glucamine (Mégлумine) a été réalisé en utilisant la procédure suivante : 200 mg d'argiles sèches et vierges ont été mis en suspension dans 50 mL d'une solution 1 M de mégлумine sous sa forme protonée, pH = 7, > 125 fois l'excès de la CEC, à ce stade, la délamination est encore empêchée par la force ionique élevée. La procédure a été répétée 5 fois. Enfin, les organo-argiles obtenues ont été lavées sans ions chlorures (test AgNO<sub>3</sub>) avec de l'eau Millipore, ce qui conduit à leur délamination. Les gels ont été concentrés par centrifugations entre des cycles de lavage. Les organo-argiles ont finalement été lavées une dernière fois avec de l'acétone et séchées à 60°C.

Après réception des échantillons nous les avons dialysés pendant 25 jours (les bains ont été changés chaque jour dans la première semaine, puis tous les deux jours) contre deux différents bains de dialyse :

- Soit une solution de NaCl à 10<sup>-4</sup> M.
- Soit une solution de NaCl à 10<sup>-4</sup> M + NaOH (afin d'atteindre un pH du bain autour de 9).

Après dialyse, les échantillons ont été récupérés dans des piluliers de 13 ml et la fraction massique de feuillet pour chaque échantillon a été déterminée par la procédure suivante :

- Un pilulier de 4 ml été mis dans un four à 100°C afin de bien le sécher.
- La masse du pilulier vide ( $m_p$ ) été mesurée à l'aide d'une balance.
- 0.5 ml d'échantillon a été versé dans le pilulier à l'aide d'une micropipette calibrée et la masse été remesurée ( $m_{av}$ ).
- Les échantillons ont été mis dans un four à 130°C pendant 24h, ce qui permet d'évaporer l'eau de la suspension.
- La masse du pilulier a été mesurée rapidement après la sortie du four ( $m_{ap}$ ).
- Finalement, la fraction massique a été obtenue en utilisant la formule suivante :

$$C_m (wt\%) = \frac{m_{ap} - m_p}{m_{av} - m_p} * 100 .$$

Les fractions massiques des suspensions dialysées sont les suivantes :

	Nom de l'échantillon	$m_p$ (g)	$V_{ajouté}$ (ml)	$m_{av}$ (g)	$m_{ap}$ (g)	$C_m$ (wt%)
A	J.B.-6w- (NaCl+NaOH)	4.56390	0.5	4.97937	4.57571	2.842564
B	J.B.-2w- (NaCl+NaOH)	4.56854	0.5	5.03056	4.58336	3.207653
C	J.B.-1d-(NaCl+NaOH)	4.59388	0.5	5.07417	4.60936	3.223053
D	J.B.-0d-(NaCl+NaOH)	4.58214	0.5	5.08442	4.58988	1.540973
E	J.B.-6w-(NaCl)	4.61158	0.5	5.08497	4.62497	2.828535
F	J.B.-2w-(NaCl)	4.61064	0.5	5.07361	4.62533	3.172992
G	J.B.-1d-(NaCl)	4.6084	0.5	5.07292	4.62256	3.048308
H	J.B.-0d-(NaCl)	4.59183	0.5	5.09198	4.60178	1.989403

Table 1. Détails des masses pesées précisément à la balance mécanique et la fraction massique calculée pour chaque suspension (dernière colonne).

Nous n'avons pas relevé de différences notables entre les échantillons dialysés contre NaCl seul et contre NaCl + NaOH, tant dans la composition que le comportement des échantillons.

Des séries de dilution ( $0.7 \times C_m$ ,  $0.5 \times C_m$ ,  $0.3 \times C_m$  et  $0.1 \times C_m$ ) ont été préparées pour chaque suspension, en utilisant de l'eau déionisée (18 M $\Omega$ .cm) ainsi qu'une série à C constante de 1 wt%

avec des temps de recuit variable. Tous les échantillons des mélanges avaient le même volume de 1 ml et ont été versés dans des flacons en verre de 2 ml équipés de bouchons étanches doublés de téflon. Tous les échantillons ont été conservés dans l'obscurité.

## 6.3. Résultats expérimentaux et discussion

### 6.3.1. Observation des échantillons

Le temps de recuit des particules d'hectorite synthétique a des effets évident sur leurs suspensions colloïdales, comme on peut en juger en comparant par exemple les échantillons non recuits et ceux recuits pendant 6 semaines. Le recuit a tout d'abord une influence sur l'exfoliation des particules : avec les échantillons non recuits, les suspensions semblent agrégées en lumière naturelle (Figure 4a le pilulier à droite) tandis que l'échantillon recuit 6 semaines paraît homogène (le pilulier à gauche).

Différentes séries d'échantillons ont été examinées dans la boîte magique. La première série montre des échantillons de fraction massique en nanofeuillets constante, mais dont le temps de recuit varie (Figure 4b). On peut évaluer la qualité de l'exfoliation des particules par l'observation d'une phase fortement diffusante (car agrégée) mais pas biréfringente pour l'échantillon non recuit, de trois phases (diffusante, biréfringente et isotrope) dans les échantillons recuits 1 jour et deux semaines, et d'une seule phase biréfringente pour l'échantillon recuit 6 semaines.

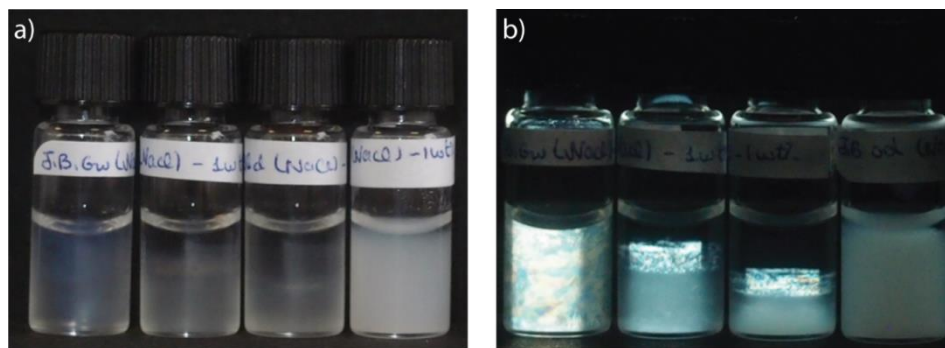


Figure 4. Photographies d'une série de tubes remplis d'échantillons de fraction massique constante  $C = 1 \text{ wt } \%$  et dont le temps de recuit diminue de gauche à droite : 6 semaines, 2 semaines, 1 jour et sans recuit observés a) en lumière naturelle, b) entre polariseurs croisés.

Ainsi, la quantité de la délamination et sa conséquence sur l'apparition de phases cristallines dépend fortement de la dernière étape de recuit lors de la synthèse. Ce résultat avait déjà été publié par l'équipe du Professeur J. Breu.

Le second type de séries correspond à des dilutions progressives d'échantillons de temps de recuit constant (Figure 5). Leur observation montre que la proportion de phase biréfringente et/ou diffusante dans l'échantillon diminue progressivement lorsque la dilution augmente, comme attendu intuitivement.

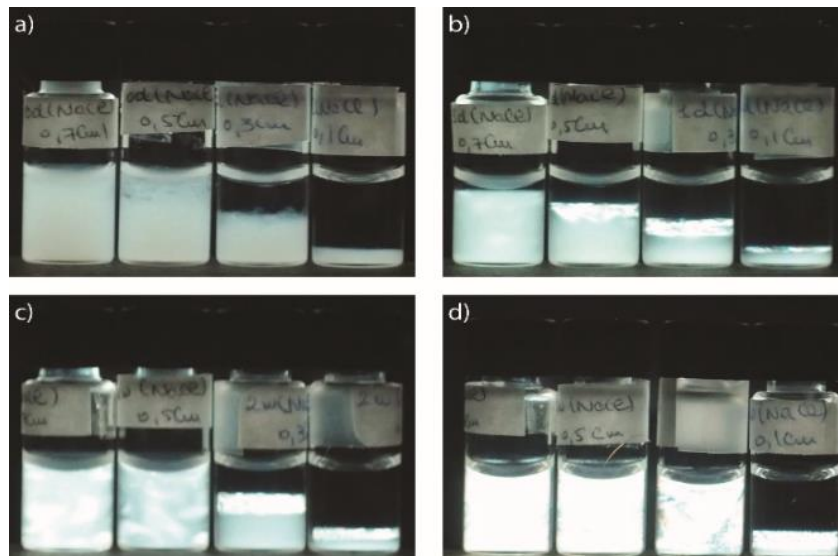


Figure 5. Photographies de quatre séries de dilution d'échantillons (dialysés contre NaCl) observés entre polariseurs croisés. Pour chaque série, le temps de recuit des nanofeuillets est maintenu constant : a) sans recuit, b) 1 jour de recuit, c) 2 semaines de recuit et d) 6 semaines de recuit, mais la fraction massique d'argile diminue de gauche à droite :  $0.7 C_m$ ,  $0.5 C_m$ ,  $0.3 C_m$  et  $0.1 C_m$  où  $C_m$  est déjà présenté dans le tableau 1.

### 6.3.2. Microscopie optique

Afin d'examiner les textures sous microscope, des capillaires plats de  $2 \times 0.1 \text{ mm}^2$  ont été remplis avec des échantillons présentés à la Figure 4. L'examen de ces capillaires a été fait en lumière naturelle et polarisée, avec et sans une lame « onde » (Figure 6).

Les Figures 6a, d, g, et j montrent les différentes textures en lumière polarisée des échantillons recuits respectivement 6 semaines, 2 semaines, 1 jour et sans recuit. L'examen de la Figure 6.a. appelle deux remarques :

- i) On distingue des objets très homogènes, de taille de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ , très biréfringents et aux contours bien définis. Leur taille est donc comparable avec le diamètre moyen ( $18 \mu\text{m}$ ) des particules mesuré dans les images de SEM (Figure 3). Ils ont souvent une forme assez allongée.  
Sur la base de ces observations optiques et des clichés de diffusion de rayons X (voir plus bas), nous interprétons ces objets comme des « accordéons » colloïdaux qui se forment lorsque des cristallites lamellaires, constitués d'un empilement d'un certain nombre de feuillets d'argile, gonflent quand ils sont mis en présence de solvant. Des observations similaires ont été publiées pour l'équipe du professeur T. Sasaki avec les suspensions de nanofeuillets de titanates.<sup>153</sup>
- ii) La seconde remarque est que ces objets apparaissent au sein d'une matrice fluide et biréfringente qui présente une texture typiquement nématique.

Les accordéons sont également visibles dans les Figures 6.d et g, mais en moins grand nombre et leurs dimensions sont plus petites. La matrice nématique est moins visible dans la Figure 6d et a complètement disparu dans la Figure 6g. La Figure 6j ne présente que des petits cristallites biréfringents d'hectorite qui sont plus facilement visibles quand ils sont observés sur la tranche.

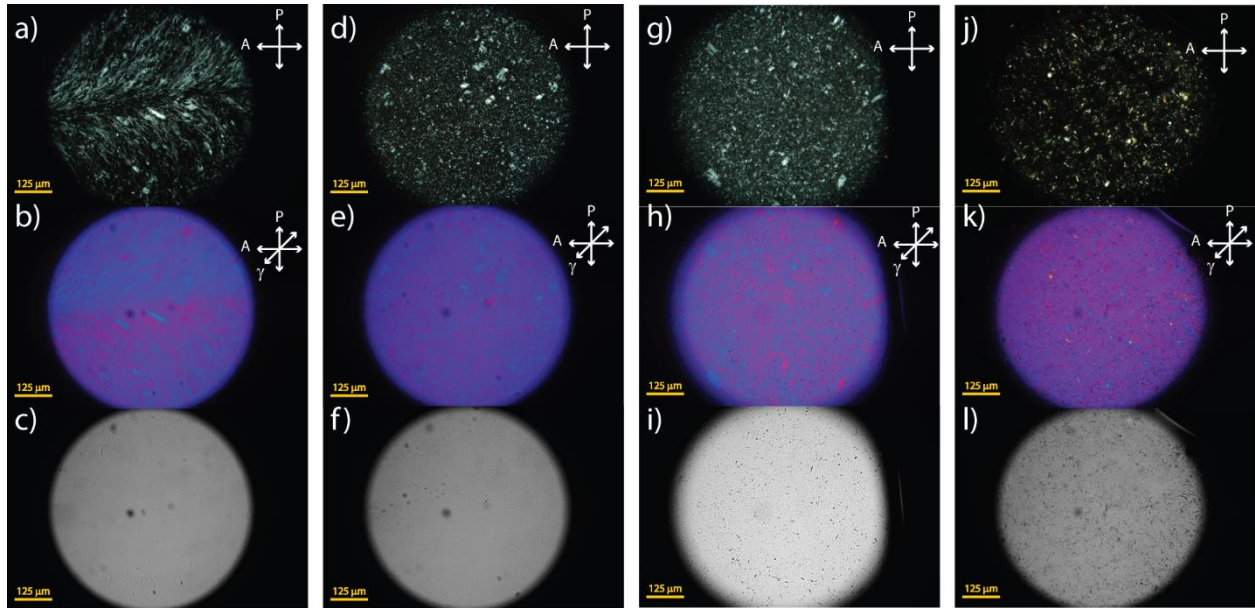


Figure 6. Photographies sous microscope des capillaires plats. Chaque colonne présente trois photos de la même zone en utilisant trois techniques : 1<sup>ère</sup> ligne : en lumière polarisée ; 2<sup>ème</sup> ligne : en lumière polarisée avec une lame onde ; 3<sup>ème</sup> ligne : en lumière naturelle. Chaque colonne représente un temps de recuit, de gauche à droite : recuits 6 semaines, 2 semaines, un jour et non recuit. Tous les échantillons ont la même fraction massique globale : 1 wt%

Les Figures 6.b, e, h et k présentent les photos en lumière polarisée des échantillons en utilisant une lame onde ( $\lambda$ -plate). Cette lame cristalline est un accessoire standard fréquemment utilisé pour déterminer la direction de l'axe lent dans un échantillon biréfringent en microscopie en lumière polarisée. (Figure 7).<sup>154</sup>

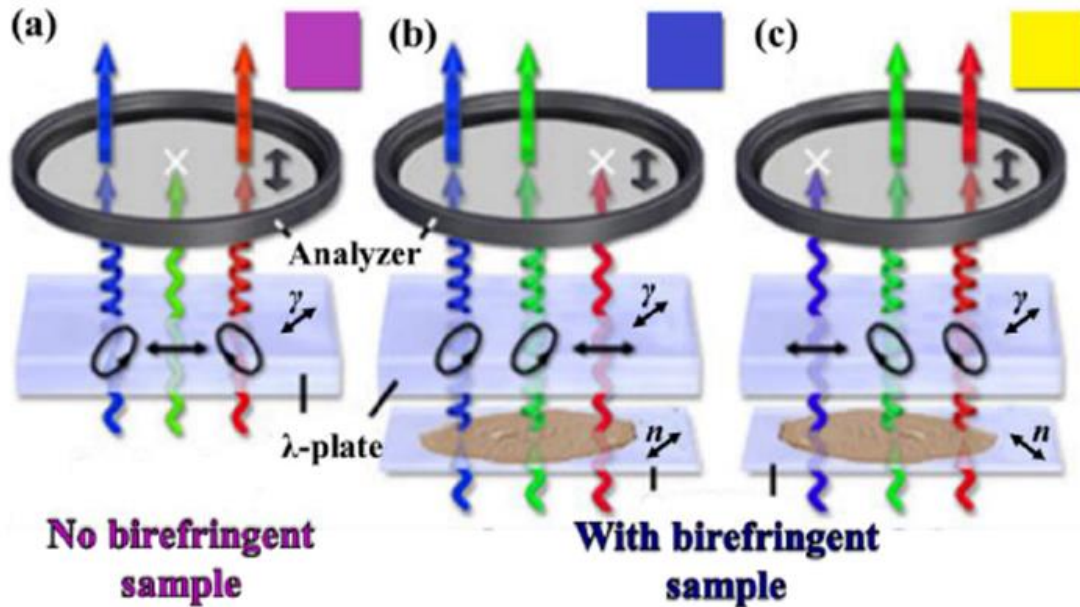


Figure 7. Schéma montrant le comportement en présence d'une lame onde a) d'un échantillon non biréfringent, b) et c) avec un échantillon biréfringent. (crédit Hanna ANOP)

Le comportement de l'échantillon en microscopie en lumière polarisée avec la  $\lambda$ -plate peut être illustré de la façon suivante :

- Si le milieu n'est pas biréfringent, il semble rose-violet.
- Si l'échantillon est biréfringent, avec sa direction d'indice de réfraction le plus grand (axe lent) parallèle à l'axe de la lame onde, il apparaît bleu.
- Si l'échantillon est biréfringent, avec sa direction d'indice de réfraction le plus grand perpendiculaire à l'axe de la lame onde, il apparaît jaune-orange.

Notons que des travaux antérieurs ont montré que l'axe rapide d'une assemblée orientée de feuillets d'argile est orienté perpendiculairement aux faces des nanofeuillets. Cela nous permet d'identifier la direction de nos feuillets à l'intérieur de l'accordéon, dans notre cas, ils ont leur directeur parallèle à l'axe long de l'accordéon. Enfin, les photographies 6.c, f, i et l, ont été

enregistrées en lumière naturelle. Elles montrent essentiellement une multitude de cristallites non exfoliés dans les échantillons non-recuits et recuits seulement un jour, alors que les échantillons recuits deux et six semaines ne présentent aucun contraste en lumière naturelle, signe d'une bonne exfoliation.

Signalons par ailleurs que des cristallites de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  mis en contact avec de l'eau montrent souvent des accordéons (Figure 8). La différence principale entre l'hectorite et ce dernier composé est que les accordéons de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  ne sont pas stables dans le temps et se délitent pour former les phases cristal-liquides nématique et lamellaire (Figures 1b,c).

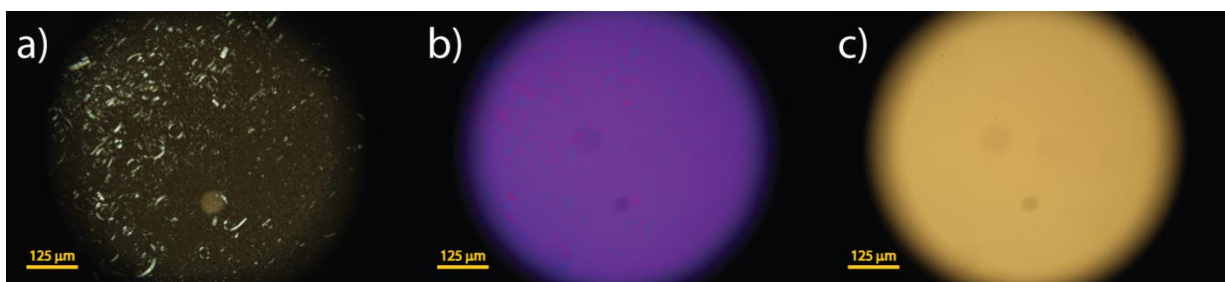


Figure 8. Photographies sous microscope d'un capillaire plat rempli de poudre de cristallites de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  juste après sa mise en contact avec de l'eau dé-ionisée, a) lumière polarisée, b) lumière polarisée avec lame onde et c) lumière naturelle. On observe la formation transitoire d'accordéons.

### 6.3.3. Mesures SAXS

Notre étude SAXS de ce système sur la ligne Swing du synchrotron SOLEIL a confirmé nos identifications de phases (Figure 9).

Les clichés SAXS des échantillons recuits 6 semaines présentent des pics très fins dus à la périodicité au sein d'un empilement de feuillets (Figure 9.a, b) et des pics larges et anisotropes provenant de la matrice nématique (Figure 9.a, c), en bon accord avec nos observations au microscope. Les Figures 9.d, e, relatives aux échantillons recuits 2 semaines, confirment l'existence des accordéons et de la phase nématique (Figure 9.d, f). En comparaison, statistiquement, la présence des empilements dans les échantillons recuits un jour est rarement remarquée dans les clichés SAXS (Figure 9.g, h), ainsi que la phase nématique (Figure 9.g, i). Enfin, pour les échantillons non-recuits, aucun cliché SAXS n'a présenté de pic très fin ni de halo



anisotrope, ce qui confirme l'absence, respectivement, d'accordéon et de phase nématique (Figure 9.j-1).

La période au sein des accordéons varie légèrement avec la fraction massique totale  $\varphi_{\text{tot}}$  de la suspension. Les mesures SAXS montrent que la période augmente de 98 nm à 134 nm lorsque  $\varphi_{\text{tot}}$  décroît de 1.96 wt % à 0.84 wt%.

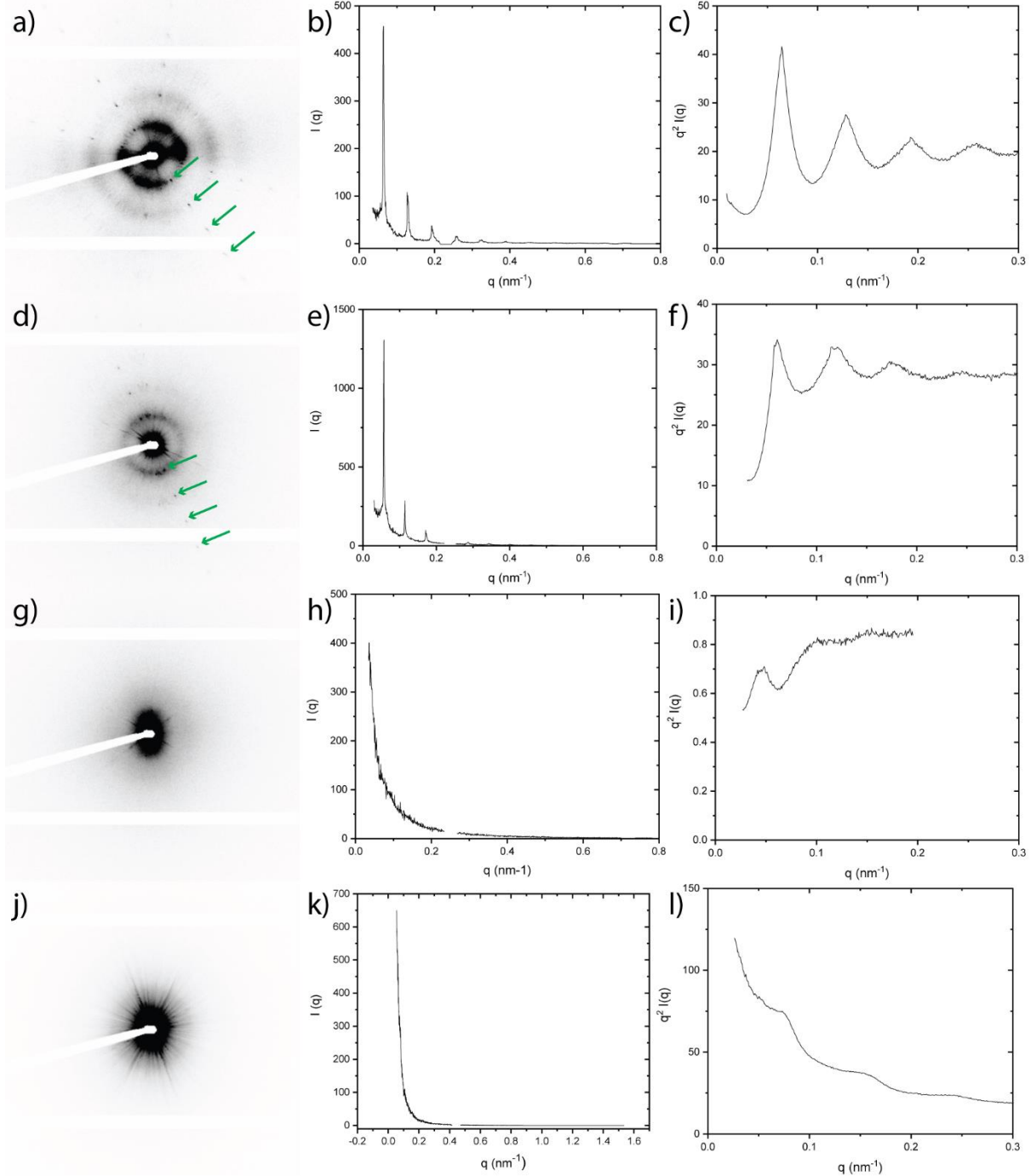


Figure 9. Clichés SAXS, (première colonne),  $I(q)$  (deuxième colonne), et  $q^2 I(q)$  (troisième colonne) correspondants aux différents échantillons. La première ligne est pour l'échantillon recuit 6 semaines, la deuxième est pour l'échantillon recuit 2 semaines, la troisième est pour l'échantillon recuit un jour et la quatrième est pour l'échantillon non recuit. Les graphes b), e), h) et k) représentent le  $I(q)$  sur des sections de  $\approx 1^\circ$  dans les clichés autour des pics fins. Dans les 2 premiers, on peut distinguer des pics très fins repérés par des flèches dans les inserts, qui sont la signature des accordéons. Les graphes c), f), i) et l) sont obtenus par regroupement radial  $x q^2$  des clichés et montrent l'existence d'une matrice nématique dans les échantillons recuits pendant 6 et 2 semaines.

### 6.3.4. Mesures WAXS

Afin de vérifier nos conclusions préliminaires sur la relation entre l'exfoliation des feuillets et le temps de recuit des matériaux, des mesures de WAXS ont été réalisées sur SWING pour les différents échantillons (Figure 10).

Les clichés (Figure 10.a, c et e) et leurs  $I(q)$  correspondantes, pour les échantillons recuits pendant 1 jour à 6 semaines, ne montrent qu'un seul pic. Ce pic asymétrique est typique d'une organisation bidimensionnelle, ici l'organisation atomique au sein de chaque nanofeuillet. D'autres pics de même nature seraient visibles à plus grands angles de diffraction. Au contraire, le cliché et la courbe  $I(q)$  de l'échantillon non recuit (Figure 10.g, h) présentent trois pics : le pic précédent et deux autres pics (001) et (002) relatifs à l'empilement des feuillets au sein des cristallites. Notant que l'épaisseur des feuillets est de l'ordre de 1 nm, c.à.d. cent fois plus petit que la période mesurée par SAXS, cette étude par WAXS confirme donc notre hypothèse que les échantillons non-recuits ne s'exfolient quasiment pas.

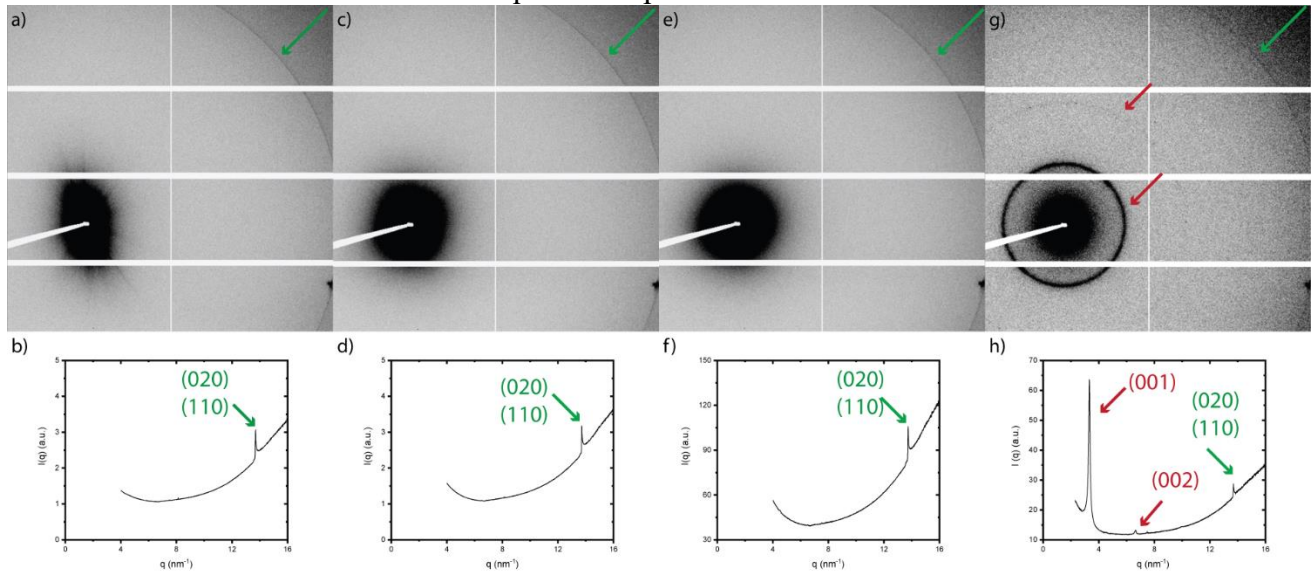


Figure 10. Clichés WAXS et  $I(q)$  correspondantes pour différents temps de recuit des échantillons. De gauche à droite : recuit 6 semaines, 2 semaines, 1 jour et sans recuit.

### 6.3.5. Expériences d'électro-optique

Dans le but d'étudier le comportement des accordéons sous champ électrique, des mesures électro-optiques ont été réalisées avec l'aide de M<sup>r</sup> Ivan Dozov sur plusieurs régions d'un capillaire plat de suspension d'hectorite recuite 6 semaines. Nous avons constaté que les accordéons ont tous tendance à tourner en bloc pour s'aligner avec leur axe d'empilement perpendiculaire à la direction du champ. On aurait pu au contraire concevoir que les feuillets d'argile tournent indépendamment les uns des autres sous l'effet du champ, ce qui aurait désorganisé les accordéons. Cette observation est donc très frappante car elle suggère fortement que les accordéons ont une forte cohésion interne et peuvent ainsi supporter des couples mécaniques en dépit de leur très grande dilution.

De fait, nous allons montrer ici que le comportement des accordéons sous champ électrique est tout à fait similaire à celui de microparticules solides. En effet, nos résultats sont tout à fait similaires aux études effectuées par Itoh et al. sur l'orientation de courtes fibres en céramique dans un liquide.<sup>155</sup> Le traitement théorique de l'orientation d'une particule allongée soumise à un champ électrique est basé sur le couple  $T_e$ , d'origine électrostatique, exercé sur l'ellipsoïde par le champ externe appliqué à un angle  $\theta$  et un couple opposé,  $T_v$ , qui provient des forces de frottement visqueux dans le solvant :<sup>155</sup>

$$T_e = P_x E_x - P_y E_y = \alpha V E_0^2 \sin \theta \cos \theta$$

où  $P_i$  est le dipôle électrique dans la direction  $i$ ,  $\alpha$  représente la polarisabilité de la particule,  $V$  est le volume de la fibre et  $E_0$  est le champ électrique externe appliqué dans le plan x-y.

$$T_v = 8\pi a^3 \mu C_r \left( \frac{d\theta}{dt} \right)$$

$$e = \left\{ 1 - \left( \frac{b}{a} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

où  $a$  est la longueur de l'ellipsoïde (Figure 11),  $\mu$  coefficient de viscosité (Pa.s) du solvant, et  $C_r$  est une constante qui dépend des dimensions de l'ellipsoïde définie par :

$$C_r = \frac{2}{3} \frac{2 - e^2}{\left\{ \frac{1 - e^2}{2e^3} \right\} \log \left( \frac{1 + e}{1 - e} \right) - \left( \frac{1}{e^2} \right)}$$

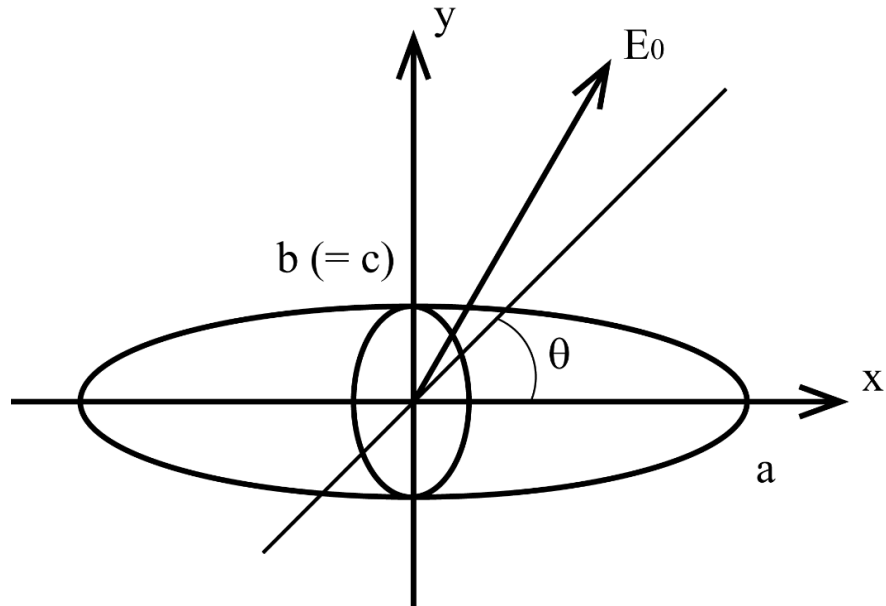


Figure 11. Schéma montrant la particule assimilée à un ellipsoïde, les axes de coordonnées et la direction du champ.

En négligeant les effets inertiels (faible nombre de Reynolds), l'égalité entre les deux couples conduit à l'équation du mouvement de rotation sous la forme suivante :

$$-\tau \left( \frac{d\theta}{dt} \right) = \sin \theta \cos \theta$$

où :  $\tau = \frac{8\pi a^3 \mu C_r}{\alpha V E_0^2}$

La solution de cette équation différentielle est de la forme :  $\tan \theta = \tan \theta_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$  avec  $\theta = \theta_0$  pour  $t = 0$ .

Les Figures 12 et 13 présentent deux différentes séries de mesures sur deux zones du même capillaire en leur appliquant un champ électrique. Des vidéos ont été enregistrées à l'aide d'une

caméra et de son logiciel de pilotage, « Dyno capture ». Ensuite, à l'aide du logiciel Irfanview, cette vidéo a été décomposée en photos (15 photos / seconde), et la mesure d'angle en fonction du temps a été effectuée en utilisant le logiciel ImageJ. Ces courbes de la rotation en fonction du temps des accordéons d'hectorite soumis au champ électrique ont été ajustées au modèle décrit ci-dessus à l'aide du logiciel Mathematica (Figure 12.e et 13.e), à l'aide de l'expression suivante :

$$f(t) = \text{Arctan} (e^{m(t-n)}) + p$$

où n et p représentent les conditions initiales  $t_0$  et  $\theta_0$  et  $m = -\frac{1}{\tau}$ .

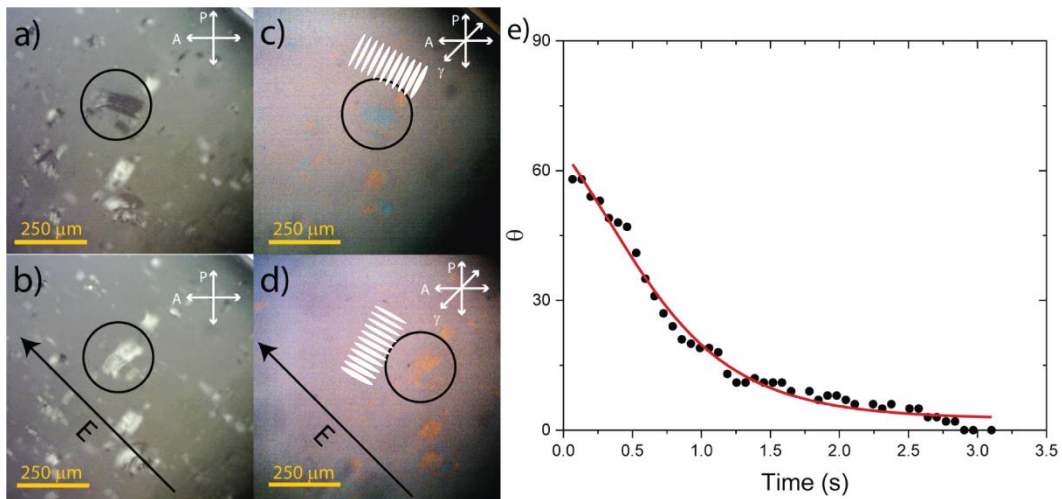


Figure 12.a et b) Des photographies en lumière polarisée sous microscope respectivement sans et avec le champ électrique pour l'échantillon recuit 6 semaines 0.28 wt%, c et d) correspondent aux mêmes photos mais en utilisant une lame d'onde et e) la variation de l'angle de l'accordéon après application du champ. La ligne continue représente l'ajustement par le modèle théorique.

Les valeurs trouvées pour le paramètre  $m$  sont très proches pour des accordéons de même taille, ce qui implique que la polarisabilité  $\alpha$  est constante.

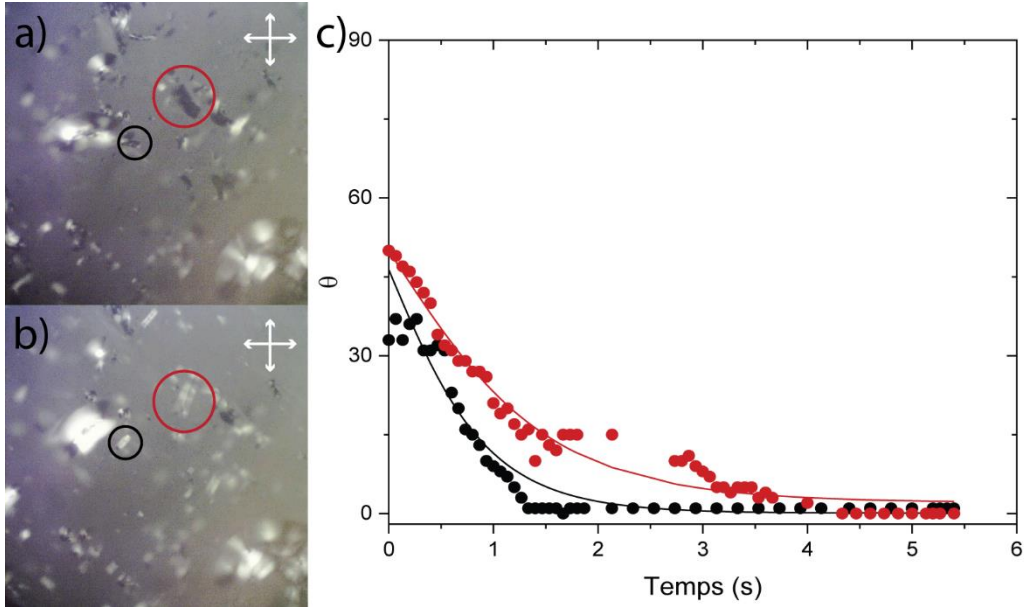


Figure 13. a et b) Photographies en lumière polarisée sous microscope respectivement sans et avec le champ électrique pour l'échantillon recuit 6 semaines 0.28 wt%, c) la variation de l'angle des accordéons après application du champ. La ligne continue représente l'ajustement par le modèle théorique.

Par ailleurs, un champ magnétique a été appliqué sur des capillaires plats du même échantillon à l'aide de soit notre petit montage à aimants permanents ( $B_{\max} = 1\text{T}$ ), soit une bobine supra d'un spectromètre NMR ( $B_{\max} = 8\text{T}$ ), décrits en détail dans le chapitre 2. Hélas, aucun effet sur les accordéons n'a été remarqué.

Les accordéons sont stables dans le temps pendant des mois, voire des années, ils résistent aux écoulements qui se produisent lors de mélange au vortexeur et de l'introduction dans les capillaires. Néanmoins, ils ne fusionnent pas lorsqu'ils se rencontrent. Toutes ces propriétés témoignent de leur très grande cohésion interne, signe de l'existence d'une interaction attractive effective entre feuillets.

### 6.3.6. Mesures XPEEM

Des mesures de XPEEM ont été réalisées sur la ligne Hermès du synchrotron Soleil afin d'étudier l'homogénéité des nanofeuillets recuits 6 semaines et non recuits (Figures 14 et 15) et de les comparer avec ceux de beidellite (taille 2, Figure 16). Rappelons que la purification de la beidellite est décrite dans le chapitre 3. Toutefois, ici, nous avons utilisé une suspension dont les nanofeuillets ont un diamètre supérieur à celui des particules décrites dans les chapitres 3 et 4 ( $d_{\text{taille 2}} \approx 290 \text{ nm} > d_{\text{taille 3}} \approx 200 \text{ nm}$ ).

La préparation des échantillons pour la technique de XPEEM est décrite en détail dans le chapitre 2. Les feuillettes sont déposés sur un substrat de silicium couvert par une couche d'or.

Chaque Figure présente quatre différentes courbes, dont trois (rouge, vert et bleu) sont des mesures au sein des nanofeuillets (ROI 1, 2 et 3) et la quatrième (noir) correspond à une mesure hors des feuillettes (ROI 4). Cette dernière courbe présente toujours 2 pics, autour 59.8 et 63.4 eV.

Dans la Figure 14 et 15 relatives à l'hectorite, on peut distinguer deux pics à 44.2 et 96.0 eV, correspondants respectivement au Si et Mg. On constate que les pics de l'or sont "déformés", probablement à cause de la présence d'une autre espèce chimique.

Dans la Figure 16 relative à la beidellite, on peut distinguer deux pics à 44.2 et 72.8 eV, correspondants respectivement au Si et Al, ici aussi en bon accord avec sa formule chimique.

Les résultats de XPEEM montrent que tous les échantillons sont assez homogènes car les positions des pics restent constantes pour toutes les mesures. Des analyses plus fines par modélisation des spectres doivent être effectuées pour confirmer cette conclusion et pour voir s'il est possible de différencier les échantillons non-recuits et recuits six semaines en termes d'homogénéité chimique.



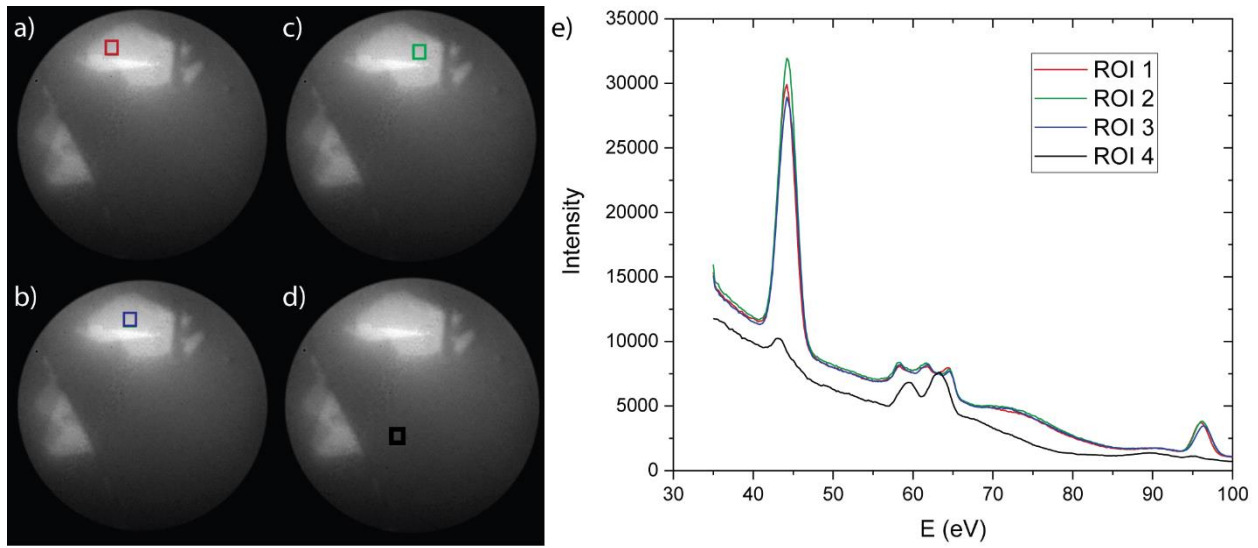


Figure 14. a), b), c) et d) Images prises par microscopie électronique durant la mesure de XPEEM pour l'échantillon recuit 6 semaines. Dans ces images, les ROI (petits carrés) ont été utilisées pour obtenir les courbes d'intensité en fonction de l'énergie dans e).

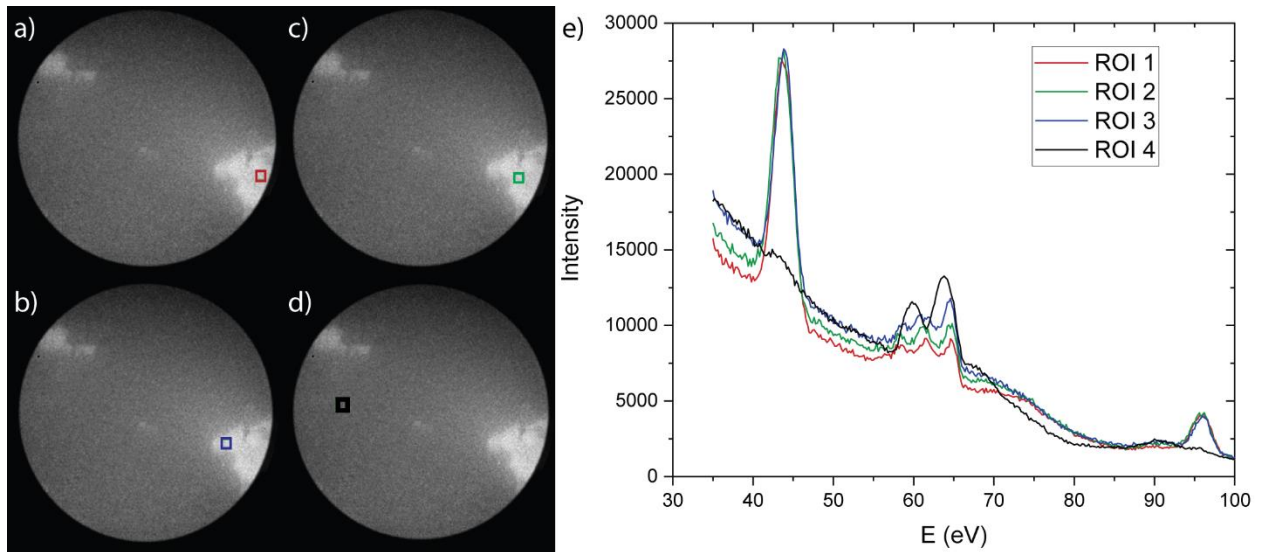


Figure 15. a), b), c) et d) Images prise par microscopie électronique durant la mesure de XPEEM pour l'échantillon non-recuit. Dans ces images, les ROI (petits carrés) ont été utilisées pour obtenir les courbes d'intensité en fonction de l'énergie dans e).

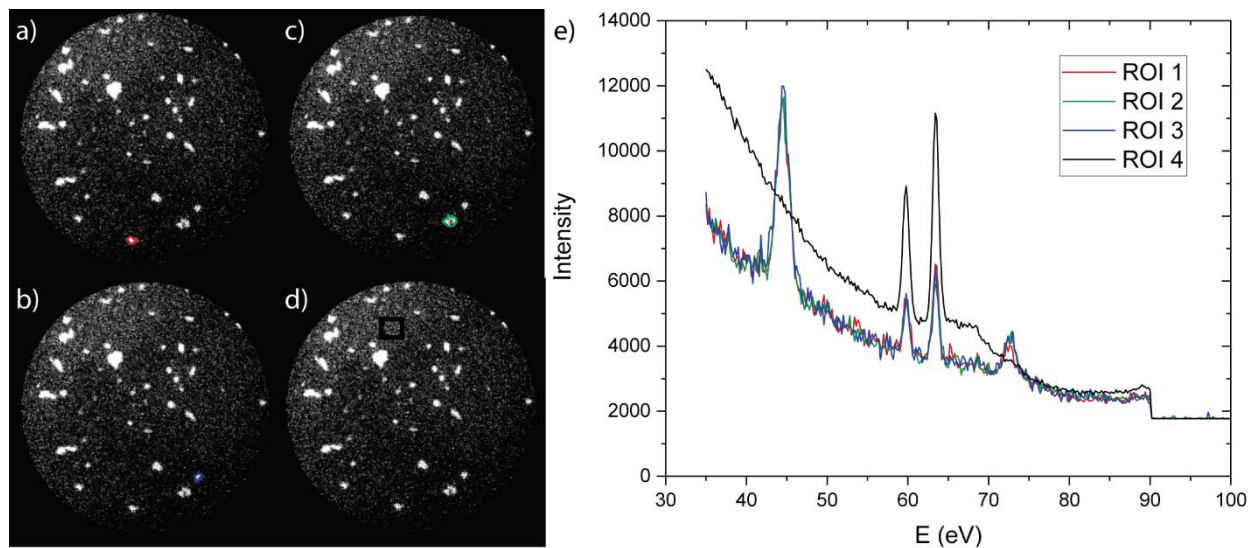


Figure 16. a), b), c) et d) Images prises par microscopie électronique durant la mesure de XPEEM pour l'échantillon de beidellite taille 2. Dans ces images, les ROI (petits carrés) ont été utilisées pour obtenir les courbes d'intensité en fonction de l'énergie dans e).

## 6.4. Conclusion

L'existence de pics très fins dans les clichés et courbes SAXS confirme la présence d'empilements périodiques unidimensionnels dans les suspensions colloïdales de nanofeuillets d'hectorite synthétique. Statistiquement, ces accordéons existent en très faible nombre après un seul jour de recuit, mais leur nombre augmente régulièrement avec le temps de recuit. Cette observation est confirmée par les photographies enregistrées en microscopie optique. Notre étude par SAXS a montré que la période d'empilement mesurée est de l'ordre de 100 nm. Notre étude par WAXS confirme la conclusion qui lie le temps de recuit à la qualité de l'exfoliation car des pics supplémentaires dans les clichés des échantillons non-recuits constituent la signature de l'empilement compact des feuillets à l'échelle du nanomètre. Par ailleurs, notre étude électrooptique démontre la cohésion interne des accordéons car ces derniers présentent un comportement typique de solide vis à vis de l'application du champ électrique. La plupart des mesures ont été effectuées plus d'un an après la préparation des échantillons (les piluliers, les capillaires plats optiques et cylindriques...), donc les accordéons présentent une étonnante stabilité colloïdale à l'échelle des années.

Un ordre de position colloïdal à longue portée a ainsi été identifié, pour la première fois à notre connaissance, dans des suspensions de nanofeuillets argileux. Diverses caractéristiques (microscopique, chimique, cristallographique, structurale ...) peuvent jouer un rôle important vis-à-vis de la formation et la stabilité de ces empilements lamellaires unidimensionnels, tels que le rapport d'aspect des feuillets, leurs charges surfaciques, la force ionique et la polydispersité. Des travaux théoriques supplémentaires sont nécessaires afin de mieux comprendre ce phénomène en tenant compte de tous ces paramètres. Enfin, il ne faut probablement pas assimiler les accordéons (Figure 2) avec une « vraie » phase lamellaire (Figure 1c) telle que celle formée par les nanofeuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ . En effet, la notion de « phase » implique qu'un grand nombre de particules soient organisées d'une manière caractéristique dans toutes les directions de l'espace. Or, l'organisation des accordéons ne s'étend que sur une seule particule dans les directions perpendiculaires à leur axe d'empilement. Donc, même si les accordéons décrits dans ce chapitre constituent un nouvel exemple spectaculaire d'organisation de feuillets (déjà détectés une autre équipe de recherche dans d'autres systèmes),<sup>153</sup> les suspensions colloïdales d'argiles *smectites* ne présentent toujours pas de véritable phase cristal-liquide *smectique*.

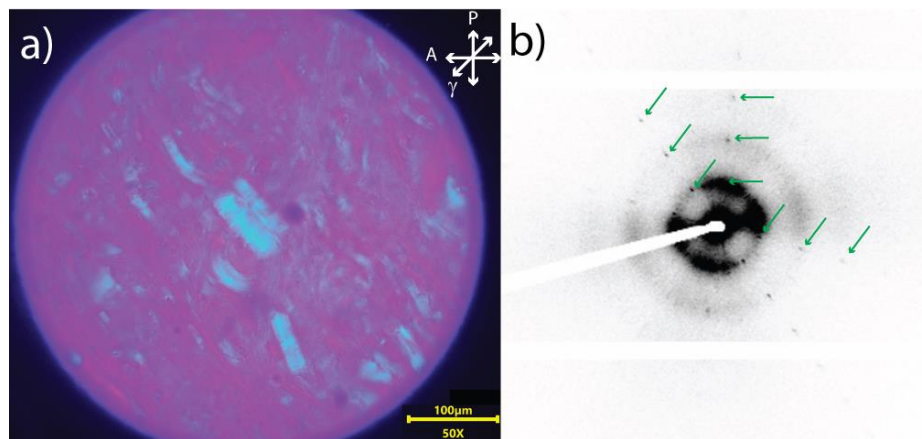


Figure 17. a) Photographie au microscope polarisant d'un capillaire plat de suspension à 1 wt% d'hectorite recuits 6 semaines, b) Cliché SAXS présentant des pics très fins, repérés par des flèches, qui sont la signature des accordéons.



# Chapitre 7 :

## Transition de ré-empilement des feuilletts de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$

### 7.1. Introduction

Un colloïde est un système dans lequel des particules d'une substance sont dispersées au niveau microscopique dans une autre substance. Les particules de la phase dispersée ont un diamètre compris entre environ 1 nanomètre et 1 micromètre.

La stabilité d'un système colloïdal est définie par le fait que les particules restent en suspension dans le solvant et ne s'agrègent pas. La stabilité dépend donc des forces d'interaction entre les particules. Si les particules colloïdales ne s'attirent que faiblement, elles resteront bien dispersées. Si les forces d'attraction deviennent plus importantes, les particules colloïdales commencent à s'agglomérer. Ce processus est le plus souvent appelé agrégation, mais il est également appelé floculation, coagulation ou précipitation.<sup>3</sup>

Différentes caractéristiques chimiques, cristallographiques et thermodynamiques peuvent influencer la résultante des forces d'interaction et par suite la stabilité colloïdale. De nombreuses études ont été effectuées sur des suspensions d'argiles afin de mettre en évidence la relation entre la floculation et l'augmentation de la force ionique ou le changement de pH.<sup>156-158</sup> Ce domaine de recherche est en fait très vaste car il est très important des points de vue environnemental et industriel. Dans une perspective plus fondamentale, l'influence des processus de coagulation sur le diagramme de phases des suspensions colloïdales reste un sujet actif de recherche.

La synthèse des suspensions de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ , décrite en détails dans le chapitre 4, consiste à préparer une poudre de  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  qui ne se disperse pas dans de l'eau pure à pH neutre. Puis, on

fait des lavages avec de l'acide nitrique afin d'effectuer un échange cationique ( $K^+ \rightarrow H^+$ ) et donc d'obtenir une poudre de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  qui par contre se disperse très bien dans l'eau. Ces lavages assurent également que la force ionique reste de l'ordre de  $10^{-5}$  M et conduit à une solution acide, avec un pH de l'ordre de 1.5 pour une fraction massique  $c_{H_3} = 1.6$  wt%. Ainsi, les suspensions de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  ont un comportement qui s'apparente à celui d'un acide fort, ce qui sera confirmé par l'examen des courbes de titration (voir plus loin). La possibilité de contrôler le pH des suspensions colloïdales de nanofeuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  et, en particulier, de les stabiliser à pH neutre par ajout d'une base forte, pourrait ouvrir de nouveaux domaines d'application pour ces suspensions

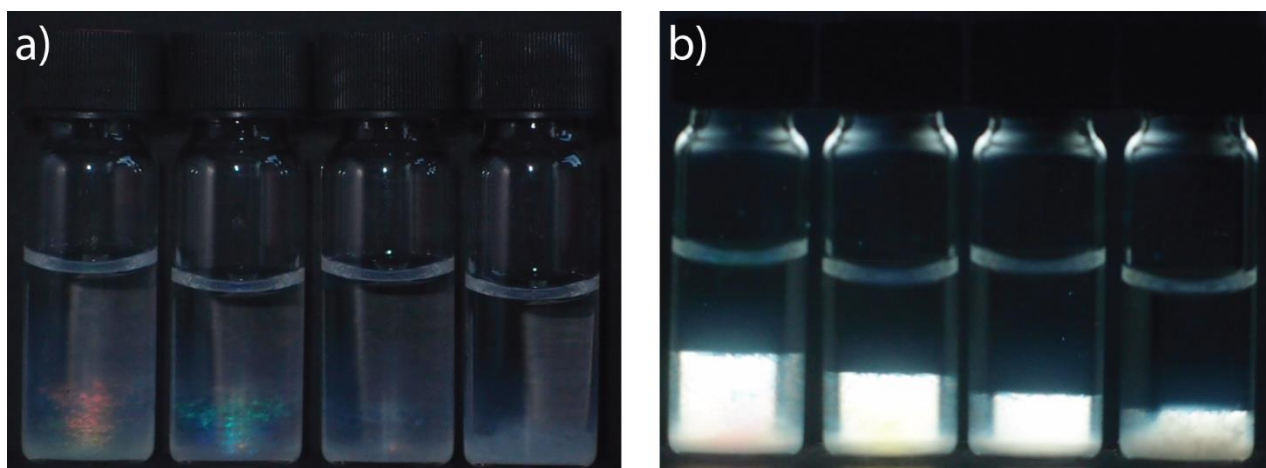


Figure 1. Photographies a) en lumière naturelle et b) en lumière polarisée d'une série de piluliers remplis d'échantillons de concentration en nanofeuillets de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$   $c_{H_3}=0.54$  wt% constante mais une force ionique croissante de gauche à droite :  $10^{-4}$  M,  $3.10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M et  $3.10^{-3}$  M.

Par ailleurs, la variation de la force ionique de ces suspensions par dialyse contre des bains de NaCl avec des concentrations croissantes entre  $10^{-4}$  et  $10^{-1}$  M. Cette variation entraîne d'abord une diminution de la période lamellaire pour des valeurs de  $c_{NaCl}$  de l'ordre de  $3.10^{-3}$  M, puis la floculation des suspensions pour des valeurs de  $c_{NaCl}$  supérieures à  $3.10^{-3}$  M (Figure 1).

Dans ce chapitre, nous présentons donc les effets d'un changement de pH des suspensions de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  sur leur stabilité colloïdale et sur leurs phases cristal-liquides. Dans ce but, nous avons utilisé trois différentes bases fortes LiOH, NaOH et KOH. Ces systèmes ont été étudiés à l'aide de différentes techniques expérimentales : l'observation des échantillons en lumière naturelle et entre polariseurs croisés, l'observation au microscope polarisant des textures des mésophases, des mesures de pH, et des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS).

## 7.2. Matériels et méthodes

*La synthèse et caractérisation de la suspension de départ de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  a été effectuée par M<sup>r</sup> Jean-Christophe P. Gabriel, (stagiaire M. Le Meur pour la synthèse en grande quantité), et ont été décrites en détails dans le chapitre 4. Les techniques d'observation des échantillons à l'œil nu et au microscope polarisant ainsi que les techniques de diffusion des rayons X aux petits angles et aux grands angles ont déjà été décrites dans les chapitres précédents.*

### 7.2.1. Courbes de titration

Des courbes de titration des suspensions colloïdales de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  par les trois bases fortes mentionnées plus haut ont tout d'abord été effectuées afin d'étudier le comportement acido-basique des suspensions de nanofeuillets. Trois solutions basiques ont été préparées : LiOH, NaOH et KOH, à  $\approx 1.4$  mol/L, et ont été ajoutées lentement sous forte agitation (à l'aide d'un barreau aimanté) en vérifiant l'homogénéité de la suspension au fur et à mesure de chaque ajout. Des mesures de pH ont été réalisées en utilisant un pH-mètre (Mettler Toledo seven compact duo pH/conductivity) afin d'enregistrer les courbes de titration.

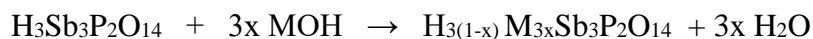
### 7.2.2. Préparation des suspensions partiellement neutralisées

*Les premiers échantillons ont été réalisés lors des stages de Pan Zhou et Fatima Ezzahra (ENSIC) sous la direction de Mr Jean-Christophe P. Gabriel.*

Des solutions de LiOH ( $M_{wLiOH} = 23.95$  g/mol), NaOH ( $M_{wNaOH} = 40.00$  g/mol), et KOH ( $M_{wKOH} = 56.11$  g/mol) de concentration 1M ont été préparées.

Dans 10 mL de suspension de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  à 1.6 wt% ( $c_0 = 0.0244$  mol/L), il y a  $n_{H_3} = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 16 / 654.24 = 0.248$  mmol de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ ; il y a donc  $n(H^+) = 3n_{H_3} = 0.744$  mmol de  $H^+$ .

Par conséquent, pour atteindre la formulation  $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$  ( $M = Li, Na, K$ ) suivant l'équation ci-dessous, il est nécessaire d'ajouter un volume  $V = 0.744x$  mL de MOH à 1 mol/L.



x représente ici le taux de neutralisation de l'acide.

La quantité de base ajoutée goutte à goutte à la suspension de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  a été déterminée par l'équation ci-dessus, pour chaque valeur spécifique de x visée. Pendant ce processus, les suspensions ont été mélangées vigoureusement en utilisant un agitateur magnétique.

Des séries d'échantillons dilués ont été préparées le long des 3 courbes de titrage des suspensions avec les 3 bases mentionnées, avec différentes proportions (différents x) de cations  $\text{H}^+$  et  $\text{M}^+$ . Tous les échantillons dilués avaient le même volume de 1 mL et ont été versés dans des flacons en verre de 2 mL. On note que ces séries ont dû être complétées par de nouveaux échantillons et donc nos résultats englobent des échantillons d'âges assez différents, ce qui induit certaines incohérences dans les data, en particulier les mesures de période lamellaire par SAXS.

Des mesures de pH ont été réalisées à plusieurs reprises jusqu'à 7 mois après la préparation des échantillons. Les suspensions ont été agitées avec un agitateur magnétique, durant la mesure, afin de les homogénéiser. Après chaque mesure, l'électrode a été rincée à l'eau déionisée.

## 7.3. Résultats expérimentaux

### 7.3.1. Titrations

Les trois titrages acido-basiques (Figure 2) décrits ici correspondent à la neutralisation de l'acide  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  par une base forte : LiOH (rouge), NaOH (vert) et KOH (bleu). La forme des courbes bleue (KOH) et verte (NaOH) est typique de la neutralisation d'un acide fort (monofonctionnel) par une base forte. En revanche, on remarque que la courbe rouge, présente deux vagues de neutralisation. Des observations semblables avaient déjà été publiées par Piffard et al sans autre commentaire. Or, il peut sembler assez étonnant que le comportement d'un composé acide puisse dépendre de la base forte choisie pour effectuer le titrage. Il faut néanmoins se rappeler ici que les nanofeuillets de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  ne sont pas de simples acides moléculaires mais plutôt des solides acides dont la structure cristallographique présente deux types de site de même occupation pour les atomes d'hydrogène. Ceci pourrait peut-être expliquer la présence des deux



vagues équivalentes de neutralisation. La différence de comportement entre LiOH, NaOH et KOH n'en reste pas moins assez mystérieuse.

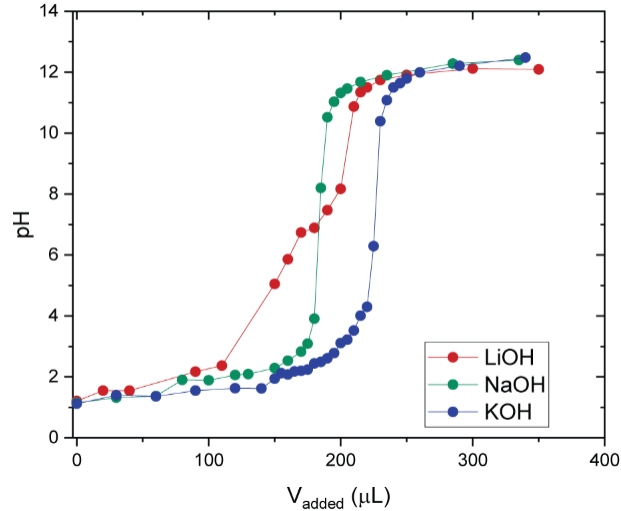


Figure 2. Courbes de titration des suspensions de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  par trois différentes bases fortes.

### 7.3.2. Observation des échantillons

*La première observation de biréfringence dans le système  $H_{3-x}Li_3-xSb_3P_2O_{14}$  fut réalisée par Alistair Gabriel en 2016 lors de son stage en entreprise.*

Des observations de séries de dilution d'échantillons à  $x$  constant ont été effectuées à l'œil nu en lumière naturelle et en lumière polarisée pour distinguer les différentes phases. Les photos en lumière naturelle ont été prises à l'aide d'un appareil Olympus XZ-1, en incidence normale, en utilisant le flash (parties gauches des Figures 3, 4 et 5).

Pour les trois systèmes, nous pouvons distinguer une valeur de  $x$  critique pour laquelle il se produit une transition entre deux régimes différents de suspension. Comme on peut le voir sur les Figures 3, 4 et 5, la précipitation du colloïde est observée pour le système (H;Li) à  $x_C \approx 0.75$ , et  $x_C \approx 0.45$  pour les deux systèmes (H;Na) et (H;K). Pour ces valeurs critiques de  $x$ , on constate que les couleurs structurales disparaissent et un précipité blanc se forme en bas des piluliers. On note que les couleurs structurales qui sont la signature d'une mise en ordre périodique assez subtile, persiste toutefois jusque vers les valeurs de  $x$  critique.

Par ailleurs, les photographies des échantillons entre polariseurs croisés (parties droites des Figures 3, 4 et 5) montrent que pour  $x < x_c$  les suspensions présentent une phase biréfringente, mais pour  $x > x_c$ , elles présentent en bas une partie diffusante qui peut néanmoins parfois coexister avec une mince phase biréfringente.

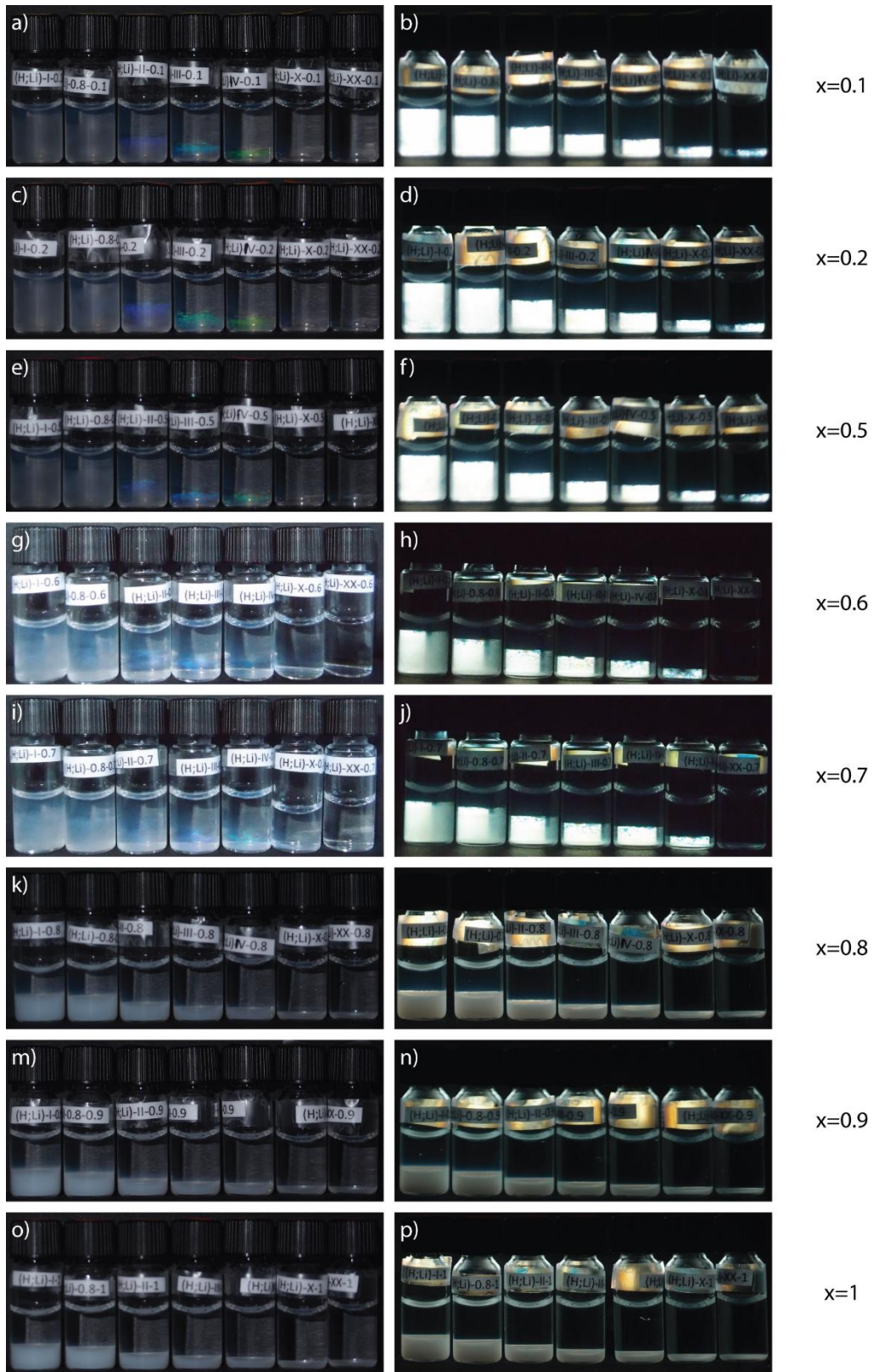


Figure 3. Photographies des séries de piluliers du système  $(H,Li)$  en lumière naturelle (colonne gauche) et entre polariseurs croisés (colonne droite), avec les valeurs de  $x$  augmentant de haut en bas. Pour  $x < 0.7$ , les échantillons présentent la phase lamellaire, et pour  $x > 0.7$  présentent de la phase ré-empilée.

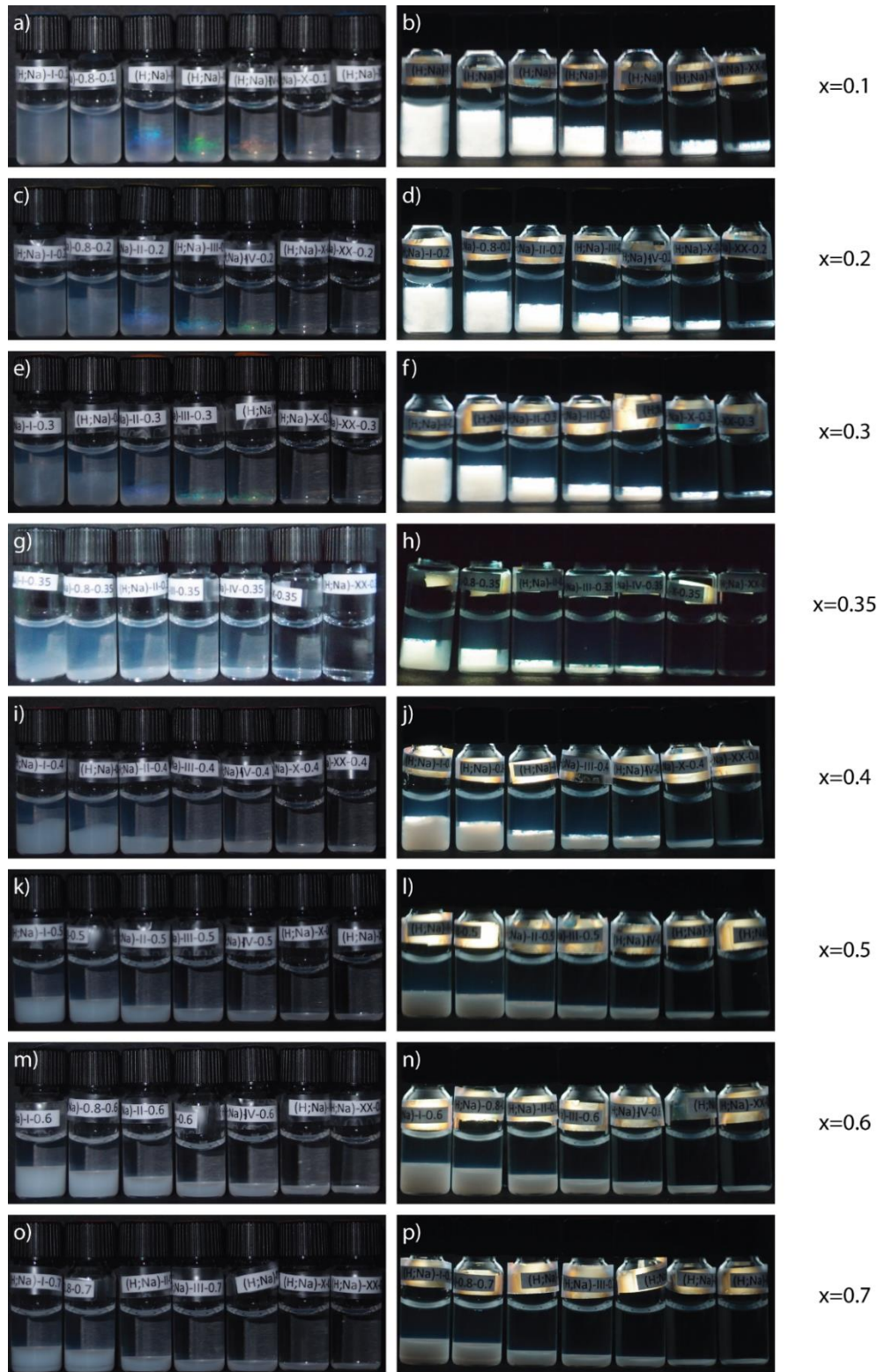


Figure 4. Photographies des séries de piluliers du système (H,Na) en lumière naturelle (colonne gauche) et entre polariseurs croisés (colonne droite), avec les valeurs de  $x$  augmentant de haut en bas. Pour  $x < 0.4$ , les échantillons présentent la phase lamellaire, et pour  $x > 0.4$  présentent de la phase ré-empilée.

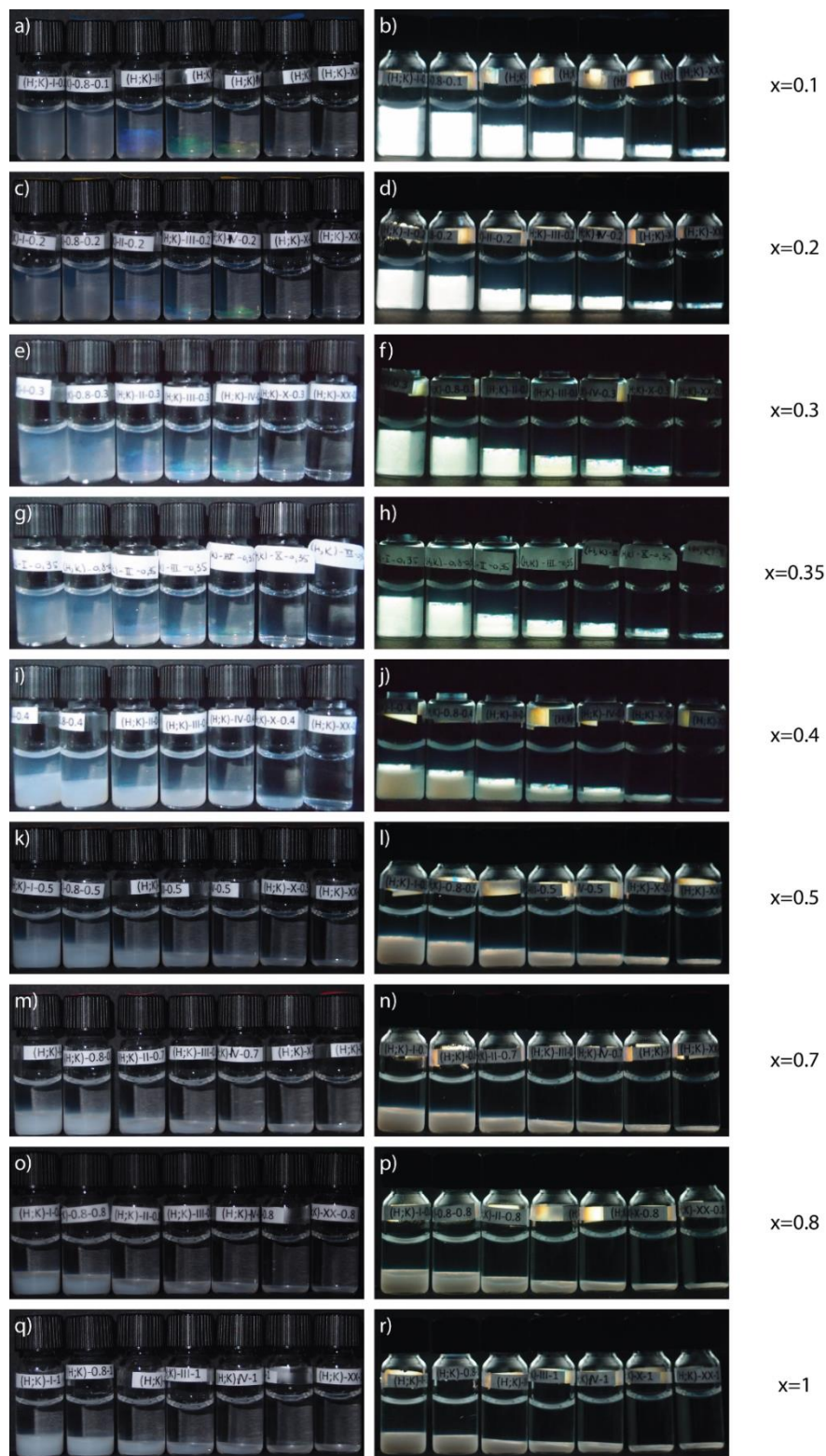


Figure 5. Photographies des séries de piluliers du système (H,K) en lumière naturelle (colonne gauche) et entre polariseurs croisés (colonne droite), avec les valeurs de  $x$  augmentant de haut en bas. Pour  $x < 0.4$ , les échantillons présentent la phase lamellaire, et pour  $x > 0.4$  présentent de la phase ré-empilée.

La variation en fonction de la concentration de l'aspect des piluliers, tant en lumière naturelle qu'entre polariseurs croisés reste classique. En effet, lorsque la dilution augmente, les couleurs structurales virent en général du bleu au rouge et la proportion de phase biréfringente diminue, comme décrit au chapitre 4. De même au-delà de  $x_c$ , la proportion de précipité diminue lorsque la dilution augmente.

### 7.3.2. Mesures de pH :

Pour essayer d'interpréter nos observations, nous avons mesuré le pH de ces systèmes en fonction de la concentration en nanofeuillets, à taux de titration  $x$  constant. Les résultats montrent un comportement du pH qualitativement attendu où pour les systèmes acides, le pH diminue avec l'augmentation de la concentration en nanofeuillets (Figure 6).

Inversement, à concentration en nanofeuillets constante, le pH des systèmes augmente avec le taux de neutralisation,  $x$ , comme on pouvait s'y attendre (Figure 6). Toutefois, dans les systèmes agrégés, on peut légitimement se poser la question de la signification physique de ces mesures de pH qui sont peut-être plus représentatives des propriétés du surnageant que de celles des agrégats, en dépit de la forte agitation des échantillons lors des mesures.

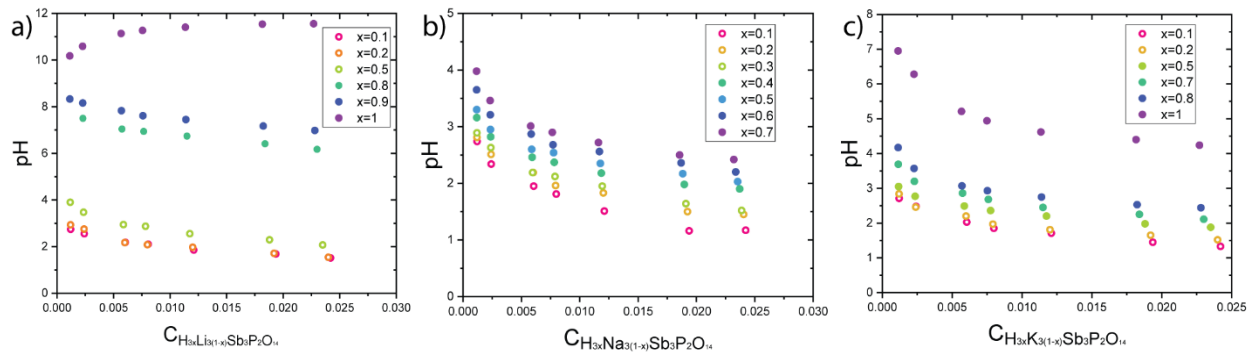


Figure 6. Courbes de la variation du pH en fonction de la concentration de a)  $H_{3(1-x)}Li_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ , b)  $H_{3(1-x)}Na_{3x}Sb_3P_2O_{14}$  et c)  $H_{3(1-x)}K_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ , pour différentes valeurs de taux de neutralisation,  $x$ , représentées de différentes couleurs.

### 7.2.3. Microscopie optique

Des séries de capillaires plats contenant des échantillons du système  $H_{3(1-x)}Li_{3x}Sb_3P_2O_{14}$  ont été observées au microscope en lumière polarisée, avec et sans lame-onde et en lumière naturelle (Figure 7). Les valeurs du taux  $x$  de neutralisation augmentent de la gauche vers la droite. Toutes ces photographies ont été prises à l'endroit des capillaires correspondant à la séparation de phases visible dans les Figures 3-5.

Dans la Figure 7, on peut distinguer trois types de textures : I pour isotrope, L pour lamellaire et R pour « ré-empilée » (en anticipant les résultats de SAXS et WAXS). Dans les deux premières colonnes, seules deux phases sont repérées, les phases isotrope et lamellaire présentées en détail dans le chapitre 4. Tandis que dans la troisième, on peut distinguer une phase supplémentaire, la phase ré-empilée (agrégée) qui se trouve en bas. Elle est caractérisée par un contraste très visible en lumière naturelle et sa texture très fine en lumière polarisée avec la lame-onde. Finalement, dans la quatrième colonne, on voit la disparition de la mésophase lamellaire. La coexistence de la phase lamellaire et la phase ré-empilée est réminiscente d'une transition du premier ordre.

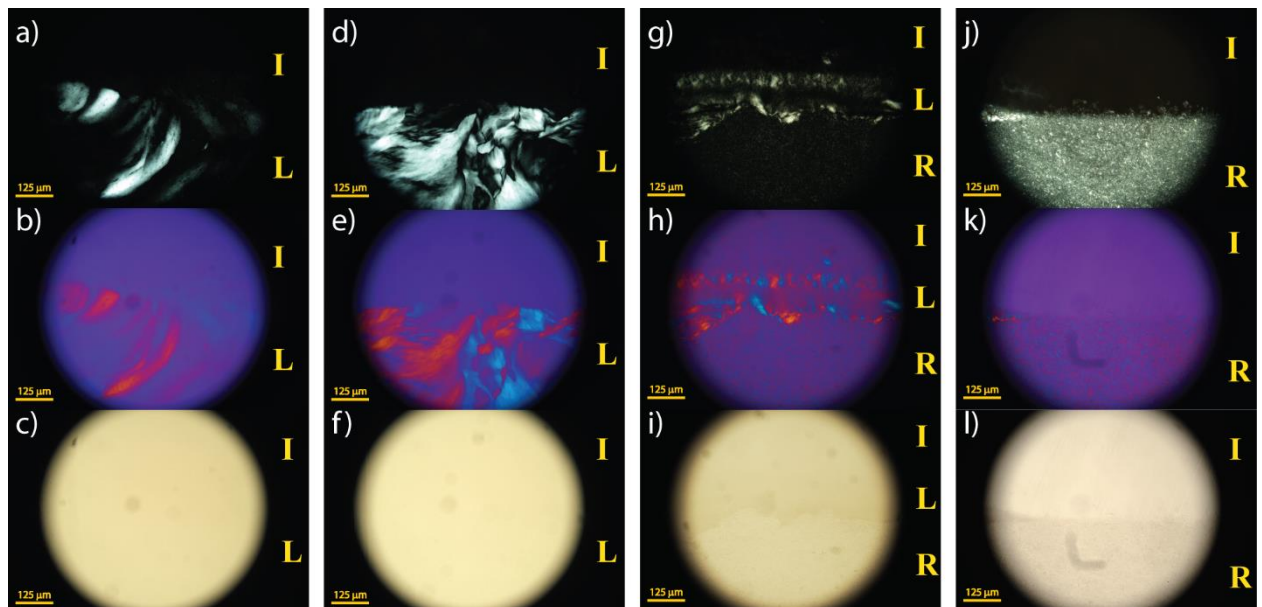


Figure 7. Photographies au microscope polarisant de capillaires plats remplis de suspensions du système  $(H,Li)$  observés en lumière polarisée (en haut), lumière polarisée avec lame-onde (au milieu) et en lumière naturelle (en bas). Le taux de neutralisation,  $x$ , augmente de gauche à droite :  $x = 0, 0.1, 0.8$  et  $1$ .

## 7.2.4. Expériences de SAXS

Les clichés SAXS d'échantillons de fraction massique en nanofeuillets constante ( $c_{H_3} = 1.62$  wt%) mais de taux de neutralisation augmentant de haut en bas sont présentés à la Figure 8 pour les trois bases LiOH, NaOH et KOH. Pour tous les échantillons, les clichés ont été systématiquement enregistrés à un ou deux millimètres du bas des capillaires. Les pics de la phase lamellaire sont bien visibles et permettent en principe de mesurer la période lamellaire (de l'ordre de  $\approx 100$  nm, comme attendu). Néanmoins, ces pics se déplacent, à  $c_{H_3}$  constant, du fait de l'âge variable des échantillons qui ont été préparés et examinés à des dates très différentes ce qui empêche toute interprétation quantitative. (Une nouvelle campagne de mesures plus systématique avec des échantillons préparés tous en même temps a été menée depuis par M<sup>elle</sup> Lina Cherni et a permis d'éliminer ce problème.) On constate néanmoins qu'aux alentours de la valeur critique,  $x_c$ , du taux de neutralisation, défini par l'observation des échantillons à l'œil nu (Figures 3-5), les pics équidistants qui constituent la signature de la phase lamellaire disparaissent assez brutalement.

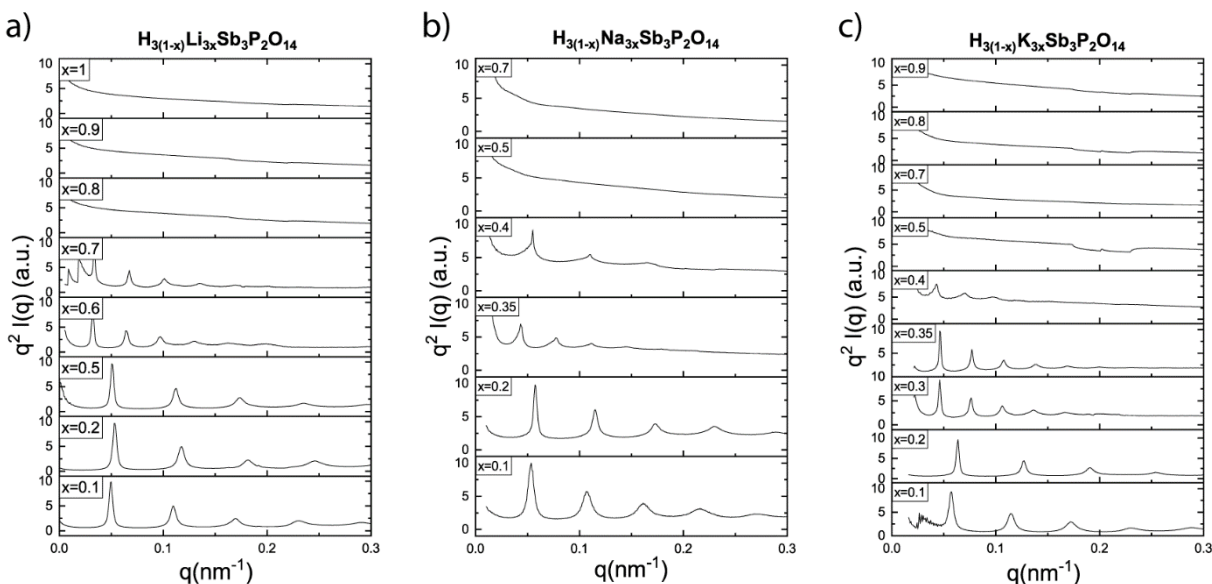


Figure 8. Courbes SAXS en représentation  $q^2I(q)$  vs  $q$  pour les échantillons des trois systèmes a) (H ;Li), b) (H ;Na) et c) (H ;K) à fraction massique en nanofeuillets  $c_{H_3} = 1.62$  wt% constante et le taux de neutralisation  $x$  augmentant de bas en haut. On remarque que les pics de diffraction de la phase lamellaire disparaissent pour  $x > x_c$ . Les  $x_c$  sont respectivement 0.75, 0.45 et 0.45 pour les trois systèmes.



Au-delà de  $x_c$ , les courbes de diffusion aux petits angles décroissent simplement de manière monotone et toute organisation colloïdale des nanofeuillets en phase lamellaire « gonflée » semble donc avoir disparu.

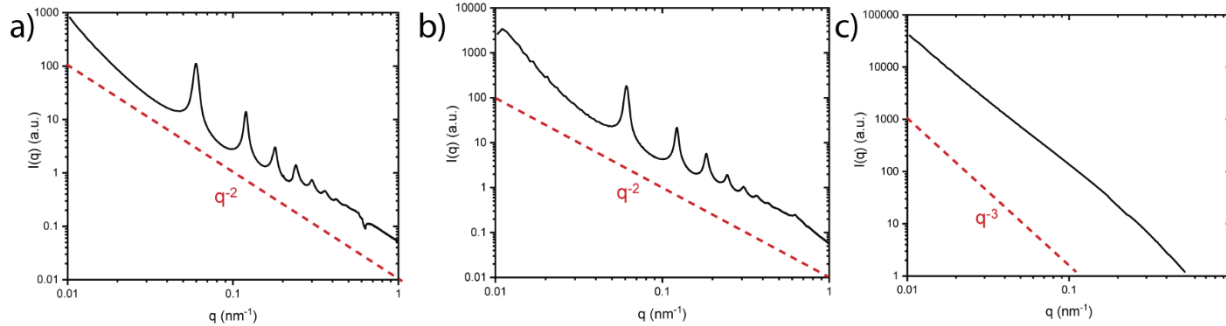


Figure 9. Graphes  $I(q)$  en fonction de  $q$  en log-log, qui montrent la pente qui varie entre 2 et 3 pour trois différents échantillons de  $H_{3(1-x)}Li_{3x}Sb_3P_2O_{14}$  pour a)  $x=0.1$ , b)  $x=0.5$  et c)  $x=1$ .

### 7.2.5. Expériences WAXS

Les courbes d'intensité diffusée aux grands angles pour les mêmes échantillons qu'à la Figure 8 sont présentées à la Figure 10. Elles présentent toutes le pic asymétrique à  $9 \text{ nm}^{-1}$  dû à la structure cristallographique interne des nanofeuillets. La présence de ce pic atteste que les feuillets conservent leur intégrité tout au long du processus de neutralisation. Tant que  $x < x_c$ , ce pic est le seul visible sur ces courbes. Toutefois, pour  $x > x_c$ , de nouveaux pics de diffraction apparaissent.

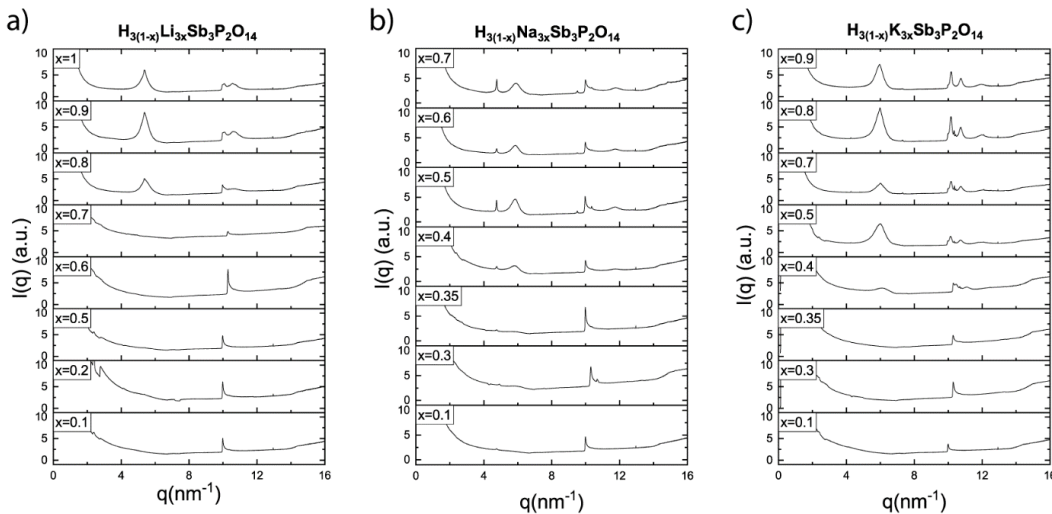


Figure 10. Mesures de  $I(q)$  par WAXS pour les trois systèmes a) (H ;Li), b) (H ;Na) et c) (H ;K) pour les différents  $x$ . On remarque l'apparition de pics supplémentaires pour  $x > x_c$ .

Dans le cas de LiOH, seuls deux pics assez larges apparaissent vers 5.37 et 10.57 nm<sup>-1</sup>, le second étant le second harmonique du premier. Il s'agit donc d'un empilement lamellaire de feuillets avec une période très courte, de 1.17 nm. Cette période lamellaire est ainsi semblable à celle du cristal de basse dimensionnalité hydraté de quelques molécules d'eau par motif H<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub>. Cette observation justifie donc notre vocable de phase « ré-empilée » introduite plus haut pour la phase agrégée. Ainsi, cette dernière apparaît donc beaucoup plus organisée que le terme d'« agrégée » pourrait le suggérer.

Le cas de NaOH est plus complexe car au moins deux paires de pics, avec chaque paire dans un rapport 1 : 2, apparaissent. Une paire regroupe des pics assez fins (à 4.76 et 9.51 nm<sup>-1</sup>), l'autre des pics assez larges (à 5.89 et 11.77 nm<sup>-1</sup>). Elles sont dues à la coexistence de deux modes distincts d'empilement présentant des périodes différentes (1.32 et 1.07 nm). Ces deux modes n'ont pas la même longueur de corrélation, l'un s'étendant à plus longue distance que l'autre. Ils diffèrent probablement par le nombre de molécules d'eau d'hydratation. Une étude plus détaillée de ces courbes de diffusion et donc de ces phénomènes reste encore à mener.

Enfin, le cas de KOH est certainement le plus compliqué car de nombreux pics de largeurs et d'intensité très variables sont observés. À ce jour, l'indexation de ce cliché reste loin d'être achevée.

Néanmoins, dans les trois cas, l'évolution avec  $x$  des courbes de diffusion aux grands angles montrent, comme en SAXS, une transition brutale aux alentours de  $x_c$  entre une assemblée de feuillets Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub><sup>3-</sup> bien dispersés et un ou plusieurs états de feuillets ré-empilés différant par le nombre de molécules d'eau d'hydratation. De plus, l'aspect des échantillons, pour  $x \approx x_c$ , qui montre la coexistence des phases lamellaires et ré-empilées (Figures 3-5) suggère également une transition de phases du 1<sup>er</sup> ordre entre ces deux états.

## 7.4. Conclusion

Notre motivation initiale de stabiliser la mésophase lamellaire des suspensions colloïdales de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  à des pH moins acides nous a conduits à développer un protocole de neutralisation des suspensions par ajout d'une base forte. Toutefois, nous n'avons pas pu gagner ainsi plus d'une ou deux unités de pH (cf. Figure 6) car nous avons observé un nouveau mode de déstabilisation de la suspension par « ré-empilement » des feuillets.

Nous avons observé ce phénomène de manières concordantes par examen à l'œil nu des échantillons en lumière naturelle et entre polariseurs croisés, par microscopie optique, par des mesures de pH, et par diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles. Pour les trois bases fortes considérées, nous avons identifié une valeur critique du taux de neutralisation, qui dépend de la base, en deçà de laquelle la phase lamellaire, bien que partiellement neutralisée, reste stable mais au-delà de laquelle elle est déstabilisée au profit d'un état ré-empilé. Cet état rappelle fortement l'état cristallin de départ partiellement hydraté :  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Dans les cas de NaOH et KOH, des variétés correspondant à plusieurs valeurs de  $n$  semblent possibles et coexistent.

Cette transition de ré-empilement apparaît donc comme le processus inverse de celui d'exfoliation qui est une question de grande actualité dans le vaste domaine de la « chimie douce ». Il serait donc peut-être possible que l'étude de ce phénomène puisse éclairer d'un jour nouveau le processus d'exfoliation. Dans ce but, une approche théorique doit néanmoins être développée dont les principaux ingrédients seront de nature électrostatique : interaction face à face de nanofeuillets chargés dans un solvant polaire, en présence d'une certaine force ionique. De fait, lorsque le pH est modifié par titration, la charge des nanofeuillets varie car elle est due à l'ionisation des protons en surface (caractère acide). Il s'agit peut-être donc d'un cas (difficile) de "régulation de charge" en électrostatique des colloïdes. Cette situation diffère fortement du cas des argiles dont la charge est "structurale" (c'est-à-dire due aux substitutions cationiques au sein des feuillets) et ne varie pas en fonction du pH, du moins dans un large domaine.

Malheureusement, nos résultats préliminaires sur les courbes de titrage confirment les résultats précédents de Piffard et al et montrent que le cas de LiOH diffère assez fortement des cas

de NaOH et KOH. Cela suggère l'existence d'effets ioniques spécifiques. Or, de tels effets sont notoirement très difficiles à décrire car ils nécessitent non seulement une approche de physique statistique mais aussi une description quantique, ce qui compliquerait fortement toute tentative de description théorique. D'un point de vue expérimental, une étude encore plus systématique est actuellement menée par M<sup>elle</sup> Lina Cherni sur des séries plus complètes d'échantillons tous préparés en même temps et dans exactement les mêmes conditions afin de confirmer nos premières observations et de tenter d'en déduire des mesures plus quantitatives.

# Chapitre 8 :

## Conclusion

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à différents modes d'organisation cristalline de suspensions colloïdales à base de nanofeuillets minéraux. Toutes ces études ont été réalisées en utilisant une vaste panoplie de techniques complémentaires telles que les observations d'échantillons en lumière naturelle et polarisée, la microscopie optique, l'application de champs magnétique et électrique, la diffusion des rayons X (DRX, SAXS, WAXS), la microscopie électronique en transmission (MET), la microscopie électronique à photoémission de rayons X (XPEEM), les isothermes d'adsorption, la zetamétrie, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie UV-visible. Toutes ces techniques, complétées par les approches théoriques menées par Mr R.Wensink, nous ont permis d'atteindre une description assez complète de différents échantillons originaux aux échelles micro et macroscopique, d'y étudier l'auto-assemblage spontané de nanoparticules, et de manipuler ces organisations colloïdales par des champs extérieurs.

Nous avons commencé par l'étude de l'influence du dopage de suspensions cristal-liquides nématiques d'argiles naturelles (beidellite et nontronite) par différents types de polymères hydrosolubles (POE (100kDa), POE (10kDa), Dextran). Nous avons constaté que la phase nématique était fortement déstabilisée par le dopage par une petite quantité de polymères. Nos expériences montrent que les polymères s'adsorbent sur les feuillettes d'argiles sans toutefois beaucoup affecter la structure de la phase. Notre modèle, basé sur la théorie d'Onsager, montre que cette déstabilisation de la phase nématique ne peut se produire que si l'adsorption du polymère est plus forte sur les faces que sur le bord du feuillet d'argile. Cette question était un sujet assez fortement débattu dans la littérature et nous y avons donc apporté une contribution originale,

valable dans un certain domaine des paramètres du système (grands nanofeuillets et relativement petits polymères).

Le deuxième sujet exploré dans cette thèse est le dopage des suspensions cristal-liquides lamellaires de nanofeuillets de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  avec plusieurs polymères (POE(1MDa), POE (100kDa), POE (10kDa), Dextran). L'auto-assemblage de ces nanofeuillets en « membranes » qui s'organisent spontanément en un empilement périodique unidimensionnel, avec des périodes entre 100 et 300 nm, entraîne un effet spectaculaire d'apparition de couleurs structurales. À la différence du cas précédent des suspensions nématiques d'argiles, la proportion de phase lamellaire n'est pas très affectée par ce dopage. Néanmoins, les couleurs structurales changent singulièrement, ce qui traduit un changement de la période lamellaire. Celle-ci diminue dans le cas de POE 100kDa mais elle augmente dans le cas de POE 1MDa. Des mesures d'isotherme d'adsorption et de zetamétrie ont montré que les polymères s'adsorbent sur les nanofeuillets et réduisent fortement leur charge électrique négative. En effet, les polymères en question se comportent comme de faibles bases de Lewis, une propriété qui devient importante au pH très acide de ces suspensions colloïdales. Dans le cas des polymères de poids moléculaire modéré, nos observations ont pu être expliquées par un modèle théorique qui considère des membranes empilées formées de nanofeuillets en équilibre avec une phase fluide désordonnée, ce qui a fourni une description semi-quantitative satisfaisante des données. Cependant, l'origine de la répulsion additionnelle subie par les lamelles de nanofeuillets en présence de POE 1 MDa reste encore mystérieuse à ce jour et sa compréhension nécessite d'autres investigations.

Un autre sujet nous a conduits à synthétiser des nanoparticules hybrides or-argile (à base de beidellite) et à explorer le comportement de leurs suspensions colloïdales. Dans ce travail, nous avons ainsi réussi à combiner les propriétés anisotropes d'un CL colloïdal avec les couleurs vives (plasmoniques) conférées par les nanoparticules d'or formées sur les feuillettes de beidellite. Dans l'ensemble, nos expériences optiques, spectroscopiques, de microscopie électronique et de diffusion des rayons X montrent que des nanoparticules d'or de deux morphologies différentes (étoiles et sphères) ont pu être obtenues sur des feuillettes d'argile, tout en conservant la phase nématique. De plus, la possibilité d'alignement sous champ électrique des phases liquides isotrope et nématique a également été conservée. Cette étude pourrait être prolongée par des expériences similaires sur la phase lamellaire des suspensions de nanofeuillets de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ .

Un autre mode très original d'organisation de nanofeuillets a été mis en évidence lors de l'étude des suspensions d'hectorites synthétiques (chapitre 6). L'observation sous microscope de mystérieux « accordéons » biréfringents et les expériences de SAXS correspondantes montrant l'existence de pics fins dans les clichés indiquent la présence d'empilements périodiques unidimensionnels dans les suspensions colloïdales de ces nanofeuillets, une propriété très originale pour les suspensions d'argiles. Différentes suspensions ont été préparées afin de prouver que la formation de ces accordéons dépend du temps de recuit des feuillets et, par conséquent, de leur taille moyenne et leur homogénéité. De plus, les études par SAXS ont montré que la période de ces accordéons est de l'ordre de 100 nm et donc que leur fraction volumique est inférieure à 1%. De plus, nos mesures électro-optiques, effectuées pour tester la stabilité mécanique de ces objets, ont mis en évidence lors de l'application d'un champ électrique un comportement typique de matériaux solides, en dépit du fait qu'ils soient constitués de plus de 99% d'eau. La plupart de nos mesures ayant été réalisées plus d'un an après la préparation des échantillons (piluliers, capillaires optiques plats et cylindriques...), les accordéons présentent donc une stabilité colloïdale à l'échelle des années. Ceci est tout à fait remarquable pour des objets que l'on pouvait considérer a priori comme très délicats.

Enfin, afin d'augmenter le pH des suspensions de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  pour élargir le champ de leurs applications potentielles, nous les avons neutralisées par addition d'une base forte (chapitre 7). Pour les trois bases fortes considérées (LiOH, NaOH et KOH), nous avons identifié une valeur critique du taux de neutralisation, qui dépend de la base, en dessous de laquelle la phase lamellaire, bien que partiellement neutralisée, reste stable. Toutefois, au-delà de cette valeur critique, la phase lamellaire est déstabilisée au profit d'un état ré-empilé via un processus qui rappelle une transition de phases du 1<sup>er</sup> ordre. Cette transition de ré-empilement semble être l'inverse du processus d'exfoliation et pourrait éclairer ce dernier d'un jour nouveau. Des études plus systématiques de ce phénomène sont actuellement menées par M<sup>elle</sup> Lina Cherni afin de mieux en comprendre la nature.

En conclusion, ce mémoire de thèse présente donc un panorama de différents phénomènes originaux illustrant la très grande variété et subtilité des modes d'organisation spontanée qui affectent les suspensions colloïdales de nanofeuillets.





# Références

- (1) Collings Peter J. *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics / by Peter J. Collings and Michael Hird*; <>liquid crystals book series; Taylor & Francis: London Philadelphia, 1997.
- (2) Gennes (de), P. G.; Gennes, P.-G. de. *The Physics of Liquid Crystals*; Clarendon Press, 1974.
- (3) Lekkerkerker, H. N. W.; Tuinier, R. *Colloids and the Depletion Interaction*; Springer, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1223-2>.
- (4) Everett, D. H. *Basic Principles of Colloid Science*; RSC Paperbacks; The Royal Society of Chemistry, 1988. <https://doi.org/10.1039/9781847550200>.
- (5) Collings, P. J. *Liquid Crystals : Nature's Delicate Phase of Matter*; Princeton University Press: Princeton, N.J., 2002.
- (6) Markovich, T.; Andelman, D.; Podgornik, R. Charged Membranes: Poisson-Boltzmann Theory, DLVO Paradigm and Beyond. 57.
- (7) Vroege, G. J.; Lekkerkerker, H. N. W. Phase Transitions in Lyotropic Colloidal and Polymer Liquid Crystals. *Reports on Progress in Physics* **1992**, 55 (8), 1241–1309. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/55/8/003>.
- (8) Bolhuis, P.; Frenkel, D. Tracing the Phase Boundaries of Hard Spherocylinders. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106 (2), 666–687. <https://doi.org/10.1063/1.473404>.
- (9) Veerman, J. A. C.; Frenkel, D. Phase Behavior of Disklike Hard-Core Mesogens. 19.
- (10) Ferreira-Córdova, C.; Wensink, H. H. Spinodal Instabilities in Polydisperse Lyotropic Nematics. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, 145 (24), 244904. <https://doi.org/10.1063/1.4972523>.
- (11) Jabbari-Farouji, S.; Weis, J.-J.; Davidson, P.; Levitz, P.; Trizac, E. Interplay of Anisotropy in Shape and Interactions in Charged Platelet Suspensions. *Journal of Chemical Physics* **2014**, 141, 224510.
- (12) Morales-Anda, L.; Wensink, H. H.; Galindo, A.; Gil-Villegas, A. Anomalous Columnar Order of Charged Colloidal Platelets. *The Journal of chemical physics* **2012**, 136 (3), 034901.
- (13) Scarabelli, L. Rational Synthesis and Self-Assembly of Anisotropic Plasmonic Nanoparticles. **2016**.
- (14) Aberasturi, D. J. D.; Hamon, C.; Liz-Marzán, L. M. Chemical Synthesis of Plasmonic Nanoparticles. In *World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology*; World Scientific, 2017; Vol. 4, pp 439–473. [https://doi.org/10.1142/9789813228726\\_0012](https://doi.org/10.1142/9789813228726_0012).
- (15) Dozov, I.; Paineau, E.; Davidson, P.; Antonova, K.; Baravian, C.; Bihannic, I.; Michot, L. J. Electric-Field-Induced Perfect Anti-Nematic Order in Isotropic Aqueous Suspensions of a Natural Beidellite Clay. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115 (24), 7751–7765. <https://doi.org/10.1021/jp201201x>.
- (16) Murphy, D. B. *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*; Wiley-Liss: New York, 2001.
- (17) de Jeu, W. H. *Basic X-Ray Scattering for Soft Matter*; Oxford University Press: Oxford, 2016. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198728665.001.0001>.

- (18) Narayanan, T.; Sztucki, M.; Van Vaerenbergh, P.; Léonardon, J.; Gorini, J.; Claustre, L.; Sever, F.; Morse, J.; Boesecke, P. A Multipurpose Instrument for Time-Resolved Ultra-Small-Angle and Coherent X-Ray Scattering. *J Appl Crystallogr* **2018**, *51* (6), 1511–1524. <https://doi.org/10.1107/S1600576718012748>.
- (19) <https://www.esrf.fr/home/UsersAndScience/Experiments/CBS/ID02.html>.
- (20) <http://crystallmaker.com/>.
- (21) <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Malvern%20Zetasizer%20ZS%20DLS%20user%20manual.pdf>.
- (22) Coats, A. W.; Redfern, J. P. Thermogravimetric Analysis. A Review. *Analyst* **1963**, *88* (1053), 906–924. <https://doi.org/10.1039/AN9638800906>.
- (23) Haraguchi, K.; Takehisa, T. Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic–Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/De-Swelling Properties. *Advanced Materials* **2002**, *14* (16), 1120–1124. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020816\)14:16<1120::AID-ADMA1120>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020816)14:16<1120::AID-ADMA1120>3.0.CO;2-9).
- (24) Schexnailder, P.; Schmidt, G. Nanocomposite Polymer Hydrogels. *Colloid and Polymer Science* **2009**, *287* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1949-0>.
- (25) Kalbitz, K.; Solinger, S.; Park, J.-H.; Michalzik, B.; Matzner, E. CONTROLS ON THE DYNAMICS OF DISSOLVED ORGANIC MATTER IN SOILS: A REVIEW. *Soil Science* **2000**, *165* (4).
- (26) Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J.; Mejuto, J.-C.; García-Río, L. The Mobility and Degradation of Pesticides in Soils and the Pollution of Groundwater Resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **2008**, *123* (4), 247–260. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.011>.
- (27) Smalley, M. V.; Hatharasinghe, H. L. M.; Osborne, I.; Swenson, J.; King, S. M. Bridging Flocculation in Vermiculite–PEO Mixtures. *Langmuir* **2001**, *17* (13), 3800–3812. <https://doi.org/10.1021/la0008232>.
- (28) Swenson, J.; Smalley, M. V.; Hatharasinghe, H. L. M. Structure of Bridging Polymers. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (19), 9750–9756. <https://doi.org/10.1063/1.478940>.
- (29) Swenson, J.; Smalley, M. V.; Hatharasinghe, H. L. M. Mechanism and Strength of Polymer Bridging Flocculation. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81* (26), 5840–5843. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.5840>.
- (30) Swenson, J.; Smalley, M. V.; Hatharasinghe, H. L. M.; Fragneto, G. Interlayer Structure of a Clay–Polymer–Salt–Water System. *Langmuir* **2001**, *17* (13), 3813–3818. <https://doi.org/10.1021/la001353e>.
- (31) Lal, J.; Auvray, L. Interaction of Polymer with Clays. *Journal of Applied Crystallography*, 2000, *33*, 673–676.
- (32) Nelson, A.; Cosgrove, T. Dynamic Light Scattering Studies of Poly(Ethylene Oxide) Adsorbed on Laponite: Layer Conformation and Its Effect on Particle Stability. *Langmuir* **2004**, *20* (24), 10382–10388. <https://doi.org/10.1021/la049323p>.
- (33) Nelson, A.; Cosgrove, T. A Small-Angle Neutron Scattering Study of Adsorbed Poly(Ethylene Oxide) on Laponite. *Langmuir* **2004**, *20* (6), 2298–2304. <https://doi.org/10.1021/la035268t>.
- (34) Mongondry, P.; Nicolai, T.; Tassin, J.-F. Influence of Pyrophosphate or Polyethylene Oxide on the Aggregation and Gelation of Aqueous Laponite Dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *275* (1), 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.037>.

- (35) Loizou, E.; Butler, P.; Porcar, L.; Kesselman, E.; Talmon, Y.; Dundigalla, A.; Schmidt, G. Large Scale Structures in Nanocomposite Hydrogels. *Macromolecules* **2005**, *38* (6), 2047–2049. <https://doi.org/10.1021/ma047411a>.
- (36) Baghdadi, H. A.; Sardinha, H.; Bhatia, S. R. Rheology and Gelation Kinetics in Laponite Dispersions Containing Poly(Ethylene Oxide). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, *43* (2), 233–240. <https://doi.org/10.1002/polb.20317>.
- (37) De Lisi, R.; Lazzara, G.; Lombardo, R.; Milioto, S.; Muratore, N.; Turco Liveri, M. L. Adsorption of Triblock Copolymers and Their Homopolymers at Laponite Clay/Solution Interface. Role Played by the Copolymer Nature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (23), 3994–4001. <https://doi.org/10.1039/B510891H>.
- (38) Baghdadi, H. A.; Jensen, E. C.; Easwar, N.; Bhatia, S. R. Evidence for Re-Entrant Behavior in Laponite–PEO Systems. *Rheologica Acta* **2008**, *47* (2), 121–127. <https://doi.org/10.1007/s00397-007-0218-3>.
- (39) De Lisi, R.; Gradzielski, M.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Muratore, N.; Prévost, S. Aqueous Laponite Clay Dispersions in the Presence of Poly(Ethylene Oxide) or Poly(Propylene Oxide) Oligomers and Their Triblock Copolymers. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (31), 9328–9336. <https://doi.org/10.1021/jp8024073>.
- (40) Schexnailder, P.; Loizou, E.; Porcar, L.; Butler, P.; Schmidt, G. Heterogeneity in Nanocomposite Hydrogels from Poly(Ethylene Oxide) Cross-Linked with Silicate Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (15), 2760–2766. <https://doi.org/10.1039/B820452G>.
- (41) Takeda, M.; Matsunaga, T.; Nishida, T.; Endo, H.; Takahashi, T.; Shibayama, M. Rheo-SANS Studies on Shear Thickening in Clay–Poly(Ethylene Oxide) Mixed Solutions. *Macromolecules* **2010**, *43* (18), 7793–7799. <https://doi.org/10.1021/ma101319j>.
- (42) Fall, A.; Bonn, D. Shear Thickening of Laponite Suspensions with Poly(Ethylene Oxide). *Soft Matter* **2012**, *8* (17), 4645–4651. <https://doi.org/10.1039/C2SM07089H>.
- (43) Lorthioir, C.; Khalil, M.; Wintgens, V.; Amiel, C. Segmental Motions of Poly(Ethylene Glycol) Chains Adsorbed on Laponite Platelets in Clay-Based Hydrogels: A NMR Investigation. *Langmuir* **2012**, *28* (20), 7859–7871. <https://doi.org/10.1021/la3010757>.
- (44) Zulian, L.; Augusto de Melo Marques, F.; Emilietri, E.; Ruocco, G.; Ruzicka, B. Dual Aging Behaviour in a Clay–Polymer Dispersion. *Soft Matter* **2014**, *10* (25), 4513–4521. <https://doi.org/10.1039/C4SM00172A>.
- (45) Zulian, L.; Ruzicka, B.; Ruocco, G. Influence of an Adsorbing Polymer on the Aging Dynamics of Laponite Clay Suspensions. *Philos. Mag.* **2008**, *88* (33–35), 4213–4221. <https://doi.org/10.1080/14786430802581876>.
- (46) Pozzo, D. C.; Walker, L. M. Reversible Shear Gelation of Polymer–Clay Dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *240* (1), 187–198. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.040>.
- (47) Zebrowski, J.; Prasad, V.; Zhang, W.; Walker, L. M.; Weitz, D. A. Shake-Gels: Shear-Induced Gelation of Laponite–PEO Mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, *213* (2), 189–197. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00512-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00512-5).
- (48) Gabriel, J.-C. P.; Sanchez, C.; Davidson, P. Observation of Nematic Liquid-Crystal Textures in Aqueous Gels of Smectite Clays. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (26), 11139–11143. <https://doi.org/10.1021/jp961088z>.

- (49) Paineau, E.; Antonova, K.; Baravian, C.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Dozov, I.; Impéror-Clerc, M.; Levitz, P.; Madsen, A.; Meneau, F.; Michot, L. J. Liquid-Crystalline Nematic Phase in Aqueous Suspensions of a Disk-Shaped Natural Beidellite Clay. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (48), 15858–15869. <https://doi.org/10.1021/jp908326y>.
- (50) Paineau, E.; Philippe, A. M.; Antonova, K.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Dozov, I.; Gabriel, J. C. P.; Impéror-Clerc, M.; Levitz, P.; Meneau, F.; Michot, L. J. Liquid–Crystalline Properties of Aqueous Suspensions of Natural Clay Nanosheets. *Liquid Crystals Reviews* **2013**, *1* (2), 110–126. <https://doi.org/10.1080/21680396.2013.842130>.
- (51) Michot, L. J.; Bihannic, I.; Maddi, S.; Funari, S. S.; Baravian, C.; Levitz, P.; Davidson, P. Liquid–Crystalline Aqueous Clay Suspensions. *Proc Natl Acad Sci USA* **2006**, *103* (44), 16101. <https://doi.org/10.1073/pnas.0605201103>.
- (52) Lemaire, B. J.; Panine, P.; Gabriel, J. C. P.; Davidson, P. The Measurement by SAXS of the Nematic Order Parameter of Laponite Gels. *Europhysics Letters (EPL)* **2002**, *59* (1), 55–61. <https://doi.org/10.1209/epl/i2002-00159-8>.
- (53) Rossi, S.; Luckham, P. F.; Tadros, T. F. Influence of Non-Ionic Polymers on the Rheological Behaviour of Na<sup>+</sup>-Montmorillonite Clay Suspensions. Part II. Homopolymer Ethyleneoxide and Polypropylene Oxide–Polyethylene Oxide ABA Copolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, *215* (1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00446-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00446-6).
- (54) Yuang, P.-C.; Shen, Y.-H. Determination of the Surface Area of Smectite in Water by Ethylene Oxide Chain Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *285* (2), 443–447. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.12.056>.
- (55) Burchill, S.; Hall, P. L.; Harrison, R.; Hayes, M. H. B.; Langford, J. I.; Livingston, W. R.; Smedley, R. J.; Ross, D. K.; Tuck, J. J. Smectite-Polymer Interactions in Aqueous Systems. *Clay Minerals* **1983**, *18* (4), 373–397. <https://doi.org/10.1180/claymin.1983.018.4.04>.
- (56) Zhang, S.-D.; Reynolds, P. A.; Duijneveldt, J. S. van. Phase Behavior of Mixtures of Colloidal Platelets and Nonadsorbing Polymers. *Journal of Chemical Physics* **2002**, *117* (21). <https://doi.org/10.1063/1.1518007>.
- (57) Kuhl, T. L.; Leckband, D. E.; Lasic, D. D.; Israelachvili, J. N. Modulation of Interaction Forces between Bilayers Exposing Short-Chained Ethylene Oxide Headgroups. *Biophysical Journal* **1994**, *66* (5), 1479–1488. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(94\)80938-5](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(94)80938-5).
- (58) Devanand, K.; Selser, J. C. Asymptotic Behavior and Long-Range Interactions in Aqueous Solutions of Poly(Ethylene Oxide). *Macromolecules* **1991**, *24* (22), 5943–5947. <https://doi.org/10.1021/ma00022a008>.
- (59) Liu, C.; Ewert, K. K.; Wonder, E.; Kohl, P.; Li, Y.; Qiao, W.; Safinya, C. R. Reversible Control of Spacing in Charged Lamellar Membrane Hydrogels by Hydrophobically Mediated Tethering with Symmetric and Asymmetric Double-End-Anchored Poly(Ethylene Glycol)s. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (50), 44152–44162. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16456>.
- (60) Shundyak, K.; R. Roij, V.; P. P.A.M. Schoot, V. D. Theory of the Isotropic-Nematic Transition in Dispersions of Compressible Rods. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **2006**, *74* (2), 021710-1/7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.021710>.

- (61) Duncan, P. D.; Dennison, M.; Masters, A. J.; Wilson, M. R. Theory and Computer Simulation for the Cubatic Phase of Cut Spheres. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys* **2009**, *79* (3 Pt 1), 031702. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.031702>.
- (62) Masters, A. J. Virial Expansions. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20* (28), 283102. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/28/283102>.
- (63) Onsager, L. THE EFFECTS OF SHAPE ON THE INTERACTION OF COLLOIDAL PARTICLES. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1949**, *51* (4), 627–659. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x>.
- (64) Vroege, G. J.; Lekkerkerker, H. N. W. Phase Transitions in Lyotropic Colloidal and Polymer Liquid Crystals. *Reports on Progress in Physics* **1992**, *55* (8), 1241–1309. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/55/8/003>.
- (65) Wensink, H. H.; Vroege, G. J. Phase Equilibria in Systems of Hard Disks with Thickness Polydispersity. *Phys. Rev. E* **2002**, *65* (3), 031716. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.031716>.
- (66) Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P. Polymer-Salt Intercalation Complexes in Layer Silicates. *Advanced Materials* **1990**, *2* (11), 545–547. <https://doi.org/10.1002/adma.19900021108>.
- (67) Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. Poly(Ethylene Oxide)-Silicate Intercalation Materials. *Chem. Mater.* **1992**, *4* (6), 1395–1403. <https://doi.org/10.1021/cm00024a048>.
- (68) Montarges, E.; Michot, L. J.; Lhote, F.; Fabien, T.; Villieras, F. Intercalation of Al13-Polyethyleneoxide Complexes into Montmorillonite Clay. *Clays and Clay Minerals* **1995**, *43* (4), 417–426. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430404>.
- (69) Sasaki, T.; Watanabe, M.; Hashizume, H.; Yamada, H.; Nakazawa, H. Macromolecule-like Aspects for a Colloidal Suspension of an Exfoliated Titanate. Pairwise Association of Nanosheets and Dynamic Reassembling Process Initiated from It. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (35), 8329–8335. <https://doi.org/10.1021/ja960073b>.
- (70) Sasaki, T.; Watanabe, M. Osmotic Swelling to Exfoliation. Exceptionally High Degrees of Hydration of a Layered Titanate. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (19), 4682–4689. <https://doi.org/10.1021/ja974262l>.
- (71) Liu, Z.; Ma, R.; Ebina, Y.; Iyi, N.; Takada, K.; Sasaki, T. General Synthesis and Delamination of Highly Crystalline Transition-Metal-Bearing Layered Double Hydroxides. *Langmuir* **2007**, *23* (2), 861–867. <https://doi.org/10.1021/la062345m>.
- (72) Ma, R.; Sasaki, T. Nanosheets of Oxides and Hydroxides: Ultimate 2D Charge-Bearing Functional Crystallites. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (45), 5082–5104. <https://doi.org/10.1002/adma.201001722>.
- (73) Ma, R.; Sasaki, T. Two-Dimensional Oxide and Hydroxide Nanosheets: Controllable High-Quality Exfoliation, Molecular Assembly, and Exploration of Functionality. *Accounts Chem. Res.* **2015**, *48* (1), 136–143. <https://doi.org/10.1021/ar500311w>.
- (74) Kalantar-zadeh, K.; Ou, J. Z.; Daeneke, T.; Mitchell, A.; Sasaki, T.; Fuhrer, M. S. Two Dimensional and Layered Transition Metal Oxides. *Appl. Mater. Today* **2016**, *5*, 73–89. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.09.012>.
- (75) Nakato, T.; Miyamoto, N. Sol-Gel Transition of Nanosheet Colloids of Layered Niobate K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (5), 1245–1246. <https://doi.org/10.1039/b202000a>.
- (76) Miyamoto, N.; Nakato, T. Liquid Crystalline Nature of K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> Nanosheet Sols and Their Macroscopic Alignment. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (18), 1267–+.

- [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020916\)14:18<1267::AID-ADMA1267>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020916)14:18<1267::AID-ADMA1267>3.0.CO;2-O).
- (77) Nakato, T.; Miyamoto, N.; Harada, A.; Ushiki, H. Sol-Gel Transition of Niobium Oxide Nanosheet Colloids: Hierarchical Aspect of a Novel Macroscopic Property Appearing in Colloidally Dispersed States of Layered Niobate K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>. *Langmuir* **2003**, *19* (8), 3157–3163. <https://doi.org/10.1021/la0265474>.
- (78) Miyamoto, N.; Nakato, T. Liquid Crystalline Nanosheet Colloids with Controlled Particle Size Obtained by Exfoliating Single Crystal of Layered Niobate K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (20), 6152–6159. <https://doi.org/10.1021/jp0363545>.
- (79) Miyamoto, N.; Nakato, T. Liquid Crystalline Inorganic Nanosheet Colloids Derived From Layered Materials. *Isr. J. Chem.* **2012**, *52* (10), 881–894. <https://doi.org/10.1002/ijch.201200033>.
- (80) Rosenfeldt, S.; Stoeter, M.; Schlenk, M.; Martin, T.; Albuquerque, R. Q.; Foerster, S.; Breu, J. In-Depth Insights into the Key Steps of Delamination of Charged 2D Nanomaterials. *Langmuir* **2016**, *32* (41), 10582–10588. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02206>.
- (81) Daab, M.; Rosenfeldt, S.; Kalo, H.; Stoeter, M.; Bojer, B.; Siegel, R.; Foerster, S.; Senker, J.; Breu, J. Two-Step Delamination of Highly Charged, Vermiculite-like Layered Silicates via Ordered Heterostructures. *Langmuir* **2017**, *33* (19), 4816–4822. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01008>.
- (82) Daab, M.; Eichstaedt, N. J.; Habel, C.; Rosenfeldt, S.; Kalo, H.; Schiessling, H.; Foerster, S.; Breu, J. Onset of Osmotic Swelling in Highly Charged Clay Minerals. *Langmuir* **2018**, *34* (28), 8215–8222. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00492>.
- (83) Behabtu, N.; Lomeda, J. R.; Green, M. J.; Higginbotham, A. L.; Sinitiskii, A.; Kosynkin, D. V.; Tsentalovich, D.; Parra-Vasquez, A. N. G.; Schmidt, J.; Kesselman, E.; Cohen, Y.; Talmon, Y.; Tour, J. M.; Pasquali, M. Spontaneous High-Concentration Dispersions and Liquid Crystals of Graphene. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5* (6), 406–411. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2010.86>.
- (84) Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Bergin, S. D.; King, P. J.; Khan, U.; Young, K.; Gaucher, A.; De, S.; Smith, R. J.; Shvets, I. V.; Arora, S. K.; Stanton, G.; Kim, H.-Y.; Lee, K.; Kim, G. T.; Duesberg, G. S.; Hallam, T.; Boland, J. J.; Wang, J. J.; Donegan, J. F.; Grunlan, J. C.; Moriarty, G.; Shmeliov, A.; Nicholls, R. J.; Perkins, J. M.; Grievson, E. M.; Theuwissen, K.; McComb, D. W.; Nellist, P. D.; Nicolosi, V. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2011**, *331* (6017), 568–571. <https://doi.org/10.1126/science.1194975>.
- (85) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2013**, *340* (6139), 1420–+. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>.
- (86) Valles, C.; Drummond, C.; Saadaoui, H.; Furtado, C. A.; He, M.; Roubeau, O.; Ortolani, L.; Monthieux, M.; Penicaud, A. Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (47), 15802–+. <https://doi.org/10.1021/ja808001a>.
- (87) Bepete, G.; Anglaret, E.; Ortolani, L.; Morandi, V.; Huang, K.; Penicaud, A.; Drummond, C. Surfactant-Free Single-Layer Graphene in Water. *Nat. Chem.* **2017**, *9* (4), 347–352. <https://doi.org/10.1038/NCHEM.2669>.
- (88) Gupta, A.; Vasudevan, S. Understanding Surfactant Stabilization of MoS<sub>2</sub> Nanosheets in Aqueous Dispersions from Zeta Potential Measurements and Molecular Dynamics

- Simulations. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (33), 19243–19250. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05922>.
- (89) Hofmann, U.; Endell, K.; Wilm, D. Kristallstruktur Und Quellung von Montmorillonit. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **1933**, *86* (1–6), 340–348.
- (90) Langmuir, I. Overturning and Anchoring of Monolayers. *Science* **1938**, *87* (2266), 493–500.
- (91) Stöter, M.; Biersack, B.; Rosenfeldt, S.; Leitl, M. J.; Kalo, H.; Schobert, R.; Yersin, H.; Ozin, G. A.; Förster, S.; Breu, J. Nanoglas-Verkapselung Funktionaler Organischer Verbindungen Für Optisch Anisotrope Beschichtungen. *Angewandte Chemie* **2015**, *127* (16), 5047–5051.
- (92) Zeng, M.; King, D.; Huang, D.; Do, C.; Wang, L.; Chen, M.; Lei, S.; Lin, P.; Chen, Y.; Cheng, Z. Iridescence in Nematics: Photonic Liquid Crystals of Nanoplates in Absence of Long-Range Periodicity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**, *116* (37), 18322–18327. <https://doi.org/10.1073/pnas.1906511116>.
- (93) Chen, F.; Chen, M.; Chang, Y.-W.; Lin, P.; Chen, Y.; Cheng, Z. Polydispersity Reduction of Colloidal Plates via Size Fractionation of the Isotropic-Nematic Phase Transition. *Soft Matter* **2017**, *13* (20), 3789–3793. <https://doi.org/10.1039/c7sm00476a>.
- (94) Mejia, A. F.; Chang, Y.-W.; Ng, R.; Shuai, M.; Mannan, M. S.; Cheng, Z. Aspect Ratio and Polydispersity Dependence of Isotropic-Nematic Transition in Discotic Suspensions. *Phys. Rev. E* **2012**, *85* (6), 061708. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.061708>.
- (95) Nakato, T.; Miyamoto, N.; Harada, A. Stable Liquid Crystalline Phases of Colloidally Dispersed Exfoliated Layered Niobates. *Chem. Commun.* **2004**, No. 1, 78–79. <https://doi.org/10.1039/b309628a>.
- (96) Miyamoto, N.; Yamamoto, S.; Shimasaki, K.; Harada, K.; Yamauchi, Y. Exfoliated Nanosheets of Layered Perovskite KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> as an Inorganic Liquid Crystal. *Chem.-Asian J.* **2011**, *6* (11), 2936–2939. <https://doi.org/10.1002/asia.201100279>.
- (97) Miyamoto, N.; Iijima, H.; Ohkubo, H.; Yamauchi, Y. Liquid Crystal Phases in the Aqueous Colloids of Size-Controlled Fluorinated Layered Clay Mineral Nanosheets. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (23), 4166–4168. <https://doi.org/10.1039/b927335b>.
- (98) Dan, B.; Behabtu, N.; Martinez, A.; Evans, J. S.; Kosynkin, D. V.; Tour, J. M.; Pasquali, M.; Smalyukh, I. I. Liquid Crystals of Aqueous, Giant Graphene Oxide Flakes. *Soft Matter* **2011**, *7* (23), 11154–11159. <https://doi.org/10.1039/c1sm06418e>.
- (99) Zamora-Ledezma, C.; Puech, N.; Zakri, C.; Grelet, E.; Moulton, S. E.; Wallace, G. G.; Gambhir, S.; Blanc, C.; Anglaret, E.; Poulin, P. Liquid Crystallinity and Dimensions of Surfactant-Stabilized Sheets of Reduced Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (17), 2425–2430. <https://doi.org/10.1021/jz3008479>.
- (100) Kim, J. E.; Han, T. H.; Lee, S. H.; Kim, J. Y.; Ahn, C. W.; Yun, J. M.; Kim, S. O. Graphene Oxide Liquid Crystals. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2011**, *50* (13), 3043–3047. <https://doi.org/10.1002/anie.201004692>.
- (101) Xu, Z.; Gao, C. Graphene in Macroscopic Order: Liquid Crystals and Wet-Spun Fibers. *Accounts Chem. Res.* **2014**, *47* (4), 1267–1276. <https://doi.org/10.1021/ar4002813>.
- (102) Draude, A. P.; Dierking, I. Lyotropic Liquid Crystals from Colloidal Suspensions of Graphene Oxide. *Crystals* **2019**, *9* (9), 455. <https://doi.org/10.3390/cryst9090455>.
- (103) Gabriel, J. C. P.; Camerel, F.; Lemaire, B. J.; Desvaux, H.; Davidson, P.; Batail, P. Swollen Liquid-Crystalline Lamellar Phase Based on Extended Solid-like Sheets. *Nature* **2001**, *413* (6855), 504–508. <https://doi.org/10.1038/35097046>.

- (104) Davidson, P.; Penisson, C.; Constantin, D.; Gabriel, J.-C. P. Isotropic, Nematic, and Lamellar Phases in Colloidal Suspensions of Nanosheets. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2018**, *115* (26), 6662–6667. <https://doi.org/10.1073/pnas.1802692115>.
- (105) Sun, D.; Sue, H.-J.; Cheng, Z.; Martinez-Raton, Y.; Velasco, E. Stable Smectic Phase in Suspensions of Polydisperse Colloidal Platelets with Identical Thickness. *Phys. Rev. E* **2009**, *80* (4), 041704. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.041704>.
- (106) Sano, K.; Kim, Y. S.; Ishida, Y.; Ebina, Y.; Sasaki, T.; Hikima, T.; Aida, T. Photonic Water Dynamically Responsive to External Stimuli. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12559. <https://doi.org/10.1038/ncomms12559>.
- (107) Szendrei, K.; Ganter, P.; Sanchez-Sobrado, O.; Eger, R.; Kuhn, A.; Lotsch, B. V. Touchless Optical Finger Motion Tracking Based on 2D Nanosheets with Giant Moisture Responsiveness. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (41), 6341–+. <https://doi.org/10.1002/adma.201503463>.
- (108) Yang, W.; Yamamoto, S.; Sueyoshi, K.; Inadomi, T.; Kato, R.; Miyamoto, N. Perovskite Nanosheet Hydrogels with Mechanochromic Structural Color. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2021**, *60* (15), 8466–8471. <https://doi.org/10.1002/anie.202015982>.
- (109) Shimasaki, K.; Yamaki, T.; Sawada, S.; Hiroki, A.; Maekawa, Y.; Miyamoto, N. Synthesis of Anisotropic Poly(N-Isoropoylacrylamide)/Inorganic-Nanosheets Composite Gels by Gamma-Radiation-Induced Polymerization and Crosslinking. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16* (9), 9231–9237. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12918>.
- (110) Yamaguchi, N.; Anraku, S.; Paineau, E.; Safinya, C. R.; Davidson, P.; Michot, L. J.; Miyamoto, N. Swelling Inhibition of Liquid Crystalline Colloidal Montmorillonite and Beidellite Clays by DNA. *Sci Rep* **2018**, *8*, 4367. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22386-7>.
- (111) El Rifaii, K.; Wensink, H. H.; Bizien, T.; Gabriel, J.-C. P.; Michot, L.; Davidson, P. Destabilization of the Nematic Phase of Clay Nanosheet Suspensions by Polymer Adsorption. *Langmuir* **2020**, *36* (42), 12563–12571. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02084>.
- (112) PIFFARD, Y.; VERBAERE, A.; LACHGAR, A.; DENIARDCOURANT, S.; TOURNOUX, M. THE LAYERED PHOSPHATOANTIMONIC ACID H<sub>3</sub>SB<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub>, XH<sub>2</sub>O. *REVUE DE CHIMIE MINERALE* **1986**, *23* (6), 766–775.
- (113) Joannopoulos, J. D.; Johnson, S. G.; Winn, J. N.; Meade, R. D. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light - Second Edition*; Princeton University Press, 2011. <https://doi.org/10.2307/j.ctvc4gz9>.
- (114) Fleer, G.; Stuart, M. A. C.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vincent, B. *Polymers at Interfaces*; Springer Netherlands, 1998. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2130-9>.
- (115) Mathur, S.; Moudgil, B. M. Adsorption Mechanism(s) of Poly(Ethylene Oxide) on Oxide Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *196* (1), 92–98. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5192>.
- (116) Fei, B.; Shen, Q. Effects of Molecule Weight on the Liquid Adsorption, Surface Free Energy and Rheological Properties of Dextran. *J. Macromol. Sci. Part A-Pure Appl. Chem.* **2018**, *55* (8), 611–617. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1496793>.
- (117) Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G.; Nes, K. van. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*; Elsevier Publishing Company, 1948.



- (118) Andelman, D. Electrostatic Properties of Membranes: The Poisson-Boltzmann Theory. In *Handbook of Biological Physics*; Elsevier, 1995; Vol. 1, pp 603–642. [https://doi.org/10.1016/S1383-8121\(06\)80005-9](https://doi.org/10.1016/S1383-8121(06)80005-9).
- (119) Trizac, E.; Hansen, J. P. Wigner-Seitz Model of Charged Lamellar Colloidal Dispersions. *Phys. Rev. E* **1997**, *56* (3), 3137–3149. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.56.3137>.
- (120) De Carvalho, R.; Trizac, E.; Hansen, J. P. Non-Linear Poisson-Boltzmann Theory for Swollen Clays. *Europhys. Lett.* **1998**, *43* (4), 369–375. <https://doi.org/10.1209/epl/i1998-00367-8>.
- (121) Pincus, P.; Joanny, J.; Andelman, D. Electrostatic Interactions, Curvature Elasticity, and Steric Repulsion in Multimembrane Systems. *Europhys. Lett.* **1990**, *11* (8), 763–768. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/11/8/012>.
- (122) Vries, R. D. Undulation-Enhanced Electrostatic Forces in Lamellar Phases of Fluid Membranes. **1994**. <https://doi.org/10.1051/JP2:1994216>.
- (123) Odijk, T. Self-Consistent Theory of a Charged Multimembrane System. *Langmuir* **1992**, *8* (6), 1690–1691. <https://doi.org/10.1021/la00042a034>.
- (124) Kiometzis, M.; Kleinert, H. Electrostatic Stiffness Properties of Charged Bilayers. *Phys. Lett. A* **1989**, *140* (9), 520–524. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(89\)90134-5](https://doi.org/10.1016/0375-9601(89)90134-5).
- (125) Harden, J.; Marques, C.; Joanny, J.; Andelman, D. Membrane Curvature Elasticity in Weakly Charged Lamellar Phases. *Langmuir* **1992**, *8* (4), 1170–1175. <https://doi.org/10.1021/la00040a025>.
- (126) Reiss, H.; Frisch, H.; Lebowitz, J. Statistical Mechanics of Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31* (2), 369–380. <https://doi.org/10.1063/1.1730361>.
- (127) Helfand, E.; Reiss, H.; Frisch, H.; Lebowitz, J. Scaled Particle Theory of Fluids. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33* (5), 1379–1385. <https://doi.org/10.1063/1.1731417>.
- (128) Hansen, J.-P.; McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids*, 3rd ed.; Elsevier / Academic Press: Amsterdam ; Boston, 2007.
- (129) Trizac, E.; Bocquet, L.; Agra, R.; Weis, J. J.; Aubouy, M. Effective Interactions and Phase Behaviour for a Model Clay Suspension in an Electrolyte. *J. Phys.-Condes. Matter* **2002**, *14* (40), 9339–9352. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/40/322>.
- (130) Paineau, E.; Krapf, M.-E. M.; Amara, M.-S.; Matskova, N. V.; Dozov, I.; Rouziere, S.; Thill, A.; Launois, P.; Davidson, P. A Liquid-Crystalline Hexagonal Columnar Phase in Highly-Dilute Suspensions of Imogolite Nanotubes. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10271. <https://doi.org/10.1038/ncomms10271>.
- (131) Fraden, S.; Maret, G.; Caspar, D.; Meyer, R. Isotropic-Nematic Phase-Transition and Angular-Correlations in Isotropic Suspensions of Tobacco Mosaic-Virus. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63* (19), 2068–2071. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.2068>.
- (132) Bordel, D.; Putaux, J.-L.; Heux, L. Orientation of Native Cellulose in an Electric Field. *Langmuir* **2006**, *22* (11), 4899–4901. <https://doi.org/10.1021/la0600402>.
- (133) Olson, J.; Dominguez-Medina, S.; Hoggard, A.; Wang, L.-Y.; Chang, W.-S.; Link, S. Optical Characterization of Single Plasmonic Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (1), 40–57. <https://doi.org/10.1039/c4cs00131a>.
- (134) Stamatiou, O.; Mirzaei, J.; Feng, X.; Hegmann, T. Nanoparticles in Liquid Crystals and Liquid Crystalline Nanoparticles. In *Liquid Crystals: Materials Design and Self-Assembly*; Tschierske, C., Ed.; Springer-Verlag Berlin: Berlin, 2012; Vol. 318, pp 331–393. [https://doi.org/10.1007/128\\_2011\\_233](https://doi.org/10.1007/128_2011_233).

- (135) Neubrech, F.; Duan, X.; Liu, N. Dynamic Plasmonic Color Generation Enabled by Functional Materials. *Sci. Adv.* **2020**, *6* (36), eabc2709. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abc2709>.
- (136) Liu, Q.; Cui, Y.; Gardner, D.; Li, X.; He, S.; Smalyukh, I. I. Self-Alignment of Plasmonic Gold Nanorods in Reconfigurable Anisotropic Fluids for Tunable Bulk Metamaterial Applications. *Nano Lett.* **2010**, *10* (4), 1347–1353. <https://doi.org/10.1021/nl9042104>.
- (137) Liu, Q.; Yuan, Y.; Smalyukh, I. I. Electrically and Optically Tunable Plasmonic Guest-Host Liquid Crystals with Long-Range Ordered Nanoparticles. *Nano Lett.* **2014**, *14* (7), 4071–4077. <https://doi.org/10.1021/nl501581y>.
- (138) Khatua, S.; Manna, P.; Chang, W.-S.; Tcherniak, A.; Friedlander, E.; Zubarev, E. R.; Link, S. Plasmonic Nanoparticles-Liquid Crystal Composites. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (16), 7251–7257. <https://doi.org/10.1021/jp907923v>.
- (139) Wojcik, M.; Lewandowski, W.; Matraszek, J.; Mieczkowski, J.; Borysiuk, J.; Pocięcha, D.; Gorecka, E. Liquid-Crystalline Phases Made of Gold Nanoparticles. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2009**, *48* (28), 5167–5169. <https://doi.org/10.1002/anie.200901206>.
- (140) Lewandowski, W.; Fruhnert, M.; Mieczkowski, J.; Rockstuhl, C.; Gorecka, E. Dynamically Self-Assembled Silver Nanoparticles as a Thermally Tunable Metamaterial. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6590. <https://doi.org/10.1038/ncomms7590>.
- (141) Liu, Q.; Campbell, M. G.; Evans, J. S.; Smalyukh, I. I. Orientationally Ordered Colloidal Co-Dispersions of Gold Nanorods and Cellulose Nanocrystals. *Advanced Materials* **2014**, *26* (42), 7178–7184. <https://doi.org/10.1002/adma.201402699>.
- (142) Van Rie, J.; Gonzalez-Rubio, G.; Kumar, S.; Schutz, C.; Kohlbrecher, J.; Vanroelen, M.; Van Gerven, T.; Deschaume, O.; Bartic, C.; Liz-Marzan, L. M.; Salazar-Alvarez, G.; Thielemans, W. SANS Study of Mixed Cholesteric Cellulose Nanocrystal - Gold Nanorod Suspensions. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (85), 13001–13004. <https://doi.org/10.1039/d0cc04845c>.
- (143) Nakato, T.; Kasai, T. Preparation of Au-Loaded Niobate Nanosheets and Their Plasmon-Driven Photochemical Reaction. *Materials Letters* **2011**, *65* (23), 3402–3404. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.064>.
- (144) Hill, E. H.; Claes, N.; Bals, S.; Liz-Marzan, L. M. Layered Silicate Clays as Templates for Anisotropic Gold Nanoparticle Growth. *Chem. Mat.* **2016**, *28* (14), 5131–5139. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02186>.
- (145) Liz-Marzan, L.; Philippe, A. Stable Hydrosols of Metallic and Bimetallic Nanoparticles Immobilized on Imogolite Fibers. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (41), 15120–15128. <https://doi.org/10.1021/j100041a031>.
- (146) Paineau, E.; Bihannic, I.; Baravian, C.; Philippe, A.-M.; Davidson, P.; Levitz, P.; Funari, S. S.; Rochas, C.; Michot, L. J. Aqueous Suspensions of Natural Swelling Clay Minerals. 1. Structure and Electrostatic Interactions. *Langmuir* **2011**, *27* (9), 5562–5573. <https://doi.org/10.1021/la2001255>.
- (147) Wensink, H. H.; Vroege, G. J.; Lekkerkerker, H. N. W. Isotropic–Nematic Density Inversion in a Binary Mixture of Thin and Thick Hard Platelets. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (43), 10610–10618. <https://doi.org/10.1021/jp0105894>.
- (148) van der Beek, D.; Davidson, P.; Wensink, H. H.; Vroege, G. J.; Lekkerkerker, H. N. W. Influence of a Magnetic Field on the Nematic Phase of Hard Colloidal Platelets. *Phys. Rev. E* **2008**, *77* (3), 031708. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.031708>.

- (149) Davidson, P.; Penisson, C.; Constantin, D.; Gabriel, J.-C. P. Isotropic, Nematic, and Lamellar Phases in Colloidal Suspensions of Nanosheets. *Proc Natl Acad Sci USA* **2018**, *115* (26), 6662–6667. <https://doi.org/10.1073/pnas.1802692115>.
- (150) Jabbari-Farouji, S.; Weis, J.-J.; Davidson, P.; Levitz, P.; Trizac, E. On Phase Behavior and Dynamical Signatures of Charged Colloidal Platelets. *Sci Rep* **2013**, *3*, 3559. <https://doi.org/10.1038/srep03559>.
- (151) Breu, J.; Seidl, W.; Stoll, A. J.; Lange, K. G.; Probst, T. U. Charge Homogeneity in Synthetic Fluorohectorite. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (11), 4213–4220. <https://doi.org/10.1021/cm011014m>.
- (152) Stöter, M.; Kunz, D. A.; Schmidt, M.; Hirsemann, D.; Kalo, H.; Putz, B.; Senker, J.; Breu, J. Nanoplatelets of Sodium Hectorite Showing Aspect Ratios of  $\approx 20\,000$  and Superior Purity. *Langmuir* **2013**, *29* (4), 1280–1285. <https://doi.org/10.1021/la304453h>.
- (153) Geng, F.; Ma, R.; Nakamura, A.; Akatsuka, K.; Ebina, Y.; Yamauchi, Y.; Miyamoto, N.; Tateyama, Y.; Sasaki, T. Unusually Stable Similar to 100-Fold Reversible and Instantaneous Swelling of Inorganic Layered Materials. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1632. <https://doi.org/10.1038/ncomms2641>.
- (154) Anop, H. Directing through Low Ionic Strength, Free Polymers and Metallic Nanoparticles the Self-Organization of Viral Rod-Shaped Colloids, 2020.
- (155) Itoh, T.; Masuda, S.; Gomi, F. Electrostatic Orientation of Ceramic Short Fibers in Liquid. *Journal of Electrostatics* **1994**, *32* (1), 71–89. [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(94\)90029-9](https://doi.org/10.1016/0304-3886(94)90029-9).
- (156) Sakhawoth, Y.; Michot, L.; Levitz, P.; Rollet, A.-L.; Sirieix-Plenet, J.; Merino, D. H.; Malikova, N. Aggregation of Plate-like Colloids Induced by Charged Polymer Chains: Organization at the Nanometer Scale Tuned by Polymer Charge Density. *Langmuir* **2019**, *35* (33), 10937–10946. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00939>.
- (157) Xian, D.; Zhou, W.; Pan, D.; Du, L.; Chang, M.; Hu, N.; Wang, J.; Wu, W.; Tan, Z.; Liu, C. Stability Analysis of GMZ Bentonite Colloids: Aggregation Mechanism Transition and the Edge Effect in Strongly Alkaline Conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2020**, *601*, 125020. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125020>.
- (158) Lagaly, G.; Ziesmer, S. Colloid Chemistry of Clay Minerals: The Coagulation of Montmorillonite Dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *100–102*, 105–128. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00064-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00064-7).

# Liste de publications

- El Rifaii, K.; Wensink, H. H.; Bizien, T.; Gabriel, J.-C. P.; Michot, L.; Davidson, P. Destabilization of the Nematic Phase of Clay Nanosheet Suspensions by Polymer Adsorption. *Langmuir* 2020, 36 (42), 12563–12571.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02084>
- El Rifaii, K.; Davidson, P.; Michot, L.; Hamon, C. Gold–Clay Nanocomposite Colloids with Liquid-Crystalline and Plasmonic Properties. *Chem. Commun.* 2021.  
<https://doi.org/10.1039/D1CC03826E>
- El Rifaii, K.; Wensink, H. H.; Goldmann, C.; Michot, L.; Gabriel, J.-C.; Davidson, P. Fine Tuning the Structural Colours of Photonic Nanosheet Suspensions by Polymer Doping. *Soft Matter* 2021.  
<https://doi.org/10.1039/D1SM00907A>

# Destabilization of the Nematic Phase of Clay Nanosheet Suspensions by Polymer Adsorption

Karin El Rifaii, Henricus H. Wensink, Thomas Bizien, Jean-Christophe P. Gabriel, Laurent Michot, and Patrick Davidson\*



Cite This: *Langmuir* 2020, 36, 12563–12571



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

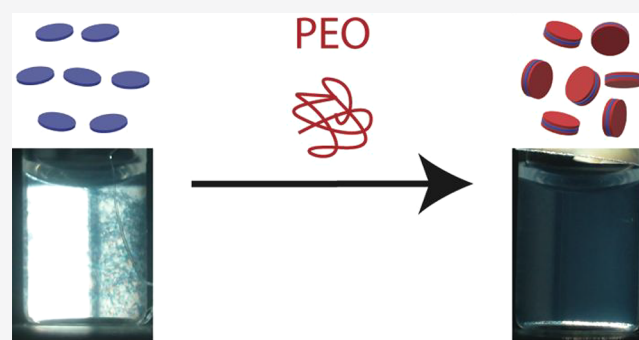


Article Recommendations



Supporting Information

**ABSTRACT:** Complex aqueous mixtures comprised of swelling clays and hydrosoluble polymers naturally occur in soils and play a major role in pedogenesis. They are also very often used for formulating oil-well drilling fluids, paints, and personal-care products. The suspensions of some natural clays, thanks to their large nanoparticle aspect ratio, spontaneously form nematic liquid-crystalline phases where the particles align parallel to each other, which affects their flow properties. We observed that adding small amounts of hydrosoluble polymers to these clay suspensions destabilizes the nematic phase with respect to the isotropic (disordered) phase. The polymers that we used (poly(ethylene oxide) and dextran) were too small to adopt particle-bridging conformations and small-angle X-ray scattering experiments showed that the structure of the nematic phase is not altered by polymer doping. However, the adsorption isotherm shows that the macromolecules adsorb onto the clay nanosheets, effectively coating them with a polymer layer. Our extension of Onsager's theory for polymer-coated platelets properly captures the experimental phase diagram and shows how the nematic phase destabilization can be due to the polymer adsorbing more on the platelet faces than at the rim. Because the flow properties of the nematic phase are very different from those of the isotropic phase, the presence or absence of the former phase is an important factor to be determined and considered to explain the rheological behavior of these complex systems.



## INTRODUCTION

Thanks to their low cost and wide availability, clay minerals find numerous industrial applications in very diverse areas such as cosmetics, paints, paper coatings, composites, and oil-drilling fluids. Hydrosoluble polymers, like poly(ethylene oxide) (PEO), are often added to aqueous clay formulations either to fine-tune their rheological properties for specific applications<sup>1</sup> or, more recently, to produce nanocomposite materials for pharmaceutical applications.<sup>2</sup> Moreover, the interactions of dissolved organic matter with clays were also reported as playing an important role in soils where they control to a large extent water and nutrient retention capacity, and are also of prime importance in water treatment operations.<sup>3,4</sup> Consequently, many fundamental studies have explored the structure and rheology of clay–polymer aqueous mixtures over the last decades. Although several articles report on the investigation by neutron scattering of the adsorption of PEO on vermiculite,<sup>5–8</sup> the vast majority of these studies focused on the laponite–PEO system, probably because laponite is a synthetic clay mineral that is well characterized and easy to purchase.<sup>9–23</sup> These articles described very puzzling rheological properties, such as sample rheo-thinning, shear-thickening, aging, and rejuvenation, depending on the

PEO concentration and molecular weight. A notable example is that of the “shake-gels” which are laponite–PEO fluid systems that become stiff enough, when strongly sheared, to support their own weight, yet turn fluid again after several hours.<sup>24,25</sup> Most of these original rheological properties were explained by the steric barrier against gelation due to the adsorption of PEO and, in the case of long enough PEO, by the presence of “bridging” conformations that give rise to a hybrid particle/polymer network.

However, laponite is singular by its small particle size ( $D \approx 25$  nm) compared to natural clays ( $D \approx 200$ – $500$  nm) and its behavior may not be quite representative of that of swelling clay minerals. For example, aqueous suspensions of some natural clays, like beidellite and nontronite, spontaneously form a nematic liquid-crystal phase at low weight fraction (a few wt %) whereas laponite suspensions undergo a sol/gel

Received: July 15, 2020

Revised: October 6, 2020

Published: October 14, 2020



transition that prevents reaching the nematic phase at complete thermodynamic equilibrium.<sup>26–30</sup> One reason for this difference in behavior is probably the huge aspect ratio of natural clay nanosheets ( $D/t > 300$ , where  $t = 0.65$  nm is the nanosheet thickness) compared to that of laponite ( $D/t < 40$ ) since the onset of liquid-crystalline ordering generally takes place at lower concentrations for increasing particle diameter.

In this article, we report on the effect of PEO addition on the isotropic/nematic (i.e., disordered/ordered) phase transition of beidellite clay aqueous suspensions. Since this transition is of first-order, its most salient feature is the coexistence, in some clay concentration range, of two phases in the same sample: a nematic birefringent phase at the bottom and an isotropic phase at the top. Surprisingly, we observed that adding PEO to beidellite suspensions completely destabilizes the nematic phase with respect to the isotropic one. Since the adsorption of PEO on some other clays is well documented in the literature,<sup>12,15,31,32</sup> we developed a theoretical model, based on the Onsager theory, that considers “dressed” clay nanosheets, coated with polymer, and we thus show that this unexpected experimental observation may be the sign that PEO adsorbs more onto the beidellite nanosheet faces than at its edge.

## MATERIALS AND METHODS

**Materials.** The beidellite clay preparation procedure was already described in detail elsewhere<sup>28</sup> and we therefore only describe it here briefly. Beidellite from Idaho was purchased from the Source Clays Repository at Purdue University, West Lafayette, Indiana, U.S. Two hundred grams of the as-received sample were ground in an agate mortar, dispersed in 5 L of a 1 M NaCl solution, and stirred for a few hours. Due to the high ionic strength in this suspension, once stirring was stopped, flocculated clay particles settled at the bottom of the vessel. The supernatant was then discarded and replaced by fresh 1 M NaCl solution. This operation was repeated three times, which ensures that all clay layers are exchanged with Na<sup>+</sup> counterions. The sample was then redispersed in 10 L of deionized water, placed in various dialysis tubes (Visking 14 000 Da) and dialyzed against at least 25 L of deionized water. The water was changed every 24–48 h and the conductivity of the bath was checked. Dialysis was stopped when the conductivity was as low as 20  $\mu$ S/m. The suspension was then poured into Imhoff settling cones and, after 24 h of sedimentation, the material located at the bottom of the cones was discarded. The final suspension was then subjected to successive centrifugation steps at 4600, 16 000, and 34 000 g (average values in the rotor). After each centrifugation step, the bottom fraction was collected and dispersed in deionized water to yield a free-flowing suspension, whereas the supernatant was centrifuged at higher speed. Three size fractions were thus obtained. The one used in the present work is the last one; it has the smallest nanosheets, with an average equivalent particle diameter of  $D = 200$  nm, as determined by transmission electron microscopy (TEM); the particle thickness is  $t = 0.65$  nm. Moreover, TEM experiments showed that the beidellite particles have a rather irregular shape and a polydispersity distribution of about 30% (Supporting Information (SI) Figure S11). Moreover, assuming that the clay sheets are fully delaminated in suspension, the specific surface area,  $SSA = 770$  m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, can be estimated from the particle dimensions and density (2.7). The weight fraction of the beidellite suspension initial batch was determined by its weight loss upon drying to be 1.6 wt %. The zeta potential of the clay particles in suspension is  $-45$  mV and the particle charge density is 0.1 C·m<sup>-2</sup>. The pH of the stock clay suspension is 5.8, which is probably due to the dissolution of atmospheric CO<sub>2</sub>. These aqueous suspensions of beidellite clay show very good colloidal stability over many years.

Most polymer/clay mixtures were prepared with PEO of molar mass  $M_w = 100$  kDa, which corresponds to an average polymerization degree of 2300, purchased from Sigma-Aldrich. Additional experi-

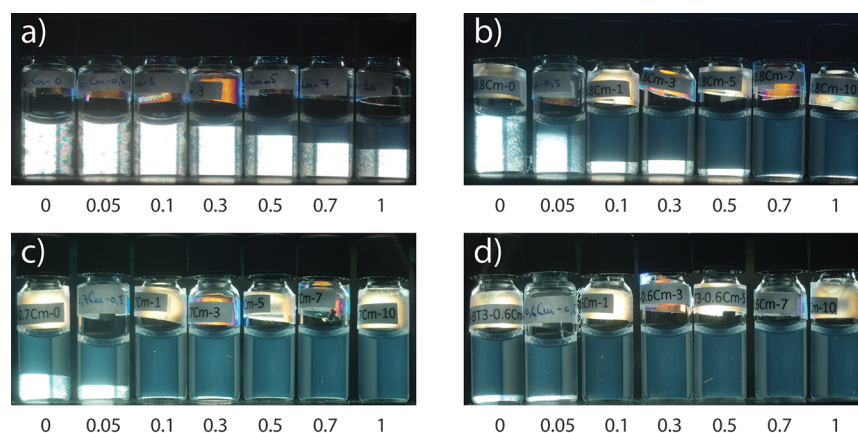
ments were also performed with PEO of  $M_w = 10$  kDa molar mass, as well as with dextran (a natural polysaccharide also purchased from Sigma-Aldrich) of molar mass  $M_w = 100$  kDa. The polydispersity distributions of these polymers were not determined by the provider. The concentrations of the initial pure polymer solutions were defined by precisely weighing the constituents.

**Sample Preparation.** Colloidal mixtures of beidellite nanosheets and PEO were prepared by directly mixing the suspensions of nanosheets with solutions of PEO in deionized (18 M $\Omega$ ·cm) water. The composition of each mixture was defined by the weight fractions,  $C_{\text{beid}}$  and  $C_{\text{PEO}}$ , of the beidellite nanosheets, and PEO, respectively, to explore 2-dimensional phase diagrams. For this purpose, the proper volumes of nanosheet suspensions and PEO solutions were precisely measured with a calibrated micropipette and dilution lines, at constant  $C_{\text{beid}}$  or  $C_{\text{PEO}}$ , were prepared. The density of beidellite is 2.7, so that the clay volume fraction,  $\phi_{\text{beid}}$ , in the mixture is simply given by  $C_{\text{beid}}/2.7$ . The density of PEO is 1.1 and the volume fraction of PEO,  $\phi_{\text{PEO}}$ , in the mixture is given by  $C_{\text{PEO}}/1.1$ . The ionic strength of the mixtures is essentially set by the NaCl molarity ( $10^{-4}$  M) used in the last dialysis of the clay suspensions. All mixture samples had the same 1 mL volume and were poured into 2 mL glass vials equipped with tight Teflon-lined caps. All samples were stored in the dark.

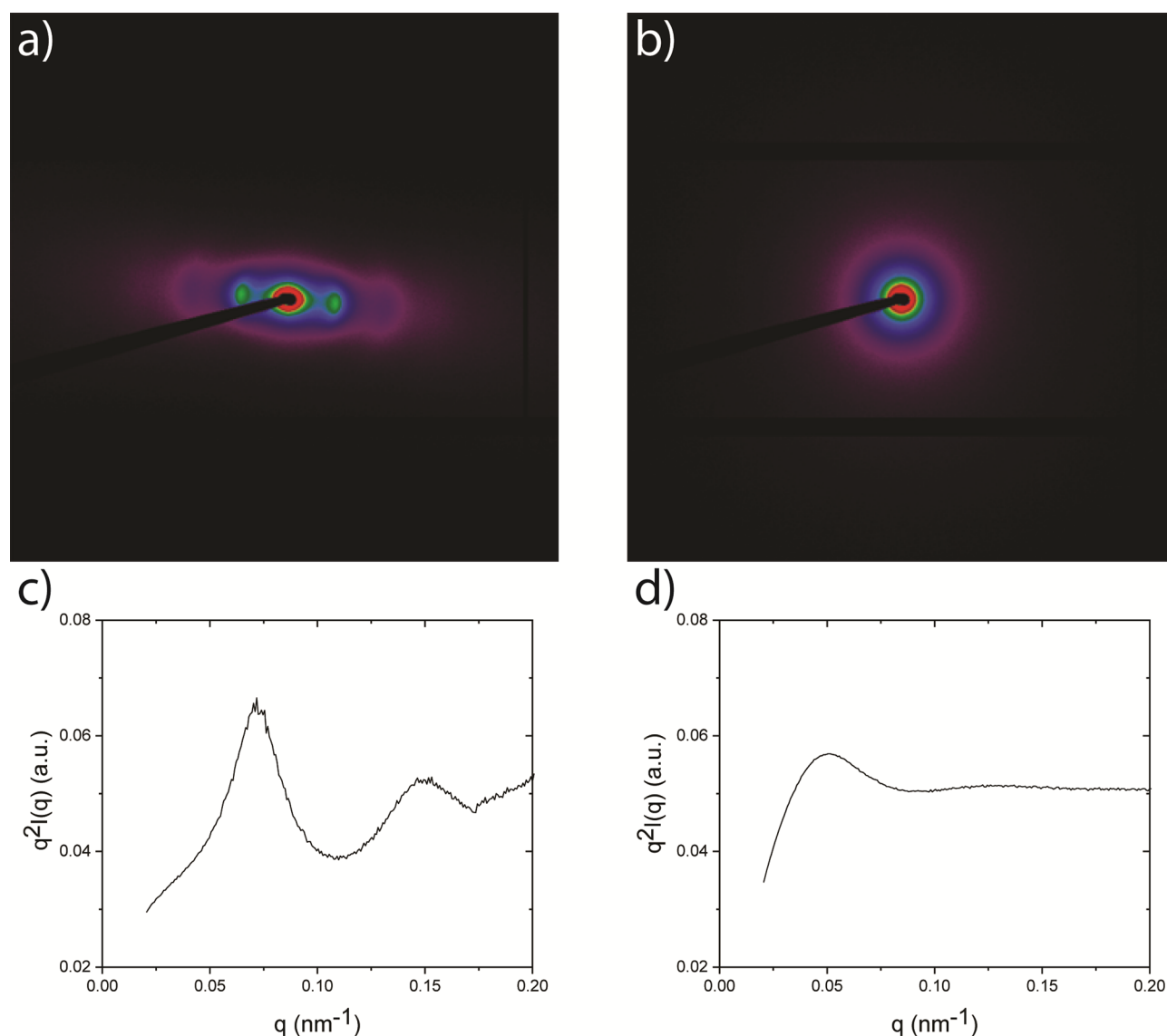
**Visual Observation of the Samples.** Series of samples, at constant  $C_{\text{beid}}$  or  $C_{\text{PEO}}$ , were examined with the naked eye, either in natural light or between crossed polarizers to assess the number of coexisting phases and to check for their birefringence. Photographs of the samples were recorded with an Olympus XZ-1 camera, at normal incidence. The samples were examined at different times after preparation, over a year, but most of the results shown here were obtained after about two months of sample aging.

**Small-Angle X-ray Scattering Experiments.** A series of small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements of the beidellite/PEO system was made at the Swing SAXS beamline of the SOLEIL synchrotron facility at Saint-Aubin, France. The X-ray energy was 12 keV ( $\lambda = 0.1033$  nm), the sample-to-detector distance was 6.226 m, so that the scattering vector modulus,  $q$  ( $q = (4\pi\sin\theta)/\lambda$  where  $2\theta$  is the scattering angle) ranged roughly between  $10^{-2}$  and  $1$  nm<sup>-1</sup>. The beam size was  $375 \times 75$   $\mu$ m<sup>2</sup> at the sample level, the scattering was recorded by an Eiger-4 M detector, and the exposure time was typically 0.5 s. The usual SAXS data reduction procedures were made, using the Swing data reduction software (Fox Trot 3.4.9), and the data was displayed either as 2-dimensional SAXS patterns or as plots of the scattered intensity versus scattering vector modulus,  $I(q)$ , obtained by azimuthal averaging of the SAXS patterns. The samples were filled into cylindrical Lindemann glass capillaries of  $1.0 \pm 0.1$  mm diameter (Glas-Technik & Konstruktion, Germany) and sealed with silicone glue. Each capillary tube was scanned along its vertical axis by recording the SAXS patterns every few millimeters.

**Adsorption Isotherm.** The adsorption isotherm of PEO on beidellite was obtained using the following protocol. A starting PEO solution at 20 g/L was diluted to obtain a series of nine solutions with concentrations ranging from 0 to 20 g/L. The viscosity of each of these solutions was then measured using an Anton Paar automatic Microviscosimeter AMVn, which yields a calibration curve relating viscosity with PEO concentration (SI Figure S2). Two mL of each of these solutions were then mixed with 0.5 mL of a beidellite suspension of known weight fraction (typically around 15 g/L). After 4 h, the suspensions were centrifuged at 105 000 g to separate the liquid from the solid. The viscosity of the supernatant was measured and the content in PEO was deduced on the basis of the calibration curve. The adsorbed amount was then measured by the rest method, that is,  $Q_a = \frac{(c_i - c_e) \times V}{M}$  where  $c_i$  and  $c_e$  are the initial and equilibrium concentrations in PEO, respectively,  $V$  the suspension volume and  $M$  the mass of solid initially dispersed in the suspension. Moreover, several data points of the adsorption curve were checked by additional thermogravimetric analyses of the supernatant.



**Figure 1.** Photographs of four series of sample tubes observed between crossed polarizers. For each series, the beidellite nanosheet weight fraction is kept constant: (a)  $C_{\text{beid}} = 1.6$  wt %, (b)  $C_{\text{beid}} = 1.28$  wt %, (c)  $C_{\text{beid}} = 1.12$  wt %, and (d)  $C_{\text{beid}} = 0.96$  wt %, but the 100 kDa PEO weight fraction increases from left to right:  $C_{\text{PEO}} = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7,$  and  $1$  wt %. The nematic phase is clearly destabilized with respect to the isotropic phase by the addition of PEO.



**Figure 2.** SAXS patterns of (a) the nematic part and (b) the isotropic part of the same biphasic beidellite/100 kDa PEO sample with  $C_{\text{beid}} = 1.28$  wt % and  $C_{\text{PEO}} = 0.05$  wt % and (c,d) the corresponding curves of azimuthally averaged scattered intensity in Kratky representation.

## EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

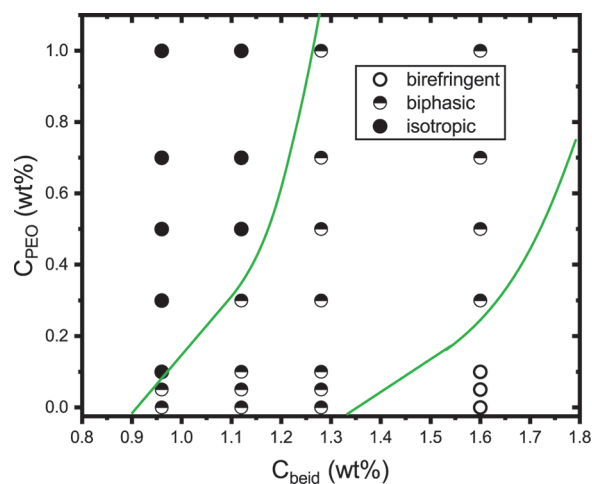
The addition of PEO to the suspensions of beidellite clay nanosheets did not result in any obvious effect such as flocculation or coacervation. In fact, detecting the effect of PEO doping on the samples required their observation between crossed polarizers. Under these conditions, the isotropic phase looks completely dark, whereas the nematic phase, owing to its birefringence, looks bright. Consequently, samples belonging to the biphasic domain of the phase diagram, between the nematic and isotropic phases, show the isotropic/nematic phase coexistence in polarized-light, with the bright nematic phase residing at the bottom of the vial whereas the dark isotropic phase is found at the top. The isotropic phase has a concentration of clay nanosheets which is large enough to show strong flow-birefringence and Tyndall scattering. Indeed, we also checked, by measuring the weight loss upon drying, that the clay concentration in the isotropic phase is not much lower than that in the nematic phase, as expected from previous work.<sup>28</sup>

The observation of four series of samples of constant beidellite concentration and increasing PEO content, placed between crossed polarizers, reveals that the nematic phase is strongly destabilized with respect to the isotropic one (Figure 1). For example, in the series with  $C_{\text{beid}} = 1.28$  wt % (Figure 1b), the first sample, with no PEO, is almost completely nematic whereas in the last sample, with  $C_{\text{PEO}} = 1$  wt %, the nematic phase has almost completely vanished. In a similar way, in the series with  $C_{\text{beid}} = 1.12$  wt % (Figure 1c), the first sample is biphasic with almost equal proportions of nematic and isotropic phases whereas the sample, with  $C_{\text{PEO}} = 0.5$  wt %, has no nematic phase left.

Our synchrotron SAXS study of the beidellite/PEO system confirmed this phase identification (Figure 2) as the SAXS patterns were indeed those expected for the isotropic and nematic phases. The patterns of the nematic phase were anisotropic (Figure 2a) when the nematic part of the sample was aligned by the shear flow that occurred when the capillaries were filled. The anisotropy of the SAXS patterns demonstrates the long-range orientational order of the phase and, combined with the absence of any sharp scattering features, proves its nematic nature.<sup>29</sup> In contrast, the SAXS patterns of the disordered phase (Figure 2b) only showed a strong isotropic halo and the corresponding azimuthally averaged scattered intensity (see Materials and Methods section),  $I(q)$ , was a featureless, monotonously decreasing, function of the scattering vector modulus  $q$ .

In the nematic phase,  $I(q)$  shows marked scattering peaks. Moreover, in first approximation, since the particle form factor decays as  $q^{-2}$  in this  $q$ -range (called “intermediate” range), the quantity obtained by multiplying  $I(q)$  by  $q^2$  (Kratky representation) is proportional to the structure factor,  $S(q)$ , of the phase (Figure 2c,d).<sup>33</sup>  $S(q)$  in the nematic phase has strong oscillations that classically arise from some liquid-like positional order of the nanosheets. In this system of negatively charged nanosheets that mostly interact through strong electrostatic repulsions, the average distance,  $d$ , between nanosheets along the nematic director is related to the position,  $q_0$ , of the first broad scattering peak by  $d \approx 2\pi/q_0$ . We therefore simply deduce the distance  $d$  from the peak position. Although  $q_0$  varies with the clay weight fraction, its dependence on PEO doping (SI Figure S3) did not display, within experimental accuracy, the typical large increase associated with the appearance of bridging conformations of the polymer.<sup>7</sup> Note that this average distance between nanosheets is rather large, typically around 100 nm, due to the very low (<2 wt %) nanosheet weight fraction of the system. Moreover, we did not observe any systematic influence of PEO addition on the higher-order peaks, either in terms of peak intensity or width.

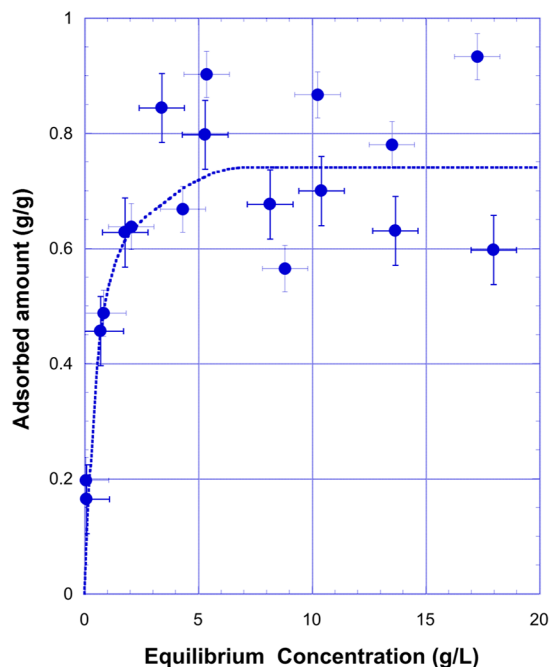
The phase diagram of the beidellite/PEO system, displayed in Figure 3, summarizes all our optical observations and SAXS results. In the sample point mesh, the borders of the isotropic/nematic biphasic region were approximately positioned close to the points representing samples that are almost entirely nematic or isotropic. The most salient feature of the phase diagram is that the biphasic region is very tilted toward large nanosheet concentrations. Then, this diagram shows how



**Figure 3.** Experimental phase diagram of the PEO (100 kDa)/beidellite colloidal suspensions. The green lines show the boundaries of the isotropic/nematic coexistence region.

adding a small amount ( $\lesssim 1$  wt %) of 100 kDa PEO can completely destabilize the nematic phase with respect to the isotropic one.

Our investigation of PEO adsorption onto beidellite nanosheets shows that this polymer has large affinity for the clay, as illustrated by the adsorption isotherm (Figure 4). Indeed, an initial sharp



**Figure 4.** Adsorption isotherm of PEO (100 kDa) on beidellite, showing the adsorbed mass of PEO per gram of beidellite versus the PEO concentration in the solution. (The dotted line is just a guide to the eye.)

adsorption stage is clearly observed, followed by a saturation plateau at a value of  $\approx 0.7$  g adsorbed PEO per g of clay. This result corresponds to  $0.9$  mg/m<sup>2</sup>, a value quite comparable to those previously reported ( $0.6$ – $0.9$  mg/m<sup>2</sup>, depending on the polymer molecular weight) for the adsorption of PEO on laponite.<sup>12</sup> The series of samples shown in Figure 1 all belong to the regime of initial steep adsorption rise in Figure 4. Our adsorption measurements, in line with previous reports on laponite,<sup>9,11,12</sup> mean that the PEO also adsorbs on beidellite, with a very similar adsorption isotherm. Lal et al. and De Lisi et al., who used neutron scattering techniques,



reported that both short and long PEO chains adsorbed on laponite form a thin layer of only a few nanometers thickness.<sup>9,17</sup> Burchill et al. reached a similar conclusion for short PEO chains adsorbed on Namontmorillonite.<sup>34</sup> Then, the classical depletion interactions<sup>35</sup> are probably irrelevant for this hybrid system, at least for  $C_{\text{PEO}} < 0.5$  wt % where most of the destabilization of the nematic phase takes place. Moreover, the principal signature of depletion interactions on the phase diagram is to widen the biphasic gap, not to tilt it toward higher particle concentration.<sup>36</sup>

The values found in the literature<sup>37,38</sup> for the gyration radius of free PEO in water at room temperature are somewhat scattered but a value of  $R_g \approx 25$  nm seems reasonable for PEO with 100 kDa molar mass. In principle, the partially adsorbed PEO coils should show a succession of loops, adsorbed trains, and dangling tails, or they might even “bridge” neighboring cofacial nanosheets.<sup>39</sup> The value of 0.7 g adsorbed PEO per g of clay corresponds to about 230 PEO coils per beidellite nanosheet (115 on each side), which is roughly six times the full particle coverage if the PEO coils adsorbed in random-coil conformation, which rules out this possibility. Moreover, bridging conformations seem quite improbable because the average distance between nanosheets is at least 80 nm for all samples, and therefore much larger than the PEO end-to-end distance, resulting in an elastic energy penalty for stretching  $\approx k_B T (d/R_g)^2 > 10 k_B T$ .<sup>40</sup> This is consistent with the absence of any sign of gelation or polymer bridging flocculation in our samples. Therefore, in the following theoretical model (see next section), we consider that the PEO macromolecules adsorb as a succession of trains, loops, and tails, giving rise to a polymer coating layer on the beidellite nanosheets.

This assumption is further confirmed by our observation that the nematic phase of the beidellite suspensions is also destabilized (see SI Figures S4–S6) by adding roughly the same amount of PEO of  $M_w$  10 kDa as with PEO of  $M_w$  100 kDa, which means that the total PEO length is not a relevant parameter (at least in the range that we explored). Note also that PEO does not bear any electric charge at neutral pH and therefore should not alter, at such low concentrations, the electrostatic repulsions between nanosheets.

We also observed the destabilization of the nematic phase of beidellite clay suspensions using dextran instead of PEO (see SI Figure S7). Although both polymers are hydrosoluble, the molecular structure of dextran is quite different from that of PEO because the former is a polysaccharide. Moreover, similar experiments done with nematic suspensions of nontronite clay<sup>27</sup> showed the same effect (see SI Figure S8). Therefore, the disappearance of the nematic phase upon addition of adsorbing polymer seems to be a rather general phenomenon, possibly amenable to a generic theoretical description.

## ■ THEORY OF ORDERING TRANSITIONS IN FLUIDS OF POLYMER-COATED NANOSHEETS

### 1. Second-Virial Theory for Polymer-Coated Platelets.

Inspired by a previously reported model for polymer-coated rods<sup>41</sup> we consider a hard cylindrical platelet of thickness  $L$  and diameter  $D$  enveloped by a uniform layer of adsorbed polymer of thickness  $\delta$ . Near-field electrostatic interactions between the platelets, which we shall not consider in further detail, may be incorporated through an effective platelet thickness that is larger than the bare hard-core value. While multiparticle correlations unmistakably play a role in the thermodynamics of discotic fluids,<sup>42,43</sup> we restrict ourselves to considering interactions between particle pairs alone, in the supposition that such a second-virial approximation provides valuable qualitative insight into the ordering properties of nanosheets. The second virial coefficient between two such platelets at random orientation indicated by the enclosed angle between their normals  $\gamma$  reads:

$$B_2(\gamma) = -\frac{1}{2} \int dr [\exp(-\beta U(r; \gamma)) - 1] \quad (1)$$

with  $\beta^{-1} = k_B T$  the thermal energy in terms of Boltzmann's constant  $k_B$  and temperature  $T$ ,  $U$  the pair potential, and  $r$  the distance between the centers-of-mass of the platelets. A simple approximation is to assume the pair interaction to be infinitely repulsive when the hard-cores overlap, but of *finite* repulsion  $\epsilon > 0$  when the polymer layer of one particle overlaps with either the layer or hard-core of the other particle. Since the repulsive potential is constant within the cylindrical envelope of the disc, the second-virial coefficient is simply proportional to the excluded volume  $v_{\text{ex}}$  (details can be found in ref 44), so that we write for the coated discs:

$$B_2(\gamma) = -\frac{1}{2} [(e^{-\beta\epsilon} - 1)v_{\text{ex}}(L_\delta, D_\delta) - e^{-\beta\epsilon}v_{\text{ex}}(L, D)] \quad (2)$$

with  $L_\delta = L + 2\delta$  the total thickness of the platelet (hard-core plus polymer coating) and, similarly,  $D_\delta = D + 2\xi\delta$  for the diameter. Here,  $\xi$  is a measure for the amount of edge adsorption compared to face adsorption, so that  $\xi = 0$  refers to no edge adsorption,  $\xi = 1$  to equal adsorption at the face and edge, while  $\xi > 1$  corresponds to preferential adsorption at the plate edge. The key quantity featuring in  $B_2$  is the orientation-dependent excluded volume, defined as<sup>45</sup>

$$v_{\text{ex}}(L, D) = \frac{\pi}{2} D^3 |\sin \gamma| + LD^2 \left( \frac{\pi}{2} + 2E(\gamma) + \frac{\pi}{2} |\cos \gamma| \right) + 2L^2 D |\sin \gamma| \quad (3)$$

with  $E(\gamma)$  an elliptic integral of the second kind. Unlike rods,<sup>41</sup> the excluded volume of platelets, at least up to leading order for flat particles, does not depend on the thickness  $L$  which only enters through higher-order correction terms that depend quite subtly on the interparticle orientation. This will likely impact the phase diagram in ways that are qualitatively different from that of polymer-coated rods.<sup>41</sup>

**2. Isotropic-Nematic Coexistence.** The total Helmholtz free energy  $F$  of a platelet fluid composed of  $N$  particles reflects a balance between orientational entropy and pair interactions encoded in the second-virial coefficient:<sup>44,45</sup>

$$\frac{\beta F}{N} \sim \ln \rho - 1 + \langle \ln 4\pi f \rangle_f + \rho \langle \langle B_2(\gamma) \rangle \rangle_f \quad (4)$$

where the brackets denote an average with respect to the orientational distribution function  $f$  which is a priori unknown. The chemical potential and pressure follow from the free energy using standard thermodynamic derivatives and read

$$\begin{aligned} \beta\mu &\sim \ln \rho + \langle \ln 4\pi f \rangle_f + 2\rho \langle \langle B_2 \rangle \rangle_f \\ \beta P &\sim \rho + \rho^2 \langle \langle B_2 \rangle \rangle_f \end{aligned} \quad (5)$$

A simple Gaussian approximation for  $f$  enables us to render the free energy in algebraic form.<sup>44</sup> Indeed, up to leading order we find for strongly aligned nematics and for isotropic order, respectively:<sup>46</sup>

$$\begin{aligned} \langle \ln 4\pi f \rangle_f &\sim \ln \alpha - 1 \quad (N) \\ \langle \ln 4\pi f \rangle_f &\sim 0 \quad (I) \end{aligned} \quad (6)$$

with  $\alpha$  a measure for the nematic order. Similarly, we find for the angular contributions in  $B_2$

$$\begin{aligned} \langle \langle |\sin \gamma| \rangle \rangle_f &\sim \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (N) \\ \langle \langle |\sin \gamma| \rangle \rangle_f &\sim \frac{\pi}{4} \quad (I) \end{aligned} \quad (7)$$

and:

$$\langle\langle E(\gamma) \rangle\rangle_f \sim \frac{\pi}{2} \quad (N)$$

$$\langle\langle E(\gamma) \rangle\rangle_f \sim \frac{\pi^2}{8} \quad (I) \quad (8)$$

and finally:

$$\langle\langle |\cos\gamma| \rangle\rangle_f \sim 1 \quad (N)$$

$$\langle\langle |\cos\gamma| \rangle\rangle_f \sim \frac{1}{2} \quad (I) \quad (9)$$

Minimizing the free energy for  $\alpha$  we find a simple quadratic relationship between the degree of nematic order and the plate concentration  $\rho = N/V$ :

$$\alpha \sim \frac{\pi}{4} \rho^2 \alpha_0^2 \quad (10)$$

with

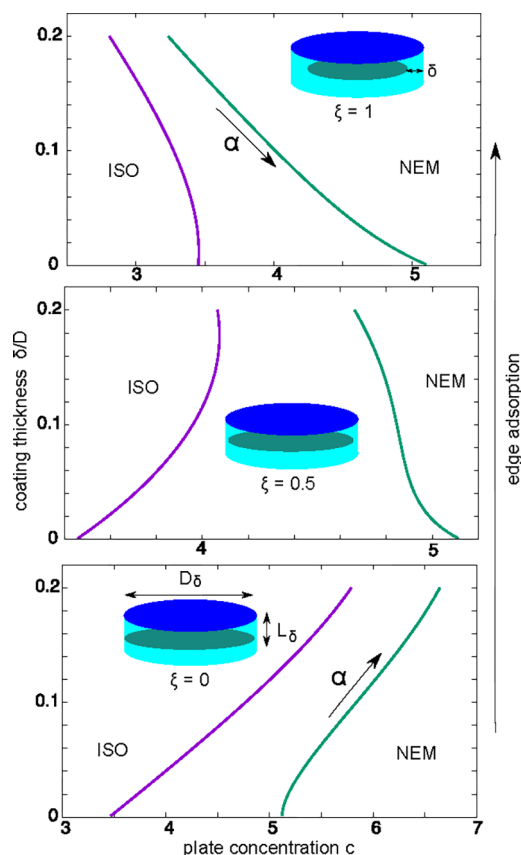
$$\alpha_0 \sim \frac{1}{2} \left[ (1 - e^{-\beta\epsilon}) \left( \frac{\pi}{2} D_\delta^3 + 2L_\delta^2 D_\delta \right) + e^{-\beta\epsilon} \left( \frac{\pi}{2} D^3 + 2L^2 D \right) \right] \quad (11)$$

In what follows we will use  $c = (\pi^2/16)\rho D^3$  as a dimensionless measure for the plate concentration which yields the well-known asymptotic values for the coexistence concentrations,  $c_I = 3.45$  and  $c_N = 5.12$  for strongly anisotropic particles in the limit of zero thickness  $L/D \rightarrow 0$ .<sup>44</sup> Next, we explore the effect of an increasing thickness  $\delta$  of adsorbed polymer, induced by an increasing amount of polymer added to the system, onto the isotropic–nematic phase diagram. For simplicity, we will set the hard-core aspect-ratio to zero ( $L/D = 0$ ) and we further assume that increasing the amount of added polymer does not markedly change the soft repulsion  $\epsilon \sim 1k_B T$  between overlapping polymer coatings. Figure 5 showcases the subtle effect of edge adsorption on the phase behavior; while strong edge adsorption ( $\xi = 1$ ) favors nematic order, a marked weakening or absence of edge adsorption ( $\xi = 0$ ) clearly stabilizes isotropic order, as observed in the experiment.

One could also envisage a scenario where adsorption produces a coating of fixed size  $\delta$  which becomes increasingly dense in polymer, thus leading to enhanced repulsion  $\epsilon$  as more polymers adsorb. We find that keeping  $\delta = 0.1$  and increasing  $\epsilon$  produces scenarios that are qualitatively similar to the ones in Figure 5. Intuitively, one could attribute the marked destabilization of nematic order for the case  $\xi=0$  to a subtle reduction of the effective anisotropy of the coated platelet, thus making them less inclined to nematize. This effect is significantly weaker in case edge and face adsorption are equally probable, leading to the opposite scenario.

We reiterate that the model presented here does not claim to give quantitative predictions for the experimental systems studied. In fact, comparing the experimental and theoretical phase diagrams, we find that the experimental concentrations are typically a factor of 4 lower than the theoretical ones (even in the absence of a polymer layer). We attribute this discrepancy to the intricate effects of far-field electrostatic forces acting between pairs, triplets, etc. of discs,<sup>47</sup> which to this day remain largely elusive and therefore cannot straightforwardly be incorporated into the theoretical model.

We further mention that the current predictions could be qualitatively affected by diameter and thickness dispersity of the discs as present in the experimental situation. In principle, this could be scrutinized via a straightforward extension of the present second-virial model by allowing the disc dimensions to



**Figure 5.** Isotropic–nematic phase behavior for polymer-coated platelets at different degrees of edge adsorption  $\xi$ . The hard-core aspect ratio is  $L/D = 0$  and the coating repulsion is  $\epsilon = 1k_B T$ . These scenarios are robust against changing  $\epsilon > 0$  and/or  $L/D$ . The direction of change in nematic order  $\alpha$  at coexistence is indicated by the arrows.

follow a continuous distribution (e.g., of the log-normal form) with a prescribed standard deviation.<sup>48</sup>

**3. Effect of Layer Compression.** Ref 41 provides a simple route to addressing the effect of polymer compression on the fluid phase behavior of polymer-coated anisotropic colloidal particles. The central assumption is that compression of the polymer layers due to crowding of neighboring platelets induces an entropic penalty but at the same time reduces the excluded volume of the platelets. A compression factor  $0 < \gamma_c < 1$  expresses the degree of compression. The free energy penalty associated with this reads<sup>41</sup>:

$$\frac{\beta F}{N} \sim \frac{k}{2} (\gamma_c^2 + \gamma_c^{-2} - 2) \quad (12)$$

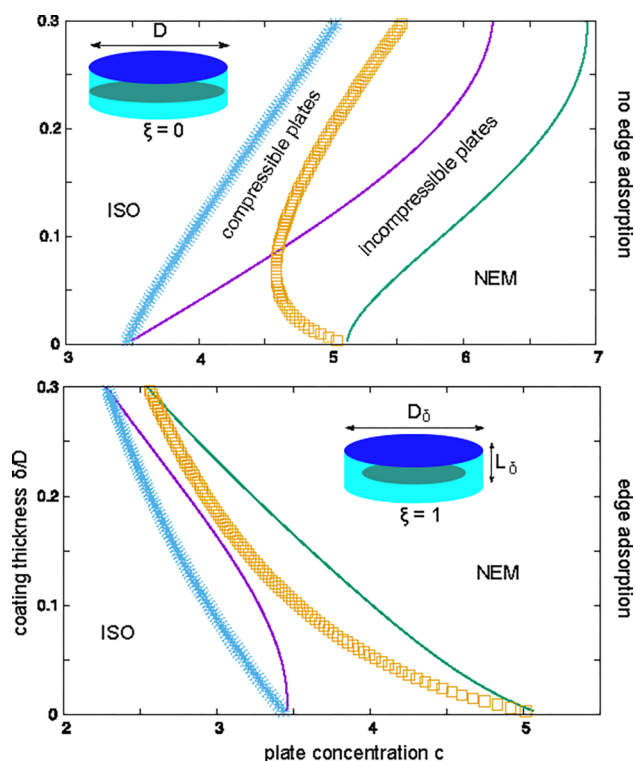
which reduces to zero for the uncompressed case ( $\gamma_c = 1$ ) as it should. Further,  $k > 0$  is a rigidity constant reflecting the “softness” or elasticity of the polymer layer. It should be roughly proportional to the amount of polymer adsorbed onto the platelet. Intuitively, the local polymer concentration within the adsorbed layer should also determine the layer-to-layer repulsion strength  $\epsilon$ , so we expect these two energy scales to be intimately linked. The effective dimensions of the coated platelet become:

$$\begin{aligned} L_\delta &= L + 2\xi\gamma_c\delta \\ D_\delta &= D + 2\gamma_c\delta \end{aligned} \quad (13)$$

The trade-off between the entropic penalty due to overlapping polymers and reduction of excluded volume results in an equilibrium compression which lies somewhere between full compression ( $\gamma_c = 0$ ) and no compression at all ( $\gamma_c = 1$ ). Minimization of the total free energy, including eq 12 with respect to  $\gamma_c$  yields

$$k(\gamma_c - \gamma_c^{-3}) + \rho \frac{\partial \langle B_2(\gamma) \rangle}{\partial \gamma_c} = 0 \quad (14)$$

This condition, which cannot be resolved analytically, gives the equilibrium value for the compression factor for a given particle concentration and rigidity constant  $k$ . Note that the compression will generally be different for the isotropic and nematic phase. Results are shown in Figure 6. Even though the



**Figure 6.** I–N phase diagram of compressible platelets with  $k = 100$ . For the no-edge adsorption case ( $\xi = 0$ ), a re-entrant effect emerges around  $\delta/D = 0.05$ .

degree of compression is very small ( $\gamma_c = 0.995$  at most for both phases) the change in phase behavior is quite dramatic, with a stable reentrant feature emerging at low polymer addition in the absence of edge adsorption ( $\xi = 0$ ).

The model for compressible plates demonstrates that even the tiniest amount of polymer compression (about 5%) leads to significant deviations in the isotropic–nematic phase behavior compared to fully incompressible discs. Despite the dilute nature of the systems considered in the experiment, direct disc–disc collisions must be frequent enough to generate nematic order. Each collision event is affected by the compressibility of the adsorbed polymer layers, even for extremely rigid polymer layers (say with  $k \gg 100$ ). The marked drop of the critical isotropic–nematic concentration illustrates that the reduction of the coated disc excluded-volume due to a slight compression of the polymer layers outweighs the incurred entropic penalty.

## CONCLUSIONS

As expected for systems of highly anisotropic plate-like nanoparticles, beidellite clay aqueous suspensions spontaneously show nematic order. However, doping these suspensions with small amounts of adsorbing hydrosoluble polymer, with gyration radius much smaller than the average distance between particles, destabilizes their nematic order. Our SAXS experiments showed that polymer doping does not affect the structure of the nematic phase but only weakens its thermodynamic stability. According to our theoretical model, this phenomenon can be explained by the selective adsorption of the polymer on the faces of the nanosheets rather than at their edge. Previous neutron scattering and NMR studies of PEO adsorbed on laponite had inferred that a large number of polymer chains were “wrapped” around the laponite rim.<sup>11</sup> However, in that study, the gyration radius of the PEO was about equal to the particle size whereas it is ten times smaller than the particle size in the present case. Moreover, neutron scattering techniques are less sensitive to the loops and dangling chains which are not adsorbed on the particles but nevertheless take part of the soft repulsion between the particles. Our model, based on Onsager’s theory, shows that this additional soft repulsion may indeed bring about the destabilization of the nematic phase if polymer adsorption is stronger on the faces than on the edge of the clay nanosheet. This explanation is in good agreement with previous reports showing that PEO chains adsorb on the clay faces through complexation with the interlayer charge compensating cations.<sup>49–51</sup> The destabilization of the nematic phase through polymer adsorption seems a fairly general phenomenon since we observed it for a wide range of PEO molecular weight, provided that there are no bridging conformations, not only with PEO but also with dextran, and also with nematic suspensions of nontronite clay. Furthermore, we found that the molar mass of the polymer is not a much relevant parameter, in the range that we explored, as the destabilization of the nematic phase seemed independent of the molar mass. From the point of view of applications, this work is relevant to most situations involving flow of clay/polymer systems because nematic liquid crystals have hydrodynamic properties (anisotropic viscosity, orientation-dependent shear-thinning...) very different from those of usual isotropic liquids.<sup>52</sup> This means that the alignment state of these systems should be carefully monitored in such situations to help interpret unexpected rheological behaviors.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.0c02084>.

Figure S1: Transmission electron microscopy image of the beidellite nanosheets. Figure S2: Calibration graphs of the PEO concentration versus the suspension viscosity for the 10 kDa and 100 kDa PEO. Figure S3: Graph showing the average distance,  $d$ , between nanosheets in the nematic phase versus PEO concentration. Figure SI4: Photographs of series of sample tubes showing that the nematic phase of beidellite suspensions is destabilized with respect to the isotropic phase by the addition of PEO of  $M_w$  10 kDa. Figure SI 5: Phase diagram of the (10 kDa) PEO/beidellite colloidal suspensions. Figure S6: Adsorption isotherm of PEO

(10 kDa) on beidellite. Figure S7: Photographs of series of sample tubes showing that the nematic phase is destabilized with respect to the isotropic phase by the addition of dextran of  $M_w$  100 kDa. Figure S8: Photographs of series of sample tubes showing that the nematic phase of nontronite suspensions is destabilized with respect to the isotropic phase by the addition of PEO of  $M_w$  100 kDa (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

Patrick Davidson – Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, 91405 Orsay, France; [orcid.org/0000-0002-1363-6062](https://orcid.org/0000-0002-1363-6062); Email: [davidson@lps.u-psud.fr](mailto:davidson@lps.u-psud.fr)

### Authors

Karin El Rifaii – Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, 91405 Orsay, France

Henricus H. Wensink – Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, 91405 Orsay, France

Thomas Bizien – SWING beamline, SOLEIL Synchrotron, 91192 Gif-sur-Yvette, France

Jean-Christophe P. Gabriel – Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif-sur-Yvette, France; [orcid.org/0000-0002-0194-683X](https://orcid.org/0000-0002-0194-683X)

Laurent Michot – Laboratory of Physical Chemistry of Electrolytes and Interfacial Nanosystems (PHENIX), Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.langmuir.0c02084>

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank Henk Lekkerkerker and Erwan Paineau for very helpful discussions, Emmanuel Beaudoin for preliminary experiments, Lina Cherni for thermogravimetric experiments, Claire Goldmann for help with the sample preparation, and Doru Constantin for help with the SAXS experiments. We acknowledge SOLEIL for provision of synchrotron radiation facilities (under the approved proposal no. 20181283). The Foxtrot 3.4.9 software was developed by G. Viguier, R. Girardot, J. Perez, M. Ounsy, and the Xenocs Company. J.C.G., K.E.R., L.M., and P.D. thank the “Agence Nationale de la Recherche” for financial support, grant no. ANR-17-CE04-0003, project 4WATER.

## REFERENCES

- (1) Haraguchi, K.; Takehisa, T. Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic–Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/De-Swelling Properties. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (16), 1120–1124.
- (2) Schexnailder, P.; Schmidt, G. Nanocomposite Polymer Hydrogels. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, *287* (1), 1–11.
- (3) Kalbitz, K.; Solinger, S.; Park, J. H.; Michalzik, B.; Matzner, E. Controls on the Dynamics of Dissolved Organic Matter in Soils: A Review. *Soil Sci.* **2000**, *165* (4), 277–304.
- (4) Arias-Estevez, M.; Lopez-Periago, E.; Martinez-Carballo, E.; Simal-Gandara, J.; Mejuto, J.-C.; Garcia-Rio, L. The Mobility and Degradation of Pesticides in Soils and the Pollution of Groundwater Resources. *Agric., Ecosyst. Environ.* **2008**, *123* (4), 247–260.

- (5) Smalley, M. V.; Hatharasinghe, H. L. M.; Osborne, I.; Swenson, J.; King, S. M. Bridging Flocculation in Vermiculite-PEO Mixtures. *Langmuir* **2001**, *17* (13), 3800–3812.

- (6) Swenson, J.; Smalley, M. V.; Hatharasinghe, H. L. M. Structure of Bridging Polymers. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (19), 9750–9756.

- (7) Swenson, J.; Smalley, M. V.; Hatharasinghe, H. L. M. Mechanism and Strength of Polymer Bridging Flocculation. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81* (26), 5840–5843.

- (8) Swenson, J.; Smalley, M. V.; Hatharasinghe, H. L. M.; Fragneto, G. Interlayer Structure of a Clay-Polymer-Salt-Water System. *Langmuir* **2001**, *17* (13), 3813–3818.

- (9) Lal, J.; Auvray, L. Interaction of Polymer with Clays. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33* (1), 673–676.

- (10) Nelson, A.; Cosgrove, T. Dynamic Light Scattering Studies of Poly(Ethylene Oxide) Adsorbed on Laponite: Layer Conformation and Its Effect on Particle Stability. *Langmuir* **2004**, *20* (24), 10382–10388.

- (11) Nelson, A.; Cosgrove, T. A Small-Angle Neutron Scattering Study of Adsorbed Poly(Ethylene Oxide) on Laponite. *Langmuir* **2004**, *20* (6), 2298–2304.

- (12) Mongondry, P.; Nicolai, T.; Tassin, J. F. Influence of Pyrophosphate or Polyethylene Oxide on the Aggregation and Gelation of Aqueous Laponite Dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275* (1), 191–196.

- (13) Loizou, E.; Butler, P.; Porcar, L.; Kesselman, E.; Talmon, Y.; Dundigalla, A.; Schmidt, G. Large Scale Structures in Nanocomposite Hydrogels. *Macromolecules* **2005**, *38* (6), 2047–2049.

- (14) Baghdadi, H. A.; Sardinha, H.; Bhatia, S. R. Rheology and Gelation Kinetics in Laponite Dispersions Containing Poly(Ethylene Oxide). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43* (2), 233–240.

- (15) De Lisi, R.; Lazzara, G.; Lombardo, R.; Milioto, S.; Muratore, N.; Liveri, M. L. T. Adsorption of Triblock Copolymers and Their Homopolymers at Laponite Clay/Solution Interface. Role Played by the Copolymer Nature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (23), 3994–4001.

- (16) Baghdadi, H. A.; Jensen, E. C.; Easwar, N.; Bhatia, S. R. Evidence for Re-Entrant Behavior in Laponite-PEO Systems. *Rheol. Acta* **2008**, *47* (2), 121–127.

- (17) De Lisi, R.; Gradzielski, M.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Muratore, N.; Prevost, S. Aqueous Laponite Clay Dispersions in the Presence of Poly(Ethylene Oxide) or Poly(Propylene Oxide) Oligomers and Their Triblock Copolymers. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (31), 9328–9336.

- (18) Schexnailder, P.; Loizou, E.; Porcar, L.; Butler, P.; Schmidt, G. Heterogeneity in Nanocomposite Hydrogels from Poly(Ethylene Oxide) Cross-Linked with Silicate Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (15), 2760–2766.

- (19) Takeda, M.; Matsunaga, T.; Nishida, T.; Endo, H.; Takahashi, T.; Shibayama, M. Rheo-SANS Studies on Shear Thickening in Clay-Poly(Ethylene Oxide) Mixed Solutions. *Macromolecules* **2010**, *43* (18), 7793–7799.

- (20) Fall, A.; Bonn, D. Shear Thickening of Laponite Suspensions with Poly(Ethylene Oxide). *Soft Matter* **2012**, *8* (17), 4645–4651.

- (21) Lorthioir, C.; Khalil, M.; Wintgens, V.; Amiel, C. Segmental Motions of Poly(Ethylene Glycol) Chains Adsorbed on Laponite Platelets in Clay-Based Hydrogels: A-NMR Investigation. *Langmuir* **2012**, *28* (20), 7859–7871.

- (22) Zulian, L.; Marques, F. A. de M.; Emilriti, E.; Ruocco, G.; Ruzicka, B. Dual Aging Behaviour in a Clay-Polymer Dispersion. *Soft Matter* **2014**, *10* (25), 4513–4521.

- (23) Zulian, L.; Ruzicka, B.; Ruocco, G. Influence of an Adsorbing Polymer on the Aging Dynamics of Laponite Clay Suspensions. *Philos. Mag.* **2008**, *88* (33–35), 4213–4221.

- (24) Pozzo, D. C.; Walker, L. M. Reversible Shear Gelation of Polymer-Clay Dispersions. *Colloids Surf., A* **2004**, *240* (1–3), 187–198.

- (25) Zebrowski, J.; Prasad, V.; Zhang, W.; Walker, L. M.; Weitz, D. A. Shake-Gels: Shear-Induced Gelation of Laponite-PEO Mixtures. *Colloids Surf., A* **2003**, *213* (2–3), 189–197.

- (26) Gabriel, J. C. P.; Sanchez, C.; Davidson, P. Observation of Nematic Liquid-Crystal Textures in Aqueous Gels of Smectite Clays. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (26), 11139–11143.
- (27) Michot, L. J.; Bihannic, I.; Maddi, S.; Funari, S. S.; Baravian, C.; Levitz, P.; Davidson, P. Liquid-Crystalline Aqueous Clay Suspensions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103* (44), 16101–16104.
- (28) Paineau, E.; Antonova, K.; Baravian, C.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Dozov, I.; Imperor-Clerc, M.; Levitz, P.; Madsen, A.; Meneau, F.; Michot, L. J. Liquid-Crystalline Nematic Phase in Aqueous Suspensions of a Disk-Shaped Natural Beidellite Clay. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (48), 15858–15869.
- (29) Paineau, E.; Philippe, A. M.; Antonova, K.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Dozov, I.; Gabriel, J. C. P.; Imperor-Clerc, M.; Levitz, P.; Meneau, F.; Michot, L. J. Liquid-Crystalline Properties of Aqueous Suspensions of Natural Clay Nanosheets. *Liq. Cryst. Rev.* **2013**, *1* (2), 110–126.
- (30) Lemaire, B. J.; Panine, P.; Gabriel, J. C. P.; Davidson, P. The Measurement by SAXS of the Nematic Order Parameter of Laponite Gels. *Europhys. Lett.* **2002**, *59* (1), 55–61.
- (31) Yuang, P. C.; Shen, Y. H. Determination of the Surface Area of Smectite in Water by Ethylene Oxide Chain Adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *285* (2), 443–447.
- (32) Rossi, S.; Luckham, P. F.; Tadros, T. F. Influence of Non-Ionic Polymers on the Rheological Behaviour of Na<sup>+</sup>-Montmorillonite Clay Suspensions. Part II. Homopolymer Ethyleneoxide and Polypropylene Oxidepolyethylene Oxide ABA Copolymers. *Colloids Surf., A* **2003**, *215* (1–3), 1–10.
- (33) Feigin, L. A.; Svergun, D. I. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*; Taylor, G. W., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1987. .
- (34) Burchill, S.; Hall, P.; Harrison, R.; Hayes, M.; Langford, J.; Livingston, W.; Smedley, R.; Ross, D.; Tuck, J. Smectite Polymer Interactions in Aqueous Systems. *Clay Miner.* **1983**, *18* (4), 373–397.
- (35) Lekkerkerker, H. N. W.; Tuinier, R. *Colloids and the Depletion Interaction*, Lecture Notes in Physics; Springer: Netherlands, 2011. DOI: 10.1007/978-94-007-1223-2.
- (36) Zhang, S. D.; Reynolds, P. A.; van Duijneveldt, J. S. Phase Behavior of Mixtures of Colloidal Platelets and Nonadsorbing Polymers. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (21), 9947–9958.
- (37) Kuhl, T. L.; Leckband, D. E.; Lasic, D. D.; Israelachvili, J. N. Modulation of Interaction Forces between Bilayers Exposing Short-Chained Ethylene Oxide Headgroups. *Biophys. J.* **1994**, *66* (5), 1479–1488.
- (38) Devanand, K.; Selser, J. C. Asymptotic Behavior and Long-Range Interactions in Aqueous Solutions of Poly(Ethylene Oxide). *Macromolecules* **1991**, *24* (22), 5943–5947.
- (39) Fleer, G.; Stuart, M. A. C.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vincent, B. *Polymers at Interfaces*; Springer: Netherlands, 1998. DOI: 10.1007/978-94-011-2130-9.
- (40) Liu, C.; Ewert, K. K.; Wonder, E.; Kohl, P.; Li, Y.; Qiao, W.; Safinya, C. R. Reversible Control of Spacing in Charged Lamellar Membrane Hydrogels by Hydrophobically Mediated Tethering with Symmetric and Asymmetric Double-End-Anchored Poly(Ethylene Glycol)s. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (50), 44152–44162.
- (41) Shundyak, K.; van Roij, R.; van der Schoot, P. Theory of the Isotropic-Nematic Transition in Dispersions of Compressible Rods. *Phys. Rev. E* **2006**, *74* (2), 021710.
- (42) Duncan, P. D.; Dennison, M.; Masters, A. J.; Wilson, M. R. Theory and Computer Simulation for the Cubic Phase of Cut Spheres. *Phys. Rev. E* **2009**, *79* (3), 031702.
- (43) Masters, A. J. Virial Expansions. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20* (28), 283102.
- (44) Vroege, G.; Lekkerkerker, H. Phase-Transitions in Lyotropic Colloidal and Polymer Liquid-Crystals. *Rep. Prog. Phys.* **1992**, *55* (8), 1241–1309.
- (45) Onsager, L. The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1949**, *51* (4), 627–659.
- (46) Wensink, H. H.; Vroege, G. J.; Lekkerkerker, H. N. W. Isotropic-Nematic Density Inversion in a Binary Mixture of Thin and Thick Hard Platelets. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (43), 10610–10618.
- (47) Jabbari-Farouji, S.; Weis, J.-J.; Davidson, P.; Levitz, P.; Trizac, E. Interplay of Anisotropy in Shape and Interactions in Charged Platelet Suspensions. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141* (22), 224510.
- (48) Wensink, H. H.; Vroege, G. J. Phase Equilibria in Systems of Hard Disks with Thickness Polydispersity. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2002**, *65* (3), 031716.
- (49) Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P. Polymer-Salt Intercalation Complexes in Layer Silicates. *Adv. Mater.* **1990**, *2* (11), 545–547.
- (50) Montarges, E.; Michot, L.; Lhote, F.; Fabien, T.; Villieras, F. Intercalation of Al-13-Polyethyleneoxide Complexes into Montmorillonite Clay. *Clays Clay Miner.* **1995**, *43* (4), 417–426.
- (51) Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. Poly(Ethylene Oxide)-Silicate Intercalation Materials. *Chem. Mater.* **1992**, *4* (6), 1395–1403.
- (52) de Gennes, P. G. *The Physics of Liquid Crystals*; Clarendon Press, 1974.



# Gold–clay nanocomposite colloids with liquid-crystalline and plasmonic properties†

 Karin El Rifaii, \*<sup>a</sup> Patrick Davidson, <sup>a</sup> Laurent Michot <sup>b</sup> and Cyrille Hamon \*<sup>a</sup>

 Cite this: *Chem. Commun.*, 2021, 57, 10359

 Received 15th July 2021,  
Accepted 13th September 2021

DOI: 10.1039/d1cc03826e

[rsc.li/chemcomm](https://rsc.li/chemcomm)

**Imparting liquid-crystal (LC) materials with the plasmonic properties of metal nanoparticles is actively pursued for applications. We achieved this goal by synthesizing gold nanoparticles onto clay nanosheets, leading to nematic nanocomposite suspensions. Optical observations and structural analysis show the growth of the gold nanoparticles without altering the LC properties of the nanosheets. These colloids display plasmonic structural colours and they can be aligned by an electric field, which is relevant for fundamental and materials chemistry of colloidal LC.**

Anisotropic nanoparticles (NPs) can spontaneously self-assemble in colloidal suspension and display liquid-crystal (LC) organizations. The conditions to obtain colloidal LC in aqueous solvent are met for particles with high aspect ratio (*e.g.* rods, plates) and long-range electrostatic repulsive particle interactions.<sup>1,2</sup> An emblematic example is the LC nematic phase of natural clay nanosheets.<sup>3,4</sup> Interestingly, such LC organizations can often be observed at low volume fraction (*e.g.* <1%), resulting in typical distances between objects of hundreds of nanometers. For instance, aqueous suspensions of phosphoantimonate, niobate, titanate, and zirconium hydrogenphosphate nanosheets display photonic properties that can be tuned by adjusting their volume fraction and thus their lamellar period from 150 to 600 nm.<sup>5–8</sup> Similarly, aluminosilicate nanotubes form a hexagonal LC columnar phase at volume fractions as low as 0.2%.<sup>9</sup> Detailed studies of colloidal LC have shown that the pH, ionic strength, and the addition of

chemicals could be used to control the interparticle distance.<sup>7,8,10</sup> Moreover, colloidal LC readily respond to external fields, providing ways for dynamic control over the orientation of the particles.<sup>11,12</sup>

Gold NPs can very efficiently absorb and scatter light because of their ability to support coherent oscillations of electrons, the so-called surface plasmon resonance that is sensitive to the morphology of the NP and the polarization of the incident light.<sup>13</sup> Combining colloidal LC with plasmonic NPs is promising toward reconfigurable metamaterial designs and dynamic colour displays driven by the facile response of the medium and the NPs to external stimuli.<sup>14–20</sup> However, so far, advances in this direction have been mainly achieved by dispersing gold NPs in molecular LC hosts. Surprisingly, the successful combination of colloidal LC and gold NPs, in which the suspension would be both mesostructured and coloured, are quite scarce and mostly deal with nanowires rather than nanosheets.<sup>21–25</sup> The strong sensitivity of colloidal LC to ionic strength and molecular additives presumably limits the chemistry that can be employed to obtain a plasmonic colloidal liquid crystal.

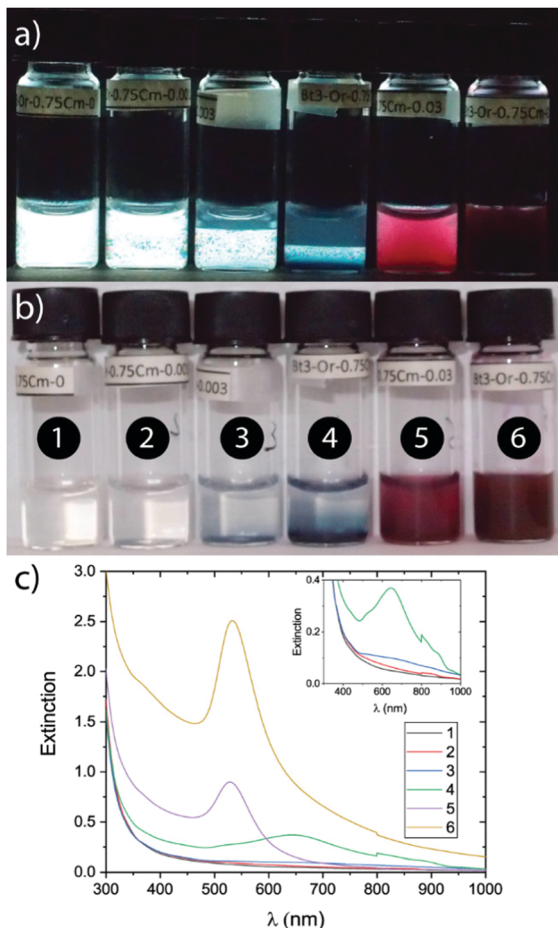
In this work, we achieved a successful marriage between the colloidal LC host and the gold NP dopant by synthesizing gold NPs at the surface of beidellite clay nanosheets, *in situ*, forming a plasmonic clay-based nanocomposite colloid. Although beidellite LC suspensions are mesostructured, they are usually colourless because the typical distance between nanosheets is lower than  $\approx 150$  nm. The gold NPs in the gold/beidellite nanocomposites that we prepared impart them with vivid blue or red plasmonic structural colours. In addition, we explored the influence of the concentrations of gold and beidellite on the stability of the colloidal nematic LC. Finally, we show that the nanocomposite colloids can be efficiently manipulated with electric fields.

In a typical synthesis (see ESI† for experimental details), the proper amount of HAuCl<sub>4</sub> was added to a beidellite aqueous suspension, followed by that of ascorbic acid (reducing agent), under vigorous stirring at room temperature. The reaction is

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Saclay, CNRS, 91405 Orsay, France. E-mail: karin.el-rifaii@universite-paris-saclay.fr, cyrille.hamon@universite-paris-saclay.fr

<sup>b</sup> Laboratory of Physical Chemistry of Electrolytes and Interfacial Nanosystems (PHENIX), Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Materials and methods and table of sample compositions, additional TEM images, sketch of the phase diagram, influence of beidellite concentration, size distributions of beidellite nanosheets and gold nanoparticles, additional SAXS and WAXS data of beidellite/gold suspensions, and influence of an a.c. electric field on a biphasic beidellite/gold suspension. See DOI: 10.1039/d1cc03826e



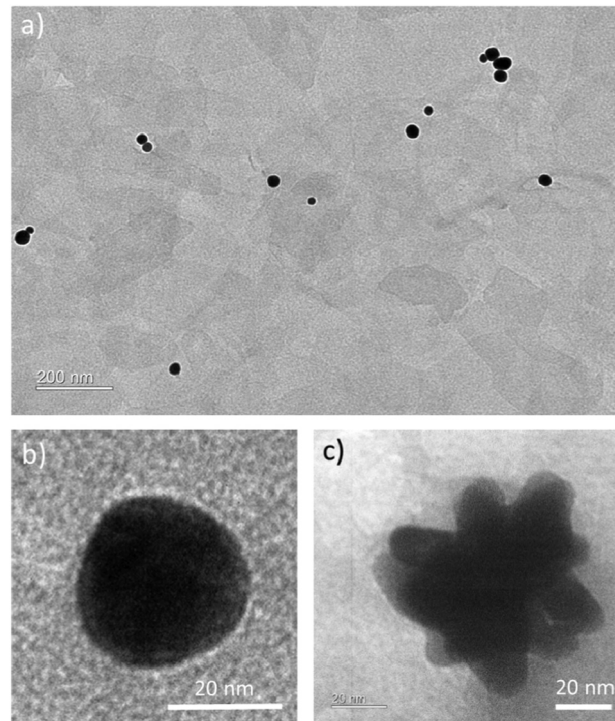
**Fig. 1** Photographs of beidellite/gold samples observed in (a) natural and (b) polarized light, with  $C_{\text{beid}} = 1.61$  wt% and  $C_{\text{gold}}$  increasing from left to right:  $C_{\text{gold}} = 0, 0.016, 0.047, 0.16, 0.47,$  and  $1.6$  mM; (c) their respective UV-Vis absorption spectra.

instantaneous, as shown by the rapid colour change of the samples. In order to explore the influence of both the beidellite weight fraction and the gold precursor concentration, respectively labelled  $C_{\text{beid}}$  and  $C_{\text{gold}}$  hereafter, we prepared series of samples where only one of the two parameters was varied. Moreover, the concentration ratio of  $\text{HAuCl}_4$  to ascorbic acid,  $C_{\text{aa}}$ , was kept constant to  $C_{\text{aa}}/C_{\text{gold}} = 10$  for all syntheses.

Fig. 1a shows a series of samples, observed in natural light, with constant  $C_{\text{beid}}$  but with  $C_{\text{gold}}$  increasing from left to right, in a logarithmic way. The first sample is a control with no  $\text{HAuCl}_4$  and is completely colourless and homogeneous. By comparison, in the other vials, the growth of gold NPs induces the appearance of blue ( $C_{\text{gold}} = 0.047$  and  $0.16$  mM) or red colours ( $C_{\text{gold}} = 0.47$  and  $1.6$  mM). Transmission electron microscopy (TEM) observation confirmed the conjugation of gold NPs at the surface of the nanosheets, with a number of NPs per nanosheet varying from one to a few (Fig. S1–S3, ESI<sup>†</sup>). The number of gold NPs per nanosheet increased with  $C_{\text{gold}}$  but bare nanosheets were still frequently observed at all  $C_{\text{gold}}$ . This heterogeneity presumably induces differences in sedimentation, with heavier nanocomposite colloids localized at the

bottom of the vials (smaller gravitational length), resulting in the vertical absorption gradient observed in Fig. 1b. Such gradient is hardly visible in sample 6, which could be due to its very strong light absorption and the fact that it is a gel. Overall, the growth of gold NPs in the beidellite suspensions does not compromise their colloidal stability. In contrast, gold NPs prepared without beidellite flocculated within 2 h after synthesis, except for the lowest  $C_{\text{gold}}$  (Fig. S4, ESI<sup>†</sup>). Nanocomposites were dialyzed against MQ water to remove molecular species from the dispersion and reduce the ionic strength. While samples 3–4 were biphasic before dialysis and 5–6 were gels, samples 3–6 turned monophasic (Fig. S6, ESI<sup>†</sup>). This experiment shows that the salts used in the synthesis destabilize the LC properties of the host, which can be recovered upon dialysis. It also shows that the nanosheets stabilize the gold NPs since the system is stable without capping ligand (ascorbic acid). The stability of the gold NPs synthesized at the surface of beidellite is presumably due to the long-range electrostatic repulsions between the negatively-charged nanosheets.<sup>25</sup>

Close inspection of the nanocomposite in TEM revealed beidellite nanosheets, visible in light-gray and gold NPs as black objects (Fig. 2 and Fig. S1–S3, ESI<sup>†</sup>). The beidellite size distribution (Fig. S5, ESI<sup>†</sup>) has a mean of  $\approx 280$  nm and a polydispersity of 50%, values which remain very close to those of the initial beidellite batch. The gold NPs usually appear at the rim of the beidellite nanosheets (Fig. S3, ESI<sup>†</sup>), possibly due



**Fig. 2** TEM images showing gold NPs grown at the surface of beidellite nanosheets. (a) is a representative image of sample 5, showing gold NPs on beidellite nanosheets as well as bare nanosheets. (b) and (c) Respectively show magnified images of a NP and a nanostar observed in samples 5 and 4 respectively.

to an electrostatic attraction between oppositely-charged objects. The TEM images also revealed the formation of two different kinds of gold NPs. Nanostars were detected at moderate  $C_{\text{gold}}$  (samples 3 and 4, Fig. 2c) whereas compact spherical NPs were found at higher  $C_{\text{gold}}$  (samples 5 and 6, Fig. 2b). The two different morphologies in samples 3–4 and 5–6 explain why the corresponding colours of the suspension are markedly different. The star-like particles are  $\approx 21$  nm in size whereas the spherical ones are  $\approx 18$  nm in diameter (Fig. S5, ESI†).

The colour variation of the samples was studied more quantitatively by extinction spectroscopy (Fig. 1c). The pure beidellite suspension shows no absorption peak in the visible range, as expected,<sup>26</sup> and sample 2 does not either, probably due to the high dilution of the gold species. In contrast, samples 3 and 4 display broad absorption peaks at  $\approx 650$  nm, consistent with their blue colour, with peak intensity increasing with  $C_{\text{gold}}$ . Furthermore, samples 5 and 6 have broad and strong absorption peaks at  $\approx 530$  nm, in line with their red colour, with peak intensity also increasing with  $C_{\text{gold}}$ . The dark coloration in sample 6 is due to the high  $C_{\text{gold}}$ .

The observation of the samples between crossed polarizers (Fig. 1b) shows that they remain birefringent after gold NP synthesis. More precisely, the pure beidellite suspension has a single birefringent phase which is nematic.<sup>4,27</sup> Sample 2, which has the lowest  $C_{\text{gold}}$ , behaves in the same way. In contrast, samples 3 and 4 spontaneously demix in two phases: an isotropic phase at the top and the denser birefringent nematic at the bottom. Therefore, these samples belong to the biphasic domain in between the stability regions of the nematic and isotropic liquid in the phase diagram of the beidellite suspensions. In other words, although the nematic phase is not suppressed by the presence of gold NPs, it is destabilized with respect to the isotropic liquid phase (see a sketch of the phase diagram Fig. S7a, ESI†). Very similar observations were made when beidellite clay suspensions were doped with either silica spheres or non-ionic flexible polymers.<sup>28,29</sup> Moreover, as expected, the nematic phase vanished when the beidellite nanosheet concentration was decreased from 1.61 wt% to 0.805 wt% (Fig. S8, ESI†).<sup>4,27</sup> This however did not impact the plasmonic properties of the nanocomposite colloid (Fig. S9, ESI†). Upon further increase of  $C_{\text{gold}}$ , the phase separation disappears, which is probably due to the fact that the samples become weak gels.

The small-angle X-ray scattering (SAXS) patterns of the birefringent phases of the samples only show broad scattering peaks typical of a liquid-like organization (Fig. 3a and b). Yet, these patterns are anisotropic. These two features together prove that the birefringent phases are actually nematic LC, as already reported for pure beidellite suspensions.<sup>4,27</sup> The SAXS patterns are mostly dominated by the contribution of the beidellite nanosheets and the gold NPs must then be randomly distributed within the nematic phase. The azimuthally-averaged scattered intensity  $I(q)$  (see Materials and methods) of samples with and without addition of  $\text{HAuCl}_4$  are qualitatively very similar (Fig. 3c and d). The peak position shifts towards lower angle in the presence of gold NPs, which points to an increased separation (65 nm instead of 47 nm) between clay nanosheets in the nematic phase. This might be due to the

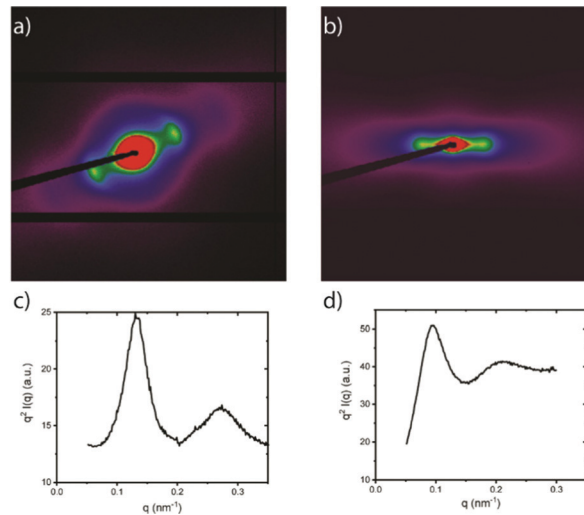


Fig. 3 SAXS patterns of nematic samples with constant  $C_{\text{beid}} = 1.61$  wt% (a) with no  $\text{HAuCl}_4$  (sample 1 in Fig. 1); (b) with  $C_{\text{gold}} = 0.16$  mM (sample 4 in Fig. 1); (c and d) the corresponding curves of azimuthally-averaged scattered intensity in Kratky representation,  $q^2 I(q)$  vs  $q$ .

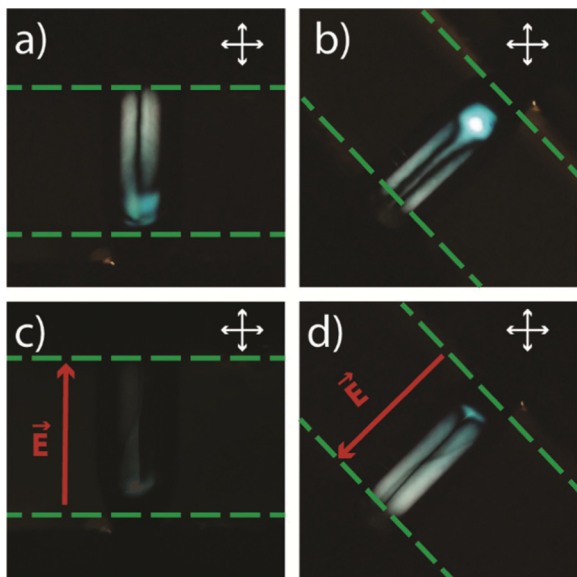
steric hindrance imposed by the gold NPs to the clay nanosheets, which could keep them further apart.

The SAXS signal of dilute suspensions has a  $q^{-2}$  dependence typical of 2-dimensional objects (Fig. S10, ESI†) while the WAXS signal shows the diffraction peak typical of the internal structure of the beidellite nanosheets (Fig. S11, ESI†). Both of these features confirm that the growth of gold NPs does not alter the structure of the beidellite nanosheets.

Hereafter, we show that the electric-field alignment property of the colloidal suspensions is preserved in the presence of the gold NPs. Fig. 4 shows the effect of an a.c. electric field on the nematic phase of a beidellite/gold suspension filled into a cylindrical glass capillary. In the absence of field (Fig. 4a and b), there is no marked light-transmission variation when the capillary axis lies parallel or at  $45^\circ$  from the polarizer direction. However, under field, the sample appears almost completely dark when the capillary is parallel to the polarizer direction (Fig. 4c) but much brighter when it lies at  $45^\circ$  (Fig. 4d). This is proof of the good macroscopic alignment of the nematic phase. The alignment proceeds from the tendency of the clay nanosheets to rotate parallel to the electric field due to the polarization of their counter-ion clouds.<sup>30</sup> This property is kept after the growth of the gold NPs.

The isotropic phase of beidellite/gold suspensions, at lower volume fraction than that of the nematic phase, also has similar field-alignment properties. Without field, it appears completely dark between crossed polarizers but it becomes very bright as soon as the field is applied (Fig. S12, ESI†). This giant Kerr effect of the isotropic phase, well known for pristine beidellite nanosheets,<sup>30</sup> is also kept when gold NPs are grown onto the nanosheets. In contrast with the nematic phase, it can be used to adjust the degree of nanosheet orientational order, from none to complete alignment, simply by tuning the intensity of the field.





**Fig. 4** Polarized-light microscopy images showing the alignment by an electric field of the nematic phase of a beidellite/gold suspension ( $C_{\text{beid}} = 1.61$  wt%,  $C_{\text{gold}} = 0.16$  mM, sample 4 in Fig. 1) in a cylindrical capillary of 1 mm diameter. (a and b) Without field; (c and d) in an a.c. field (red arrow, 500 kHz, 125 V rms). (Dashed lines show the borders of the electrodes. The white arrows show the polarizer and analyzer directions.)

In this work, we successfully combined the mesostructuration of a colloidal LC with the vivid colours imparted by gold NPs grown on beidellite nanosheets. Altogether, our optical, UV-vis, and X-ray scattering experiments show that gold NPs of two different morphologies (stars and spheres) could be grown on clay nanosheets, preserving the nematic organization of the beidellite nanosheet suspensions. Moreover, both the isotropic liquid and the nematic phases kept their electric-field alignment properties. All these features make this original nanocomposite colloid system a good candidate for the field-driven dynamic control of plasmonic structural colours.

Claire Goldmann and Thomas Bizien are gratefully acknowledged for help with, respectively, the synthesis of the gold/beidellite nanocomposite colloids and the use of the Swing beamline. We acknowledge SOLEIL for provision of synchrotron radiation facilities (under the approved proposal # 20191221). TEM observations were performed at the Imagerie-Gif core facility supported by l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-11-EQPX-0029/Morphoscope; ANR-10-INBS-04/France BioImaging; ANR-11-IDEX-0003-02/Saclay Plant Sciences). K. El Rifaii was supported by l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-17-CE04-0003/4WATER).

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Notes and references

- 1 L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1949, **51**, 627–659.
- 2 G. Vroege and H. Lekkerkerker, *Rep. Prog. Phys.*, 1992, **55**, 1241–1309.
- 3 L. J. Michot, I. Bihannic, S. Maddi, S. S. Funari, C. Baravian, P. Levitz and P. Davidson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 16101–16104.
- 4 E. Paineau, A. M. Philippe, K. Antonova, I. Bihannic, P. Davidson, I. Dozov, J. C. P. Gabriel, M. Imperor-Clerc, P. Levitz, F. Meneau and L. J. Michot, *Liq. Cryst. Rev.*, 2013, **1**, 110–126.
- 5 J. C. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson and P. Batail, *Nature*, 2001, **413**, 504–508.
- 6 N. Miyamoto and T. Nakato, *Isr. J. Chem.*, 2012, **52**, 881–894.
- 7 K. Sano, Y. S. Kim, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Hikima and T. Aida, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 12559.
- 8 M. Zeng, D. King, D. Huang, C. Do, L. Wang, M. Chen, S. Lei, P. Lin, Y. Chen and Z. Cheng, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2019, **116**, 18322–18327.
- 9 E. Paineau, M.-E. M. Krapf, M.-S. Amara, N. V. Matskova, I. Dozov, S. Rouziere, A. Thill, P. Launois and P. Davidson, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 10271.
- 10 K. Szendrei, P. Ganter, O. Sanchez-Sobrado, R. Eger, A. Kuhn and B. V. Lotsch, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 6341–6348.
- 11 S. Fraden, G. Maret, D. Caspar and R. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **63**, 2068–2071.
- 12 D. Bordel, J.-L. Putaux and L. Heux, *Langmuir*, 2006, **22**, 4899–4901.
- 13 J. Olson, S. Dominguez-Medina, A. Hoggard, L.-Y. Wang, W.-S. Chang and S. Link, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 40–57.
- 14 O. Stamatiou, J. Mirzaei, X. Feng and T. Hegmann, in *Liquid Crystals: Materials Design and Self-Assembly*, ed. C. Tschierske, Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2012, vol. 318, pp. 331–393.
- 15 F. Neubrech, X. Duan and N. Liu, *Sci. Adv.*, 2020, **6**, eabc2709.
- 16 Q. Liu, Y. Cui, D. Gardner, X. Li, S. He and I. I. Smalyukh, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 1347–1353.
- 17 Q. Liu, Y. Yuan and I. I. Smalyukh, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 4071–4077.
- 18 S. Khatua, P. Manna, W.-S. Chang, A. Tcherniak, E. Friedlander, E. R. Zubarev and S. Link, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 7251–7257.
- 19 M. Wojcik, W. Lewandowski, J. Matraszek, J. Mieczkowski, J. Borysiuk, D. Pocięcha and E. Gorecka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 5167–5169.
- 20 W. Lewandowski, M. Fruhnert, J. Mieczkowski, C. Rockstuhl and E. Gorecka, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 6590.
- 21 Q. Liu, M. G. Campbell, J. S. Evans and I. I. Smalyukh, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 7178–7184.
- 22 J. Van Rie, G. Gonzalez-Rubio, S. Kumar, C. Schutz, J. Kohlbrecher, M. Vanroelen, T. Van Gerven, O. Deschaume, C. Bartic, L. M. Liz-Marzan, G. Salazar-Alvarez and W. Thielemans, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 13001–13004.
- 23 T. Nakato and T. Kasai, *Mater. Lett.*, 2011, **65**, 3402–3404.
- 24 E. H. Hill, N. Claes, S. Bals and L. M. Liz-Marzan, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 5131–5139.
- 25 L. Liz-Marzan and A. Philipse, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 15120–15128.
- 26 N. Yamaguchi, S. Anraku, E. Paineau, C. R. Safinya, P. Davidson, L. J. Michot and N. Miyamoto, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 4367.
- 27 E. Paineau, K. Antonova, C. Baravian, I. Bihannic, P. Davidson, I. Dozov, M. Imperor-Clerc, P. Levitz, A. Madsen, F. Meneau and L. J. Michot, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 15858–15869.
- 28 J. Landman, E. Paineau, P. Davidson, I. Bihannic, L. J. Michot, A.-M. Philippe, A. V. Petukhov and H. N. W. Lekkerkerker, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 4913–4919.
- 29 K. El Rifaii, H. H. Wensink, T. Bizien, J.-C. P. Gabriel, L. Michot and P. Davidson, *Langmuir*, 2020, **36**, 12563–12571.
- 30 I. Dozov, E. Paineau, P. Davidson, K. Antonova, C. Baravian, I. Bihannic and L. J. Michot, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 7751–7765.



Cite this: DOI: 10.1039/d1sm00907a

## Fine tuning the structural colours of photonic nanosheet suspensions by polymer doping†

 Karin El Rifaii, <sup>a</sup> Henricus H. Wensink, \*<sup>a</sup> Claire Goldmann, <sup>a</sup>  
 Laurent Michot, <sup>b</sup> Jean-Christophe P. Gabriel \*<sup>c</sup> and Patrick Davidson <sup>a</sup>

Aqueous suspensions of nanosheets are readily obtained by exfoliating low-dimensional mineral compounds like  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ . The nanosheets self-organize, at low concentration, into a periodic stack of membranes, *i.e.* a lamellar liquid-crystalline phase. Due to the dilution, this stack has a large period of a few hundred nanometres, it behaves as a 1-dimensional photonic material and displays structural colours. We experimentally investigated the dependence of the period on the nanosheet concentration. We theoretically showed that it cannot be explained by the usual DLVO interaction between uniform lamellae but that the particulate nature of nanosheet-laden membranes must be considered. Moreover, we observed that adding small amounts of 100 kDa poly(ethylene oxide) (PEO) decreases the period and allows tuning the colour throughout the visible range. PEO adsorbs on the nanosheets, inducing a strong reduction of the nanosheet charge. This is probably due to the Lewis-base character of the EO units of PEO that become protonated at the low pH of the system, an interpretation supported by theoretical modeling. Oddly enough, adding small amounts of 1 MDa PEO has the opposite effect of increasing the period, suggesting the presence of an additional intermembrane repulsion not yet identified. From an applied perspective, our work shows how the colours of these 1-dimensional photonic materials can easily be tuned not only by varying the nanosheet concentration (which might entail a phase transition) but also by adding PEO. From a theoretical perspective, our approach represents a necessary step towards establishing the phase diagram of aqueous suspensions of charged nanosheets.

 Received 18th June 2021,  
 Accepted 29th September 2021

DOI: 10.1039/d1sm00907a

[rsc.li/soft-matter-journal](http://rsc.li/soft-matter-journal)

## 1. Introduction

The controlled delamination in a solvent of layered crystalline materials, such as oxides, phosphates, graphite, II–VI compounds, or clays, is a widely used process to obtain colloidal suspensions of nanosheets.<sup>1–24</sup> By nanosheets, we mean thin disk-like nanoparticles of very small, monodisperse, thickness ( $t$ ) and very large, polydisperse, diameter ( $D$ ), with a well-defined in-plane crystallographic structure. Apart from their many industrial applications, like the ubiquitous uses of clays, these colloidal suspensions have recently raised much interest from a fundamental perspective as versatile model systems to explore the liquid-crystalline behaviour expected for particles of such high aspect ratio ( $D/t \approx 100\text{--}1000$ ).

Apart from the nematic phase which has often been reported,<sup>25–38</sup> the lamellar (or smectic) phase also sometimes occurs (Fig. 1).<sup>39–45</sup> Interestingly, for highly charged nanosheets dispersed in polar solvents, the lamellar phase may appear at very high dilution, for nanosheet weight fractions below  $\approx 1$  wt%. Then, the lamellar period is similar to the wavelength range of visible light, which imparts these suspensions with a wide range of structural colours.<sup>39,42</sup> Moreover, depending on the precise chemical nature of the nanosheets, the structural colour of the suspensions varies upon exposure to different chemicals or physical stresses, which makes them good candidates for sensor applications.<sup>46,47</sup>

Although various hybrid liquid-crystalline systems comprised of nanosheets and polymers have already been investigated,<sup>48–50</sup> the influence of the addition of a neutral flexible polymer on the period of the lamellar phase of nanosheet suspensions has not been explored yet. In this work, we show how the lamellar period of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheet suspensions can be decreased or increased at will by adding small amounts of poly(ethylene oxide) (PEO) of low or high molecular weight, which allows shifting the suspension structural colour, for example, from green to blue or from blue to green, respectively.

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Saclay, CNRS, 91405 Orsay, France. E-mail: rik.wensink@universite-paris-saclay.fr

<sup>b</sup> Laboratory of Physical Chemistry of Electrolytes and Interfacial Nanosystems (PHENIX), Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France

<sup>c</sup> Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE-LICSEN, 91191 Gif-sur-Yvette, France. E-mail: jean.gabriel@cea.fr

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1sm00907a

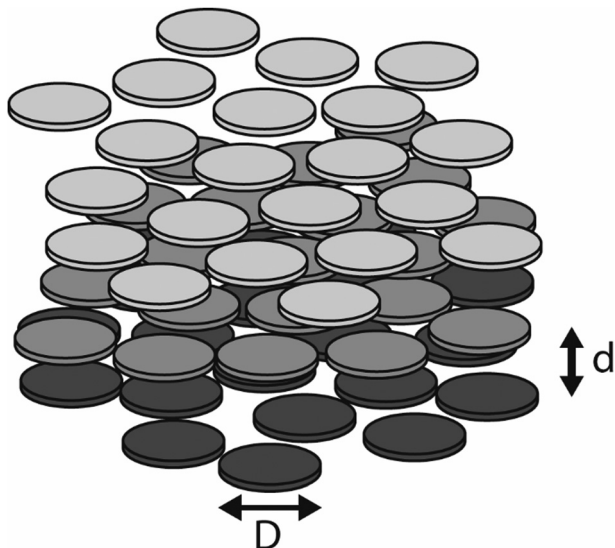


Fig. 1 Schematic organization of the lamellar phase of aqueous suspensions of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheets (depicted as small disks gathered in equidistant layers). Nanosheets of the same grey shade belong to the same layer.  $d$  is the lamellar period and  $D$  is the nanosheet diameter.

Furthermore, we provide a detailed theoretical description of the dependence of the lamellar period on nanosheet concentration, which, in contrast to previous work,<sup>19,42</sup> takes into account the particulate nature of the smectic layers (Fig. 1). Indeed, upon dilution, the swelling of the lamellar phase is a complex process as both the lamellar period and the interparticle distance within each layer may increase, which is an issue that has received limited attention thus far.<sup>41,51</sup> Hence, our theoretical description essentially captures the evolution of the structural colours with nanosheet concentration as well as with the addition of low molecular weight PEO.

This article is organized as follows: the next section provides experimental details. Section 3 describes and briefly discusses all experimental results obtained first with pure aqueous suspensions of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheets, then with hybrid systems of nanosheets and PEO of low and high molecular weight. Section 4 deals with the theoretical modelling of the period of the lamellar phase, taking explicitly into account the particulate nature of the lamellae. Finally, in the conclusion (Section 5), we summarize our most salient results and comment on pending issues.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

**$\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  synthesis and characterization.**  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  was synthesized according to a scaled-up procedure derived from a previously published method.<sup>39,40</sup>  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  was first synthesized using a stoichiometric mixture of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (homemade, 0.224 mol, 25.823 g),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (MERCK, 0.166 mol, 48.367 g), and  $\text{KNO}_3$  (PROLABO, 0.332 mol, 33.552 g) that was placed in a large platinum crucible and heated in air, up to 300 °C (ramp: 50 °C h<sup>-1</sup>) for 10 h to decompose  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , then up

to 1000 °C (same ramp) for 24 h, yielding 83.633 g (0.109 mol; yield = 98.4%) of  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  (X-ray powder diffraction showed impurities level < 1%).

Then, a cationic exchange of  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  was performed to synthesize the final product,  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ , using repeated acidic treatments as follows: 60.001 g of  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  powder was thoroughly ground and stirred in a 2 L solution of 7.5 N nitric acid at 50 °C for 24 h. Then, the resulting white powder was recovered by centrifugation (4500g) and immediately dispersed again in 2 L of 7.5 N nitric acid. This cation exchange procedure was overall repeated three times to ensure complete exchange of the alkali metal cations for protons, to yield  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ . Finally, the white  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  powder was rinsed several times using absolute ethanol followed by material recovery by centrifugation.

A mother suspension of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  was finally produced by: (1) dispersing 20 g of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  into 1 L of 18 MΩ cm water under strong agitation for 30 min; (2) centrifuging the suspension at 3600g for 15 min; (3) collecting the supernatant. This last procedure allows removing traces of solid impurities as well as the largest size fraction of particles. Overall, ≈ 1 L of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  opalescent suspension at 1.62 wt% was collected (81% yield). Its nitrate ion concentration was measured to be less than 1 ppm (JBL, nitrate test). The weight fraction of the  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  suspension was determined by thermogravimetric analysis under  $\text{N}_2$  (TGA92 from SETARAM, Caluire, France) by heating to 250 °C. The calcined material collected after TGA was white, showing the absence of any organic contamination. Moreover, scanning electron microscopy (SEM) experiments (see Fig. S1, ESI†) have shown that the  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheets have an irregular shape, an average diameter ( $\langle D \rangle$ ) ≈ 1100 nm, in fair agreement with previous measurements ( $\langle D \rangle$  ≈ 800 nm),<sup>40</sup> and a diameter polydispersity of about 70%. The thickness of the nanosheets was measured by AFM (see Fig. S2, ESI†) to be 1.1 ± 0.1 nm, similarly to previously published values.<sup>39,40</sup>

$\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheet aqueous suspensions have a strong acidic character, leading to a pH of ≈ 1.5 at 1.62 wt%, which was already reported.<sup>52</sup> This corresponds to a negative nominal (“bare”) surface charge density of 0.55 C m<sup>-2</sup>, a value that can also be inferred from the crystallographic structure of the solid-state compound.

The presence of a large negative charge on the nanosheets in aqueous suspension is qualitatively confirmed by the measurement of their zeta-potential (≈ -50 mV).

Most nanosheet/polymer mixtures were prepared with PEO of molar mass  $M_w$  = 100 kDa (average polymerization degree: 2300), purchased from Sigma-Aldrich. Additional experiments were also performed with PEO of 1 MDa  $M_w$ , as well as with dextran (a natural polysaccharide also purchased from Sigma-Aldrich) of 100 kDa  $M_w$ . The polydispersity distributions of these polymers were not determined by the provider.

### 2.2. Methods

**Sample preparation.** In order to investigate the 2-dimensional phase diagram represented in function of the nanosheet and polymer concentrations,  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheet and PEO

mixtures were prepared by mixing directly the nanosheet suspensions with PEO solutions in deionized water. The composition of each sample was defined by the weight fractions,  $C_{\text{H}_3}$  and  $C_{\text{PEO}}$ , of the  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheets and PEO, respectively. We use weight fraction in most of this work because the density of these corrugated and somewhat porous nanosheets is not very precisely known. When absolutely required, for example, for comparison with the theory, we used a density of  $4.2 \text{ g cm}^{-3}$ . All volumes were measured precisely by using a calibrated micropipette, the suspensions had the same 1.00 mL volume and were poured into 2 mL glass vials. The suspensions of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheets are quite stable (for many years in the absence of PEO and for at least two years in presence of PEO), from the points of view of both chemical and colloidal stabilities. However, the structural colours slowly evolve during the first months after sample preparation but this evolution is almost over after three months. For this reason, most of the data shown in this article were obtained from three-month old samples.

**Visual inspection of the samples.** To assess the influence of doping  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheet suspensions with polymers, series of samples with constant  $C_{\text{H}_3}$  or  $C_{\text{PEO}}$ , were examined in natural light and in polarized light (*i.e.* between crossed polarizers) to determine the number and nature of coexisting phases. A schematic representation of the setup used to observe the samples in polarized-light is shown in Fig. S3 (ESI<sup>†</sup>). These observations were documented with an Olympus XZ-1 camera, using the flash at normal incidence.

**SAXS experiments.** The  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ /PEO (100 kDa) system was first investigated at the ID02 (Time-Resolved Ultra-Small-Angle X-Ray Scattering) beamline of the European Synchrotron Radiation Facility, in Grenoble, France.<sup>53</sup> The X-ray energy was 12.46 keV (wavelength  $\lambda = 9.95 \times 10^{-2} \text{ nm}$ ), the sample-to-detector distance was 20.007 m, so that the scattering vector modulus,  $q$  ( $q = (4\pi \sin \theta)/\lambda$  where  $2\theta$  is the scattering angle) ranges between 0.005 and  $0.230 \text{ nm}^{-1}$ . The beam size was  $75 \times 75 \mu\text{m}^2$  at the sample level and the detector was a Frelon camera. The exposure time was typically 1.00 s.

Complementary SAXS measurements of the  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ /PEO (1 MDa) were made at the Swing SAXS beamline of the SOLEIL synchrotron radiation facility at Saint-Aubin, France. The X-ray energy was 12.0 keV, corresponding to the wavelength  $\lambda = 0.1033 \text{ nm}$ , and a  $q$ -range between  $10^{-2}$  and  $1.0 \text{ nm}^{-1}$ . The sample-to-detector distance was 6.226 m and the beam-size at the level of the sample was  $375 \times 75 \mu\text{m}^2$ . The exposure time was typically about 0.5 s. The scattering patterns were recorded with a Eiger-4 M detector.

In both cases, usual data reduction procedures were made and data were displayed either as 2-dimensional SAXS patterns or as plots of the scattered intensity *versus* scattering vector modulus,  $I(q)$ , obtained by azimuthal averaging of the SAXS patterns. In first approximation, a quantity directly proportional to the structure factor,  $S(q)$ , of the phase can simply be recovered by multiplying  $I(q)$  by  $q^2$  (Kratky representation) since the particle form factor decays as  $q^{-2}$  in this  $q$ -range (called “intermediate” range).<sup>54</sup>

The samples were filled into cylindrical Lindemann glass capillaries of  $1.0 \pm 0.1 \text{ mm}$  diameter (Glas-Technik & Konstruktion, Germany) and sealed with hot glue.

**Thermogravimetric analysis (TGA).** TGA measurements (TGA92 from SETARAM, Caluire, France) were performed under a  $\text{N}_2$  atmosphere by heating samples up to  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  at a rate of  $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , to determine the nanosheet weight fraction of the initial suspension batch, which was used to prepare all the samples described in this work. TGA was also used to determine the weight fractions of the coexisting phases in biphasic samples along a dilution line (in absence of polymer), for detailed comparison with the theory.

**Adsorption isotherms.** As PEO shows no peak in UV-vis-NIR light absorption spectroscopy, its adsorption isotherm on  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheets was obtained with a two-step, slightly involved, protocol already described in detail.<sup>50</sup> In a first step, the viscosity of 14 solutions of PEO (100 kDa) with different concentrations, ranging from 0 to 2.0 wt%, was measured using an Anton Paar automatic Microviscosimeter AMVn, producing a calibration curve relating viscosity with PEO concentration. The second step was to mix 0.5 ml of each of these solutions with 2.0 ml of an  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  suspension at  $C_{\text{H}_3} = 1.6 \text{ wt}\%$ . After 16 hours, the suspensions were centrifuged at  $105\,000g$ , and the viscosity of the supernatant was measured. Then, the remaining PEO content could be deduced, based on the calibration curve. The adsorbed amount was then obtained by the relation  $Q_a = (V/M)(c_i - c_e)$  where  $c_i$  and  $c_e$  are the initial and equilibrium concentrations in PEO, respectively,  $V$  the suspension volume, and  $M$  the mass of solid in the suspension.

**Zetametry.** Electrophoretic measurements were carried out using a Zetasizer Nano ZS (Malvern) at a wavelength of 632 nm in a folded capillary polycarbonate cell, with gold electrodes, that contains  $\approx 1 \text{ ml}$  of suspension. The applied potential was set around 150 V. The electrophoretic mobility was measured at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . If required, the contribution of the PEO to the solvent viscosity was taken into account by using the values measured previously with the microviscosimeter. The data was averaged over two sets of measurements.

## 3. Experimental results and discussion

### 3.1. Dilution of the $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ lamellar phase

Dilution with water has a remarkable influence on the  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  lamellar phase, as illustrated in Fig. 2. Indeed, the structural colour of the phase gradually evolves from blue to red, which suggests that the lamellar period increases with decreasing concentration.

Moreover, observation of the samples between crossed polarizers reveals that the proportion of lamellar phase in the sample gradually decreases upon increasing dilution. This latter observation is expected because, briefly, first-order phase transitions occur from the lamellar phase to a nematic phase and then to the isotropic phase (see ref. 40 for more details on the polymorphism of these suspensions). Presumably, the increase of lamellar period with decreasing concentration is a

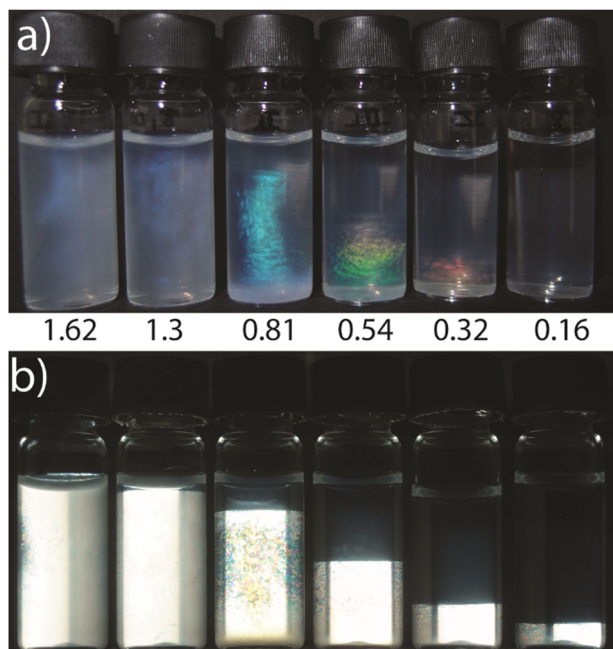


Fig. 2 Photographs of a series of sample tubes with weight fraction of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  decreasing from left to right:  $C_{\text{H}_3} = 1.62, 1.30, 0.81, 0.54, 0.32,$  and  $0.16$  wt% observed (a) in natural light: the structural colour changes upon sample dilution and (b) between crossed polarizers where the proportion of birefringent phase decreases with  $C_{\text{H}_3}$ . The birefringent phase appears at the bottom of the samples because it is denser than the isotropic phase.

consequence of the nanosheet diameter dispersity, in which case the concentration and composition of the lamellar phase (and of the coexisting nematic) both change upon traversing the biphasic gap.

These observations and conclusions are confirmed by a small-angle X-ray scattering investigation of the samples (Fig. 3). The SAXS patterns of the lamellar phase show very sharp diffraction features (rings and/or spots) that arise from its (quasi-)long-range 1-dimensional positional order. The corresponding scattered intensity,  $I(q)$ , (azimuthal averaging of the pattern, see Materials and methods) shows equidistant sharp diffraction peaks. The lamellar period,  $d$ , is related to the position,  $q_0$ , of the first-order diffraction peak by  $d = 2\pi/q_0$ .

The lamellar periods measured by SAXS are consistent with the structural colours of the samples assessed from photographs recorded with the flash of the camera (*i.e.* in reflection, at normal incidence). The wavelength  $\lambda$  of the structural colour diffracted by a layered composite material at normal incidence is simply given by  $2nd = \lambda$  where  $n$  is the refractive index of water and the nanosheet thickness was neglected in front of the lamellar period.<sup>55</sup> For example, the samples with  $C_{\text{H}_3} = 0.81, 0.54,$  and  $0.32$  wt%, respectively have lamellar periods of 167, 200, and 224 nm, corresponding to diffracted light of wavelength 444, 532, and 596 nm, which is consistent with their respective blue, green, and red structural colours (Fig. 2a).

The dependence of the lamellar period on the nanosheet concentration will be discussed in more detail below (Section 4).

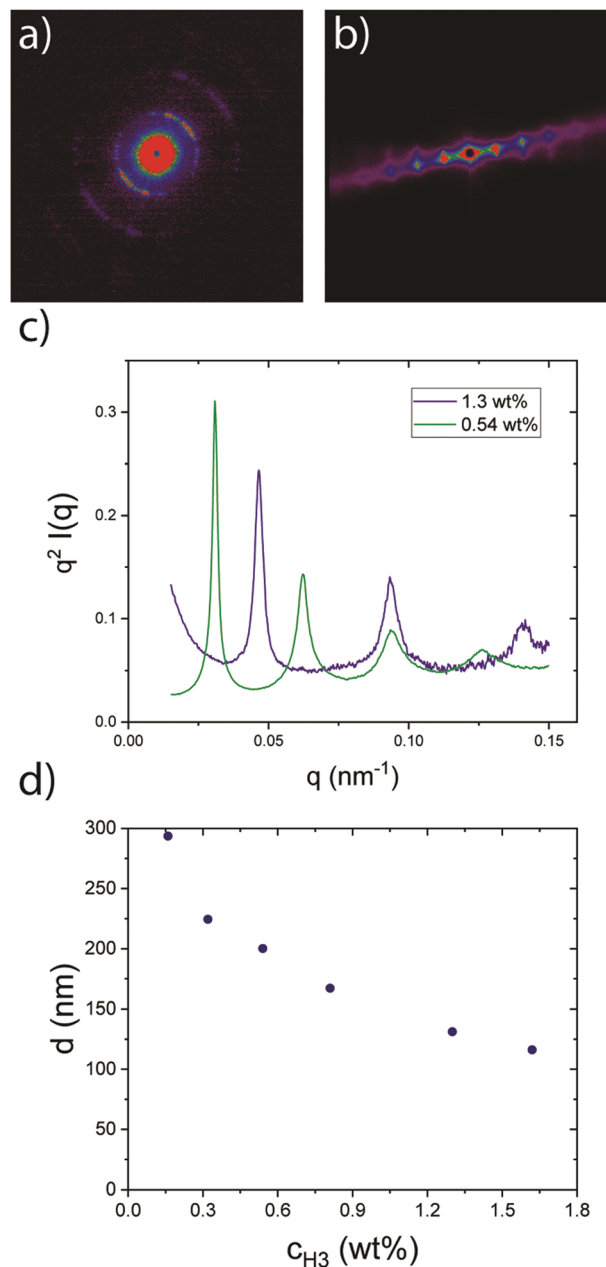


Fig. 3 SAXS investigation of the samples shown in Fig. 2. SAXS patterns of the lamellar phase (a) for the most concentrated sample with  $C_{\text{H}_3} = 1.3$  wt% and (b) a diluted sample with  $C_{\text{H}_3} = 0.54$  wt%. (c) the corresponding curves of azimuthally-averaged scattered intensity in Kratky representation, and (d) the dependence of the lamellar period on the nanosheet weight fraction.

### 3.2. The $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ /PEO system

**3.2.1. PEO of molecular weight 100 kDa.** The most striking effect of PEO (100 kDa) addition to the suspensions of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheets is a change of their structural colours (Fig. 4a). For example, the lamellar phase of a  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  biphasic nanosheet suspension at  $C_{\text{H}_3} = 0.32$  wt% shows, in natural light at normal incidence, a red colour in the absence of PEO, but it turns green at  $C_{\text{PEO}} = 0.5$  wt% and then blue at  $C_{\text{PEO}} = 2.0$  wt%. This colour change strongly suggests that the

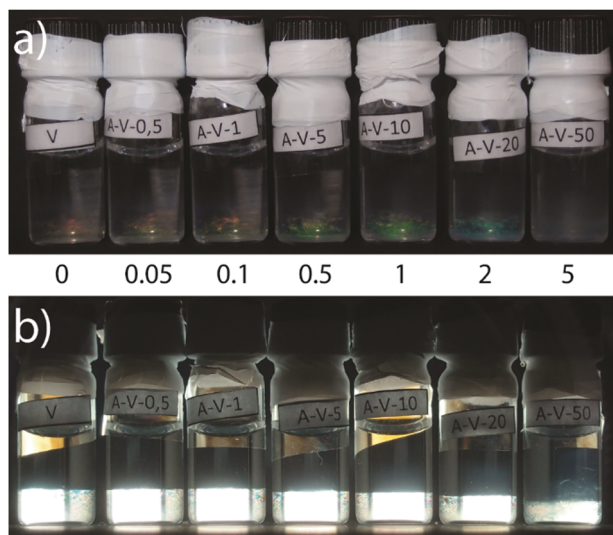


Fig. 4 Photographs of a series of sample tubes, with constant  $C_{H_3} = 0.32$  wt% and PEO weight fraction increasing from left to right:  $C_{PEO} = 0, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2,$  and  $5$  wt%, observed (a) in natural light: the structural colour changes from red to blue due to PEO doping, and (b) between crossed polarizers: the birefringent phase is barely destabilized.

lamellar period progressively decreases upon PEO addition. The observation of the samples between crossed polarizers (Fig. 4b) shows that they remain biphasic and that the proportion of their birefringent part first remains almost constant until it slightly decreases at high polymer doping. This means that the liquid-crystalline phase is only marginally destabilized with respect to the isotropic one.

These observations were confirmed by a synchrotron high-resolution SAXS investigation. Even doped with PEO, the pattern of the lamellar phase (Fig. 5a) shows a series of equidistant diffraction peaks, which is again its classical signature.<sup>40</sup>

The measurements by SAXS of the lamellar period of six series of samples of constant  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  nanosheet concentration but increasing PEO doping are gathered in Fig. 5(b). The most salient feature is that the lamellar period decreases with increasing PEO doping, particularly so at the lowest nanosheet concentrations. For example, at the lowest concentration ( $C_{H_3} = 0.16$  wt%), the lamellar period decreases by 40% when  $C_{PEO}$  increases from 0 to 2.0 wt%. Another example is shown in Fig. S4 (ESI<sup>†</sup>). The fact that the lamellar period is hardly affected by PEO doping for the most concentrated samples is reminiscent of the behaviour of lamellar phases of homogeneous surfactant membranes. At high overall concentration, nanosheet crowding within each lamella is considerable such that the particles are tightly packed together. Conservation of mass then dictates that the lamellar period follow a simple swelling law defined by  $d = \delta / \phi$  where  $\delta$  is the membrane thickness (here the nanosheet thickness) and  $\phi$  is the membrane volume fraction, which both remain constant upon PEO addition. This scenario will be discussed in Section 4.4 (Fig. 10).

The structural colours displayed by the  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ /PEO samples (Fig. 4a) are also consistent with the lamellar periods

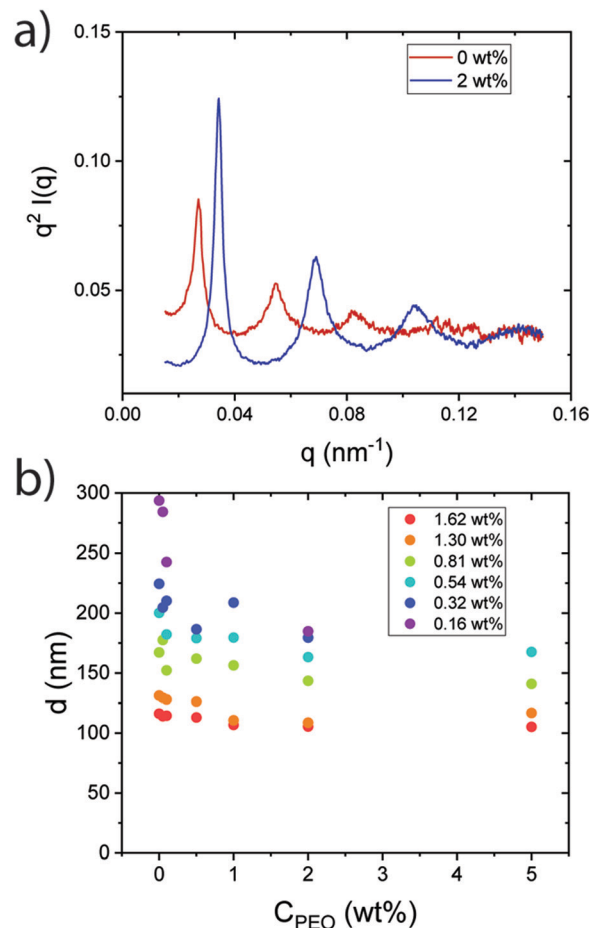


Fig. 5 (a) Curves of azimuthally-averaged scattered intensity in Kratky representation,  $q^2 \cdot I(q)$  versus  $q$ , of two samples with same nanosheet weight fraction,  $C_{H_3} = 0.32$  wt%, but different PEO weight fractions: 0 and 2 wt%. (b) Dependence of the lamellar period on the PEO weight fraction for six series of samples with constant  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  weight fractions.

measured by SAXS (Fig. 5b). Using Bragg's law, as in Section 3.1 above, for the diffraction of light by a lamellar composite system, we find very good agreement between the lamellar periods and the structural colours of the samples. For instance, for two samples with  $C_{H_3} = 0.32$  wt% and  $C_{PEO} = 0$  and  $5$  wt% respectively, the lamellar periods measured by SAXS are 224.5 and 179.5 nm, corresponding to diffracted light of wavelength respectively 597 and 477 nm, and therefore orange and light-blue structural colours (see Fig. 4a).

The phase diagram of the  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ /PEO (100 kDa) system (Fig. S5, ESI<sup>†</sup>), as function of  $C_{H_3}$  and  $C_{PEO}$ , has a biphasic region that tilts towards higher nanosheet concentration as  $C_{PEO}$  increases. Indeed, both liquid-crystalline lamellar and nematic phases are slightly destabilized with respect to the isotropic phase upon PEO doping. However, this effect is not much pronounced, even at the highest PEO concentration explored, which cannot exceed the solubility of PEO in water. In comparison, a much stronger destabilizing effect has been recently reported when PEO was added to the nematic phase of beidellite clay suspensions.<sup>50</sup>

Interestingly, we observed the same change of structural colour, due to a decrease of lamellar period upon addition of dextran polymer coils of 100 kDa molecular weight (see Fig. S6 and S8, ESI†). Dextran is a polysaccharide and therefore has a molecular structure quite different from that of PEO. This shows that the phenomenon described here is not restricted to the case of PEO and is not specific.

A study of PEO (100 kDa) adsorption on  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheets shows that PEO has in fact some affinity for the nanosheets, as illustrated by the PEO adsorption isotherm (Fig. 6). The curve of PEO adsorption regularly increases until it saturates to an average value of  $\approx 0.1$  g adsorbed PEO per g of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ . This value is lower but still of the same order of magnitude as that recently reported for the adsorption of the same 100 kDa PEO on beidellite clay.<sup>50</sup> This saturated value corresponds to about 3000 PEO coils adsorbed on each nanosheet (1500 per side). Since the gyration radius,  $R_g$ , of PEO is about 25 nm,<sup>56,57</sup> the saturation value would roughly correspond to three times the full coverage if independent Gaussian coils were considered. Moreover, PEO bridging conformations also seem improbable because the average distance between nanosheets is 100–300 nm, which is much larger than the end-to-end distance of the polymer, while the elastic penalty for stretching is  $\approx k_B T(d/R_g)^2$  where  $k_B$  is the Boltzmann constant and  $T$  the temperature.<sup>58</sup> Then, the PEO is likely to be adsorbed as tails, adsorbed trains, and loops at the surface of the nanosheets.<sup>59</sup>

Zetametry measurements (Fig. 7) of the  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ /PEO samples provide information about the evolution of the surface charge density of the nanosheets upon PEO addition. We only qualitatively discuss here the evolution of the zeta potential upon PEO addition because the absolute values are computed by the apparatus software from the measured electrophoretic mobilities by assuming a spherical shape for the nanoparticles, which is not the case here at all. Qualitatively, nevertheless, the zeta potential of the nanosheets, which is negative, increases regularly as the PEO concentration in the mixtures

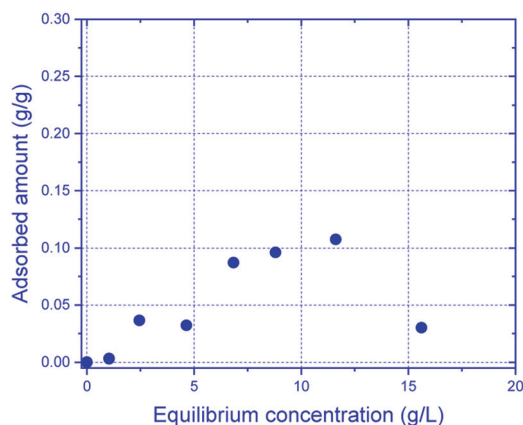


Fig. 6 Adsorption isotherm of PEO (100 kDa) on  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheets showing the adsorbed mass of PEO per gram of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  versus the PEO concentration in the solution.

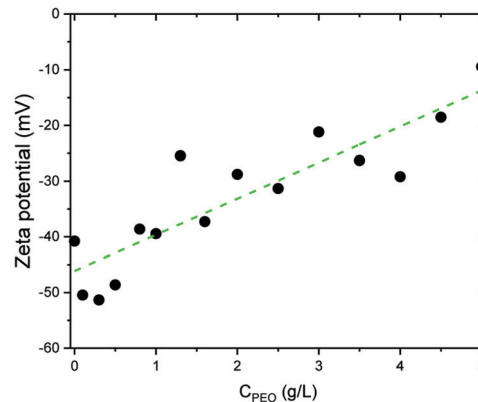


Fig. 7 Dependence of the zeta potential of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheets versus PEO doping. The straight line is just a guide to the eye.

increases. This means that the surface charge density of the nanosheets clearly decreases as the PEO doping increases.

A possible explanation of this behaviour is based on the Lewis-base character of the ether oxygens of PEO which has been emphasised several times in the literature to explain its adsorption properties.<sup>60,61</sup> Indeed, the pH of a PEO aqueous solution reaches values  $\approx 8$  at  $C_{\text{PEO}} = 2.0$  wt% (see Fig. S7, ESI†). In a  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  nanosheet suspension with  $\text{pH} \approx 2$ , the ethylene oxide repeat units of PEO, which are Lewis bases, could be protonated, which would impart a positive electric charge to the polymer. This could explain the adsorption of PEO on the nanosheets, which are negatively-charged, and the strong reduction of zeta potential of the nanosheets after PEO adsorption. We note that dextran, whose addition also decreases the lamellar period, happens likewise to be regarded as a Lewis base (see Fig. S9, ESI†) in the literature.<sup>62</sup>

**3.2.2. PEO of molecular weight 1 MDa.** The behaviour of the lamellar phase of  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  doped with PEO of high molecular weight seems to be at odds with that described above with low molecular weight PEO or dextran. Indeed, Fig. 8a shows that the structural colour of the lamellar phase shifts from blue to green upon addition of PEO (1 MDa), which suggests that the lamellar period increases with PEO content. Moreover, the lamellar phase is very slightly stabilized with respect to the isotropic phase (Fig. 8b), in contrast with the case of PEO (100 kDa) shown in Fig. 4b.

The SAXS study (Fig. 9) of these samples confirms the conclusion that the addition of small amounts of PEO of high molecular weight does not alter the lamellar phase, apart from a small increase of its lamellar period.

This behaviour strongly suggests that the addition of high molecular weight PEO induces an additional repulsive interaction between the nanosheets. Since the Lewis-base character of the ether oxygens of PEO is most probably independent of its molecular weight, we still expect the PEO (1 MDa) to bear a positive electric charge at  $\text{pH} = 2$ . It should then adsorb on the nanosheets and therefore reduce their negative electric charge and electrostatic repulsions, as PEO (100 kDa) does. However, the gyration radius of PEO 1 MDa is approximately 100 nm, which is comparable to the period of the lamellar phase of the

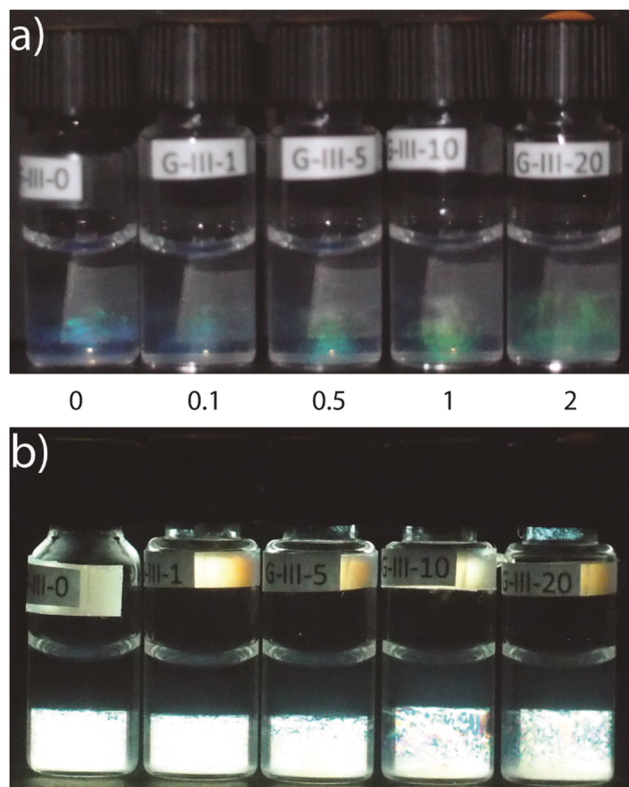


Fig. 8 Photographs of a series of sample tubes with constant  $C_{H3} = 0.54$  wt% and PEO (1 MDa) weight fraction increasing from left to right:  $C_{PEO} = 0, 0.1, 0.5, 1,$  and  $2$  wt% observed (a) in natural light: the structural colour changes from blue to green due to the PEO (1 MDa) doping, and (b) between crossed polarizers: the birefringent phase is barely stabilized with respect to the isotropic phase.

nanosheets. We therefore argue that the increase of the lamellar period upon addition of PEO (1 MDa) could be due to a soft steric repulsion related to the loops and tails of the partially adsorbed PEO coils.

## 4. Theory of lamellar order of charged nanosheets

In this section, we try to model the lamellar phase of charged nanosheets and to account for the dependence of the lamellar period first on the nanosheet volume fraction (Sections 4.1–4.4) and then on the PEO doping through a variation of the nanosheet charge (Section 4.5).

### 4.1. Modified DLVO theory for bilamellar system

Let us first attempt to predict the typical lamellar distance of the nanosheets by interpreting the lamellae as uniform layers of thickness  $h$  at a distance  $d$ . First, we consider the typical van der Waals energy between two such lamellae. In view of the large distance ( $d \gg 10$  nm), retardation effects are expected to be significant. Considering a retarded van der Waals potential  $U = -C_r/r^7$  between atoms at center-of-mass distance  $r$  and performing a pairwise summation over atoms between two

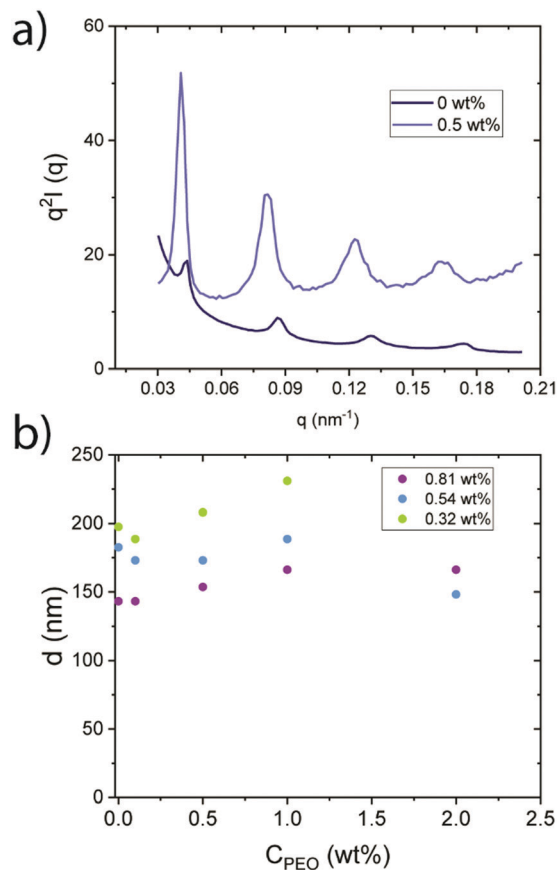


Fig. 9 (a) SAXS curves of azimuthally-averaged scattered intensity in Kratky representation of two samples with constant  $C_{H3} = 0.81$  wt% with and without addition of PEO (1 MDa) ( $C_{PEO} = 0$  and  $0.5$  wt%). (b) Dependence of the lamellar period on the PEO (1 MDa) doping.

lamellae of density  $\rho$ , we find that the energy per unit area reads:<sup>6,3</sup>

$$\frac{U_{vdW}}{A} = \frac{-C_r \pi \rho^2}{30} \left\{ \frac{1}{d^3} - \frac{2}{(d+h)^3} + \frac{1}{(d+2h)^3} \right\} \quad (1)$$

Taking the limit  $h \ll d$ , we find that the van der Waals term decays as the fifth power of the lamellar distance:

$$\frac{U_{vdW}}{A} \sim -4B \frac{h^2}{d^5} \quad (2)$$

where  $B = \pi \rho^2 C_r / 10$  refers to the retarded Hamaker constant which needs to be evaluated from Lifschitz theory. In fact, since the lamellae interact through aqueous medium, an effective Hamaker constant  $B_{LWL} = B_{LL} + B_{WW} - 2B_{LW}$  should be considered with “L” referring to the lamellae and “W” to water. The retarded Hamaker constant (in vacuum) should typically be of the order  $B \approx 10^{-28}$  J m. We stress that this value might be quite different for two surfaces of material (possibly polymer-coated) immersed in water.

As for the electrostatic repulsion between lamellae, we note that the bare charge density on the nanosheet surface is very high ( $\sigma \approx 3.4$  e nm<sup>-2</sup>). The presence of ionic impurities in the solvent, on top of the H<sup>+</sup> counter-ions, act as added salt with a



small but non-zero concentration  $n_s \approx 10^{-5}$  M and corresponding Debye screening length of  $\lambda_D \approx 100$  nm. Due to the high surface charge, the degrees-of-freedom of the ions in solution are strongly affected by the charged surface, as reflected by a coupling constant being much larger than unity ( $\Xi = \ell_B/\ell_{GC} \approx 10$ ). This situation gives rise to strongly non-linear effects such as counter-ion condensation onto the nanosheet surface which can be accounted for from the non-linear Poisson–Boltzmann (PB) equation.<sup>63</sup>

Approximate analytical solutions exist for the simple bilayer geometry under certain circumstances.<sup>64</sup> Our bilayer system clearly operates in the so-called intermediate regime characterized by large interlamellar distances ( $d/\lambda_D \gg 1$ ) and a very small Gouy–Chapman length ( $\ell_{GC} \approx 0.067$  nm so that  $\ell_{GC}/\lambda_D \ll 1$ ). The osmotic pressure between two charged walls with respect to a reservoir of pure electrolyte takes the following approximate form:<sup>64</sup>

$$\Pi_{\text{int}} \sim \frac{8k_B T}{\pi l_B \lambda_D^2} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_D}\right) \quad (3)$$

in terms of the Bjerrum length  $\ell_B \approx 0.67$  nm at room temperature. We remark that the current theory deviates somewhat from the conventional DLVO model for colloidal stability where retardation effects are usually ignored and electrostatic interactions between colloidal particles are treated at the level of linearized PB or Debye–Hückel theory.

**Equilibrium lamellar distance.** Combining the van der Waals and electrostatic pressures gives the total (disjoining) osmotic pressure between two charged lamellae:

$$\Pi \sim \frac{8k_B T \exp\left(\frac{-d}{\lambda_D}\right)}{l_B \lambda_D^2} - 20B \frac{h^2}{d^6} \quad (4)$$

The osmotic pressure is measured against a reservoir of ideal electrolyte. Then, taking  $\Pi = 0$  and using the values specified thus far, we find maximum swelling with a typical lamellar distance of about  $d^* \approx 35\lambda_D \approx 3500$  nm which is more than an order of magnitude larger than the typical lamellar spacing  $d^* \approx 300$  nm found in experiment. Parameter variation within reasonable limits does not markedly change the interlamellar distance.

The discrepancy with the experimental value for lamellar phases becomes less striking when we realize that the lamellar phase is in fact composed of a stack of membranes in osmotic equilibrium with an isotropic (or nematic) fluid phase ( $F$ ) of charged discs. In that case, we should set  $\Pi = \Pi_F > 0$  with the latter being the pressure of the fluid suspension relative to the electrolyte reservoir pressure. Furthermore, the number density of discs may not be equal in both phases and particle exchange is allowed to happen such that the chemical potential  $\mu = (F + \Pi V)/N$  is equal in the coexisting fluid and lamellar phases ( $\mu_L = \mu_F$ ).

## 4.2. Nanosheet-laden lamellae

In order to arrive at a more appropriate description of the lamellar system under consideration, we must realize that the

lamellae do not consist of a uniform material but are of a particulate nature, *i.e.* they are composed of strongly aligned rigid nanosheets with a very disperse diameter  $D$  with average  $\langle D \rangle = 800$  nm organized into a quasi-bidimensional fluid. The subtle balance between the average nanosheet distance along and transverse to the sheet normal (or nematic director) has been addressed previously in the context of Poisson–Boltzmann cell theory that was mainly applied to non-lamellar LAPONITE<sup>®</sup> clays.<sup>65,66</sup> Let us denote  $\phi_{\perp} = (\pi/4)\rho_{\perp} D^2$  as the average bidimensional filling fraction of discs in each lamella, with  $\rho_{\perp}$  the corresponding intralamellar number density. Since  $\phi_{\perp} < 1$ , we may associate with this an effective surface charge density that is smaller than the bare one:

$$\sigma_{\text{eff}} \sim \phi_{\perp} \sigma_{\text{bare}} \quad (5)$$

where we reiterate that  $\sigma_{\text{bare}} \approx 0.55$  C m<sup>-2</sup>. If we further take a typical intralamellar packing fraction  $\phi_{\perp} = 0.5$ , we find an effective Gouy–Chapman length:

$$\ell_{GC}^{\text{eff}} = \frac{e}{2\pi l_B |\sigma_{\text{eff}}|} \approx 1 \text{ nm} \quad (6)$$

We conclude that the effective Gouy–Chapman length remains about two orders of magnitude smaller than the Debye screening length ( $\lambda_D \approx 100$  nm). This means that the interlamellar electrostatics continues to reside in the intermediate regime with the asymptotic pressure given by eqn (3). In the ESI† (Fig. S10), we compare the disjoining pressure associated with eqn (3) to the one obtained from a numerical solution of the nonlinear PB equation and find that the analytical form performs well for  $\lambda_D/\ell_{GC} > 100$ , provided that the interlamellar distance remains large ( $d > \lambda_D$ ). Overall, eqn (3) tends to give a slight overestimation of the disjoining pressure at large distance while underestimating the numerical result at shorter lamellar distances. Moreover, lamellar undulations are expected to be strongly suppressed given that the individual H<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> nanosheets that make up the membrane are supposed to be rather rigid. Furthermore, since the lamellar distance is of the same order as the typical Debye length, the effect of the (long-wavelength) membrane fluctuations on the electrostatic interlamellar forces is expected to be negligible.<sup>67–69</sup>

**From bilayer to multistack lamellae.** A lamellar phase is composed of  $M$  lamellae which we assume to have identical physicochemical properties. Let us ignore the van der Waals forces which are likely to be unimportant for the thermodynamics. For the Debye–Hückel regime (low effective surface charge density), one can show that the energy stored in each lamella is negligible if  $h \gg d$  ( $\epsilon_L/\epsilon_W$ ) so that both sides of the membrane can be considered electrically independent.<sup>70,71</sup> If we assume this criterion to hold for the intermediate regime as well, then by assuming pairwise additivity among lamellae, we can express the excess (over ideal) free energy of the lamellar phase (henceforth labelled “L”) in terms of a sum of  $M - 1$  independent bilayer systems:

$$F_L^{\text{ex}} \sim A(M - 1) \frac{8k_B T}{\pi l_B \lambda_D} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_D}\right) \quad (7)$$

Conservation of the total number of nanosheets implies that  $N = \rho_L(M - 1)Ad$ . Since the nanosheet thickness is negligible compared to the lamellar distance  $d$ , the total particle number density is trivially connected to the intralamellar distance *via*  $\rho_L = \rho_\perp/d$ . We thus obtain for the interlamellar free energy:

$$\frac{F_L^{\text{ex}}}{Nk_B T} \sim \frac{8/\pi}{\rho_L d l_B \lambda_D} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_D}\right) \quad (8)$$

The fact that the free energy per particle drops with the overall nanosheet concentration  $\rho_L$  is a direct consequence of the extremely high lamellar surface charge density. In the intermediate regime, the interlamellar repulsion is simply saturated and no longer depends on the surface charge density itself. This means that adding nanosheets to a lamella at fixed distance  $d$  does not enhance the interlayer repulsion, so that the free energy per particle drops.

Alternatively, if we assume each lamella to interact with all its neighbours, then we may naively sum eqn (3) over all  $M(M - 1)/2$  lamellar pairs:

$$\frac{F_L^{\text{ex}}}{k_B T} \sim \frac{8A}{\pi l_B \lambda_D} \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M \exp\left(-\frac{d(j-i)}{\lambda_D}\right) \quad (9)$$

Taking the limit  $M \rightarrow \infty$  leads to:

$$\frac{F_L^{\text{ex}}}{Nk_B T} \sim \frac{8/\pi}{\rho_L d l_B \lambda_D} \left[ \exp\left(\frac{d}{\lambda_D}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (10)$$

which reduces to eqn (8) for large lamellar separations  $d \gg \lambda_D$  as should be the case.

### 4.3. Thermodynamics of the intralamellar fluid

So far, we have not addressed the issue that each lamella exerts a lateral osmotic pressure (*i.e.*, perpendicular to the lamellar direction) arising from the thermal motion of the discs across the lamellar plane. For simplicity, the nanosheets are considered to be parallel to each other, *i.e.*, the orientational degrees of freedom are frozen. The free energy of a planar nanosheet fluid of which each lamella is composed can formally be established from liquid-state theory with the help of the direct correlation function  $c_2(r)$ . Rather than resorting to numerical strategies based on integral equation theory to resolve the intralamellar fluid structure, which is further compounded by the considerable diameter dispersity of the particles, we opt here for a naive but analytically tractable approach. We decouple the correlations between nanosheets into a hard-core contribution from Scaled Particle Theory<sup>72,73</sup> combined with a mean-field expression for the electrostatic part.<sup>74</sup> Furthermore, the sheets are assumed to be in a fluid state without long-ranged positional order across the lamellar plane. Experimental scattering data suggests that the intralamellar fluid structure is very weak because no interference peak is observed in the plane perpendicular to the row of lamellar reflections in SAXS patterns of single domains of the lamellar phase.<sup>40</sup> The one-body density then reads  $\rho(r_\perp) = \rho_\perp$  with  $\rho_\perp$  the bidimensional concentration of nanosheets in each lamella. The following expression for the excess (over ideal) free

energy ensues:

$$\frac{F_{\text{intra}}^{\text{ex}}}{N} \sim \frac{1}{2} \rho_\perp \int_0^\infty 2\pi r_\perp U(r_\perp) g(r_\perp) dr_\perp + k_B T \left( \frac{1}{1 - \phi_\perp} - \ln(1 - \phi_\perp) \right) \quad (11)$$

where  $g(r_\perp)$  denotes the intralamellar radial distribution function, as per the virial theorem.<sup>74</sup> Here, we approximate it by the expression  $g(r_\perp) = H(r_\perp - \sigma)$  which ignores fluid structure beyond simple hard-core exclusions between nanosheet pairs, with  $H(x)$  denoting a Heaviside step function and  $\sigma$  some effective hard-core diameter. The latter is naturally related to  $D$  but it shall be retained here as an adjustable parameter since it is intricately affected by the nanosheet size dispersity as well as by details of the intralamellar fluid structure, both of which we do not treat further here. The average distance between the mass centers of the nanosheets residing in a single lamella can be rather large, which suggests the validity of the Debye–Hückel far-field approximation for the pair interaction between nanosheets, provided the bare charge surface is replaced by a much smaller effective charge:<sup>75</sup>

$$\frac{U}{k_B T} \approx 4l_B Z_{\text{eff}}^2 \left( \frac{I_1(y \sin \theta')}{y \sin \theta'} \right) \frac{e^{-r/\lambda_D}}{D} \quad (12)$$

With  $I_1$  denoting a modified Bessel function with argument  $y = (1/2)D/\lambda_D$  and  $\theta$  denoting the angle between the disc normal and center-of-mass distance vector. Note that  $\theta = \theta' = \pi/2$  for coplanar parallel discs. The prefactor features an effective charge  $Z_{\text{eff}}$  and a shape factor specific to the discotic colloidal shape. For highly charged discs, the saturation value for the effective surface charge is independent of the surface charge itself and takes the following scaling form:<sup>75</sup>

$$Z_{\text{eff}}^{\text{sat}} \approx \frac{D}{l_B}^y \sim 5.10^3 \quad (13)$$

which is about three orders of magnitude smaller than the bare number of charges  $\approx 10^6$  per nanosheet. The integral in eqn (11) is easily solved to obtain the following compact expression for the total intralamellar free energy:

$$\frac{F_{\text{intra}}^{\text{ex}}}{Nk_B T} \sim \pi l_B \lambda_D \omega_L \rho_L d + \frac{1}{1 - \phi_\perp} - \ln(1 - \phi_\perp) \quad (14)$$

The intralamellar repulsion amplitude  $\omega_L$  combines various parameters pertaining to the effective charge, shape, and intralamellar fluid structure of the nanosheets:

$$\omega_L = 4Z_{\text{eff}}^2 \left( \frac{I_1(y)}{y} \right)^2 \exp\left(\frac{-\sigma}{\lambda_D}\right) \quad (15)$$

If we take  $\sigma \approx D$ , we find that the amplitude should be of the order  $\omega_L \sim \mathcal{O}(10^6)$ . It should be understood that an appropriate estimate of  $\omega_L$  remains elusive in view of the approximate nature of the effective charge, at least for the intralamellar configurations considered here, and because of our cavalier treatment of the fluid structure which is strongly impacted by the considerable diameter dispersity of the nanosheets.

We further note that the intralamellar free energy increases with lamellar distance given that the lamellae get more

crowded as more particles need to be accommodated in the layers when  $d$  increases at fixed particle density. Furthermore, the free energy diverges as the nanosheets reach close packing  $\phi_{\perp} \rightarrow 1$  (in fact, actual close packing happens at  $\phi_{\perp} = \pi\sqrt{3}/6 \approx 0.907$ ). The hard-core contribution provides a natural upper bound for the lamellar spacing set by the overall nanosheet concentration,  $d_{\max}/D \leq (\pi/4)(\rho_L D^3)^{-1}$ . This we will discuss next.

#### 4.4. Lamellar spacing versus nanosheet concentration

Combining the inter- and intra-lamellar electrostatic free energies and minimizing with respect to  $d$  we obtain a criterion for (mechanical) stability of the lamellar distance:

$$\frac{\partial}{\partial d}(F_L^{\text{ex}} + F_{\text{intra}}^{\text{ex}}) = 0 \quad (16)$$

We reiterate that the interlamellar repulsion has a Yukawa-type decay  $\propto d^{-1}e^{-d/\lambda_D}$  with lamellar distance, while the intralamellar free energy increases linearly with  $d$ . The balance between these two suggests the existence of an optimum spacing. Expressing all length scales in units of the nanosheet diameter  $D$ , we obtain:

$$\pi l_B \lambda_D \omega_L \rho_L - \frac{8e^{-d/\lambda_D}}{\pi l_B \lambda_D \rho_L} \left( \frac{1}{d^2} + \frac{1}{\lambda_D d} \right) + \frac{1}{d} \left( \frac{1}{(\phi_{\perp} - 1)^2} - 1 \right) = 0 \quad (17)$$

Note that the trivial ideal free energy of the lamellar phase is proportional to  $\log \rho_L$  and does not depend on the intralamellar spacing. The results for the system under consideration are shown in Fig. 10. The spacings obtained from the ‘‘multistack’’ free energy eqn (10) are very similar with values being only slightly larger for very concentrated samples ( $\rho_L D^3 \gg 1$ ). The trivial swelling law reads  $d/D \approx (2/\sqrt{3})/\rho_L D^3$  and is recovered at larger nanosheet concentrations where the nanosheets are near close-packing. Away from this limit, the hard-core contribution has very little impact on the thermodynamics and may safely be neglected. For the concentration range probed in experiment ( $\rho_L D^3 \approx 1$ –5), the intralamellar structure turns out to be rather sparse with filling fractions of less than 50%, depending on the value of the intralamellar repulsion amplitude  $\omega_L$ . The corresponding lamellar distances are about an order of magnitude smaller than those obtained from our modified DLVO theory (Section 4.1) and are in good agreement with the experimentally measured distances (100–300 nm), provided that the intralamellar repulsion  $\omega_L \approx 10^8$  is taken about two orders of magnitude larger than the value that would ensue from eqn (15).<sup>76</sup> One possible explanation for the discrepancy is that the effective charge is larger than suggested by the naive scaling expression eqn (13). The average edge–edge distance  $h$  between the sheets for typical intralamellar packing fraction of  $\phi_{\perp} = 0.3$  is estimated to be  $h/D \approx (4\phi_{\perp}/\pi)^{-1/2} - 1 \approx 0.6$  which amounts to  $h$  being about four to five times the Debye screening length. This may not be sufficiently large to reach the far-field regime in which the linearized DH description with renormalized surface potential should apply.<sup>77</sup> Furthermore, out-of-plane positional and orientational fluctuations of the nanosheets essentially disrupt

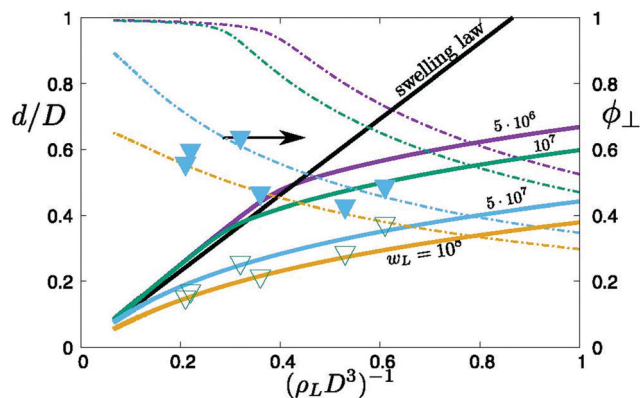


Fig. 10 Intralamellar distance  $d/D$  versus the inverse nanosheet concentration, normalized in units of the nanosheet diameter  $D$  for a number of intralamellar repulsion amplitudes  $\omega_L$ . The dash-dotted curves denote the corresponding intralamellar packing fraction  $\phi_{\perp}$  plotted on the right vertical axis. The experimental data are indicated by the symbols (open triangles indicate  $d/D$ , filled ones  $\phi_{\perp}$ ).

the simple two-dimensional picture of the intralamellar fluid and enable the nanosheets to approach each other much more closely than the average diameter. This would render the contact distance  $\sigma \ll D$ , if not potentially zero.

#### 4.5. Effect of polymer adsorption

The addition of low molecular weight (*i.e.* 100 kDa) polymer leads to adsorption onto the faces of the nanosheets (Fig. 6), resulting in nanosheets covered by a more-or-less uniform polymer coating. Even though there is a small fraction of free polymer in solution, the average separation between nanosheets is far too large for depletion forces to have any impact. Further, bridging forces due to simultaneous adsorption of a single polymer chain onto multiple nanosheets seem negligible as well. As far as the electrostatic properties are concerned, the main effect of the adsorbed polymer appears to be a drastic reduction of the bare nanosheet surface charge  $Z_{\text{bare}}$  (Fig. 7). Consequently, the Gouy–Chapman length  $\ell_{\text{GC}} = (8l_B Z_{\text{bare}} \phi_{\perp})^{-1}$  may reach a few hundred nanometers, reiterating that we keep the average nanosheet diameter  $D$  as our implicit length unit in all expressions. It is then conceivable that the interlamellar pressure no longer operates in the intermediate regime ( $\ell_{\text{GC}} \ll \lambda_D$ ), but rather in the Debye–Hückel domain for weakly charged lamellae ( $\ell_{\text{GC}} \gg \lambda_D$ ) in which case the disjoining pressure reads:

$$\Pi_{\text{DH}} \sim \frac{2k_B T}{\pi l_B \ell_{\text{GC}}^2} \exp\left(\frac{-d}{\lambda_D}\right) \quad (18)$$

The same reasoning applies to the intralamellar free energy where eqn (14) still holds but with the saturated effective charge replaced by the bare nanosheet charge. We may now simply repeat the free energy minimization from the previous paragraph to obtain the following condition for the lamellar distance, now assuming Debye–Hückel electrostatics for weakly

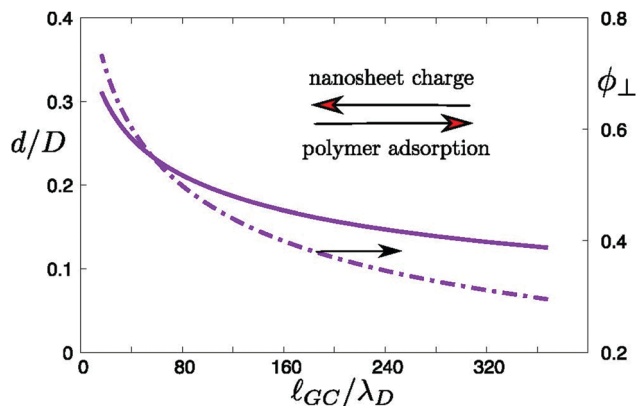


Fig. 11 Intralamellar distance  $d/\lambda_D$  from Debye–Hückel theory for the case of polymer adsorption reducing the nanosheet charge, as reflected by an increase of the Gouy–Chapman length  $l_{GC}$  normalized by the Debye screening length  $\lambda_D$ . The overall nanosheet concentration was kept constant at  $\rho_L D^3 = 3$ . The dash-dotted curve denotes the corresponding intralamellar packing fraction  $\phi_{\perp}$ .

charged nanosheets:

$$\frac{\pi}{64l_B} \lambda_D \omega_0 \rho_L - \frac{2\lambda_D e^{-\frac{d}{\lambda_D}}}{\pi \rho_L l_B} \left( \frac{1}{d^2} + \frac{1}{\lambda_D d} \right) + \frac{l_{GC}^2}{d} \left( \frac{1}{(\phi_{\perp} - 1)^2} - 1 \right) = 0 \quad (19)$$

where  $\omega_0 = 4(y^{-1}I_1(y))^2 \exp(-\sigma/\lambda_D)$  taking  $\sigma = D$  for simplicity. The result in Fig. 11 demonstrates that the addition of polymer and the subsequent reduction of the nanosheet charge density caused by the polymer adsorption leads to a marked deswelling of the lamellar structure, in line with experimental observation.

The case of high molecular weight (*i.e.* 1 MDa) polymer is obviously more complicated than that of the low molecular weight polymer modelled here because the trend experimentally observed in the former case is opposite to that of the latter. Then, a complete theoretical description should also involve an additional effective membrane repulsion related to the polymer coils in a way that we do not yet understand. Another speculative argument is that large polymers might induce bridging attraction between adjacent nanosheets within the same lamella. Then, at constant overall nanosheet concentration, such bridging attraction should decrease the intralamellar particle distance, which should in turn increase the lamellar period.

Furthermore, we wish to reiterate that the present theoretical model only applies to lamellar systems; it does not take into consideration phase coexistence between lamellar and nematic or isotropic phases. This is a challenging issue that requires an appropriate thermodynamic description of (anisotropic) fluids of charged discotic colloids that remains largely elusive to date.<sup>78,79</sup>

## 5. Conclusions

The lamellar phase of  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  aqueous suspensions results from the self-assembly of the nanosheets in membranes that

spontaneously organize in a periodic stack. In this work, we have shown that the particulate nature of the membranes is an essential ingredient required to understand the dependence on the nanosheet concentration of the lamellar period, hence the structural colour of the phase. Indeed, in this system, the usual DLVO approach based on infinite uniform lamellae fails to explain this dependence whereas our model that considers nanosheet-laden stacked lamellae provides a satisfactory semi-quantitative description of the data.

Moreover, we showed that adding PEO to the lamellar phase has an unexpected and spectacular effect on its structural colour. This effect is due to a change in lamellar spacing that decreases in the case of 100 kDa PEO but increases in the case of 1 MDa PEO. We found that PEO adsorbs on the nanosheets and therefore strongly reduces their negative charge. We argue that this is due to the Lewis-base character of the ethylene oxide repeat units that makes PEO positively charged at the low pH of the  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  suspensions, which is qualitatively confirmed by theoretical modelling. This interpretation is further supported by the fact that the same trend is observed with Dextran which also happens to have a Lewis-base character. Yet, the origin of the additional repulsion experienced by the nanosheet-laden membranes in presence of the 1 MDa PEO still remains unclear to date.

From a more applied point of view, our work shows how the structural colour of these 1-dimensional photonic materials can finely be tuned in the whole visible range not only by adjusting the nanosheet concentration but also by simply doping the phase with small amounts of polymer of carefully chosen molecular weight.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

Authors would like to thank (i) H. Lekkerkerker, P. van der Schoot, R. Podgornik, N. Miyamoto, E. Trizac, for helpful discussions; (ii) interns N. Gauthier and M. Le Meur for the bulk synthesis of  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ ; (iii) L. Cherni for TGA measurements; (iv) T. Bizien for assistance in using beamline SWING; (v) T. Narayanan, L. Sharpnack, and D. Constantin, for assistance in using beamline ID02. We also acknowledge SOLEIL for provision of synchrotron radiation facilities (under the approved proposal # 20181283) and ESRF for provision of synchrotron radiation facilities (under the approved proposal # SC-4867). JCG acknowledge funding from CEA's "Programme Transversal Nanosciences" and the European Research Council under the European Union's 7th Framework Program (FP/2007-2013)/ERC Grant Agreement No. [320915] "REE-CYCLE": Rare Earth Element reCYCling with Low harmful Emissions. KER, LM, JCG, PD acknowledge financial support from the "Agence Nationale de la Recherche" grant no. ANR-17-CE04-0003, project 4WATER.

## References

- 1 U. Hofmann, K. Endell and D. Wilm, *Z. Kristallogr. – Crystalline Mater.*, 1933, **86**, 340–348.
- 2 I. Langmuir, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 873–896.
- 3 T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 8329–8335.
- 4 T. Sasaki and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 4682–4689.
- 5 N. Miyamoto and T. Nakato, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1267–1270.
- 6 T. Nakato and N. Miyamoto, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1245–1246.
- 7 T. Nakato, N. Miyamoto, A. Harada and H. Ushiki, *Langmuir*, 2003, **19**, 3157–3163.
- 8 N. Miyamoto and T. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 6152–6159.
- 9 Z. Liu, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, K. Takada and T. Sasaki, *Langmuir*, 2007, **23**, 861–867.
- 10 C. Valles, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux and A. Penicaud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15802–15804.
- 11 R. Ma and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 5082–5104.
- 12 N. Behabtu, J. R. Lomeda, M. J. Green, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, D. V. Kosynkin, D. Tsentalovich, A. N. G. Parra-Vasquez, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Cohen, Y. Talmon, J. M. Tour and M. Pasquali, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 406–411.
- 13 J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuvsissen, D. W. McComb, P. D. Nellist and V. Nicolosi, *Science*, 2011, **331**, 568–571.
- 14 N. Miyamoto and T. Nakato, *Isr. J. Chem.*, 2012, **52**, 881–894.
- 15 V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano and J. N. Coleman, *Science*, 2013, **340**, 1420.
- 16 R. Ma and T. Sasaki, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 136–143.
- 17 M. Stoeter, S. Rosenfeldt and J. Breu, in *Annual Review of Materials Research*, Vol. 45, ed. D. R. Clarke, Annual Reviews, Palo Alto, 2015, vol. 45, pp. 129–151.
- 18 K. Kalantar-zadeh, J. Z. Ou, T. Daeneke, A. Mitchell, T. Sasaki and M. S. Fuhrer, *Appl. Mater. Today*, 2016, **5**, 73–89.
- 19 S. Rosenfeldt, M. Stoeter, M. Schlenk, T. Martin, R. Q. Albuquerque, S. Foerster and J. Breu, *Langmuir*, 2016, **32**, 10582–10588.
- 20 G. Bepete, E. Anglaret, L. Ortolani, V. Morandi, K. Huang, A. Penicaud and C. Drummond, *Nat. Chem.*, 2017, **9**, 347–352.
- 21 M. Daab, S. Rosenfeldt, H. Kalo, M. Stoeter, B. Bojer, R. Siegel, S. Foerster, J. Senker and J. Breu, *Langmuir*, 2017, **33**, 4816–4822.
- 22 M. Daab, N. J. Eichstaedt, C. Habel, S. Rosenfeldt, H. Kalo, H. Schiessling, S. Foerster and J. Breu, *Langmuir*, 2018, **34**, 8215–8222.
- 23 A. Gupta and S. Vasudevan, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 19243–19250.
- 24 Y.-T. Xu, U. V. Mody and M. J. MacLachlan, *Nanoscale*, 2021, **13**, 7558–7565.
- 25 J. C. P. Gabriel, C. Sanchez and P. Davidson, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 11139–11143.
- 26 T. Nakato, N. Miyamoto and A. Harada, *Chem. Commun.*, 2004, 78–79.
- 27 L. J. Michot, I. Bihannic, S. Maddi, S. S. Funari, C. Baravian, P. Levitz and P. Davidson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 16101–16104.
- 28 N. Miyamoto, H. Iijima, H. Ohkubo and Y. Yamauchi, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4166–4168.
- 29 B. Dan, N. Behabtu, A. Martinez, J. S. Evans, D. V. Kosynkin, J. M. Tour, M. Pasquali and I. I. Smalyukh, *Soft Matter*, 2011, **7**, 11154–11159.
- 30 N. Miyamoto, S. Yamamoto, K. Shimasaki, K. Harada and Y. Yamauchi, *Chem. – Asian J.*, 2011, **6**, 2936–2939.
- 31 J. E. Kim, T. H. Han, S. H. Lee, J. Y. Kim, C. W. Ahn, J. M. Yun and S. O. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 3043–3047.
- 32 C. Zamora-Ledezma, N. Puech, C. Zakri, E. Grelet, S. E. Moulton, G. G. Wallace, S. Gambhir, C. Blanc, E. Anglaret and P. Poulin, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 2425–2430.
- 33 A. F. Mejia, Y.-W. Chang, R. Ng, M. Shuai, M. S. Mannan and Z. Cheng, *Phys. Rev. E*, 2012, **85**, 061708.
- 34 E. Paineau, A. M. Philippe, K. Antonova, I. Bihannic, P. Davidson, I. Dozov, J. C. P. Gabriel, M. Imperor-Clerc, P. Levitz, F. Meneau and L. J. Michot, *Liq. Cryst. Rev.*, 2013, **1**, 110–126.
- 35 Z. Xu and C. Gao, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 1267–1276.
- 36 F. Chen, M. Chen, Y.-W. Chang, P. Lin, Y. Chen and Z. Cheng, *Soft Matter*, 2017, **13**, 3789–3793.
- 37 A. P. Draude and I. Dierking, *Crystals*, 2019, **9**, 455.
- 38 M. Zeng, D. King, D. Huang, C. Do, L. Wang, M. Chen, S. Lei, P. Lin, Y. Chen and Z. Cheng, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2019, **116**, 18322–18327.
- 39 J. C. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson and P. Batail, *Nature*, 2001, **413**, 504–508.
- 40 P. Davidson, C. Penisson, D. Constantin and J.-C. P. Gabriel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2018, **115**, 6662–6667.
- 41 D. Sun, H.-J. Sue, Z. Cheng, Y. Martinez-Raton and E. Velasco, *Phys. Rev. E*, 2009, **80**, 041704.
- 42 K. Sano, Y. S. Kim, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Hikima and T. Aida, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 12559.
- 43 F. Geng, R. Ma, A. Nakamura, K. Akatsuka, Y. Ebina, Y. Yamauchi, N. Miyamoto, Y. Tateyama and T. Sasaki, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1632.
- 44 M. Wong, R. Ishige, T. Hoshino, S. Hawkins, P. Li, A. Takahara and H.-J. Sue, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 1528–1537.
- 45 D. Yamaguchi, N. Miyamoto, T. Fujita, T. Nakato, S. Koizumi, N. Ohta, N. Yagi and T. Hashimoto, *Phys. Rev. E*, 2012, **85**, 011403.
- 46 K. Szendrei, P. Ganter, O. Sanchez-Sobrado, R. Eger, A. Kuhn and B. V. Lotsch, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 6341–6348.

- 47 W. Yang, S. Yamamoto, K. Sueyoshi, T. Inadomi, R. Kato and N. Miyamoto, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 8466–8471.
- 48 K. Shimasaki, T. Yamaki, S. Sawada, A. Hiroki, Y. Maekawa and N. Miyamoto, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, **16**, 9231–9237.
- 49 N. Yamaguchi, S. Anraku, E. Paineau, C. R. Safinya, P. Davidson, L. J. Michot and N. Miyamoto, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 4367.
- 50 K. El Rifaii, H. H. Wensink, T. Bizien, J.-C. P. Gabriel, L. Michot and P. Davidson, *Langmuir*, 2020, **36**, 12563–12571.
- 51 Y. Martinez-Raton and E. Velasco, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 124904.
- 52 Y. Piffard, A. Verbaere, A. Lachgar, S. Deniardcourant and M. Tournoux, *Rev. Chim. Miner.*, 1986, **23**, 766–775.
- 53 T. Narayanan, M. Sztucki, P. Van Vaerenbergh, J. Leonardon, J. Gorini, L. Claustre, F. Sever, J. Morse and P. Boesecke, *J. Appl. Crystallogr.*, 2018, **51**, 1511–1524.
- 54 L. A. Feigin and D. I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Springer US, Boston, MA, 1987.
- 55 J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn and R. D. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light – Second Edition*, Princeton University Press, 2011.
- 56 T. L. Kuhl, D. E. Leckband, D. D. Lasic and J. N. Israelachvili, *Biophys. J.*, 1994, **66**, 1479–1488.
- 57 K. Devanand and J. C. Selser, *Macromolecules*, 1991, **24**, 5943–5947.
- 58 C. Liu, K. K. Ewert, E. Wonder, P. Kohl, Y. Li, W. Qiao and C. R. Safinya, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 44152–44162.
- 59 G. Fleer, M. A. C. Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove and B. Vincent, *Polymers at Interfaces*, Springer Netherlands, 1998.
- 60 J. Swenson, M. V. Smalley, H. L. M. Hatharasinghe and G. Fragneto, *Langmuir*, 2001, **17**, 3813–3818.
- 61 S. Mathur and B. M. Moudgil, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **196**, 92–98.
- 62 B. Fei and Q. Shen, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 2018, **55**, 611–617.
- 63 E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek and K. van Nes, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, Elsevier Publishing Company, 1948.
- 64 D. Andelman, *Handbook of Biological Physics*, Elsevier, 1995, vol. 1, pp. 603–642.
- 65 E. Trizac and J. P. Hansen, *Phys. Rev. E*, 1997, **56**, 3137–3149.
- 66 R. J. F. Leote de Carvalho, E. Trizac and J. P. Hansen, *Europhys. Lett.*, 1998, **43**, 369–375.
- 67 P. Pincus, J. Joanny and D. Andelman, *Europhys. Lett.*, 1990, **11**, 763–768.
- 68 T. Odijk, *Langmuir*, 1992, **8**, 1690–1691.
- 69 R. de Vries, *J. Phys. II*, 1994, **4**, 1541.
- 70 M. Kiometzis and H. Kleinert, *Phys. Lett. A*, 1989, **140**, 520–524.
- 71 J. Harden, C. Marques, J. Joanny and D. Andelman, *Langmuir*, 1992, **8**, 1170–1175.
- 72 H. Reiss, H. Frisch and J. Lebowitz, *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 369–380.
- 73 E. Helfand, H. Reiss, H. Frisch and J. Lebowitz, *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1379–1385.
- 74 J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, 3rd edn, Elsevier/Academic Press, Amsterdam; Boston, 2007.
- 75 E. Trizac, L. Bocquet, R. Agra, J. J. Weis and M. Aubouy, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, 9339–9352.
- 76 The discrepancy could be accounted for by testing the effective Debye–Hückel potential eqn (12) against a full numerical solution of the 3D nonlinear Poisson–Boltzmann equation for two highly charged parallel circular discs in a coplanar configuration. This goes beyond the scope of the present work.
- 77 L. Bocquet, E. Trizac and M. Aubouy, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 8138–8152.
- 78 D. G. Rowan and J. P. Hansen, *Langmuir*, 2002, **18**, 2063–2068.
- 79 L. Harnau, *Mol. Phys.*, 2008, **106**, 1975–2000.

**Titre :** Étude de différents modes d'organisation cristal-liquide de suspensions colloïdales à base de nanofeuillets minéraux

**Mots clés :** cristaux liquides, colloïdes, microscopie optique, diffusion de rayons X, nanofeuillets minéraux, diagramme de phases

**Résumé :** Les cristaux-liquides « colloïdaux », des suspensions de nanoparticules anisotropes, présentent actuellement un regain d'intérêt car ils fournissent des systèmes-modèles commodes pour tester diverses théories de physique statistique et pour mieux appréhender certains comportements qui apparaissent lors de divers processus industriels. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à différents modes d'organisation cristal-liquide de suspensions colloïdales à base de nanofeuillets minéraux. Nous avons commencé par l'étude de l'influence du dopage de deux différents types de suspensions cristal-liquides de nanofeuillets (naturels et synthétiques) par différents types de polymères hydrosolubles. Ensuite, un autre sujet nous a conduits à synthétiser des nanoparticules hybrides or-argile (à base de beidellite) et à explorer le comportement de leurs suspensions colloïdales. Puis, un mode très original d'organisation de nanofeuillets a été mis en évidence lors de l'étude des suspensions d'hectorites synthétiques. Et finalement, nous avons étudié l'influence d'un changement du pH, par addition d'une base forte, des suspensions de  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ , afin d'élargir le champ de leurs applications potentielles.

Toutes ces études ont été réalisées en utilisant une vaste panoplie de techniques complémentaires telles que les observations d'échantillons en lumière naturelle et polarisée, la microscopie optique, l'application de champs magnétique et électrique, la diffusion des rayons X (DRX, SAXS, WAXS), la microscopie électronique en transmission (MET), les isothermes d'adsorption, la zetamétrie, et la spectroscopie UV-visible. Toutes ces techniques, complétées par des approches théoriques nous ont permis d'atteindre une description assez complète de différents échantillons originaux aux échelles micro et macroscopique, d'y étudier l'auto-assemblage spontané de nanoparticules, et de manipuler ces organisations colloïdales par des champs extérieurs. En conclusion, ce mémoire de thèse présente donc un panorama de différents phénomènes originaux illustrant la très grande variété et subtilité des modes d'organisation spontanée qui apparaissent dans les suspensions colloïdales de nanofeuillets.

**Title :** Study of different crystal-liquid organization modes of colloidal suspensions based on mineral nanosheets

**Keywords :** liquid crystals, colloids, optical microscopy, X-ray scattering, mineral nanosheets, phase diagrams

**Abstract :** Colloidal liquid-crystals, suspensions of anisotropic nanoparticles, are currently raising renewed interest as they provide convenient model systems to test various statistical physics theories and to better understand some behaviors that appear during various industrial processes. In this thesis, we are interested in different modes of liquid-crystal organization of colloidal suspensions based on mineral nanosheets. We started with the study of the influence of the doping of two different types of liquid-crystal suspensions of nanosheets (natural and synthetic) by different types of water-soluble polymers. Then, another subject led us to synthesize gold-clay hybrid nanoparticles (based on beidellite) and to explore the behavior of their colloidal suspensions. Furthermore, a very original mode of organization of nanosheets was highlighted during the study of synthetic hectorite suspensions. And finally, we studied the influence of a pH change, by addition of a strong base, of  $H_3Sb_3P_2O_{14}$  suspensions, in order to widen the field of their potential applications.

All these studies were performed using a wide range of complementary techniques such as observations of samples in natural and polarized light, optical microscopy, application of magnetic and electric fields, X-ray scattering (DRX, SAXS, WAXS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray, adsorption isotherms, zetametry, and UV-visible spectroscopy. All these techniques, complemented by theoretical approaches, have allowed us to reach a rather complete description of different original samples at micro and macroscopic scales, to study the spontaneous self-assembly of nanoparticles, and to manipulate these colloidal organizations by external fields. In conclusion, this thesis presents a panorama of different original phenomena illustrating the great variety and subtlety of spontaneous organization modes that take place in colloidal suspensions of nanosheets.