



HAL
open science

Exfoliation de phases minérales 2D, leurs dépôts en couches minces et applications

Lina Cherni

► **To cite this version:**

Lina Cherni. Exfoliation de phases minérales 2D, leurs dépôts en couches minces et applications. Chimie inorganique. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF007 . tel-04009738v2

HAL Id: tel-04009738

<https://theses.hal.science/tel-04009738v2>

Submitted on 1 Mar 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.

Exfoliation de phases minérales 2D, leurs dépôts en couches minces et applications

*Exfoliation of 2D mineral phases, their deposition in thin layers and
applications*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571 : sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et
biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie - Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans les unités de recherche **NIMBE (Université Paris-Saclay, CEA,
CNRS) et Laboratoire de Physique des Solides (Université Paris-Saclay, CNRS)**,
sous la direction de **Jean-Christophe P. GABRIEL**, Directeur de recherche CEA

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 26 janvier 2023, par

Lina CHERNI

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Patrice MELINON Directeur de recherche CNRS, ILM Université Claude Bernard Lyon 1	Président
Carlos DRUMMOND Directeur de recherche CNRS, CRPP Bordeaux	Rapporteur & Examineur
Anne GALARNEAU Directrice de recherche CNRS, Institut Charles Gerhardt Montpellier	Rapporteuse & Examinatrice
Anniina SALONEN Maîtresse de Conférence, Université Paris-Saclay	Examinatrice

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury de thèse Mme Anne Galarneau, Mme Anniina Salonen, M. Patrice Melinon et M. Carlos Drummond pour avoir rapporté et examiné ce manuscrit.

Le travail accompli durant ces trois années a été réalisé au sein du Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN) au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives (CEA) et au Laboratoire de Physique des Solides (LPS) de l'Université Paris-Saclay et du CNRS dans le cadre du projet ANR 4-WATER. Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien financier et administratif de l'ANR 4-Water et du CEA. Impossible de ne pas associer à ces premiers remerciements le gouvernement tunisien qui a financé mes études du master et une partie de mon doctorat. Merci du fond du cœur de m'avoir donné la chance de finir mes études en France.

Je tiens ensuite à remercier ceux qui ont assuré l'encadrement scientifique de cette thèse. Un grand merci à Jean-Christophe Gabriel, mon directeur de thèse, pour sa confiance et la grande autonomie qu'il m'a accordée durant ces trois années. Merci de m'avoir donné la chance de travailler dans ton laboratoire SCARCE à Singapour, c'était une expérience très enrichissante bien qu'elle ait été marquée par la pandémie de COVID-19. Merci de toujours avoir été là quand j'avais besoin d'aide et cela sur tous les plans. Merci pour tous nos échanges qui ont toujours fait avancer de manière considérable le projet. Merci pour ton soutien pour ce travail de thèse et pour tant d'autres choses. J'adresse mes plus sincères remerciements à Patrick Davidson, pour son enthousiasme, la passion dont il fait preuve et ses remarques constructives qui ont rendu mon encadrement plus enrichissant. Je te remercie pour ta disponibilité et la qualité extraordinaire de ton encadrement. Je ne pourrais te remercier assez notamment pour ta bienveillance, une de tes nombreuses qualités humaines.

Je remercie chaleureusement Laurent Michot, Directeur du laboratoire PHENIX de Sorbonne Université pour sa participation à mon jury en tant qu'invité. Merci énormément de m'avoir ouvert les portes de ton laboratoire afin que je puisse utiliser les équipements dont j'avais besoin pour compléter mes études. Merci également à Delphine Talbot pour sa gentillesse et son aide pour la réalisation des expériences.

Ce travail de thèse a nécessité de nombreuses collaborations. Je tiens naturellement à remercier l'ensemble des personnes ayant contribué à ce projet : Bérengère Lebental et Gookbin Cho du laboratoire LPICM de l'école polytechnique avec qui j'ai pu réaliser les premiers tests de résistors après fonctionnalisation ; Ludovic Paquin et Emmanuelle Limanton pour leur accueil dans leur laboratoire à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes de l'université de Rennes 1, la réalisation des premiers tests d'exfoliations d'aluminophosphates lamellaires et la fourniture d'échantillons de DES; Patrick Berthault et Thibault Charpentier pour l'acquisition et l'analyse de spectres RMN; Rik Wensink pour avoir établi un modèle théorique indispensable à la compréhension de la stabilité de notre système complexe et enfin un grand merci à Alexandre Stawiarski, stagiaire en dernière année d'école d'ingénieurs que j'ai eu le privilège d'encadrer lors de ma deuxième année de thèse. J'adresse tous mes remerciements à Thomas Bizien de la ligne SWING au synchrotron Soleil pour son aide dans la réalisation de nos expériences.

Aussi, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Serge Palacin, à Pierre Combrisson et à toute autre personne qui a rendu les démarches relatives à mon déplacement à Singapour les plus simples possible. Merci pour vos réponses rapides à toutes mes demandes.

Au sein du LICSEN j'ai bénéficié de différents soutiens. Tout d'abord un grand merci à Vincent Derycke, Responsable du LICSEN et à Stéphane Campidelli qui m'ont accueillie au début de ma thèse, m'ont formée en microscopie (MEB et AFM) et en ATG et m'ont apportée une aide inestimable. Merci pour votre gentillesse et votre bonne humeur que j'admire énormément. Merci encore à Philippe Surugue qui a su toujours m'aider quand je frappais à sa porte. Merci à Céline Delobel qui m'a toujours apporté une réponse à toutes mes demandes et pour son aide précieuse. Enfin un très grand merci à tous les personnels permanents que j'ai côtoyés, notamment Maud Fayos, Nabila Debou, Bruno Jousselme, Guy Deniau, Frédéric Oswald (que je félicite d'ailleurs pour son HDR), Pascal Viel, Jocelyne Leroy, Arianna Filoramo, Renaud Cornut, Fanny Hauquier et Ludovic Tortech, merci pour votre bonne humeur!

Je tiens également à remercier tous les personnels non-permanents du LICSEN. Du fond du cœur, un très grand merci à mes sœurs de cœur, Ndrina Limani et Yuemin Deng, avec qui j'ai pu tout partager durant ces années de thèse. Un soutien sans relâche, de nombreux rires, quelques larmes... Un grand grand merci pour votre soutien et les très bons moments qu'on a passé ensemble. Merci encore à mes amis Daniel Medina et Nathan Ullberg pour leur gentillesse, leur aide et des moments inoubliables. Merci à Manel Hanana, Alice Boudet,

Thomas Petenzi, Aurélien Doublet, Raphaël Lamare, Quitterie Lefebvre De Saint Germain, Sandra Litwin, Alexandre Pistol, Emma Stephan et Nicolas Blanchard pour leur bonne humeur et les échanges enrichissants. Je ne peux terminer ce passage sans remercier les membres de mon équipe, Sarah Chevrier, Fabien Olivier et Nicolas Charpentier dont l'arrivée a rendu notre bureau et laboratoire plus vivants.

Du côté du LPS, je tiens à remercier tous les membres du groupe MATRIX et tout particulièrement Claire Goldmann, grâce à qui j'ai pu bénéficier des meilleures conditions de travail dans le laboratoire de chimie. Merci à Marianne Imperor qui m'a invitée à son cours passionnant sur les rayons X où j'ai pu apprendre tellement de nouvelles choses. Merci encore à Stéphan Rouzière qui m'a aidé à réaliser des études par rayons X approfondies sur mes systèmes d'intérêt. Enfin merci à Véronique Thieulart, Cyrille Hamon, Brigitte Pansu, Camille Mahyaoui et à mes amies Karin El Rifai et Helen Ibrahim.

Et parce que trois ans de thèse ce n'est pas seulement trois ans de laboratoire, je tiens à remercier de nombreuses personnes en dehors. De nombreux amis pour m'avoir accompagnée durant ces trois ans mais aussi bien avant : Cyrine, Yasmine, Farah, Jrad, Dja-ia, Azza, Selima, Bochra, Khaled, Rami... et j'en oublie. Un très grand merci du fond du cœur à une personne qui compte énormément à mes yeux, Aziz. Les mots ne sont pas assez pour t'exprimer à quel point je suis heureuse de t'avoir dans ma vie. Je te remercie pour ton soutien constant, pour toutes les petites attentions et pour être resté le même malgré tout ça. Merci.

Finalement, un énorme merci à ma famille, loin des yeux, près du cœur. Merci à mon père pour son soutien et l'immense fierté qu'il ne cesse de me communiquer. Merci à ma mère qui a toujours cru en moi et été là pour moi à tout moment. Tu es et tu seras toujours un modèle pour moi. Merci à ma petite sœur qui est devenue maintenant grande pour sa tendresse, ses petits messages et petites attentions ainsi que tant d'autres choses. Merci à ma grand-mère, mes tantes et oncles, mes cousines et cousins pour leur soutien tout au long de mes études. Un très grand merci, et mes mots sont faibles.

Je dédie cette thèse et ma profonde gratitude à l'âme de mon grand-père qui a tant attendu le jour où il pourra m'appeler « Docteur ».

Merci à tous pour m'avoir permis d'achever ces nombreuses années d'études supérieures.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Exfoliation de matériaux 2D en phase liquide	7
1. Les matériaux 2D	7
1.1. Qu'est-ce qu'un matériau 2D ?	7
1.2. Les matériaux 2D étudiés	7
1.2.1. L'acide phosphoantimonique $H_3Sb_3P_2O_{14}$	7
1.2.2. La bentonite :	10
1.2.3. Les aluminophosphates	11
2. Exfoliation en phase liquide	16
2.1. Qu'est-ce que l'exfoliation ?	16
2.2. Les paramètres à contrôler pour l'exfoliation des matériaux étudiés	17
3. Les cristaux liquides colloïdaux	18
3.1. Qu'est-ce qu'un cristal liquide ?	18
3.2. Les propriétés physico-chimiques des cristaux liquides	19
3.3. La phase cristal-liquide de $H_3Sb_3P_2O_{14}$	22
3.4. Applications des cristaux liquides	25
4. Résultats des synthèses et exfoliations	25
4.1. Synthèse et exfoliation de $H_3Sb_3P_2O_{14}$	26
4.1.1. Protocole expérimental	26
4.1.2. Caractérisation des feuillets obtenus	27
4.1.3. Résultats et discussion	29
4.2. Exfoliation de la bentonite	31
4.2.1. Protocole expérimental	31
4.2.2. Caractérisation des feuillets obtenus	31
4.2.3. Résultats et discussion	33
4.3. Synthèse et exfoliation des aluminophosphates lamellaires	33
4.3.1. Protocole expérimental	33
4.3.2. Caractérisation des aluminophosphates lamellaires obtenus	36
4.3.3. Est-ce le début d'exfoliation des aluminophosphates ?	41
4.3.4. Résultats et discussion	48
5. Conclusion	48
Chapitre 2 : Méthodes de caractérisation	52

1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	52
2. La boîte d'observation de la biréfringence.....	53
3. Microscopie Optique.....	56
3.1. Microscopie optique à champ clair.....	58
3.2. Microscopie optique à lumière polarisée.....	59
3.3. Microscopie confocale.....	60
4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	61
5. Microscopie à force atomique (AFM).....	62
6. Diffraction et diffusion des rayons X.....	65
6.1. Définition et production des rayons X.....	65
6.2. Diffraction des rayons X.....	67
6.3. Diffusion des rayons X.....	70
6.3.1. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	72
6.3.2. Diffusion des rayons X à grands angles (WAXS).....	73
Chapitre 3 : Effet de l'échange cationique sur la mésophase de $H_3Sb_3P_2O_{14}$.....	78
1. Présentation de la mésophase de $H_3Sb_3P_2O_{14}$.....	78
2. Titration des suspensions de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ avec les solutions de MOH.....	81
2.1. Protocole expérimental.....	81
2.2. Résultats et discussion.....	82
3. Étude des échantillons $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$.....	83
3.1. Protocole expérimental de préparation des échantillons.....	84
3.2. Observations visuelles des échantillons des systèmes $[H_{3(1-x)}M_{3x}]$	84
3.2.1. Mode opératoire.....	84
3.2.2. Résultats et discussion.....	85
3.3. Mesures de pH des échantillons des divers systèmes $[H_{3(1-x)}M_{3x}]$	93
3.4. Expériences de diffusion des rayons X (SAXS et WAXS).....	94
4. Conclusion.....	105
Chapitre 4 : Procédé de dépôt par la méthode de la bulle de savon.....	109
1. Introduction de la méthode de dépôt par bulle de savon.....	109
1.1. Présentation de la méthode de dépôt et de ses avantages.....	109
1.2. Les films de tensioactifs.....	111
1.3. Le confinement des nano-objets dans les films de tensioactifs.....	113
1.4. Mécanisme de transfert des films de tensioactifs contenant des nano-objets sur des surfaces de silicium (Si).....	114
2. Étude de la stabilité de la bulle.....	118
2.1. Choix du tensioactif.....	118

2.2.	Stabilité du film de tensioactifs et de nanofeuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$	120
2.3.	Stabilité du film de tensioactifs et de nanofeuillets de bentonite.....	122
3.	Étude du dépôt par la méthode de la bulle	126
3.1.	Substrats de dépôts.....	126
3.2.	Préparation de surfaces de silicium hydrophobes.....	127
3.3.	Caractérisation des dépôts.....	127
3.3.1.	Dépôts des nanofeuillets anioniques ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$)	127
3.3.2.	Dépôts des nanofeuillets anioniques de bentonite	134
3.4.	Résultats et discussion	136
3.5.	Limitation de la méthode	137
4.	Applications potentielles de la méthode de dépôt par la bulle de savon	138
4.1.	La fonctionnalisation de capteurs électriques à base de nanotubes de carbone (CNTs)	138
4.2.	La protection des surfaces.....	148
4.2.1.	La déposition de nanofeuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ pour ralentir la corrosion.	148
4.2.2.	L'effet anti-adhésion apporté par les nanofeuillets de bentonite	151
5.	Conclusion	154
	Références bibliographiques.....	161
	Annexe 1 – Caractérisations	179
	Annexe 2 – Détermination des concentrations des suspensions de bentonite	183
	Annexe 3 – Préparation de formulations à base de nanofeuillets ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$) et de tensioactif neutre (P123).....	184
	Annexe 4 – Préparation de formulations à base de nanofeuillets de bentonite et de tensioactif neutre (P123).....	186
	Annexe 5 – Etude de stabilité des bulles formées dans l'air à partir de formulations à base de nanofeuillets de bentonite et de tensioactif neutre (Triton X-100).....	187

Introduction générale

En plein essor depuis quelques décennies, les nanosciences et les nanotechnologies ont réuni des scientifiques de domaines variés (chimie, physique, médecine, biologie,...).¹ Leur motivation a pour origine la différence de propriétés des matériaux obtenus à l'échelle nanométrique par rapport aux échelles supérieures.² Ces propriétés sont particulièrement intéressantes et offrent un champ de perspectives et d'applications potentielles (en électronique, en revêtement,...) qui ne cesse de croître.

Les nanosciences et nanotechnologies reposent sur l'utilisation de matériaux ayant au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm. Ces matériaux peuvent être obtenus par deux différents types d'approches notamment, les approches connues sous la désignation de "top-down" ou "bottom-up" (Figure 1). L'approche "top-down" implique la segmentation du matériau massif en structures ou particules de taille nanométrique. L'approche "bottom-up" consiste à assembler un nanomatériau en partant d'atomes, molécules ou clusters.³ Les synthèses sol-gel, par voie hydrothermale, par précipitation, ainsi que d'autres, constituent les voies de synthèse les plus répandues de l'approche "bottom-up".⁴⁻⁶

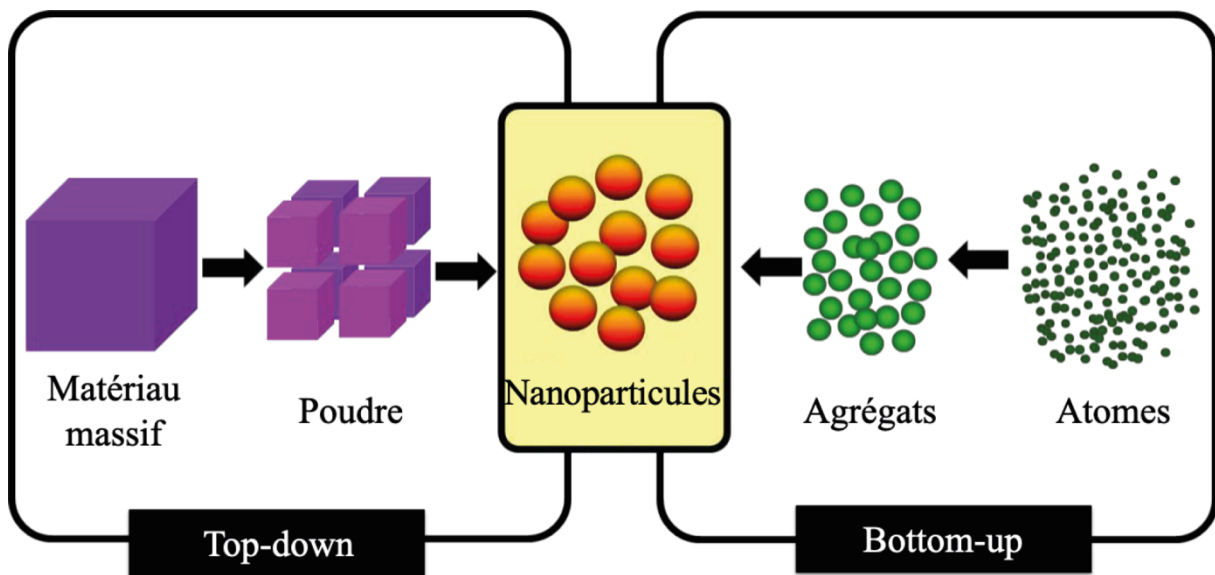


Figure 1 : Représentation schématique des approches "Top-down" et "Bottom-up".⁷

L'exfoliation compte parmi les techniques utilisées dans l'approche "top-down". Elle peut être mécanique⁸, chimique, électrochimique,...⁹ Elle permet d'obtenir des nanofeuillets à partir de matériaux 2D, qui constituent un type de nanomatériaux avec des propriétés singulières¹⁰⁻¹² et avantageuses par rapport aux matériaux massifs. Bien qu'aujourd'hui nous

connaissances de plus en plus de matériaux 2D, l'histoire nous montre que la découverte des matériaux en couches remonte à des siècles¹³ et que leurs propriétés ont fait l'objet de diverses études.^{10,11,14,15} Outre le graphène connu pour ses nombreuses propriétés (mécanique, physique, optique et thermique)¹⁶, plusieurs études ont permis d'exploiter le potentiel d'autres matériaux 2D (en particulier inorganiques) à la suite de leur exfoliation.¹⁷ Lorsqu'elle est effectuée en phase liquide (dans un solvant), elle permet d'obtenir des suspensions colloïdales de nanofeuillets.^{10,18,19,15,11,20-26,12} Ces dernières ont suscité un intérêt particulier pour leur comportement cristal-liquide lié à la présence de nanoparticules avec un rapport d'aspect (diamètre/épaisseur) élevé (~100 – 1000).^{27,28}

Ces nanoparticules sont anisotropes et peuvent s'auto-organiser spontanément pour donner des phases cristal-liquides (CLs) de différentes natures. Leur organisation résulte de la présence de forces s'appliquant entre les nanoparticules, à savoir électrostatiques répulsives à longue portée.¹⁴ Elles peuvent être de nature nématique telle que dans les dispersions de gibbsite²⁹, de niobates³⁰, d'argiles telles que la montmorillonite¹⁰, la nontronite²¹ et la beidellite²³, d'oxyde de graphène³¹,... ou smectique (lamellaire) comme dans les suspensions de phosphatoantimonates ($H_3Sb_3P_2O_{14}$)^{11,12}, de phosphate de zirconium³², de niobates³³,... Ces dernières sont souvent obtenues à faibles fractions massiques (~ 1 wt%), où les distances interparticulaires (période lamellaire) sont de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres.²⁷ Par conséquent, elles sont comparables aux longueurs d'onde visibles, ce qui leur confère des couleurs structurales qui peuvent varier en exposant, par exemple, ces systèmes à des contraintes physiques ou des produits chimiques. Ceci les rend, par conséquent, de bons candidats pour des applications de capteurs.³⁴⁻³⁷ A titre d'exemple, les suspensions aqueuses de nanofeuillets de phosphatoantimonates¹¹, de niobate³⁸, de titanate³⁹ et d'hydrogénophosphate de zirconium⁴⁰ présentent des propriétés photoniques qui varient avec leur période lamellaire et ce en ajustant leur fraction massique.

Afin de profiter de leurs avantages, une étape d'assemblage (suivant une approche "bottom-up") et de transfert de ces matériaux ultrafins sur substrat peut être requise selon l'application envisagée.⁴¹ Certaines techniques sont traditionnellement utilisées pour assembler des nanomatériaux sous forme de films sur des surfaces, telles que le "drop casting"⁴², le "dip coating"⁴³ et le "spin coating"⁴⁴. Bien qu'elles soient simples à utiliser, elles présentent des limitations lorsqu'il s'agit de déposer des monocouches de nanofeuillets uniformes sur de grandes surfaces. D'autres techniques telles que la méthode de Langmuir-Blodgett⁴⁵ et la méthode de dépôt par la bulle de savon⁴⁶ ont été mises en place afin de permettre un meilleur

contrôle de l'uniformité des films transférés. La méthode de Langmuir-Blodgett permet de contrôler l'arrangement de nanoparticules situées à l'interface air-eau avant de les transférer sur substrats solides afin d'obtenir des dépôts denses et compacts. La méthode de la bulle permet également de contrôler l'arrangement de nanoparticules qui s'auto-assemblent dans un film d'eau compris entre deux couches de tensioactifs stabilisantes situées à l'interface air-eau. Par définition, l'auto-assemblage désigne l'ensemble de procédés avec lesquels les nanoparticules s'organisent de manière spontanée en fonction des interactions interparticulaires et/ou leurs interactions avec l'environnement où elles sont présentes. Notons que le besoin de contrôler les arrangements de nanoparticules est crucial afin d'ajuster les propriétés des nanomatériaux utilisés.⁴⁷

Jusqu'à présent, les nanomatériaux font l'objet de nombreuses études en vue de leur application pour la détection d'ions dans des phases liquides grâce à leurs propriétés structurales, chimiques et électroniques, qu'ils soient 0, 1 ou 2D.⁴⁸⁻⁵⁵ Ces matériaux sont connus pour avoir un grand rapport surface/volume qui conduit à une grande sensibilité vis-à-vis de plusieurs analytes cibles, en plus des différents sites de réaction accessibles. Ces caractéristiques réunies sont idéales pour la fabrication de capteurs chimiques à haute performance.

La conception de capteurs à base de matériaux de basse dimensionalité demande certaines exigences dont la sélectivité compte parmi les premières à être considérer. La sélectivité vis-à-vis des ions dépend à la fois de la nature des matériaux utilisés ainsi que des ions ciblés. Ces derniers peuvent interagir soit par physisorption (lorsque les ions interagissent par des liaisons faibles avec la surface des nanomatériaux) ou chimisorption (lorsqu'ils impliquent des interactions covalentes).

Parmi les capteurs à base de matériaux de basse dimensionalité, ceux comportant des nanotubes de carbone (CNTs) ont fait l'objet d'une multitude de travaux depuis deux décennies.^{56,48,49,51,52,55} Ces derniers sont connus pour leur excellente stabilité chimique ainsi que leur grande surface accessible. Leur fonctionnalisation permet également d'améliorer leur sélectivité vis-à-vis des analytes cibles.⁵⁷ Par exemple, un dépôt d'une couche nanométrique d' Al_2O_3 sur une couche de CNTs par le procédé de dépôt de couches minces "Atomic Layer Deposition" (ALD) a permis d'obtenir un capteur à base de CNTs sélectif aux molécules telles que NO, NO₂, CO₂, NH₃ ou CO.⁵⁸ Des couches de fonctionnalisation plus épaisses sont moins stables mécaniquement (seule la première couche moléculaire est attachée à la surface des CNTs par des forces de van der Waals (vdW)) et réduisent la sensibilité du capteur. Pour assurer

une stabilité chimique et électronique à long terme, il convient idéalement de déposer des couches nanométriques et viser des nanomatériaux de fonctionnalisation stables tels que les matériaux 2D inorganiques et exfoliables.

Les matériaux 2D sont également utilisés pour la protection des surfaces notamment contre la corrosion.⁵⁹ Parmi les technologies les plus utilisées, nous retrouvons la protection cathodique⁶⁰, les inhibiteurs de corrosion⁶¹ ainsi que les revêtements de surface^{62,63}. Ces derniers sont les plus économiques et les plus couramment utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre ainsi que leur efficacité. Idéalement, le revêtement anticorrosion doit empêcher le contact du milieu corrosif avec la surface du substrat métallique.⁶⁴ Cependant, les revêtements traditionnels présentent des défauts entraînant une diminution de la performance de cette barrière vis-à-vis des milieux corrosifs. Il convient donc de développer de nouveaux revêtements anticorrosifs de faible épaisseur, durables et efficaces. Depuis quelques années, des revêtements de graphène et de composites à base de graphène ont été sujets d'intérêt pour la protection contre la corrosion des métaux.^{65,66} Un revêtement d'une seule couche de graphène avec aucun défaut permet d'avoir une excellente performance de protection et est considéré comme le revêtement le plus fin conçu pour cet intérêt.⁶⁷ En présence de défauts, le graphène conducteur entraîne la corrosion retardive des métaux et ce à long terme.⁶⁸ À présent, de plus en plus de matériaux 2D attirent l'attention des chercheurs pour l'application de protection contre la corrosion des métaux pour leurs propriétés de barrière ainsi que leur faible conductivité. A titre d'exemple, nous citons le nitrure de bore (BN)⁶⁹, le disulfure de molybdène (MoS₂)⁷⁰, le phosphate de zirconium (ZrP)⁷¹, le carbure de titane (MXene)⁷² et le phosphore noir (BP)⁷³ qui ont fait l'objet de diverses publications.

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés particulièrement à la méthode de dépôt par la bulle de savon. Elle est basée sur l'utilisation de films de tensioactifs dans lesquels des nanoparticules sont insérées et dont la morphologie peut être contrôlée. Nous ajustons et optimisons cette technique pour pouvoir l'utiliser pour déposer des films de nanofeuillets chargés négativement. Ceci nous permet d'envisager leur intégration dans des dispositifs et pour diverses applications. D'autre part, nous cherchons à valoriser cette technique qui est assez simple à utiliser, innovante, prometteuse et non coûteuse.

Le premier chapitre présente tout d'abord un état de l'art des matériaux 2D choisis pour cette étude. Nous définissons également l'exfoliation et présentons les paramètres qui rentrent en jeu pour permettre d'avoir une séparation des nanofeuillets dans le but d'obtenir des suspensions colloïdales. Dans la suite, nous présenterons les résultats de synthèses et

d'exfoliations en détaillant les différents protocoles adoptés. Des caractérisations ont été également effectuées afin de confirmer la séparation des nanofeuillets et de déterminer leur diamètre ainsi que leur épaisseur.

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques de caractérisations utilisées pour cette étude. Nous les définissons et présentons les différents paramètres fixés pour pouvoir effectuer cette étude. Ces techniques, allant de l'observation en lumière naturelle et polarisée aux différentes microscopies, nous ont permis d'étudier les systèmes à différentes échelles. L'organisation des nanofeuillets dans les suspensions colloïdales obtenues a été également étudiée par diffusion de rayons X à petits et grands angles.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude de l'influence de l'échange cationique sur la stabilité de la phase CL d'un phosphatoantimonate. Il présente l'ensemble des études physico-chimiques, essentiellement effectuées par diffusion des rayons X, pour déterminer la nature des phases présentes en fonction de l'organisation des nanofeuillets. Il expose également un comportement original des acides solides qui n'a pas été rapporté jusqu'à présent (à notre connaissance) dans la littérature.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons la méthode de dépôt choisie pour cette étude et qui repose sur le transfert de film hémisphérique de tensioactifs avec un cœur aqueux confinant des nanoparticules. Nous démontrons ensuite que l'optimisation des conditions expérimentales nous permet d'avoir des dépôts de films de nanofeuillets contrôlés. Nous appliquons par la suite ce savoir-faire pour la fonctionnalisation, avec une couche de quelques nanomètres d'épaisseur, d'une couche de CNTs préalablement déposée par impression jet d'encre sur des résistors chimiques. Dans un autre but applicatif, nous utilisons également cette méthode de dépôt pour la réalisation de revêtement pour la protection des surfaces.

Enfin, nous concluons ce travail par un bilan des études réalisées en proposant un ensemble de perspectives ouvertes pour l'optimisation des résultats en vue de l'élargissement du champ applicatif des matériaux inorganiques exfoliables de faible dimension et stables en utilisant la méthode de dépôt par la bulle de savon.

Chapitre 1 : Exfoliation de matériaux 2D en phase liquide

La première étape de la stratégie présentée en introduction consiste en la synthèse et l'exfoliation de trois matériaux 2D sur lesquels portent les travaux de cette thèse. Avant de présenter les résultats obtenus, il est nécessaire de mettre le lecteur dans le contexte et de définir les notions clés de cette étude. Ainsi, ce chapitre commence par une présentation de l'état de l'art des matériaux 2D choisis, de l'exfoliation en phase liquide et des cristaux liquides. Cette introduction bibliographique sera suivie d'une présentation des résultats des synthèses et d'exfoliation de matériaux de basse dimensionnalité.

1. Les matériaux 2D

1.1. Qu'est-ce qu'un matériau 2D ?

Un matériau 2D, encore appelé matériau lamellaire, est un solide dont la structure est constituée de feuillets étendus avec une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres. Les feuillets peuvent être monoatomiques ou moléculaires impliquant des liaisons covalentes (liaisons fortes).^{17,74,75} Dans une structure empilée (3D), ces derniers sont liés entre eux par des liaisons faibles de type "van der Waals" (vdW) ou liaisons hydrogène. Ces forces permettent de maintenir les feuillets ensemble dans une structure lamellaire verticale.

1.2. Les matériaux 2D étudiés

1.2.1. L'acide phosphoantimonique $H_3Sb_3P_2O_{14}$

L'acide phosphoantimonique $H_3Sb_3P_2O_{14}$ (dit H3) appartient à la famille des phosphates lamellaires. Il a été initialement synthétisé et étudié dès 1986 par Piffard *et al.*⁷⁶ Sa synthèse se fait à partir du phosphoantimoniate de potassium $K_3Sb_3P_2O_{14}$ ⁷⁷ (K3) par le biais d'un échange cationique. Tout comme son précurseur, le H3 cristallise dans le système trigonal avec une maille rhomboédrique (Figure 1-1-b). Ses paramètres de maille sont : $a \sim 0,714$ nm et $c \sim 1,764$ nm. Son groupe d'espace est $R\bar{3}m$.

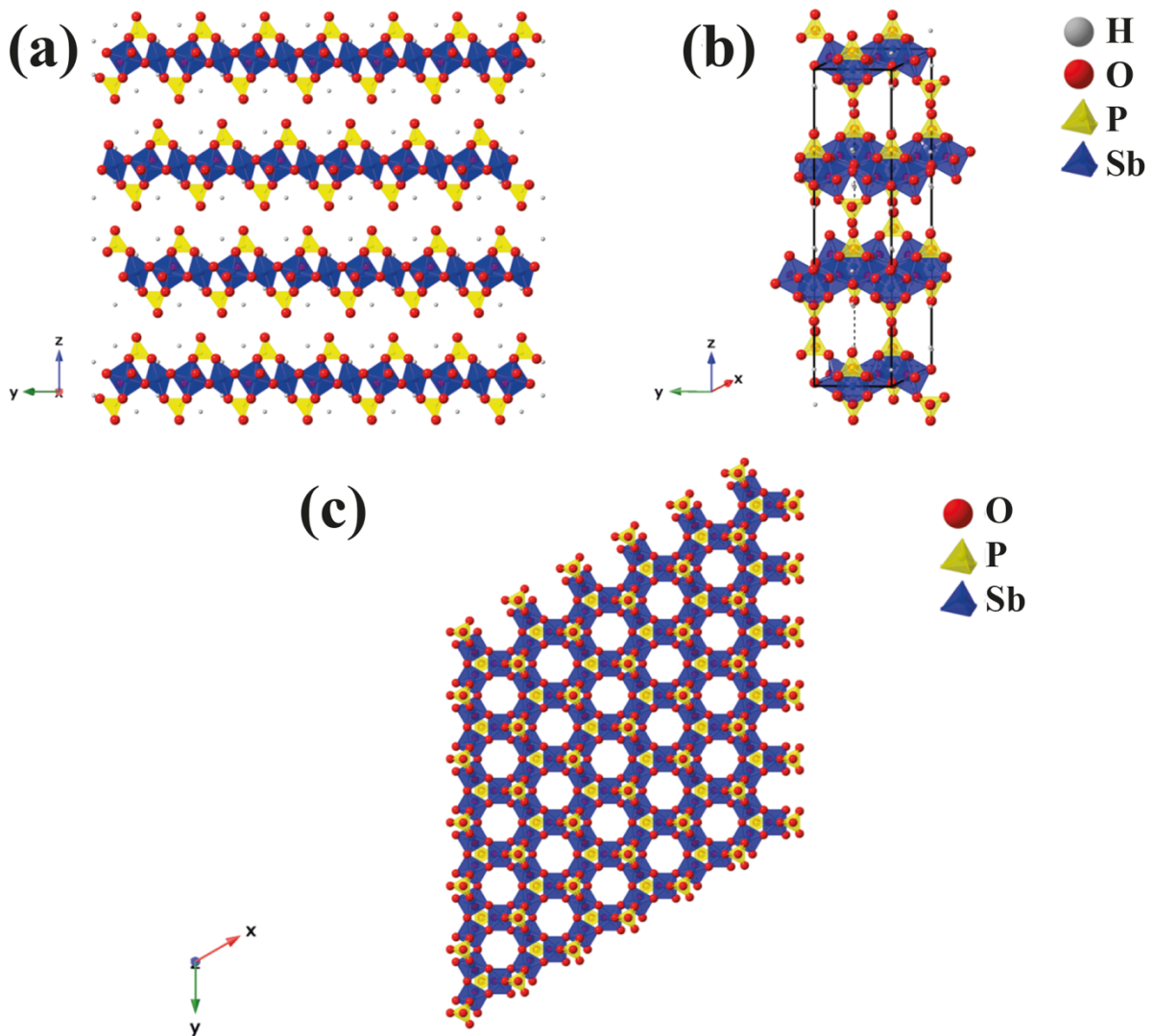


Figure 1-1 : Représentation de la structure de $H_3Sb_3P_2O_{14}$. (a) L'empilement des feuillets vu selon l'axe x . (b) La représentation tridimensionnelle de la maille élémentaire. (c) La projection selon l'axe z d'un monofeuillet de la structure.

Sa structure lamellaire (Figure 1-1-a) est constituée de couches d'octaèdres SbO_6 présentant un sommet en commun. Ces dernières sont prises en "sandwich" entre deux couches de tétraèdres PO_4 dont trois de leurs sommets sont partagés avec trois octaèdres de la couche du milieu. Le quatrième sommet occupé par un atome d'oxygène libre pointe vers l'espace interlamellaire où se situent les atomes d'hydrogène.

La structure de H3 est formée par des feuillets anioniques covalents de formule $[Sb_3P_2O_{14}]^{3-}$ (Figure 1-1-c) maintenus entre eux par des forces ioniques en plus des interactions de type vdW. Les protons présents assurent la neutralité de la structure et sont répartis entre deux positions cristallographiques dans la maille élémentaire.

H3 est un acide solide. Il est considéré comme un acide fort en raison de la densité de charge de surface des couches anioniques élevée.

La structure lamellaire de l'acide phosphoantimonique permet l'insertion de molécules d'eau dans l'espace interlamellaire. Ceci conduit à un gonflement dans la structure de H3 et à l'obtention d'un gel au fur et à mesure que le nombre de molécules d'eau augmente.

La synthèse de H3 a été réalisée suivant le protocole publié par Piffard.⁷⁶ Elle comporte trois étapes :

→ Premièrement, la synthèse du phosphoantimoniate de potassium $K_3Sb_3P_2O_{14}$ par voie solide :

Le solide $K_3Sb_3P_2O_{14}$ (K3) est obtenu à partir d'un mélange stœchiométrique de phosphate de monoammonium $NH_4H_2PO_4$, d'oxyde d'antimoine(III) Sb_2O_3 et de nitrate de potassium KNO_3 suivant l'Équation 1-1.

Équation 1-1



Équation 1-2

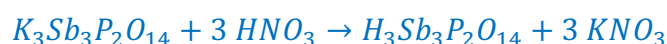


Le mélange est chauffé sous air à 300 °C pendant 10 h afin de décomposer $NH_4H_2PO_4$ ⁷⁸ suivant l'Équation 1-2, puis à 1000 °C pendant 24 h pour former le solide K3. On suppose que sa synthèse s'accompagne de la production de NO_x et de H_2O (produits secondaires à l'état gaz).

→ Deuxièmement, l'échange cationique de K^+ en H^+ :

Une fois le solide K3 obtenu, la substitution des cations K^+ par H^+ s'effectue dans un milieu acide concentré selon l'Équation 1-3:

Équation 1-3



→ Finalement, le lavage et le séchage de l'acide phosphoantimonique $H_3Sb_3P_2O_{14}$ obtenu :

Le solide $H_3Sb_3P_2O_{14}$ est lavé plusieurs fois à l'éthanol et récupéré par centrifugation. Enfin, il est séché à l'air pendant une nuit à 60 °C.

1.2.2. La bentonite :

La bentonite est une argile naturelle appartenant au groupe des smectites. Elle contient majoritairement (80%) de la Na^+ -montmorillonite. Sa formule générale est $\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$.⁷⁹ Elle cristallise dans le système monoclinique (Figure 1-2-b). Son groupe d'espace est $C 2/m$.

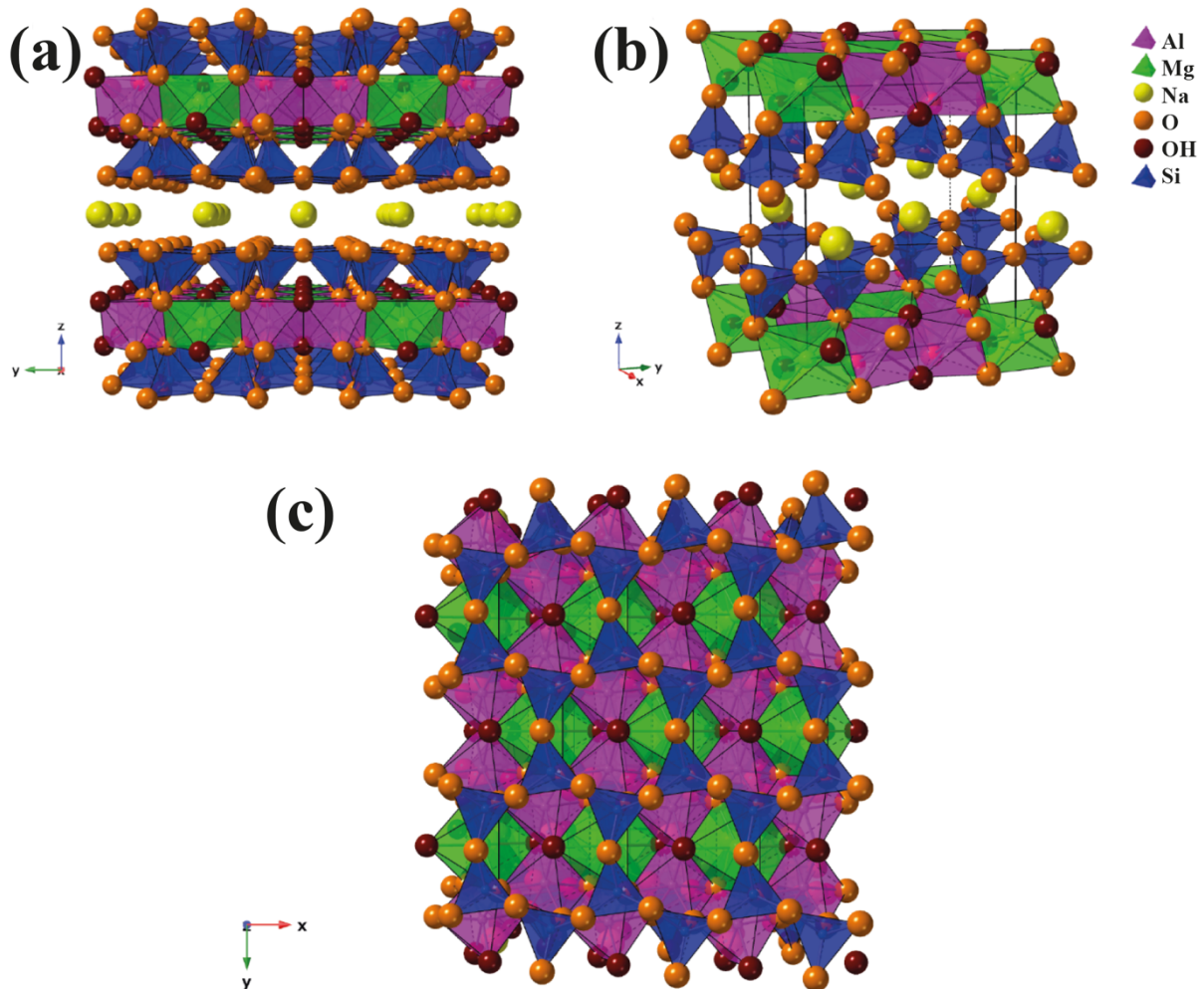


Figure 1-2 : Représentation de la structure de la bentonite. (a) L'empilement des feuillets vu selon l'axe x. (b) La représentation tridimensionnelle de la maille élémentaire. (c) La projection de la structure selon l'axe z.

Sa structure est formée de feuillets de structure type TOT (Figure 1-2-a). Chaque feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres ($\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ et $\text{MgO}_4(\text{OH})_2$) entre deux couches de tétraèdres SiO_4 . Ces trois couches partagent des atomes d'oxygène entre elles. Les octaèdres formant la couche du milieu sont liés entre eux par des arêtes partageant ainsi des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyle. Les tétraèdres de silice sont organisés de manière à former une couche en nid d'abeille (réseau hexagonal) (Figure 1-2-c). Les liaisons intrafeuillets sont covalentes d'où la stabilité de chaque monofeuillet. Entre eux, les feuillets sont maintenus équidistants par un ensemble de forces ioniques (résultant de la présence d'ions intercalaires).

Les feuillets de la bentonite sont chargés négativement. Ce déficit de charge positive résulte de la substitution des cations Al^{3+} dans la couche d'octaèdres par des cations Mg^{2+} . Pour le compenser, les ions Na^+ s'ajoutent à la structure et occupent l'espace interfeuille. ⁷⁹

La bentonite compte parmi les plus anciennes argiles que l'humanité utilise depuis des millénaires. En effet, elle possède une haute capacité d'échange ionique ainsi que de bonnes caractéristiques d'intercalation et de gonflement en présence de molécules d'eau. Ces propriétés lui confèrent un large éventail d'applications.

Les bentonites (modifiées ou non) sont utilisées comme épaississant dans les peintures, et comme additif dans les céramiques. Elles sont également employées dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Elles sont d'excellents adsorbants et catalyseurs. Elles peuvent être utilisées comme support stable pour l'immobilisation de biomolécules. ^{80,81}

La bentonite est disponible commercialement. Dans notre cas, nous avons utilisé celle fournie par Fischer Scientific™. La bentonite utilisée est sous forme de poudre fine de couleur grise. Comme il s'agit d'une argile naturelle, elle peut s'accompagner d'autres minéraux comme le quartz, le mica, ou la calcite. La pureté du produit utilisé est supérieure à 95% d'après le fournisseur.

1.2.3. Les aluminophosphates

En 1982, Wilson *et al.* ont rapporté pour la première fois leur découverte d'une nouvelle classe de matériaux microporeux, les aluminophosphates (AIPOs). ⁸² Depuis, de nombreuses autres phases ont été synthétisées, étudiées et publiées. Les AIPOs sont des matériaux cristallins ayant des structures et des compositions très variées. Leur synthèse implique la cristallisation d'un gel formé à partir des précurseurs et d'un agent structurant (SDA) dans des conditions hydrothermales (en présence d'eau) ou solvothérmale (en présence de solvants organiques). Les agents structurants utilisés pour la synthèse de ces matériaux sont généralement des amines organiques ou des ions d'ammonium quaternaire. En variant le SDA, les AIPOs peuvent être synthétisés sous différentes formes, notamment des chaînes 1D, des couches 2D et des structures poreuses 3D.

Au cours des dernières décennies, les aluminophosphates lamellaires (LAPs) ont été développés de manière considérable. Ils présentent diverses stœchiométries ($\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$, $\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}^{3-}$, $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$, $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}^{3-}$,...), structures et séquences d'empilement de feuillets (AAAA, ABAB, ABCABC, ABCDABCD,...). Typiquement, les LAPs sont constitués de feuillets chargés négativement avec des rapports Al/P inférieurs à 1 contrairement aux AIPOs

tridimensionnels dont le rapport est égal à 1. Ces feuillets sont constitués de polyèdres AlO_n ($n = 4-6$) et de tétraèdres PO_4 connectés alternativement par des atomes d'oxygène. Les ions d'ammonium organiques se situent entre les couches d'AlPOs et interagissent avec ces dernières par des liaisons ioniques.⁸³⁻⁸⁷

Grâce à leur structure lamellaire, les LAPs ouvrent une voie de recherche prometteuse. Ils ont de nombreuses caractéristiques intéressantes^{88,89}, notamment une grande surface accessible de chaque feuillet considéré individuellement, un module élastique élevé, une stabilité thermique et chimique ainsi que la possibilité de se délaminer. En effet, ils peuvent être utilisés comme adsorbants spécifiques ou encore comme catalyseurs hétérogènes⁹⁰. Ils peuvent également conduire à de nouveaux matériaux fonctionnels une fois délaminés. A notre connaissance, ces matériaux ont été très peu utilisés. Nous repérons uniquement leur utilisation pour la fabrication de membranes de séparation des gaz.^{89,91}

Nous avons choisi d'étudier dans le cadre de cette thèse, quatre phases hybrides de LAPs ayant des couches inorganiques chargées négativement. Dans la suite de cette partie, nous allons présenter les protocoles de synthèse des matériaux choisis ainsi que leurs structures.

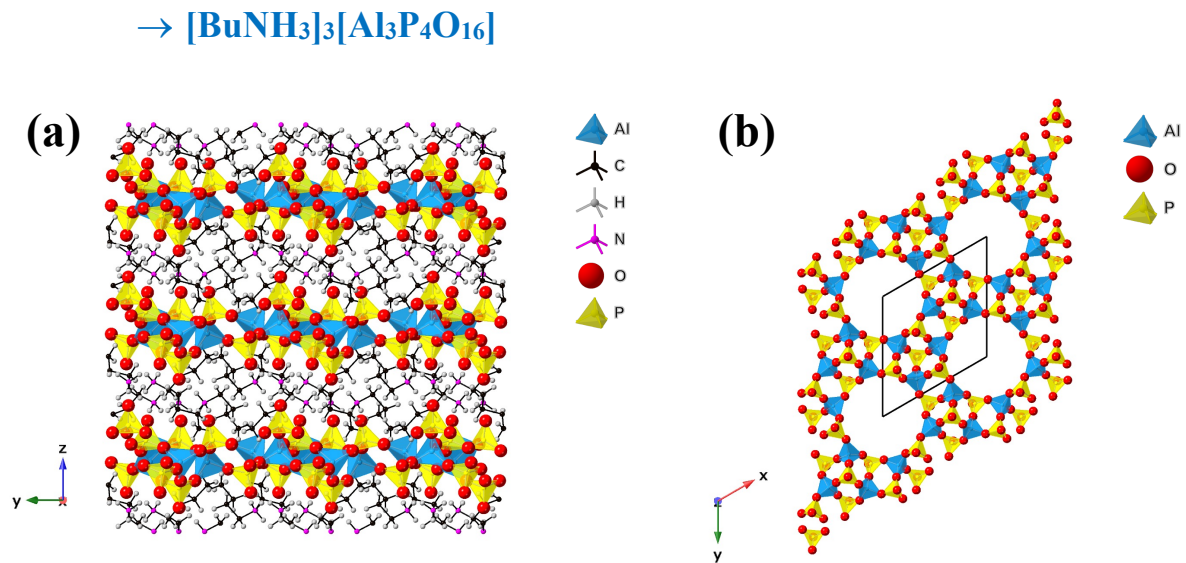


Figure 1-3 : Représentation de la structure du LAP $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$. (a) L'empilement des feuillets vu selon l'axe x . (b) La projection selon l'axe z d'un monofeuillet de la structure.

Il s'agit d'un matériau hybride organique-inorganique de formule chimique $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$. La structure de ce matériau est constituée de feuillets inorganiques empilés dans un ordre AAAA. Ils sont composés d'un réseau de tétraèdres AlO_4 et PO_4 liés alternativement par des sommets. En effet, tous les sommets des tétraèdres AlO_4 sont partagés contrairement aux tétraèdres PO_4 qui n'en partagent que trois. L'atome d'oxygène

occupant le sommet libre pointe vers l'espace interlamellaire. Les feuillets sont chargés négativement et ont une formule générale $[Al_3P_4O_{16}]^{3-}$. La présence des cations moléculaires organiques $[BuNH_3]^+$ dans l'espace interlamellaire (Figure 1-3-a) permet de neutraliser la charge portée par les couches.

Les feuillets ont une structure poreuse. Ils contiennent des cycles à 12 chaînons entourés par d'autres cycles à quatre chaînons (Figure 1-3-b). Le diamètre des grands pores est d'environ 0,952 nm (estimé par l'intermédiaire du logiciel CrystalMaker).

La structure cristallise dans le système trigonal et appartient au groupe d'espace $P\bar{3}$. Ses paramètres de maille sont : $a \sim 1,316$ nm et $c \sim 0,963$ nm.

Ce matériau est synthétisé suivant le protocole publié par Chippindale *et al.*⁹² La synthèse est faite à partir d'un gel formé par un mélange d'isopropoxyde d'aluminium, d'acide phosphorique et de butanol, auquel est ajouté la butylamine (agent structurant) en dernier lieu. Elle nécessite des conditions solvothermales notamment une température de 180 °C et une pression autogène, d'où l'utilisation d'autoclave. Le protocole détaillé est présenté dans la partie 4.3.1 de ce chapitre.

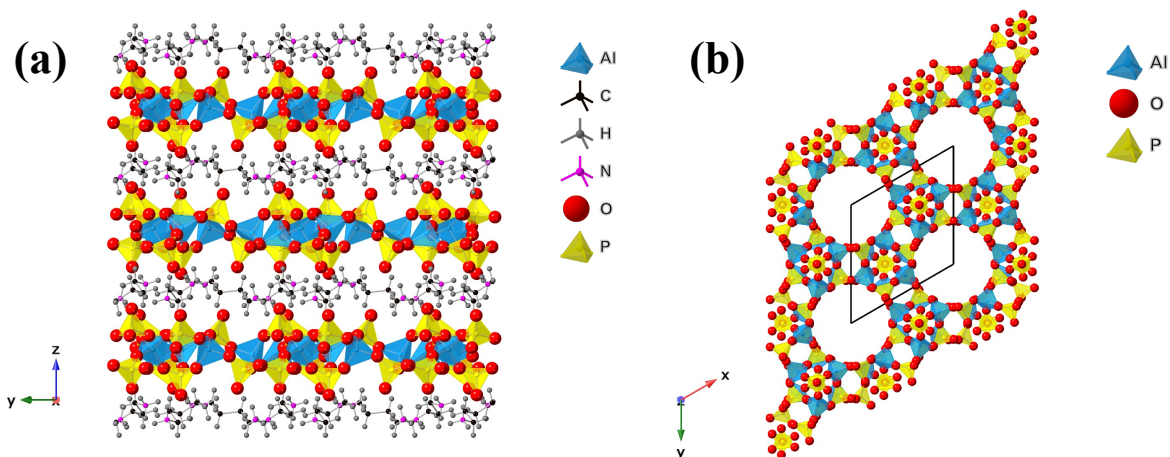


Figure 1-4 : Représentation de la structure du LAP $[NH_3(CH_2)_4NH_3]_{1,5}[Al_3P_4O_{16}]$. (a) L'empilement des feuillets vu selon l'axe x. (b) La projection selon l'axe z d'un monofeuillet de la structure.

$[NH_3(CH_2)_4NH_3]_{1,5}[Al_3P_4O_{16}]$ est également un matériau hybride. En effet, la structure de ses feuillets anioniques est similaire à celle de $[CH_3(CH_2)_3NH_3]_3[Al_3P_4O_{16}]$ décrite ci-dessus. Dans ce cas, l'agent structurant est la diaminobutane. Par conséquent, l'espace interlamellaire est occupé par les cations organiques $[NH_3(CH_2)_4NH_3]^{2+}$ (Figure 1-4-a). Les

feuillets inorganiques de formule $[Al_3P_4O_{16}]^{3-}$ ont une porosité de l'ordre de 0,932 nm (diamètre des cycles formés par 12 chaînons) (Figure 1-4-b).

Ce matériau est empilé suivant une séquence ABAB. Il a une symétrie trigonale. Son groupe d'espace est $P\bar{3}c1$. Ses paramètres de maille sont : $a \sim 1,296$ nm et $c \sim 1,841$ nm.

Ce matériau est synthétisé dans des conditions hydrothermales suivant le protocole publié par Thomas et al.⁹³ Il est obtenu à partir d'un mélange d'acide phosphorique, d'oxyde d'aluminium et de dioxyde de silicium dans l'eau, en présence de l'agent structurant 1,4-diaminobutane. Le mélange est chauffé à 190 °C pendant 4 jours en autoclave (voir partie 4.3.1 de ce chapitre).

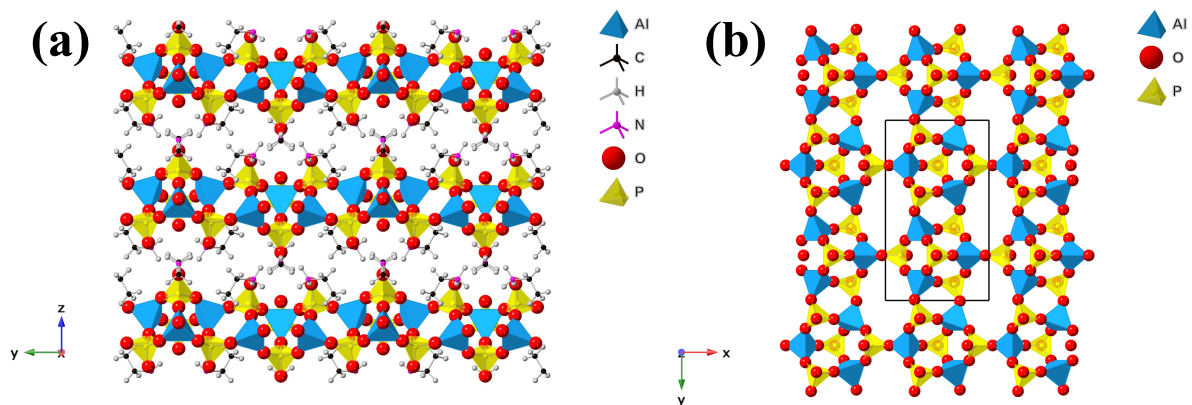


Figure 1-5 : Représentation de la structure du LAP $[CH_3CH_2NH_3]_3[Al_3P_4O_{16}]$. (a) L'empilement des feuillets vu selon l'axe x. (b) La projection selon l'axe z d'un monofeuillet de la structure.

La structure de $[CH_3CH_2NH_3]_3[Al_3P_4O_{16}]$ est aussi constituée de feuillets inorganiques chargés négativement de formule $[Al_3P_4O_{16}]^{3-}$. Ils sont séparés par les cations $[CH_3CH_2NH_3]^+$ (Figure 1-5-a). Les feuillets anioniques ont un empilement de type AAAA. Ils sont composés pareillement d'un réseau de tétraèdres AlO_4 partageant tous leurs sommets avec les $\frac{3}{4}$ des sommets des tétraèdres PO_4 . Bien que la composition des feuillets soit la même que celle des deux matériaux décrits ci-dessus, la taille de leurs pores est tout de même plus petite. Le réseau de tétraèdres liés forme des cycles à 8 chaînons entourés par d'autres cycles à quatre chaînons (Figure 1-5-b), d'où le diamètre des grands pores est de l'ordre de 0,633 nm.

La structure cristalline de ce matériau appartient au groupe d'espace $P2_1/m$ du système monoclinique. Ses paramètres de maille sont : $a \sim 0,892$ nm, $b \sim 1,489$ nm, $c \sim 0,936$ nm et $\beta \sim 106,07^\circ$.

Le protocole de synthèse de $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ est publié par Gao *et al.*⁹⁴ Le matériau est obtenu à partir d'un mélange d'isopropoxyde d'aluminium, d'acide phosphorique d'éthylène glycol et de butanol en présence de l'agent structurant, l'éthylamine. La synthèse requiert des conditions solvothermales, à savoir un chauffage à 180 °C en autoclave pendant 13 jours (voir partie 4.3.1 de ce chapitre).

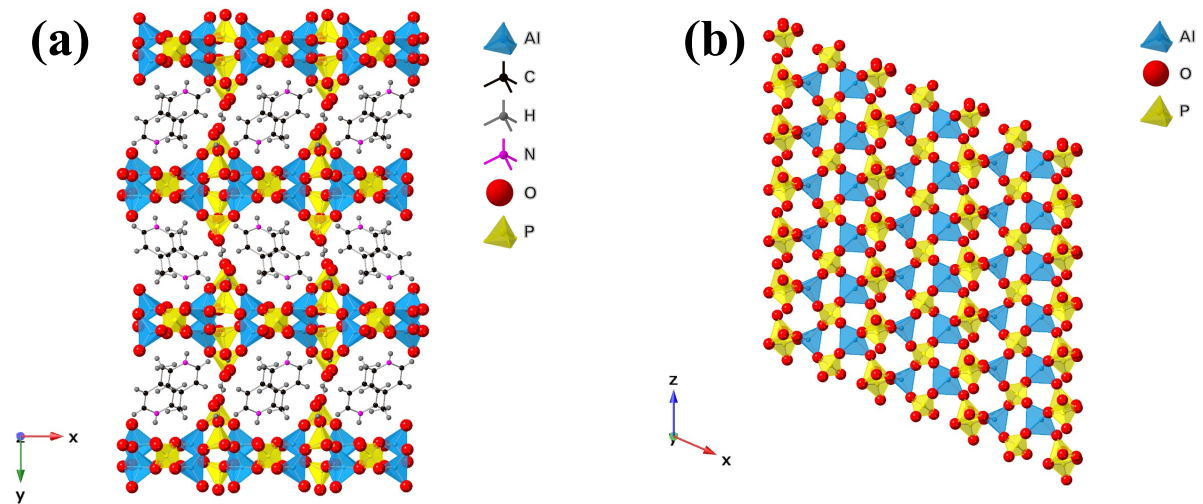


Figure 1-6 : Représentation de la structure du LAP $[\text{C}_6\text{NH}_8][\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. (a) L'empilement des feuillets vu selon l'axe z. (b) La projection selon l'axe y d'un monofeuillet de la structure.

La structure du LAP $[\text{C}_6\text{NH}_8][\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ est constituée de feuillets inorganiques empilés dans un ordre AAAA. Ils sont chargés négativement avec une formule générale $[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^-$. Ils sont composés d'une alternance de tétraèdres AlO_4 , PO_4 et $\text{PO}_3(\text{OH})$, et de bipyramides trigonales distordues AlO_5 partageant des sommets entre eux. La structure est caractérisée par la présence de cycles à 6 chaînons et d'autres à 4 agencés en zig-zag. Ces cycles sont disposés en rangées alternatives (Figure 1-6-b). La charge portée par ces couches est neutralisée par les cations organiques $[\text{C}_6\text{NH}_8]^+$ qui sont localisés dans l'espace interfeuillelet (Figure 1-6-a). Cette structure cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$ avec les paramètres de maille $a \sim 0,869$ nm, $b \sim 2,124$ nm, $c \sim 0,880$ nm et $\beta \sim 113,23^\circ$.

Ce matériau est synthétisé suivant le protocole publié par Yu *et al.*⁹⁵ Elle consiste en la cristallisation d'un gel formé par un mélange d'isopropoxyde d'aluminium, d'acide phosphorique et de butanol en présence de 4-méthylpyridine (l'agent structurant) en conditions solvothermales. Le gel est chauffé à 160 °C sous pression autogène pendant 12 jours (voir partie 4.3.1 de ce chapitre).

2. Exfoliation en phase liquide

L'exfoliation de matériaux 2D s'accompagne d'un changement significatif de leurs propriétés chimiques et physiques. Le simple fait d'exfolier permet tout d'abord d'optimiser la surface accessible d'un matériau. Cela peut engendrer une amélioration de leur activité catalytique par exemple. Leur propriétés électroniques peuvent également changer, comme observé dans le cas du graphène⁸, où les électrons adoptent une fonction d'onde 2D modifiant ainsi la structure de bandes électroniques. De nombreuses propriétés intéressantes vont de pair avec l'exfoliation des matériaux 2D. D'ailleurs, lorsqu'ils peuvent s'exfolier en augmentant la température, nous les trouvons utilisés comme matériaux intumescents dans les peintures et les coussins coupe-feu. Leur gonflement s'accompagne d'une diminution de leur densité et d'une production de cendre de faible conductivité thermique.

Dans les travaux de cette thèse, nous nous intéressons à l'exfoliation en phase liquide des matériaux 2D choisis. L'avantage de cette méthode est la possibilité de produire des monocouches à grande échelle ne nécessitant que l'équipement de base du laboratoire.

2.1. Qu'est-ce que l'exfoliation ?

L'exfoliation, ou la délamination d'un matériau 2D, est la séparation, dans le cas extrême, de ses feuillets en couches individuelles (Figure 1-7). Il s'agit d'une méthode *top-down* pour produire des matériaux en monocouches (nanofeuillets) avec une faible épaisseur (ordre nanométrique). Ce processus consiste à réduire et/ou surmonter toutes les interactions faibles présentes dans l'espace interlamellaire. Le solide commence à gonfler jusqu'à s'exfolier complètement en phase liquide. Par conséquent, nous obtenons une suspension colloïdale stable.

Par définition, une suspension colloïdale est un système constitué de particules (ayant au moins une dimension comprise entre le nanomètre (10^{-9} m) et le micromètre (10^{-6} m)) dispersées dans un solvant. Ce sont principalement des systèmes stables thermodynamiquement formés par des nanoparticules.

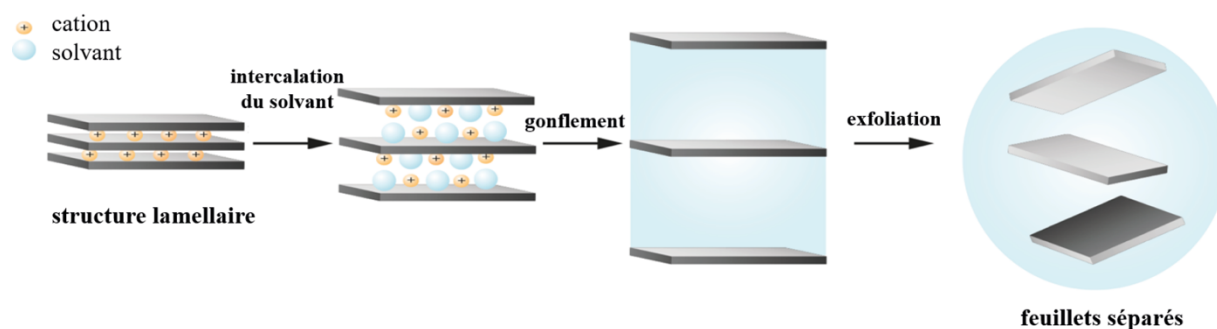


Figure 1-7 : Présentation schématique du processus d'exfoliation en phase liquide d'un matériau lamellaire constitué de couches chargées négativement.

2.2. Les paramètres à contrôler pour l'exfoliation des matériaux étudiés

L'exfoliation de composés de faible dimension nécessite la combinaison d'approches chimiques et physiques. Outre les caractéristiques chimiques des matériaux 2D considérés, il faut aussi tenir compte des propriétés du solvant utilisé telles que les dipôles électrostatiques et la polarisabilité. Ces dernières conduisent à des interactions électrostatiques (répulsives et attractives de vdW) en présence d'un matériau lamellaire constitué de feuillets chargés. Le contrôle de ces propriétés physiques permet aux solvants sélectionnés d'avoir une énergie minimale d'exfoliation.

En solvant polaire (H_2O , acétone, méthanol,...), les interactions électrostatiques sont importantes. En effet, les répulsions entre les particules de même charge empêchent leur floculation. D'ailleurs, plusieurs facteurs jouent un rôle important en ce sens :

- La densité de charges surfacique et le point de charge nulle (PZC) des particules.
- La concentration qui permet d'estimer la distance moyenne entre les particules d'une phase homogène.
- Le pH et la force ionique qui permettent de déterminer l'intensité des répulsions électrostatiques.

Par ailleurs, les interactions de vdW sont généralement attractives et peuvent conduire à la déstabilisation de la suspension colloïdale. La théorie de DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) permet de décrire l'équilibre qui s'établit entre les répulsions électrostatiques et les forces attractives de vdW dans ces systèmes.⁹⁶ Grâce à cette théorie, nous pouvons avoir une description qualitative de la stabilité des particules quelle que soit leur forme dans une suspension. Toutefois, la description quantitative de ces interactions reste toujours l'objet de nombreuses recherches.

En solvant apolaire (THF, CHCl_3 , Et_2O ,...), il convient de trouver des solutions qui permettent d'empêcher la floculation des particules. Pour ce faire, il est possible de greffer des polymères. Dans ce cas, la densité de greffage et la longueur des chaînes de polymères sont des paramètres importants.

Il est cependant intéressant de noter qu'il est également possible de greffer des tensioactifs ou des polymères hydrosolubles pour aider à stabiliser des colloïdes en milieu aqueux. Une fois la stabilité colloïdale assurée, l'exfoliation est réussie.⁹⁷

L'utilisation des ultrasons peut aussi être bénéfique dans certains cas. En effet, elle peut aider à accélérer ou encore améliorer le processus de l'exfoliation.

Tout comme les argiles, l'exfoliation du solide de basse dimensionnalité $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ se fait en présence d'eau.⁷⁶ L'effet spectaculaire des phases mésogènes résultant a fait l'objet d'un article dans *Nature* publié par Gabriel *et al.* en 2001.¹¹ En effet, le solide gonfle quand les molécules d'eau viennent s'insérer dans l'espace interlamellaire, entraînant une exfoliation complète. En fonction de la concentration du matériau, des suspensions fluides ou gélifiées, biréfringentes ou isotropes sont obtenues.

3. Les cristaux liquides colloïdaux

La matière peut exister sous différents états dont les plus connus sont : l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. L'idée de l'existence d'états intermédiaires entre le solide cristallin et le liquide isotrope remonte au XIX^{ème} siècle, lorsque Mettenheimer a observé pour la première fois la biréfringence de la myéline (substance molle qui forme une gaine autour des fibres nerveuses) dans l'eau par microscopie en lumière polarisée.⁹⁸

3.1. Qu'est-ce qu'un cristal liquide ?

Nous appelons cristal liquide (CL) toute substance présentant à la fois des propriétés spécifiques aux liquides ordinaires et aux solides cristallins. Il s'agit d'une mésophase (phase intermédiaire) qui apparaît lorsque nous faisons varier la température par exemple (dans le cas des CLs thermotropes) pour passer de l'état cristallin à l'état liquide (isotrope). A l'échelle macroscopique, les CLs ont un aspect fluide. Toutefois, microscopiquement, ils sont composés de particules anisotropes.

Nous distinguons deux types de CLs :

→ *Les CLs thermotropes* : Ce sont des matériaux dont les transitions entre phases (CL et isotrope) sont déclenchées par une variation de température. Elles sont généralement des molécules organiques pour lesquelles ces mésophases sont observées lorsqu'elles sont portées à une température comprise entre leur température de solidification et leur température de liquéfaction.

Les CLs lyotropes : Ce sont des matériaux exhibant des phases CLs lorsqu'ils sont dispersés dans un solvant. Leur paramètre de contrôle est leur concentration dans le solvant. Ces phases peuvent être observées dans le cas de dispersion de molécules amphiphiles ou encore dans les suspensions colloïdales. Ce dernier cas est celui qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse. En effet, pour produire une phase CL minérale, il est essentiel de stabiliser en suspension une assemblée de nanoparticules anisotropes en concentration suffisante.

3.2. Les propriétés physico-chimiques des cristaux liquides

Les molécules ou particules présentes dans les CLs peuvent avoir différentes géométries. Elles peuvent être sous forme de disques ou de bâtonnets (Figure 1-8). Leur identification se fait par des moyens de microscopie en lumière polarisée ou encore grâce à leurs clichés de diffusion des rayons X dont les principes seront évoqués dans le Chapitre 2.

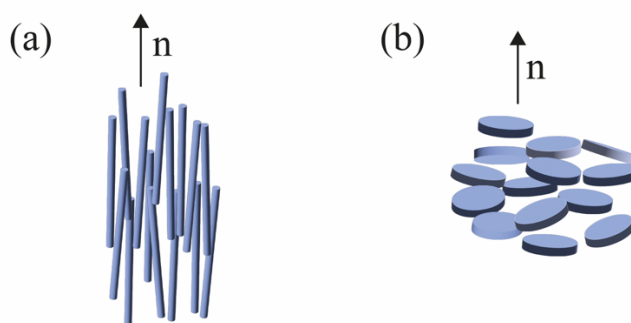


Figure 1-8 : Présentation schématique des différents types de nanoparticules constituant un CL. Ils peuvent être sous forme de (a) bâtonnets ou de (b) disques. "n" représente le directeur.

Nous distinguons différents types de mésophases, qui se caractérisent par leur degré d'ordre. Notons que l'origine de l'ordre peut être orientationnel ou positionnel. Toutes les phases CLs se caractérisent par un ordre orientationnel à longue portée, c'est-à-dire si nous connaissons l'orientation d'une particule, nous pourrions connaître l'orientation des autres. C'est donc l'ordre de position qui détermine le type :

→ Lorsque la mésophase ne présente pas un ordre de position, elle est appelée **nématique** (Figure 1-9-b).

→ Lorsque la mésophase présente un ordre de position à longue portée dans une direction de l'espace et que les particules s'empilent en couches de manière périodique, elle est appelée **lamellaire** ou encore **smectique** (Figure 1-9-c).

→ Lorsque la mésophase présente un ordre de position à longue portée qui se développe à deux dimensions permettant aux particules de s'assembler en colonnes, elle est appelée **colonnaire** (Figure 1-9-d).

Les particules d'un CL peuvent aussi ne présenter aucun ordre (de position et d'orientation). Dans ce cas la phase est appelée **isotrope** (Figure 1-9-a). En effet, des transitions de phases peuvent avoir lieu en variant la concentration. Onsager définit une transition de premier ordre, le changement d'un état nématique à un état isotrope dans un CL avec coexistence de phases.⁹⁹

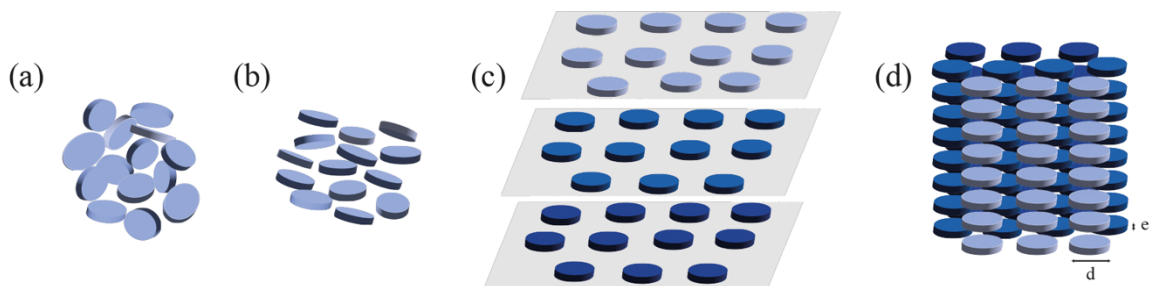


Figure 1-9 : Présentation schématique des différents types de mésophases représentés pour des particules en forme de disques : (a) isotrope, (b) nématique, (c) lamellaire et (d) colonnaire. "d" représente le diamètre de la particule et "e" son épaisseur.

Nous considérons à présent une assemblée de particules allongées, de longueur L et de diamètre D , avec $L \gg D$. Ces particules subissent uniquement des interactions de volume exclu. Le rapport d'anisotropie de ces dernières est défini par le rapport L/D . La théorie d'Onsager conduit principalement aux prédictions suivantes :

→ La transition nématique/isotrope est du premier ordre avec coexistence de phases, comme déjà mentionné.

→ A la transition, les fractions volumiques des phases nématique et isotrope (le volume de la phase / le volume total de la suspension) correspondent respectivement à $\varphi_n = 4,2 D/L$ et $\varphi_i = 3,3 D/L$. En outre, le paramètre d'ordre nématique S est égal à 0,8.

→ La température n'a pas d'effet sur la transition.

Pour définir le paramètre S, il faut noter que nous pouvons affecter à chaque particule une direction. La direction moyenne d'orientation de ces dernières est repérée par le "directeur nématique" n . En général, quand les particules sont sous forme de bâtonnets, n est parallèle à leur axe (Figure 1-8-a). Quand nous sommes en présence de particules sous forme de disques, n est suivant la normale (Figure 1-8-b). Nous précisons que le directeur ne définit qu'une direction non orientée, il n'est donc pas un vecteur. Il s'en suit un "paramètre d'ordre nématique" défini par S :

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

où θ est l'angle que fait une particule donnée avec le directeur et $\langle \rangle$ représente une moyenne d'ensemble. Quand S vaut 0, les particules sont en désordre total et la phase est isotrope. Il est égal à 1 quand les particules sont toutes orientées suivant le directeur. Dans ce cas, la phase nématique est idéalement orientée.

Les CLs ont une propriété optique commune qui est la biréfringence. Du fait de leur nature anisotrope, les CLs ont des indices de réfraction qui changent selon la direction de polarisation du rayon lumineux les traversant. Ce phénomène est observé entre polariseur et analyseur croisés.

Une autre propriété intéressante des CLs est leur comportement en présence d'un champ électrique ou magnétique. En effet, son application va de pair avec l'orientation des particules d'une mésophase soit parallèlement soit perpendiculairement au champ.¹⁵ Nous rappelons que la nature d'une phase cristal-liquide est anisotrope. La susceptibilité magnétique χ (le rapport entre l'aimantation induite et l'intensité du champ magnétique) est alors une grandeur anisotrope. Nous pouvons alors la représenter par une matrice. Lorsque nous sommes en présence d'une phase nématique, la susceptibilité le long du directeur ($\chi_{//}$) est différente de celle dans le plan perpendiculaire (χ_{\perp}). Nous appelons anisotropie de susceptibilité ($\Delta\chi$), la différence entre ces deux susceptibilités telle que $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$. Cette grandeur $\Delta\chi$ détermine le sens d'orientation des particules de la mésophase. Dans la plupart des cas, $\Delta\chi$ est positive. Afin que la mésophase ait le minimum d'énergie libre, le directeur n des particules s'oriente parallèlement au champ magnétique. Dans le cas contraire ($\Delta\chi$ est négative), le directeur s'oriente suivant le plan perpendiculaire au champ.

Notons qu'il est également possible qu'une phase isotrope devienne biréfringente lorsqu'on la soumet à un champ magnétique. En effet, l'isotropie peut être brisée par l'application d'un champ.

D'autre part, l'application d'un champ électrique sur des CLs lyotropes peut conduire à des effets spectaculaires. Rappelons que dans ces systèmes, les particules sont en présence d'un solvant et d'autres ions dans certains cas. Le champ peut alors être écranté. Pour remédier à cette contrainte, il convient de confectionner des cellules adaptées à ces expériences et d'avoir un certain savoir-faire. Dozov *et al.* ont mis en place un dispositif expérimental permettant d'étudier ce phénomène.¹⁰⁰ Il est possible par exemple, d'appliquer un champ électrique alternatif de haute fréquence (de l'ordre de 100 kHz) et de passiver les électrodes avec lesquelles nous allons appliquer ce champ par des couches de polymères. Nous pouvons ainsi assister à une disparition de la biréfringence. Cet effet est observé lorsque le directeur n s'oriente parallèlement au champ, par conséquent parallèlement aussi à la direction de propagation de la lumière. En arrêtant le champ électrique, le directeur retrouve sa direction initiale. Ce phénomène est donc réversible.

D'un point de vue mécanique, les CLs sont caractérisés par une viscosité et une élasticité très importantes en vue de leurs potentielles applications. En effet, du fait de son anisotropie, un CL possède une viscoélasticité anisotrope et présente donc plusieurs viscosités en fonction de la géométrie suivant laquelle on le fait couler. Spontanément, le matériau va donc s'orienter de manière à faire intervenir sa plus faible viscosité pour minimiser la dissipation de l'écoulement.¹⁰¹

3.3. La phase cristal-liquide de $H_3Sb_3P_2O_{14}$

La nature mésogène de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ dans l'eau a été mise en évidence pour la première fois par Gabriel *et al.* en 2001.¹¹ Ils ont établi un diagramme de phases (Figure 1-10) permettant de prédire la nature de la phase en fonction de sa concentration et de la teneur en sel. En effet, lorsque les suspensions sont diluées, un régime biphasique apparaît. D'ailleurs, la proportion de la phase biréfringente diminue avec la dilution (Figure 1-12-[a-d]) ne suivant pas la théorie d'Onsager.

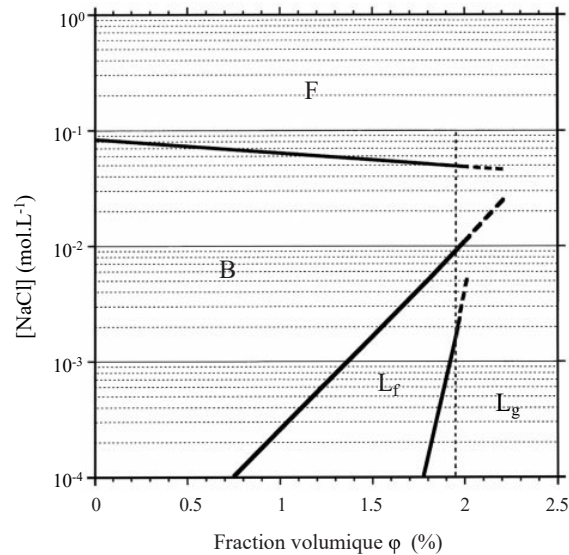


Figure 1-10 : Diagramme de phases des suspensions de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ publié par Gabriel et al.¹¹. (F : floculat ; B : biphasique ; Lf : fluide lamellaire ; Lg : gel lamellaire)

Les clichés de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont montré une rangée de tâches fines traduisant l'établissement d'un ordre positionnel à longue portée dans une direction de l'espace (Figure 1-12-a). Nous en déduisons que la mésophase est lamellaire. La dépendance de la période lamellaire d a été étudiée en fonction de l'inverse de la fraction volumique ϕ (Figure 1-12-b). La courbe présente deux régimes :

→ A fortes fractions volumiques, la courbe est sous forme d'une droite typique de la loi de dilution d'un système lamellaire.¹⁰² A partir de cette droite, il est possible de déduire l'épaisseur des feuilletts ($e = 1,05$ nm).

→ Quand la fraction volumique diminue, la période lamellaire tend vers une valeur constante ($d = 225$ nm). Cette valeur représente la limite maximale du gonflement de la phase. Toute la quantité d'eau présente en excès sera donc expulsée. D'où la coexistence de deux phases.

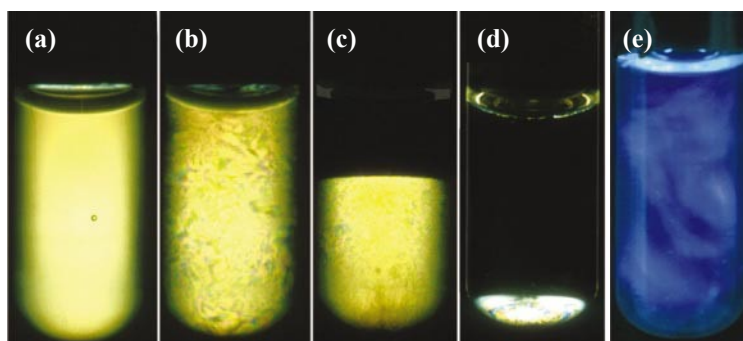


Figure 1-11 : Échantillons de suspensions de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ observés entre polariseurs croisés.¹¹ (a) gel lamellaire ($\phi = 1,98$ %) ; (b) fluide lamellaire ($\phi = 0,93$ %) ; (c) suspension biphasique ($\phi = 0,65$ %) ; (d) suspension biphasique ($\phi = 0,03$ %). (e) Échantillon ($\phi = 0,75$ %) observé en lumière naturelle présentant une iridescence bleue (période lamellaire $d = 225$ nm).

L'ordre de grandeur de la période lamellaire de la phase gonflée (225 nm) est comparable à celui des longueurs d'onde de la lumière visible. De ce fait, l'échantillon présente une iridescence bleue (Figure 1-11-e).

Notons que l'ajout d'un sel limite le gonflement maximal et entraîne la floculation de la suspension.

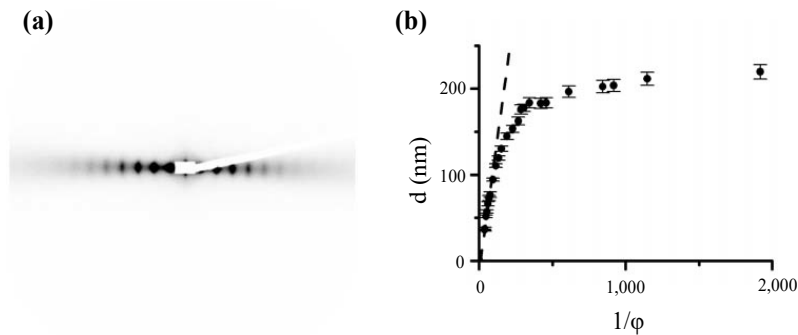


Figure 1-12 : (a) Cliché de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) d'une phase lamellaire de suspension de $H_3Sb_3P_2O_{14}$. (b) Évolution de la période lamellaire d en fonction de l'inverse de la fraction volumique. (La droite en pointillés représente la loi $d = e/\phi$ avec e est l'épaisseur des feuillets.)¹¹

En 2018, Gabriel *et al.* ont montré que la mésophase de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ peut également être de nature nématique.¹² Cette phase apparaît entre les phases lamellaire et isotrope. Elle résulte d'un gradient de concentration de particules induit par la gravité. De plus, la distance séparant les feuillets augmente du bas en haut du tube s'accompagnant d'un effet arc-en-ciel qui s'observe en lumière naturelle (Figure 1-13).

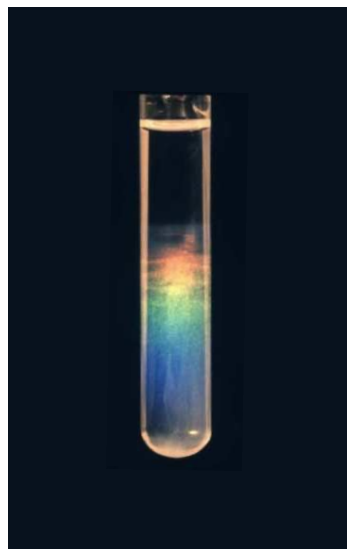


Figure 1-13 : Effet arc-en-ciel induit par la gravité dans les suspensions lamellaires de $H_3Sb_3P_2O_{14}$.¹⁰³

3.4. Applications des cristaux liquides

L'une des applications majeures des CLs (CLs thermotropes précisément) consiste dans les dispositifs d'affichage. Nous les retrouvons dans les écrans à cristaux liquides connus sous le nom écrans LCD (*Liquid Crystal Display*).

Grâce à leur viscoélasticité anisotrope, les CLs lyotropes peuvent être utilisés comme fluides lubrifiants dans l'industrie.

Ils peuvent être utilisés pour obtenir des matériaux composites avec des propriétés mécaniques intéressantes. Ceci a été observé lorsque le polymère flexible HPC (hydroxypropylcellulose) a été mélangé avec de l'imogolite⁹⁷. Les CLs aident également à organiser des matériaux amorphes telles que la silice. Par conséquent, ils complètent la panoplie des nanomatériaux utilisés comme agents structurants. Nous citons l'exemple des précurseurs moléculaires de la silice qui ont pu être dissous dans des suspensions nématiques de V_2O_5 .¹⁰⁴ En appliquant un champ magnétique, la mésophase a été alignée permettant à la silice de polymériser de façon à obtenir des monolithes de taille centimétrique. Les pores ont été enfin dégagés par élimination des rubans.²⁰

Une application tout à fait surprenante des CLs minéraux s'est révélée être d'aide à la détermination structurale de biomolécules. Elle est effectuée par des techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN).¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Cette approche, en pleine expansion, fait appel à des solutions micellaires, des suspensions de virus ou de bâtonnets de cellulose. Grâce à leur anisotropie, elles permettent de pallier le problème de perte d'information intrinsèque rencontré lors de la détermination par RMN de la conformation des protéines dans des solutions ordinaires isotropes. L'information est ainsi récupérée au travers des couplages dipolaires résiduels qui ne sont plus moyennés à zéro en phase anisotrope.

4. Résultats des synthèses et exfoliations

Dans le cadre de cette thèse, nous avons tout d'abord abordé la synthèse des matériaux 2D selon les protocoles cités ci-avant. Nous avons étudié également leur exfoliation en phase liquide. Dans cette partie seront présentés les résultats expérimentaux de ces travaux accompagnés des caractérisations (DRX, ATG, MEB et AFM).

4.1. Synthèse et exfoliation de $H_3Sb_3P_2O_{14}$

4.1.1. Protocole expérimental

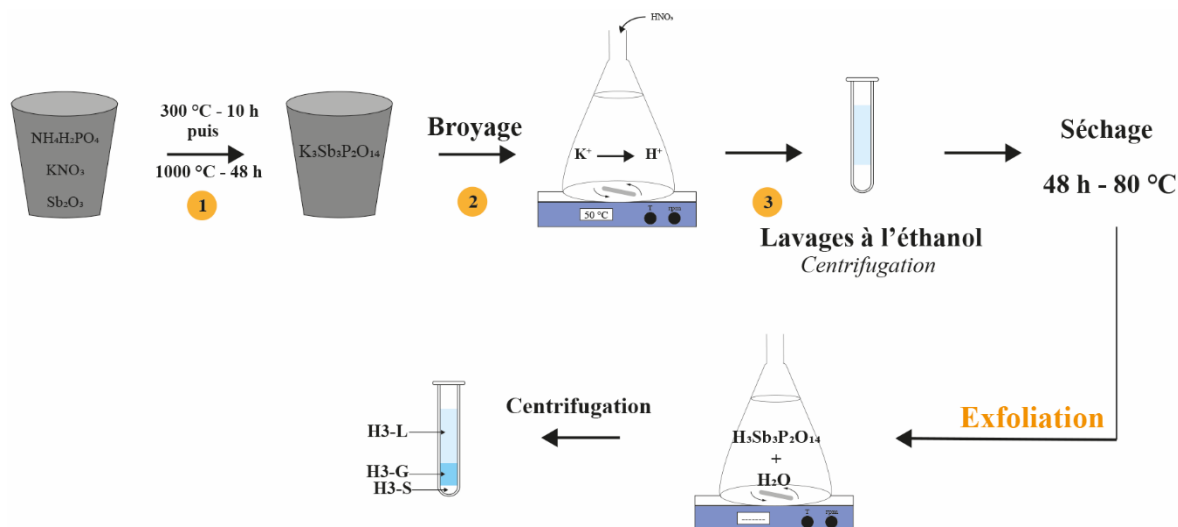


Figure 1-14 : Schéma du mode opératoire de synthèse en trois étapes et d'exfoliation dans l'eau de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ (H3). La dernière étape consiste en une séparation en 3 phases (L : surnageant liquide ; G : gel ; S : solide).

D'abord, la synthèse du précurseur $K_3Sb_3P_2O_{14}$ de l'acide phosphatoantimonique (H3) a été réalisée à haute température par voie solide. $2,24 \cdot 10^{-1}$ mol de $NH_4H_2PO_4$, $3,32 \cdot 10^{-1}$ mol de KNO_3 (PROLABO) et $1,66 \cdot 10^{-1}$ mol de Sb_2O_3 (MERCK) ont été broyés et introduits dans un creuset en platine. Le mélange de poudres a été chauffé à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 h afin de décomposer le dihydrogénophosphate d'ammonium. Ensuite, un chauffage à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 h, avec une rampe de $50\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ a eu lieu. La réaction entre ces précurseurs se passe à la surface de contact des particules assurant ainsi l'obtention du solide K_3 . Il a été ensuite caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) (dont le principe est développé dans le Chapitre 2) pour vérifier la pureté de la phase obtenue. Les résultats de la DRX sont présentés dans la Figure A-1 de l'Annexe 1.

30 g du solide obtenu ont été broyés dans un mortier et introduits dans un erlenmeyer contenant 1 L de solution de HNO_3 ($7,75\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). L'erlenmeyer a été monté d'un réfrigérant et le mélange réactionnel a été porté à une température de $50\text{ }^\circ\text{C}$ sous agitation magnétique pendant 24 h. Le solide résultant a été récupéré par centrifugation à 4500 G et redispersé de nouveau dans 1 L de HNO_3 . Cette procédure a été reproduite trois fois afin d'assurer un échange cationique complet.

Le solide $H_3Sb_3P_2O_{14}$, obtenu à la suite des échanges cationiques réalisés, a été lavé plusieurs fois à l'éthanol (Centrifugation pendant 3 min à 5000 G) pour enlever le reste des ions

nitrate (NO_3^-). Ce lavage a été suivi d'un séchage à 80 °C pendant 48 h. Le solide a été ensuite caractérisé par DRX pour confirmer l'obtention de la phase souhaitée dont le diagramme de rayons X a été simulé. Les résultats de la DRX sont présentés dans la Figure A-2 de l'Annexe 1.

L'exfoliation de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ a été obtenue par dispersion de 20 g du solide synthétisé dans 1 L d'eau ultrapure (18 M Ω .cm). La solution a été agitée magnétiquement à 1000 rpm pendant 1 h à température ambiante. Une augmentation d'environ 10 % du volume initial a été constatée à la suite du gonflement de H3 dans l'eau. Une centrifugation pendant 15 min à 3600 G a permis de partager la solution obtenue en 3 phases selon la taille des particules :

- Une phase liquide en haut, présentant une suspension colloïdale de H3. Elle est formée par les particules de petite taille et possède un aspect iridescent.
- Un gel au milieu composé par des particules plus grandes.
- Un solide en bas présentant l'ensemble des impuretés insolubles présentes.

Pour plus de clarté, nous appelons les différentes phases obtenues comme suit : H3-L pour le surnageant (phase liquide), H3-G pour le gel et H3-S pour le solide.

Le protocole de synthèse et d'exfoliation de H3 est illustré dans la Figure 1-14.

Les concentrations de H3-L et H3-G ont été mesurées par ATG (dont le principe est présenté dans le Chapitre 2). Ces concentrations sont respectivement, 1,61 et 2,34 wt% (Figure A-3 et Figure A-4 de l'Annexe 1). Les résultats de la DRX pour H3-S sont également présentés dans la Figure A-5 de l'Annexe 1.

4.1.2. Caractérisation des feuillets obtenus

Les feuillets présents dans H3-L et H3-G ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB).

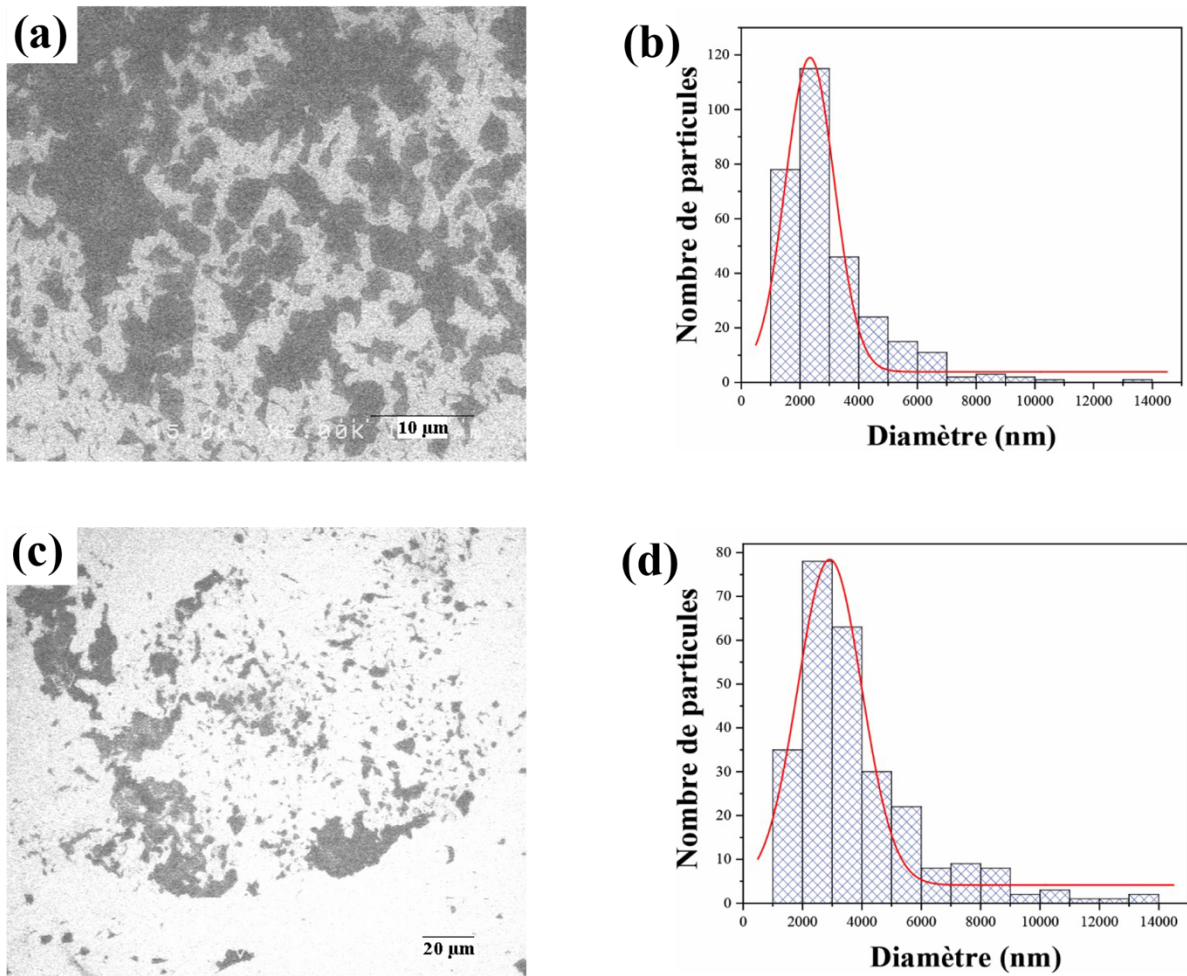


Figure 1-15 : Clichés MEB des feuillets présents dans (a) H3-L ($\times 2k$) et (c) H3-G ($\times 500$) avec les courbes de distribution en taille issues de ces clichés pour (b) H3-L et (d) H3-G.

D'après les clichés MEB, les feuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ sont polydisperses (Figure 1-15-a et c). Ils ont une taille moyenne de 2340 nm dans H3-L (Figure 1-15-b) et de 2917 nm dans H3-G (Figure 1-15-d). La taille des feuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ a été évaluée ici, par l'intermédiaire du logiciel ImageJ, sur des ensembles de 300 feuillets. Cette taille est deux fois plus grande que celle rapportée dans la littérature.^{12,27} Ceci peut être expliqué par l'allongement du temps de synthèse du précurseur $K_3Sb_3P_2O_{14}$, qui a duré 48h au lieu de 24h.

Les analyses par microscopie à force atomique (AFM) permettent également de confirmer l'obtention de monofeuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ à la suite de son exfoliation dans l'eau. D'après la littérature, l'épaisseur de ces nanofeuillets est de l'ordre de $1,1 \pm 0,2$ nm.¹² Dans notre cas, l'épaisseur a été estimée à partir de dix mesures sur différentes nanoparticules (Figure 1-16-b) à l'aide du logiciel Gwyddion. Le Tableau 1-1 regroupe les valeurs obtenues pour les différentes mesures d'épaisseur. L'épaisseur moyenne de ces nanofeuillets est de l'ordre de $1,095 \pm 0,055$ nm. Cette valeur est donc en accord avec la littérature.

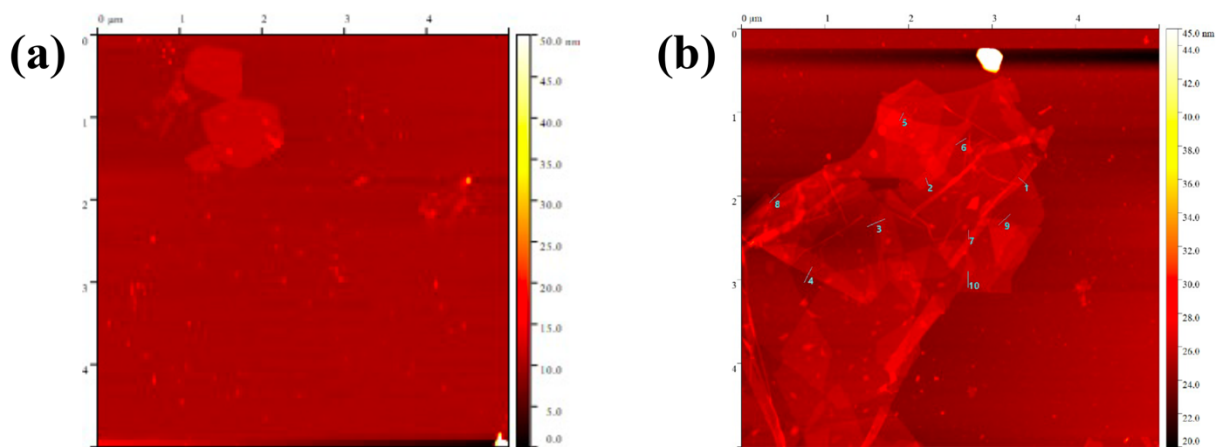


Figure 1-16 : Images AFM (dépôt sur substrat de silicium) des nanofeuillets contenus dans des suspensions de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ de concentrations (a) 0,5 g/L et (b) 2 g/L. Les traits et numéros présents sur la figure (b) correspondent aux mesures d'épaisseur rassemblées dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour la mesure de l'épaisseur (e) des nanofeuillets exfoliés de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ avec le calcul de la moyenne et de l'écart-type entre ces valeurs.

Mesures	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
e (nm)	0,936	1,024	1,101	1,232	1,118	1,109	1,127	1,122	1,128	1,052
Moyenne	1,095 nm									
Ecart-type	0,055 nm									

Par ailleurs, les images AFM permettent de déterminer localement si les feuillets se plient ou se superposent. En effet, la Figure 1-16-a montre trois feuillets individuels non pliés et adjacents contrairement à la Figure 1-16-b qui montre une superposition d'une multitude de nanofeuillets avec la présence de quelques plis sur les bords. La différence entre ces deux échantillons réside dans la concentration de la suspension utilisée. Plus la concentration est élevée, plus les nanofeuillets ont tendance à se superposer et se plier en formant des petits îlots.

4.1.3. Résultats et discussion

L'échange cationique des ions potassium (K^+) de $K_3Sb_3P_2O_{14}$ par des protons (H^+) (dans un milieu acide fort) permet d'obtenir, à la suite d'une centrifugation et d'un séchage, la poudre de $H_3Sb_3P_2O_{14}$. Il s'accompagne d'un changement au niveau des paramètres de maille. En effet, les pics correspondants au solide $H_3Sb_3P_2O_{14}$ présentent des différences dans leurs positions par rapport à ceux obtenus pour le solide $K_3Sb_3P_2O_{14}$. Nous notons également la disparition de quelques pics. Comme le fichier CIF (Crystallographic Information File) de la structure cristallographique de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ n'est pas disponible dans la base de données de cristallographie, nous avons essayé de calculer son diagramme de poudre à partir du fichier CIF de la structure $K_3Sb_3P_2O_{14}$ disponible dans la base de données COD (Crystallography Open

Database) et dont le numéro est 1545655. Pour ce faire, nous avons diminué progressivement la valeur du paramètre de maille c , tout en gardant le même réseau ainsi que les autres paramètres ($a = b = 0,714$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$). Lorsque $c = 2,760$ nm, une corrélation a été obtenue entre les pics de la phase cristalline calculés et la majorité des pics de diffraction expérimentaux (Figure A-2 de l'Annexe 1). Cette valeur du paramètre c est plus importante que celle publiée par Piffard *et al.*⁷⁷ (1,764 nm), ce qui peut être expliqué par la présence d'une quantité plus importante de molécules d'eau dans l'espace interfeuillet. Les pics de diffraction non identifiables peuvent soit correspondre à une impureté cristalline (une faible quantité de $K_3Sb_3P_2O_{14}$ n'ayant pas subi d'échange protonique) ou à une distorsion du réseau cristallin conduisant à un changement de maille.

L'exfoliation de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ dans l'eau a donné, à la suite d'une centrifugation, trois phases de natures différentes. Les analyses thermiques mènent à la détermination de la concentration en nanofeuillets dans chacune des phases liquide et gel obtenues. Par ailleurs, les analyses DRX sur la phase solide montrent des bosses larges qui correspondent principalement à la phase $K_3Sb_3P_2O_{14}$ qui ne s'exfolie pas dans l'eau. Ceci permet alors de confirmer que les pics d'impureté cristalline présents dans le diffractogramme de $H_3Sb_3P_2O_{14}$, correspondent au reste du solide $K_3Sb_3P_2O_{14}$ n'ayant pas subi l'échange cationique avec H^+ .

En ce qui concerne les phases liquide et gel obtenues, elles sont toutes les deux constituées de nanofeuillets de $Sb_3P_2O_{14}^{3-}$ dans l'eau. La différence dans la nature de ces deux phases réside dans la taille ainsi que la densité des nanofeuillets présents. En effet, l'exfoliation de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ permet d'obtenir des nanofeuillets polydispersés de taille comprise entre ~ 2271 et ~ 3011 nm. Ces nanofeuillets ont une épaisseur de l'ordre de 1,1 nm. Cette valeur ne représente que 0,03 % de leur taille moyenne. Ceci peut expliquer leur tendance à se plier.

Toutefois, l'assemblage sous forme de petits ilots de ces nanofeuillets chargés négativement au moment de leur dépôt peut être expliqué par la tendance du système à minimiser son énergie totale afin de retrouver son équilibre.

Par cette étude, il est mis en évidence que l'exfoliation de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ dans l'eau conduit majoritairement à l'obtention de monofeuillets de $Sb_3P_2O_{14}^{3-}$. Le temps de synthèse du précurseur $K_3Sb_3P_2O_{14}$ joue un rôle important sur la taille de ces nanofeuillets. Un tri en taille par l'intermédiaire d'une centrifugation permet d'obtenir un surnageant de nature CL lamellaire. La vérification de cette phase s'effectue par l'observation de sa biréfringence entre polariseurs croisés.

4.2. Exfoliation de la bentonite

4.2.1. Protocole expérimental

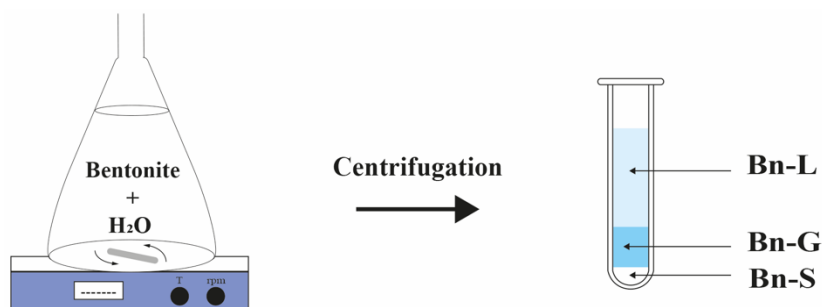


Figure 1-17 : Schéma du mode opératoire d'exfoliation de la bentonite (Bn) dans l'eau et de sa séparation en trois phases (L : surnageant liquide ; G : gel ; S : solide).

L'exfoliation de la bentonite a été obtenue à la suite de sa dispersion dans l'eau. 10 g ont été ajoutés à 200 mL d'eau ultrapure (18 M Ω .cm). La solution a été vigoureusement agitée pendant 1 h à température ambiante. Une centrifugation a donc suivi pour séparer le mélange en 3 phases selon la taille des particules, comme obtenu dans le cas de H3. Le protocole d'exfoliation de la bentonite est illustré dans la Figure 1-17.

Nous appelons Bn-L la phase liquide obtenue en haut du tube (surnageant), Bn-G le gel présent en-dessous du surnageant et Bn-S le solide du fond. Les concentrations de Bn-L et Bn-G ont été déterminées par ATG (Annexe 2). Ces concentrations sont respectivement, 1,61 et 4,51 wt%.

4.2.2. Caractérisation des feuillets obtenus

Les nanofeuillets présents dans Bn-L et Bn-S ont été d'abord caractérisés par MEB.

La mesure des tailles de particules à partir des clichés MEB donne une taille moyenne de 315 nm pour Bn-L et de 1500 nm pour Bn-G. Ces valeurs ont été calculées sur une moyenne de 300 et 150 particules respectivement. Les deux échantillons présentent des particules polydisperses comme les montres les Figure 1-18-a et c. Ces deux valeurs sont en accord avec celles rapportées dans la littérature.¹⁵

Les images AFM confirment l'obtention de monofeuillets de bentonite à la suite de son exfoliation dans l'eau (Figure 1-19-a). Leur épaisseur est calculée sur une moyenne de dix mesures dont les valeurs sont regroupées dans le Tableau 1-2. Elle est de l'ordre de $1,333 \pm 0,126$ nm, ce qui est similaire aux valeurs précédemment rapportées.¹⁵

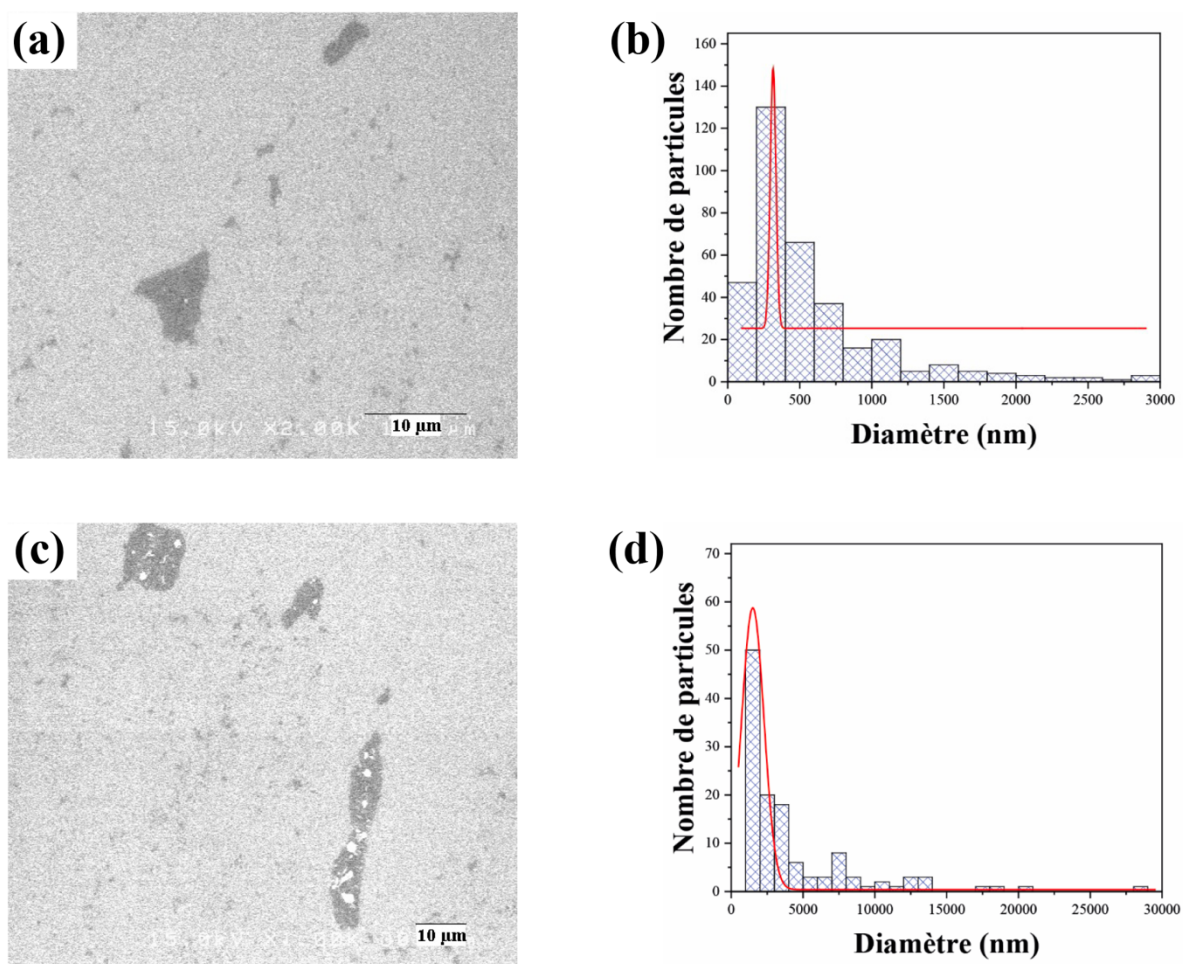


Figure 1-18 : Clichés MEB des nanofeuillets présents dans (a) Bn-L ($\times 2k$) et (c) Bn-G ($\times 1k$) avec les courbes de distribution en taille issues des clichés MEB pour (b) Bn-L et (d) Bn-G.

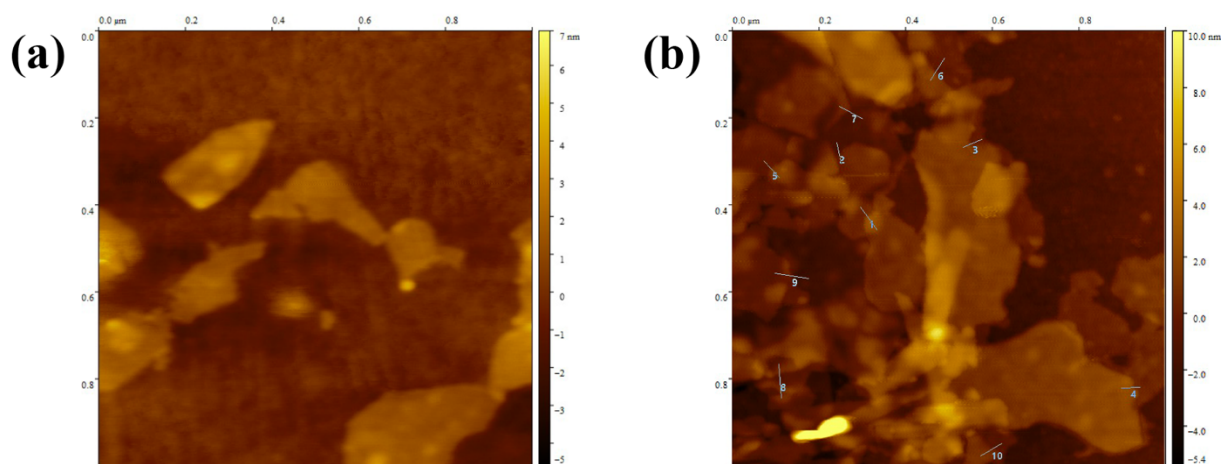


Figure 1-19 : Images AFM (dépôt sur substrat de silicium) des nanofeuillets contenus dans des suspensions de bentonite de concentrations (a) 4 g/L et (b) 6 g/L. Les traits et numéros présents sur la figure (b) correspondent aux mesures d'épaisseur rassemblées dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour la mesure de l'épaisseur (e) des nanofeuillets exfoliés de bentonite avec le calcul de la moyenne et de l'écart-type entre ces valeurs.

Mesures	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
e (nm)	1,300	1,409	1,409	1,517	1,192	1,300	1,192	1,300	1,084	1,626
Moyenne	1,333 nm									
Ecart-type	0,126 nm									

D'ailleurs, les images AFM ont montré que les nanofeuillets de bentonite déposés ne sont ni pliés ni froissés. Cependant, ils peuvent se superposer quand ils sont déposés en grande quantité.

4.2.3. Résultats et discussion

Le gonflement de la bentonite à la suite de l'intercalation de l'eau entre ses feuillets peut conduire à son exfoliation complète. En effet, une centrifugation permet d'obtenir trois phases de natures différentes. Les ATG donnent les concentrations en nanofeuillets dans les phases liquide (Bn-L) et gel (Bn-G). La densité en nanofeuillets ainsi que leurs tailles sont différentes dans ces deux phases. Par ailleurs, la phase solide (Bn-S) ne présente que des impuretés auxquels nous ne sommes pas intéressés dans cette étude.

L'exfoliation de la bentonite donne des nanofeuillets polydisperses dont la taille est comprise entre ~ 307 et ~ 1610 nm. Ils ont une épaisseur de l'ordre de 1,3 nm. Le rapport d'aspect (diamètre/épaisseur) de ces nanoparticules correspond à ~ 250 . Ce rapport semble être suffisant pour permettre aux feuillets de ne pas se plier ou se froisser une fois déposés.

Ainsi, l'exfoliation de la bentonite a permis d'avoir un surnageant de nature CL nématique dont la biréfringence a été observée entre polariseurs croisés.

4.3. Synthèse et exfoliation des aluminophosphates lamellaires

4.3.1. Protocole expérimental

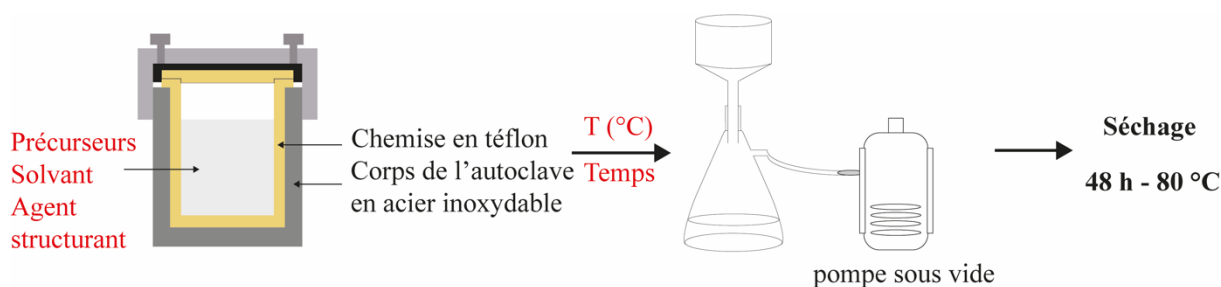


Figure 1-20 : Schéma du protocole expérimental de synthèse par voie hydrothermale ou solvothermale des aluminophosphates lamellaires.

La synthèse des aluminophosphates lamellaires se fait dans des conditions hydrothermales ou solvothermales. Ces dernières correspondent aux conditions de températures et de pressions supérieures respectivement à 100 °C et 1 bar. La synthèse se fait dans un autoclave ou une enceinte close. En effet, l'augmentation de la température permet d'abaisser la constante diélectrique du solvant utilisé et de diminuer sa viscosité, comme observé dans le cas de l'eau. Ceci favorise la formation de paires d'ions et résulte en une mobilité plus importante des espèces dissoutes. Ce sont donc ces processus physico-chimiques qui permettent à la voie solvothermale ou hydrothermale de favoriser la formation de structures plus variées que celles obtenues en conditions ordinaires.

→ *Synthèse de $[BuNH_3]_3[Al_3P_4O_{16}]$*

La synthèse a été réalisée dans des autoclaves d'une capacité de 45 mL. 7.10^{-3} mol d'isopropoxide d'aluminium $Al[OCH(CH_3)_2]_3$ (Merck) et 0,016 mol de H_3PO_4 (Sigma-Aldrich) ont été ajoutés à 11,79 mL de n-butanol (Merck) dans une chemise en téflon. L'ensemble a été agité vigoureusement afin de dissoudre les précurseurs et d'homogénéiser le milieu. Ensuite, 0,036 mol de butylamine (Aldrich) ont été introduits. Le mélange a été agité de nouveau jusqu'à obtention d'un gel blanc. La chemise en téflon a été insérée dans l'autoclave en acier et mise à l'étuve. Le Tableau 1-3 résume les synthèses réalisées en fonction de la température et la durée. Les différents échantillons synthétisés sont répertoriés de la manière suivante : "LAP-Bu-température de synthèse-temps de synthèse". Par exemple, un échantillon noté LAP-Bu-180-19 est un aluminophosphate lamellaire dont l'agent structurant est le butylamine, synthétisé à 180 °C pendant 19 jours.

Tableau 1-3 : Référence des échantillons d'aluminophosphates lamellaires dont l'agent structurant est le butylamine, synthétisés par voie solvothermale.

Numéro d'échantillon	Référence	Température de synthèse (°C)	Temps de synthèse
1	LAP-Bu-180-2	180	2 jours
2	LAP-Bu-180-7	180	7 jours
3	LAP-Bu-180-19	180	19 jours
4	LAP-Bu-190-14	190	14 jours
5	LAP-Bu-190-20	190	20 jours

Les cristaux obtenus ont été enfin récupérés par filtration sous vide et lavés à l'eau avant d'être mis à sécher à 80 °C à l'étuve pendant 48h (Figure 1-20).

→ *Synthèse de $[NH_3(CH_2)_4NH_3]_{1,5}[Al_3P_4O_{16}]$*

La synthèse de $[NH_3(CH_2)_4NH_3]_{1,5}[Al_3P_4O_{16}]$ se fait par voie hydrothermale dans des autoclaves d'une capacité de 23 mL. Typiquement, 0,029 mol de H_3PO_4 85 wt%

(Sigma-Aldrich), 0,002 mol de Al_2O_3 (Sigma-Aldrich) et 0,008 mol de SiO_2 (Cab-O-Sil, M5 ; Acros Organics) ont été ajoutés à 15 mL d'eau dans une chemise en téflon. Le mélange a été agité jusqu'à son homogénéisation. 0,012 mol de 1,4-diaminobutane (Acros Organics) ont été enfin ajoutés et le mélange a été remis sous agitation. L'autoclave a été mise à l'étuve à 190 °C. Deux synthèses ont été réalisées : l'une pendant 4 jours et l'autre pendant 14 jours. Les échantillons issus de ces synthèses sont notés LAP-diamino[Bu]-190-4 et LAP-diamino[Bu]-190-14, respectivement.

Le solide blanc obtenu au fond de la chemise a été récupéré et lavé à l'eau avant d'être placé à l'étuve pour sécher pendant 48h à 80 °C (Figure 1-20).

→ *Synthèse de $[\text{EtNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$*

Dans une chemise en téflon de 45 mL, $3 \cdot 10^{-3}$ mol de $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ (Merck), 0,049 mol d'éthylamine (Alfa Aesar) et 0,080 mol d'éthylène glycol ont été ajoutés à 7,5 mL de n-butanol (Merck). 0,6 mL de H_3PO_4 (soit 0,010 mol, Sigma-Aldrich) ont été ensuite ajoutés goutte à goutte sous agitation afin d'obtenir un mélange final homogène. La chemise en téflon a été insérée dans l'autoclave et mise à l'étuve à 190 °C. Deux échantillons ont été synthétisés : LAP-Et-190-14 a été synthétisé dans les conditions mentionnées ci-dessus pendant 14 jours et LAP-Et-190-20 a été obtenu à la suite d'une synthèse de 20 jours.

Les cristaux obtenus ont été récupérés par filtration sous vide et lavés à l'eau avant d'être placés à l'étuve pour sécher comme montré dans la Figure 1-20.

→ *Synthèse de $[\text{C}_6\text{NH}_8]_3[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$*

La synthèse de l'aluminophosphate $[\text{C}_6\text{NH}_8]_3[\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ a été réalisée dans des conditions solvothermales. Dans une chemise en téflon d'une capacité de 45 mL, 0,015 mol de $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ (Merck) ont été dispersés dans 24 mL de n-butanol (Merck) sous agitation. 0,074 mol de 4-méthylpyridine ont été ensuite ajoutés suivi par l'ajout goutte à goutte de 4,080 mL de H_3PO_4 (soit 0,070 mol, Sigma-Aldrich). Le gel obtenu a été chauffé à 160 °C pendant 13 jours dans un autoclave. Les cristaux obtenus ont été enfin récupérés par filtration sous vide, lavés à l'eau et séchés à l'étuve à 80 °C pendant 48h (Figure 1-20). Dans la suite de ces travaux, l'échantillon sera noté LAP-Py-160-13.

4.3.2. Caractérisation des aluminophosphates lamellaires obtenus

→ Synthèse de $[\text{BuNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$

La DRX montre des pics fins bien définis pour tous les diagrammes obtenus (Figure 1-21). Ces derniers sont comparés au diffractogramme calculé de la phase LAP $[\text{BuNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$. Les pics de diffraction les plus intenses sur ces diffractogrammes sont respectivement à 12° , 18° , $22,6^\circ$, $22,9^\circ$, $27,1^\circ$ et $27,8^\circ$ (2θ). Ils correspondent aux pics de Bragg $(\bar{1}11)$, $(\bar{2}21)$, $(\bar{3}11)$, $(\bar{2}12)$, $(4\bar{2}0)$ et $(\bar{3}12)$.

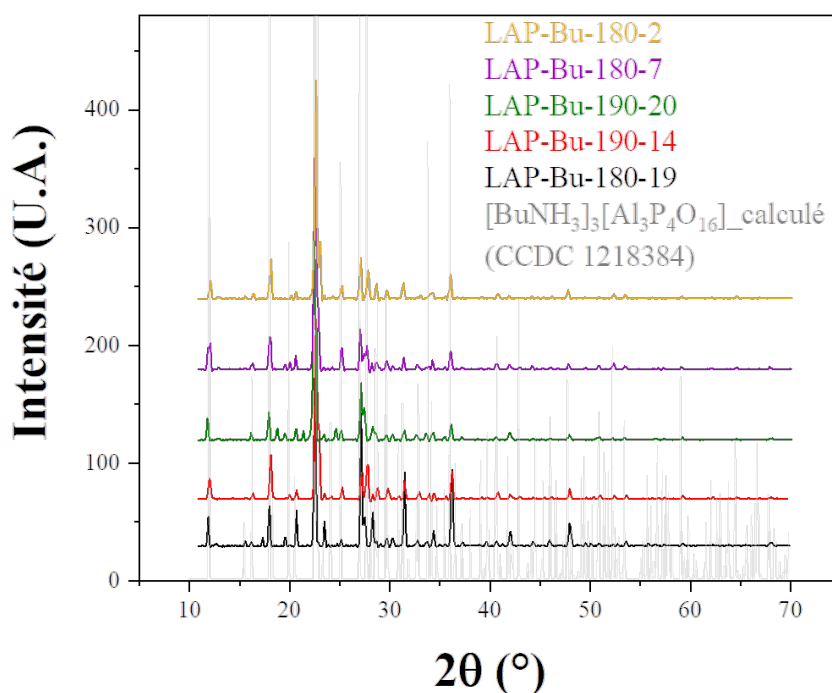


Figure 1-21 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des différents échantillons de $[\text{BuNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ synthétisés par voie solvothermale. Le diffractogramme théorique est calculé à partir de la fiche CCDC-1218384 sur une anode au Cu.

L'analyse de ces diffractogrammes constitués de diffractions très fines peut être associée à une haute cristallinité. Les paramètres de maille sont estimés (par DIFFRAC.EVA) à $a = b \sim 1,315$ nm et $c \sim 0,961$ nm dans le système trigonal. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées par Chippindale *et al.*⁹². L'allongement du temps de synthèse ou la variation légère de la température de synthèse entraîne, dans la majorité des cas, l'augmentation de l'intensité des pics ainsi que de leur nombre. Notons que l'intensité des pics peut également dépendre des conditions expérimentales, à savoir, la quantité de poudre placée sur le porte échantillon.

D'autre part, les échantillons ont été étudiés par microscopie optique afin de mieux déterminer l'influence du temps et de la température de synthèse sur les cristaux. Les clichés

d'observation par microscopie optique de l'ensemble des échantillons sont présentés dans la Figure 1-22.

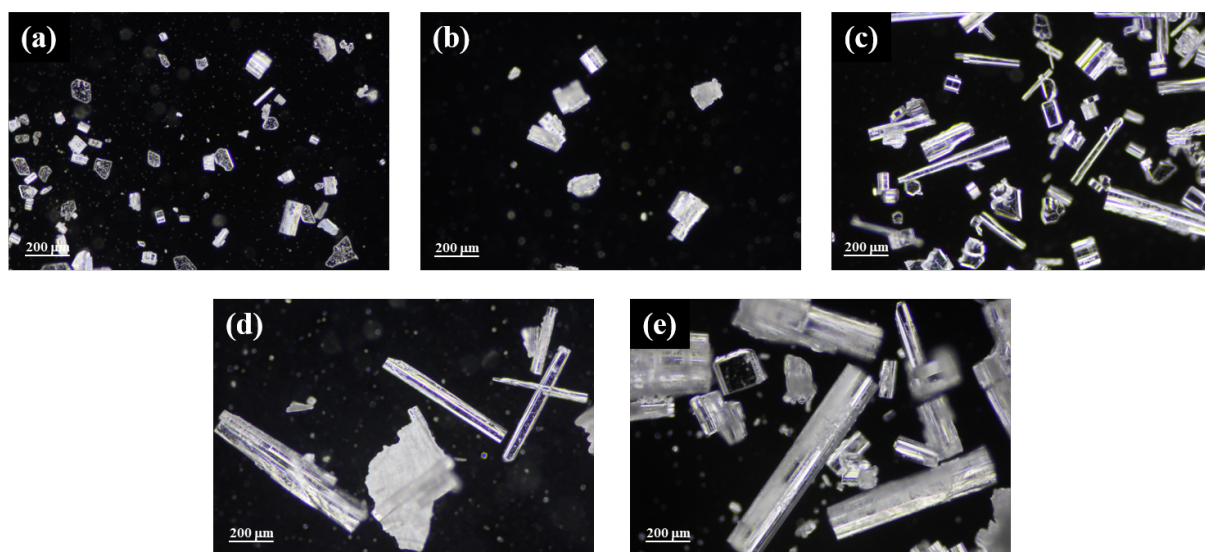


Figure 1-22 : Clichés de microscopie optique (avec un agrandissement $\times 10$) de : (a) LAP-Bu-180-2 ; (b) LAP-Bu-180-7 ; (c) LAP-Bu-180-19 ; (d) LAP-Bu-190-14 et (e) LAP-Bu-190-20.

L'étude des clichés de microscopie optique permet de déduire que l'augmentation du temps et/ou de la température de synthèse entraîne l'augmentation de la taille des cristaux obtenus suivant un seul axe. Ceci résulte en l'obtention de cristaux sous forme de tiges.

→ *Synthèse de $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]_{1,5}[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$*

La synthèse de $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]_{1,5}[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ résulte en un disque de poudre compactée au fond de la chemise en téflon utilisée pour la synthèse. Afin de pouvoir étudier le solide obtenu par microscopie et par rayons X, le disque a été réduit en poudre fine dans un mortier.

Les clichés d'observation par microscopie optique de l'ensemble des échantillons synthétisés et broyés sont présentés dans la Figure 1-23. L'analyse de ces derniers permet de constater que la poudre de l'échantillon LAP-diamino[Bu]-190-14 présente des agglomérats plus gros que ceux de l'échantillon LAP-diamino[Bu]-190-4.

À l'issue de cette analyse, une collecte des données de DRX a été réalisée sur les différentes poudres broyées. Celle-ci montre bien une correspondance à la phase LAP $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]_{1,5}[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ (Figure 1-24) publiée par Thomas *et al.*⁹³. L'allongement du temps de synthèse entraîne l'augmentation de l'intensité et du nombre de pics de diffraction. Ces diffractogrammes présentent de nombreux pics parmi lesquels, les plus intenses sont à $12,4^\circ$, $14,5^\circ$, $18,5^\circ$, 20° , 21° , 23° et $28,6^\circ$ (2 θ). Ils correspondent respectivement aux pics de Bragg ($\bar{1}12$), ($2\bar{1}1$), ($\bar{2}22$), ($2\bar{1}3$), ($3\bar{2}0$), ($\bar{3}22$) et ($3\bar{2}4$).

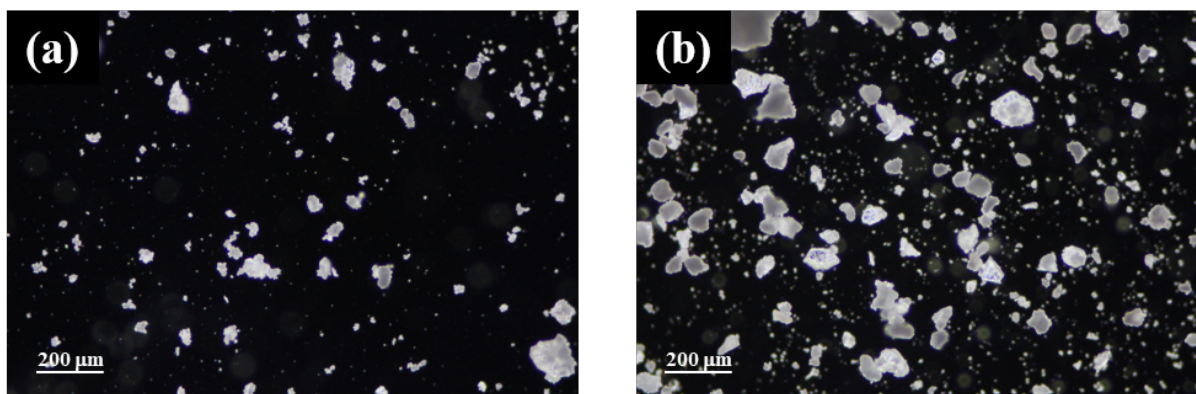


Figure 1-23 : Clichés de microscopie optique (avec un agrandissement $\times 10$) de : (a) LAP-diamino[Bu]-190-4 et (b) LAP-diamino[Bu]-190-14.

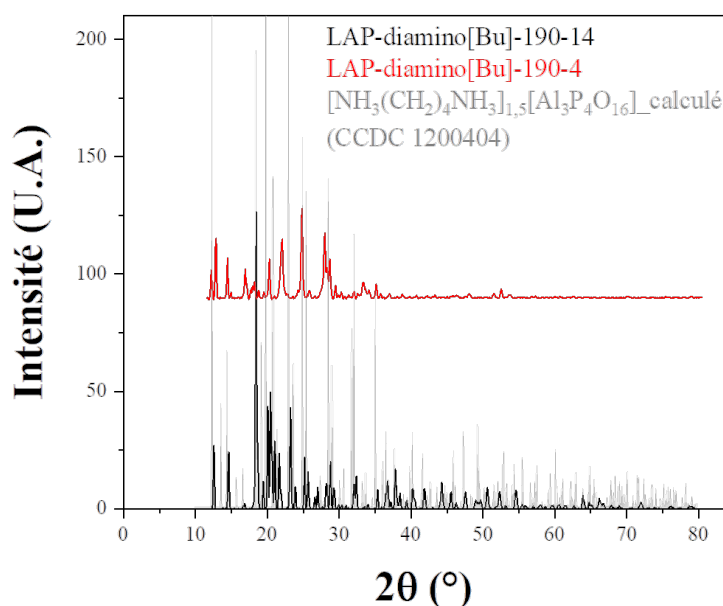


Figure 1-24 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des différents échantillons de $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]_{1,5}[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ synthétisés par voie hydrothermale. Le diffractogramme théorique est calculé à partir de la fiche CCDC-1200404 sur une anode au Cu.

Les paramètres de maille expérimentaux ont été calculés par "pattern matching" dans DIFFRAC.EVA et sont $a = b = 1,295$ nm et $c = 1,841$ nm dans le système cristallin trigonal.

→ Synthèse de $[\text{EtNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$

Dans un premier temps, l'observation des cristaux par l'intermédiaire du microscope optique (Figure 1-25) a permis de déduire que l'allongement du temps de synthèse conduit à la formation de cristaux de taille plus grande. La cristallisation semble s'effectuer, dans ce cas, dans les trois dimensions de l'espace.

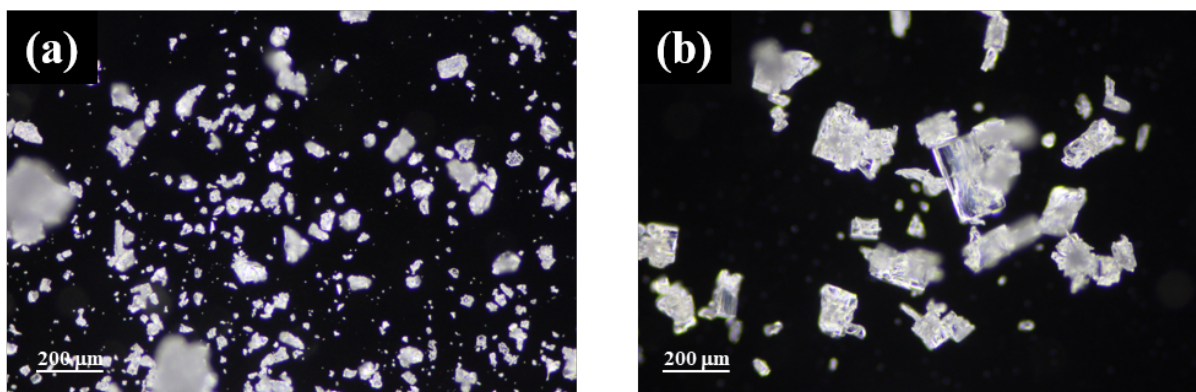


Figure 1-25 : Clichés de microscopie optique (avec un agrandissement $\times 10$) de : (a) LAP-Et-190-14 et (b) LAP-Et-190-20.

Les analyses DRX (Figure 1-26) montrent l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction avec l'allongement du temps de synthèse. D'ailleurs, les diffractogrammes obtenus présentent une correspondance à la phase LAP $[\text{EtNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ publiée par Gao *et al.*⁹⁴. Ils montrent les pics les plus intenses aux alentours de $10,3^\circ$ (2θ) correspondant au plan [100], $11,9^\circ$ ([020]), $20,4^\circ$ ([031]) ainsi qu'un groupe de pics entre 23° ($[\bar{1}22]$) et $27,2^\circ$ ($[\bar{2}22]$). Les paramètres de maille monoclinique de ces échantillons ont été déterminés par l'intermédiaire de DIFFRAC.EVA et sont : $a = 0,900$ nm, $b = 1,490$ nm, $c = 0,936$ nm et $\beta = 106,070^\circ$.

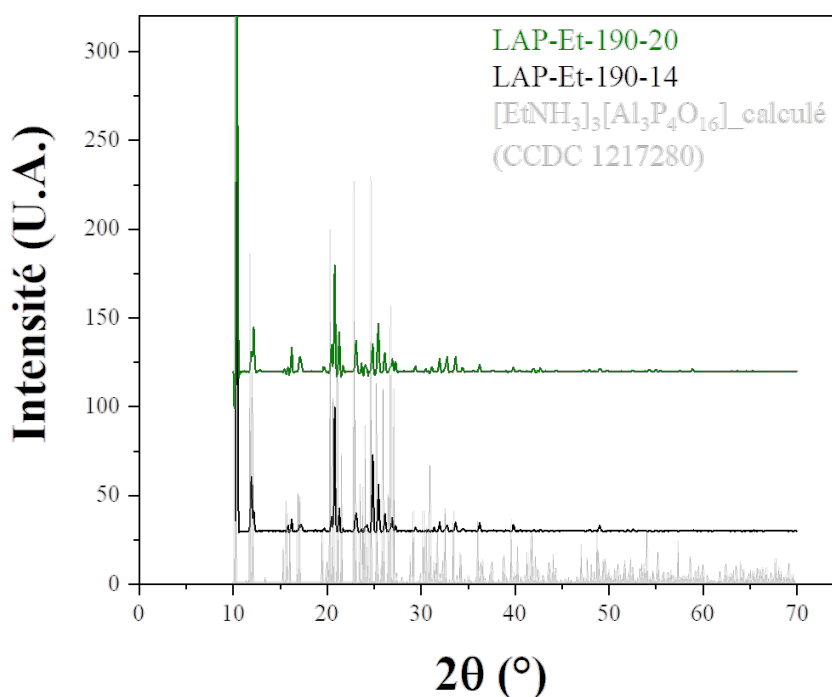


Figure 1-26 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des différents échantillons de $[\text{EtNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ synthétisés par voie solvothermale. Le diffractogramme théorique est calculé à partir de la fiche CCDC-1217280 sur une anode au Cu.

→ Synthèse de $[C_6NH_8]_3[Al_2P_3O_{16}(OH)_2]$

Comme précédemment, l'échantillon LAP-Py-160-13 a été étudié par microscopie optique (Figure 1-27). Le cliché a montré la présence de grands monocristaux sous forme de plaques minces transparentes collés les uns aux autres.

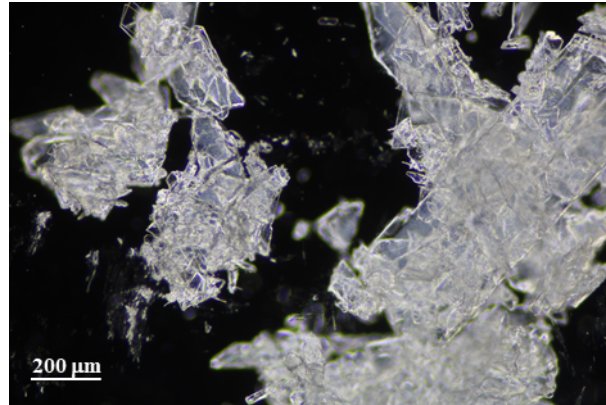


Figure 1-27 : Cliché de microscopie optique avec un agrandissement $\times 10$ de LAP-Py-160-13.

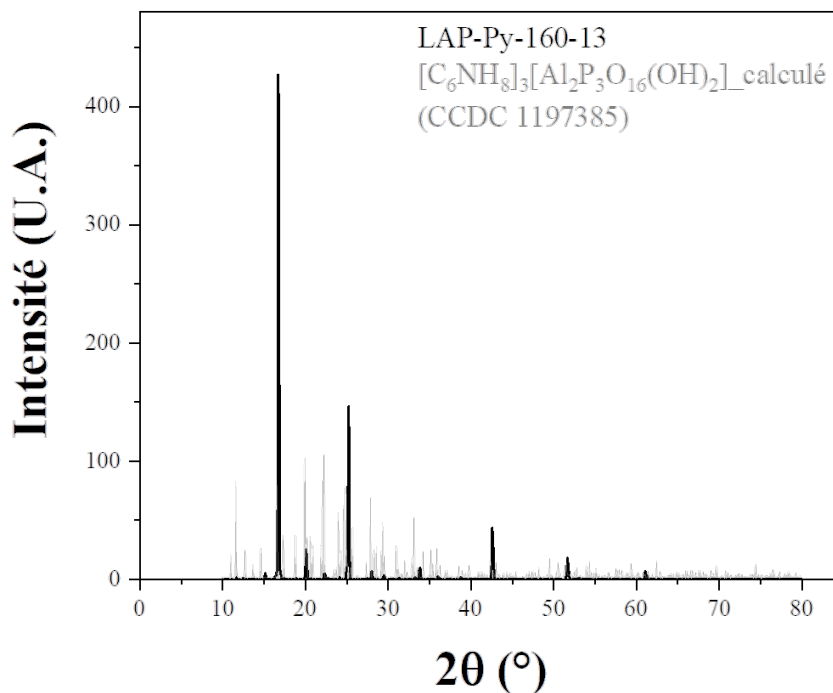


Figure 1-28 : Comparaison du diffractogramme des rayons X de l'échantillon de $[C_6NH_8]_3[Al_2P_3O_{16}(OH)_2]$ synthétisé par voie solvothermale avec le diffractogramme théorique calculé à partir de la fiche CCDC-1197385 sur une anode au Cu.

La collecte des données de DRX est représentée dans la Figure 1-28. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux publiés par Yu *et al.*⁹⁵. Ces derniers sont montrés dans la Figure 1-29 qui rassemble les diagrammes de l'analyse DRX en monocristal expérimental et théorique. Le diffractogramme expérimental présente quelques pics parmi ceux attendus théoriquement. Les pics les plus intenses présents dans la Figure 1-28 sont à 16,7°, 20°, 25°,

42,5° et 51,5° (2θ). Ils correspondent respectivement aux pics de Bragg (040), (140), (141), (0100) et ($\bar{2}74$). La différence d'intensité peut être expliquée par l'orientation préférentielle que peuvent avoir les plans lors de l'analyse DRX.

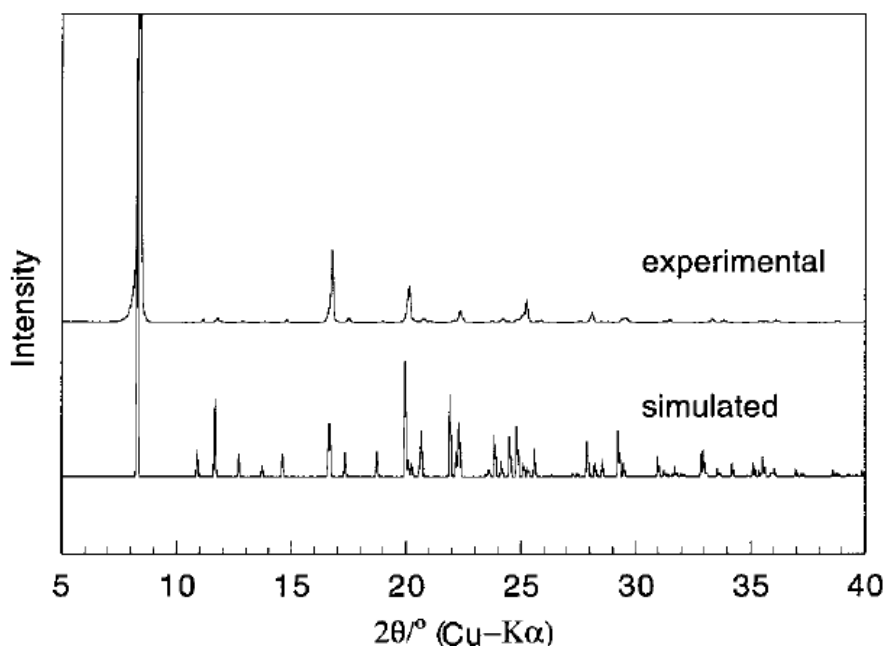


Figure 1-29 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental et calculé de l'échantillon de $[C_6NH_8]_3[Al_2P_3O_{16}(OH)_2]$ publiés par Yu et al.⁹⁵.

La phase étudiée cristallise dans le système monoclinique. Ses paramètres de maille ont été également déterminés par DIFFRAC.EVA et sont : $a = 0,870$ nm, $b = 2,124$ nm, $c = 0,881$ nm et $\beta = 113,230^\circ$.

4.3.3. Est-ce le début d'exfoliation des aluminophosphates ?

L'exfoliation en phase liquide de composés chargés nécessite l'utilisation de solvants polaires. Par définition, un solvant polaire est formé de molécules dont le moment dipolaire est non nul. Nous citons à titre d'exemple l'eau.

Dans un premier temps, des tests d'exfoliation des quatre phases synthétisées ($[BuNH_3]_3[Al_3P_4O_{16}]$, $[NH_3(CH_2)_4NH_3]_{1,5}[Al_3P_4O_{16}]$, $[EtNH_3]_3[Al_3P_4O_{16}]$ et $[C_6NH_8]_3[Al_2P_3O_{16}(OH)_2]$) ont été réalisés sous un microscope optique dans l'eau ainsi que des solvants organiques polaires. Ces derniers sont notamment l'acétonitrile, le N,N-Diméthylformamide, le Diméthylsulfoxyde, le 1-Méthyl,2-pyrrolidinone et le formaldéhyde. Ces tests n'ont pas permis d'observer d'exfoliation (y compris lors de leurs suivis dans le temps).

Tous les solvants cités ci-dessus sont connus pour avoir des effets nocifs sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Il est donc question ici de trouver une alternative plus douce pour étudier l'exfoliation de ces phases. Récemment, la notion de la chimie verte et le développement de nouveaux solvants dits verts a fait l'objet d'une multitude de travaux de recherche.¹⁰⁸ Il est possible de consulter cette tendance exponentielle sur le site Web of Science en tapant "Green Chemistry" et "Green Solvents" dans la rubrique Topic.

Nous entendons par chimie verte tout procédé qui tend vers réduire voire exclure l'utilisation de substances nocives. De nos jours, nous pouvons citer plusieurs types de solvants verts, à savoir, les fluides supercritiques, les liquides ioniques, les DES (pour *Deep Eutectic Solvents* en anglais), les solvants supramoléculaires,...¹⁰⁹ Nous les trouvons utilisés dans plusieurs domaines pharmaceutiques.¹¹⁰

Dans le cadre de cette étude, notre intérêt s'est porté sur les DES polaires. Commençons par définir ce qu'est un DES :

Les DES constituent une nouvelle famille de solvants. Un DES peut être défini comme un mélange d'au moins deux composés qui sont habituellement solides à température ambiante, mais qui, une fois mélangés suivant un rapport molaire particulier, donnent lieu à un mélange liquide à température ambiante.¹¹¹

Les DES s'obtiennent généralement en mélangeant deux composants, à savoir un accepteur de liaison hydrogène appelé communément HBA (pour *hydrogen bond acceptor*) et un donneur de liaison hydrogène HBD (*hydrogen bond donor*). Les HBAs peuvent être des chlorures métalliques, des sels d'halogénure d'ammonium quaternaire, des sels d'halogénure de phosphonium,... Les HBDs peuvent être des acides carboxyliques, des amides, des alcools, des sucres,... Le HBA et le HBD sont associés l'un à l'autre par des liaisons hydrogènes.

Les DES ont des propriétés intéressantes. Ils sont moins toxiques que les solvants organiques ordinaires, peu coûteux, ininflammables, peu volatils et écologiques.

Les DES utilisés lors de cette étude ont été fournis par l'équipe de M. Ludovic Paquin de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226). Le Tableau 1-4 regroupe l'ensemble des solvants utilisés.

Afin d'étudier l'effet des solvants DES sur les quatre phases synthétisées de LAPs, une quantité infime de chaque poudre a été placée entre lame et lamelle insérées dans le chemin optique d'un microscope de laboratoire (AXIOSCOPE A1, Zeiss). Une goutte d'un solvant parmi ceux présentés dans le Tableau 1-4 a été ajoutée par capillarité entre la lame et la lamelle.

Le suivi du contact solvant-cristaux a été effectué au cours du temps. Cette procédure a été effectuée pour tous les solvants et toutes les phases de LAPs. Notons que cette étude a été réalisée sur un seul lot de chaque phase synthétisée. Les lots utilisés sont respectivement : LAP-Bu-180-19, LAP-diamino[Bu]-190-4, LAP-Et-190-14 et LAP-Py-160-13.

Tableau 1-4 : Exemples de solvants DES utilisés dans l'étude de l'exfoliation des LAPs.

Référence	Composition	Proportion (mol/mol)	%volumique eau
DES-1	[Ethylène glycol][Chlorure de choline]	1:2	30%
DES-2	[Acide lactique][Glycol]	1:1	30%
DES-3	[Acide Citrique][Glycérol]	1:1	17,76%
DES-4	[Acide lactique][Glycérol][Glucose][eau]	3,18:2,37:1:7,31	16,2%
DES-5	[Glycol][Chlorure de choline]	2:1	30%
DES-6	[Urée][Glycérol]	1:1	11,33%
DES-7	[Acide lactique][Butylène glycol]	1:1	8,57%
DES-8	[Chlorure de choline][Acide malonique]	1:1	30%
DES-9	[Menthol][Acide pyruvique]	1:1	3,53%
DES-10	[Decanol][Acide lactique]	1:1	7,67%

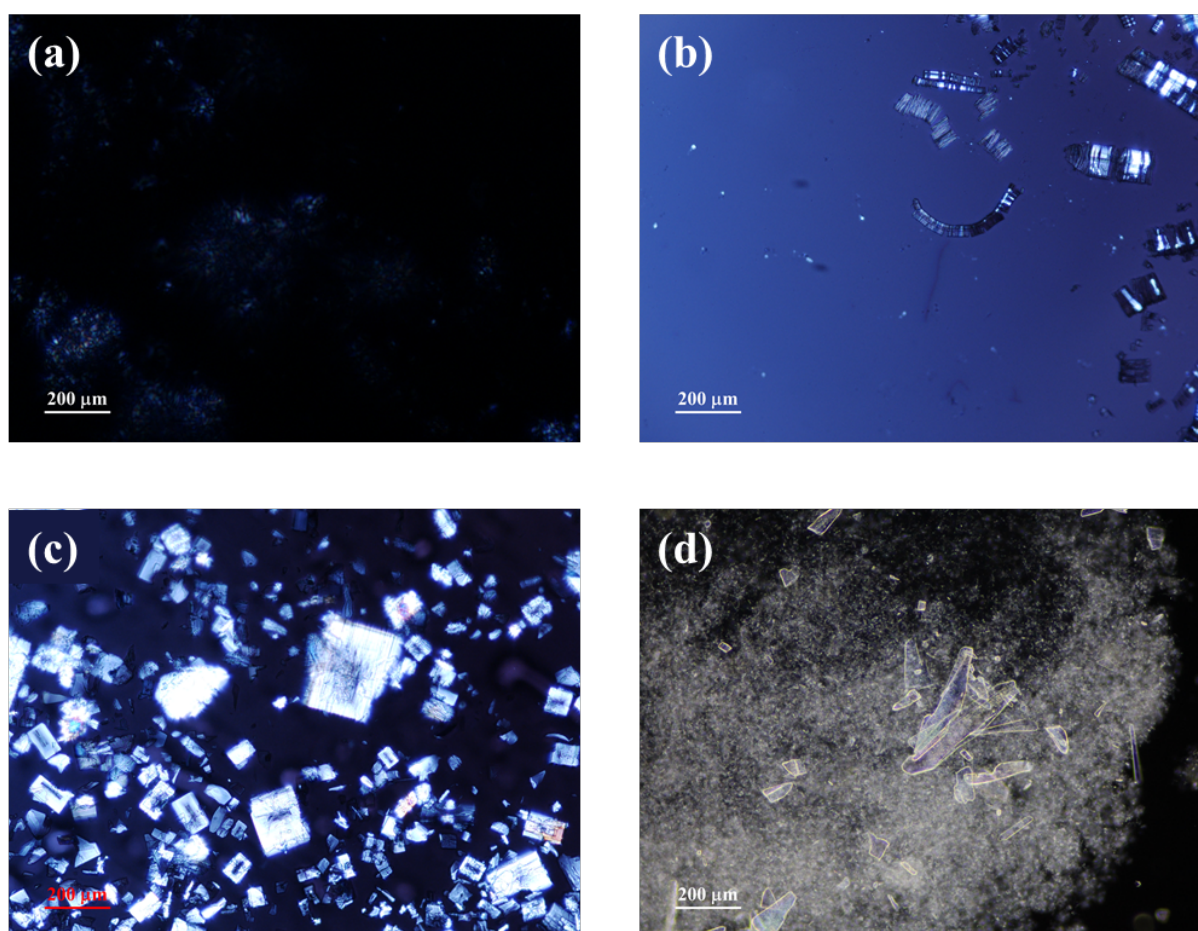


Figure 1-30 : Clichés de microscopie optique (agrandissement $\times 10$) pour les premiers tests d'exfoliation de (a) LAP-diamino[Bu]-190-4, (b) LAP-Bu-180-19, (c) LAP-Et-190-14 et (d) LAP-Py-160-13 dans le solvant DES-1.

Les meilleurs résultats (exfoliation partielle) ont été obtenus avec LAP-Bu-180-19 (Figure 1-30-b) en utilisant le solvant DES-1. La Figure 1-31 montre l'effet de ce solvant sur un cristal de $[\text{BuNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ en fonction du temps.

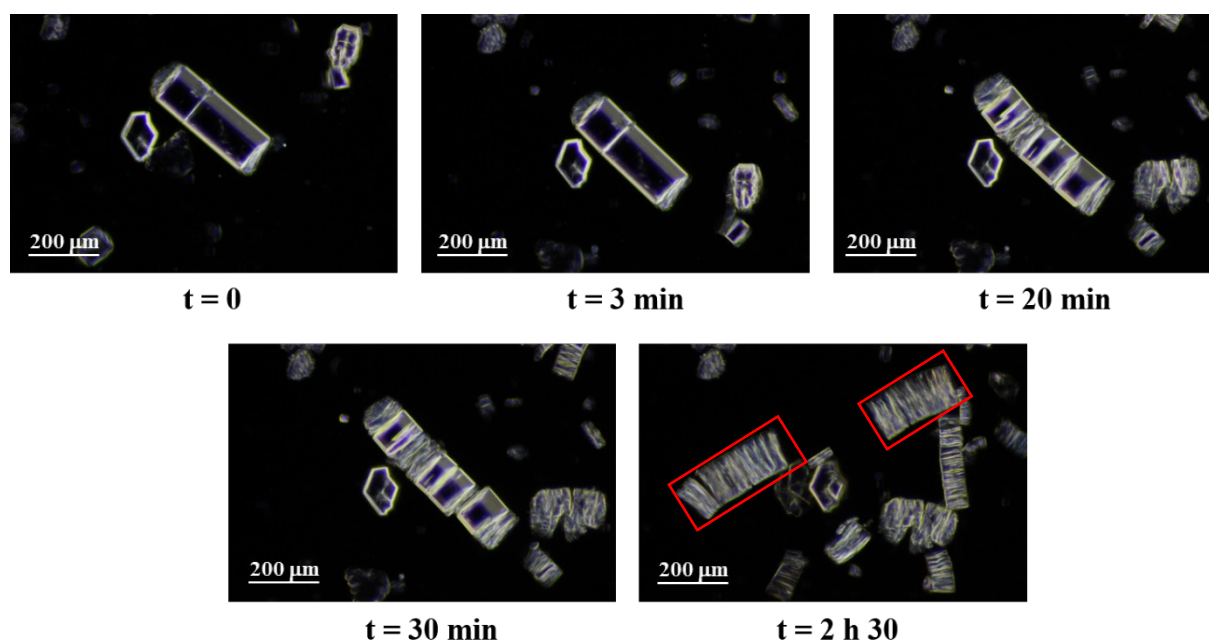


Figure 1-31 : Suivi au cours du temps par microscope optique (agrandissement $\times 10$) de l'effet du solvant DES-1 sur les cristaux de l'échantillon LAP-Bu-180-19 de la phase $[\text{BuNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$. Les cristaux encadrés en rouge sont le résultat de la fragmentation du cristal de départ à la suite de l'augmentation de sa taille.

D'après la Figure 1-31, l'introduction du solvant DES-1 entraîne l'expansion des cristaux suivant leur axe longitudinal, pour former des structures en accordéons.^{112,113} Leurs tailles augmentent au cours du temps jusqu'à atteindre une limite où le cristal peut subir une fragmentation ($t = 2\text{h}30$). Nous supposons que cette expansion est liée au fait que le solvant s'insère entre les feuillets et entraîne une augmentation de la distance interfeuille. Il s'agit dans le cas présent d'une exfoliation partielle qui présente une polydispersité dans les écarts interfeuille. Elle peut être définie comme un mélange de clivage et d'exfoliation. Par conséquent et dans le but d'obtenir une séparation complète des feuillets, il convient d'étudier cette exfoliation dans des mélanges de solvants polaires de différentes natures (DES + eau, DES + solvant organique polaire, DES + DES,...).

Notons que ce solvant est constitué de 30% d'eau (pourcentage volumique). Dans le but de mieux étudier l'influence de l'eau sur l'exfoliation de la phase $[\text{BuNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$, nous avons préparé des mélanges eau-solvant en variant le pourcentage volumique de l'eau de 0.8% (considéré comme le point de départ) à 100% par des unités de 10%. A chaque mélange (10 mL), 50 mg de poudre de LAP-Bu-180-19 ont été ajoutés. Les échantillons ont été agités à

l'aide du vortex et soniqués dans un bain à ultrasons (60 W) pendant 25 min afin de mieux disperser la poudre.

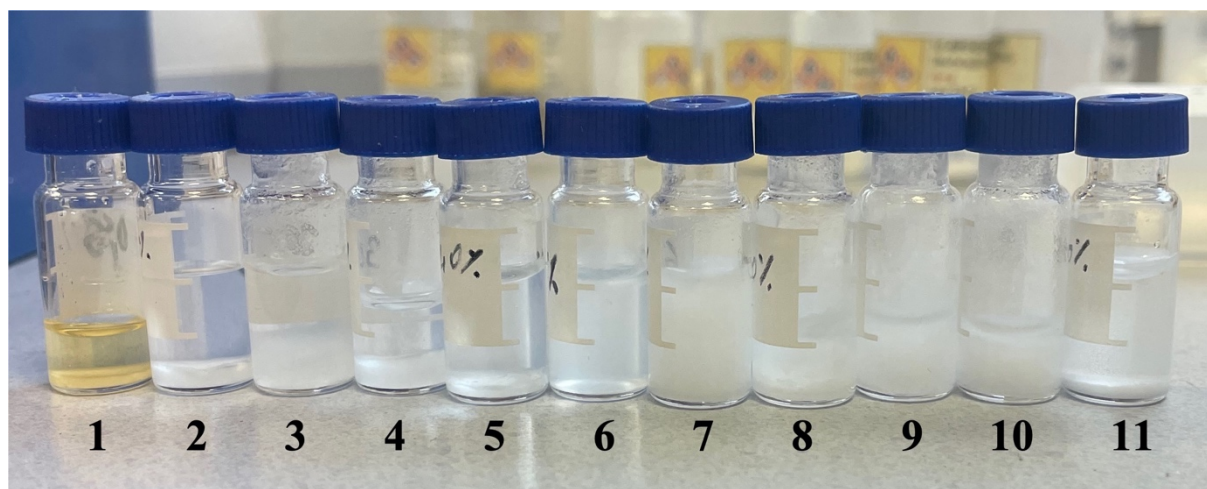


Figure 1-32 : Photographie des échantillons préparés par la dispersion de la poudre de $[BuNH_3]_3[Al_3P_4O_{16}]$ dans des mélanges de DES avec des fractions volumiques d'eau variées.

La Figure 1-32 présente l'aspect des échantillons après les avoir laissés au repos pendant 6 mois. Nous constatons qu'en fonction du taux de présence d'eau, le comportement du solide change dans le solvant. Le mélange peut présenter des phases de différentes natures. Le Tableau 1-5 rassemble les descriptions des différents aspects observés pour ces échantillons.

Tableau 1-5 : Tableau descriptif de l'aspect des échantillons présentés dans la Figure 1-32.

Référence	% d'eau	Nombre de phases présentes	Nature de la phase	
1	0,8%	2	Phase en haut	Solvant
			Phase en bas	Solide
2	10%	2	Phase en haut	Solvant
			Phase en bas	Gel
3	20%	2	Phase en haut	Solvant
			Phase en bas	Gel
4	30%	2	Phase en haut	Solvant
			Phase en bas	Gel
5	40%	2	Phase en haut	Solvant
			Phase en bas	Gel
6	50%	1	Gel	
7	60%	1	Gel	
8	70%	2	Phase en haut	Solvant
			Phase en bas	Gel
9	80%	2	Phase en haut	Solvant
			Phase en bas	Gel
10	90%	2	Phase en haut	Solvant
			Phase en bas	Gel
11	100%	2	Phase en haut	Solvant
			Phase en bas	Solide

Des observations par microscopie optique ont été réalisées sur les différentes phases gel des échantillons. La Figure 1-33 montre l'aspect microscopique du gel de la phase du bas des différents échantillons.

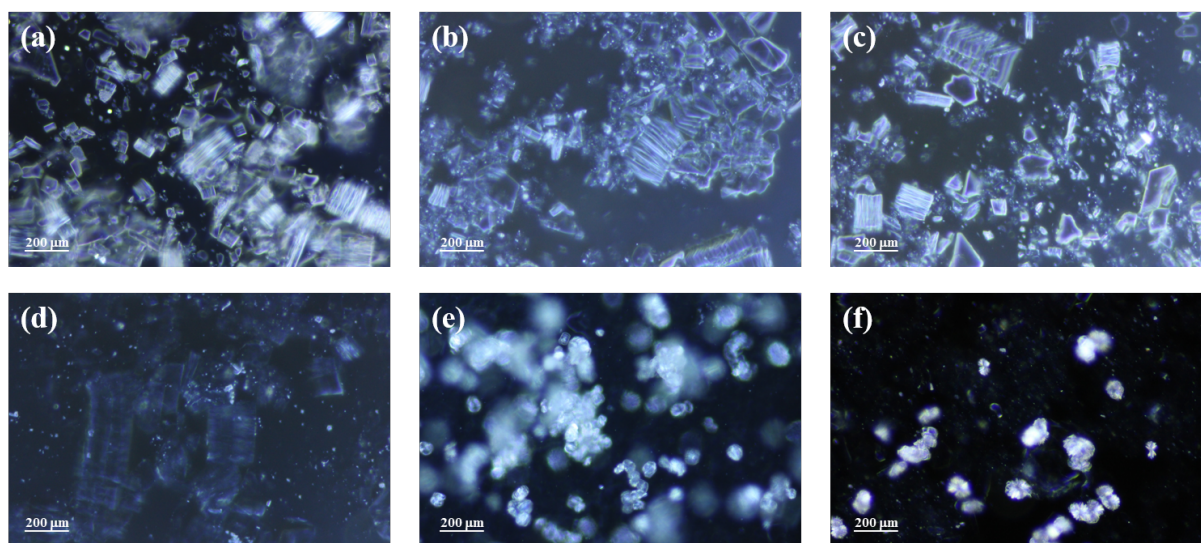


Figure 1-33 : Clichés de microscopie optique (agrandissement $\times 10$) des cristaux de $[\text{BuNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ présents dans la phase gel des échantillons : (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 9 et (f) 10 de la Figure 1-32.

Pour les mélanges de solvants DES + eau ayant une fraction volumique en eau inférieure à 50%, la taille du cristal augmente suivant son axe. Pour ces taux, les cristaux ont la forme d'accordéons dans le solvant. En revanche, pour les fractions supérieures à 60%, le cristal se referme sur lui-même. Dans ce cas, il ressemble plus à une bille dans le solvant. En effet, ces aspects ont été également observés dans les phases solides au fond des tubes 1 et 11.

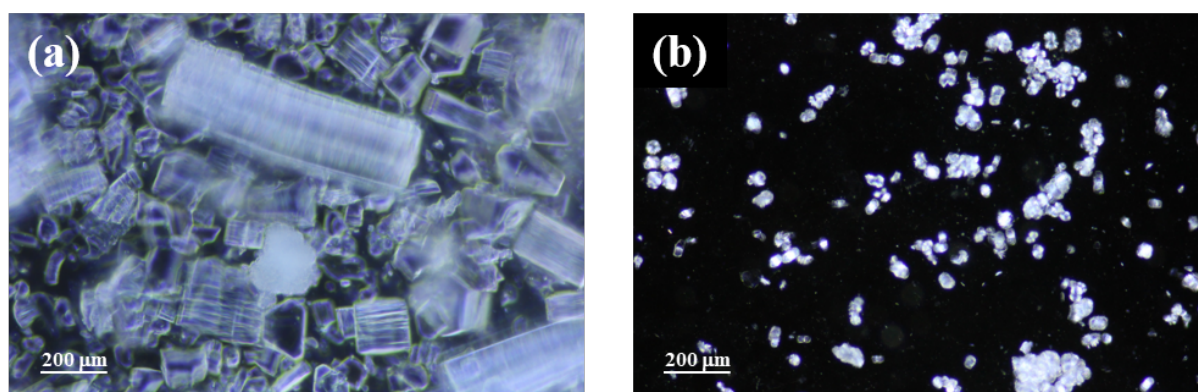


Figure 1-34 : Clichés de microscopie optique (agrandissement $\times 10$) des cristaux de $[\text{BuNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ présents dans la phase solide des échantillons : (a) 1 et (b) 11 de la Figure 1-32.

En absence d'eau (ou à des taux très faibles) les cristaux s'allongent sous forme d'accordéons (Figure 1-34-a). Dans l'eau pure, ces derniers semblent se comporter

différemment en optant des formes qui ressemblent à des billes (Figure 1-34-b) en se rapprochant les unes des autres.

Lorsque la fraction volumique de l'eau est de 50%, les observations par microscopie optique (Figure 1-35-a) montrent un taux de présence des cristaux dans le solvant très faible par rapport à celui des échantillons décrits ci-dessus. En effet, ceci peut être expliqué par la diminution de leur taille. Les études par MEB (Figure 1-35-c) ont montré, par la suite, la présence de quelques feuillet superposés les uns sur les autres dans le solvant DES-1. D'autre part, les cristaux présents dans l'échantillon 7 (avec une fraction volumique de l'eau = 60%) sont de taille plus petite (Figure 1-35-b) que celles des échantillons étudiés ci-avant. Nous notons également la présence de quelques feuillet individuels (Figure 1-35-d) observés en MEB. Ces derniers s'accompagnent de quelques feuillet superposés.

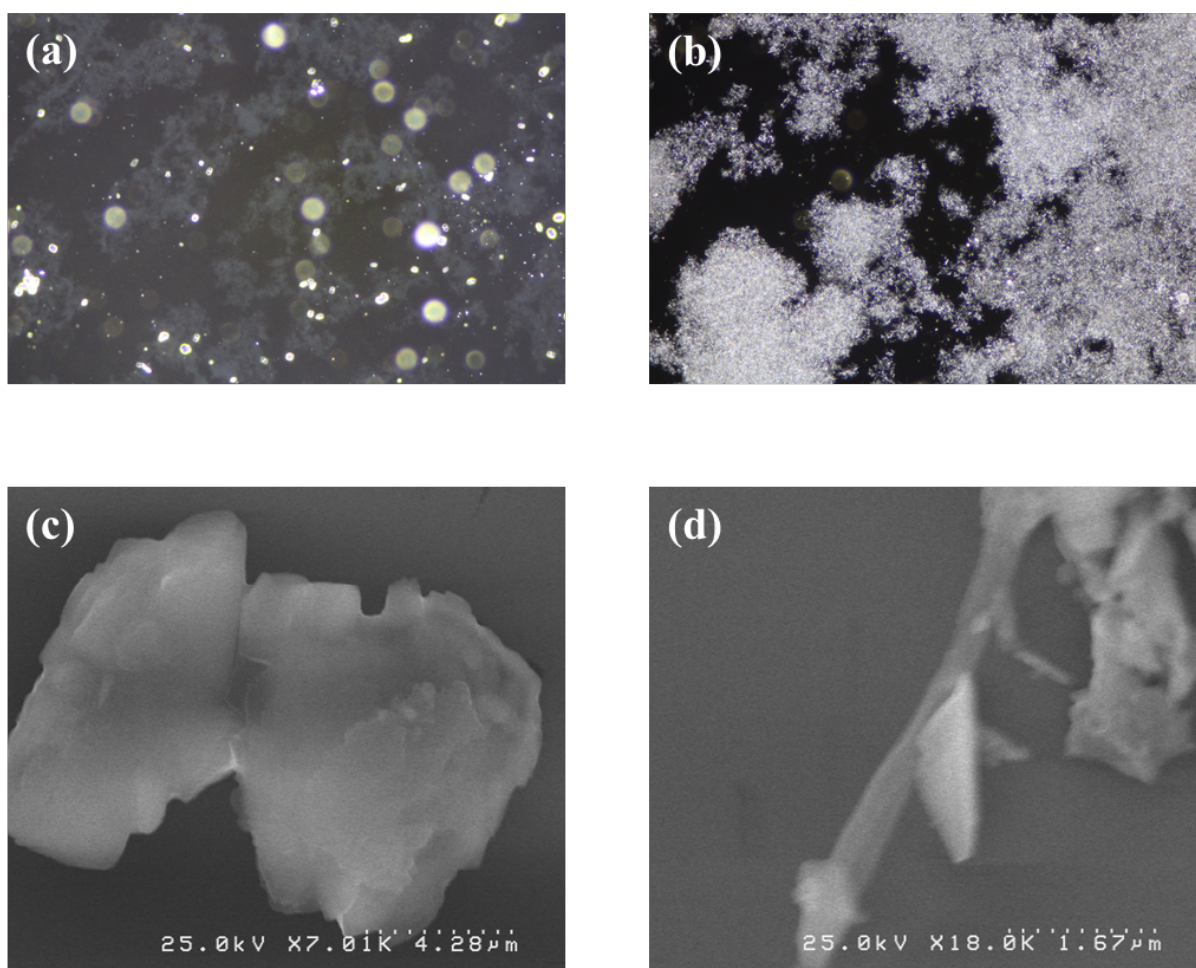


Figure 1-35 : Clichés de microscopie optique (agrandissement $\times 10$) et de MEB des échantillons 6 (a et c respectivement) et 7 (b et d respectivement) présentés dans la Figure 1-32.

4.3.4. Résultats et discussion

La synthèse des différentes phases d'aluminophosphates lamellaires par voies hydrothermale et solvothermale a permis l'obtention de cristaux de tailles et de formes différentes. La DRX nous a permis, d'une part, de vérifier la nature de la phase obtenue et de la comparer aux résultats théoriques et de la bibliographie. Ceci nous permet de confirmer l'obtention de la phase désirée. D'autre part, nous avons pu estimer les paramètres de maille par l'intermédiaire du logiciel DIFFRACT.EVA.

Les études des premiers essais d'exfoliation des LAPs dans les solvants DES ont été réalisées par l'intermédiaire des observations par microscopie optique. Parmi ces derniers, le solvant nommé DES-1 a permis d'observer un effet sur les cristaux de LAP-Bu-180-19. En effet, en fonction du taux de présence de l'eau dans ce solvant, le comportement des cristaux change. D'une part, pour des taux inférieurs à 50%, les cristaux s'étirent sous forme d'accordéons dans le solvant. Ceci peut être expliqué par l'insertion des molécules du solvant entre les feuillets entraînant l'augmentation de la période lamellaire. Par conséquent, la taille des cristaux augmente suivant la direction perpendiculaire au plan des feuillets. Cette séparation peut entraîner dans le cas extrême la séparation des feuillets en monofeuillets. Il semble qu'une séparation en plusieurs multi-feuillets (feuillets superposés) a lieu quand le taux de présence de l'eau atteint 50%. D'ailleurs il est possible de noter la présence de quelques feuillets individuels lorsque ce taux est de l'ordre de 60%. En revanche, une fois dépassé ce taux, les cristaux ont tendance à se refermer sur eux-mêmes. Les observations en microscope optique montrent des cristaux de petite taille (comparément à leur taille initiale) sous forme de sphère.

Cette étude, bien qu'elle puisse être considérée comme une première tentative d'exfoliation des LAPs dans les solvants DES, a permis l'obtention de résultats intéressants. En effet, nous pouvons déduire que cette approche permet la séparation des feuillets, voire en quelques monofeuillets. D'ailleurs, en optimisant le protocole d'exfoliation, nous pourrions avoir davantage de feuillets d'aluminophosphates poreux complètement exfoliés.

5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, ont été rapportées la synthèse et l'exfoliation des matériaux 2D choisis pour cette étude. Ils ont été caractérisés par différentes techniques, notamment, la DRX, la microscopie optique, le MEB et l'AFM. Après l'étude de ces différents résultats il est

possible d'émettre quelques conclusions concernant la taille et l'épaisseur des feuillets obtenus à la suite de l'exfoliation.

Dans le cas de la synthèse de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, la taille des feuillets $\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$ est d'autant plus grande que le temps de synthèse du précurseur $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ est plus long. Des impuretés ont résulté de l'échange cationique, à savoir les ions nitrates (NO_3^-) qui proviennent de l'acide nitrique utilisé pour cet effet. Ces derniers peuvent être enlevés en majeure partie par des lavages successifs à l'éthanol par centrifugation. Un contrôle du pH du surnageant résultant peut être effectué. Ce pH doit être aux alentours de 7 à la fin du lavage. Cette étape peut se compléter d'une dialyse, si nous souhaitons éliminer au maximum toute trace d'ions nitrates. L'estimation de leur concentration peut se faire par l'intermédiaire d'un test JBL. Mis au contact de l'eau ultrapure, les feuillets $\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$ s'éloignent les uns des autres en formant une suspension colloïdale. Les études par AFM révèlent l'obtention de monofeuillets d'une épaisseur de l'ordre de 1 nm. Ainsi, nous pouvons déduire que l'exfoliation de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ est assez simple et fait appel à des voies "vertes" comme elle n'implique que l'utilisation de l'eau. Le comportement de ce matériau dans l'eau est donc similaire à celui des argiles. Cependant, la présence d'ions, notamment des cations, peut interrompre le processus et conduire à une précipitation.

L'exfoliation de la bentonite dans l'eau a permis d'avoir des feuillets de taille plus petite que ceux de $\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$. Néanmoins, l'épaisseur a été du même ordre (~ 1 nm). Ainsi, la suspension colloïdale de bentonite obtenue est formée par des nanofeuillets individuels séparés les uns des autres et maintenus en équilibre par les forces électrostatiques attractives de vdW et répulsives qui s'exercent entre eux.

Les suspensions formées de nanofeuillets de $\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$ ou de bentonite, donnent des phases CLs et révèlent leur biréfringence un fois placées entre polariseurs croisés. Cette phase est de nature nématique pour la bentonite et lamellaire pour $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$. Des études plus avancées sur cette dernière seront présentées dans le Chapitre 3.

Le véritable défi qui s'est présenté lors de ces études de synthèse et d'exfoliation, était celui de l'exfoliation de phases d'aluminophosphates. Leur synthèse a été réalisée par des voies hydrothermales et solvothermales. Elles ont l'intérêt d'être efficaces et simples à mettre en place. L'obtention de ces matériaux implique l'utilisation de solvants organiques plus ou moins dangereux, ce qui rend leur protocole de synthèse moins "vert". Malgré cela elles permettent d'avoir des cristaux de tailles variables en diminuant ou prolongeant leur temps de synthèse.

L'intérêt de synthétiser de grands cristaux est d'avoir des feuillets larges à la suite de l'exfoliation. Les essais effectués sur un lot d'une synthèse de longue durée ont permis d'avoir des premiers résultats exploitables. Une extension de la taille des cristaux suivant une direction privilégiée (nous supposons que c'est la direction perpendiculaire au plan des feuillets) a été obtenue quelques minutes après l'ajout du solvant. L'étude a été suivie au cours du temps. Un premier feuillet individuel a pu être observé au bout de 6 mois de vieillissement des échantillons. Cette approche novatrice a été appuyée et confirmée par des études en MEB sur quelques échantillons. Afin de pouvoir étudier cette exfoliation sur une durée plus courte, nous avons choisi de synthétiser des cristaux plus petits dans un premier temps. L'étape suivante sera d'étudier davantage les mélanges de solvants polaires à utiliser ainsi que le protocole à adopter afin d'optimiser les résultats.

Chapitre 2 : Méthodes de caractérisation

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des méthodes expérimentales permettant de caractériser les échantillons étudiés au cours de cette thèse. Nous abordons en premier lieu les principes généraux de ces méthodes. Nous présentons ensuite les protocoles de préparation des échantillons et d'utilisation de l'appareil. Nous indiquons aussi les paramètres fixés pour ces études de caractérisation des matériaux en question. Nous expliquerons également les raisons pour lesquelles nous avons choisi d'utiliser ces méthodes.

1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon au cours du temps et en fonction de la température. En effet, la température varie selon une rampe choisie par l'utilisateur au moment de la saisie des paramètres de l'analyse. Typiquement, l'échantillon est placé dans un creuset relié par une canne à une microbalance à l'intérieur du four. Dans ce dernier circule un gaz de balayage qui peut être de l'air, l'argon, l'azote, l'oxygène, ou autre. L'ATG permet de qualifier la stabilité thermique de l'échantillon par observation des effets d'évaporation, de décomposition thermique, d'absorption ou de désorption, d'oxydation ou de réduction, de sublimation, ... Selon le cas, la variation de masse peut donc correspondre à une perte de masse (dans le cas de déshydratation, de décarbonatation, de désorption ou de réduction) ou un gain de masse (dans le cas d'adsorption ou d'oxydation). D'ailleurs, elle permet de repérer les températures auxquelles des réactions chimiques peuvent avoir lieu.

Les analyses thermogravimétriques des matériaux étudiés ont été réalisées sur un appareil TGA Q50 de TA INSTRUMENTS. Les échantillons (63,8 – 114,4 mg) ont été placés dans des creusets en platine. Ils ont été chauffés à une vitesse de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous une atmosphère inerte (N_2) jusqu'à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les résultats des analyses ont été traités avec le logiciel TA Universal Analysis. Ces analyses ont été effectuées afin de déterminer les fractions massiques de nanofeuillets dans les lots initiaux des différentes suspensions utilisées. Ces dernières ont été utilisées pour préparer toutes les séries d'échantillons présentées dans ce manuscrit.

2. La boîte d'observation de la biréfringence

La boîte d'observation de la biréfringence est un appareil qui permet de mettre en évidence la biréfringence que peuvent présenter certains échantillons. Cette caractéristique optique appartient aux matériaux qui possèdent au moins deux indices principaux de réfraction. Elle est composée de deux filtres polarisants succédant à une source de lumière. Le premier filtre, appelé polariseur, possède une direction fixe. Le deuxième est l'analyseur et sa direction peut être ajustable.¹⁰¹

Rappelons d'abord quelques notions concernant la propagation de la lumière. La lumière est par définition une onde électromagnétique visible. Elle est donc constituée d'un champ électrique (\vec{E}) perpendiculaire à un champ magnétique (\vec{B}). Ces deux champs sont perpendiculaires à la direction de la propagation (Figure 2-1). Sa longueur d'onde est comprise entre 400 et 700 nm (Figure 2-2).

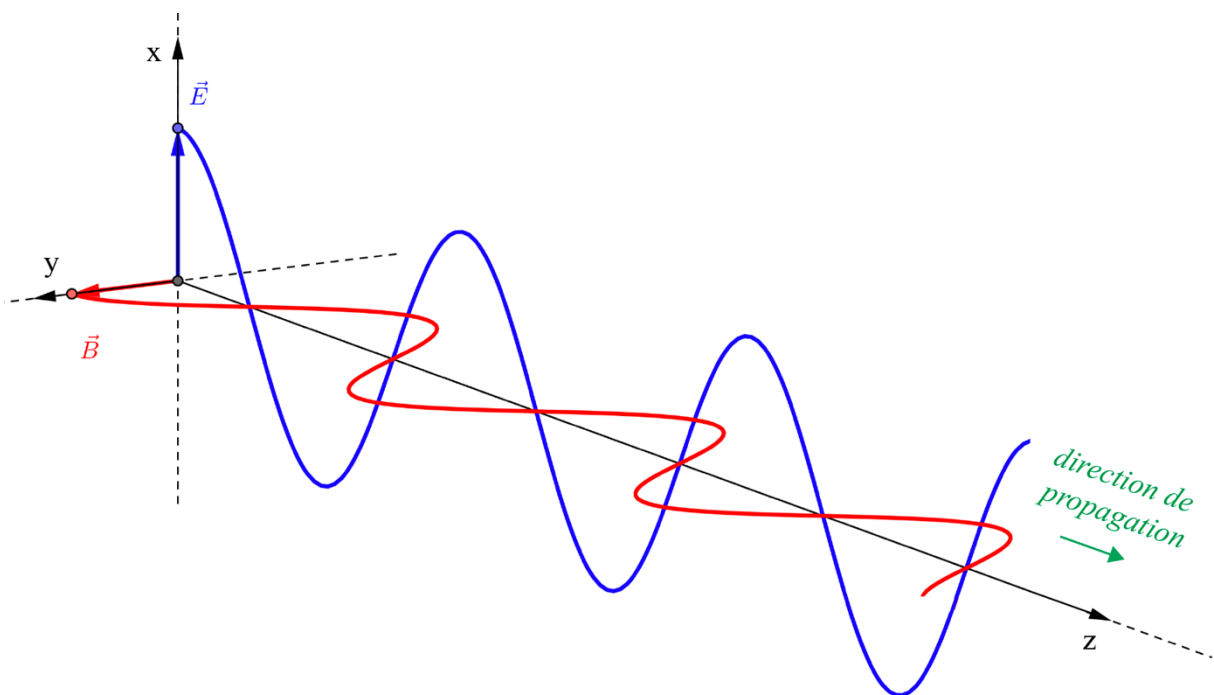


Figure 2-1 : Présentation schématique des composantes d'une onde électromagnétique de polarisation rectiligne se propageant à travers le vide suivant l'axe z. La composante électrique \vec{E} (flèche bleue) oscille sinusoidalement suivant l'axe x tandis que la composante magnétique \vec{B} (flèche rouge) oscille suivant l'axe y. Les champs \vec{E} et \vec{B} sont en phase.

Notons qu'il existe trois principaux types de polarisation du champ. Outre la polarisation rectiligne (Figure 2-1), il y a la polarisation circulaire ou encore la polarisation elliptique. Pour avoir une polarisation rectiligne par exemple, il convient d'utiliser un polariseur (filtre

polarisant) qui permet d'éliminer toutes les composantes du champ électrique qui sont perpendiculaires à sa direction de polarisation.

Les ondes électromagnétiques

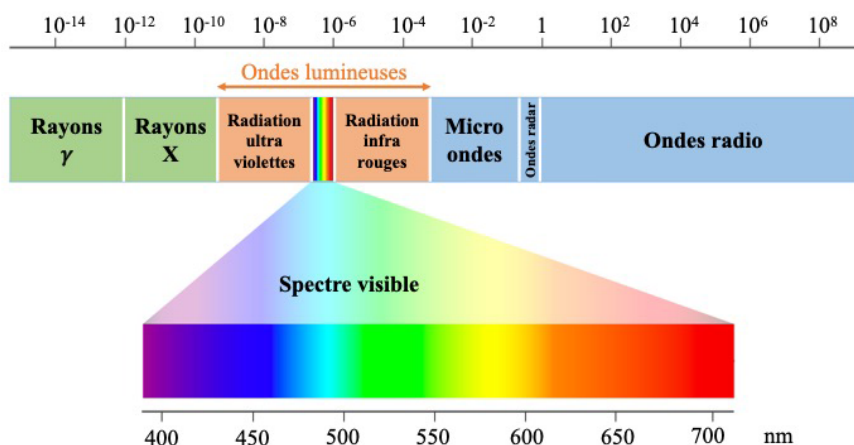


Figure 2-2 : Schéma illustrant les différentes ondes électromagnétiques en fonction de leurs longueurs d'ondes.

C'est en effet le cas du polariseur de la boîte d'observation de la biréfringence. Si l'axe de l'analyseur est parallèle à l'axe du polariseur, la lumière sera transmise telle qu'elle est par le polariseur. L'analyseur n'aura donc aucun effet sur elle (Figure 2-3-a). En revanche, si l'axe de l'analyseur est perpendiculaire à celui du polariseur, la lumière sera totalement absorbée par l'analyseur et aucune transmission n'aura lieu (Figure 2-3-b).

Lorsque la lumière transmise par le polariseur passe à travers un échantillon biréfringent, elle se partage en deux rayons de polarisations différentes qui se propagent à des vitesses différentes. Chaque rayon suit un chemin optique légèrement différent de l'autre. A la sortie de l'échantillon, ces deux rayons se recombinent. Il en résulte un changement de la polarisation qui permet à l'analyseur de laisser passer une partie de la lumière. C'est donc la raison pour laquelle un échantillon peut apparaître lumineux entre polariseurs croisés.

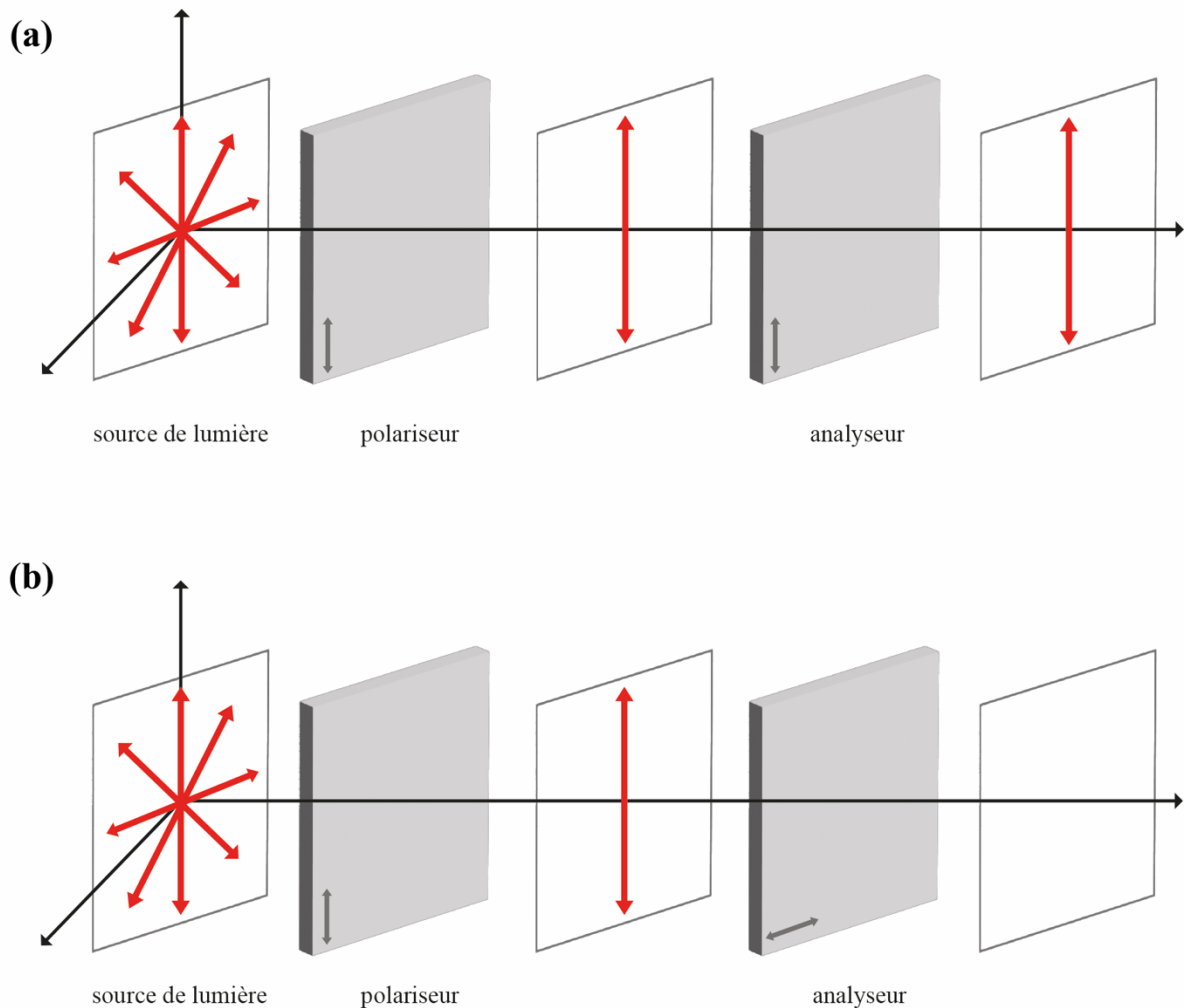


Figure 2-3 : Présentation schématique de (a) la transmission partielle de la lumière traversant deux filtres polarisants parallèles et (b) son absorption totale par les deux filtres polarisants croisés.

Grâce à cet appareil, nous sommes capables de différencier entre une phase CL (Figure 2-4-b) et une phase liquide ordinaire (Figure 2-4-a). Rappelons qu'un CL présente un ordre (positionnel et/ou orientationnel) à longue portée de ses constituants. Selon sa nature, il peut être caractérisé par une biréfringence. Quand la concentration d'un échantillon n'est pas suffisante pour avoir une phase CL, il peut présenter dans certains cas une biréfringence transitoire. Il est également possible qu'aucune biréfringence ne soit détectée. La biréfringence transitoire est un phénomène qui peut être observé au moment de l'agitation de l'échantillon entre polariseurs croisés. Il est appelé "biréfringence d'écoulement". Ce phénomène est observé pour tout échantillon ayant une concentration proche de celle d'apparition de l'ordre cristallin¹¹⁴ (Figure 2-4-c).

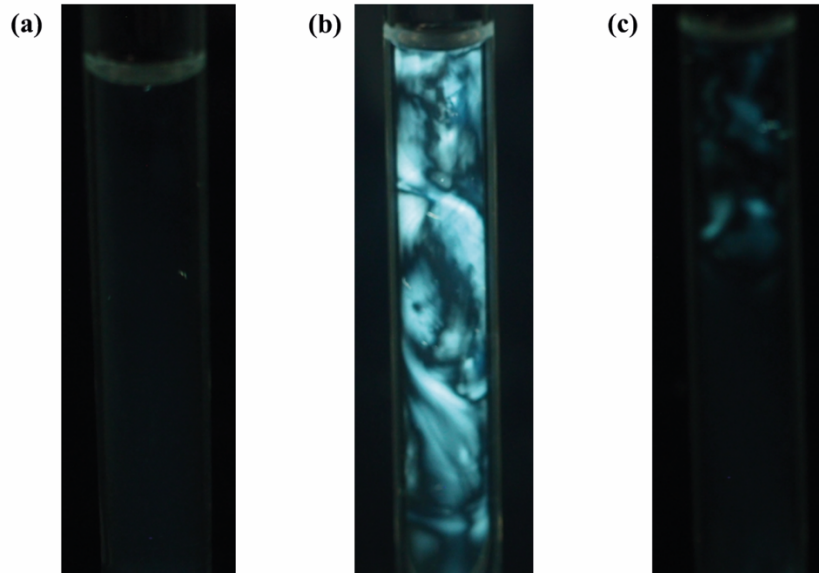


Figure 2-4 : Photographies entre polariseurs croisés d'échantillons présentant (a) une phase liquide ordinaire (eau), (b) une suspension cristal liquide de H3 montrant la biréfringence et (c) une suspension très diluée de H3 sous écoulement et montrant la biréfringence d'écoulement.

Pour vérifier la présence d'une phase CL dans les échantillons étudiés, ils étaient placés à l'intérieur de la boîte d'observation de la biréfringence. L'analyseur a été ajusté de telle sorte que son axe soit perpendiculaire à celui du polariseur. Des photographies de séries d'échantillons ont été prises avec un appareil photo Olympus XZ-1.

3. Microscopie Optique

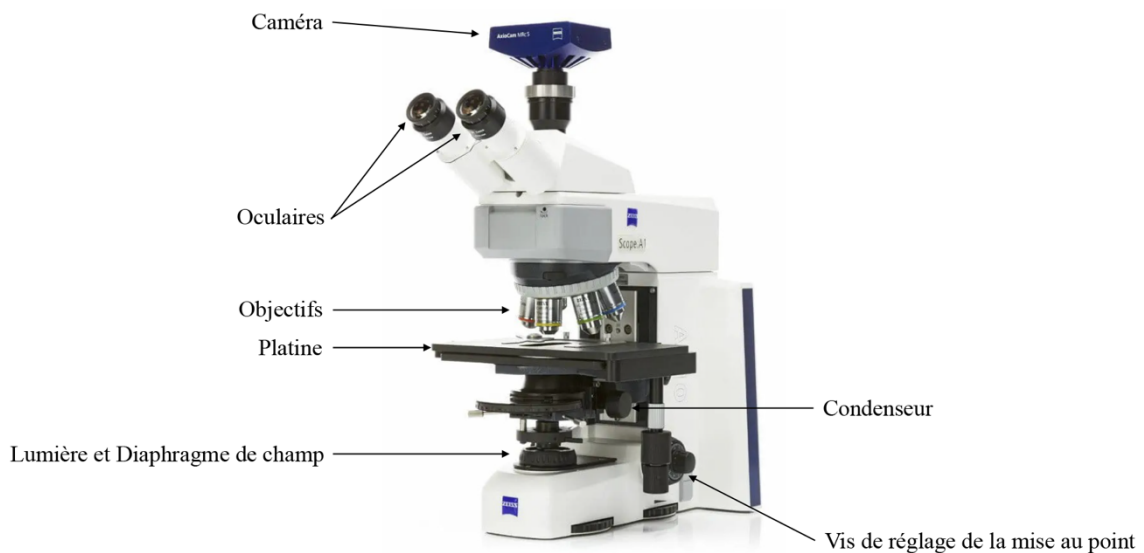


Figure 2-5 : Présentation d'un microscope optique et de ses principales composantes.¹¹⁵

Le microscope optique est l'un des outils les plus anciens et les plus largement utilisés dans le domaine de la recherche¹¹⁶. De nos jours, nous retrouvons différentes techniques de

microscopie optique. Outre les techniques d'imagerie traditionnelles telles que la microscopie à champ clair et la microscopie à lumière polarisée, nous disposons aujourd'hui des microscopies à fluorescence et confocale ainsi que la microscopie optique non linéaire.¹¹⁷

Nous nous intéressons ici à la microscopie confocale en plus des techniques traditionnelles.

Définissons d'abord ce qu'est un microscope optique : c'est un instrument qui permet d'agrandir l'image d'un échantillon. Pour ce faire, il nécessite une source de lumière et des séries de lentilles. Il est constitué de différentes composantes tel qu'illustré dans la Figure 2-5. Ces dernières forment deux familles de plans focaux conjugués. Un ensemble constitue donc les plans de champ (Figure 2-6 gauche) et le reste constitue les plans d'ouverture (Figure 2-6 droite). La formation de l'image est relayée par ces plans. En effet, les positions correspondantes aux plans focaux du condenseur et de l'objectif sont ajustables.

Les plans focaux conjugués

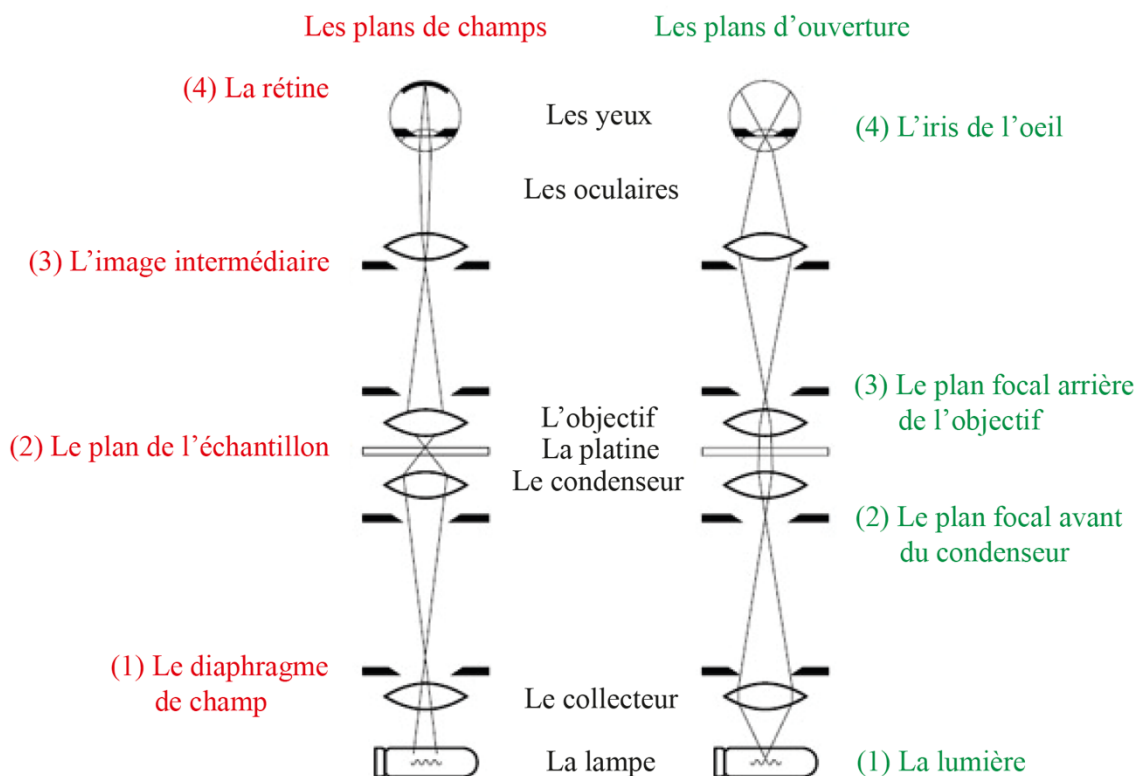


Figure 2-6 : Présentation schématique des différents plans focaux d'un microscope optique.¹¹⁸

Il est en effet possible d'utiliser un dispositif de détection de la lumière tel qu'une caméra pour pouvoir collecter des images. D'ailleurs, d'autres éléments peuvent être couplés au microscope optique, notamment des filtres, des lames à retard (lame $\lambda/2$, lame $\lambda/4$,...), un

système polariseur/analyseur,... Ils permettent ainsi de varier les études et de donner lieu à de nouvelles découvertes.

3.1. Microscopie optique à champ clair

En microscopie optique à champ clair, une lumière blanche focalisée par une lentille de condenseur pointe vers l'échantillon. A son tour, il transmet une lumière qui sera collectée par l'objectif et transférée aux oculaires, formant ainsi son image sur la rétine des yeux de l'observateur. Le principe décrit ci-dessus est illustré dans la Figure 2-7. En effet, le contraste de l'image observée résulte de l'interaction entre l'échantillon et la lumière lui étant envoyée. Cette interaction peut correspondre à une absorption, une réfraction, une diffusion, une réflexion,...

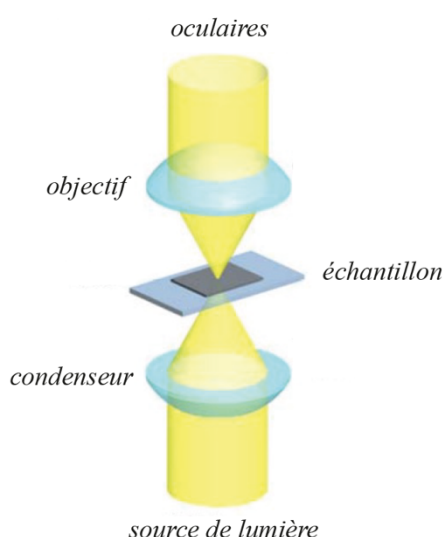


Figure 2-7 : Présentation schématique du chemin optique et de l'emplacement des différentes composantes d'un microscope optique à champ clair.¹¹⁷

Afin d'obtenir une image de bonne qualité (brillante et uniforme), il est nécessaire d'utiliser les conditions "d'illumination de Köhler".¹¹⁸ Le but est d'avoir un champ lumineux uniforme et de même diamètre que le champ visuel (collecté par l'objectif).

Notons également que les caractéristiques de l'objectif et du condenseur jouent un rôle important sur la résolution et le contraste de l'image. Nous nous intéressons ici à l'ouverture numérique, celle qui détermine l'intervalle d'angles dans lequel la lentille du condenseur ou de l'objectif peut recevoir la lumière. La résolution de l'image est optimale quand les deux ouvertures numériques (du condenseur et de l'objectif) sont égales.

Ce microscope optique a été utilisé dans le cadre de cette thèse afin de vérifier l'état des dépôts effectués sur les plaques de silicium (Si) avant et après leur rinçage. Cette étude sera présentée plus en détail dans le Chapitre 4.

3.2. Microscopie optique à lumière polarisée

La microscopie optique à lumière polarisée est généralement utilisée pour étudier les matériaux biréfringents, en l'occurrence les CLs. En effet, l'échantillon est éclairé par une lumière polarisée linéairement grâce à un polariseur situé entre la source de lumière et la lentille du condenseur. La lumière transmise par l'échantillon traverse l'analyseur avant d'être transmise aux oculaires. La position de l'analyseur est ajustable. Il peut être maintenu parallèle ou perpendiculaire au polariseur.¹¹⁷ La Figure 2-8 illustre le chemin optique d'un microscope polarisant.

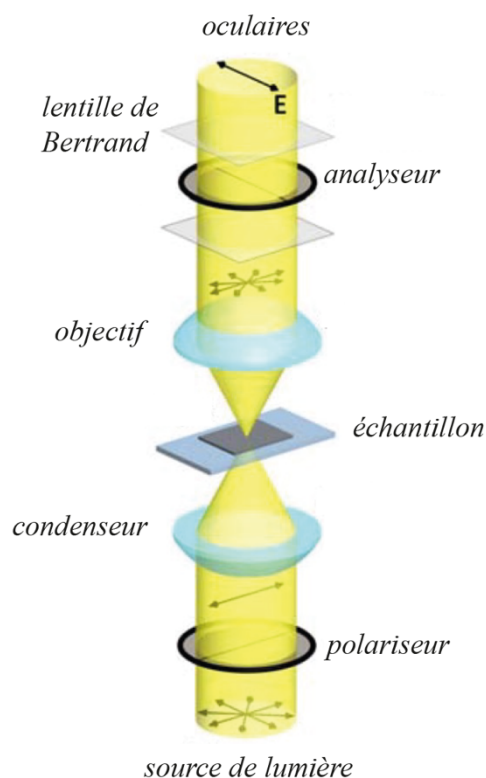


Figure 2-8 : Présentation schématique du chemin optique et de l'emplacement des différentes composantes d'un microscope polarisant.¹¹⁷

Afin d'approfondir les études, il est possible d'introduire une lentille de Bertrand dans le chemin optique du microscope. En effet, elle permet d'étudier plus en détail la biréfringence des matériaux. Elle s'insère entre l'analyseur et les oculaires comme montré dans la Figure 2-8. D'ailleurs, elle permet de mettre au point le plan d'ouverture arrière de l'objectif. Il est donc

possible d'utiliser cette lentille pour ajuster la position du diaphragme d'ouverture du microscope¹⁰¹ (Figure 2-6).

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le microscope AXIOSCOPE A1 de ZEISS muni d'un système polariseur/analyseur. Il nous a permis d'étudier les matériaux 2D que nous avons synthétisés ainsi que leur exfoliation (Chapitre 2). Pour collecter des images, une caméra CANON EOS 2000D a été connectée au microscope.

3.3. Microscopie confocale



Figure 2-9 : Photographie du microscope confocal utilisé pour étudier les dépôts de matériaux 2D sur les transistors.

La microscopie confocale est une technique plus avancée de la microscopie optique. Elle permet d'avoir des images 2D ainsi que des profils 3D pour caractériser, par exemple, la surface des échantillons. Elle utilise un laser comme source de lumière. La principale caractéristique de la microscopie confocale est que l'illumination et la détection de la lumière sont limitées à un même volume de taille réduite. En effet, seule la lumière provenant du volume inspecté atteint le détecteur. L'image confocale est obtenue en scannant toute le volume de l'échantillon point par point.¹¹⁷

Dans le cadre de cette thèse, et pour étudier la fonctionnalisation de résistors à base de nanotubes de carbone (CNTs), nous avons utilisé le microscope confocal DCM8 de LEICA (Figure 2-9). Cette étude sera développée dans le Chapitre 4. L'ensemble des images collectées à la suite du scan de la surface de l'échantillon ont été regroupées en une seule image finale grâce au logiciel LeicaSCAN DCM8 fourni avec le microscope.

4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique fiable qui est couramment utilisée et qui permet d'estimer la taille des feuillets des matériaux 2D exfoliés. Ceci est en effet possible grâce au contraste entre les feuillets nanométriques et le substrat de Si utilisé.

Rappelons d'abord le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB). Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec un échantillon. Il interagit avec ses atomes de surface selon différentes modalités. Nous nous intéressons ici aux deux types d'interactions qui permettent d'obtenir une image caractéristique de la surface de l'échantillon :

→ Les interactions élastiques, définies par les électrons rétrodiffusés, correspondent aux électrons incidents dont la trajectoire change quand ils s'approchent du noyau d'un atome. Ils ressortent alors sans perte notable d'énergie. Ces interactions sont responsables de la définition du contraste dans l'image. Ainsi, une zone contenant des éléments chimiques lourds apparaîtra plus claire qu'une zone composée d'éléments plus légers.

→ Les interactions inélastiques correspondent aux électrons secondaires émis. En effet, quand un électron primaire rencontre un atome situé à la surface de l'échantillon, il peut lui céder une partie de son énergie. Ainsi, l'atome sera ionisé. Afin de retrouver son état stable, l'atome a tendance à émettre un électron de faible énergie (électron secondaire). Ces électrons sont donc responsables de la définition de la topographie de la surface de l'échantillon.

Au cours de ces travaux, nous avons utilisé un microscope Hitachi S-4500 afin de suivre les expériences d'exfoliation et de dépôt. En se basant sur le contraste entre les feuillets et le support, il a été possible d'évaluer qualitativement l'état de l'exfoliation. En outre, cette technique nous a permis de contrôler la qualité de dépôt de matériaux 2D exfoliés sur les substrats de Si. Pour ces études, nous avons utilisé des tensions d'accélération entre 15 et 25 kV avec un courant de 10 mA.

Nous avons choisi d'effectuer une étude rapide et préliminaire au MEB afin de vérifier plusieurs aspects, dont l'uniformité du dépôt par exemple, avant de passer à d'autres techniques chronophages telles que la microscopie à force atomique (AFM). D'ailleurs, cette dernière a été utilisée pour étudier davantage les échantillons optimisés.

5. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique qui permet d'étudier la topographie de la surface d'un échantillon. Ses principales composantes sont présentées dans la Figure 2-10.

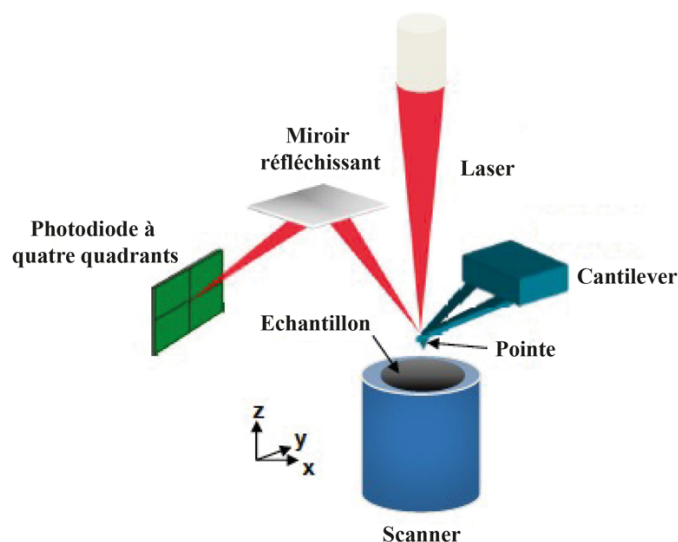


Figure 2-10 : Présentation schématique du principe et des différentes composantes d'un microscope à force atomique (AFM).

L'analyse AFM repose principalement sur les forces d'interaction qui se produisent entre les atomes à la surface de l'échantillon et ceux de la pointe montée à l'extrémité du cantilever. Ces forces entraînent la déviation du cantilever au moment du balayage de la surface de l'échantillon. C'est en effet grâce à ces forces enregistrées que nous pouvons avoir une idée sur la surface de l'échantillon. L'AFM fournit une résolution latérale pouvant atteindre 1 nm ainsi qu'une résolution verticale qui peut aller jusqu'à 0,1 nm.

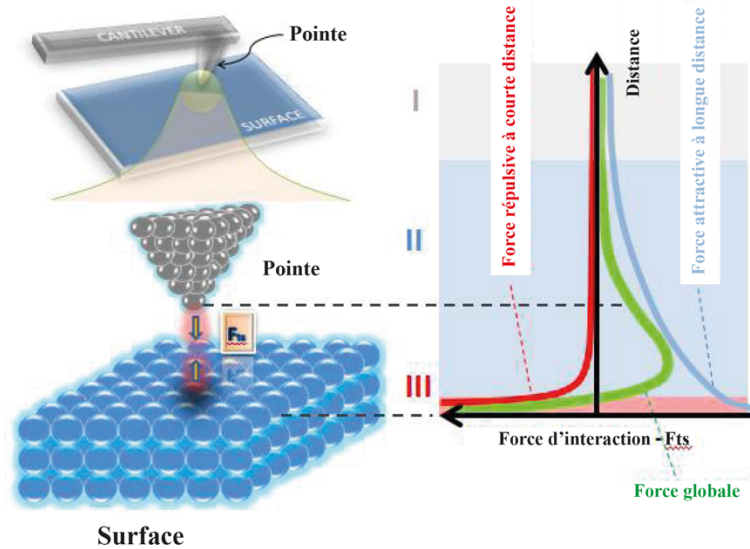


Figure 2-11 : Présentation d'un potentiel d'interaction (de Lennard-Jones) typique (ligne verte) entre la pointe d'un AFM et la surface d'un échantillon. Il présente la somme du potentiel attractif (ligne bleue) et du potentiel répulsif (ligne rouge).¹¹⁹

Les forces d'interaction qui peuvent avoir lieu lorsque la pointe s'approche de la surface de l'échantillon sont des forces d'attraction et de répulsion. En effet, elles dépendent de la distance pointe-échantillon. Elles sont décrites par le potentiel de Lennard-Jones suivant l'Équation 2-1 :

Équation 2-1

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

où ε est l'énergie potentielle minimale (la profondeur du puits) et est reliée à la force avec laquelle les atomes de la pointe et ceux de la surface s'attirent. r est la distance entre ces différents atomes et σ est leur distance d'équilibre correspondant à un potentiel nul.

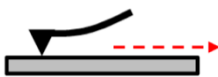
Le premier terme de l'équation (exposant 12) décrit les forces répulsives qui sont dominantes à courte distance. Le deuxième terme (exposant 6) prend en compte les attractions de longue portée et porte le nom des interactions de vdW.

Un potentiel d'interaction typique de Lennard-Jones est représenté dans la Figure 2-11. En effet, la force d'interaction est négligeable pour les grandes distances de séparation (région I). Elle est dominée par les forces attractives lorsque la distance est réduite (région II). Cette dernière peut tendre vers des distances interatomiques. Dans ce cas, les électrons commencent à se repousser. Par conséquent, les forces attractives s'affaiblissent. Lorsque la pointe est en contact mécanique avec la surface, ce sont les forces répulsives qui l'emportent (région III).

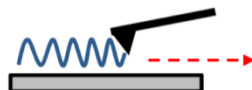
La déviation du cantilever est donc liée à une combinaison de forces attractives et répulsives. En effet, ce dernier fournit des forces de l'ordre de $10^{-9} - 10^{-12}$ N qui permettent à la pointe (à son extrémité) de suivre précisément la topographie de la surface de l'échantillon. Un faisceau laser (longueur d'onde d'environ 650 – 670 nm) est focalisé sur la face arrière réfléchissante du cantilever (au niveau de l'extrémité portant la pointe). Sa réflexion sur un miroir est détectée par une photodiode (Figure 2-10) qui permet de distinguer la flexion du cantilever. L'une des composantes importantes de l'AFM est le scanner. Il est constitué de matériaux piézo-électriques. Ces derniers changent de taille quand ils subissent l'effet d'un champ électrique externe. Le scanner permet donc d'avoir un balayage précis de la surface en contrôlant le mouvement de la pointe dans les trois directions x, y et z.

L'AFM fonctionne selon trois modes différents :

Mode contact



Mode sans contact



Mode intermittent (tapping)



Figure 2-12 : Présentation schématique du comportement du cantilever muni d'une pointe en fonction du mode de fonctionnement de l'AFM.

→ **Mode contact** ; où la pointe est en contact direct avec l'échantillon (Figure 2-12). Le cantilever se courbe alors vers le haut. Ce mode est défini par la région III de la Figure 2-11. Une analyse AFM en mode contact peut se faire à hauteur ou à force constante. A hauteur constante, les matériaux piézo-électriques sont figés le long de l'axe z. Les données obtenues à la suite du balayage de la surface sont donc les forces d'interaction entre la pointe et cette surface. A force constante, la distance pointe-échantillon est contrôlée en surveillant la déviation du cantilever afin de maintenir une force d'interaction constante.

→ **Mode sans contact** ; où la pointe oscille à proximité de la surface (à une distance de 1 – 10 nm) pendant l'analyse. Le cantilever se courbe alors vers l'échantillon (Figure 2-12). Ce mode est défini par la région II de la Figure 2-11. Ce mode est généralement utilisé dans le but de ne pas endommager des échantillons mous. Il est le moins utilisé en raison de sa faible résolution latérale. En effet, la force exercée sur la surface est beaucoup plus faible que celle utilisée dans le mode contact. D'ailleurs, la distance pointe-échantillon est contrôlée en surveillant l'amplitude d'oscillation du cantilever. Ceci permet d'avoir une force d'interaction principalement dominée par les forces d'attraction de longue portée.

→ **Mode intermittent (tapping)** : Dans ce mode, le cantilever est connecté à un composant piézo-électrique qui le fait vibrer à une fréquence de résonance qui peut varier de 100 à 400 kHz. En effet, la pointe s'approche perpendiculairement de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle rencontre sa surface. C'est à ce moment-là que le cantilever commence à osciller (Figure 2-12). Ce mode offre donc un compromis entre les deux modes abordés ci-dessus. La fréquence d'oscillation peut varier avec l'amplitude en fonction des interactions pointe-échantillon. Cependant, il est possible de fixer une fréquence afin d'avoir une meilleure performance. Dans ce cas, si la fréquence change, le cantilever sera mené à déplacer la pointe afin de rétablir la fréquence fixe. La vitesse de balayage dans ce mode est généralement plus faible que celle utilisée pour le mode contact. Elle permet de générer des images topographiques d'un échantillon avec une haute résolution. Il est donc possible d'imager des échantillons avec une épaisseur de quelques micromètres (μm) de manière non destructive. En utilisant ce mode, il est possible d'avoir en plus de l'image topographique, une image de phase. L'image de phase est donc le résultat du décalage de la phase de l'oscillation du cantilever entraîné par les forces d'interaction (attraction et répulsion) entre la pointe et l'échantillon. Il est ainsi possible d'avoir plus d'informations sur la structure de la surface quand elle présente des détails fins car ces derniers peuvent ne pas être clairs sur l'image topographique.¹¹⁹

Ce dernier mode a été utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse. Pour ce faire, nous avons effectué les caractérisations nécessaires grâce à l'AFM Nanoscope[®] IIIa de DIGITAL INSTRUMENTS disponible dans notre laboratoire. La pointe utilisée est en silicium (Si) et est de forme triangulaire. Les substrats utilisés sont des plaquettes de silicium d'orientation (100) et de type p (0,001 – 0,005 $\Omega\cdot\text{cm}$) (NEYCO). Ces études nous ont permis d'évaluer l'exfoliation des feuillets de matériaux 2D et de déterminer quantitativement leur épaisseur. Elles ont été également utilisées afin de caractériser et examiner la qualité des dépôts réalisés par la méthode de la bulle (Chapitre 4).

6. Diffraction et diffusion des rayons X

6.1. Définition et production des rayons X

Comme la lumière visible, les rayons X font partie des ondes électromagnétiques. Leur longueur d'onde (λ) appartient à l'intervalle [0,01 – 10] nm. Par conséquent, l'énergie de leurs photons est donnée par l'Équation 2-2 :

$$E = hc / \lambda$$

où h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière et λ est la longueur d'onde. Pour les rayons X, cette énergie est donc comprise entre 0,1 et 100 keV.

Afin de produire des rayons X, il est possible soit de bombarder une anode métallique tournante par un faisceau d'électrons, soit de les générer par une circulation d'électrons dans un anneau de stockage (le cas des synchrotrons, Figure 2-13). Revenons plus en détail sur chaque cas :

→ Dans le premier cas, l'anode est refroidie par une circulation d'eau constante. Si les électrons du faisceau de bombardement ont suffisamment d'énergie, ils peuvent exciter un électron parmi ceux de la couche de cœur des atomes de l'anode et entraîner son éjection. Afin que l'atome retrouve son état fondamental, un réarrangement des électrons s'effectue pour combler la lacune électronique créée. Ce dernier consiste en la transition d'un électron parmi ceux des couches externes vers le trou laissé. Cet électron, ayant une énergie plus grande, va pouvoir émettre des photons de rayons X à la suite de cette transition. L'énergie de ces photons dépend essentiellement de la nature de l'anode utilisée. Au cours de ces travaux, nous avons utilisé deux sortes d'anodes différentes :

⇒ Une anode en cuivre (Cu) dont la longueur d'onde est $\lambda = 0,1541$ nm.

⇒ Une anode en molybdène (Mo) dont la longueur d'onde est $\lambda = 0,0709$ nm

(Nous ne nous intéressons généralement qu'à la longueur d'onde $\lambda_{k\alpha}$ dont les valeurs sont présentées ci-dessus. Il est cependant intéressant de mentionner que ces anodes sont aussi caractérisées par une autre longueur d'onde $\lambda_{k\beta}$ qui vaut 0,1392 nm pour le Cu et 0,0632 nm pour le Mo).

→ Dans le cas des synchrotrons, les électrons subissent une accélération centrale par l'intermédiaire des aimants de courbure (Figure 2-13). Ces derniers sont nécessaires pour maintenir le mouvement circulaire des électrons. Suivant cette trajectoire, un flux de rayons X est généré par ces électrons. La troisième génération de synchrotron est caractérisée par la présence d'"onduleurs" ou de "wiggler" dans les portions droites du chemin des rayons X. Ces derniers permettent d'avoir des faisceaux de photons beaucoup plus brillants que ceux obtenus avec les aimants de courbure.^{101,120}

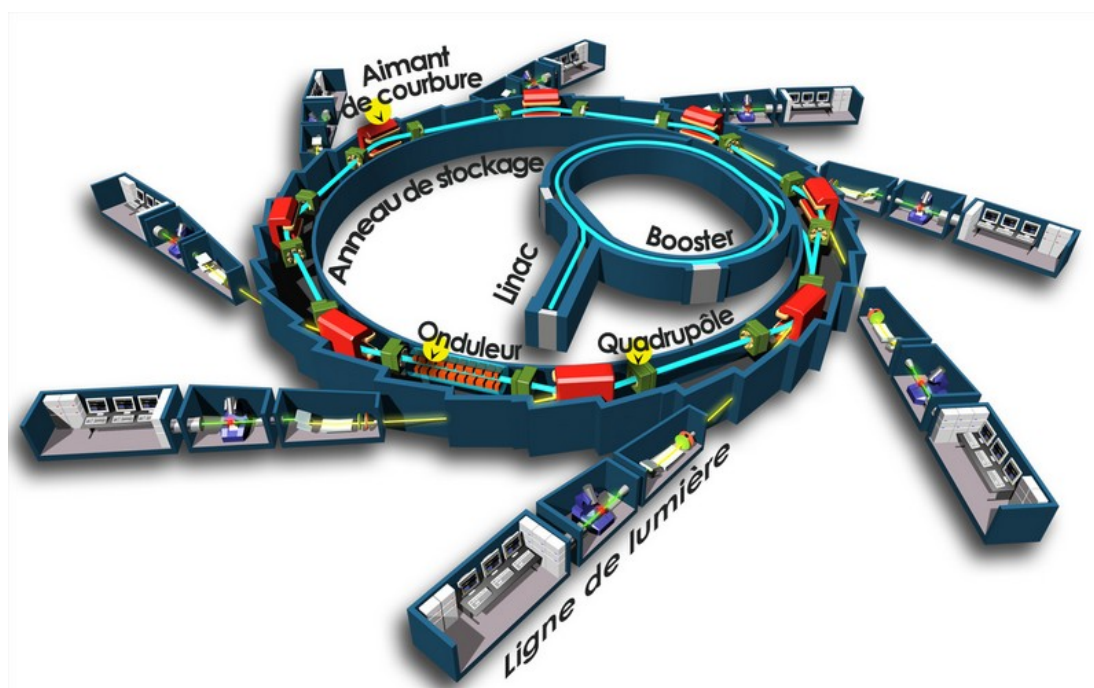


Figure 2-13 : Présentation schématique du principe du synchrotron mettant en évidence ses équipements de base notamment l'accélérateur linéaire, le booster et l'anneau de stockage. Le rayonnement synchrotron est partagé entre les différentes stations expérimentales par des systèmes optiques.¹²⁰

A la rencontre de la matière, les rayons X peuvent être absorbés, réfléchis ou encore diffusés. Dans la suite, nous allons nous intéresser à la diffraction ainsi que la diffusion des rayons X.

6.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique principalement utilisée dans le domaine de la cristallographie. Elle permet de caractériser des matériaux cristallisés en déterminant leur réseau cristallin ainsi que leurs différents paramètres de maille. Cette technique permet également d'estimer la taille des cristallites du solide analysé.

En effet, un solide cristallisé peut être décrit comme un réseau se propageant infiniment dans les trois directions de l'espace (x , y et z). Il est généralement défini cristallographiquement par une maille (Figure 2-14-a). Par définition, une maille est l'association d'un ensemble de points définissant la position des éléments chimiques qui se répètent périodiquement dans l'espace. Cette maille est caractérisée par 3 vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} partageant une origine et faisant les angles α , β et γ entre eux.

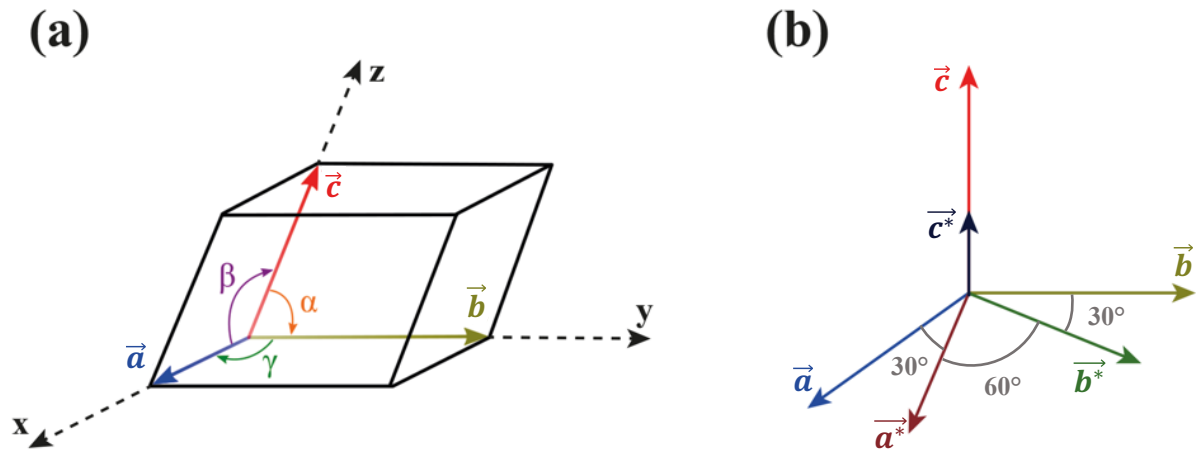


Figure 2-14 : (a) Représentation d'un exemple d'une maille cristalline avec ses paramètres a , b , c , α , β et γ . (b) Représentation de l'espace direct (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) et de l'espace réciproque (\vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^*) pour un système hexagonal défini par $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

La périodicité des nœuds dans l'espace direct est repérée par le vecteur \vec{n} défini par ses coordonnées telles que $\vec{n} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, où u , v et w sont des entiers. Notons qu'en plus de l'espace direct, il existe un espace réciproque défini par les vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* (Figure 2-14-b) tels que $\vec{a} \cdot \vec{a}^*$, $\vec{b} \cdot \vec{b}^*$ et $\vec{c} \cdot \vec{c}^*$ sont tous égaux à 1 et $\vec{a} \cdot \vec{b}^*$, $\vec{b} \cdot \vec{a}^*$, $\vec{a} \cdot \vec{c}^*$, $\vec{c} \cdot \vec{a}^*$, $\vec{b} \cdot \vec{c}^*$ et $\vec{c} \cdot \vec{b}^*$ sont nuls. Dans l'espace réciproque, \vec{n} devient \vec{n}^* avec $\vec{n}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$. h , k et l sont appelés les indices de Miller. \vec{n}^* est par conséquent perpendiculaire par rapport au plan formé par plusieurs nœuds dans l'espace direct. Ce plan est appelé plan réticulaire et est défini par les indices $[hkl]$.

La diffraction des rayons X se fait suivant ces plans réticulaires. La Figure 2-15 représente un exemple d'une coupe de plans réticulaires séparés par la distance interréticulaire d . Les nœuds sont présentés par des sphères rouges. θ représente l'angle de Bragg qui définit l'incidence d'un faisceau de rayons X sur les plans réticulaires d'une même famille. La loi de Bragg s'énonce suivant l'Équation 2-3 :

Équation 2-3

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

où n est l'ordre de diffraction (habituellement nous considérons $n = 1$) et λ est la longueur d'onde des rayons X.¹²¹

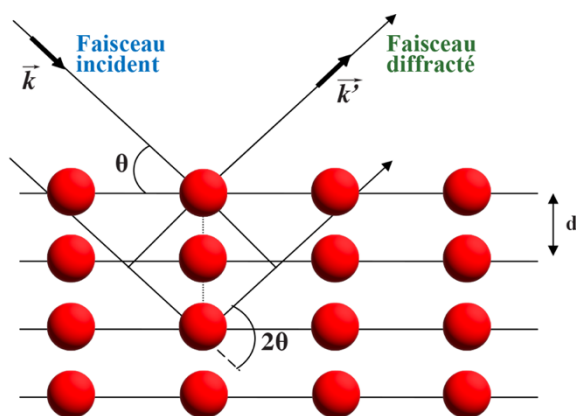


Figure 2-15 : Démonstration de la loi de Bragg pour la réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires séparés par la distance d .

La diffraction des rayons X par les échantillons synthétisés (K3, H3 et LAPs) a été mesurée au CEA sur un diffractomètre à poudre D2 PHASER (Bruker) (Figure 2-16) en mode réflexion Bragg-Brentano à la longueur d'émission du cuivre $K\alpha = 0,1541$ nm, avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 10 mA. L'intensité des rayons X est mesurée par pas de 0,0989 degrés avec un temps d'acquisition de 2 secondes par pas entre 0 et 40° (2θ) pour K3 et H3 et entre 10 et 80° pour les LAPs. Les échantillons de poudre ont été placés dans les porte-échantillons PMMA fournis par Bruker.

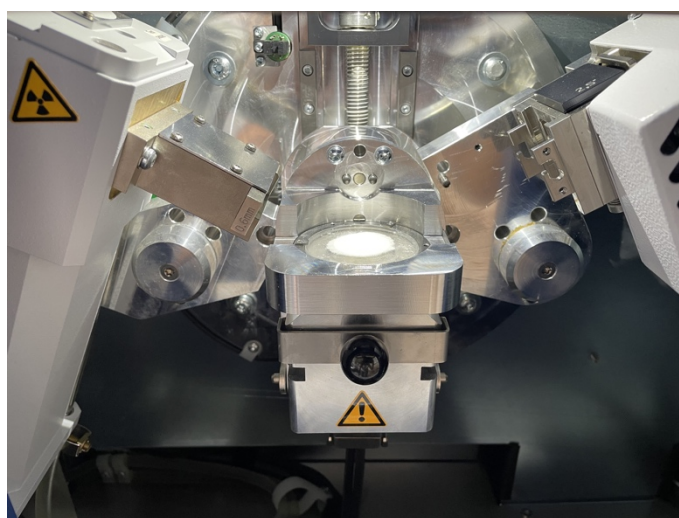


Figure 2-16 : Photographie du diffractomètre de rayons X de poudre D2 PHASER.

Les diffractogrammes obtenus ont été traités avec le logiciel DIFFRAC.EVA. La liste des pics a été comparée à celles disponibles dans la data base afin de déterminer la phase cristalline et de définir les paramètres de maille de ces échantillons. La taille des cristallites (L) est donnée par la relation de Scherrer (Équation 2-4) :

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

où k est le facteur de forme ($k = 0,9$), λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur de raie et θ est l'angle de la raie.

6.3. Diffusion des rayons X

Bien que la diffraction des rayons X ne puisse être utilisée que pour étudier la matière cristalline, la diffusion des rayons X permet d'investiguer même la matière amorphe. Tout comme la DRX, la diffusion des rayons X est basée sur l'interaction des rayons X avec les électrons des atomes. Afin de mieux comprendre le principe de cette technique, considérons un **électron isolé** soumis à une onde électromagnétique polarisée. En raison de sa charge électrique, il commence à vibrer suivant la direction du champ électrique de l'onde incidente. À la suite de cette vibration accélérée, l'électron devient lui-même une source de rayons X. Sa fréquence ainsi que sa longueur d'onde sont identiques à celles de l'onde incidente. Cependant, cette onde générée présente un décalage de phase π (Figure 2-17) par rapport à l'onde de départ (incidente).

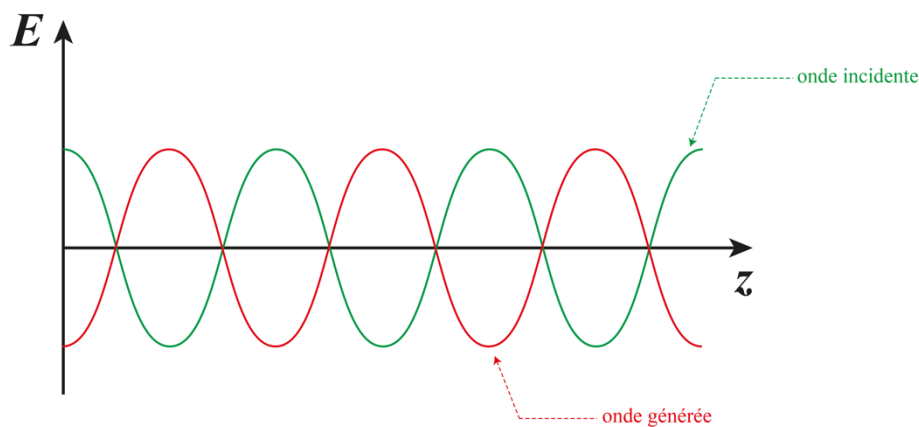


Figure 2-17 : Présentation schématique de la composante électrique spatiale d'une onde électromagnétique incidente et de l'onde résultant de l'accélération d'un électron.

Si l'on considère le **cas général** de la diffusion, il serait indispensable de considérer une onde plane et de tenir compte des interférences entre les différentes particules diffusantes. Le champ électrique peut ainsi être décrit par l'Équation 2-5 :

$$E(r, t) = E_0 e^{i(k.r - \omega.t)}$$

avec k le vecteur d'onde qui est directement lié à la longueur d'onde par la relation : $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, r représente la position, ω est la fréquence angulaire (le nombre d'oscillations par unité de temps) et t représente le temps. Par conséquent, le produit $k.r$ représente la dépendance spatiale de l'onde et $\omega.t$ représente la dépendance temporelle.

Notons qu'il existe deux types de diffusion des rayons X : la diffusion élastique et la diffusion inélastique. Nous parlons de diffusion inélastique lorsque l'énergie du rayon diffusé est différente de celle du rayon incident. Nous ne nous intéressons dans la suite qu'à la diffusion élastique.

Lorsqu'un photon de rayons X entre en contact avec de la matière, il est diffusé par un ensemble de ses électrons en gardant la même longueur d'onde du rayon incident. Nous définissons \vec{k}_i le vecteur d'onde du rayon incident et \vec{k}_d le vecteur d'onde du rayon diffusé (Figure 2-18). L'angle de diffusion entre \vec{k}_i et \vec{k}_d vaut 2θ . Par définition, \vec{q} est le vecteur de diffusion tel que $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$. Sachant que $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d| = \frac{2\pi}{\lambda}$, le vecteur de diffusion peut donc s'exprimer suivant l'Équation 2-6 :

Équation 2-6

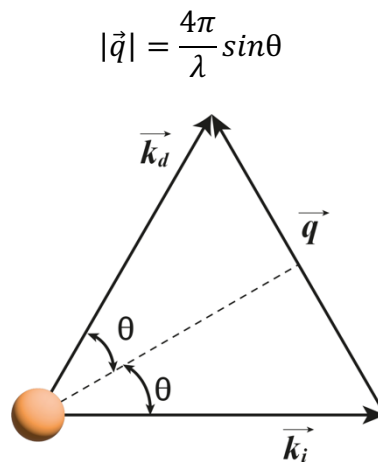


Figure 2-18 : Représentation schématique résumant la diffusion des rayons X par une particule.

La diffusion élastique des rayons X est décrite dans l'espace réciproque. Pour l'étudier, il convient d'utiliser le modèle de la sphère d'Ewald (Figure 2-19) connu sous le nom de la "construction d'Ewald". En effet, la diffusion d'un rayon X par la matière se produit dans toutes les directions avec $|\vec{k}_d| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Il est donc possible de définir une sphère formée par toutes les extrémités dans toutes les directions possibles du vecteur \vec{q} , dont l'origine est O'. Cette sphère a pour centre O, le point d'intersection entre le rayon incident et le rayon diffusé. La distance

qui sépare O et O' vaut $\frac{2\pi}{\lambda}$. Nous avons ainsi décrit ce qu'est la sphère d'Ewald. Pour résumer, la diffusion des rayons X a lieu quand un nœud du réseau réciproque se trouve sur la sphère d'Ewald.¹²²

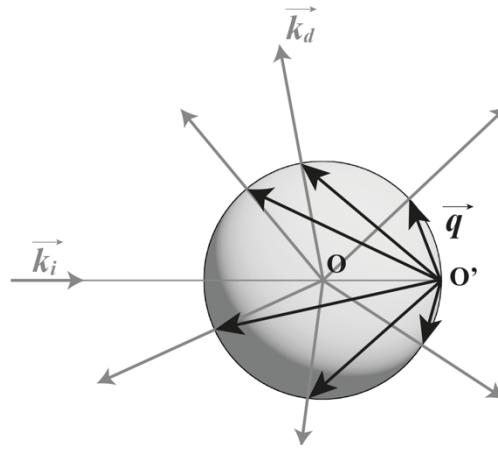


Figure 2-19 : La construction de la sphère d'Ewald.

6.3.1. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion de rayons X aux petits angles est une technique utilisée pour étudier la structure de la matière à l'échelle allant de 1 nm à 1 μ m. Il s'agit dans la plupart des cas de systèmes de particules. Cette méthode permet donc de déterminer certains de leurs paramètres tels que leur taille moyenne, leur forme, leur rapport surface/volume,... L'avantage de cette méthode, et auquel nous nous intéressons dans le cadre de cette thèse, est le fait qu'elle nous permet de distinguer entre les différentes structures de systèmes ordonnés de particules. Ce cas est communément observé pour les cristaux colloïdaux ou encore les cristaux liquides. En effet, ils peuvent présenter différentes phases notamment la phase nématique, lamellaire, colonnaire,...

Les expériences de SAXS réalisées au cours de cette étude ont été faites au centre synchrotron SOLEIL. Cette étude a été menée afin de déterminer principalement la distance interfeuillet présente dans les systèmes exfoliés. Ces expériences ont été effectuées sur la ligne de lumière SWING dont l'énergie du faisceau est comprise entre 5 et 16 keV. La distance détecteur-échantillon peut être ajustée en la variant entre 0,5 et 6,5 m. Cette distance ainsi que l'énergie du faisceau des rayons X jouent un rôle important dans l'exploration du domaine du module de vecteur de diffusion q . Rappelons son expression (Équation 2-6) :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \text{ (nm}^{-1}\text{)}.$$

Pour nos expériences, l'énergie des rayons X utilisée a été de l'ordre de 12 keV correspondant à une longueur d'onde $\lambda = 0,1033$ nm. La distance détecteur-échantillon a été

fixée à 6,226 m afin que le module du vecteur de diffusion q soit situé approximativement entre 10^{-2} et 1 nm^{-1} . La taille du faisceau au niveau de l'échantillon a été d'environ $375 \times 75 \text{ }\mu\text{m}^2$. Le temps d'exposition a été d'environ 0,5 s et la diffusion a été collectée par un détecteur Eiger-4M.

Afin de traiter les résultats obtenus, des procédures habituelles de réduction des données ont été d'abord effectuées avec le logiciel de SWING (Foxtrot 3.4.9). Grâce à ce logiciel, les données peuvent être affichées sous forme de clichés 2D (Figure 2-20-a) ou encore sous forme de profils d'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion (Figure 2-20-b). Ces profils sont obtenus par la moyenne azimutale des clichés SAXS.

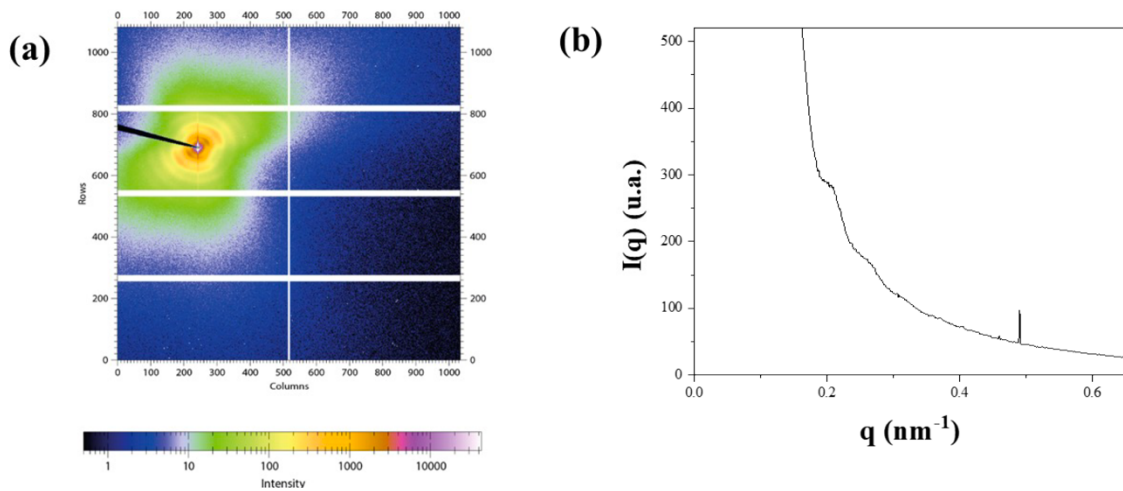


Figure 2-20 : (a) Un exemple de cliché de SAXS et (b) son regroupement radial.

Les résultats SAXS ont été présentés suivant la représentation de Kratky. Elle permet d'obtenir une courbe qui exprime une proportionnalité au facteur de structure $S(q)$. Les données en axe des ordonnées sont obtenues en multipliant l'intensité $I(q)$ par q^2 .¹⁰¹

6.3.2. Diffusion des rayons X à grands angles (WAXS)

La diffusion des rayons X aux grands angles est une technique qui permet d'étudier la matière molle à l'échelle microscopique.

Les expériences de WAXS ont été réalisées en utilisant les installations synchrotrons du centre SOLEIL ainsi qu'un montage de WAXS disponible au Laboratoire de physique du solide (LPS) à Orsay.

La ligne de lumière utilisée pour ces expériences est la même que celle utilisée pour les expériences de SAXS. L'énergie des rayons X utilisée avec la ligne SWING pour cette expérience a été également égale à 12 keV ($\lambda = 0,1033 \text{ nm}$). La distance détecteur-échantillon a été de l'ordre de 0,5 m. A cette distance, les valeurs du module du vecteur de diffusion q se situent entre 0,2 et 20 nm^{-1} . La taille du faisceau et le temps d'exposition ont été les mêmes que

ceux des expériences SAXS. Les procédures habituelles de réduction des données ont été effectuées avec le même logiciel Foxtrot 3.4.9. Afin de traiter les données obtenues, il est possible de les afficher sous forme clichés 2D (Figure 2-21-a) ou bien sous forme de profils d'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion $I(q)$ (Figure 2-21-b). La diffusion de rayons X aux grands angles nous permet de mesurer les distances interfeuillet ainsi que de vérifier l'intégrité des nanofeuillets présents en suspension.

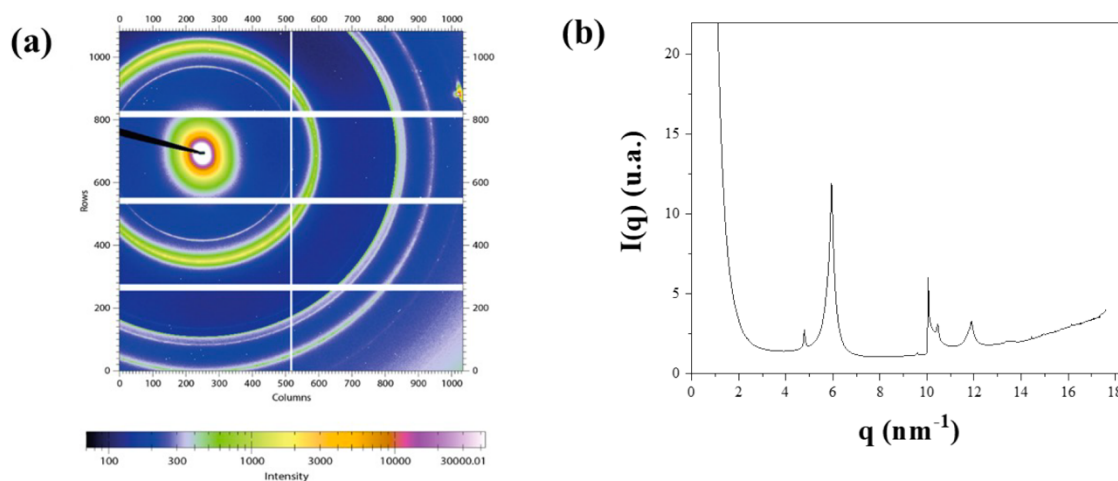


Figure 2-21 : (a) Un exemple de cliché de WAXS et (b) son regroupement radial.

Le dispositif de WAXS installé au LPS est doté d'un générateur à anode tournante au molybdène. L'expérience a été réalisée avec une distance détecteur-échantillon de 120 mm et un temps d'exposition de 4 heures. Les mesures d'intensité diffusée ont été obtenues pour des angles θ entre 0 et 20° (2θ entre 0 et 40°). Le porte-échantillon est une tête goniométrique (Figure 2-22) qui permet d'ajuster l'orientation du capillaire utilisé afin qu'il soit dans la position adéquate (horizontal) avant de lancer les mesures. Les données acquises ont été collectées sous forme de fichier .txt et traitées par le logiciel DIFFRACT.EVA afin d'enlever le bruit de fond.

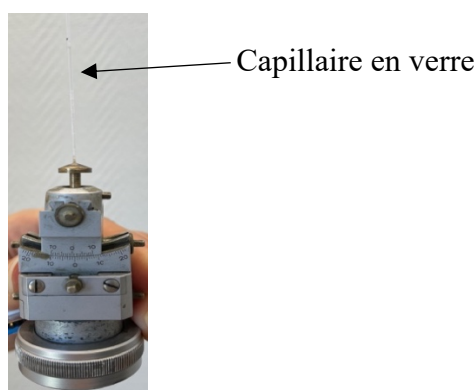


Figure 2-22 : Photographie d'une tête goniométrique portant un capillaire cylindrique en verre.

Afin de préparer les échantillons pour les expériences de SAXS et de WAXS, 30 μL de chaque suspension à étudier ont été introduits dans des capillaires cylindriques en verre de Lindemann de $1,0 \pm 0,1$ mm de diamètre (Glas-Technik & Konstruktion, Allemagne). Ils ont été centrifugés pour quelques secondes afin que la suspension occupe le bas du capillaire et scellés ensuite avec de la colle chaude.

L'ensemble des données collectées a été traité par l'intermédiaire de différents logiciels :

→ **Image** : Développé au laboratoire LPS par M. Denis Petermann. Ce logiciel permet de visualiser les clichés collectés et de calculer les profils d'intensité correspondants de manière interactive (profil le long d'une droite, profil radial, profil le long d'un arc,...).

→ **Origin** : Ce logiciel commercial d'OriginLab permet d'analyser les données en créant des graphiques scientifiques interactifs. Les analyses réalisées à l'aide de ce logiciel consistent en l'analyse des pics obtenus. Grâce à ce logiciel, nous avons tracé les profils de $I(q)$ (pour les données de WAXS) et les courbes proportionnelles au facteur de structure $S(q)$ (pour les données de SAXS). Il nous a été ensuite possible de superposer les courbes obtenues sur un même graphe pour pouvoir déterminer la position des pics et les comparer.

→ **CrystalMaker** et **CrystalDiffra**ct : Ce sont également deux logiciels commerciaux. CrystalMaker permet de visualiser des structures cristallines et moléculaires en créant des illustrations dynamiques avec des animations rotatives. CrystalDiffract permet de calculer les diffractogrammes correspondants aux structures visualisées avec CrystalMaker. Il permet également d'importer plusieurs ensembles de résultats expérimentaux et de les comparer aux données théoriques (calculées par lui-même).

Chapitre 3 : Effet de l'échange cationique sur la mésophase de $H_3Sb_3P_2O_{14}$

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet de l'échange cationique sur la stabilité colloïdale et la phase CL des suspensions de $H_3Sb_3P_2O_{14}$. Cette étude implique l'utilisation de cinq bases alcalines fortes, notamment, LiOH, NaOH, KOH, RbOH et CsOH. De manière générale, nous notons MOH pour l'ensemble des bases utilisées où M appartient à la première colonne du tableau périodique. Les échantillons des divers systèmes obtenus ont été observés en premier lieu en lumière naturelle pour suivre l'évolution de leurs couleurs structurales et entre polariseurs croisés pour évaluer la biréfringence des mésophases présentes. Pour pouvoir identifier la nature des phases obtenues, des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS) ont été menées par la suite.

1. Présentation de la mésophase de $H_3Sb_3P_2O_{14}$

La préparation des suspensions de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ a été réalisée suivant le protocole décrit en détails dans le Chapitre 1. Brièvement, elle consiste à synthétiser en premier lieu la poudre de $K_3Sb_3P_2O_{14}$ qui ne se disperse pas dans l'eau pure à pH neutre. À la suite de multiples lavages avec de l'acide nitrique concentré, nous obtenons la poudre de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ qui résulte d'un échange cationique ($K^+ \rightarrow H^+$). Cette dernière se disperse bien dans l'eau pure conduisant à une suspension colloïdale de nanofeuillets (Figure 3-1) dont l'épaisseur est de l'ordre de 1,2 nm (Figure 3-2). En effet, c'est un système dans lequel les particules (nanofeuillets dans ce cas) d'un composé sont dispersées microscopiquement dans un solvant. Sa stabilité résulte du bilan des forces d'interaction attractives et répulsives qui s'appliquent entre les particules.¹²³



Figure 3-1 : Cliché MEB des nanofeuillets présents dans une suspension colloïdale de $H_3Sb_3P_2O_{14}$.

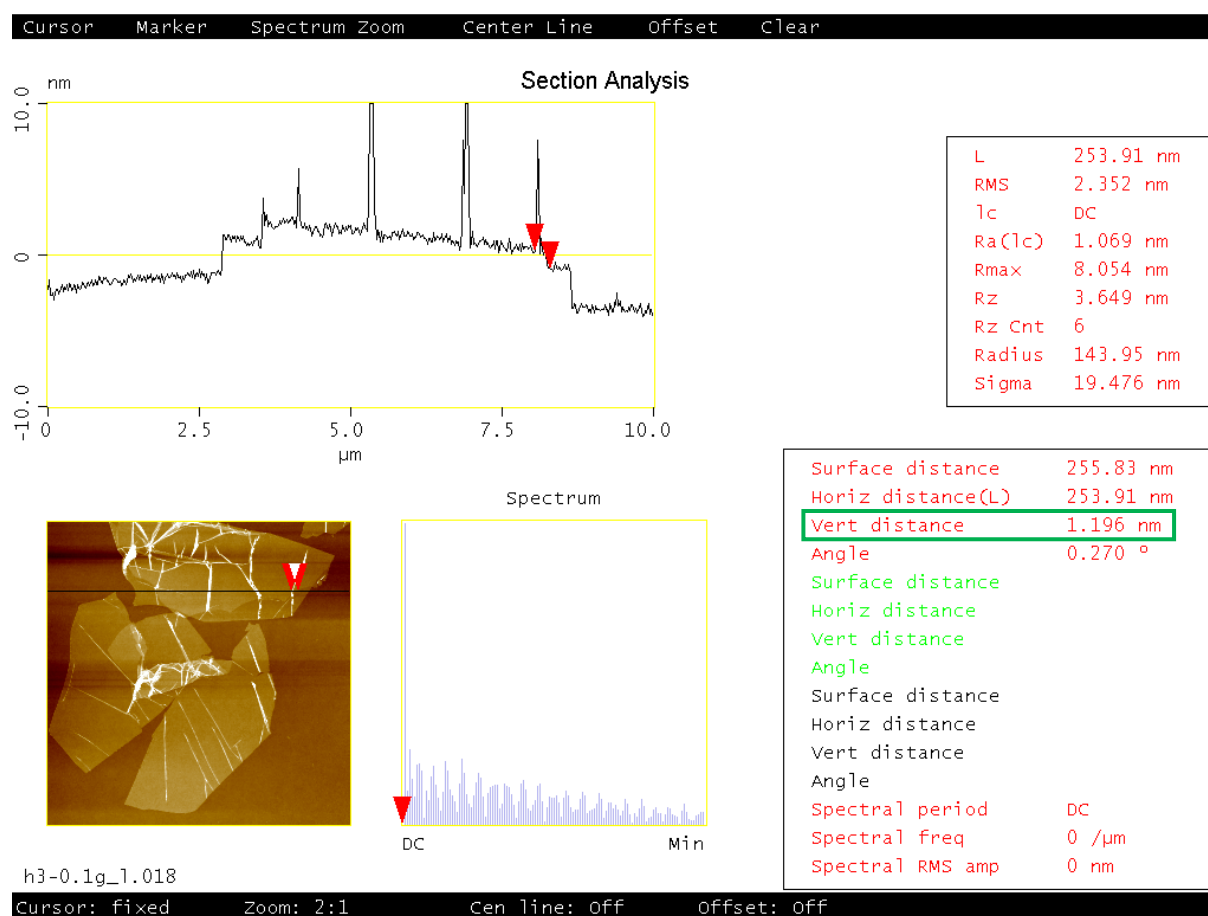


Figure 3-2 : Analyse AFM de nanofeuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ avec un exemple de coupe horizontale montrant que l'épaisseur de ce nanofeuillet est de l'ordre de 1,2 nm.

La dispersion de la poudre de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ dans l'eau pure conduit à une solution mère acide ayant un pH de l'ordre de 1,6 et une fraction massique de nanofeuillets $c_{H_3} = 1,65$ wt%. Par conséquent, les suspensions de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ présentent un comportement similaire à celui d'un acide fort, ce qui va être confirmé dans la section suivante. La possibilité de stabiliser ces suspensions colloïdales à pH neutre pourrait offrir un large éventail d'application pour ces dernières. En effet, la stabilité des suspensions colloïdales dépend essentiellement de la résultante des forces d'interaction qui repose sur plusieurs paramètres physico-chimiques.¹²⁴⁻¹²⁶ Nous pouvons citer à titre d'exemple que le changement de pH ou encore l'augmentation de la force ionique entraînent la déstabilisation des suspensions d'argile dont les particules finissent par flocculer.¹²⁷

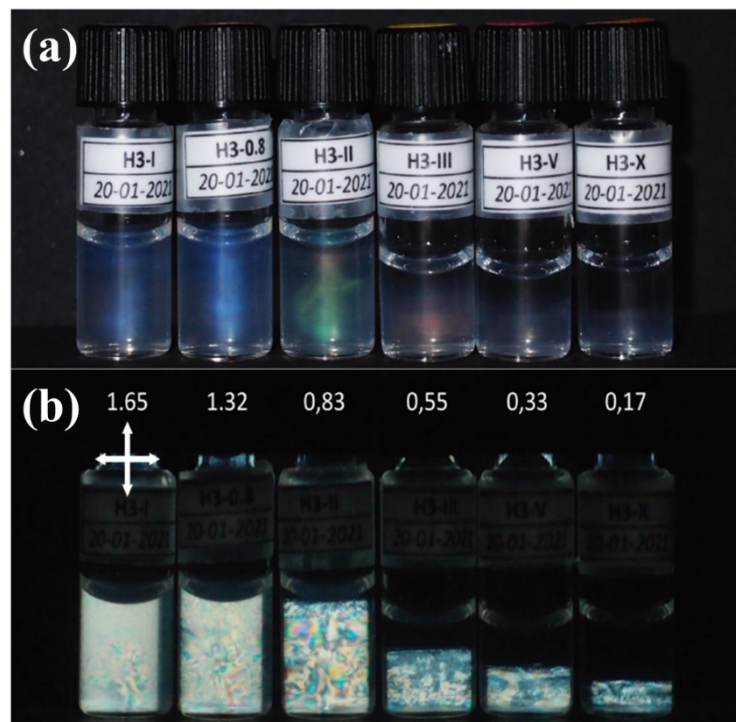


Figure 3-3 : Photographies d'une série de tubes échantillons de fractions massiques en nanofeuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ (c_{H_3}) décroissante de gauche à droite et allant de 1,65 à 0,17 wt% (cf. valeurs en insert) (a) en lumière naturelle montrant le changement de la couleur structurale et (b) entre des polariseurs croisés (flèches croisées) montrant la diminution de la proportion de phase biréfringente avec la diminution de la concentration des nanofeuillets.

La dilution des suspensions colloïdales de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ entraîne un changement de la couleur structurale comme le montre la Figure 3-3-a. En effet, elle évolue progressivement du bleu au rouge lorsque la concentration diminue suggérant l'augmentation de la période lamellaire (d) (introduite dans le Chapitre 1). La longueur d'onde (λ) de la couleur structurale diffractée par l'échantillon peut être donnée par l'Équation 3-1 :

$$2nd \sin \theta = \lambda$$

avec n l'indice de réfraction de l'eau ($n = 1,333$) et $\theta = \pi/2$ (incidence normale) tout en négligeant l'épaisseur des nanofeuillets devant la période lamellaire²⁷.

Entre polariseurs croisés, ces échantillons révèlent de la biréfringence (Figure 3-3-b). Il convient de remarquer que la diminution de la concentration de nanofeuillets (c_{H_3}) va de pair avec la diminution de la proportion biréfringente. Ceci s'explique par des transitions de phases du premier ordre de la phase lamellaire à une phase nématique puis à la phase isotrope qui se produisent afin que le système retrouve son équilibre.¹² Dans ses travaux de thèse, Karin El Rifaii a confirmé ces conclusions en étudiant par SAXS des suspensions de différentes concentrations, et par conséquent différentes couleurs structurales.¹⁰¹ Elle a obtenu des diagrammes montrant des pics équidistants dont la position et la forme confirment la présence d'une phase lamellaire. A partir de ces diagrammes, il est possible de déduire la période lamellaire (d) qui est donnée par l'Équation 3-2 :

$$d = \frac{2\pi}{q_0}$$

avec q_0 le vecteur d'onde du 1^{er} ordre de réflexion lamellaire.

2. Titration des suspensions de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ avec les solutions de MOH

2.1. Protocole expérimental

Afin d'étudier le comportement acido-basique des suspensions de nanofeuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$, leurs titrations ont été effectuées à l'aide d'un titrateur automatique Metrohm (Titrino plus 484). Les bases NaOH et KOH utilisées sont des solutions TITRINORM commerciales (VWR) conçues spécialement pour ces études, et ont une concentration de 0,1 M. En revanche, les bases LiOH, RbOH et CsOH n'ont pas été disponibles en solutions TITRINORM et ont donc été préparées par dissolution de pastilles ou dilution à partir de solutions mères, toutes fournies par Alfa Aesar. Afin de vérifier ou d'ajuster la concentration des solutions préparées à 0,1 M, elles ont été titrées par une solution TITRINORM de HCl (0,1 M, VWR).

Typiquement, 15 mL de suspension de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ (0,16 wt%) ont été titrés par ajout successif de doses d'un volume de 0,01 mL d'une base alcaline avec un débit de $0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sous forte agitation. Ce protocole lent est nécessaire car il s'agit de la titration d'un **acide solide en suspension** par une base moléculaire, pour lequel un ajout d'une quantité de base trop importante entraîne une floculation locale des colloïdes. Ce phénomène est contraignant parce que ces floculats ne se redispersent pas facilement. Pour l'éviter, nous avons choisi le plus faible débit de titration proposé par l'appareil. A la fin de chaque titration, l'électrode a été rincée avec de l'eau déionisée pour la préparer à la titration suivante.

2.2. Résultats et discussion

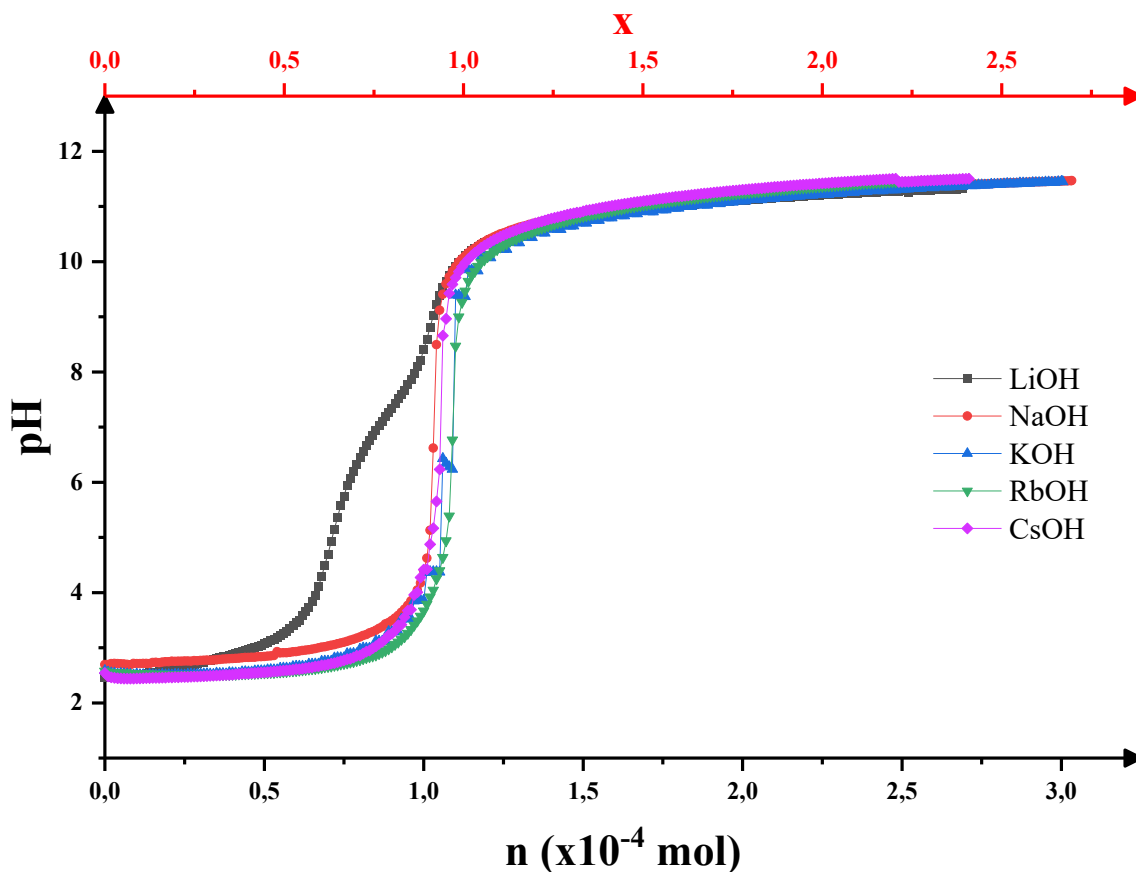
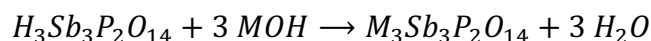


Figure 3-4 : Courbes de titration potentiométrique des suspensions de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ (0,16 wt%) avec différentes bases alcalines (0,1 M) : LiOH, NaOH, KOH, RbOH et CsOH. x (axe supérieur) correspond au taux d'échange cationique théorique.

Les courbes de titration acido-basiques de l'acide $H_3Sb_3P_2O_{14}$ par une base forte : LiOH (noir), NaOH (rouge), KOH (bleu), RbOH (vert) et CsOH (magenta) sont présentées dans la Figure 3-4. Ces courbes présentent l'évolution du pH en fonction du nombre de moles de base alcaline (MOH) ajoutées. Toutes les courbes sont similaires à l'exception de celle de

LiOH. Elles présentent une forme typique de la neutralisation d'un monoacide fort par une base forte en ne présentant qu'un unique point d'inflexion. Ceci correspondant à un échange complet des ions H^+ par les cations alcalins suivant l'Équation 3-3 :

Équation 3-3



Dans le cas de la titration avec LiOH, la courbe noire met en évidence deux points d'inflexion. Ce comportement acido-basique a été rapporté précédemment par Piffard *et al.*⁷⁶ mais sans interprétation. Le Tableau 3-1 regroupe l'ensemble des résultats obtenus par cette étude pour les comparer à ceux déjà publiés.

Tableau 3-1 : Comparaison des résultats expérimentaux obtenus dans cette étude avec les résultats publiés par Piffard *et al.*⁷⁶

Base	Les résultats de cette étude			Les résultats publiés ⁷⁶	
LiOH	1 ^{ère} équivalence	0,071 mmol	63%	0,750 mmol	67%
	2 ^{ème} équivalence	0,102 mmol	91%	1,100 mmol	100%
NaOH		0,104 mmol	93%	1,050 mmol	97%
KOH		0,110 mmol	98%	1,050 mmol	97%
RbOH		0,110 mmol	98%	1,035 mmol	96%
CsOH		0,106 mmol	95%	1,023 mmol	95%

Cette différence du comportement de l'acide phosphoantimonique vis-à-vis des différentes bases alcalines a été également démontrée dans les travaux de thèse de Anne Galarneau.¹²⁸ Nous pouvons donc confirmer la reproductibilité de ces expériences de titrations. Cependant, il est assez surprenant qu'un acide ait un comportement autant dépendant de la base titrante choisie. Afin d'expliquer l'obtention de deux vagues de neutralisation dans le cas de la titration par LiOH, nous pouvons supposer que ceci est lié à la présence de deux sites d'occupation 2 et 1 pour les protons dans la structure cristallographique de l'acide phosphoantimonique.

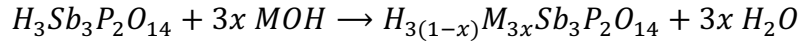
3. Étude des échantillons $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$

Les échantillons $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ préparés suivant le protocole énoncé ci-dessous sont le résultat de la substitution (ou l'échange) d'une partie (x) des protons présents dans la suspension de départ par des cations alcalins M (Li, Na, K, Rb ou Cs). x est appelé **taux d'échange cationique**.

3.1. Protocole expérimental de préparation des échantillons

Afin d'étudier plus en détail la stabilité colloïdale en fonction du pH de la phase lamellaire formée par des nanofeuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$, plusieurs échantillons avec les différents cations alcalin M ainsi que différents taux d'échange cationique (x) ont été préparés, suivant l'Équation 3-4 :

Équation 3-4



Typiquement, les volumes de bases nécessaires pour atteindre les taux d'échange cationique souhaités ont été calculés comme suit :

Dans 5 mL de suspension de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ à 0,025 M (1,65 wt%), le nombre de moles de protons est :

$$n_{H^+} = 3 \times (0,025 \times 5 \cdot 10^{-3}) = 0,375 \text{ mmol}$$

Afin d'atteindre la formulation $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ pour les différents cations alcalins M, il faut donc ajouter un volume $V = 0,375x$ mL de MOH (1 M) (Équation 3-4). Ce volume a été ajouté goutte à goutte à 5 mL de suspension de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ (1,65 wt%) sous forte agitation pour obtenir un mélange homogène. Ensuite, des séries d'échantillons avec différents facteurs de dilution (1, 1,25, 2, 3, 5 et 10) ont été préparées à partir de mélanges décrits ci-avant en ajoutant le volume d'eau pure (18,2 MΩ.cm) nécessaire. Dans la suite, tous les échantillons seront définis par leur fraction massique de nanofeuillets (wt%) ainsi que leur taux d'échange cationique x. Chaque échantillon préparé a un volume total de 1 mL qui a été versé dans un pilulier en verre de 2 mL. Pour simplifier, nous optons pour la notation $[H_{3(1-x)}M_{3x}]$ pour les différents systèmes étudiés. Par exemple, le système noté $[H_{3(1-x)}Li_{3x}]$ est l'ensemble des échantillons de formule $H_{3(1-x)}Li_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ préparés avec différents taux d'échange cationique.

3.2. Observations visuelles des échantillons des systèmes $[H_{3(1-x)}M_{3x}]$

3.2.1. Mode opératoire

Pour étudier l'influence de l'échange des protons (H^+) présents dans la structure de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ par des cations alcalins parmi la série : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ , des séries d'échantillons à concentration constante de nanofeuillets ont été examinées à l'œil nu en lumière naturelle pour suivre l'évolution de leur couleur structurale et en lumière polarisée (dans la

boite d'observation de la biréfringence) pour vérifier leur biréfringence et distinguer les différentes phases coexistantes. Ces observations ont été enregistrées avec un appareil photo Olympus XZ-1 en incidence normale en utilisant le "flash" uniquement pour les photographies en lumière naturelle. Les échantillons colloïdaux décrits ici ont été examinés après six mois de vieillissement.

3.2.2. Résultats et discussion

L'échange de H^+ avec des cations alcalins a une influence remarquable sur la stabilité colloïdale des suspensions de nanofeuillets ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$), comme le montre la Figure 3-5. En effet, la couleur structurelle bleue caractéristique de la plupart des échantillons ($C_{H_3} = 1,65$ wt%) est la signature de la présence d'une phase CL lamellaire avec une période de l'ordre de 168 nm. Cette couleur étant présente dès le départ ($x = 0$), suggère que la période lamellaire varie très peu ou pas avec le changement de la nature du cation M^+ ou du taux d'échange x . Cependant, un floculat blanc commence à apparaître au fond des piluliers à partir d'une certaine valeur critique du taux d'échange (x_c) qui dépend particulièrement de la nature du cation M^+ . Sa proportion augmente dans les piluliers lorsque la valeur de x augmente. D'ailleurs, sa formation s'accompagne de la disparition graduelle de la couleur structurelle jusqu'à sa disparition complète.

L'observation de ces échantillons entre polariseurs croisés révèle également la disparition progressive de la biréfringence caractéristique de la phase lamellaire de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ lorsque x augmente dans les différents systèmes $[H_{3(1-x)}M_{3x}]$, comme cela est intuitivement attendu. Néanmoins, la phase lamellaire peut persister jusqu'à des valeurs de $x \geq x_c$ sous forme d'une couche biréfringente fine entre le floculat (diffusant) et la phase isotrope. Le Tableau 3-2 regroupe la description de l'ensemble des échantillons des divers systèmes $[H_{3(1-x)}M_{3x}]$ présentés dans la Figure 3-5 observés entre polariseurs croisés.

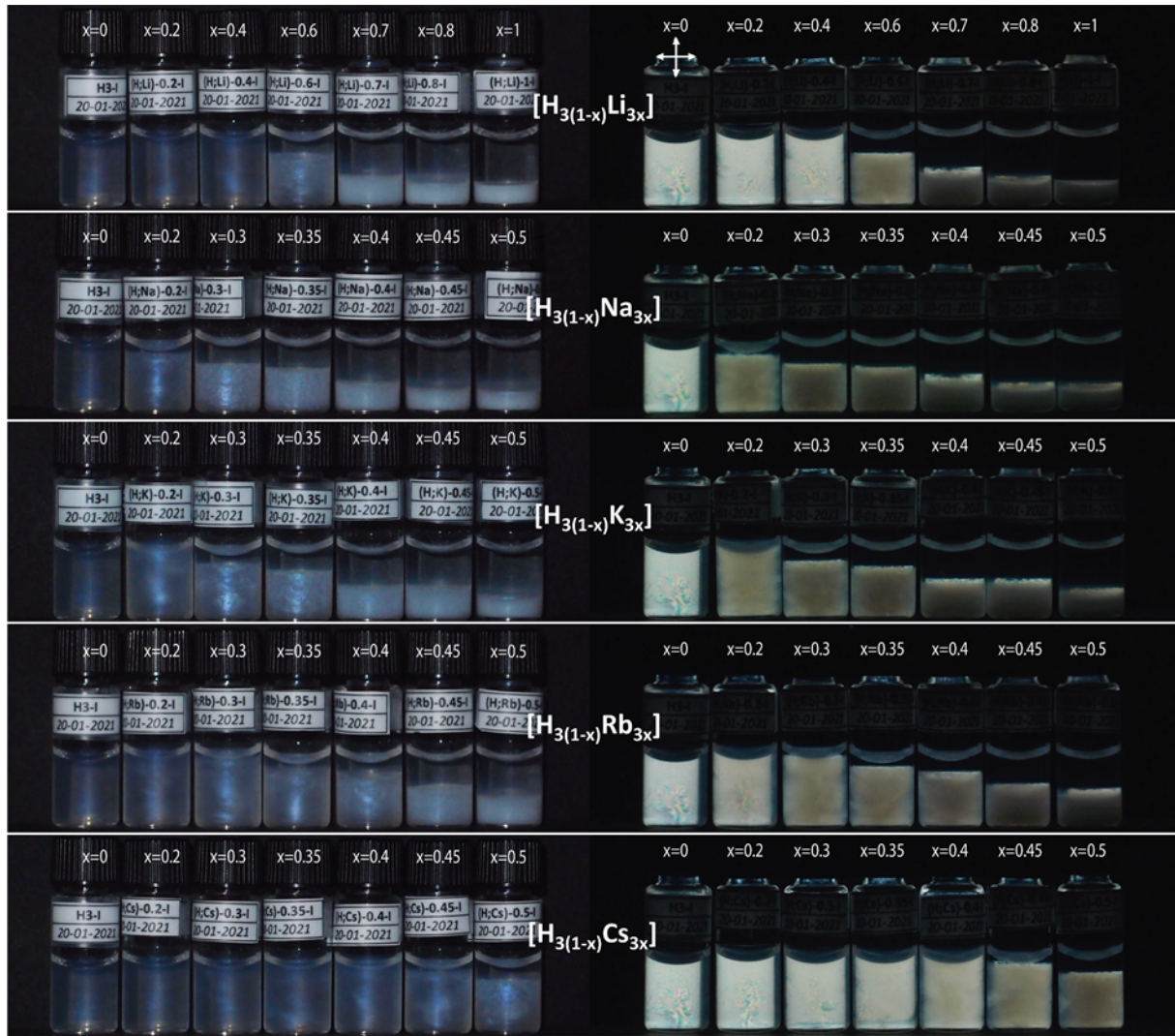


Figure 3-5 : Photographies de cinq séries d'échantillons contenus dans des piluliers observés en lumière naturelle (à gauche) et entre des polariseurs croisés (à droite). Pour chaque série, la fraction massique de nanofeuillets $H_3(1-x)M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ est maintenue constante (1,65 wt%) mais x augmente de gauche à droite comme suit : $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,7, 0,8$, et 1 pour le système $[H_3(1-x)Li_{3x}]$ et $x = 0, 0,2, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45$, et 0,5 pour le reste. Lorsque le floculat commence à apparaître, la phase devient trouble avec une diminution de la biréfringence observée entre polariseurs croisés (représentés par flèches croisées).

Tableau 3-2 : Description de l'aspect des piluliers présentés dans la Figure 3-5.

Système	x	Nombre de phases présentes	Nature des phases
$[H_3(1-x)Li_{3x}]$	0	1	Biréfringente
	0,2	1	Biréfringente
	0,4	1	Biréfringente
	0,6	3	Haut: isotrope
			Milieu: biréfringente
			Bas: trouble
	0,7	3	Haut: isotrope
			Milieu: biréfringente
			Bas: solide
	0,8	3	Haut: isotrope
Milieu: biréfringente			
Bas: solide			

	1	2	<i>Haut</i> : isotrope <i>Bas</i> : solide
[H_{3(1-x)}Na_{3x}]	0	1	Biréfringente
	0,2	2	<i>Haut</i> : isotrope <i>Bas</i> : Trouble
	0,3	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : trouble
	0,35	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : trouble
	0,4	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : solide
	0,45	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : solide
	0,5	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : solide
[H_{3(1-x)}K_{3x}]	0	1	Biréfringente
	0,2	1	Trouble
	0,3	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : trouble
	0,35	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : trouble
	0,4	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : solide
	0,45	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringent <i>Bas</i> : solide
	0,5	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : solide
[H_{3(1-x)}Rb_{3x}]	0	1	Biréfringente
	0,2	1	Trouble
	0,3	1	Trouble
	0,35	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : trouble
	0,4	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : trouble
	0,45	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : trouble
	0,5	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente <i>Bas</i> : solide
[H_{3(1-x)}Cs_{3x}]	0	1	Biréfringente
	0,2	1	Biréfringente
	0,3	1	Biréfringente
	0,35	1	Biréfringente
	0,4	1	Trouble
	0,45	3	<i>Haut</i> : isotrope <i>Milieu</i> : biréfringente

	0,5	3	Bas: trouble
			Haut: isotrope
			Milieu: biréfringente
			Bas: trouble

Pour le système $[H_{3(1-x)}Li_{3x}]$ où $x = 1$, nous notons la présence d'une phase solide diffusante du floculat au fond du pilulier en coexistence avec un surnageant (phase isotrope du haut du pilulier). Ceci suggère qu'un échange total des cations H^+ en Li^+ a été effectué et que la phase au fond du pilulier correspond au solide de formule $Li_3Sb_3P_2O_{14}$ insoluble dans le surnageant constitué principalement d'eau. Les premiers floculats formés apparaissent aux alentours de $x = 0,6$, cette valeur correspond donc au taux d'échange cationique critique (x_c).

Pour les systèmes $[H_{3(1-x)}M_{3x}]$ avec $M = Na, K, Rb$ et Cs , la valeur de x_c est plus faible. Dans le cas de l'échange des protons par des cations Na^+ , l'apparition des premiers floculats commence à $x_c = 0,2$. Elle s'accompagne de la diminution de la biréfringence de la phase du bas du pilulier jusqu'à sa disparition totale. Par ailleurs, nous notons la présence d'une faible quantité de phase biréfringente qui se situe à l'interface entre la phase solide (floculée) et le surnageant pour des valeurs de $x > x_c$.

Ces observations sont également valables pour le reste des systèmes étudiés. Les valeurs de x_c pour les systèmes $[H_{3(1-x)}K_{3x}]$, $[H_{3(1-x)}Rb_{3x}]$ et $[H_{3(1-x)}Cs_{3x}]$ sont respectivement 0,2, 0,3 et 0,4. Par ailleurs, la phase lamellaire coexiste avec le précipité jusqu'à des valeurs beaucoup plus élevées de x .

Pour le système $[H_{3(1-x)}Cs_{3x}]$, la floculation ne semble pas être complètement achevée pour les taux d'échange cationique étudiés. D'ailleurs, nous remarquons que la couleur caractéristique bleue est toujours présente jusqu'à la valeur maximale de x étudiée.

Nous rappelons ici que pour l'ensemble des systèmes étudiés, la valeur de x critique (x_c) correspond à la quantité de base alcaline ajoutée à partir de laquelle une transition entre deux régimes différents se produit. Cette transition consiste à passer d'une phase CL à une phase floculée.

La diminution de la concentration des nanofeuillets (c_{H_3}) s'accompagne d'une variation de la couleur structurale observée en lumière naturelle et de la diminution de la proportion de phase biréfringente entre polariseurs croisés, comme décrit dans la section 1 de ce chapitre. Ces couleurs ont tendance à virer du bleu au rouge s'accompagnant de l'augmentation de la période lamellaire. Ceci s'explique par l'insertion davantage de molécules d'eau entre les nanofeuillets.

Lorsque la concentration des suspensions de nanofeuillets $c_{H_3} = 1,32$ wt%, la couleur caractéristique est également bleue (Figure 3-6) suggérant une période lamellaire de l'ordre de

168 nm. De plus, les valeurs de x critique des différents systèmes restent les mêmes que ceux obtenus ci-avant, à savoir 0,6, 0,2, 0,2, 0,3 et 0,4 respectivement pour $[H_{3(1-x)}Li_{3x}]$, $[H_{3(1-x)}Na_{3x}]$, $[H_{3(1-x)}K_{3x}]$, $[H_{3(1-x)}Rb_{3x}]$ et $[H_{3(1-x)}Cs_{3x}]$.

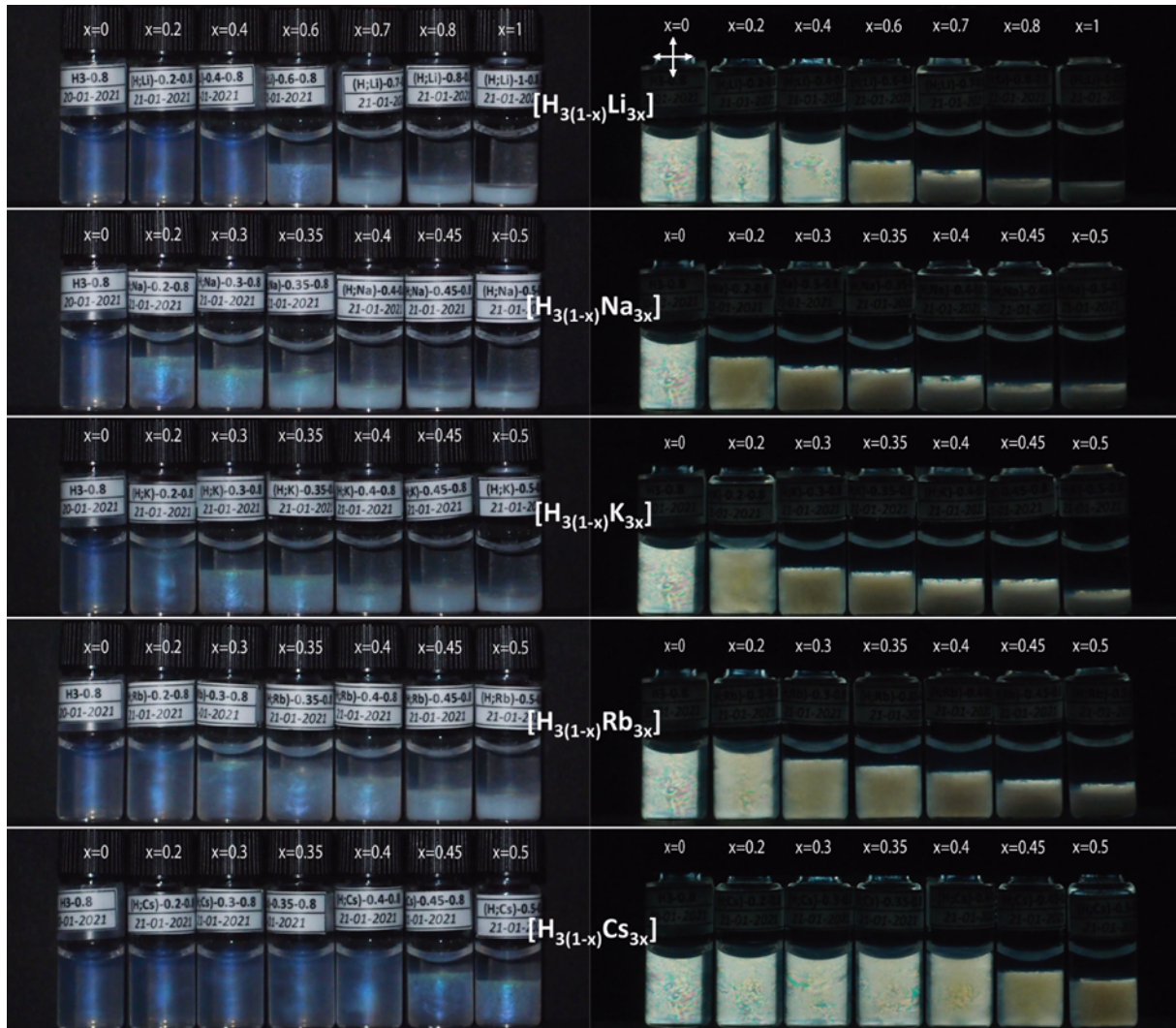


Figure 3-6 : Photographies de cinq séries d'échantillons contenus dans des piluliers observés en lumière naturelle (à gauche) et entre des polariseurs croisés (à droite). Pour chaque série, la fraction massique de nanofeuillets $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ est maintenue constante (1,32 wt%) mais x augmente de gauche à droite comme suit : $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,7, 0,8$, et 1 pour le système $[H_{3(1-x)}Li_{3x}]$ et $x = 0, 0,2, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45$, et 0,5 pour le reste. La phase devient trouble dès l'apparition du floculat accompagnée de la diminution de la biréfringence observée entre polariseurs croisés (représentés par flèches croisées).

L'augmentation de la valeur de x s'accompagne d'une légère variation de la couleur structurale de quelques échantillons qui présentent un dégradé de couleur allant du bleu au vert du bas du pilulier vers le haut. Ceci suggère que les périodes lamellaires présentes en bas et en haut de la phase biréfringente sont différentes. En effet, la couleur verte est caractéristique d'une période lamellaire plus importante. Ces observations sont valables pour le reste des systèmes étudiés à plus faibles concentrations.

Dans le cas où la concentration c_{H_3} est de l'ordre de 0,83 wt% (Figure 3-7), des dégradés de couleurs du vert au rouge sont présents dans tous les systèmes à l'exception de $[H_{3(1-x)}Li_{3x}]$.

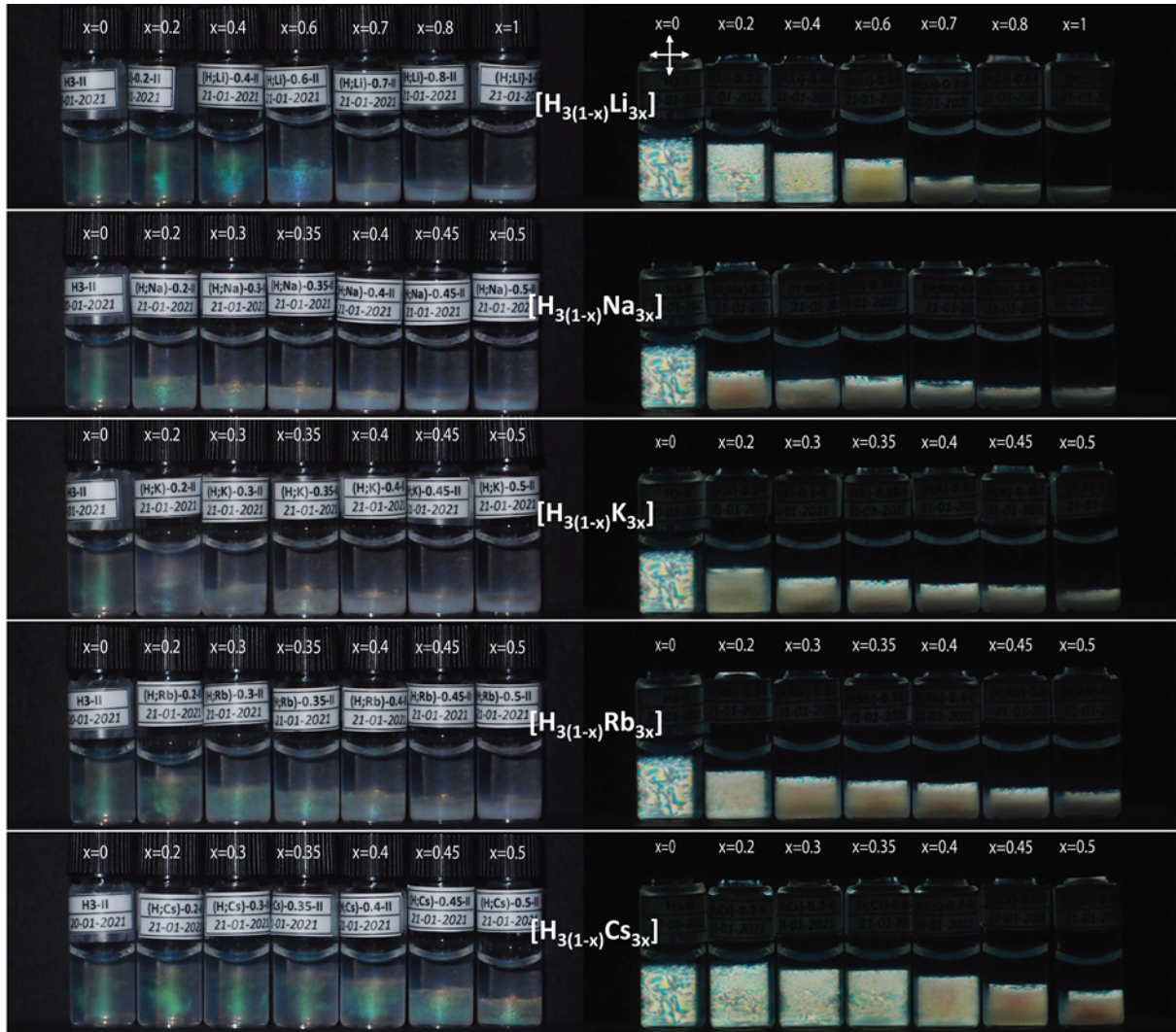


Figure 3-7 : Photographies de cinq séries d'échantillons contenus dans des piluliers observés en lumière naturelle (à gauche) et entre des polariseurs croisés (à droite). La fraction massique de nanofeuillets $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ est maintenue constante (0,83 wt%) pour toutes les séries. x augmente de gauche à droite comme décrit précédemment conduisant à une phase trouble où la biréfringence commence à disparaître entre polariseurs croisés (flèches croisées).

Lorsque la valeur de $x > x_c$ et que la phase du bas du pilulier ne montre plus de biréfringence, nous notons la présence d'une faible quantité de phase biréfringente à l'interface supérieure de la phase floculée. En lumière naturelle, cette phase est caractérisée d'une couleur structurale rouge.

Pour le système $[H_{3(1-x)}Li_{3x}]$, ce dégradé vire du vert au bleu lorsque la valeur de x est entre 0,4 et 0,6. Ceci suggère que la période lamellaire en bas du pilulier décroît lorsque la valeur de x passe de 0 à 0,6 (x_c). En revanche, elle augmente dans chaque pilulier du bas en

haut. Au-delà de la valeur de x critique, la seule phase biréfringente présente est celle située à l'interface supérieure de la phase floculée. Elle présente une couleur structurale rouge.

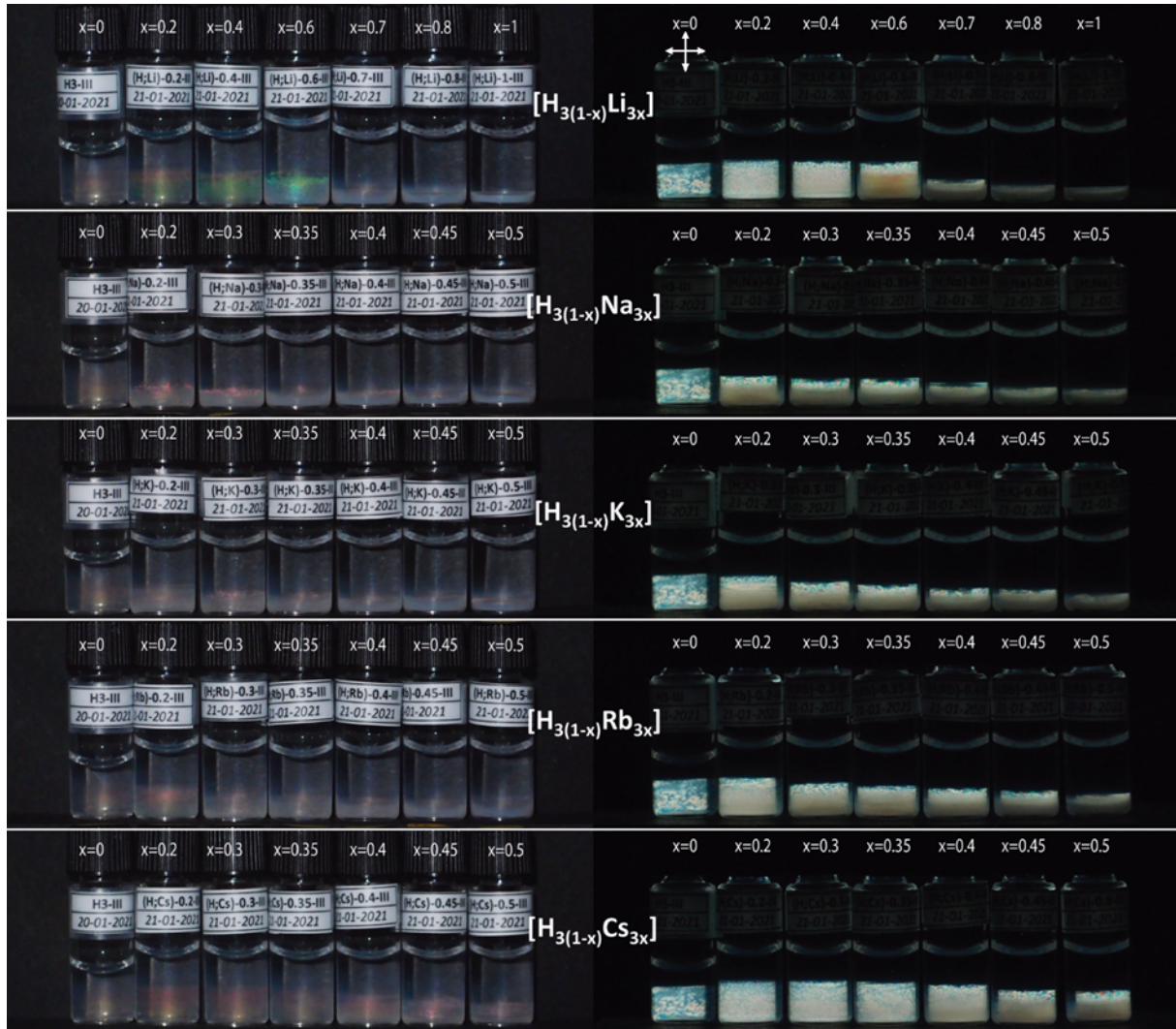


Figure 3-8 : Photographies de cinq séries d'échantillons contenus dans des piluliers observés en lumière naturelle (à gauche) et entre des polariseurs croisés (à droite). La fraction massique de nanofeuillets $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ est maintenue constante (0,55 wt%) pour toutes les séries. x augmente de gauche à droite comme décrit précédemment conduisant à une phase trouble où la biréfringence commence à disparaître entre polariseurs croisés (flèches croisées).

Les mêmes observations décrites ci-dessus s'appliquent dans le cas où la concentration c_{H_3} est de l'ordre de 0,55 wt% (Figure 3-8). En effet la majorité des échantillons présentent des dégradés qui virent du jaune au rouge. Dans le cas du système $[H_{3(1-x)}Li_{3x}]$, la période lamellaire en bas du pilulier décroît avec l'augmentation de la valeur de x jusqu'à atteindre x_c .

La proportion de la phase lamellaire présente dans les échantillons ayant une concentration c_{H_3} de l'ordre de 0,33 wt% et un $x \leq x_c$ est plus faible que celles obtenues pour des concentrations plus élevées (Figure 3-9). En effet, la majorité des échantillons présentent une couleur structurale rouge qui disparaît dans les piluliers du bas en haut.

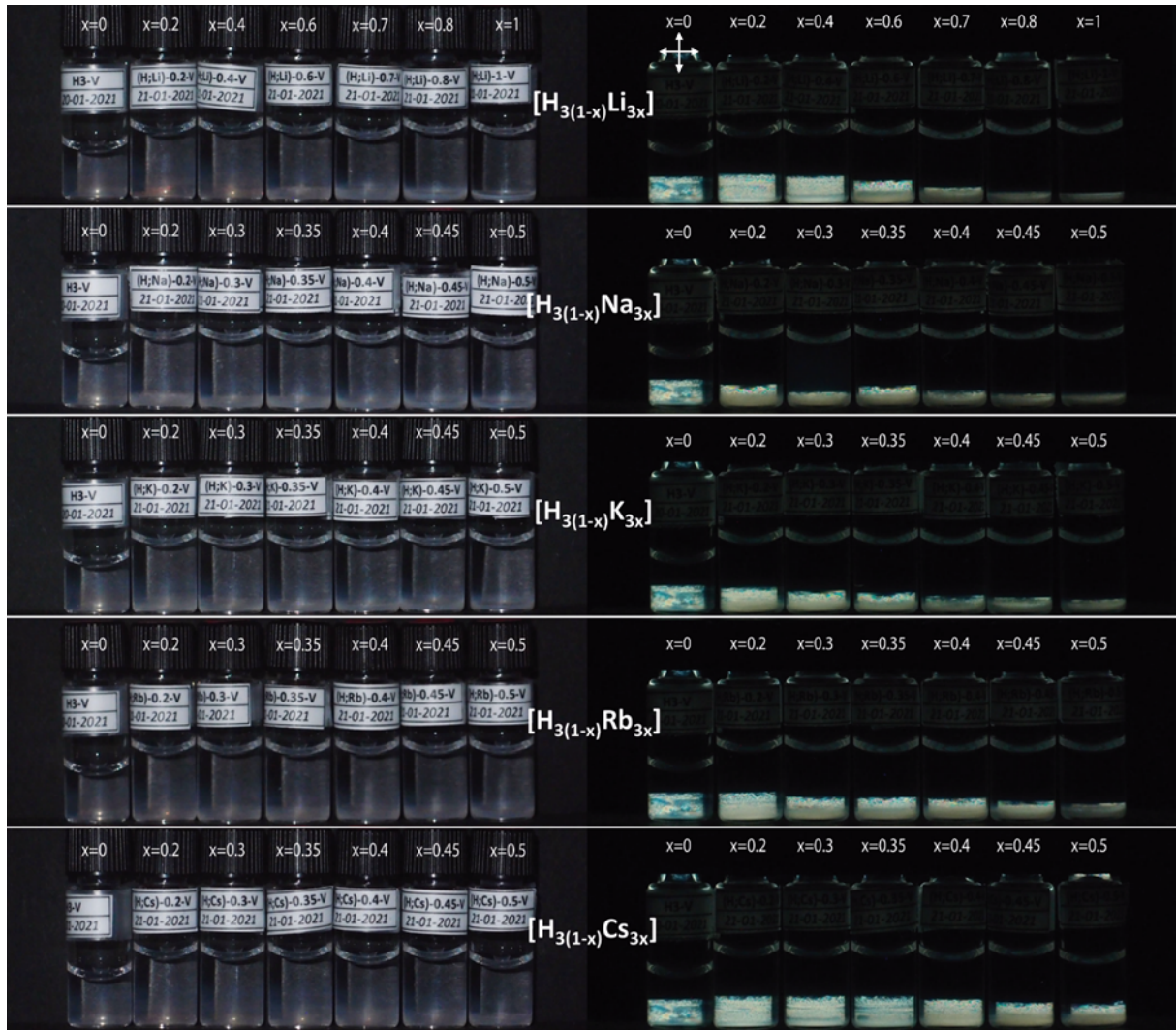


Figure 3-9 : Photographies de cinq séries d'échantillons contenus dans des piluliers observés en lumière naturelle (à gauche) et entre des polariseurs croisés (à droite). La fraction massique de nanofeuillets $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ est maintenue constante (0,33 wt%) pour toutes les séries. x augmente de gauche à droite comme décrit précédemment conduisant à une phase trouble où la biréfringence commence à disparaître entre polariseurs croisés (flèches croisées).

Pour des concentrations c_{H_3} de l'ordre de 0,17 wt% (Figure 3-10), la couleur structurale disparaît suggérant la présence d'une période lamellaire supérieure à 280 nm. Par ailleurs, l'observation entre polariseurs croisés nous permet de suivre l'évolution de la phase biréfringente.



Figure 3-10 : Photographies de cinq séries d'échantillons contenus dans des piluliers observés en lumière naturelle (à gauche) et entre des polariseurs croisés (à droite). La fraction massique de nanofeuillets $H_{3(1-x)}M_{3x}Sb_3P_2O_{14}$ est maintenue constante (0,17 wt%) pour toutes les séries. x augmente de gauche à droite comme décrit précédemment conduisant à une phase trouble où la biréfringence commence à disparaître entre polariseurs croisés (flèches croisées).

Pour la suite de l'étude, nous allons nous intéresser uniquement aux échantillons ayant une concentration $c_{H_3} = 1,65$ wt% (présentés dans la Figure 3-5).

3.3. Mesures de pH des échantillons des divers systèmes $[H_{3(1-x)}M_{3x}]$

Afin de mieux interpréter les observations ci-avant, des mesures de pH des différents échantillons des systèmes étudiés ont été effectuées. Les valeurs obtenues sont présentées en fonction du taux d'échange cationique (x) dans la Figure 3-11. Ces résultats montrent un comportement qualitativement attendu du pH qui augmente avec l'augmentation de x . Ce comportement est d'autant plus visible dans le cas du système $[H_{3(1-x)}Li_{3x}]$ qui présente des valeurs de taux d'échange cationique allant de 0 à 1. Pour le reste des systèmes, la valeur

maximale de pH atteinte est aux alentours de 2 pour un taux d'échange $x = 0,5$ où théoriquement la moitié des sites protoniques sont occupés par des cations M^+ .

Toutefois, les mesures de pH des échantillons avec $x \geq x_c$ sont effectuées dans des systèmes par nature inhomogènes, bien qu'elles aient été réalisées sous forte agitation. L'ensemble des valeurs de pH obtenues sont en accord avec les résultats de titration de l'étude présentée ci-avant.

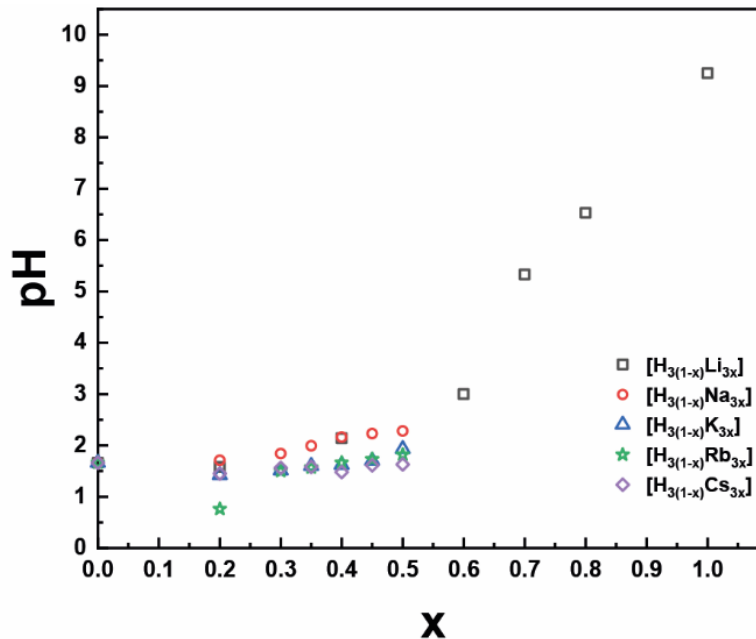


Figure 3-11 : Courbes de variation du pH en fonction de la valeur du taux d'échange cationique pour les différents systèmes présentés dans la Figure 3-5 où la fraction massique des nanofeuillets est maintenue constante (1,65 wt%).

3.4. Expériences de diffusion des rayons X (SAXS et WAXS)

Dans le but de confirmer notre interprétation et de mieux étudier les différents systèmes $[H_{3(1-x)}M_{3x}]$, des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS) ont été réalisées. Comme nous l'avons précisé dans le Chapitre 2, des capillaires cylindriques ont été utilisés pour ce but. En effet, les résultats présentés ci-après sont acquis pour le bas des capillaires qui sont représentatifs du bas des piluliers présentés dans la Figure 3-5 (les piluliers ont été mélangés avant de remplir les capillaires). Typiquement, les données SAXS fournissent des informations sur l'organisation à grande échelle des nanofeuillets (à l'échelle de 100 nm) alors que les données WAXS permettent de déterminer la structure cristalline du floculat (à l'échelle de 1 nm). Dans la suite, nous allons principalement nous intéresser au système $[H_{3(1-x)}K_{3x}]$ et discuter ces résultats, car ce système est qualitativement représentatif du reste.

La Figure 3-12-a regroupe l'ensemble des clichés SAXS des échantillons dont la fraction massique en nanofeuillets est constante (1,65 wt%). Ces derniers sont empilés et le taux d'échange cationique (x) croit du bas en haut. Ces clichés correspondent aux données enregistrées à environ deux millimètres du bas des capillaires utilisés comme décrits dans le Chapitre 2. La phase lamellaire de départ ($x = 0$) est caractérisée par la présence de pics de diffraction équidistants. Au fur et à mesure de l'augmentation de la valeur de x , les pics ont tendance à se déplacer légèrement vers des valeurs plus faibles de q . Ceci suggère une légère augmentation de la période lamellaire. A partir de $x = 0,45$, ces pics deviennent de plus en plus larges et de faibles intensités. Ils disparaissent lorsque $x = 0,5$.

La Figure 3-12-b représente les courbes d'intensité diffusée aux grands angles pour les mêmes échantillons et dans le même ordre (x croissant du bas en haut). Ces clichés WAXS présentent tous un pic asymétrique à 10 nm^{-1} . Ce pic est d'autant plus intense que $x = 0$ (c'est-à-dire dans la phase CL lamellaire pure). Il représente la première (et la plus forte) réflexion provenant de l'ordre cristallin bidimensionnel interne de chaque nanofeuillet individuel. Il s'agit donc de la signature en WAXS de feuillet isolés par opposition à ceux ré-empilés. Comme nous sommes en présence d'une phase biréfringente, il s'agit alors de la signature de la phase CL lamellaire. Sa présence atteste que les nanofeuillets conservent leur intégrité tout au long de l'échange cationique. Son intensité diminue lorsque x augmente. Par conséquent, la phase CL disparaît progressivement avec l'échange des protons en cations K^+ . Dans l'ensemble, les données de diffusion des rayons X confirment les observations visuelles décrites dans la section 3.2.2. Par ailleurs, des pics de diffraction très nets commencent à apparaître à partir de $x = 0,2$ en devenant de plus en plus intenses avec l'augmentation du taux d'échange cationique x . Tous ces pics ont pu être indexés et correspondent parfaitement aux pics de diffraction de la poudre cristalline $K_3Sb_3P_2O_{14}$ dont les données cristallographiques ont été publiés par Piffard *et al.*⁷⁷ A partir du fichier CIF disponible dans la base de données COD, nous avons calculé ce diagramme DRX qui est représenté dans la Figure 3-14-d et auquel nous avons comparé nos résultats. Cette correspondance nous permet de dire que le flocculat obtenu en bas des piluliers est le résultat du ré-empilement des nanofeuillets suivant la structure cristalline du solide de basse dimensionnalité. En effet, à leur mise en contact avec les cations K^+ , ils se réorganisent suivant leur structure initiale. Ceci vient du fait que les nanofeuillets ont une structure corruguée bidimensionnelle qui leur impose une structure d'empilement unique (à $2\pi/3$ près).

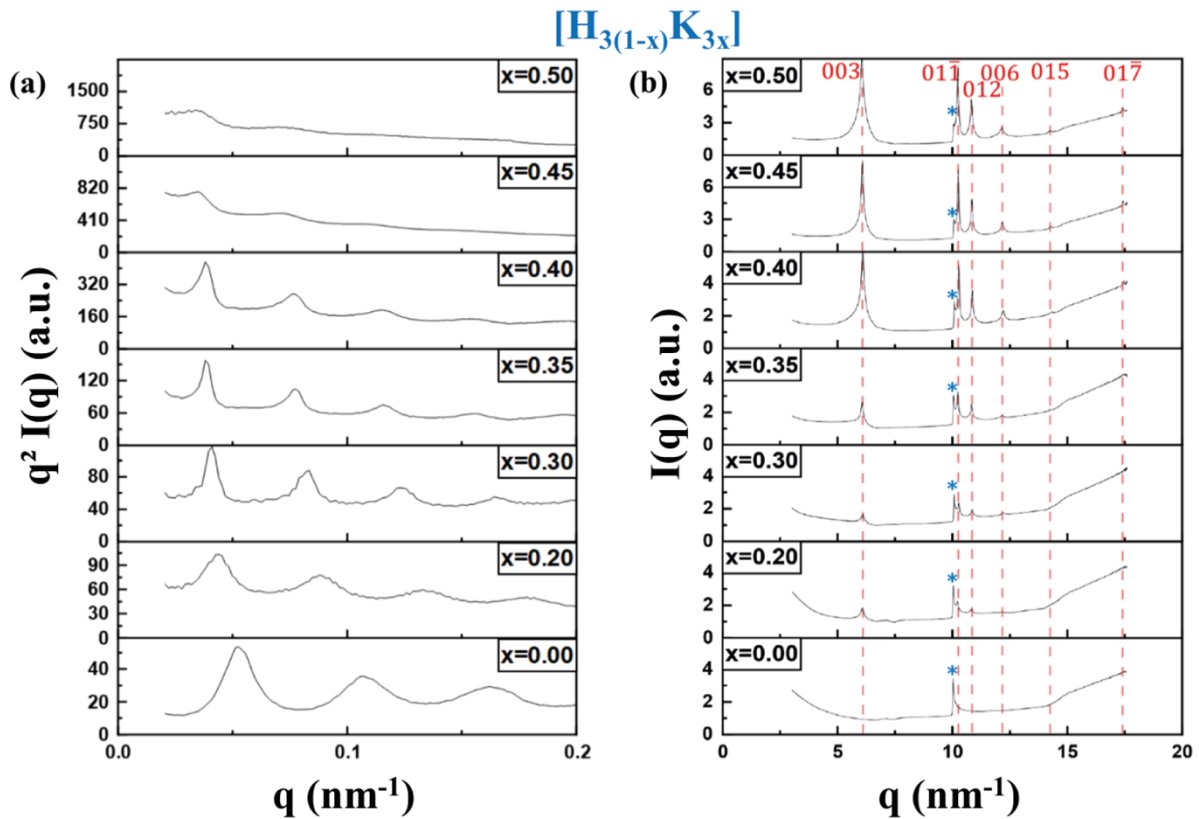


Figure 3-12 : Clichés (a) SAXS et (b) WAXS des phases présentes en bas des piluliers du système $[H_{3(1-x)}K_{3x}]$ présentés dans la Figure 3-5. Les pics relatifs à la phase cristalline $K_3Sb_3P_2O_{14}$ sont présentés par des lignes pointillées en rouge. La signature des feuillets isolés en WAXS est indexée par une étoile (*).

La période lamellaire, d , de la phase CL est liée à la position du pic de diffraction de premier ordre dans les clichés SAXS par la loi de Bragg, $d = 2\pi/q$. De même, la période d'empilement des nanofeuillets dans le floculat cristallin peut également être directement obtenue à partir de la position de la raie (003) dans les clichés WAXS puisqu'il y a trois nanofeuillets par maille cristalline le long de l'axe z (voir section 1.2.1 du Chapitre 1). La dépendance de la période lamellaire / d'empilement vis-à-vis du taux d'échange cationique x , pour la phase lamellaire et la phase floculée est présentée dans la Figure 3-13.

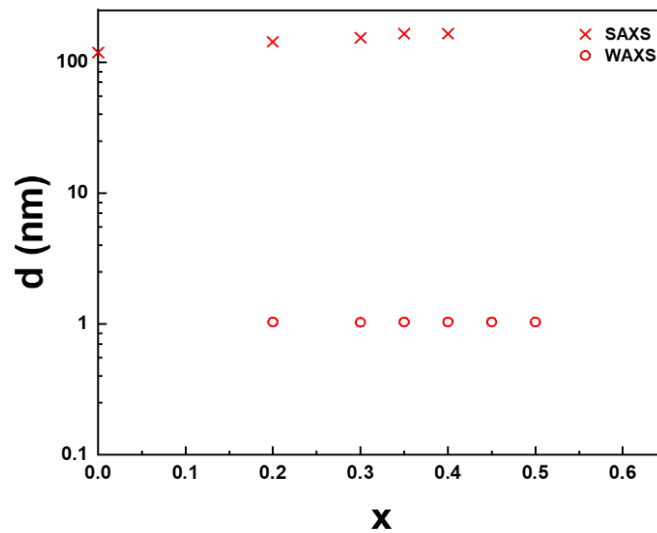


Figure 3-13: Représentation graphique de la distance séparant les nanofeuillets ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$) en fonction du taux d'échange cationique x pour les phases lamellaire et ré-empilée présentes au fond des piluliers du système $[H_{3(1-x)}K_{3x}]$.

Pour $x \leq 0,4$, la période lamellaire de la phase CL n'augmente que légèrement de 119 nm à $x = 0$ à 165 nm à $x = 0,4$, ce qui est cohérent avec la couleur structurale des échantillons qui passe graduellement du bleu au vert avec l'augmentation de x . En revanche, la période d'empilement de la phase cristalline ré-empilée reste constante à 1 nm.

Lorsque $x_c \leq x \leq 0,45$, la phase CL lamellaire et la phase cristalline ré-empilée coexistent. Ceci suggère la présence d'une transition de phase de 1^{er} ordre entre ces deux états. Lorsque $x = 0,5$, seule la phase cristalline ré-empilée est présente en bas du capillaire. Ce qui explique l'absence de la biréfringence dans la phase du bas du pilulier (Figure 3-5) à cette valeur de x .

Les diagrammes de diffraction de poudre des phases $H_3Sb_3P_2O_{14}$, $Li_3Sb_3P_2O_{14}$, $Na_3Sb_3P_2O_{14}$, $Rb_3Sb_3P_2O_{14}$ et $Cs_3Sb_3P_2O_{14}$ ont été simulés avec le logiciel CrystalDiffract en changeant la nature du cation dans la structure initiale de $K_3Sb_3P_2O_{14}$. Les diagrammes obtenus sont également représentés dans la Figure 3-14. Par analogie, ces diagrammes ont été utilisés afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux obtenus pour les différents systèmes en WAXS avec les diagrammes DRX de poudre résultant de l'empilement des nanofeuillets $Sb_3P_2O_{14}^{3-}$ en présence des protons ou d'autres cations alcalins.

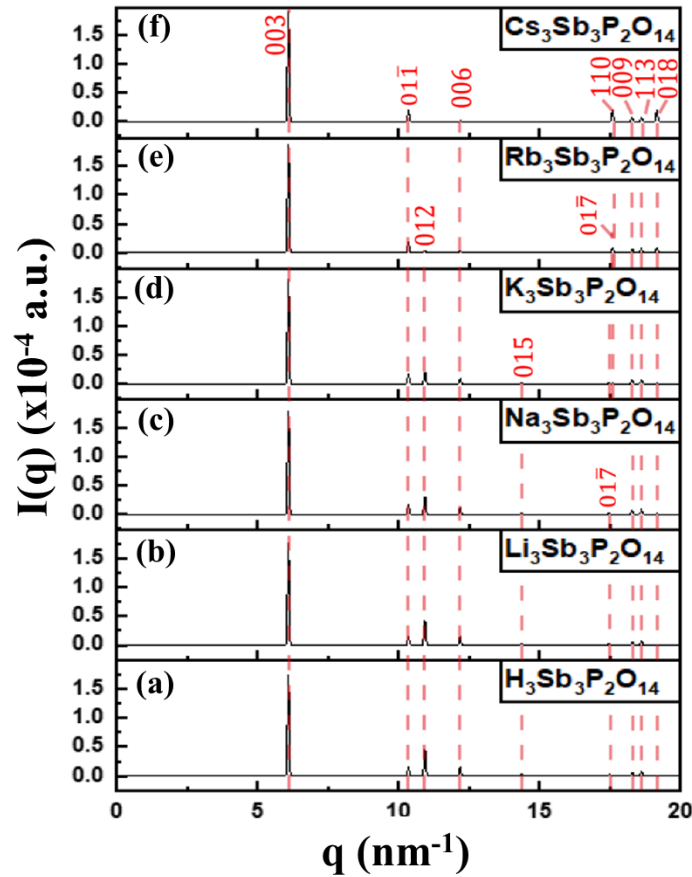


Figure 3-14 : Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) calculés à partir de la structure cristallographique de $K_3Sb_3P_2O_{14}$ en remplaçant le potassium (K) par de l'hydrogène (H) et des alcalins (Li, Na, Rb, Cs).

Ces interprétations restent valables dans l'ensemble pour le système $[H_{3(1-x)}Li_{3x}]$. En effet, lorsque $x < x_c$, les pics relatifs à la phase lamellaire en SAXS et en WAXS sont intenses et bien définis (Figure 3-15). A partir du x critique, les pics présents dans les clichés SAXS commencent à disparaître (Figure 3-15-a). En parallèle, de nouveaux pics de diffraction commencent à apparaître dans les clichés WAXS (Figure 3-15-b) en devenant de plus en plus intenses lorsque la valeur de x augmente. Lorsque $x < 0,8$ et avant d'atteindre la deuxième équivalence, deux pics apparaissent aux alentours de $5,4$ et $6,0 \text{ nm}^{-1}$. Une fois la deuxième équivalence atteinte, ces deux pics se transforment en un seul pic très intense aux alentours de $5,5 \text{ nm}^{-1}$ et correspond à la raie (003) de la phase cristalline $Li_3Sb_3P_2O_{14}$. Tous les pics indexés par des lignes pointillées en rouge correspondent aux pics calculés théoriquement pour la phase cristalline $Li_3Sb_3P_2O_{14}$ (Figure 3-14-b). Les pics représentés par des lignes pointillées en bleu n'ont pas pu être indexés. Ils présentent, de manière générale, une faible intensité qui peut suggérer soit la présence de quelques impuretés soit d'autres pics qui ne figurent pas dans le diagramme de rayons X théorique et qui peuvent correspondre à une autre phase hydratée.

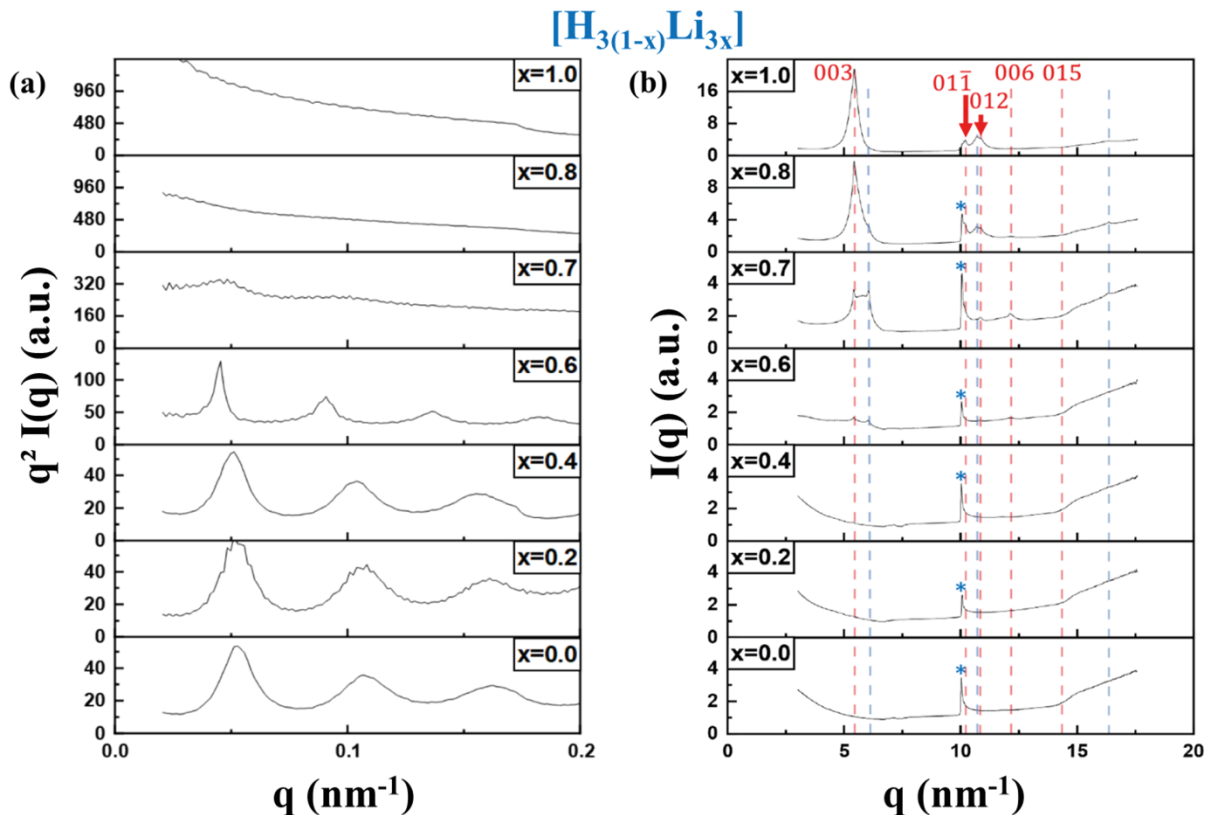


Figure 3-15 : Clichés (a) SAXS et (b) WAXS des phases présentes en bas des piluliers du système $[H_{3(1-x)}Li_{3x}]$ présentés dans la Figure 3-5. Les pics relatifs à la phase cristalline $Li_3Sb_3P_2O_{14}$ sont présentés par des lignes pointillées en rouge. Les lignes pointillées en bleu correspondent aux pics non indexés. La signature des feuilletés isolés en WAXS est indexée par une étoile (*).

Dans ce système, la coexistence de phases se produit lorsque $x = x_c$ comme le montre la Figure 3-16. En dessous de cette valeur, seule la phase lamellaire dont la période croît de 119 nm ($x = 0$) à 140 nm ($x = 0,6$) est présente. Lorsque $x > x_c$, seule la phase cristalline ré-empilée est présente. Sa période est de l'ordre de 1 nm.

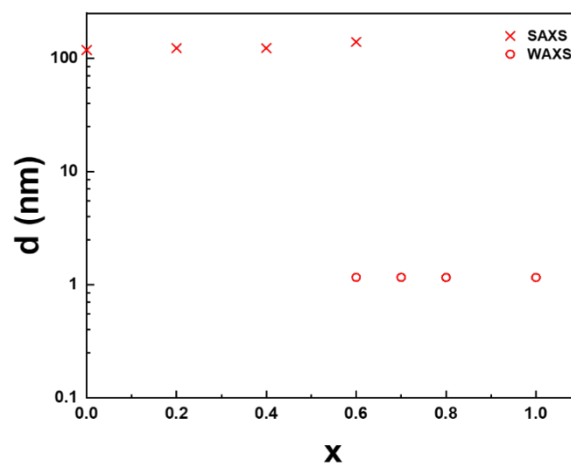


Figure 3-16 : Représentation graphique de la distance séparant les nanofeuilletés ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$) en fonction du taux d'échange cationique x pour les phases lamellaire et ré-empilée présentes au fond des piluliers du système $[H_{3(1-x)}Li_{3x}]$.

Les clichés SAXS et WAXS du système $[H_{3(1-x)}Na_{3x}]$ sont présentés dans la Figure 3-17. Dans les clichés WAXS (Figure 3-17-b), un pic peu intense aux alentours de $4,8 \text{ nm}^{-1}$ commence à apparaître lorsque x atteint la valeur de x critique. Il est situé avant celui correspondant à la raie (003). Ce pic n'a pas pu être indexé suivant le diagramme de poudre calculé pour $Na_3Sb_3P_2O_{14}$ (Figure 3-14-c). D'ailleurs nous notons la présence d'autres pics d'origine non identifiée. Comme nous l'avons dit précédemment, ceci peut être dû à la présence d'une autre phase hydratée dont les pics ne figurent pas dans le diagramme de poudre calculé pour la phase cristalline $Na_3Sb_3P_2O_{14}$.

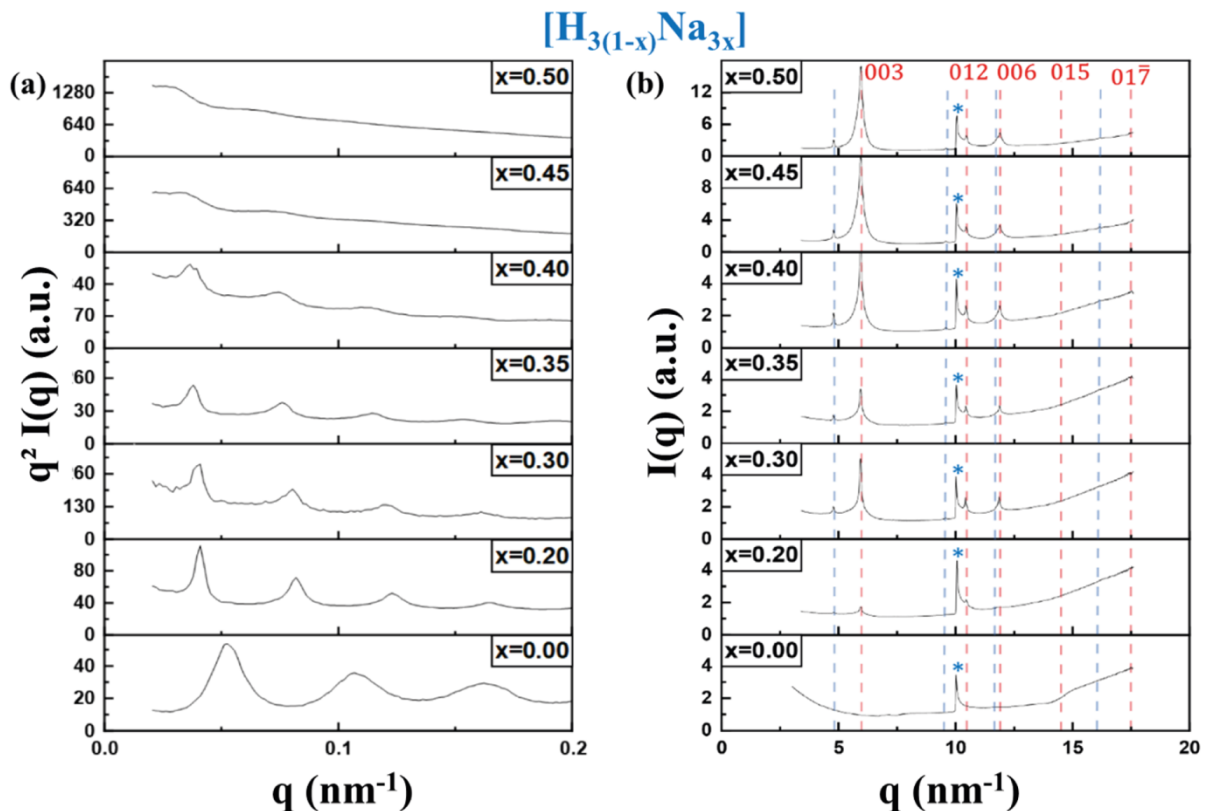


Figure 3-17 : Clichés (a) SAXS et (b) WAXS des phases présentes en bas des piluliers du système $[H_{3(1-x)}Na_{3x}]$ présentés dans la Figure 3-5. Les pics relatifs à la phase cristalline $Na_3Sb_3P_2O_{14}$ sont présentés par des lignes pointillées en rouge. Les lignes pointillées en bleu correspondent aux pics non indexés. La signature des feuillets isolés en WAXS est indexée par une étoile (*).

La dépendance de la période lamellaire ou d'empilement dans le système $[H_{3(1-x)}Na_{3x}]$ vis-à-vis du taux d'échange cationique est représentée dans la Figure 3-18. De même, nous notons la coexistence de phases notamment lamellaire et ré-empilée quand la valeur de x_c est atteinte correspondant par définition à une transition de phase de 1^{er} ordre.

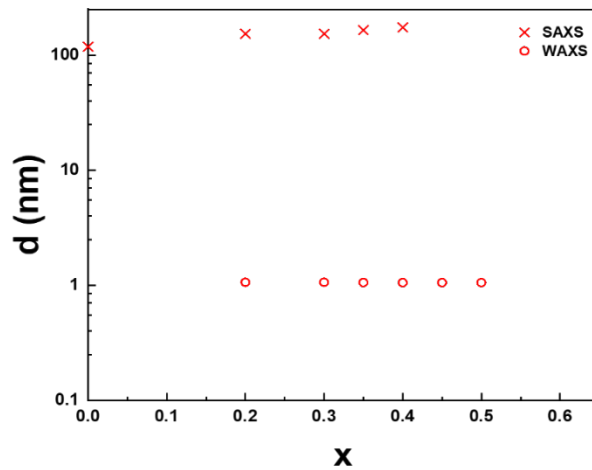


Figure 3-18 : Représentation graphique de la distance séparant les nanofeuillets ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$) en fonction du taux d'échange cationique x pour les phases lamellaire et ré-empilée présentes au fond des piluliers du système $[H_{3(1-x)}Na_{3x}]$.

L'interprétation des résultats de SAXS et WAXS (Figure 3-19) du système $[H_{3(1-x)}Rb_{3x}]$ est similaire à celle du système $[H_{3(1-x)}K_{3x}]$ décrite ci-dessus. En effet, la totalité des pics obtenus dans les clichés WAXS (Figure 3-19-b) ont été identifiés et correspondent parfaitement aux pics obtenus théoriquement pour la phase cristalline $Rb_3Sb_3P_2O_{14}$ (Figure 3-14-e).

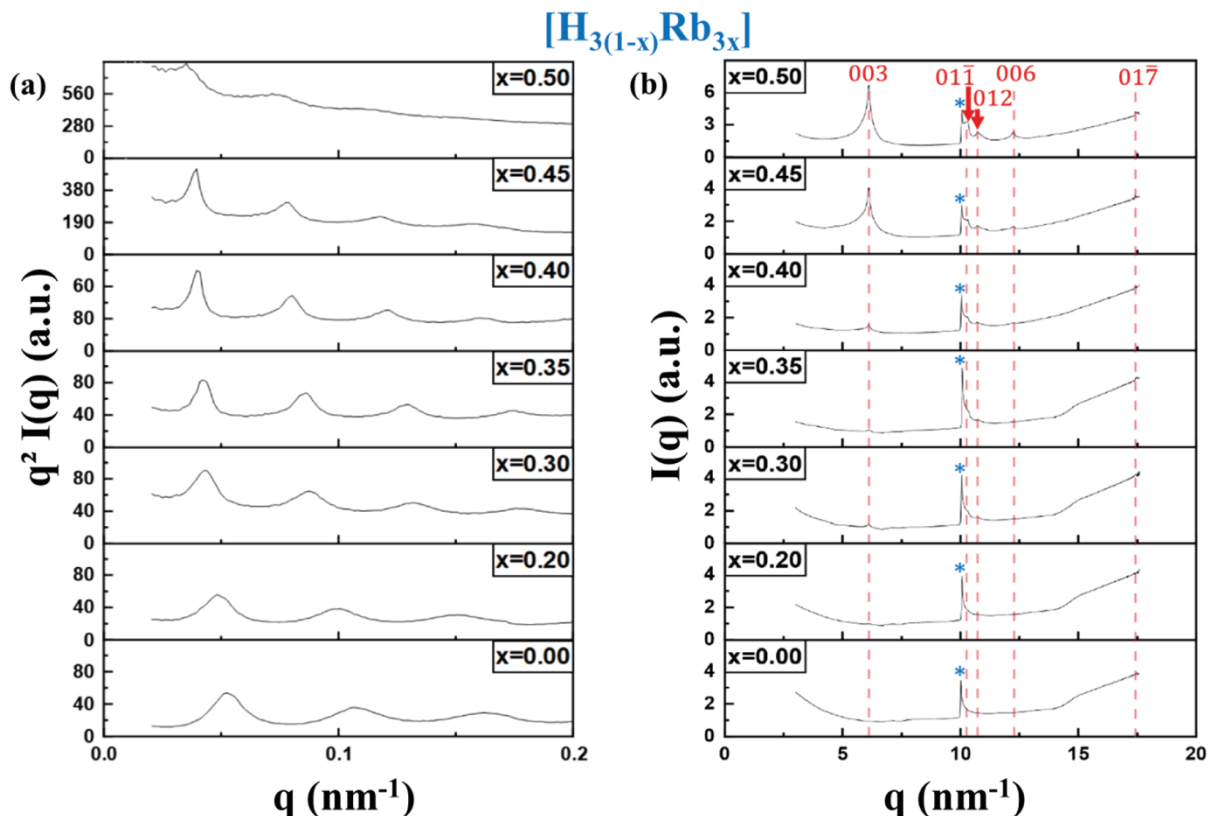


Figure 3-19 : Clichés (a) SAXS et (b) WAXS des phases présentes en bas des piluliers du système $[H_{3(1-x)}Rb_{3x}]$ présentés dans la Figure 3-5. Les pics relatifs à la phase cristalline $Rb_3Sb_3P_2O_{14}$ sont présentés par des lignes pointillées en rouge. La signature des feuilletés isolés en WAXS est indexée par une étoile (*).

La dépendance de la période lamellaire ou d'empilement dans le système $[H_{3(1-x)}Rb_{3x}]$ vis-à-vis du taux d'échange cationique (Figure 3-20) montre également la coexistence de phases à partir de x_c , signature d'une transition de phase de 1^{er} ordre.

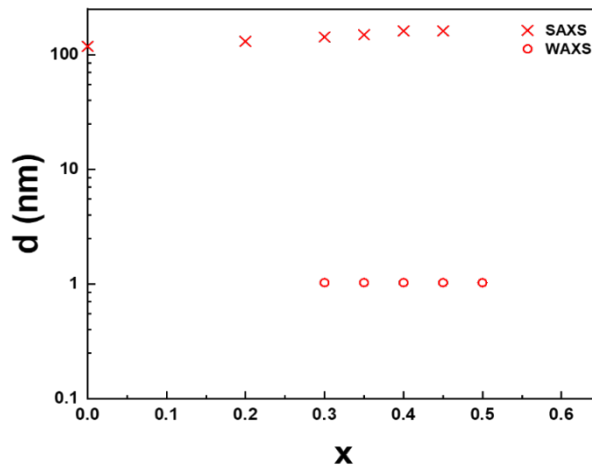


Figure 3-20 : Représentation graphique de la distance séparant les nanofeuillets ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$) en fonction du taux d'échange cationique x pour les phases lamellaire et ré-empilée présentes au fond des piluliers du système $[H_{3(1-x)}Rb_{3x}]$.

Enfin, le système $[H_{3(1-x)}Cs_{3x}]$ peut sembler un peu différent car dans cette étude nous sommes limités à une valeur d'échange cationique maximale qui semble être très proche de la valeur de x_c . Par conséquent, les pics relatifs à la phase ré-empilée (Figure 3-21-b) ont commencé à apparaître à $x_c = 0,4$ et restent peu intenses jusqu'à $x = 0,5$. Par ailleurs, les pics de la phase CL dans les clichés SAXS (Figure 3-21-a) restent présents tout au long de l'échange cationique étudié.

La dépendance de la période lamellaire ou d'empilement dans le système $[H_{3(1-x)}Cs_{3x}]$ vis-à-vis du taux d'échange cationique (Figure 3-22) montre similairement que la période lamellaire augmente légèrement avec le taux d'échange cationique et qu'une coexistence de phases se produit quand $x = x_c$. Elle persiste jusqu'à la valeur maximale de x étudiée suggérant que cette valeur correspond à celle de formation des premiers flocculats du système ré-empilé.

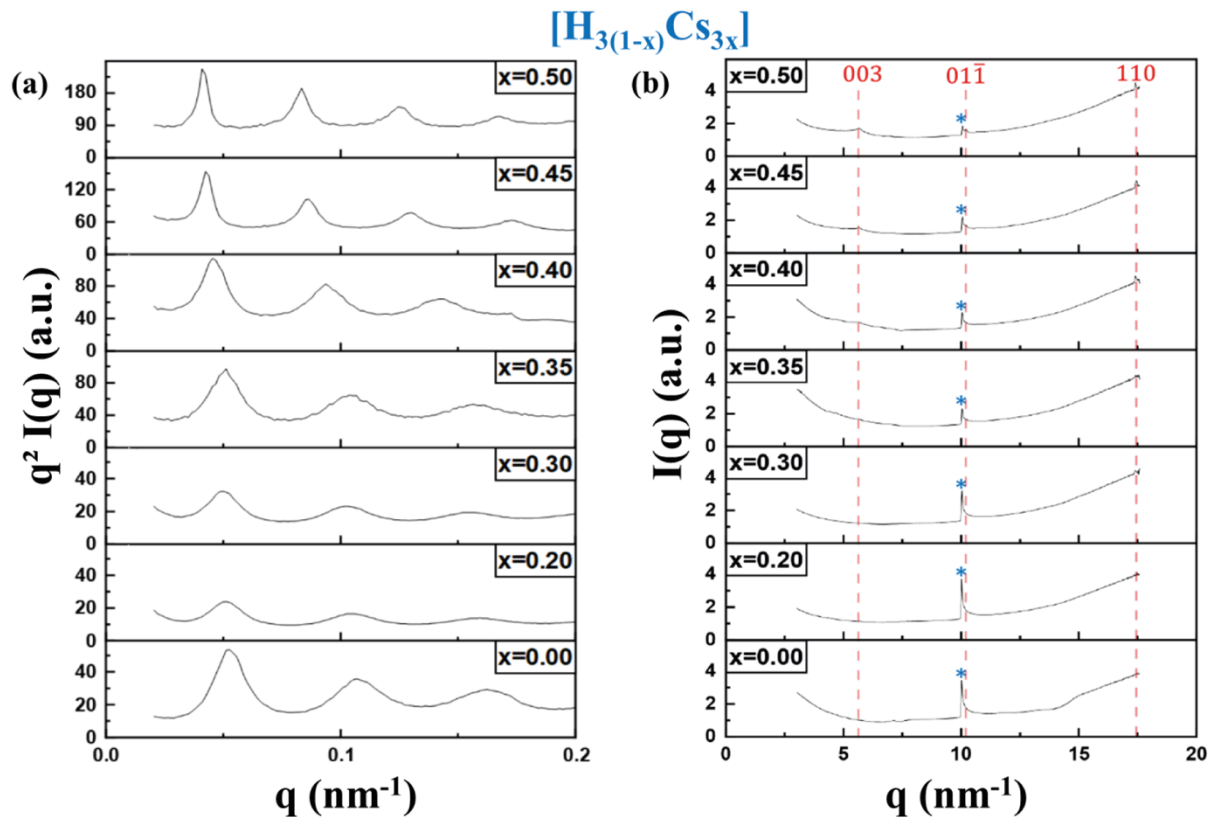


Figure 3-21 : Clichés (a) SAXS et (b) WAXS des phases présentes en bas des piluliers du système $[H_{3(1-x)}Cs_{3x}]$ présentés dans la Figure 3-5. Les pics relatifs à la phase cristalline $Cs_3Sb_3P_2O_{14}$ sont présentés par des lignes pointillées en rouge. La signature des feuillets isolés en WAXS est indexée par une étoile (*).

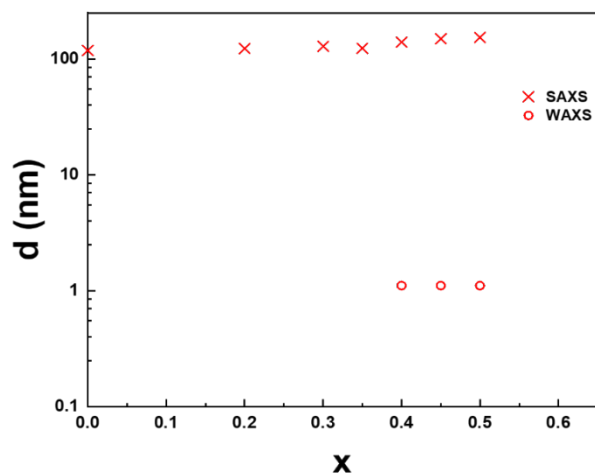


Figure 3-22 : Représentation graphique de la distance séparant les nanofeuillets ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$) en fonction du taux d'échange cationique x pour les phases lamellaire et ré-empilée présentes au fond des piluliers du système $[H_{3(1-x)}Cs_{3x}]$.

Cette étude est complétée par une seconde étude en WAXS en utilisant le dispositif installé au laboratoire de physique du solide (LPS). Cette dernière est menée dans le but d'étudier davantage la structure à grande échelle en investiguant la diffraction de la structure cristalline de la phase ré-empilée pour une gamme d'angles 2θ allant de 0 à 40° .

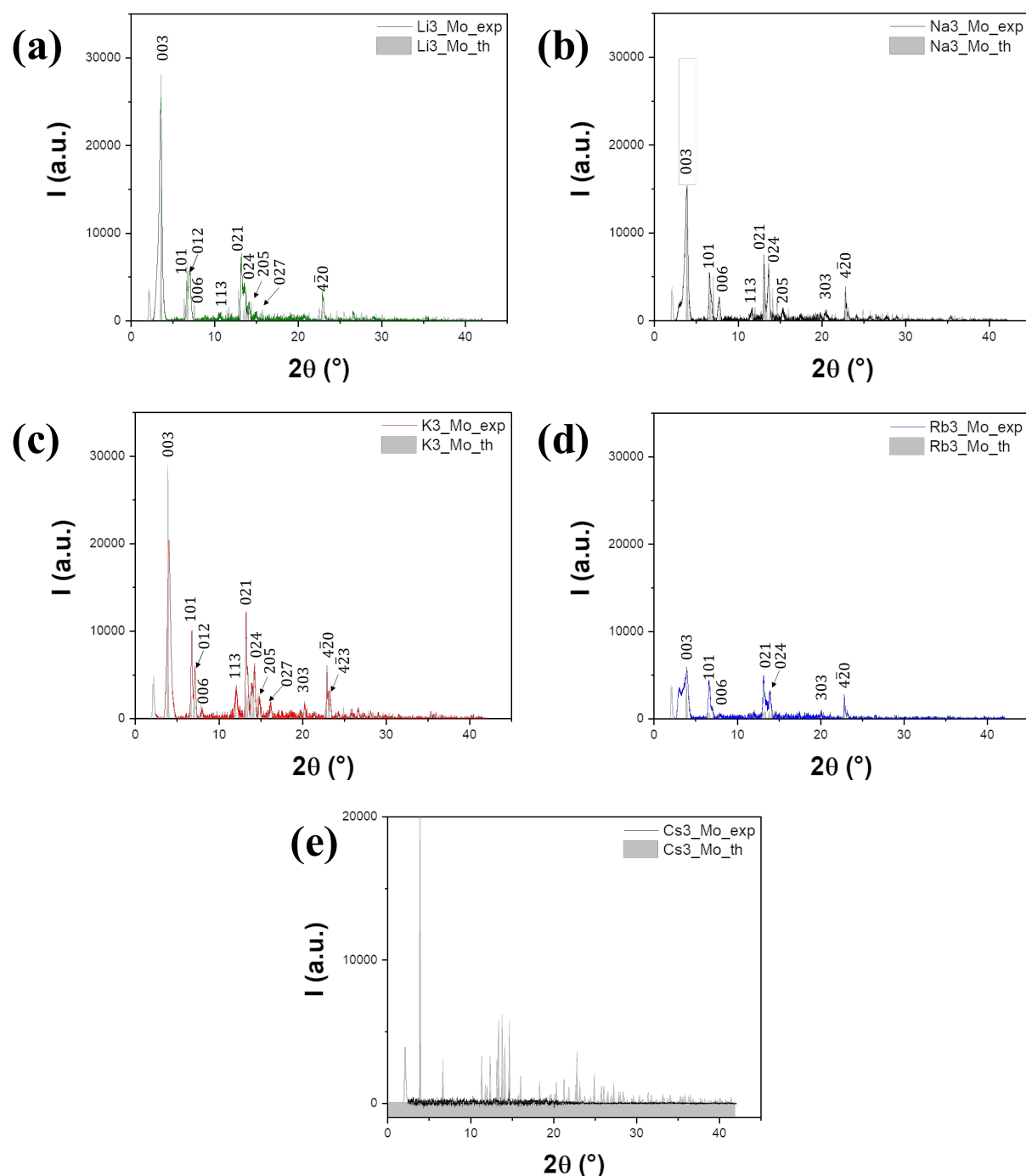


Figure 3-23 : Diagrammes de RX aux grands angles montrant l'intensité diffusée I en fonction de l'angle 2θ pour la phase ré-empilée des différents systèmes (a) $[H_{3(1-x)}Li_{3x}]$, (b) $[H_{3(1-x)}Na_{3x}]$, (c) $[H_{3(1-x)}K_{3x}]$, (d) $[H_{3(1-x)}Rb_{3x}]$ et (e) $[H_{3(1-x)}Cs_{3x}]$ comparés avec les diagrammes calculés pour les phases cristallines $M_3Sb_3P_2O_{14}$ avec $M = (Li, Na, K, Rb, Cs)$. Aucune diffraction n'a été obtenue dans le diffractogramme (e).

La Figure 3-23 monte l'ensemble des résultats de diffusion des rayons X aux grands angles pour tous les systèmes étudiés. Ces mesures ont été effectuées en utilisant une anode de molybdène. Les clichés obtenus ont été comparés aux diagrammes calculés sur CrystalMaker

de la même manière décrite ci-dessus, mais dans ce cas en utilisant la longueur d'onde du molybdène ($\lambda_{Mo} = 0,0709$ nm).

De manière générale, les pics de diffraction expérimentaux collent parfaitement avec les pics des diagrammes théoriques ce qui nous permet de confirmer que la phase flocculée formée en bas des piluliers (Figure 3-5) est le résultat du ré-empilement des nanofeuillets suivant leur structure cristalline initiale en présence de cations alcalins. Ce ré-empilement a été confirmé par une étude en MEB (Figure 3-24). En effet, à l'inverse de la phase $H_3Sb_3P_2O_{14}$ qui se disperse totalement dans l'eau, les phases similaires obtenues avec les cations alcalins n'ont pas le même comportement en présence d'eau. Ce dernier est encore en cours d'étude afin que nous puissions comprendre ses raisons. Une interprétation théorique de ces systèmes est en train d'être menée en collaboration avec M. Rik WENSINK pour développer un modèle théorique capable de décrire le comportement des nanofeuillets $Sb_3P_2O_{14}^{3-}$ en présence de ces cations alcalins.

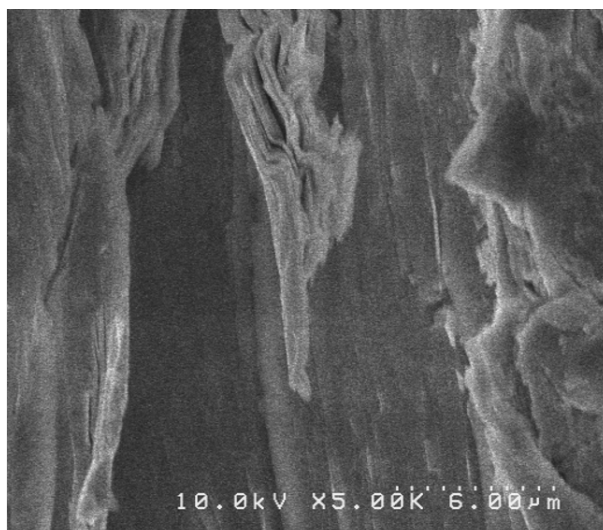


Figure 3-24 : Cliché MEB du flocculat $H_{1,5}K_{1,5}Sb_3P_2O_{14}$ après séchage 48h à 80°C montrant le ré-empilement des nanofeuillets.

4. Conclusion

Cette étude avait comme motivations initiales : (i) d'étudier l'influence d'un désordre dans la nature du contre ion sur la phase lamellaire et (ii) de stabiliser la phase CL de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ à pH neutre. Au bilan, cela nous a conduit à découvrir un comportement inédit de cet acide solide lors de sa titration avec différentes bases alcalines. En effet, Il peut se comporter soit comme un monoacide fort en libérant tous ses protons à l'équivalence et par conséquent ne donnant qu'un unique saut de pH ; soit comme un triacide donnant deux sauts de pH dans sa courbe de neutralisation, avec $pK_{a1} = pK_{a2} = 2,8$ et $pK_{a3} = 7,1$. Le premier comportement a été

observé pour la majorité des bases alcalines utilisées. Cependant, ce deuxième comportement n'a été obtenu qu'avec la titration par LiOH. Cette étude nécessite plus d'investigation afin de mieux comprendre pourquoi le comportement acido-basique de H3 dépend de la base forte utilisée.

Par ailleurs, cet ajout de base alcaline, qui permet également d'échanger les protons par des cations alcalins, nous a conduit à déstabiliser la phase CL initiale. Là encore, cette déstabilisation dépend du cation d'échange. Nous avons identifié pour chaque système étudié, la valeur critique du taux d'échange cationique, en dessous de laquelle la phase lamellaire reste stable et au-delà de laquelle elle est déstabilisée au profit de la formation d'un flocculat.

Des études de diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles nous ont permis d'identifier la nature du flocculat formé. Pour chaque système, la phase solide déposée au fond des piluliers a généré des pics de diffraction dans les clichés WAXS dont l'indexation a parfaitement collé avec les données cristallographiques calculées pour les phases $M_3Sb_3P_2O_{14}$ où M est un cation alcalin (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+). Ce flocculat est donc le résultat du ré-empilement en présence de ces cations des nanofeuillets initialement exfoliés. L'étude de la structure microscopique du flocculat $H_{1,5}K_{1,5}Sb_3P_2O_{14}$ par MEB a permis de confirmer ce ré-empilement.

La formation dudit flocculat s'accompagne d'une transition de phase d'un état CL lamellaire à un état cristallin ré-empilé avec coexistence de phases. Ce processus de ré-empilement à partir d'un état exfolié peut être considéré comme une approche "bottom-up" (comme dans le cas du graphène¹²⁹) et est sujet de grande actualité dans le vaste domaine des matériaux 2D et de la "chimie douce".

L'identification des raisons conduisant à cet état dit ré-empilé est fondamentale pour mieux maîtriser la stabilisation des suspensions colloïdales (notre objectif initial) ou la formation contrôlée de cristallites à partir d'un état exfolié. Dans ce but, une approche théorique est en cours de développement afin d'expliquer ce phénomène d'un point de vue électrostatique. Elle permettra d'interpréter l'effet de la force ionique sur les interactions initialement présentes entre les nanofeuillets chargés et le solvant polaire. Contrairement aux argiles dont la charge des feuillets est "structurale" (due aux échanges cationiques au sein des feuillets) ne dépendant pas du pH, la charge des nanofeuillets varie avec la modification du pH. Ceci est dû à l'échange des protons en surface responsables du caractère acide dans $H_3Sb_3P_2O_{14}$. Il peut s'agir d'un processus qui peut être assez complexe de régulation de charges électrostatiques dans les colloïdes.

Chapitre 4 : Procédé de dépôt par la méthode de la bulle de savon

Ce chapitre est dédié à l'étude du transfert des nanofeuillets insérés dans des films de tensioactifs sur des surfaces de différentes natures. Il s'articule en trois parties. Dans la première partie, nous tâcherons de décrire la méthode de dépôt par la bulle de savon et de présenter ses différents paramètres. Nous nous appuyerons sur des exemples d'études qui ont été précédemment menées afin de montrer qu'il est possible de confiner des nano-feuillets chargés au sein des films de tensioactifs et de les transférer sur différentes surfaces. Afin de faciliter l'adhésion de ces films extrêmement fragiles sur les substrats, il convient de former des bulles hémisphériques dans une enceinte close saturée en vapeur d'eau.

Les parties suivantes présenteront les résultats obtenus au cours de cette étude. Dans un premier temps, une étude de la stabilité de la bulle en fonction de la concentration de nanofeuillets et de tensioactif utilisé a été effectuée. Elle a été suivie par l'étude de dépôts réalisés avec différents films obtenus avec la concentration optimale de tensioactif et une concentration variable de nanofeuillets. C'est donc dans cette partie que nous allons définir la concentration minimale à partir de laquelle nous pouvons avoir un film continu de nanofeuillets. Dans ce contexte, nous étudions également la qualité des dépôts réalisés et nous présentons les limitations de cette méthode de dépôt.

Enfin, la dernière partie sera consacrée aux applications potentielles des nanofeuillets étudiés et déposés en couches nanométriques par la méthode de la bulle de savon. Nous présenterons alors les premiers résultats obtenus et discuterons des éventuelles étapes à suivre pour conduire à des études plus poussées et à l'optimisation de cette approche pour atteindre de meilleurs résultats.

1. Introduction de la méthode de dépôt par bulle de savon

1.1. Présentation de la méthode de dépôt et de ses avantages

La méthode de dépôt par bulle de savon (BDM pour *Bubble Deposition Method* en anglais) a été initialement développée au CEA Saclay par Benattar *et al.*¹³⁰ Cette méthode rejoint la liste étendue des procédés de dépôt^{131,45,132,133} promettant de surmonter certains

inconvenients que peuvent présenter les autres méthodes de dépôt traditionnelles.¹³⁴ Outre sa simplicité et son bas coût, cette méthode permet de contrôler l'épaisseur des couches déposées et d'optimiser le taux de couverture. La BDM a été initialement développée dans le but de déposer des bicouches de tensioactifs en préservant leur ordre.¹³⁵ Ensuite, elle a été adaptée pour réaliser des dépôts de monocouches de nano-objets dans des conditions ambiantes.^{46,134,136,137} Cette méthode présente l'avantage d'être compatible avec divers substrats de différentes natures. Elle permet également d'avoir des dépôts homogènes dont les dimensions dépendent du diamètre des bulles initialement formées.

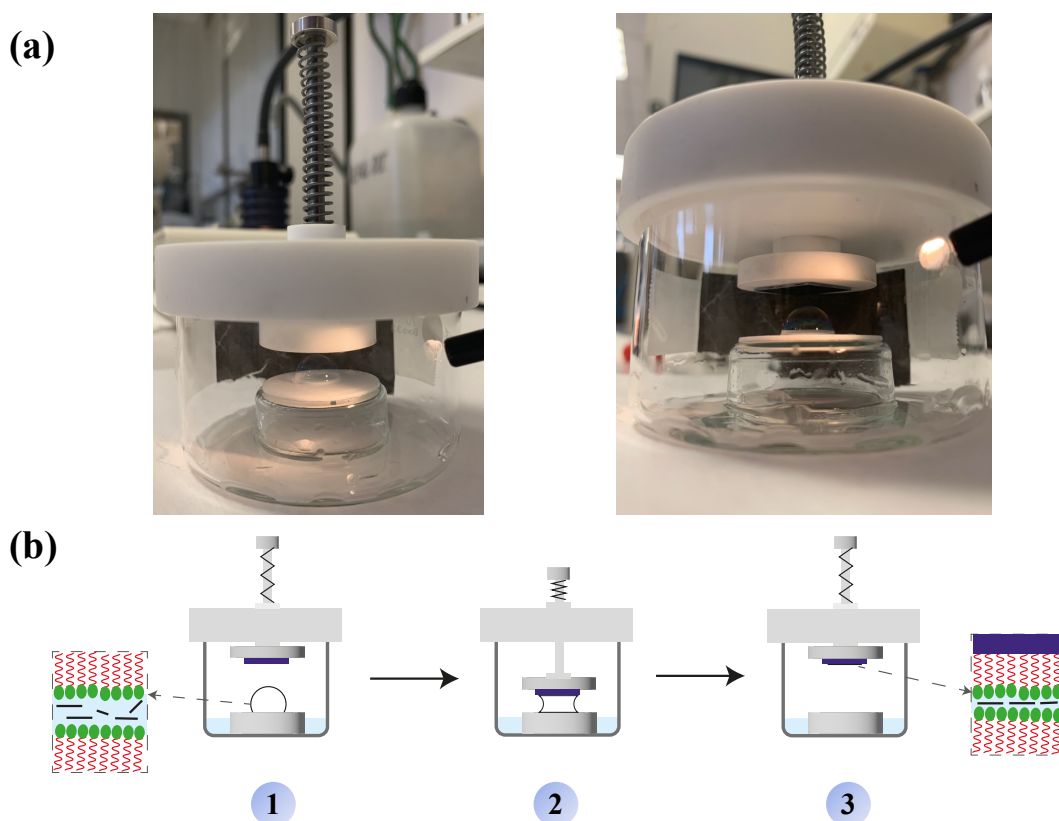


Figure 4-1 : (a) Photographie du dispositif de la méthode BDM et (b) Illustration des différentes étapes menant au transfert d'une couche de nano-objets contenus dans un film de tensioactifs sur un substrat : (1) formation du film hémisphérique et drainage, (2) transfert du film à l'épaisseur souhaitée sur un substrat et (3) dépôt de la couche de nano-objets contenue entre deux couches de tensioactifs sur un substrat.

La Figure 4-1 regroupe une photographie du dispositif de dépôt par la méthode de la bulle disponible dans le laboratoire et une représentation schématique du principe de cette méthode. Le dispositif (Figure 4-1-a) consiste en une cellule composée d'un récipient cylindrique en verre sur lequel un couvercle en téflon vient se poser afin d'assurer l'étanchéité. Ce couvercle est muni d'un piston en dessous duquel est attaché un support qui permet de tenir le substrat par l'intermédiaire d'un morceau de ruban adhésif double face.

La BDM repose sur l'utilisation d'une bulle plane ou hémisphérique confinant des nano-objets dans son cœur aqueux stabilisé par deux couches de tensioactifs aux interfaces air-eau. Cette bulle est formée dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau. Son épaisseur diminue au fur et à mesure que l'eau du cœur aqueux draine. En effet, la procédure de transfert du film de tensioactifs (Figure 4-1-b) s'effectue suivant les étapes énoncées ci-dessous :

- D'abord, une bulle (diamètre variable) est formée dans une enceinte close au bout d'une pipette pasteur. Elle est approchée du support placé dans l'axe du piston pour reposer sous forme d'une demi-bulle hémisphérique.
- Après sa formation, l'eau comprise dans le film de tensioactifs commence à drainer en fonction du temps. Le film s'amincit alors et prend différentes couleurs en fonction de l'épaisseur atteinte (Figure 4-1-b-1).
- Pour l'épaisseur de dépôt du film souhaitée, le substrat est approché du sommet de la demi-bulle hémisphérique. Son adhésion s'accompagne de l'étalement et l'adoption d'une géométrie quasi-cylindrique du film de tensioactifs qui éclate presque immédiatement (Figure 4-1-b-2).
- Une fois le dépôt effectué (Figure 4-1-b-3), la surface du substrat peut être caractérisée par microscopie optique, MEB et AFM.

1.2. Les films de tensioactifs

Définissons d'abord ce qu'est un tensioactif : c'est une molécule amphiphile ayant deux extrémités de polarités différentes, l'une hydrophile (polaire) et l'autre hydrophobe (apolaire). Ce composé chimique porte également le nom de surfactant (abréviation de *surface active agents*) en raison de sa propriété de s'adsorber aux interfaces et de diminuer les tensions interfaciales. De manière générale, un tensioactif est formé par une "tête" hydrophile et une "queue" hydrophobe comme illustré dans la Figure 4-2.

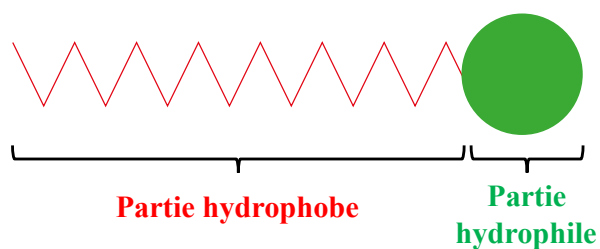


Figure 4-2 : Représentation schématique d'une molécule tensioactive présentant une tête hydrophile et une queue hydrophobe.

La partie hydrophobe de cette molécule est constituée d'une chaîne hydrocarbonée. Son caractère hydrophobe est évalué par le nombre d'atomes de carbone et de ramifications présents. La partie hydrophile, quant à elle, peut avoir différentes natures en fonction du ou des groupements polaires qu'elle contient. Ainsi, un tensioactif peut être ionique (anionique, cationique, zwitterionique ou amphotère) ou non ionique. Nous parlons de tensioactif :

→ **Anionique** lorsque la partie hydrophile est constituée d'un groupement ionique chargé négativement.

→ **Cationique** lorsque la partie hydrophile est constituée d'un groupement ionique chargé positivement.

→ **Zwitterionique** lorsque la molécule possède deux groupements ioniques (cationique et anionique) se neutralisant au pH isoélectrique.

→ **Amphotère** lorsque la partie hydrophile est chargée à la fois positivement et négativement.

→ **Non ionique** lorsque la partie hydrophobe et la partie hydrophile ne sont pas chargées.

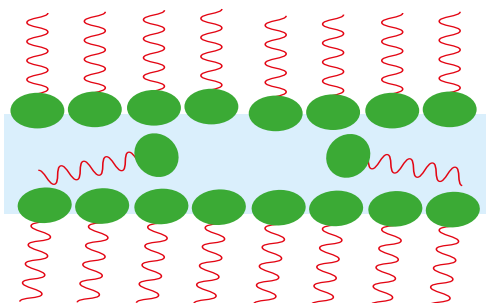


Figure 4-3 : Représentation schématique d'un film de tensioactifs avec un cœur aqueux stabilisé par des molécules tensioactives à ses deux interfaces avec l'air.

Un film de tensioactifs est représenté dans sa version la plus simple par une mince couche d'eau stabilisée à ses deux interfaces air-eau par deux parois de molécules tensioactives comme illustré schématiquement dans la Figure 4-3. Ce film s'amincit au cours du temps comme l'eau contenue dans son cœur aqueux draine. Ceci lui permet de réfléchir la lumière et d'avoir une couleur qui évolue en fonction de son épaisseur. Cette couleur résulte d'un phénomène d'interférence qui se produit lorsque l'onde réfléchi n'a pas le même chemin optique (et donc phase) que l'onde incidente.¹³⁸ Dans ce contexte, Newton a établi une échelle de teintes permettant d'attribuer chaque couleur observée à un ordre d'épaisseur donné. Elle est appelée "échelle de Newton" et est présentée dans la Figure 4-4.¹³⁹

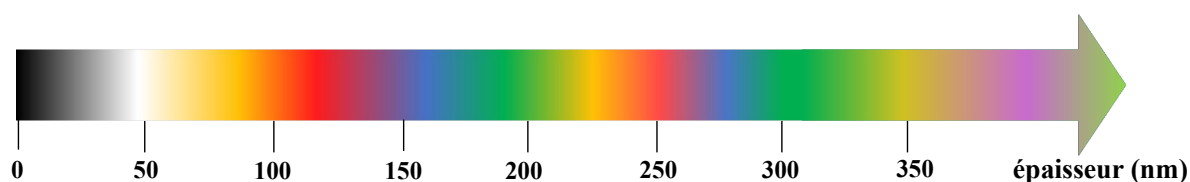


Figure 4-4 : Échelle des teintes de Newton : chaque couleur observée correspond à une épaisseur du film de tensioactifs.

Dans le cas d'un drainage en deçà d'une épaisseur limite du cœur aqueux, le film de tensioactifs devient invisible à l'œil nu (Figure 4-5). A ce stade, il est appelé "film noir" et n'est plus capable de réfléchir la lumière visible.

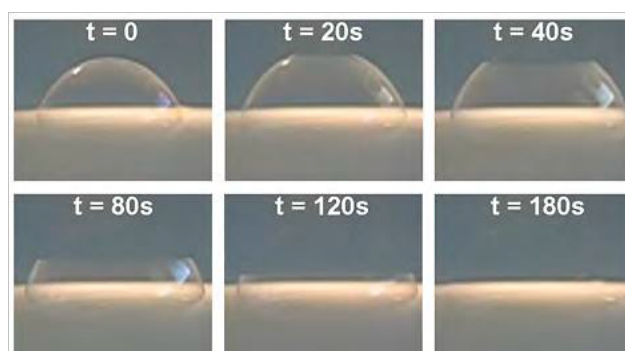


Figure 4-5 : Photographies de suivi en fonction du temps du drainage d'un film de tensioactifs jusqu'à atteindre le stade du film noir. (Le temps marqué est indicatif et dépend de la taille du film formé et du tensioactif utilisé.)¹⁴⁰

1.3. Le confinement des nano-objets dans les films de tensioactifs

L'insertion et l'organisation des nano-objets dans des films de tensioactifs a fait l'objet de différentes études décrites dans la littérature.¹⁴¹⁻¹⁴⁴ Pour ces études, l'intérêt a été porté aux films noirs. Ces derniers sont connus pour être les films les plus minces que la bulle peut atteindre. D'ailleurs, ils permettent d'obtenir des monocouches denses de nano-objets. Ceci a fait l'objet, par exemple, d'une étude d'insertion de molécules de protéines dans ces films de tensioactifs par Benattar *et al.*¹⁴¹ La protéine d'albumine (protéine extraite du sérum de bovin), initialement mise en solution en présence d'un tensioactif (éther monododécylique du hexaéthylèneglycol, C₁₂E₆), interagit faiblement avec ce dernier. L'étirement vertical d'un cadre à partir de cette solution permet de créer un film de tensioactifs dans lequel un certain nombre de protéines s'introduisent dans son cœur aqueux. Cette insertion repose sur les interactions qui s'établissent entre les protéines et les molécules tensioactives présentes dans les parois. En effet, la migration des protéines dans le film vertical de tensioactifs résulte de leur diffusion principalement due à la différence de potentiels chimiques entre la solution de départ et le film créé.

Dans le cas général, le confinement des nano-objets dans les films de tensioactifs fait appel à différents types d'interactions en tenant compte des facteurs géométriques. Certaines interactions sont interparticulaires et d'autres interviennent entre les particules (nano-objets) et les molécules tensioactives, à savoir, les interactions électrostatiques, les interactions dipôle-dipôle, le degré d'affinité du tensioactif avec la surface du nano-objet, les interactions de type hydrophile-hydrophobe,...^{145,146}

1.4. Mécanisme de transfert des films de tensioactifs contenant des nano-objets sur des surfaces de silicium (Si)

L'intérêt de confiner des nano-objets dans des films de tensioactifs prend une toute autre importance si une étape de déposition sur des substrats solides s'en suit. En effet, dans le cas du transfert d'un film présentant un cœur aqueux, il est indispensable de prendre en compte le fait que son évaporation va de pair avec l'assemblage par forces capillaires. D'ailleurs, il est important de mettre l'accent sur les trois paramètres suivants :

- La concentration initiale en nano-objets
- La tension de surface du film de tensioactifs
- La mouillabilité du substrat

L'ajustement de ces derniers s'avère essentiel pour effectuer les dépôts les mieux contrôlés. Développons un peu plus en détail chaque point :

- *La concentration initiale en nano-objets :*

La concentration en nano-objets dans la solution utilisée pour former les films de tensioactifs a une influence sur la morphologie des dépôts réalisés comme montré dans la Figure 4-6. Intuitivement, plus cette concentration est élevée plus les nano-objets déposés sur le substrat seront nombreux. D'ailleurs, pour avoir une couverture totale de la zone de dépôt, une étude préliminaire doit être effectuée afin de pouvoir définir la concentration minimale à partir de laquelle ce type de couverture est obtenu.

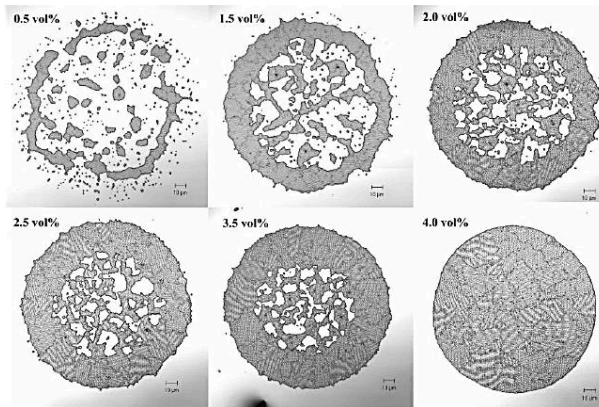


Figure 4-6 : Clichés de microscopie confocale de différents dépôts avec différentes concentrations en nanoparticules de silice réalisés par jet d'encre.¹⁴⁷

- La tension de surface du film de tensioactifs :

Une étude a été menée par Park *et al.* sur l'influence de la tension de surface sur la distribution finale pour une concentration initiale en nanoparticule de silice fixée.¹⁴⁷ Ils ont préparé trois suspensions : une première (A) contenant de l'eau pure, une deuxième (B) contenant un mélange eau/diéthylène glycol dans les proportions 3:1 et une troisième (C) composée d'un mélange eau/formamide dans les mêmes proportions (3:1).

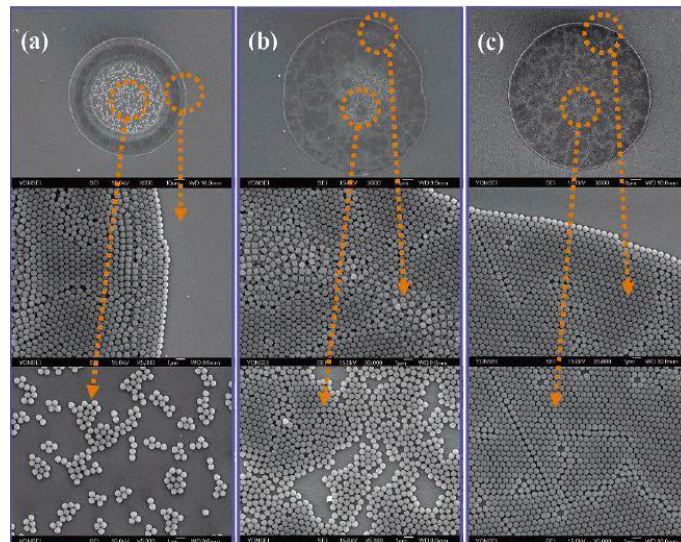


Figure 4-7 : Clichés MEB de différents dépôts par jet d'encre de nanoparticules de silice initialement en suspension dans (a) de l'eau pure, (b) un mélange d'eau/diéthylène glycol dans les proportions volumiques 3:1 et (c) un mélange d'eau/formamide dans les proportions volumiques 3:1.¹⁴⁷

L'étude des distributions en nanoparticules de silice a montré que le résultat de dépôt diffère d'une suspension à l'autre. En effet, les angles de contact mesurés pour une goutte de chaque solution posée sur la surface de silicium sont respectivement 75° pour A, 65° pour B et 69° pour C. Lorsque cet angle est grand, le dépôt est constitué d'un anneau externe très dense et d'une zone centrale peu dense (Figure 4-7-a). En revanche, cette dernière présente une densité

assez importante quand lorsque l'angle de contact est petit (Figure 4-7-b). Lorsque l'angle de contact est intermédiaire, un résultat optimal a été obtenu sous forme d'une monocouche (Figure 4-7-c).

- *La mouillabilité du substrat*

Cette caractéristique est évaluée par la détermination de l'angle de contact formé par une goutte d'eau déposée sur une surface d'accueil. Dans leurs travaux, Andreeva *et al.* ont étudié l'influence du type de substrat sur la distribution finale des particules.¹⁴⁸ Cette étude a été effectuée sur des substrats de différentes natures (l'un est hydrophile et l'autre est hydrophobe). Le dépôt sur substrat hydrophile a été caractérisé par une présence importante de particules sur le bord ainsi qu'une répartition plus ou moins homogène dans la zone centrale. En revanche, la distribution sur substrat hydrophobe présente un bord non visible et une répartition non homogène des particules dans la zone centrale. D'ailleurs, leur étude a montré un bon accord entre les résultats obtenus expérimentalement et ceux simulés sur une distribution initiale de 300 particules comme le montre la Figure 4-8.

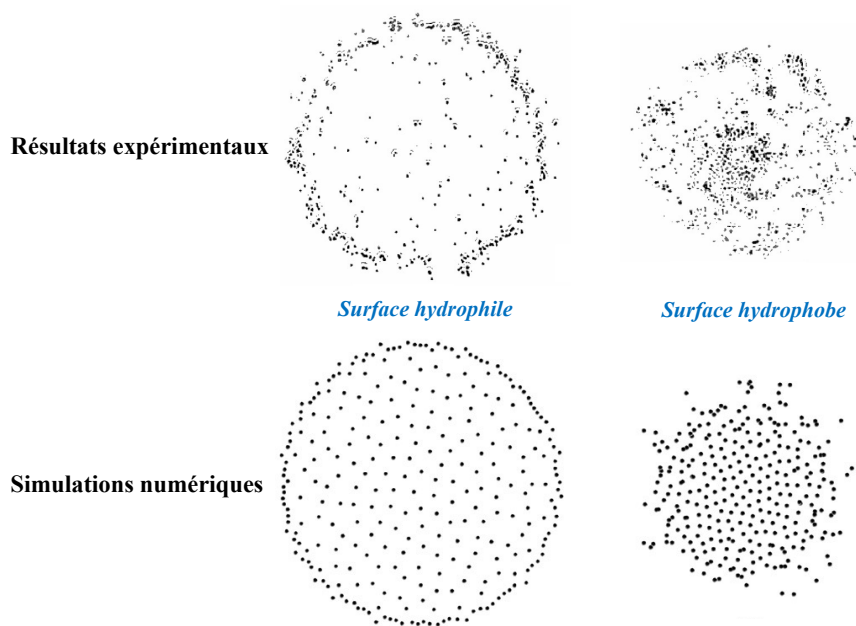


Figure 4-8 : Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux de l'étude de l'influence de la mouillabilité du substrat sur l'assemblage de particules de polystyrène.¹⁴⁸

Le dépôt par la méthode BDM fait appel à des mécanismes d'adsorption, à savoir, la chimisorption qui s'accompagne de fortes interactions entre les molécules et la surface, et la physisorption due aux interactions faibles qui peuvent s'établir (vdW par exemple). L'adsorption des molécules tensioactives à l'interface du substrat fait intervenir des interactions¹⁴⁹ telles que :

- Des interactions chimiques si des liaisons covalentes s'établissent entre les tensioactifs et la surface du substrat.
- Des interactions de type liaisons hydrogène qui peuvent s'établir entre la surface du substrat et les groupements (hydroxyle, amine, acide,...) que peuvent contenir certains tensioactifs.
- Des interactions électrostatiques lorsque les tensioactifs et la surface du substrat sont chargés.
- Des interactions hydrophobes qui peuvent avoir lieu entre les tensioactifs adsorbés ou bien entre les chaînes hydrophobes (tensioactif) et les sites hydrophobes (présents à la surface du substrat).

Dans ses travaux de thèse, Joël Azevedo a étudié le dépôt de nanofeuillets de graphène oxydé par la méthode BDM sur des surfaces hydrophobes de Silicium.⁴⁷ Il a pu réaliser des assemblages en couches avec différents taux de couvertures suivant l'épaisseur du film déposé. Il a réussi à obtenir des monocouches à densité contrôlée de feuillettes tout en préservant leur planéité (Figure 4-9), ce qui n'a pas pu être obtenu avec les méthodes classiques tel que le spin coating¹⁵⁰ par exemple. En effet, les assemblages réalisés ont résulté de quatre types d'interactions, à savoir, les interactions qui interviennent entre les feuillettes de graphène oxydé, les molécules de tensioactif et le substrat, les répulsions électrostatiques, les forces attractives de vdW présents entre les feuillettes de graphène oxydé et les phénomènes physiques impliqués par le drainage et les forces capillaires lors de l'évaporation rapide de l'eau résiduelle.

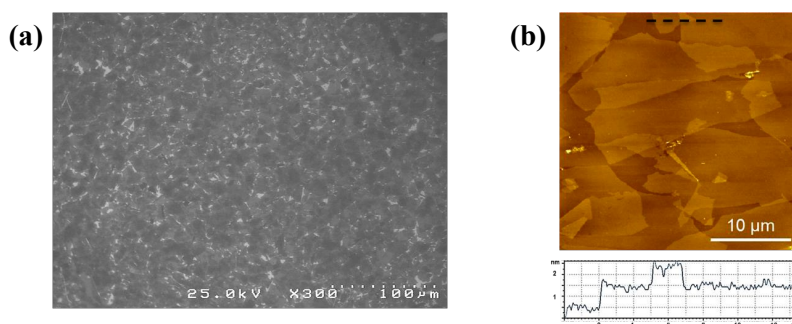


Figure 4-9 : Assemblage de nanofeuillets de graphène oxydé par l'approche de la BDM : (a) cliché MEB montrant un taux de couverture optimal et (b) image AFM avec extraction du profil.⁴⁷

Dans la suite de ce chapitre, nous tâcherons d'ajuster avec précision les bons paramètres de cette approche afin d'assurer un transfert de haute qualité avec conservation de la planéité des nanofeuillets chargés faisant l'objet de cette étude.

2. Étude de la stabilité de la bulle

Le contrôle morphologique (homogénéité, densité, épaisseur) des films de nanofeuillets déposés est crucial dans l'optique de pouvoir les intégrer dans de nombreuses applications. Dans ce contexte, il est important d'étudier dans un premier temps la composition des suspensions liquides (que nous appelons dans la suite "formulations") utilisées pour former les films de tensioactifs. Pour chacune de ces formulations, la stabilité de la bulle a été étudiée dans le but de pouvoir former des bulles suffisamment stables pour permettre une application simple et efficace. Cette étude est effectuée en fonction de la concentration en tensioactif utilisé et celle en nanofeuillets chargés négativement, à savoir ceux du H3 et de la bentonite. Ceci va nous permettre de déterminer la composition optimale à partir de laquelle nous pouvons atteindre le meilleur degré de contrôle morphologique en utilisant le moins de tensioactif possible.

2.1. Choix du tensioactif

Afin d'obtenir des suspensions stables de nanofeuillets et de tensioactif, il convient de bien choisir ce dernier. En effet, en présence de nanofeuillets chargés, le tensioactif doit être neutre pour éviter l'écrantage des répulsions électrostatiques présentes entre les particules (nanofeuillets). Un tensioactif neutre peut être un tensioactif non ionique, zwitterioniques ou amphotère.

Dans cette étude, nous avons utilisé deux types de tensioactifs non ioniques commerciaux connus sous le nom de Pluronic P123 et de Triton X-100. Ces tensioactifs ont été obtenus du fournisseur Sigma-Aldrich.

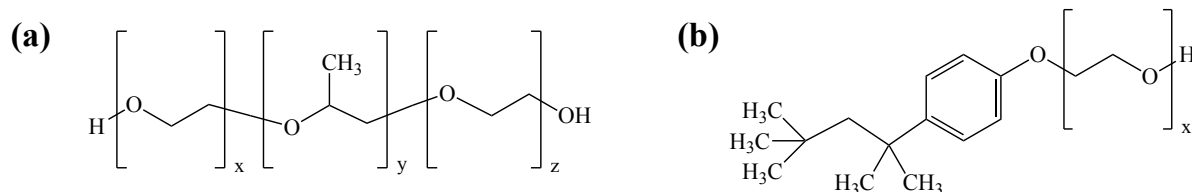


Figure 4-10 : Structure du tensioactif (a) Pluronic P123 et (b) Triton X-100.

Le Pluronic P123 est un copolymère à trois blocs de formule $(\text{PEO})_{20}-(\text{PPO})_{70}-(\text{PEO})_{20}$ (Figure 4-10-a). Il comprend deux blocs d'unité poly(oxyde d'éthylène) notée (PEO). Ces blocs ont un caractère hydrophile. Le bloc d'unité poly(oxyde de propylène) notée (PPO) possède un caractère hydrophobe.

Le triton X-100 est un tensioactif polyoxyéthylène de formule $C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_xOH$ avec $x = 9-10$ dont la structure est telle que présentée dans la Figure 4-10-b.

Une concentration en tensioactif neutre inférieure à sa concentration micellaire critique (CMC) permet de réduire la quantité de molécules tensioactives déposées. Ceci permet d'augmenter le ratio molaire nanofeuillets chargés/tensioactif au moment de création du film de tensioactifs.

Par définition, la CMC est une caractéristique très importante pour les tensioactifs en solution. En effet, c'est la concentration minimale en tensioactif à partir de laquelle des micelles (Figure 4-11) commencent à se former spontanément. En dessous de cette valeur, les molécules tensioactives se posent à la surface de la solution pour former une couche à l'interface air-liquide. Si le nombre de molécules tensioactives est important, certaines restent dispersées dans la solution et ne participent pas à créer la couche interfaciale.

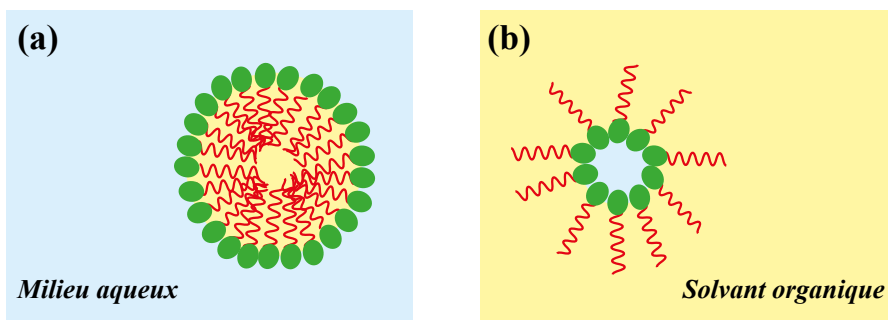


Figure 4-11 : Présentation schématique d'une micelle (a) directe dans un milieu aqueux et (b) inverse dans un solvant organique.

En première approche, nous supposons que l'utilisation de concentrations inférieures à la CMC nous permettra d'avoir des dépôts contenant des quantités négligeables de molécules tensioactives par rapport aux nanofeuillets. Nous tenterons d'enlever ces molécules par rinçage.

La valeur de la CMC du triton X-100 est connue pour être égale à 0,22 mM à 25 °C. En revanche, celle du Pluronic P123 ne semble pas être indiquée dans la fiche du produit fournie par le fournisseur. En effet, une étude bibliographique, indique que la CMC du Pluronic P123 dépend considérablement de la température. Ainsi, la moindre variation autour de la température ambiante résulte en un changement important de sa valeur : la Figure 4-12 montre la dépendance de la valeur de CMC du P123 vis-à-vis de la température selon l'étude effectuée par Alexandridis *et al.*¹⁵¹

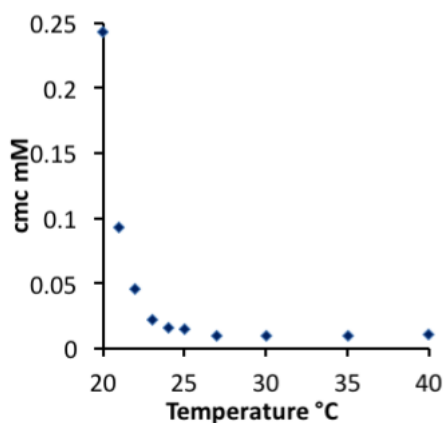


Figure 4-12 : Variation de la CMC du Pluronic P123 dans l'eau en fonction de la température.¹⁵¹

2.2. Stabilité du film de tensioactifs et de nanofeuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$

Afin d'étudier la stabilité du film de tensioactifs formé par la méthode BDM, différentes formulations ont été préparées dans de l'eau ultrapure (18 mΩ.cm). Ces dernières contiennent des quantités variables en nanofeuillets de H3 (à partir de H3-L (voir Chapitre 1)) et en tensioactifs comme indiquées dans le Tableau A-1 (Annexe 3). Le but est d'avoir des formulations qui restent stables dans le temps. Bien que l'utilisation de H3-G (voir Chapitre 1) permet d'avoir de grands nanofeuillets dans les formulations, ces derniers ne restent pas stables et une séparation de phases finit par avoir lieu où les nanofeuillets reforment une phase gel au fond du tube.

Une étude de la stabilité de la bulle formée à partir de chaque formulation préparée a été effectuée en fonction du temps à des températures comprises entre 17 et 23 °C. Typiquement, une bulle (diamètre ~ 10 mm) a été formée au bout d'une pipette pasteur et posée dans le dispositif conçu pour la BDM (décrit ci-dessus) sous une atmosphère saturée en vapeur d'eau. La durée de stabilité du film hémisphérique a été mesurée trois fois du moment de sa formation jusqu'à son éclatement. La durée moyenne de sa stabilité a été ensuite calculée (Tableau A-2 – Annexe 3) et est présentée en fonction de la concentration de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ et de P123 dans la Figure 4-13. Nous estimons que la bulle est stable si elle n'éclate qu'après 5 min de sa formation. En revanche, si elle éclate au bout d'une minute, elle est dite instable.

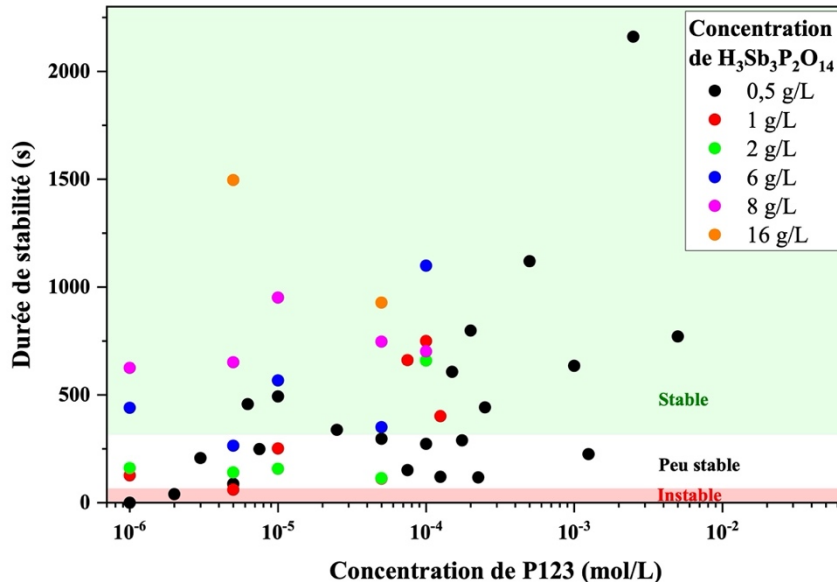


Figure 4-13 : Représentation graphique du temps de stabilité moyen des bulles formées à partir des formulations de différentes concentrations en nanofeuillets ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$) et en tensioactif P123.

Le diagramme de stabilité de la bulle formée à partir du système $H_3Sb_3P_2O_{14}$ / P123 (Figure 4-14), en fonction de C_{H_3} et de C_{P123} , présente une région pour laquelle toute augmentation de la concentration de tensioactif ou de nanofeuillets permet d'obtenir des bulles stables. Notons qu'à des concentrations élevées de nanofeuillets, la bulle demeure stable même à de faibles concentrations de P123.

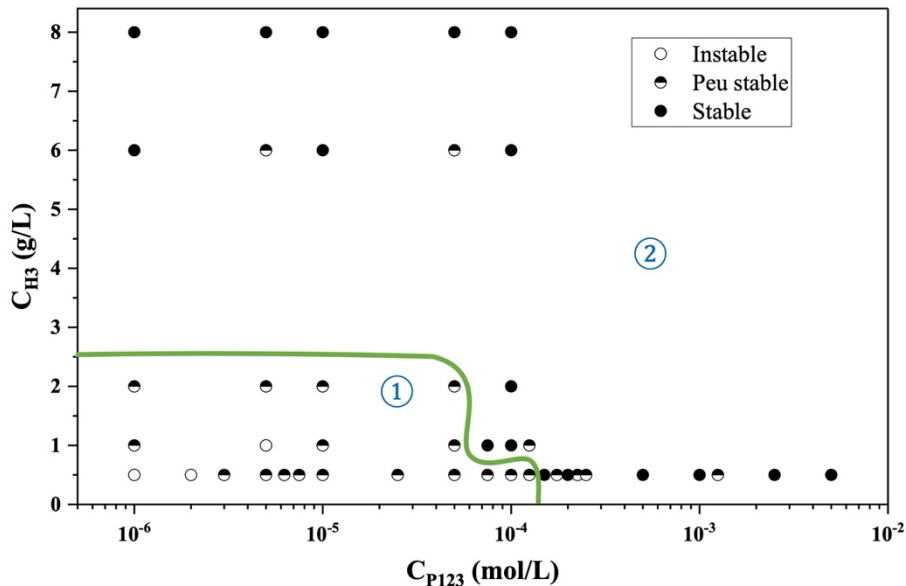


Figure 4-14 : Diagramme expérimental de stabilité des bulles en fonction de la concentration des nanofeuillets ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$) et du tensioactif (P123). La ligne verte délimite les régions de stabilité des bulles : Région (1) : instables à peu stables et Région (2) : peu stables à stables.

Cette étude a été menée en parallèle avec l'étude de l'évolution de la couleur du film d'eau en fonction du temps. Comme nous l'avons évoqué dans la partie 1.2 de ce chapitre,

l'amincissement du film d'eau s'accompagne d'un changement de couleur correspondant à une épaisseur que nous pouvons estimer par l'intermédiaire de l'échelle de Newton (Figure 4-4). La Figure 4-15 montre cette évolution au cours du temps jusqu'à l'éclatement de la bulle. En effet, comme le film d'eau est chargé de nanofeuillets (dans ce cas la bulle a été formée à partir de la formulation H3-F43 avec $c_{H3} = 8 \text{ g/L}$ et $c_{P123} = 5.10^{-5} \text{ mol/L}$), le stade de film noir (épaisseur $< 50 \text{ nm}$) n'a pas pu être obtenu. Ceci peut être expliqué par la grande taille de la tête hydrophile du tensioactif, composée de deux chaînes polymères (PEO) de 20 unités chacune, en plus de la présence des nanofeuillets dans le cœur aqueux du film hémisphérique.

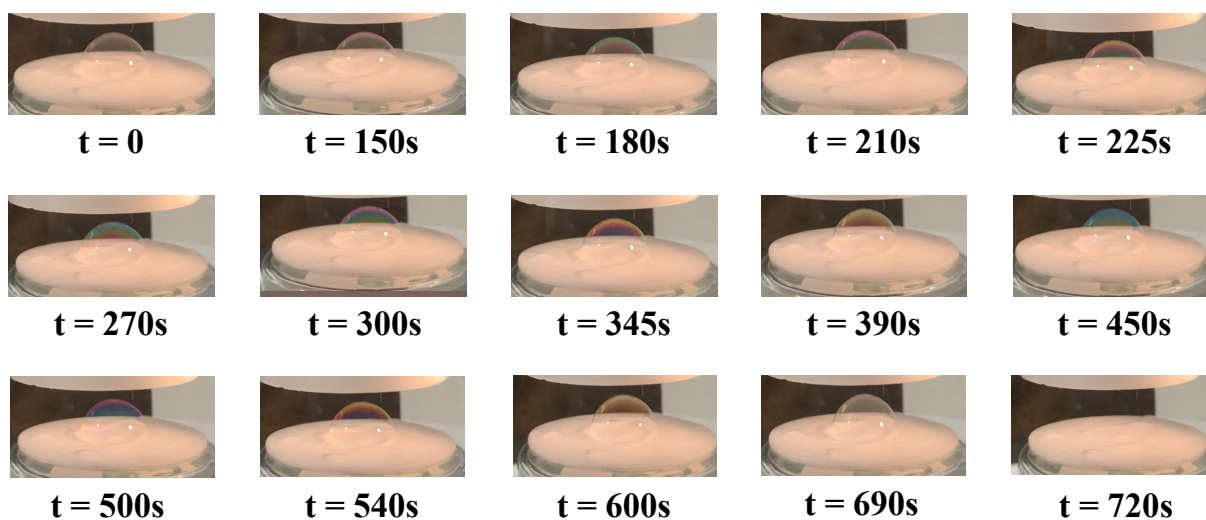


Figure 4-15 : Évolution de la couleur du film hémisphérique de nanofeuillets stabilisé par des molécules tensioactives ($c_{H3} = 8 \text{ g/L}$ et $c_{P123} = 5.10^{-5} \text{ mol/L}$) en fonction du temps.

2.3. Stabilité du film de tensioactifs et de nanofeuillets de bentonite

De la même manière, l'étude a commencé par la préparation de formulations contenant des quantités variables de nanofeuillets de bentonite et de tensioactifs. Dans un premier temps, nous avons utilisé le P123 comme tensioactif. Le Tableau A-3 (Annexe 4) rassemble les différentes compositions liquides préparées.

Similairement à l'étude décrite ci-dessus, la durée de stabilité du film de tensioactifs (P123) contenant les nanofeuillets de bentonite a été mesurée (trois fois) dans l'enceinte saturée en vapeur d'eau du dispositif de BDM. La Figure 4-16 rassemble les durées moyennes de stabilité (Tableau A-4 – Annexe 4) en fonction de la concentration des nanofeuillets de bentonite et du tensioactif P123.

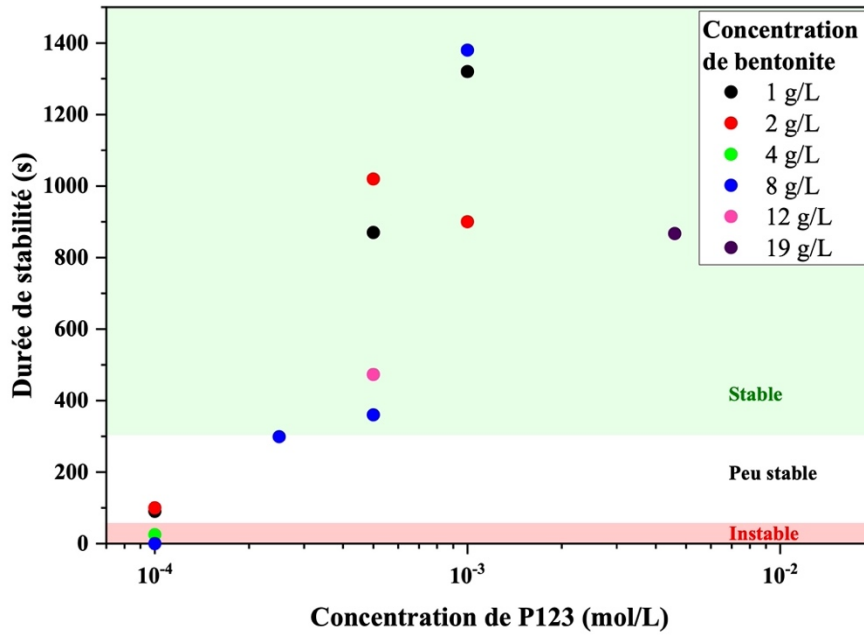


Figure 4-16 : Représentation graphique du temps de stabilité moyen des bulles formées à partir des formulations de différentes concentrations en nanofeuillets de bentonite et en tensioactif P123.

La caractéristique du diagramme de stabilité de la bulle du système bentonite / P123 (Figure 4-17), est que la région de stabilité de la bulle est inclinée vers les concentrations les plus élevées de tensioactifs quand la concentration des nanofeuillets augmente.

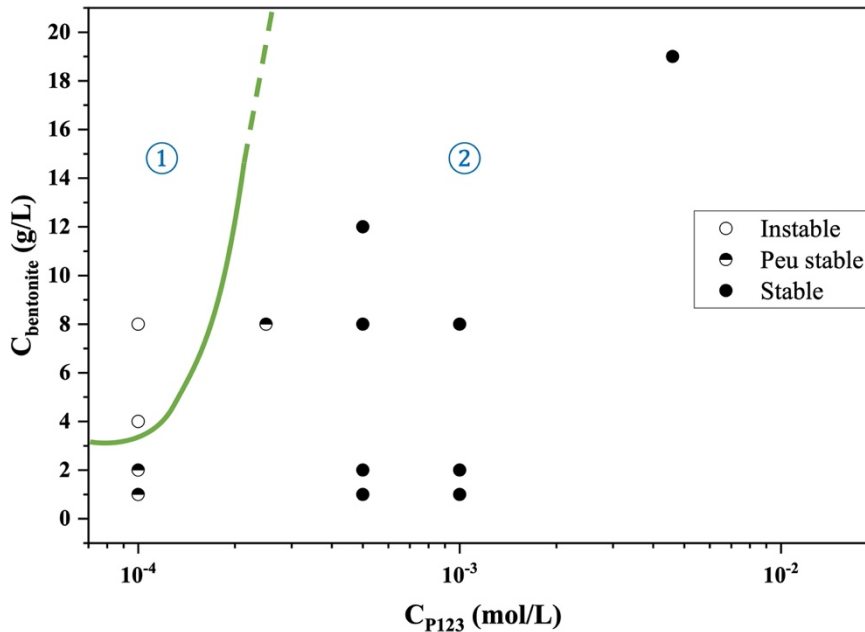


Figure 4-17 : Diagramme expérimental de stabilité des bulles en fonction de la concentration des nanofeuillets de bentonite et du tensioactif (P123). La ligne verte délimite les régions de stabilité des bulles : Région (1) : instables et Région (2) : peu stables à stables.

Cette expérience permet d'avoir un ordre de grandeur du temps de stabilité des bulles issues des différentes formulations étudiées. Cela confirme donc que plus la concentration en tensioactif est élevée, plus la bulle sera stable.

Ainsi, une bulle stable permet d'avoir un drainage plus long, assurant ainsi un meilleur contrôle de l'épaisseur du dépôt. En revanche, plus de molécules de tensioactif seront présentes à la surface du substrat. L'étape de rinçage qui permet d'éliminer les traces de tensioactif sera donc plus compliquée. Une bulle avec un temps de drainage plus long éclatera par ailleurs instantanément au contact du substrat. Par conséquent, aucun transfert de nanofeuillets n'aura lieu.

Dans l'optique d'une application particulière (qui sera présentée dans la partie 4 de ce chapitre), nous devons former de grandes bulles qui demeurent stables dans l'air. Néanmoins, l'utilisation du P123 comme tensioactif ne nous permet pas de les obtenir. Pour cela, nous utilisons le tensioactif Triton X-100 connu pour être moussant¹⁵². Cette étude a été conduite à l'occasion de l'encadrement du stage de M. Alexandre STAWIARSKI qui a rejoint l'équipe pour un stage de fin d'année en 2021. Afin d'évaluer la stabilité des bulles formées avec ce tensioactif, dix essais ont été effectués avec un pistolet à bulles manuel (Figure A-8 – Annexe 5). A l'issue de ces essais, nous comptons le nombre de bulles restant stables dans l'air. Les résultats de ces expériences sont consignés en fonction de la concentration des nanofeuillets de bentonite et du Triton X-100 dans le Tableau A-5 de l'Annexe 5.

Le diagramme de stabilité de la bulle du système bentonite / Triton X-100 (Figure 4-18), présente une allure similaire à celui obtenu avec le tensioactif P123. En effet, la région de stabilité de la bulle est plus inclinée vers les concentrations les plus élevées de tensioactifs quand la concentration des nanofeuillets augmente. D'ailleurs, nous remarquons que la formation de bulles stables (de diamètre ~ 20 mm) dans l'air nécessite une certaine proportion minimale de bentonite par rapport au Triton X-100. En effet, plus la concentration de la bentonite augmente, plus la formation d'une bulle stable nécessite davantage de molécules tensioactives. Pour une certaine concentration de bentonite, l'augmentation de la quantité de tensioactif bien au-delà de la quantité minimale requise entraîne la formation de bulles de plus grande taille ($d \sim 50$ mm).

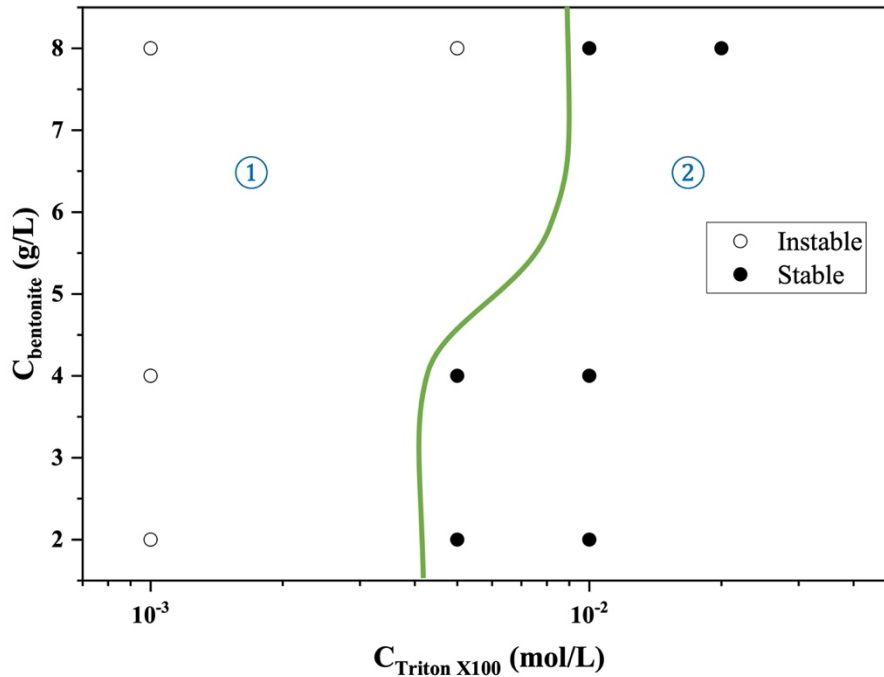


Figure 4-18 : Diagramme expérimental de stabilité des bulles en fonction de la concentration des nanofeuillets de bentonite et du tensioactif (Triton X-100). La ligne verte délimite les régions de stabilité des bulles : Région (1) instables et Région (2) : stables.

2.4. Résultats et discussion

La stabilité du film hémisphérique dépend principalement de la concentration du tensioactif et des nanofeuillets dans la composition liquide utilisée. Elle dépend également de l'humidité et de la température. En utilisant P123 comme tensioactif, ce dernier permet de créer des bulles qui restent stable même avec des concentrations très basses voire plus petites que la CMC si nous considérons que sa concentration varie entre 10^{-2} et 0,24 mM lorsque la température passe de 25 à 20 °C.¹⁵¹ Ce comportement a été observé avec les larges feuillets d'oxyde de graphène (GO) et en utilisant le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) comme tensioactif. Comme ces larges feuillets de GO ont un caractère amphiphile, les feuillets peuvent se placer à l'interface air-eau et participer à la stabilisation du film d'eau.⁴⁶ Nous pouvons par conséquent supposer que le système $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ / P123 présente un caractère similaire à celui des larges feuillets de GO.

La stabilité de la bulle contenant une quantité élevée de nanofeuillets de bentonite augmente quand la concentration de tensioactif augmente. Si nous souhaitons comparer ce système à celui de l'oxyde de graphène, nous pouvons constater que ce comportement ressemble à celui des petits feuillets de GO qui ont un caractère purement hydrophile qui leur impose de rester forcément dans le cœur aqueux.⁴⁶ Donc, la stabilité de la bulle nécessite la

présence d'une quantité suffisante de molécules tensioactives à l'interface air-eau. Cette quantité va donc augmenter avec la présence davantage de nanofeuillets. Notons que la stabilité de la bulle peut également dépendre du pH comme les formulations de H3 ont un pH acide et celles de la bentonite sont de pH neutre.

Néanmoins, le P123 ne permet pas de créer des bulles entières libres et stables dans l'air. Ceci peut rendre sa présence contraignante pour certaines applications. Afin de pouvoir utiliser cette méthode pour un large éventail d'applications, la possibilité de créer des bulles entières suffisamment stables dans l'air est un facteur clé. Dans ce but, le choix de l'utilisation du Triton-X100 comme tensioactif a été fait principalement pour sa propriété moussante¹⁵². Pour que les bulles soient de grande taille et stable dans l'air, les concentrations du tensioactif utilisés étaient de l'ordre de 45 CMC.

Pour résumer, cette étude a été menée afin de déterminer les concentrations minimales de tensioactifs permettant d'obtenir de bulles (demi-bulles ou bulles entières) stables dans différentes conditions (atmosphère saturée en vapeur d'eau ou air ambiant). Ceci permet d'éviter le transfert d'une couche épaisse de tensioactifs dont la présence risque d'être préjudiciable. Le but principal étant d'étudier les assemblages réalisés par la méthode de la BDM à partir de ces formulations sur différentes surfaces.

3. Étude du dépôt par la méthode de la bulle

3.1. Substrats de dépôts

La méthode BDM permet de déposer un film ultra mince de nanofeuillets sur divers substrats. Ces derniers peuvent être de nature organique tels qu'un polymère, un matériel biologique, un semi-conducteur organique, une diode électroluminescente organique (OLED en anglais pour Organic Light-Emitting Diode),... ; ou inorganique comme une céramique, un oxyde d'aluminium, un métal, une diode électroluminescente (LED en anglais pour Light-Emitting Diode),... Ces substrats peuvent être cristallins, semi-cristallins ou amorphes et avoir une surface lisse ou rugueuse.

Nous nous intéressons dans cette étude aux substrats inorganiques, notamment un substrat silicium et un substrat en acier inoxydable. Le substrat silicium a été utilisé principalement pour les études de dépôts et de l'organisation des nanofeuillets contenus dans

les films de tensioactifs. Les substrats en acier inoxydable nous ont permis d'effectuer les tests préliminaires pour les applications de protections de surfaces envisagées (voir section 4.2).

Une autre application envisagée dans le cadre de cette thèse consiste à fonctionnaliser des résistors à base de nanotubes de carbone (CNTs). Pour ce faire, une étude préliminaire de dépôt sur des surfaces de silicium hydrophobe est requise. Cette caractéristique peut être obtenue par suite d'une fonctionnalisation de la surface accueillant le film avec des groupements à caractère hydrophobe.

3.2. Préparation de surfaces de silicium hydrophobes

Des morceaux de silicium (Si) ont été d'abord nettoyés dans un bain d'éthanol à 75 °C pendant 15 min. Ensuite, ils ont été dégraissés dans un bain d'acétone à 75 °C pendant 15 min. Ces étapes s'accompagnent d'un rinçage abondant à l'eau ultrapure (18 MΩ.cm). Après cette étape, les morceaux de silicium ont été placés pendant 30 minutes dans une solution "piranha" fraîchement préparée à partir d'un mélange d'eau oxygénée (30%) et d'acide sulfurique (95%) dans le rapport 1:3. Les substrats ont été rincés à nouveau abondamment à l'eau ultrapure. Afin de les rendre hydrophobes, ils ont été plongés pendant 2h dans une solution de triméthyléthoxysilane (TMES) dans un mélange eau / éthanol (1:3) de concentration 1,2 mol/L. Cette étape permet de greffer des groupements triméthylsilane¹⁵³ à caractère hydrophobe suivant la réaction présentée dans la Figure 4-19.

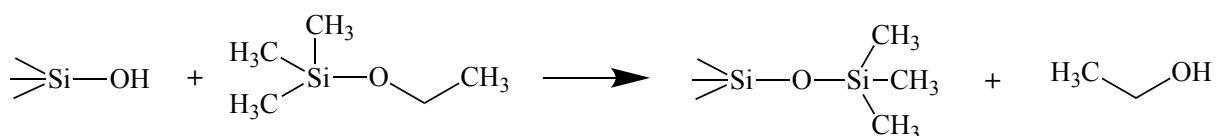


Figure 4-19 : Schéma réactionnel de la modification de la surface des substrats de silicium.

Enfin, ils ont été récupérés et rincés une dernière fois à l'eau ultrapure avant d'être séchés et prêts pour réaliser les dépôts.

3.3. Caractérisation des dépôts

3.3.1. Dépôts des nanofeuillets anioniques ($\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$)

(Dans cette partie, nous présentons tous les résultats obtenus après optimisation.)

L'objectif de l'étude est de réussir à avoir une monocouche continue de nanofeuillets. Dans ce but, nous avons commencé par déterminer la concentration à partir de laquelle nous

commençons à avoir des dépôts continus de nanofeuillets. A partir des formulations préparées et étudiés ci-dessus, nous avons utilisé celles avec lesquelles nous pouvons avoir des bulles stables. Les dépôts de films hémisphériques par la méthode de la BDM (après 1 min de la formation de la bulle) sur des substrats de Si hydrophobes a été suivie par une étude par MEB. Lorsque la concentration de nanofeuillets est de l'ordre de 2 g/L (Figure 4-20-a), le taux de couverture est estimé (par l'intermédiaire du logiciel ImageJ) à 38%. Avec une concentration de 8 g/L (Figure 4-20-b), ce taux augmente à 82%. Au-delà de cette concentration, le taux de couverture peut atteindre une valeur allant jusqu'à 99% (Figure 4-20-c). Nous pouvons donc conclure que la concentration optimale de nanofeuillets ($\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$) permettant d'avoir des dépôts contrôlés, c'est-à-dire présentant une légère porosité et ayant une épaisseur nanométrique, est de l'ordre de 8 g/L.

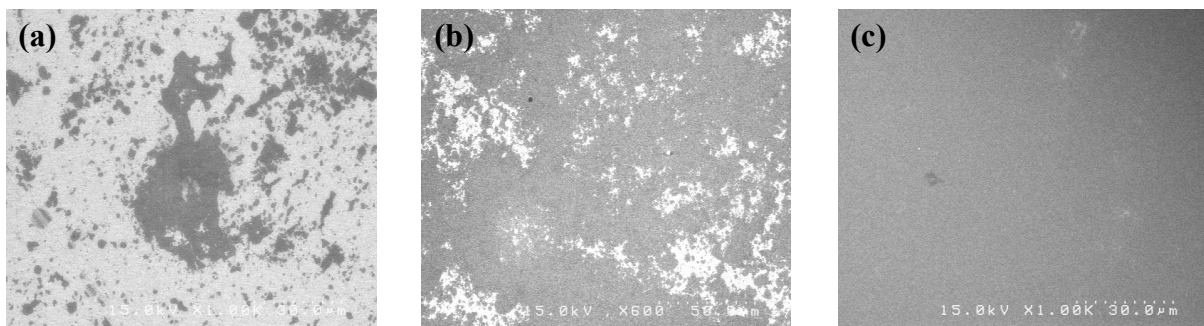


Figure 4-20 : Clichés MEB des dépôts réalisés par la méthode de la BDM à partir des formulations (a) H3-F33 ($C_{\text{H}_3} = 2 \text{ g/L}$ et $C_{\text{P}_{123}} = 5.10^{-5} \text{ mol/L}$), (b) H3-F43 ($C_{\text{H}_3} = 8 \text{ g/L}$ et $C_{\text{P}_{123}} = 5.10^{-5} \text{ mol/L}$) et (c) H3-F46 ($C_{\text{H}_3} = 16 \text{ g/L}$ et $C_{\text{P}_{123}} = 5.10^{-5} \text{ mol/L}$) montrant la croissance (de gauche à droite) du taux de couverture de 38% à 99%.

Par la suite, différents dépôts de films hémisphériques réalisés à partir de la formulation H3-F43 ($C_{\text{H}_3} = 8 \text{ g/L}$ et $C_{\text{P}_{123}} = 5.10^{-5} \text{ mol/L}$) à différentes épaisseurs (estimée à partir du film de newton) ont été effectués. La Figure 4-21 montre les résultats des observations par microscopie optique réalisées à la suite des dépôts.

Le transfert de films hémisphériques par la méthode de la bulle donne des dépôts de couches circulaires sur les substrats de Si utilisés. De point de vue microscopique, ce dépôt est uniforme à l'intérieur et présente un contour plus épais. Dans le cas où le dépôt est effectué à quelques instants de la formation de la bulle (épaisseur de l'ordre de 450 nm) (Figure 4-21-c), nous obtenons un film dense avec un contour étroit légèrement plus épais. Au stade du film vert (épaisseur $\sim 200 \text{ nm}$) (Figure 4-21-b), le film déposé devient plus mince avec un contour très épais et large. Le drainage ultime (Figure 4-21-a) permet d'avoir un film mince avec un contour étroit sur le substrat de dépôt. Par conséquent, le drainage est un paramètre important dans la mesure où l'épaisseur et le contour du film transféré en dépendent fortement.

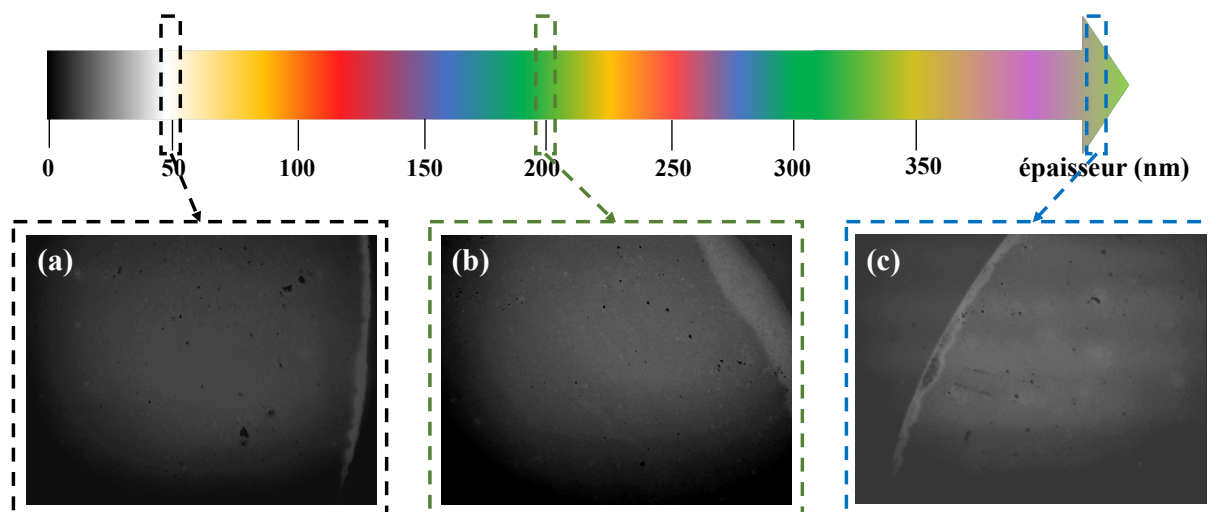


Figure 4-21 : Clichés de microscopie optique (agrandissement $\times 4$) des dépôts réalisés à différentes épaisseurs estimées par l'intermédiaire de l'échelle des teintes de Newton. ($C_{H3} = 8 \text{ g/L}$ et $C_{P123} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$)

Afin d'éliminer au maximum la présence de molécules tensioactives dans les dépôts, une étape de rinçage des substrats est indispensable. Elle consiste en un premier rinçage goutte à goutte à l'éthanol en utilisant une pipette pasteur (10 gouttes au total). Il est suivi par un autre rinçage en versant environ 15 gouttes d'eau distillée tout en faisant attention à ne pas endommager le film et entraîner sa fragmentation (Figure 4-22-a). Chaque goutte versée (d'éthanol et d'eau) et retirée par capillarité.

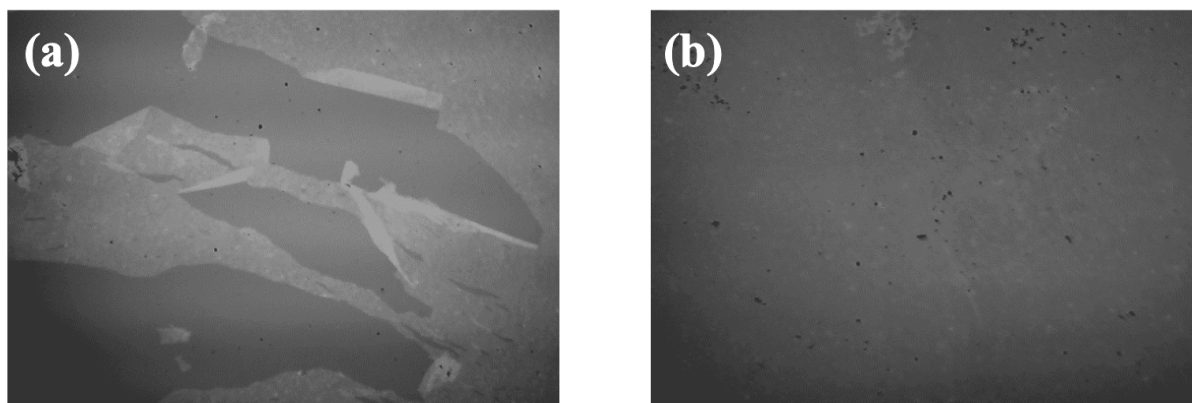


Figure 4-22 : Clichés de microscopie optique (agrandissement $\times 4$) de (a) la fragmentation du film déposé par lavage abondant à l'eau et (b) la conservation de son uniformité à la suite de l'optimisation du protocole de rinçage.

A la suite de l'étape de rinçage, des études par MEB ont été conduites dans le but d'étudier l'organisation à grande échelle des nanofeuillets sur les substrats de dépôt. Le taux de présence des nanofeuillets dans les dépôts diminue avec l'épaisseur du film transféré. Le drainage a donc une influence cruciale sur la morphologie des dépôts réalisés. Plus le film de tensioactifs s'amincit, plus les nanofeuillets s'excluent du cœur aqueux. Par conséquent, pour une même concentration initiale de nanofeuillets, il est possible d'obtenir différents taux de

couverture en variant l'épaisseur du film de tensioactifs. La Figure 4-23 montre que lorsque l'épaisseur du film transféré est de l'ordre de 450 nm, le taux de couverture est de 94% et décroît avec l'épaisseur jusqu'à atteindre 9% pour un film de 50 nm.

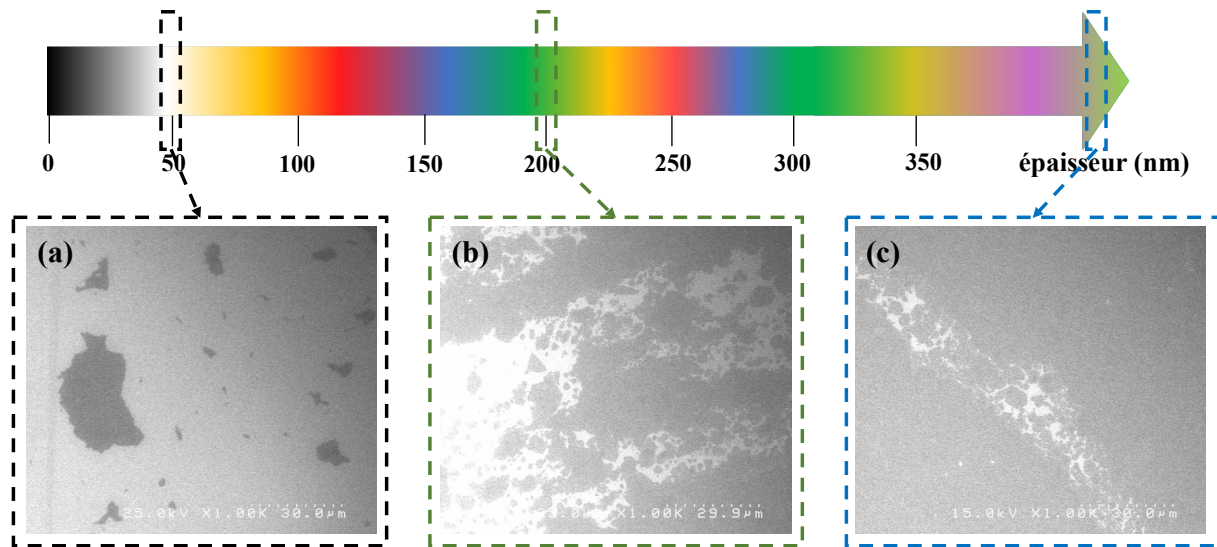


Figure 4-23 : Clichés MEB de dépôts réalisés à différentes épaisseurs du film de tensioactifs (estimées par l'échelle des teintes de Newton) montrant un taux de couverture croissant de gauche à droite et correspondant respectivement à (a) 9%, (b) 69% et (c) 94%. ($C_{H3} = 8$ g/L et $C_{P123} = 5.10^{-5}$ mol/L)

L'étude à fort agrandissement de ces clichés (Figure 4-24) révèle la présence de molécules tensioactives résiduelles après le rinçage mais en quantité moins importante (Figure 4-24-b) que celle obtenue juste après le dépôt (Figure 4-24-a). Ceci suggère qu'elles sont piégées entre le substrat et les nanofeuillets. Afin de minimiser leur présence sans avoir à endommager le film déposé par des rinçages répétitifs, nous avons opté pour l'étude d'un dépôt avec la même concentration de nanofeuillets et une concentration moins importante de tensioactifs. Nous avons donc utilisé la formulation H3-F42 ($C_{H3} = 8$ g/L et $C_{P123} = 1.10^{-5}$ mol/L) pour former un film hémisphérique qui a éclaté instantanément à son contact avec le substrat de Si sans pouvoir donner de dépôt.

Nous pouvons déduire que la concentration du tensioactif joue également un rôle très important dans le transfert des films de nanofeuillets sur des surfaces hydrophobes. Notons également que le rinçage et l'élimination de quelques molécules tensioactives s'accompagne de la perte de quelques nanofeuillets ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$). En effet, le taux de couverture diminue de 93% (Figure 4-24-a) à 76% (Figure 4-24-b) sur un même échantillon après le rinçage.

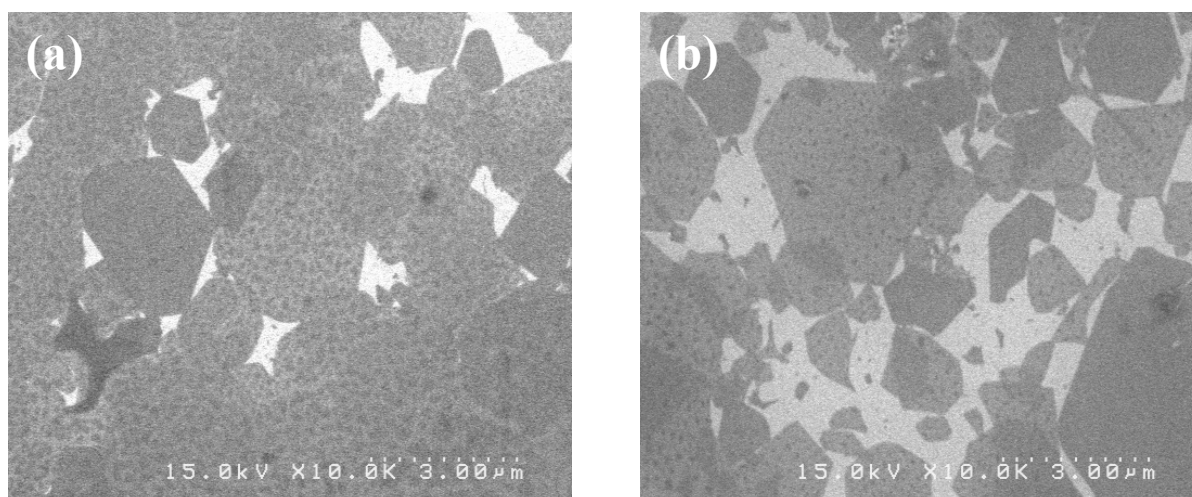


Figure 4-24 : Clichés MEB d'un même dépôt obtenu (a) avant le rinçage et (b) après le rinçage. L'aspect pointillé des nanofeuillets qui s'atténue de gauche à droite correspond à la présence de molécules tensioactives. ($C_{H_3} = 8 \text{ g/L}$ et $C_{P123} = 5.10^{-5} \text{ mol/L}$)

Outre la présence de molécules tensioactives se manifestant par un contraste plus prononcé dans les clichés MEB (Figure 4-25-a), quelques nanofeuillets présentent également un contraste plus fort que d'autres. Ceci est expliqué par la superposition de ces derniers dans quelques endroits ce qui a été confirmé par une analyse AFM (Figure 4-25-b). Les taches blanches dans les images de topographie AFM (Figure 4-25-b) correspondent aux molécules tensioactives résiduelles. En effet, l'analyse d'une coupe horizontale (Figure 4-26) a permis de voir que cette superposition peut engendrer des arrangements allant jusqu'aux tricouches en coexistence avec des monocouches et des bicouches. Rappelons que l'épaisseur du film de tensioactifs transféré est de l'ordre de 200 nm. Comme nous l'avons vu précédemment, la diminution de l'épaisseur du film hémisphérique s'accompagne avec la diminution de la quantité de nanofeuillets dans le cœur aqueux permettant d'avoir des dépôts en monocouches non totalement couvrants (Figure 4-27).

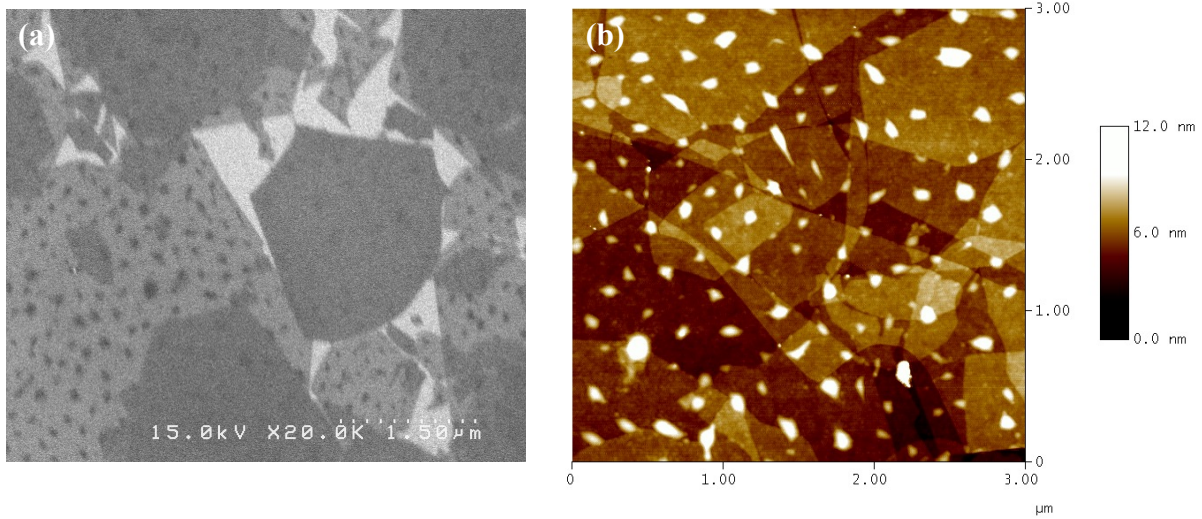


Figure 4-25 : Transfert de films de nanofeuillets anioniques ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$) : (a) cliché MEB montrant l'organisation des nanofeuillets en présence de molécules tensioactives résiduelles à grande échelle et (b) image AFM du même échantillon montrant cette organisation à petite échelle. Les molécules tensioactives sont les points noirs dans (a) et blancs dans (b). ($C_{H3} = 8 \text{ g/L}$ et $C_{P123} = 5.10^{-5} \text{ mol/L}$)

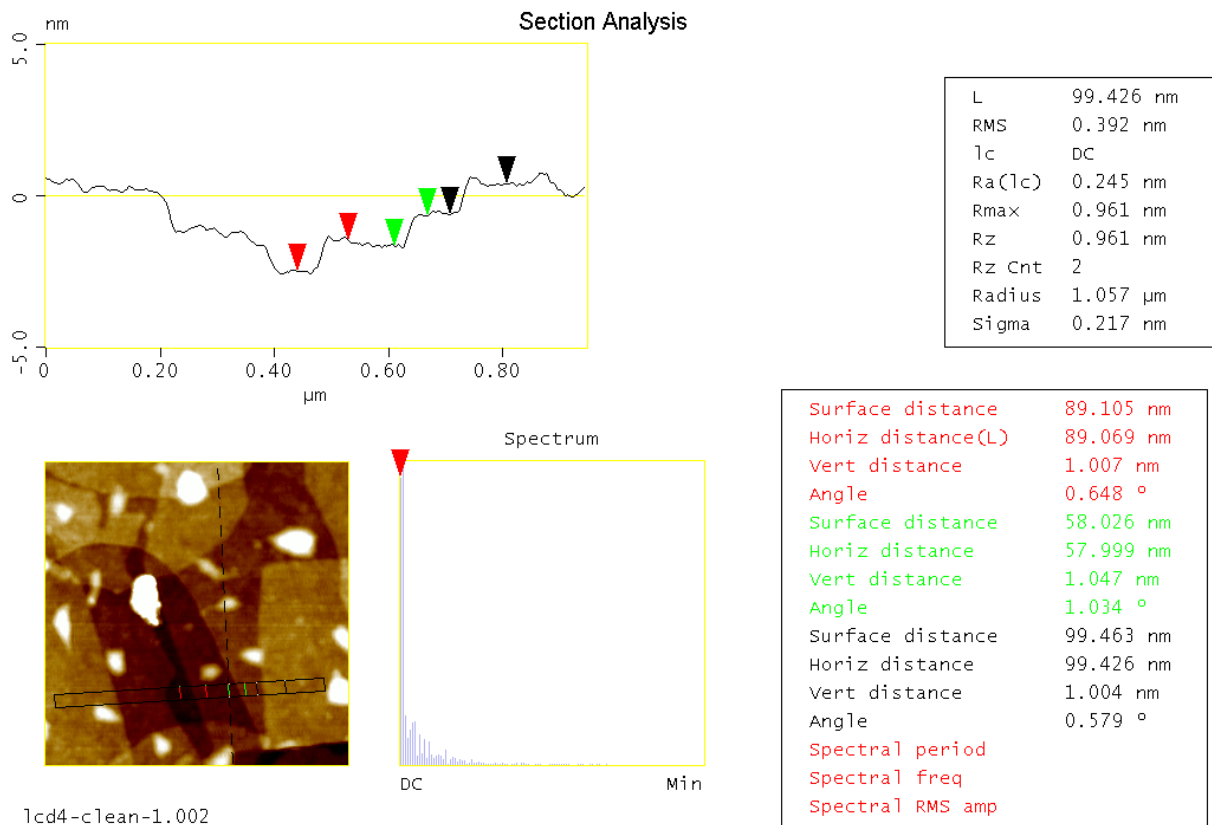


Figure 4-26 : Analyse AFM du même dépôt présenté dans la Figure 4-25 avec un exemple de coupe horizontale montrant que les épaisseurs consécutives des différents nanofeuillets superposés. Chaque épaisseur est de l'ordre de 1,0 nm correspondant à l'épaisseur d'un nanofeuillet de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ (comme vu dans le Chapitre 1).

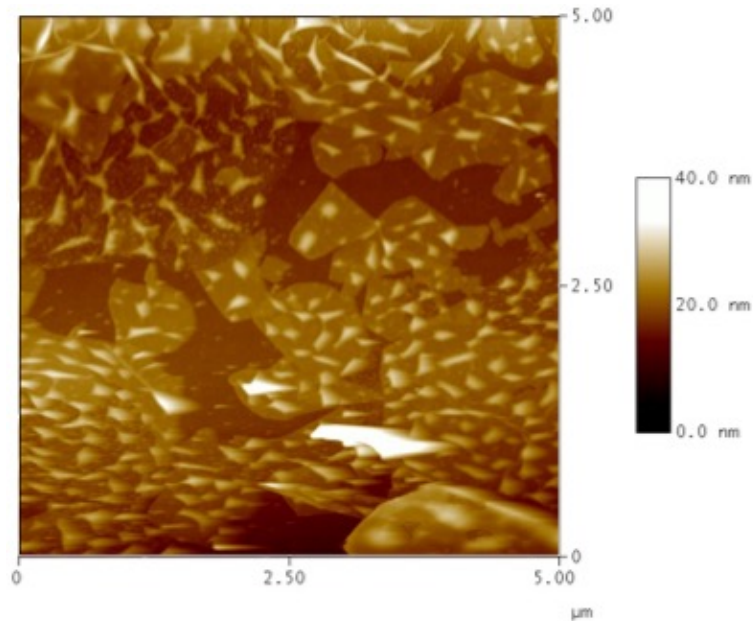


Figure 4-27 : Image AFM correspondant à un dépôt de film hémisphérique d'épaisseur ~ 120 nm (couleur rouge) montrant l'organisation en monocouches des nanofeuillets ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$) en présence des molécules tensioactives (taches blanchâtres) avant le rinçage. ($C_{H_3} = 8$ g/L et $C_{P_{123}} = 5.10^{-5}$ mol/L).

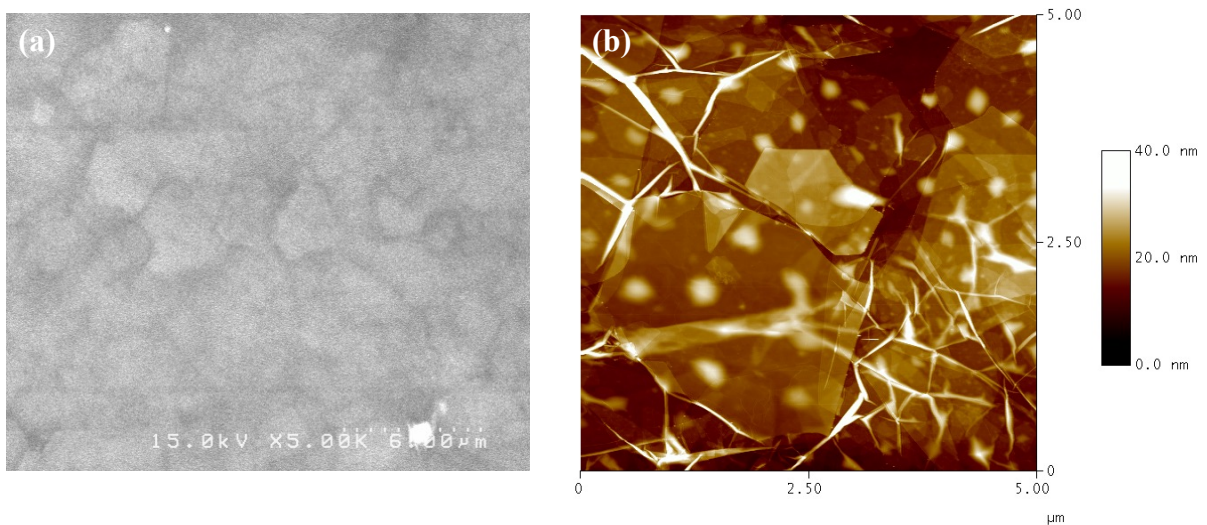


Figure 4-28 : Transfert de films de nanofeuillets anioniques ($Sb_3P_2O_{14}^{3-}$) à concentration plus élevée : (a) cliché MEB montrant la couverture totale de la surface et (b) image AFM montrant l'organisation des nanofeuillets en présence des molécules tensioactives résiduelles (petites taches blanchâtres). ($C_{H_3} = 16$ g/L et $C_{P_{123}} = 5.10^{-5}$ mol/L)

L'augmentation de la concentration des nanofeuillets permet d'avoir des dépôts qui semblent être uniformes à grande échelle avec un taux de couverture élevé (Figure 4-28-a) mais qui présentent des recouvrements de nanofeuillets ainsi que plusieurs replis à fort grossissement (Figure 4-28-b). Par conséquent, la présence d'une quantité importante de nanofeuillets dans le cœur aqueux du film de tensioactifs engendre la perte de la conservation de la planéité des nanofeuillets qui finissent par se froisser et se replier.

3.3.2. Dépôts des nanofeuillets anioniques de bentonite

D'autres dépôts à partir des formulations préparées à base de nanofeuillets de bentonite et de tensioactif (Annexe 4) ont été étudiés. Les dépôts ont été réalisés à des temps de drainage très courts (quelques secondes après la formation du film hémisphérique dans la cellule du dispositif de la BDM). L'objectif de cette étude est de déterminer la concentration à partir de laquelle un taux de couverture optimal est obtenu. Ceci permettra d'étudier l'effet apporté par les nanofeuillets de bentonite une fois déposés sous forme d'un film continu, qui présente un intérêt applicatif, notamment dans le domaine de traitements de surface comme nous allons voir dans la section 4.2.2. Afin de pouvoir caractériser au mieux les dépôts, nous avons utilisé les formulations permettant d'obtenir des bulles stables avec le minimum de tensioactif possible. Aucune étape de rinçage n'a été effectuée.

Comme nous l'avons vu précédemment, la concentration des nanofeuillets est un facteur clé de la morphologie du dépôt. Lorsque la concentration de la bentonite est de l'ordre de 2 g/L (Figure 4-29-a), la surface n'est seulement couverte qu'à la hauteur de 25% de manière non homogène. Rappelons qu'au début du drainage les nanofeuillets ont tendance à s'organiser aléatoirement résultant en leur présence abondante dans des zones et leur absence dans d'autres lorsque la concentration n'est pas suffisante pour avoir un film continu.

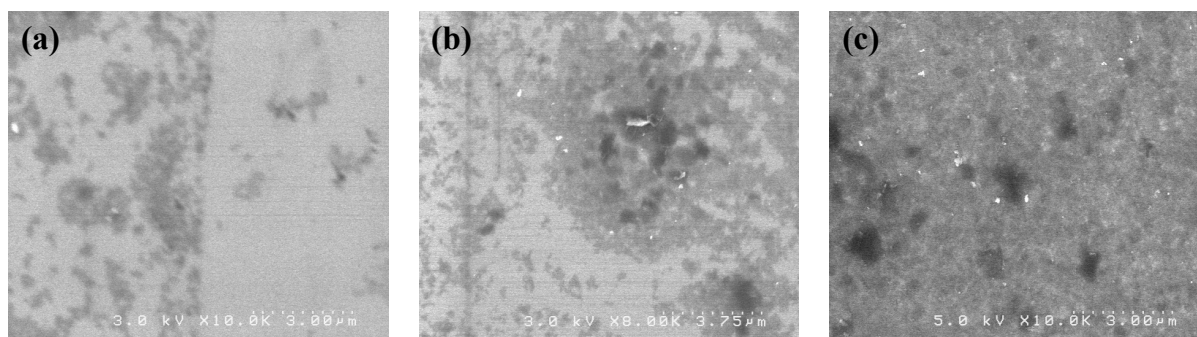


Figure 4-29 : Clichés MEB des dépôts réalisés par la méthode de la BDM à partir des formulations (a) Bn-F4 ($C_{\text{Bentonite}} = 2 \text{ g/L}$ et $C_{\text{P123}} = 1.10^{-4} \text{ mol/L}$), (b) Bn-F7 ($C_{\text{Bentonite}} = 4 \text{ g/L}$ et $C_{\text{P123}} = 1.10^{-4} \text{ mol/L}$) et (c) Bn-F9 ($C_{\text{Bentonite}} = 8 \text{ g/L}$ et $C_{\text{P123}} = 2,5.10^{-4} \text{ mol/L}$) montrant la croissance (de gauche à droite) du taux de couverture. La différence du contraste correspond à la présence de molécules tensioactives se manifestant par des taches foncées.

Lorsque leur concentration s'élève à 4 g/L, leur présence devient plus importante leur permettant de couvrir environ 49% de la surface (Figure 4-29-b). Le dépôt devient totalement couvrant, dense et homogène (Figure 4-29-c) lorsque la concentration de nanofeuillets est de l'ordre de 8g/L.

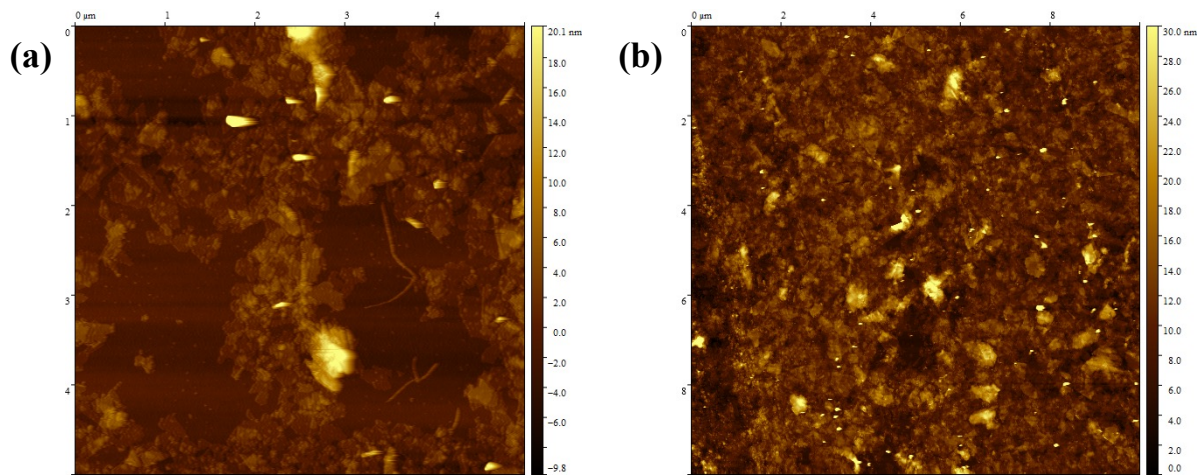


Figure 4-30 : Images AFM correspondant aux dépôts de films hémisphériques peu drainés à partir des formulations (a) Bn-F7 ($C_{\text{Bentonite}} = 4 \text{ g/L}$ et $C_{\text{P123}} = 1.10^{-4} \text{ mol/L}$) et (b) Bn-F9 ($C_{\text{Bentonite}} = 8 \text{ g/L}$ et $C_{\text{P123}} = 2,5.10^{-4} \text{ mol/L}$) montrant l'organisation à petite échelle des nanofeuillets de bentonite. Les taches claires correspondent à la présence des molécules tensioactives.

L'analyse AFM (Figure 4-30) a permis de confirmer à petite échelle les observations mentionnées ci-dessus. En effet, une concentration de l'ordre de 8 g/L (Figure 4-30-b) permet d'obtenir un dépôt totalement couvrant qui est indispensable pour une éventuelle application de protection. Une concentration plus faible entraîne l'organisation des nanofeuillets sous forme d'amas et l'obtention d'un film discontinu et par conséquent non protecteur (Figure 4-30-a). Par ailleurs, le film continu déposé est un film multicouches (Figure 4-31) pouvant atteindre une épaisseur de 10 nm signifiant la superposition d'environ 7 à 8 nanofeuillets d'épaisseur moyenne $\sim 1,333 \text{ nm}$ (Chapitre 1).

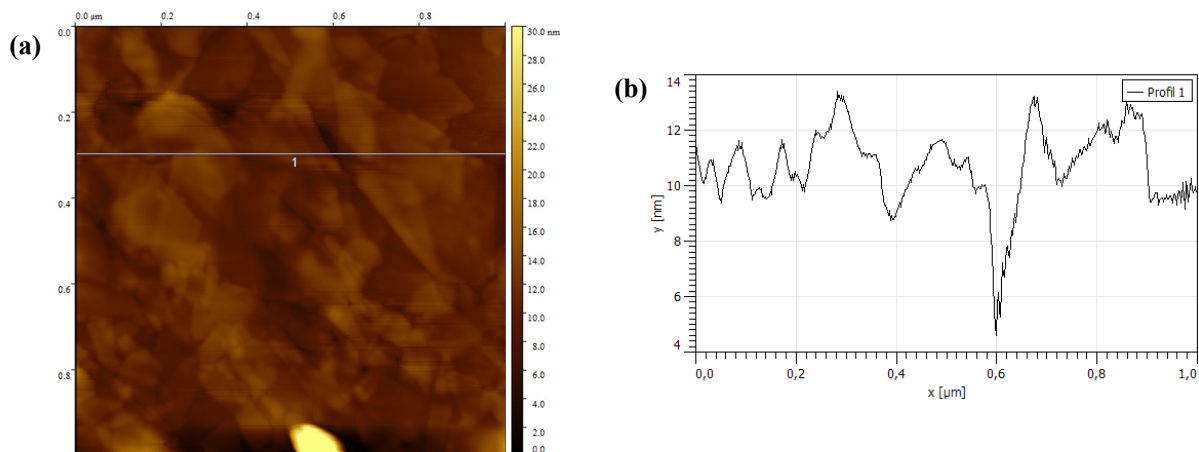


Figure 4-31 : Assemblage de film multicouches de nanofeuillets de bentonite. (a) Image AFM (topographie) du dépôt obtenu à partir de la formulation Bn-F9 ($C_{\text{Bentonite}} = 8 \text{ g/L}$ et $C_{\text{P123}} = 2,5.10^{-4} \text{ mol/L}$) et (b) l'extraction du profil horizontal présenté par la ligne 1 dans (a).

3.4. Résultats et discussion

Rappelons brièvement les étapes de la méthode de dépôt par la BDM :

- 1) La formation et le drainage d'un film hémisphérique de tensioactifs contenant des nanofeuillets dans une enceinte close (Figure 4-32-a).
- 2) Le transfert du film à l'épaisseur souhaitée (suivi en fonction de la couleur observée) sur le substrat (Figure 4-32-b).
- 3) L'évaporation rapide de l'eau résiduelle lors de l'éclatement du film de tensioactifs.

Au moment du transfert du film sur substrat, une partie des nanofeuillets présents dans le cœur aqueux et proches du substrat interagissent avec ce dernier afin de s'adsorber à sa surface tandis que le reste continue à drainer dans les parties latérales (Figure 4-32-b) du film adoptant une géométrie quasi-cylindrique. L'épaisseur du film au contact direct avec le substrat diminue en favorisant le confinement des nanofeuillets qui s'agencent en monocouches ou multicouches selon l'épaisseur atteinte juste avant l'éclatement de la bulle.

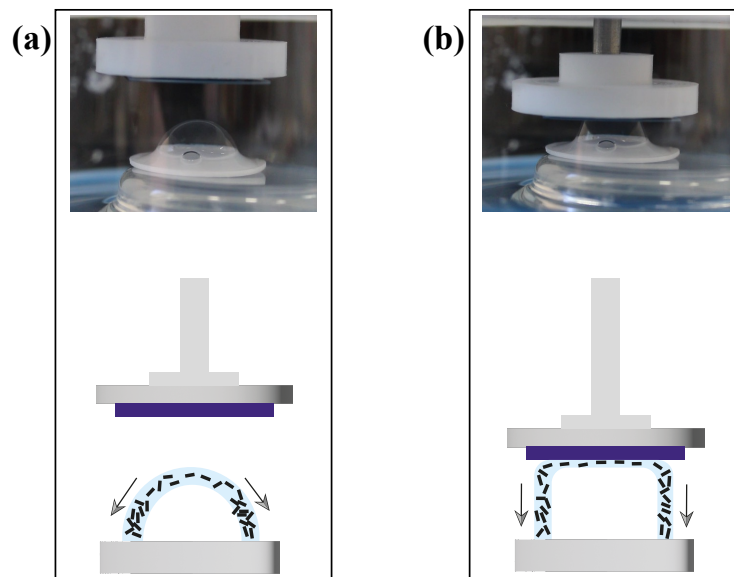


Figure 4-32 : Photographies accompagnées de représentations schématiques des deux principales étapes du dépôt par la méthode de la BDM : (a) la formation et le drainage (flèches) du film de tensioactifs. (b) le rapprochement du substrat et la mise en contact de sa surface avec le sommet de la demi-bulle résultant en l'adoption d'une forme quasi-cylindrique où le cœur aqueux continue à drainer (flèches). (Les nanofeuillets ne sont pas à l'échelle et les molécules tensioactives ne sont pas représentées.)

Le drainage ultime du film de tensioactifs permet d'avoir des dépôts en monocouches. Dans notre cas, la concentration de nanofeuillets utilisée n'a pas permis d'avoir un taux de couverture élevé. Une optimisation de la quantité de ces derniers dans le cœur aqueux peut permettre d'avoir un dépôt d'une monocouche ou de multicouches (selon l'exigence de

l'application envisagée) avec un meilleur taux de couverture. En effet, la diminution de l'épaisseur du film de tensioactifs en contact direct avec la surface favorise le positionnement côte à côte des nanofeuillets (avec quelques recouvrements) permettant d'occuper tout l'espace vide. Cependant, afin d'assurer et de faciliter son transfert sur une surface hydrophobe, une augmentation de la quantité de tensioactifs peut être requise. D'ailleurs, comme nous l'avons vu, pour une concentration donnée de nanofeuillets, la diminution de la quantité de tensioactifs entraîne l'éclatement immédiat de la bulle dès qu'elle entre en contact avec le support, bien qu'elle soit considérée comme stable. Ceci est expliqué par le fait que l'adhésion du film de tensioactifs contenant des nanofeuillets fait appel à une interaction hydrophobe/hydrophobe entre les molécules tensioactives à l'interface du cœur aqueux et la surface d'accueil. Par conséquent, le tensioactif facilite la condensation des nanofeuillets sur le substrat hydrophobe.

Le protocole d'élimination des molécules tensioactives nécessite plus d'optimisation afin de maximiser l'élimination des traces résiduelles qui peuvent, en cas d'application, être contraignantes. D'après notre compréhension, les molécules tensioactives qui persistent après le rinçage sont celles qui ont servi à assurer l'adhésion du film à la surface et leur élimination semble s'accompagner de la perte de quelques nanofeuillets déposés comme vu précédemment.

Plusieurs paramètres influent sur la morphologie des films de nanofeuillets déposés. Les concentrations de nanofeuillets et du tensioactif sont deux paramètres clés. L'optimisation de ces derniers permet d'assurer, d'une part, la stabilité du film de tensioactifs au moment de sa formation et au cours du drainage et d'autre part son transfert sur différents types de substrats.

Pour résumer, cette étude nous a permis d'adopter la méthode originale de dépôt par la BDM au transfert de nanofeuillets inorganiques chargés. Par l'optimisation des différents paramètres expérimentaux nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des dépôts allant de la monocouche aux multicouches avec des densités de nanofeuillets contrôlées. Il est important de souligner que la formation d'une bulle hémisphérique d'environ 15 mm de diamètre ne nécessite que 0,5 μL de composition liquide de nanofeuillets et de tensioactif.

3.5. Limitation de la méthode

Les films de tensioactifs peuvent se révéler être un bon outil pour l'insertion de nanofeuillets dans leur cœur aqueux afin de les transférer par la suite sur des surfaces notamment hydrophobes. Cependant, comme toute méthode, cette approche présente quelques limites. La première concerne la nature fragile de ces films qui est sensible à toute perturbation

extérieure et qui s'accroît d'autant plus que son épaisseur diminue lors du drainage. Ceci peut gêner un transfert avec un contrôle morphologique envisagé sur de grandes surfaces.

Cette approche a pour finalité de déposer des nanofeuillets organisés. Leur transfert par l'intermédiaire d'un film de tensioactifs requiert la présence d'une quantité suffisante de molécules tensioactives permettant d'assurer l'adhésion du film sur des surfaces hydrophobes. Cependant, leur élimination par la suite entraîne l'altération du dépôt. Ceci peut limiter en quelque sorte l'approche si leur présence deviendrait gênante pour d'éventuelles applications.

L'épaisseur du cœur aqueux a également une influence sur la morphologie finale du film de nanofeuillets déposé. Le dépôt à un stade de drainage avancé ne laisse guère de possibilité d'ajustements, ce qui peut entraîner, dans le cas d'une concentration importante de nanofeuillets, des froissements et des pliages de ces derniers. En revanche, le transfert de films à des stades de drainage moins avancés entraîne l'obtention de dépôts avec des morphologies variables. Ceci est principalement vu lors de l'utilisation de faibles concentrations de nanofeuillets conduisant à des dépôts non reproductibles.

4. Applications potentielles de la méthode de dépôt par la bulle de savon

A ce stade de l'étude, la possibilité de transférer des films de nanofeuillets par l'intermédiaire d'un film de tensioactifs est confirmée. Nous tâchons dans cette partie d'utiliser ces nanofeuillets pour fonctionnaliser des résistors chimiques à base de nanotubes de carbone (CNTs) afin d'améliorer leur sélectivité vis-à-vis de plusieurs analytes. Nous tâcherons également de réaliser des films multicouches par superposition de plusieurs films de tensioactifs afin de former un film isolant permettant de protéger un substrat.

4.1. La fonctionnalisation de capteurs électriques à base de nanotubes de carbone (CNTs)

L'eau est l'élément le plus indispensable pour la vie de l'être humain. Bien qu'elle recouvre 70% de la surface de la terre, l'eau douce n'en constitue que 3%. Cette dernière n'est pas totalement accessible à l'usage. En effet, moins de 0,4% (de la quantité d'eau totale) constitue l'eau potable et qui est partagée entre les habitants du monde entier.¹⁵⁴

Le stress hydrique et la pollution de l'eau (présence de contaminant) constituent un problème qui touche plusieurs pays.¹⁵⁵ La surveillance de la qualité de l'eau est donc primordiale. Pour ce faire, plusieurs études ont été réalisées afin de développer des capteurs adéquats.¹⁵⁶ Cependant, jusqu'alors de nombreux défis restent à relever tels que l'amélioration de la sélectivité, la réduction des coûts, la prolongation de la durée de vie, la réduction de la taille,...¹⁵⁷

Nous nous intéressons ici aux capteurs à base de CNTs. Ces derniers sont connus pour leurs stabilités mécanique et chimique ainsi que leur grande surface spécifique permettant la détection sélective.¹⁵⁸

Les nanotubes de carbone (CNTs) peuvent être décrits comme des feuillets de graphène enroulés avec une symétrie axiale et sont considérés comme des nanostructures 1D. Ils peuvent être classés selon le nombre de feuillets qu'ils contiennent dans un empilement coaxial en deux catégories :

→ Nanotubes de carbone simple-feuillet ou SWCNT (pour Single-Walled Carbon Nanotubes)

et

→ Nanotubes de carbone multi-feuillets ou MWCNT (pour Multi-Walled Carbon Nanotubes).

Leur longueur peut être comprise entre 0,2 et 5 μm . Le diamètre d'un SWCNT est compris entre 1 et 2 nm et d'un MWCNT peut aller de 2 jusqu'à 25 nm. La distance séparant deux CNTs dans un MWCNT est de l'ordre de 0,34 nm.¹⁵⁹

Les CNTs sont des matériaux actifs très attractifs pour les capteurs chimiques. En effet, ils ont une capacité d'adsorption élevée de plusieurs analytes. Néanmoins, la sélectivité de ces capteurs basés uniquement sur des CNTs s'est avérée limitée comme ils ont la même bande passante et donc le même temps de réponse vis-à-vis de différents analytes. D'où l'intérêt de les fonctionnaliser pour surmonter ces limitations.

Nous allons essayer, par cette étude, de fonctionnaliser ces CNTs intégrés dans des résistors chimiques par des nanofeuillets de matériaux 2D inorganiques.

Les résistors chimiques (Chemistors en anglais) sont des capteurs qui permettent de suivre la variation de la résistance (ou la résistivité) électrique du matériau actif (de détection)

qui interagit avec l'analyte cible. La résistance définit l'aptitude d'un matériau à s'opposer à un courant électrique. Elle est donnée par la formule de l'Équation 4-1 :

Équation 4-1

$$R = \rho \times \frac{L}{S}$$

où R est la résistance du matériau (en Ω), ρ est sa résistivité (en $\Omega.m$), L est sa longueur (en m) et S est l'aire de sa surface (en m^2).

Afin que le matériau actif interagisse avec l'analyte cible, ce dernier doit être à sa proximité ou en contact direct avec lui. Cette interaction peut être une réaction catalytique, une réaction réversible ou irréversible, de la chimisorption ou physisorption, une réaction en surface,... La variation de résistance dans un résistor chimique est mesurée dans une configuration à deux bornes comme le montre la Figure 4-33-(a et b). La tension est mesurée à la suite de l'application d'un courant constant entre les deux électrodes séparées. L'utilisation des CNTs comme couche active dans les résistors chimiques permet d'avoir un dispositif avec une structure assez simple (en termes de conception, de fabrication, de traitement des données,...) permettant d'évaluer leur sensibilité vis-à-vis de plusieurs analytes. Leur grande surface spécifique permet d'avoir des taux d'adsorption élevés de divers analytes, résultant en un temps de réponse rapide. Généralement, une fraction de quelques μg (voire moins) de CNTs est suffisante pour concevoir ce type de résistor.^{161,162}

Notons qu'un petit dispositif à base de puce (de 1 cm^2) peut rassembler plusieurs éléments de capteur conduisant à la réduction de la taille (miniaturisation) et du poids de ces systèmes. Les électrodes de ces résistors sont caractérisées par l'écart (ou gap) qui les sépare ainsi que leur longueur. Ce gap peut varier entre 1 et $100\ \mu m$ et sa longueur minimale est de l'ordre de $10\ \mu m$ et peut atteindre plusieurs millimètres (mm).

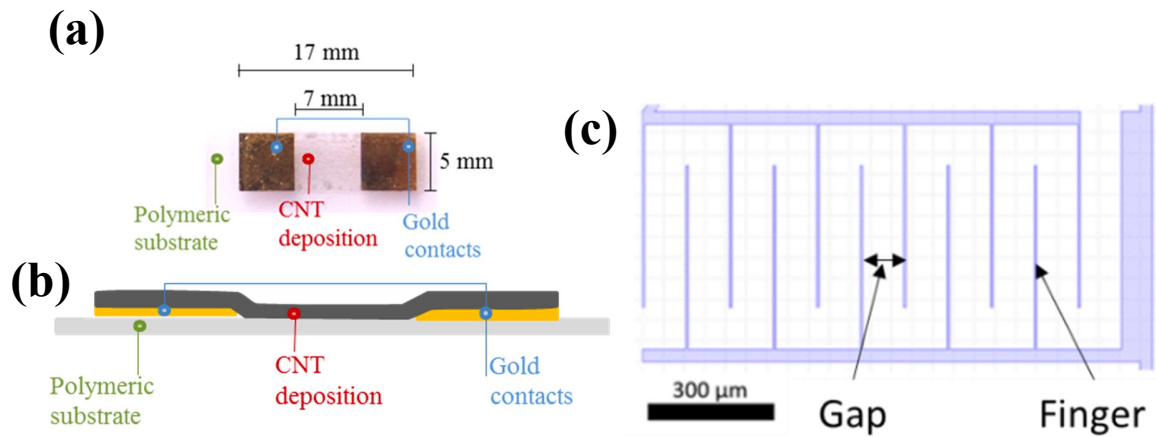


Figure 4-33 : Exemple d'un résistor à base de CNTs à deux bornes : (a) vue de face et (b) coupe transversale.¹⁶³ (c) Représentation schématique des électrodes interdigitées du résistor chimique.¹⁶¹

Dans le but d'optimiser l'espace occupé par ces électrodes, elles sont disposées comme le montre la Figure 4-33-c (interdigitées), c'est-à-dire que le gap est formé par une série de doigts (fingers) parallèles. La largeur des doigts est comprise entre 1 et 10 μm et leur longueur entre 10 et 100 μm .¹⁶¹

Pour cette étude nous allons nous intéresser principalement à la sensibilité au pH de ces capteurs après fonctionnalisation. Le pH est un paramètre clé pour l'évaluation de la qualité de l'eau. D'après l'Organisation mondiale de la Santé (OMS), le pH de l'eau potable doit être compris entre 6,5 à 8,5.¹⁶⁴

Tous les résistors ont été fournis par le Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) de l'école polytechnique par l'équipe de Mme Bérengère LEBENTAL. Ce travail a été réalisé en collaboration avec M. Gookbin CHO au cours de sa thèse. Toutes les caractérisations et mesures ont été réalisées dans ce laboratoire.

Les résistors fournis contiennent des CNTs qui ont été insérés entre les deux électrodes par la méthode du jet d'encre. L'encre a été préparée à partir de Pristine MWCNT (Nanocyl) (0,02 wt%) dans du Dichlorobenzène (Alfa Aesar). Leur fonctionnalisation (Figure 4-34-a) a été par la suite effectuée par déposition d'un film hémisphérique contenant des nanofeuillets de H3 en utilisant la formulation H3-F40 ($C_{\text{H3}} = 8 \text{ g/L}$ et $C_{\text{P123}} = 1.10^{-6} \text{ mol/L}$) par la méthode de la bulle (après 2 minutes de sa formation) suivant le protocole détaillé dans la partie 1.1 de ce chapitre.

Le comportement électrique des résistors fonctionnalisés avec des nanofeuillets de H3 a été d'abord étudié dans les conditions ambiantes dans un système de mesures à 4 pointes

(4-point probe station) en utilisant l'analyseur paramétrique Keithley 4200A-SCS (Tektronix). L'intensité (I) a été mesurée en balayant la tension (U) de -5 à +5 V avec un pas de 0,05 V (Figure 4-35). Les courbes $I=f(U)$ sont des droites linéaires indiquant l'existence de contacts ohmiques entre les électrodes de chaque résistor (1A, 1B,...,1E) et les CNTs fonctionnalisés par des nanofeuillets de H3. A partir de ces dernières, nous avons déduit la résistance R (Ω) à partir de la relation $U = R \times I$ et calculé la résistance moyenne pour la puce avec 10 résistors à base de CNTs fonctionnalisés. Les résultats obtenus sont tous présentés dans la Figure 4-38.

Une étape de rinçage avec quelques gouttes d'éthanol et d'eau a suivi afin de limiter la présence de molécules tensioactives déposées. A l'issue de cette étape, la trace du dépôt de fonctionnalisation sur la puce disparaît remarquablement (Figure 4-34-b). Cependant, une faible quantité semble avoir adhéré au niveau des résistors de CNTs. Une seconde étude du comportement électrique a été effectuée afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avant et après le rinçage (Figure 4-36). De même toutes les résistances ont été calculées et sont présentées dans la Figure 4-38.

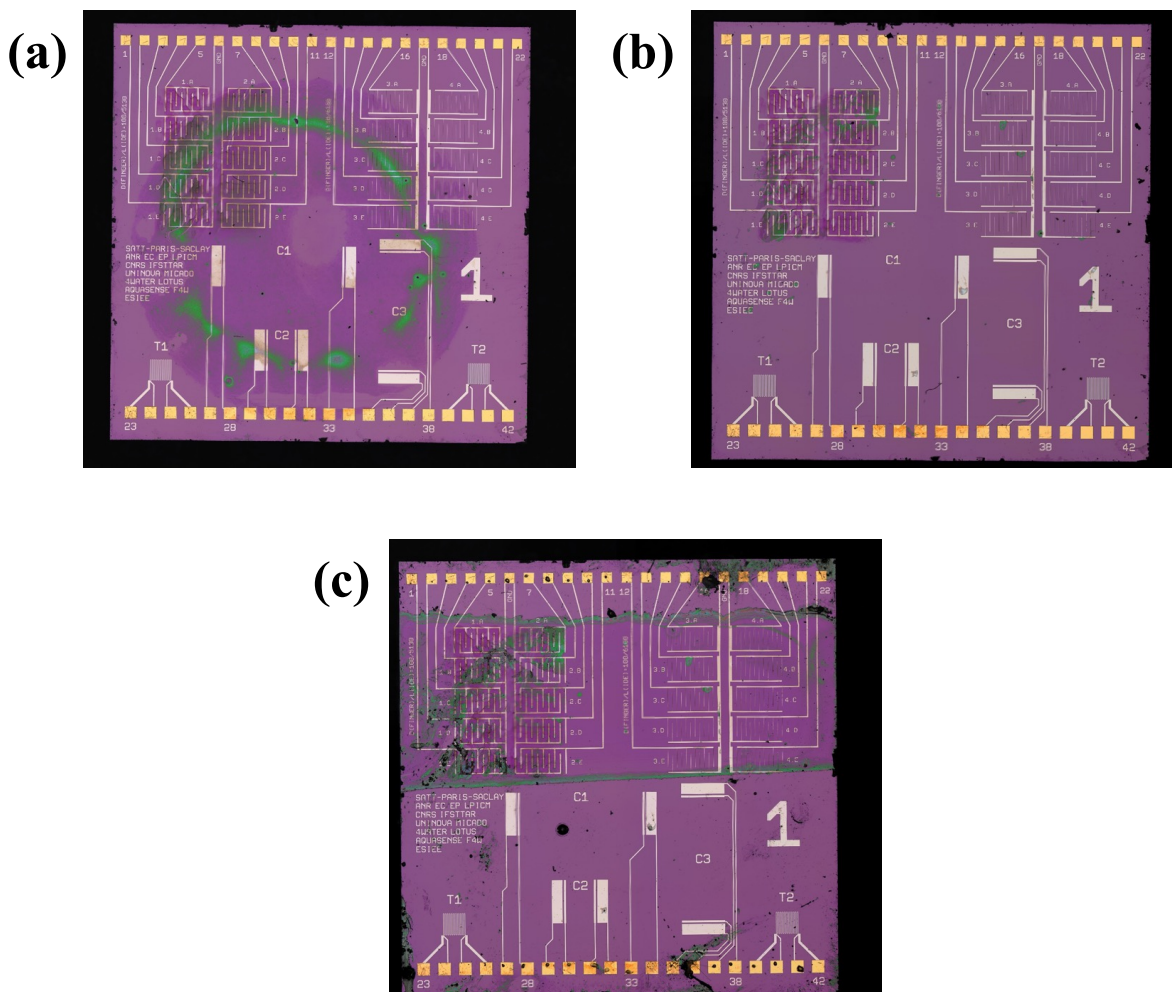


Figure 4-34 : Images par microscopie confocale des puces contenant des résistors à base de CNTs (a) après fonctionnalisation avec des nanofeuillets de H3 par la méthode de la BDM, (b) après rinçage et (c) après la passivation par PMMA. Les traces vertes confirment la déposition de la couche de fonctionnalisation dans (a) et (b) et de passivation dans (c).

A la suite du rinçage, une étape de passivation par dépôt d'une couche de PMMA (poly(méthyl méthacrylate)) par spin coating a été effectuée. Ceci permet d'éviter toute dégradation physique ou détachement des CNTs fonctionnalisés lors de leur mise dans une solution aqueuse. Les zones de la puce prévues pour le câblage par fil (Wire bonding) ont été protégées par du scotch. Ensuite, 8 mL d'une solution de PMMA (Acros Organics) dans du toluène (99,8%, anhydre, Sigma Aldrich) à une concentration de 5 g/l ont été versés sur la zone non-protégée et le dépôt par spin coating a été réalisé en deux étapes : d'abord, pendant 60 s à 1000 rpm puis pendant 90 s à 3000 rpm.

Pour une application de détection, la couche de PMMA de passivation doit être poreuse. Pour ce faire, la puce a été immergée dans une solution de CaCl_2 à 5 % pendant 1 minute. Cette solution permet de réaliser une séparation de phases au niveau du PMMA suivant le procédé NIPS (non-solvent induced phase separation). Ce procédé nécessite trois composants essentiels,

à savoir, un polymère, un solvant et un non-solvant (CaCl_2 dans le cas présent). En effet, le film de PMMA obtenu par spin coating subit une séparation en deux phases : une phase riche en polymère qui constitue la matrice de la membrane et une phase pauvre en polymère engendrant les pores asymétriques de la membrane.¹⁶⁵ Enfin, la membrane poreuse résultante a été recuite à 80°C .¹⁶¹

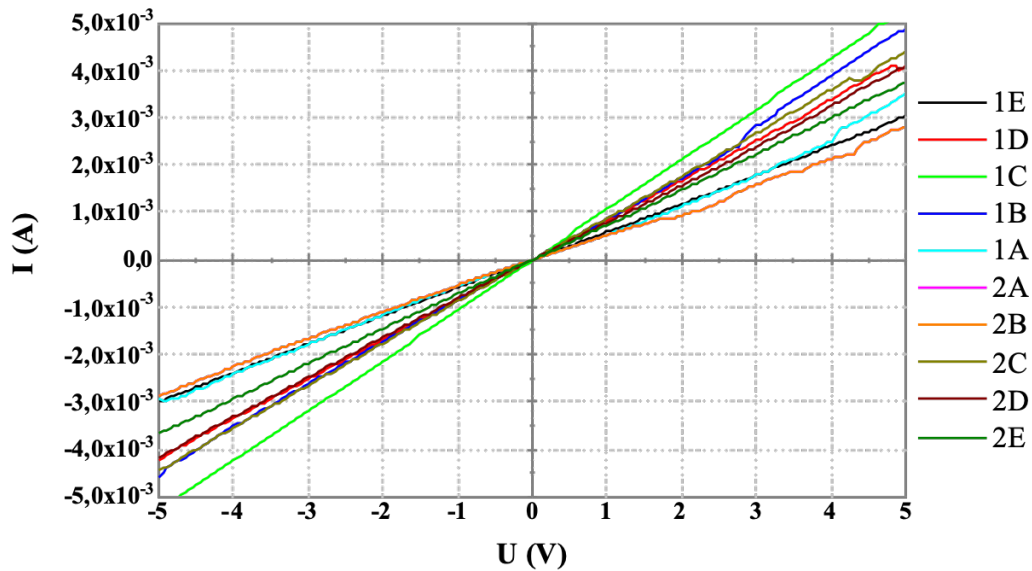


Figure 4-35 : Courbes typiques de l'intensité du courant en fonction de la tension pour les résistors à base de CNTs fonctionnalisés avec des nanofeuillets de H3 avant le rinçage pour différents résistors nommés 1A, 1B, 1C, 1D, 1E, 2A, 2B, 2C, 2D et 2E.

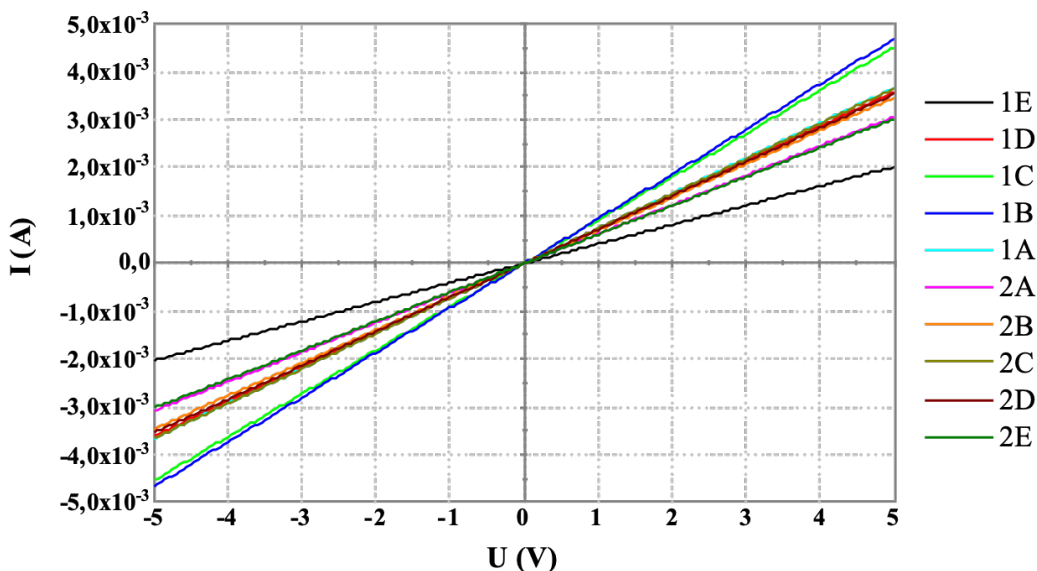


Figure 4-36 : Courbes typiques de l'intensité du courant en fonction de la tension pour les résistors à base de CNTs fonctionnalisés avec des nanofeuillets de H3 après le rinçage pour différents résistors nommés 1A, 1B, 1C, 1D, 1E, 2A, 2B, 2C, 2D et 2E.

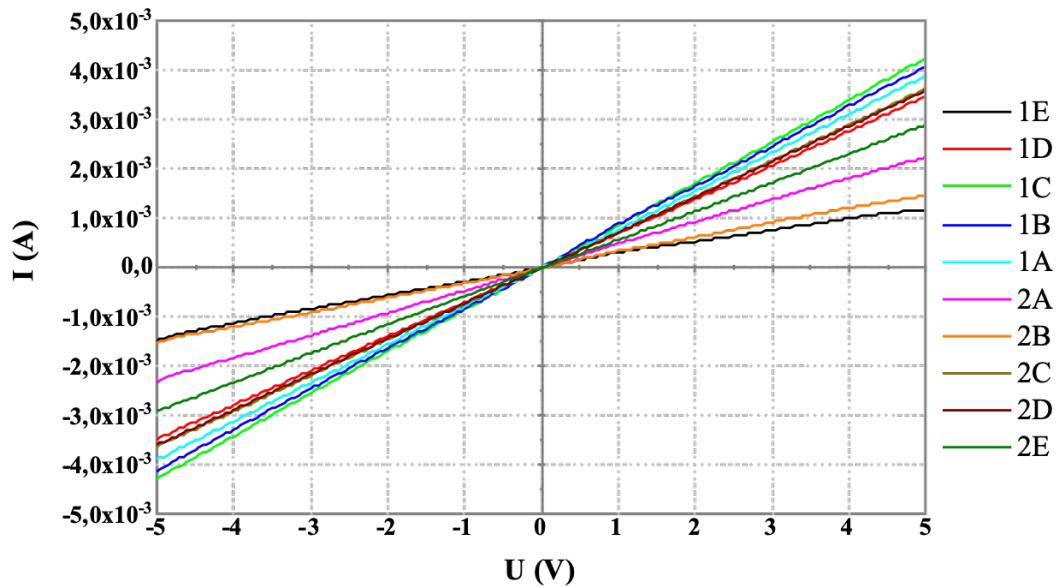


Figure 4-37 : Courbes typiques de l'intensité du courant en fonction de la tension pour les résistors à base de CNTs fonctionnalisés avec des nanofeuillets de H3 après la passivation par une couche de PMMA suivant le procédé NIPS pour différents résistors nommés 1A, 1B, 1C, 1D, 1E, 2A, 2B, 2C, 2D et 2E.

A la suite de l'étape de passivation, le comportement électrique des résistors a été de nouveau étudié (Figure 4-37). Une comparaison de l'ensemble des résultats obtenus est présentée dans la Figure 4-38.

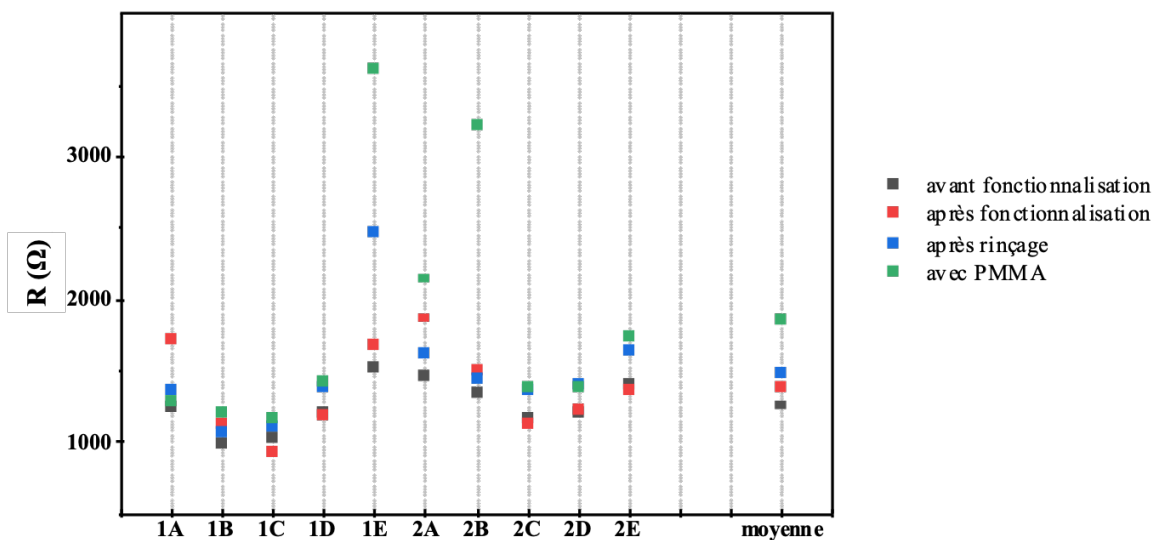


Figure 4-38 : Variation de la résistance des différents résistors (axe des abscisses) à base de CNTs fonctionnalisés (rassemblés dans une puce) en fonction des différentes étapes réalisées pour différents résistors nommés 1A, 1B, 1C, 1D, 1E, 2A, 2B, 2C, 2D et 2E.

D'après la Figure 4-34-a, le dépôt semble ne pas couvrir le résistor 1A. Cependant, une augmentation de la résistance d'environ 500Ω est induite après l'étape de fonctionnalisation. Le rinçage et la passivation permettent de retrouver la valeur initiale de la résistance (avant

fonctionnalisation des CNTs). Ceci suggère la présence de défauts en surface induisant des effets de charge importants.¹⁶¹

Nous allons donc nous intéresser au reste des résistors de la puce sur lesquels le dépôt des nanofeuillets par la BDM a été effectué. De manière générale, la fonctionnalisation des CNTs entraîne une légère augmentation de la résistance. Ceci peut être dû à la présence des molécules tensioactives avec les nanofeuillets de fonctionnalisation. Le rinçage entraîne également une légère augmentation de la valeur de la résistance. Ceci peut être expliqué par la perte de quelques CNTs. Les derniers tests du comportement électrique des résistors après la passivation par le PMMA ont donné des résultats similaires à ceux obtenus après le rinçage. Nous ne tenons pas compte des résistors 1E, 2A et 2B pour lesquels le dépôt de la couche PMMA est abîmé (Figure 4-34-c) ou qui ont subi une perturbation du réseau de CNTs pendant le processus de passivation. Par conséquent, quand la couche poreuse de PMMA est bien déposée, elle n'entraîne aucune dégradation des propriétés électriques des résistors.

Une étape de "Wire bonding" de la puce contenant les résistors au circuit imprimé, également appelé PCB (printed circuit board), a été effectuée par un wire bonder semi-automatique (iBond 5000, Micro Point Pro) (Figure 4-39-a). La zone de "Wire bonding" a été par la suite passivée par de la colle UV (Figure 4-39-b) pour pouvoir effectuer la caractérisation électrique dans l'eau.

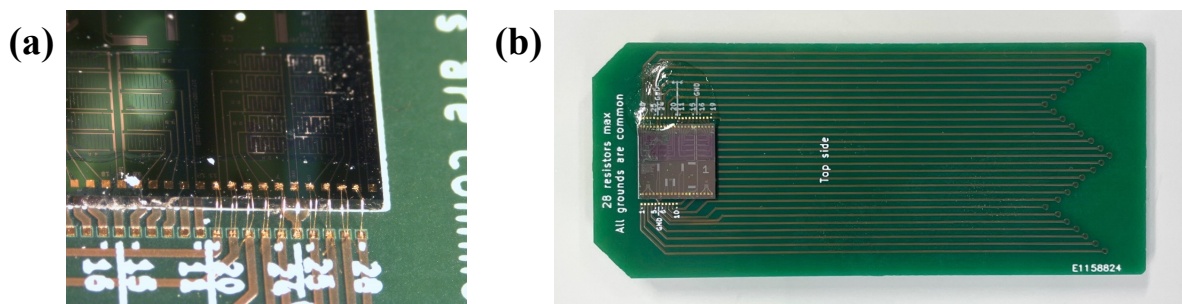


Figure 4-39 : Images d'un PCB contenant un dispositif d'un ensemble de résistors à base de CNTs fonctionnalisés après (a) le processus du Wire bonding et (b) la passivation par la colle UV.

Pour tester la sensibilité des résistors au pH, la puce montée sur le PCB a été placée dans un bécher contenant une solution tampon (pH = 5, 7 ou 9) et connectée à l'unité de source et de mesure Keithley 2400 (Tektronix). Des mesures de tension à des courants I_{ON} (1.10^{-6} A) et I_{OFF} (0) ont été effectuées pour 3 cycles. Ces mesures ont été effectuées pour quatre résistors de la puce, à savoir, 1A, 1B, 1C et 1D (Figure 4-40).

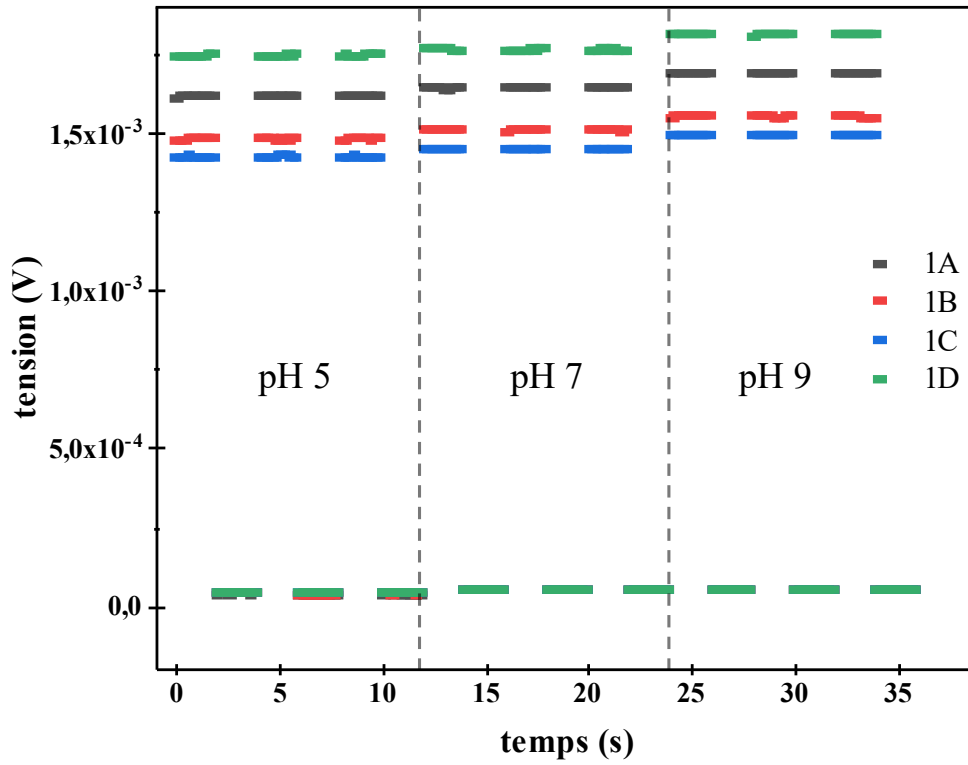


Figure 4-40 : Mesure en temps réel de la réponse aux pH 5, 7 et 9 d'un résistor à base de CNTs fonctionnalisés avec des nanofeuillets de H3. (1A : non fonctionnalisé, 1B, 1C et 1D : fonctionnalisés)

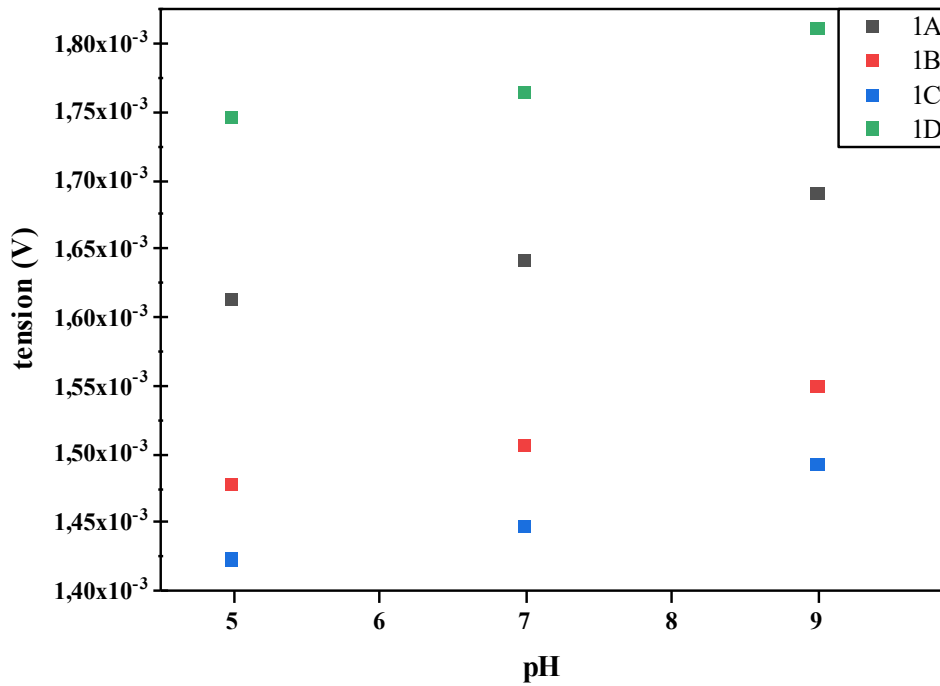


Figure 4-41 : Représentation graphique de la tension mesurée à courant $I_{ON} = 1.10^{-6}$ A en fonction du pH des différents résistors 1A, 1B, 1C et 1D. (1A : non fonctionnalisé, 1B, 1C et 1D : fonctionnalisés)

La tension mesurée dix fois à courant constant (Figure 4-40) pour un pH donné est également constante. Nous avons donc extrait les valeurs obtenues lorsque le courant est I_{ON} pour les présenter en fonction du pH. Lorsque le courant est I_{OFF} , la tension mesurée est la même quelle que soit la valeur du pH. D'après la Figure 4-41, tous les résistors présentent un comportement similaire. En effet, la tension augmente avec le pH suivant une variation monotone. Cependant la variation de la tension correspondant à 2 valeurs de pH présentant un écart de 2 unités reste faible^{166,167} à présent. De plus, la sensibilité des résistors au pH semble ressembler à celle du résistor à base de CNTs non fonctionnalisés (1A). Rappelons qu'il s'agit des premiers tests réalisés et qu'ils ne sont toujours pas optimisés.

4.2. La protection des surfaces

4.2.1. La déposition de nanofeuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ pour ralentir la corrosion

La corrosion est un processus naturel qui peut être déclenché par des facteurs environnementaux tels que l'humidité, l'oxygène ou n'importe quel autre oxydant. Elle provoque la détérioration progressive d'un matériau en modifiant ses propriétés métallurgiques. Plusieurs études ont démontré le potentiel que peuvent avoir les revêtements à base de graphène pour des applications anticorrosion (commerciales et pour la recherche).^{65,168-172} D'ailleurs, plusieurs autres matériaux 2D (analogues au graphène) ont été utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion.¹⁷²⁻¹⁷⁶ Cependant, des études sur d'autres matériaux de pointe sont en cours d'être menées afin de concevoir des revêtements anticorrosion innovants.⁵⁹ Dans ce but, nous tâchons d'étudier, dans un premier lieu, qualitativement la résistance à la corrosion que peut apporter un revêtement de nanofeuillets de H_3 effectué par la méthode de la BDM. En effet, il a été démontré que ces nanofeuillets permettent de limiter les échanges gazeux.¹⁷⁷ Nous nous sommes donc intéressés à effectuer des études préliminaires avec ces derniers.

Les dépôts ont été effectués par l'approche layer-by-layer (LBL) pour déposer 5 couches au total. Pour ces dépôts, la formulation utilisée est H3-F44 ($C_{H3} = 8$ g/L ; $C_{P123} = 1.10^{-4}$ mol/L). Typiquement, chaque film hémisphérique est transféré quelques secondes après sa formation sur un substrat en acier préalablement nettoyé par immersion dans de l'éthanol et sous ultra-sons pendant 5 minutes. Le substrat est placé sur une plaque chauffante (50 °C) après chaque dépôt afin d'assurer sa bonne adhésion à la surface. Une fois le substrat prêt, une goutte d'acide chlorhydrique (10^{-3} M) a été versée sur le dépôt. En parallèle, une autre goutte a été versée sur une plaque n'ayant subi aucun dépôt (et qui sert de référence).

Afin d'accélérer le processus, les plaques ont été placées sur une plaque chauffante à 50 °C. Au bout de 5 minutes, l'endroit où la goutte d'acide a reposé est devenu corrodé sur la plaque référence (Figure 4-42-c (droite)). En revanche, aucun changement n'a eu lieu sur la plaque avec dépôt (Figure 4-42-c (gauche)).

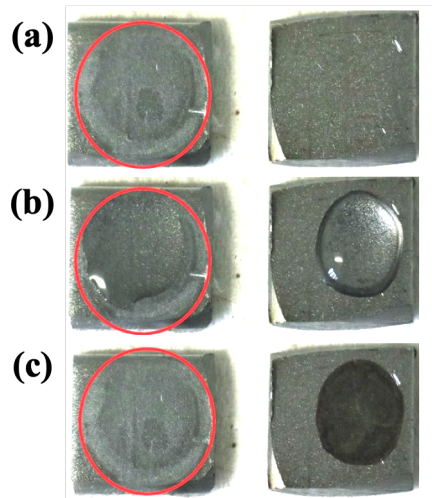


Figure 4-42 : Photographies de substrats d'acier avec dépôt LBL de 5 films de tensioactifs contenant des nanofeuillets de H3 (gauche) et sans dépôt (référence) (droite) : (a) avant de verser une goutte d'acide, (b) au moment de l'ajout de la goutte d'acide et (c) après la réaction de l'acide avec le substrat. La trace du dépôt par BDM est marquée par un cercle rouge.

Encouragés par ces résultats, nous avons poursuivi notre étude en exploitant par une étude MEB l'état du dépôt d'un film de tensioactifs avec et sans nanofeuillets de H3 sur la surface du substrat d'acier. Cette dernière présente une rugosité à l'échelle microscopique (Figure 4-43-a) qui est réduite considérablement par le revêtement avec des nanofeuillets de H3 (Figure 4-43-c), lui donnant un aspect quasi-lisse. En revanche, le dépôt d'un film de tensioactifs dépourvu de nanofeuillets sur un substrat en acier réduit très peu la rugosité (Figure 4-43-b).

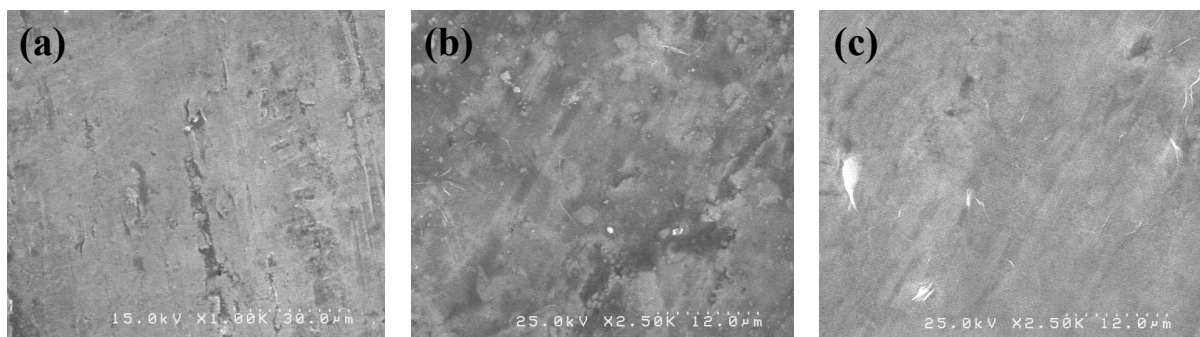


Figure 4-43 : Clichés MEB de la surface de substrats d'acier (a) n'ayant subi aucun dépôt, (b) avec dépôt d'un film de tensioactifs P123 dépourvu de nanofeuillets de H3 et (c) avec dépôt d'un film de tensioactifs avec des nanofeuillets de H3.

Nous pouvons expliquer ceci par l'assemblage des molécules tensioactives à la surface du substrat en créant un film qui suit les irrégularités de cette dernière. La présence de nanofeuillets dans le film d'eau, permet de réduire les trous qui peuvent être présents sur la surface. En effet, à la suite de l'adhésion de la couche de tensioactifs au substrat, les nanofeuillets commencent à s'organiser dans le film d'eau proche de la surface comme nous l'avons expliqué précédemment. Comme les dépôts sont effectués quelques secondes après la formation du film hémisphérique, nous admettons la présence d'une quantité importante de nanofeuillets. Ces derniers ont tendance à se déposer en multicouches tout en comblant les discontinuités de la couche de tensioactifs en contact direct avec le substrat comme le montre la Figure 4-44. Par conséquent, l'aspect de la surface du substrat ayant subi un revêtement de couches de tensioactifs et de nanofeuillets devient plus lisse à l'échelle microscopique.



Figure 4-44 : Représentation schématique du revêtement par des couches de tensioactifs (gauche) et de tensioactifs en présence de nanofeuillets de H3 (droite) d'un substrat rugueux en acier.

Les plaques présentées dans la Figure 4-42 ont fini par être corrodées au bout d'un jour. Nous nous sommes donc intéressés dans la suite à étudier la corrosion dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau. Quatre différentes plaques ont été préparées : une plaque référence où aucun dépôt n'a été effectué, une plaque avec un dépôt d'une bicouche de tensioactifs, une plaque avec un dépôt d'un film hémisphérique contenant des nanofeuillets de H3 et enfin une plaque avec 5 dépôts LBL de films de tensioactifs et de nanofeuillets. Ces plaques sont numérotées respectivement de 1 à 4. Elles ont été placées dans une boîte de pétri sous atmosphère saturée en vapeur d'eau. L'évolution de leur état a été suivie au cours d'une semaine. Comme le montre la Figure 4-45-b, au bout d'un jour, les plaques 1, 2 et 3 commencent à se corroder. Le revêtement avec une couche de tensioactifs ne permet pas de ralentir ou de prévenir l'altération de la surface du substrat. Le dépôt d'un seul film muni de nanofeuillets n'est pas suffisant pour protéger la surface. En effet, les nanofeuillets semblent ne pas couvrir la totalité de la surface, d'où la présence unique de molécules tensioactives dans quelques zones favorisant ainsi la corrosion. Notons aussi qu'après une semaine, la surface de la plaque 4 commence à subir quelques modifications (Figure 4-45-c). Ceci suggère que la corrosion commence à avoir lieu.

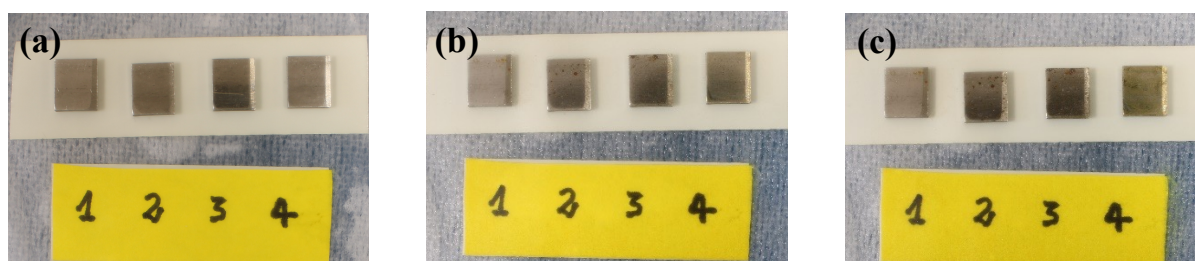


Figure 4-45 : Photographies de quatre plaques d'acier correspondant à : aucun dépôt (1), un dépôt d'une bicouche de tensioactifs (2), un dépôt d'un seul film de tensioactifs et de nanofeuillets (3) et un dépôt LBL de cinq films de tensioactifs et de nanofeuillets (4), (a) au moment de les avoir placés dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau, (b) après un jour et (c) après 7 jours.

Ces premiers tests ont montré qu'il est effectivement possible de ralentir la corrosion mais comme le matériau utilisé a une nature acide intrinsèque, il finit lui-même par corroder le substrat. Cette application nécessite l'utilisation de phases neutres. Cependant, la neutralisation de cet acide ne permet pas de maintenir la stabilité des suspensions colloïdales comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3. Par conséquent, nous nous sommes arrêtés à ce niveau pour cette application.

Dans la suite nous nous sommes intéressés à utiliser cette méthode de dépôt simple et accessible pour développer une application d'anti-adhésion de peinture ou anti-graffiti. Pour ceci, nous avons choisi d'utiliser également un matériau naturel, peu cher et disponible commercialement.

4.2.2. L'effet anti-adhésion apporté par les nanofeuillets de bentonite

La bentonite est une argile largement utilisée pour éliminer les polluants en raison de ses propriétés naturelles et de son faible coût.¹⁷⁸ Sa capacité d'échange cationique est le facteur principal contribuant à l'adsorption et donc l'élimination des particules polluantes.¹⁷⁹ De plus, elle est connue pour sa forte capacité de gonflement qui lui procure une faible perméabilité vis-à-vis de la migration des polluants permettant ainsi de réduire tout risque de contamination.¹⁸⁰

Dans la suite, nous étudions l'effet d'un revêtement de nanofeuillets de bentonite sur une surface rugueuse. Ici, nous utilisons comme substrats des plaques d'acier (comme modèle de volets coulissants) mais ces dépôts devront également être étudiés dans le futur sur des matériaux de constructions bruts ou peints, par exemple. Ces substrats modèles ont été d'abord nettoyés à l'éthanol afin d'enlever leur couche de graisse protectrice et assurer une meilleure adhésion du film de tensioactifs à la surface d'accueil. Les dépôts ont été réalisés à l'aide du

pistolet à bulles manuel (Annexe 5) et en utilisant les formulations élaborées avec le Triton X-100 comme tensioactif stable dans l'air. Un soin particulier a été consacré à la reproductibilité des expériences. Quatre types d'échantillons ont été préparés (Figure 4-46) dont un sert de référence (où aucun dépôt n'a été effectué). Le reste présente respectivement un dépôt d'une couche de tensioactifs uniquement et de tensioactifs avec des quantités variables de nanofeuillets. Dans le dernier cas deux formulations ont été utilisées : Bn-F23 ($C_{\text{Bentonite}} = 8 \text{ g/L}$) et Bn-F24 ($C_{\text{Bentonite}} = 16 \text{ g/L}$). Typiquement, chaque bulle formée est directement déposée sur le substrat suivi d'une étape de séchage à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (sur une plaque chauffante) pendant 15 minutes afin d'assurer une adhésion optimale du film déposé sur la surface du substrat. Ces étapes sont répétées 3 fois afin que les nanofeuillets couvrent toute la surface à protéger. Cette procédure correspond à une approche LBL. Les plaques couvertes de nanofeuillets de bentonite ont subi une étape supplémentaire de lavage afin de tester la résistance de la couche protectrice à l'eau (notamment à la pluie dans un but applicatif). Une fois les substrats prêts, ils ont été couverts d'une couche de peinture.

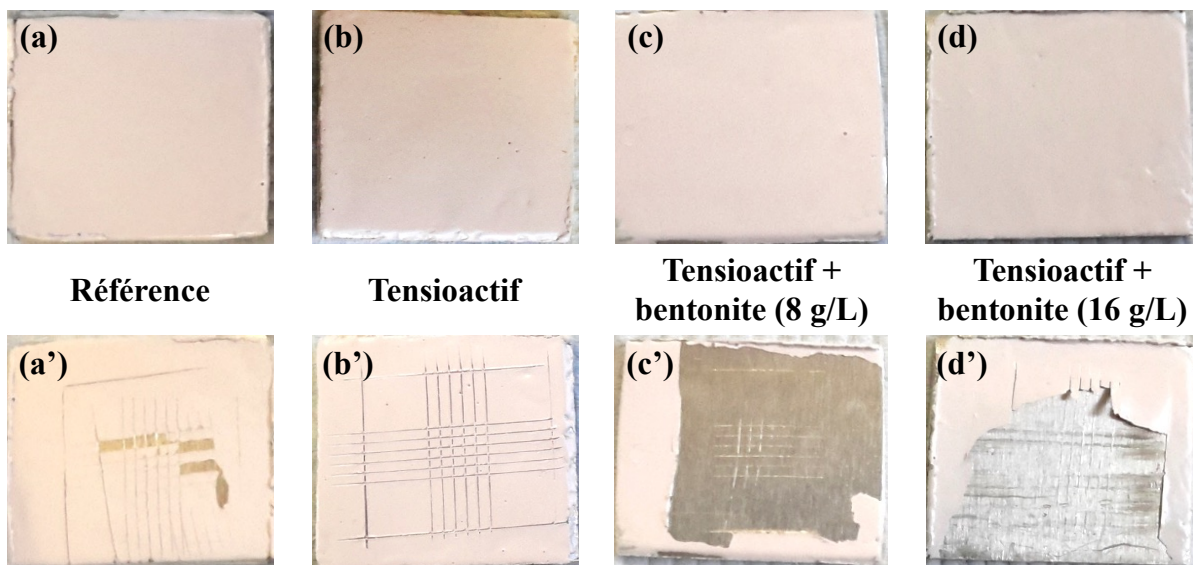


Figure 4-46 : Photographie de plaques d'aciers peintes : (a) sans aucun dépôt préalable, (b) après un dépôt de trois couches de tensioactifs, (c) après un dépôt de trois films réalisés avec la formulation Bn-F23 ($C_{\text{Bentonite}} = 8 \text{ g/L}$; $C_{\text{Triton X-100}} = 2.10^{-2} \text{ mol/L}$) et (d) après un dépôt de trois films réalisés avec la formulation Bn-F24 ($C_{\text{Bentonite}} = 16 \text{ g/L}$; $C_{\text{Triton X-100}} = 2.10^{-2} \text{ mol/L}$). (a'), (b'), (c') et (d') sont les photographies des résultats du test normé d'adhérence Elcometer effectué respectivement sur les plaques (a), (b), (c) et (d).

Afin d'évaluer l'efficacité des dépôts de nanofeuillets, nous nous sommes servis d'un test d'adhérence normé d'Elcometer dont le kit est présenté dans la Figure 4-47. Ce test a été utilisé conformément aux normes ASTM adaptées aux substrats métalliques. Il consiste à tracer un quadrillage sur la surface du substrat (à l'aide du peigne de quadrillage fourni) sur lequel un

morceau d'adhésif pré-coupé est collé et plaqué par frottement avec le bout du doigt afin de garantir une bonne adhérence entre la peinture et l'adhésif. Ce dernier est retiré en un seul geste à un angle de 180° de la surface au bout d'environ 90s. L'adhérence de la peinture à la surface des substrats est ensuite évaluée par comparaison des résultats obtenus à ceux du Tableau 4-1 relatifs aux normes ASTM. L'ensemble des résultats obtenus est illustré dans la Figure 4-46 et présenté selon les normes ASTM dans le Tableau 4-2.



Figure 4-47 : Photographie du kit Elcometer 1542 pour effectuer des tests d'adhérence.¹⁸¹

Tableau 4-1 : Tableau des classifications ASTM.¹⁸²

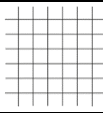
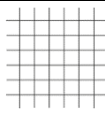
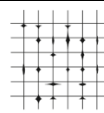
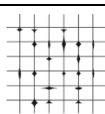
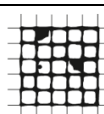
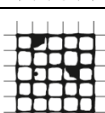
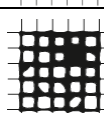
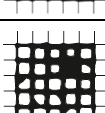
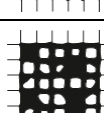
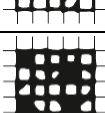
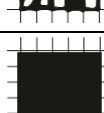
Aspect de l'échantillon		Description	Classification ASTM
Décollage minimum	Décollage maximum		
		Aucune partie du quadrillage ne se détache.	5B
		Décollement de moins de 5% de la peinture localisé aux angles des incisions.	4B
		Décollement entre 5 et 15% de la peinture localisé sur les bords et/ou dans les angles des incisions.	3B
		Décollement entre 15 et 35% de la peinture localisé le long des incisions (partiellement ou en totalité par larges bandes) ou s'écaille (partiellement ou intégralement) dans différentes parties du quadrillage.	2B
		Décollement entre 35 et 65% de la peinture qui s'écaille le long des incisions par larges bandes avec décollage (partielle ou intégrale) des carrés du quadrillage.	1B
		Tout degré d'écaillage qui n'entre dans aucune catégorie parmi celles citées ci-dessus.	0B

Tableau 4-2 : Classification des résultats obtenus selon les normes ASTM.

Échantillon	Description	Résultats selon les classifications ASTM
Figure 4-46-a'	Décollement de quelques larges bandes constituant environ 25% de la couche de peinture présente dans le quadrillage.	2B
Figure 4-46-b'	Pas de décollement de la couche de peinture.	5B
Figure 4-46-c'	Décollement intégral de la couche de peinture.	0B
Figure 4-46-d'	Décollement intégral de la couche de peinture.	0B

Ces résultats obtenus en toute fin de stage devront être reproduits et approfondis. Nous pouvons cependant conclure qu'un revêtement par des nanofeuillets de bentonite permet de réduire fortement l'adhérence de la peinture sur la surface des substrats. Ces résultats ont montré une bonne reproductibilité. En effet la présence de tensioactifs, permet uniquement de stabiliser le film protecteur lors de sa formation et d'assurer son adhésion sur le substrat. Sa présence seule ne permet pas de limiter l'adhésion de la peinture sur la surface des substrats étudiés. Par ailleurs, les dépôts semblent bien adopter la rugosité de la surface d'accueil. Par conséquent, le transfert de multicouches permet d'assurer la présence de nanofeuillets sur l'ensemble de la surface à protéger. Les nanofeuillets de bentonite sont donc adaptés à une utilisation dans le cadre d'une application de protection des surfaces contre l'adhésion de particules ou substances indésirables en plus d'être résistant à la pluie. Cependant, cette étude demande plus de caractérisations afin d'étudier l'organisation des nanofeuillets en multicouches sur des surfaces rugueuses.

5. Conclusion

Les films hémisphériques permettent de confiner des nanofeuillets anioniques dans une bicouche de tensioactifs par l'intermédiaire de diverses interactions spécifiques. Leur transfert sur différents substrats leur permet d'être déposés selon l'épaisseur choisie en monocouches ou multicouches. La stabilité du film de tensioactifs dépend de plusieurs paramètres notamment la concentration de tensioactif utilisé et la concentration de nanofeuillets confinés. Certains facteurs externes peuvent également jouer un rôle majeur dans la stabilité des films à transférer. Cependant, cette méthode est peu flexible en termes de contrôle des assemblages. Comme toute méthode expérimentale de dépôt, la méthode de la BDM présente un certain nombre d'avantages et d'inconvénients ne pouvant être jugés objectivement qu'en fonction des exigences de l'utilisateur.

Dans le cadre de cette thèse nous avons appliqué cette méthode pour déposer des couches de nanofeuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$ et de bentonite dans le but d'ouvrir des champs

d'applications potentielles pour ces nanofeuillets ainsi que cette approche originale. Les nanofeuillets de H3 ont été utilisés dans deux intérêts : premièrement, dans le but de fonctionnaliser des résistors à base de nanotubes de carbone et deuxièmement pour évaluer leur aptitude à protéger des métaux sensibles à la corrosion. La fonctionnalisation des CNTs demande également d'être optimisée. L'influence de la concentration des nanofeuillets ainsi que celle du tensioactif doivent être mieux étudiées afin d'avoir des dépôts de fonctionnalisation de meilleure qualité. Il semble que pour le premier essai effectué, peu de différence est constatée entre la sensibilité des CNTs avant et après fonctionnalisation. Ceci est lié au fait que la couche de fonctionnalisation adhère faiblement à la couche de CNTs et qu'une étape de rinçage finit par l'enlever. Notons que d'autres expériences de fonctionnalisation avec différents nanofeuillets notamment de bentonite et de beidellite n'ont pas pu aboutir à des résultats satisfaisants. En effet, le film hémisphérique a éclaté instantanément dès qu'il a approché la surface de la puce avec les différents résistors de CNTs. Par conséquent, plusieurs changements peuvent être apportés, soit au niveau des formulations utilisées soit bien au niveau des différentes étapes réalisées, ce qui suggère par exemple d'éviter de passer par une étape de rinçage afin de ne pas abîmer les CNTs et leur couche de fonctionnalisation. Dans le but d'une application anti-corrosion, les nanofeuillets de H3 ont permis de retarder le phénomène de corrosion étudié macroscopiquement. Cette étude demande un développement avec des phases neutres telles que les hydroxydes doubles lamellaires (LDHs) par exemple. Nous avons également montré qu'il est possible de protéger des surfaces avec des dépôts couche par couche ou layer-by-layer (LBL) de nanofeuillets de bentonite. Ces derniers ont permis d'avoir des résultats satisfaisants et reproductibles pour une application d'anti-adhésion. Néanmoins, comme il s'agit des premiers tests expérimentaux pour valider la faisabilité de l'approche, une étude plus détaillée doit être effectuée pour mieux comprendre le mécanisme de la protection par les nanofeuillets de bentonite. D'ailleurs, il convient également de développer cette application dans des conditions réelles (grandes surfaces, peinture sur peinture, sur du béton, surfaces avec différentes rugosités, repeindre et réétudier l'adhésion,...).

Conclusion générale et perspectives

Le travail de thèse de doctorat présenté dans ce manuscrit porte un intérêt particulier pour trois types de matériaux inorganiques de basse dimensionnalité : l'acide phosphoantimonique $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, la bentonite (une argile) et des aluminophosphates lamellaires. Ils ont été synthétisés en premier lieu (à l'exception de la bentonite), exfoliés par la suite et enfin déposés par la méthode de la BDM. Ces étapes se sont accompagnées de diverses études physico-chimiques, d'une part pour étudier les propriétés de leurs suspensions colloïdales et d'autre part pour évaluer la qualité de leur déposition dans différents cadres applicatifs.

Les synthèses ont été réalisées suivant des protocoles reproductibles décrits dans la littérature. La synthèse de H3 a été effectuée par l'intermédiaire d'un échange cationique à partir de $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$. D'autre part, la synthèse des LAPs a fait intervenir quelques modifications au niveau de la température et/ou du temps de synthèse. Le but était d'obtenir des cristaux de différentes tailles pour pouvoir étudier par la suite leur exfoliation en fonction de ces dimensions. À partir de la littérature, les voies de synthèse explorées pour ces matériaux sont hydrothermales ou solvothermales. Des cristaux de grandes tailles ont été obtenus. La réduction du temps de synthèse à seulement deux jours pour $[\text{BuNH}_3]_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ semble être suffisante pour obtenir des cristaux mais d'une taille réduite. Contrairement aux argiles et à l'acide phosphoantimonique dont les protocoles d'exfoliation sont connus et assez simples à mettre en place, les LAPs n'ont jusqu'à présent (et à notre connaissance) pas encore été complètement exfoliés en phase liquide. Il a été montré qu'en utilisant des solvants verts tels que les DES en présence de grands cristaux du LAP-Bu, il est possible d'observer un début d'exfoliation de ce dernier. Ceci a été confirmé par analyse MEB où des amas de feuillets ont été observés en présence de quelques feuillets individuels. Dans ce premier chapitre, il a aussi été mis en évidence la dissociation des nanofeuillets de H3 et de la bentonite avec l'obtention de solutions colloïdales stables dans le temps.

Afin d'étudier l'influence du désordre sur la stabilité de la phase CL lamellaire et pour permettre aux nanofeuillets de l'acide phosphoantimonique d'être utilisés dans un large éventail d'applications, des modifications de pH par ajout de bases alcalines ont été réalisées. L'échange des protons par des cations Li^+ a mis en évidence la reproductibilité du comportement des acides solides publié en 1986 par Piffard *et al.*⁷⁶ sans interprétation. Une

investigation est en cours d'être menée afin de pouvoir comprendre l'origine de cette différence de comportement vis-à-vis des différentes bases. D'autre part, il a été montré que le dépassement d'un certain seuil d'échange par des cations alcalins (selon leur nature) entraîne une transition de phases de premier ordre résultant en un ré-empilement des nanofeuillets suivant une structure cristalline bien définie. Cette étude a été réalisée en utilisant des techniques complémentaires allant de l'observation des échantillons en lumière naturelle et polarisée à la diffusion des rayons X (SAXS et WAXS). Ces résultats sont en train d'être complétés par des approches théoriques menées par M. Rik WENSINK afin d'aboutir à une description de ce phénomène.¹⁸³

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes également intéressés à l'assemblage contrôlé de nanofeuillets anioniques issus de ces matériaux dans des films de tensioactifs ainsi que leur transfert sur des surfaces de natures différentes. Ceci nous a permis de les intégrer à des dispositifs pour les tester en vue d'une application de surveillance de la qualité de l'eau et de les tester comme revêtements de protection de surfaces. Une formulation a été optimisée permettant de transférer des nanofeuillets chargés avec contrôle de densité sur des substrats hydrophiles (le cas de l'acier) et hydrophobes (le silicium traité). La fonctionnalisation de résistors chimiques à base de CNTs a été effectuée dans le but d'ajuster leur sensibilité et sélectivité vis-à-vis de divers analytes ciblés. Ici nous nous sommes uniquement intéressés au pH. Le dépôt d'une couche nanométrique de nanofeuillets $\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$ sur les CNTs n'a pas été concluant à l'instant comme peu de différence du comportement vis-à-vis du pH a été observée avec et sans fonctionnalisation. D'autre part, l'utilisation de ce type de nanofeuillets, notamment de la bentonite, pour des applications de revêtements a donné des premiers résultats prometteurs. C'est pourquoi ces résultats, préliminaires de preuve de concept (TRL = 3), restent encore à approfondir par d'autres études notamment, par AFM pour étudier l'organisation des nanofeuillets sur surfaces rugueuses, ainsi que dans le cadre de tests dans des conditions plus proches des conditions réelles (TRL 4 à 5).

La problématique de ce travail était, d'une part, de réussir à exfolier les phases lamellaires dont aucun protocole n'a jusqu'alors été publié et d'autre part, utiliser la méthode de la BDM pour déposer des couches nanométriques contrôlées.

À l'issue de ce travail, les nanofeuillets des LAPs ont commencé à se séparer et à donner des phases gels en présence de solvants DES. En parallèle, la méthode de la BDM utilisée pour déposer des films de nanofeuillets complètement exfoliés a été adaptée au feuillets chargés,

optimisée et a donné des résultats préliminaires encourageants, ce qui nous permet de valider cette technique.

De nombreuses pistes restent encore à explorer. Du point de vue de l'exfoliation, il serait intéressant d'essayer de séparer complètement les nanofeuillets de LAPs dans les petits cristaux. Pour les autres phases dont les essais d'exfoliation n'ont pas été concluants, des optimisations de protocoles peuvent être requis en utilisant, par exemple, les ultrasons. Par ailleurs, il serait également intéressant de voir si, une fois exfoliés complètement, ces phases présenteraient un comportement CL. Étudier l'exfoliation de ces matériaux poreux peut leur ouvrir un vaste champ applicatif car ils peuvent avoir des affinités/perméabilités différentes vis-à-vis de divers ions.

D'autre part, la compréhension fine du comportement lors de la neutralisation de H3 par LiOH reste à éclaircir. Notre hypothèse actuelle est que ceci est lié à la présence de deux environnements différents pour les protons ainsi que pour le lithium dans les phases $H_3Sb_3P_2O_{14}$ et $Li_3Sb_3P_2O_{14}$, ce que nous cherchons à confirmer actuellement par des études par RMN (liquide et solide) du proton et du lithium dans ces phases, en collaboration avec le groupe de M. Patrick BERTHAULT du CEA/IRAMIS/NIMBE.

D'un point de vue applicatif, des études plus approfondies permettraient de confirmer les avantages apportés par les nanofeuillets une fois déposés dans le cadre des applications étudiées dans cette thèse. Des études sur les interactions qui peuvent avoir lieu entre la couche déposée et le substrat ou encore les CNTs seront indispensables dans le but d'étudier la stabilité physico-chimique des dépôts à long terme, notamment sous flux hydraulique. Dans le cas de la protection contre la corrosion, il serait aussi intéressant d'essayer d'autres matériaux dont l'exfoliation conduit à l'obtention de suspensions colloïdales à pH neutre.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse permettent d'entrevoir un grand potentiel pour les matériaux étudiés. La contribution de ces travaux dans les différentes problématiques évoquées permettra d'assurer des avancées dans le domaine des matériaux de basse dimensionnalité.

Références bibliographiques

- (1) Rajak, A. Nanotechnology and Its Application. *J. Nanomedicine Nanotechnol.* **2018**, *09* (03). <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000502>.
- (2) Roduner, E. Size Matters: Why Nanomaterials Are Different. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (7), 583–592. <https://doi.org/10.1039/B502142C>.
- (3) Tour, J. M. Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 163–171. <https://doi.org/10.1021/cm402179h>.
- (4) Jitendra Pal Singh; Manish Kumar; Aditya Sharma; Ganesh Pandey; Keun Hwa Chae; Sangsul Lee. Bottom-Up and Top-Down Approaches for MgO. In *Sonochemical Reactions*; Selcan Karakuş, Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2020; p Ch. 2. <https://doi.org/10.5772/intechopen.91182>.
- (5) Sierra-Pallares, J.; Huddle, T.; García-Serna, J.; Alonso, E.; Mato, F.; Shvets, I.; Luebben, O.; Cocero, M. J.; Lester, E. Understanding Bottom-up Continuous Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles Using Empirical Measurement and Computational Simulation. *Nano Res.* **2016**, *9* (11), 3377–3387. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1215-6>.
- (6) Li, S.; Zhou, B.; Ren, B.; Xing, L.; Tan, L.; Dong, L.; Li, J. Preparation of MgO Nanomaterials by Microemulsion-Based Oil/Water Interface Precipitation. *Mater. Lett.* **2016**, *171*, 204–207. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.048>.
- (7) Rawat, R. S. Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology. *J. Phys. Conf. Ser.* **2015**, *591*, 012021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/591/1/012021>.
- (8) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- (9) Le, T.-H.; Oh, Y.; Kim, H.; Yoon, H. Exfoliation of 2D Materials for Energy and Environmental Applications. *Chem. – Eur. J.* **2020**, *26* (29), 6360–6401. <https://doi.org/10.1002/chem.202000223>.
- (10) 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>.
- (11) 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>.
- (12) Davidson, P.; Penisson, C.; Constantin, D.; Gabriel, J.-C. P. Isotropic, Nematic, and Lamellar Phases in Colloidal Suspensions of Nanosheets. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2018**, *115* (26), 6662–6667. <https://doi.org/10.1073/pnas.1802692115>.
- (13) Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1859**, *149*, 249–259.

- (14) G J Vroege; H N W Lekkerkerker. Phase Transitions in Lyotropic Colloidal and Polymer Liquid Crystals. *Rep. Prog. Phys.* **1992**, 55 (8), 1241. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/55/8/003>.
- (15) Gabriel, J.-C. P.; Davidson, P. New Trends in Colloidal Liquid Crystals Based on Mineral Moieties. *Adv. Mater.* **2000**, 12 (1), 9–20. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200001\)12:1<9::AID-ADMA9>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200001)12:1<9::AID-ADMA9>3.0.CO;2-6).
- (16) Sahu, D.; Sutar, H.; Senapati, P.; Murmu, R.; Roy, D. Graphene, Graphene-Derivatives and Composites: Fundamentals, Synthesis Approaches to Applications. *J. Compos. Sci.* **2021**, 5 (7), 181. <https://doi.org/10.3390/jcs5070181>.
- (17) Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2013**, 340 (6139), 1226419. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>.
- (18) 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>.
- (19) Davidson, P.; Batail, P.; Gabriel, J. C. P.; Livage, J.; Sanchez, C.; Bourgaux, C. Mineral Liquid Crystalline Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22 (5), 913–936. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00012-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00012-9).
- (20) Davidson, P.; Gabriel, J.-C. P. Mineral Liquid Crystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, 9 (6), 377–383. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.12.001>.
- (21) 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.* **2006**, 103 (44), 16101–16104. <https://doi.org/10.1073/pnas.0605201103>.
- (22) 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>.
- (23) 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>.
- (24) 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>.
- (25) Ma, R.; Sasaki, T. Two-Dimensional Oxide and Hydroxide Nanosheets: Controllable High-Quality Exfoliation, Molecular Assembly, and Exploration of Functionality. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48 (1), 136–143. <https://doi.org/10.1021/ar500311w>.
- (26) Daab, M.; Rosenfeldt, S.; Kalo, H.; Stöter, M.; Bojer, B.; Siegel, R.; Förster, 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>.

- (27) El Rifaii, K.; Wensink, H. H.; Goldmann, C.; Michot, L.; Gabriel, J.-C. P.; Davidson, P. Fine Tuning the Structural Colours of Photonic Nanosheet Suspensions by Polymer Doping. *Soft Matter* **2021**, *17* (41), 9280–9292. <https://doi.org/10.1039/D1SM00907A>.
- (28) El Rifaii, K.; Davidson, P.; Michot, L.; Hamon, C. Gold–Clay Nanocomposite Colloids with Liquid-Crystalline and Plasmonic Properties. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (80), 10359–10362. <https://doi.org/10.1039/D1CC03826E>.
- (29) 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>.
- (30) 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>.
- (31) Draude, A. P.; Dierking, I. Lyotropic Liquid Crystals from Colloidal Suspensions of Graphene Oxide. *Crystals* **2019**, *9* (9). <https://doi.org/10.3390/cryst9090455>.
- (32) Sun, D.; Sue, H.-J.; Cheng, Z.; Martínez-Ratón, 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>.
- (33) Yamaguchi, D.; Miyamoto, N.; Fujita, T.; Nakato, T.; Koizumi, S.; Ohta, N.; Yagi, N.; Hashimoto, T. Aspect-Ratio-Dependent Phase Transitions and Concentration Fluctuations in Aqueous Colloidal Dispersions of Charged Platelike Particles. *Phys. Rev. E* **2012**, *85* (1), 011403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.011403>.
- (34) Geng, F.; Ma, R.; Nakamura, A.; Akatsuka, K.; Ebina, Y.; Yamauchi, Y.; Miyamoto, N.; Tateyama, Y.; Sasaki, T. Unusually Stable ~100-Fold Reversible and Instantaneous Swelling of Inorganic Layered Materials. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (1), 1632. <https://doi.org/10.1038/ncomms2641>.
- (35) Szendrei, K.; Ganter, P.; Sánchez-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), 6341–6348. <https://doi.org/10.1002/adma.201503463>.
- (36) Wong, M.; Ishige, R.; Hoshino, T.; Hawkins, S.; Li, P.; Takahara, A.; Sue, H.-J. Solution Processable Iridescent Self-Assembled Nanoplatelets with Finely Tunable Interlayer Distances Using Charge- and Sterically Stabilizing Oligomeric Polyoxyalkyleneamine Surfactants. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (4), 1528–1537. <https://doi.org/10.1021/cm402991c>.
- (37) Katalin Szendrei; Pirmin Ganter; Bettina V. Lotsch. Selectivity, Cycling Stability and Temperature Dependence of Touchless Finger Motion Tracking Devices Based on 1D Photonic Crystals. **2016**, 9885, 98850Z. <https://doi.org/10.1117/12.2227431>.
- (38) 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>.
- (39) 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* (1), 12559. <https://doi.org/10.1038/ncomms12559>.

- (40) 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.* **2019**, *116* (37), 18322–18327. <https://doi.org/10.1073/pnas.1906511116>.
- (41) Kim, C.; Yoon, M.-A.; Jang, B.; Kim, H.-D.; Kim, J.-H.; Hoang, A. T.; Ahn, J.-H.; Jung, H.-J.; Lee, H.-J.; Kim, K.-S. Damage-Free Transfer Mechanics of 2-Dimensional Materials: Competition between Adhesion Instability and Tensile Strain. *NPG Asia Mater.* **2021**, *13* (1), 44. <https://doi.org/10.1038/s41427-021-00311-1>.
- (42) Venugopal, G.; Krishnamoorthy, K.; Mohan, R.; Kim, S.-J. An Investigation of the Electrical Transport Properties of Graphene-Oxide Thin Films. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *132* (1), 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.040>.
- (43) Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* **2008**, *8* (1), 323–327. <https://doi.org/10.1021/nl072838r>.
- (44) Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* **2008**, *2* (3), 463–470. <https://doi.org/10.1021/nn700375n>.
- (45) Cote, L. J.; Kim, F.; Huang, J. Langmuir–Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (3), 1043–1049. <https://doi.org/10.1021/ja806262m>.
- (46) Azevedo, J.; Campidelli, S.; He, D.; Cornut, R.; Bertucchi, M.; Sorgues, S.; Benattar, J.-J.; Colbeau-Justin, C.; Derycke, V. Versatile Wafer-Scale Technique for the Formation of Ultrasoft and Thickness-Controlled Graphene Oxide Films Based on Very Large Flakes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (38), 21270–21277. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05540>.
- (47) Azevedo, J. Assemblage Contrôlé de Graphène et de Nanotubes de Carbone Par Transfert de Films de Tensioactifs Pour Le Photovoltaïque, Université de Paris-Sud, 2013.
- (48) Star, A.; Gabriel, J.-C. P.; Bradley, K.; Grüner, G. Electronic Detection of Specific Protein Binding Using Nanotube FET Devices. *Nano Lett.* **2003**, *3* (4), 459–463. <https://doi.org/10.1021/nl0340172>.
- (49) Star, A.; Han, T.-R.; Gabriel, J.-C. P.; Bradley, K.; Grüner, G. Interaction of Aromatic Compounds with Carbon Nanotubes: Correlation to the Hammett Parameter of the Substituent and Measured Carbon Nanotube FET Response. *Nano Lett.* **2003**, *3* (10), 1421–1423. <https://doi.org/10.1021/nl0346833>.
- (50) Star, A.; Han, T.-R.; Joshi, V.; Gabriel, J.-C. P.; Grüner, G. Nanoelectronic Carbon Dioxide Sensors. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (22), 2049–2052. <https://doi.org/10.1002/adma.200400322>.
- (51) Star, A.; Joshi, V.; Skarupo, S.; Thomas, D.; Gabriel, J.-C. P. Gas Sensor Array Based on Metal-Decorated Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (42), 21014–21020. <https://doi.org/10.1021/jp064371z>.
- (52) Star, A.; Tu, E.; Niemann, J.; Gabriel, J.-C. P.; Joiner, C. S.; Valcke, C. Label-Free Detection of DNA Hybridization Using Carbon Nanotube Network Field-Effect Transistors. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103* (4), 921–926. <https://doi.org/10.1073/pnas.0504146103>.
- (53) Butler, S. Z.; Hollen, S. M.; Cao, L.; Cui, Y.; Gupta, J. A.; Gutiérrez, H. R.; Heinz, T. F.; Hong, S. S.; Huang, J.; Ismach, A. F.; Johnston-Halperin, E.; Kuno, M.; Plashnitsa, V. V.; Robinson, R. D.; Ruoff, R.

- S.; Salahuddin, S.; Shan, J.; Shi, L.; Spencer, M. G.; Terrones, M.; Windl, W.; Goldberger, J. E. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* **2013**, *7* (4), 2898–2926. <https://doi.org/10.1021/nn400280c>.
- (54) Lee, C. W.; Suh, J. M.; Jang, H. W. Chemical Sensors Based on Two-Dimensional (2D) Materials for Selective Detection of Ions and Molecules in Liquid. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 708. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00708>.
- (55) Cho, G.; Azzouzi, S.; Zucchi, G.; Lebental, B. Electrical and Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes for the Monitoring of Chemicals in Water—A Review. *Sensors* **2022**, *22* (1). <https://doi.org/10.3390/s22010218>.
- (56) Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, H. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science* **2000**, *287* (5453), 622–625. <https://doi.org/10.1126/science.287.5453.622>.
- (57) Zucchi, G.; Lebental, B.; Loisel, L.; Ramachandran, S.; FLORES GUTIÉRREZ, A.; Wang, X.; Godumala, M.; Bodelot, L. Chemical Sensors Based on Carbon Nanotubes Functionalised by Conjugated Polymers for Analysis in Aqueous Medium. US20210130540A1, May 2021.
- (58) Bryant, C.; Chang, Y.-L.; Gabriel, J.-C. P.; Johnson, B.; Kuzmych, O.; Mickelson, W.; Passmore, J. L.; Skarupo, S.; Valcke, C. Sensor Having a Thin-Film Inhibition Layer. US 9,291,613, March 2016. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar010152e> (accessed 2022-11-22).
- (59) Zhang, Y.; Sun, J.; Xiao, X.; Wang, N.; Meng, G.; Gu, L. Graphene-like Two-Dimensional Nanosheets-Based Anticorrosive Coatings: A Review. *J. Mater. Sci. Technol.* **2022**, *129*, 139–162. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.04.032>.
- (60) S. M. Bashi; N. F. Mailah; M. A. M. Radzi. Cathodic Protection System. In *Proceedings. National Power Engineering Conference, 2003. PECon 2003*; 2003; pp 366–370. <https://doi.org/10.1109/PECON.2003.1437476>.
- (61) Ma, I. A. W.; Ammar, Sh.; Kumar, S. S. A.; Ramesh, K.; Ramesh, S. A Concise Review on Corrosion Inhibitors: Types, Mechanisms and Electrochemical Evaluation Studies. *J. Coat. Technol. Res.* **2022**, *19* (1), 241–268. <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00547-0>.
- (62) Cheng, L.; Wu, H.; Li, J.; Zhao, H.; Wang, L. Polydopamine Modified Ultrathin Hydroxyapatite Nanosheets for Anti-Corrosion Reinforcement in Polymeric Coatings. *Corros. Sci.* **2021**, *178*, 109064. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109064>.
- (63) Chen, J.; Zhao, W. Silk Fibroin-Ti3C2TX Hybrid Nanofiller Enhance Corrosion Protection for Waterborne Epoxy Coatings under Deep Sea Environment. *Chem. Eng. J.* **2021**, *423*, 130195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130195>.
- (64) Zhu, X.; Yan, Q.; Cheng, L.; Wu, H.; Zhao, H.; Wang, L. Self-Alignment of Cationic Graphene Oxide Nanosheets for Anticorrosive Reinforcement of Epoxy Coatings. *Chem. Eng. J.* **2020**, *389*, 124435. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124435>.
- (65) Cui, G.; Bi, Z.; Zhang, R.; Liu, J.; Yu, X.; Li, Z. A Comprehensive Review on Graphene-Based Anti-Corrosive Coatings. *Chem. Eng. J.* **2019**, *373*, 104–121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.034>.

- (66) Ding, R.; Li, W.; Wang, X.; Gui, T.; Li, B.; Han, P.; Tian, H.; Liu, A.; Wang, X.; Liu, X.; Gao, X.; Wang, W.; Song, L. A Brief Review of Corrosion Protective Films and Coatings Based on Graphene and Graphene Oxide. *J. Alloys Compd.* **2018**, *764*, 1039–1055. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.133>.
- (67) Singh Raman, R. K.; Tiwari, A. Graphene: The Thinnest Known Coating for Corrosion Protection. *JOM* **2014**, *66* (4), 637–642. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-0921-3>.
- (68) Sun, W.; Yang, Y.; Yang, Z.; Wang, L.; Wang, J.; Xu, D.; Liu, G. Review on the Corrosion-Promotion Activity of Graphene and Its Inhibition. *J. Mater. Sci. Technol.* **2021**, *91*, 278–306. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.084>.
- (69) Zhao, H.; Ding, J.; Liu, P.; Yu, H. Boron Nitride-Epoxy Inverse “Nacre-like” Nanocomposite Coatings with Superior Anticorrosion Performance. *Corros. Sci.* **2021**, *183*, 109333. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109333>.
- (70) Li, L.; Lu, Z.; Pu, J.; Hou, B. Investigating the Tribological and Corrosive Properties of MoS₂/Zr Coatings with the Continuous Evolution of Structure for High-Humidity Application. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *541*, 148453. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148453>.
- (71) Zhu, X.; Yan, Q.; Yu, Y.; Zhao, H.; Xue, Q.; Wang, L. Orientation of Ultrathin α -ZrP Nanosheets in Aqueous Epoxy Resin for Anticorrosive Coatings. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (5), 5413–5424. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00741>.
- (72) Zhao, H.; Ding, J.; Zhou, M.; Yu, H. Air-Stable Titanium Carbide MXene Nanosheets for Corrosion Protection. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (3), 3075–3086. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00219>.
- (73) Wang, M.; Ma, R.; Du, A.; Hu, S.; Muhammad, M.; Cao, X.; Fan, Y.; Zhao, X.; Wu, J. Corrosion Resistance of Black Phosphorus Nanosheets Composite Phosphate Coatings on Q235 Steel. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *250*, 123056. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123056>.
- (74) Xu, M.; Liang, T.; Shi, M.; Chen, H. Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (5), 3766–3798. <https://doi.org/10.1021/cr300263a>.
- (75) Bhimanapati, G. R.; Lin, Z.; Meunier, V.; Jung, Y.; Cha, J.; Das, S.; Xiao, D.; Son, Y.; Strano, M. S.; Cooper, V. R.; Liang, L.; Louie, S. G.; Ringe, E.; Zhou, W.; Kim, S. S.; Naik, R. R.; Sumpter, B. G.; Terrones, H.; Xia, F.; Wang, Y.; Zhu, J.; Akinwande, D.; Alem, N.; Schuller, J. A.; Schaak, R. E.; Terrones, M.; Robinson, J. A. Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene. *ACS Nano* **2015**, *9* (12), 11509–11539. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05556>.
- (76) Piffard, Y.; Verbaere, A.; Lachgar, A.; Deniard-Courant, S.; Tournoux, M. The Layered Phosphatoantimonic Acid H₃Sb₃P₂O₁₄, x H₂O. *Rev. Chim. Minérale* **1986**, *23*, 766–775.
- (77) Piffard, Y.; Lachgar, A.; Tournoux, M. Structure Cristalline Du Phosphatoantimonate K₃Sb₃P₂O₁₄. *J. Solid State Chem.* **1985**, *58* (2), 253–256. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90242-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90242-7).
- (78) Pardo, A.; Romero, J.; Ortiz, E. High-Temperature Behaviour of Ammonium Dihydrogen Phosphate. *J. Phys. Conf. Ser.* **2017**, *935*, 012050. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/935/1/012050>.
- (79) Luckham, P. F.; Rossi, S. The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *82* (1–3), 43–92. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6).

- (80) Pandey, S. A Comprehensive Review on Recent Developments in Bentonite-Based Materials Used as Adsorbents for Wastewater Treatment. *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 1091–1113. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.115>.
- (81) Sajid, M. Bentonite-Modified Electrochemical Sensors: A Brief Overview of Features and Applications. *Ionics* **2018**, *24* (1), 19–32. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2201-z>.
- (82) Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids. 2.
- (83) Williams, I. D.; Yu, J.; Gao, Q.; Chen, J.; Xu, R. New Chain Architecture for a One-Dimensional Aluminophosphate, [H₃NCH₂CH₂NH₃][AlP₂O₈H]. *Chem. Commun.* **1997**, No. 14, 1273–1274. <https://doi.org/10.1039/a701830d>.
- (84) Yu, J.; Sugiyama, K.; Zheng, S.; Qiu, S.; Chen, J.; Xu, R.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Hiraga, K.; Light, M.; Hursthouse, M. B.; Thomas, J. M. Al₁₆P₂₀O₈₀H₄·4C₆H₁₈N₂: A New Microporous Aluminophosphate Containing Intersecting 12- and 8-Membered Ring Channels. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (5), 1208–1211. <https://doi.org/10.1021/cm980019p>.
- (85) Yu, J.; Terasaki, O.; Williams, I. D.; Quiv, S.; Xu, R. Solvothermal Synthesis and Characterization of New Aluminophosphate Layers Templated by Imidazolium Ions. *Supramol. Sci.* **1998**, *5* (3–4), 297–302. [https://doi.org/10.1016/S0968-5677\(98\)00022-4](https://doi.org/10.1016/S0968-5677(98)00022-4).
- (86) Li, J.; Yu, J.; Yan, W.; Xu, Y.; Xu, W.; Qiu, S.; Xu, R. Structures and Templating Effect in the Formation of 2D Layered Aluminophosphates with [Al₃P₄O₁₆]³⁻ Stoichiometry. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (9), 2600–2606. <https://doi.org/10.1021/cm990289n>.
- (87) Yu, J.; Xu, R. Insight into the Construction of Open-Framework Aluminophosphates. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (7), 593. <https://doi.org/10.1039/b505856m>.
- (88) Sarkar, K.; Bhaumik, A. Hydrothermal Transformation of a Layered Aluminophosphate into a Mesoporous Structure. *J. Porous Mater.* **2008**, *15* (4), 445–450. <https://doi.org/10.1007/s10934-007-9100-z>.
- (89) Covarrubias, C.; Quijada, R. Preparation of Aluminophosphate/Polyethylene Nanocomposite Membranes and Their Gas Permeation Properties. *J. Membr. Sci.* **2010**, *358* (1–2), 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.026>.
- (90) Thomas, J. M.; Raja, R.; Sankar, G.; Bell, R. G. Molecular Sieve Catalysts for the Regioselective and Shape- Selective Oxyfunctionalization of Alkanes in Air. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34* (3), 191–200. <https://doi.org/10.1021/ar970020e>.
- (91) Jeong, H.-K.; Krych, W.; Ramanan, H.; Nair, S.; Marand, E.; Tsapatsis, M. Fabrication of Polymer/Selective-Flake Nanocomposite Membranes and Their Use in Gas Separation. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (20), 3838–3845. <https://doi.org/10.1021/cm049154u>.
- (92) Chippindale, A. M.; Cowley, A. R.; Huo, Q.; Jones, R. H.; Law, A. D.; Thomas, J. M.; Xu, R. Synthesis and Structure of a New Layered Aluminium Phosphate: [BuNH₃]³⁺[Al₃P₄O₁₆]. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, No. 15, 2639–2644. <https://doi.org/10.1039/a701397c>.
- (93) Thomas, J. M.; Jones, R. H.; Xu, R.; Chen, J.; Chippindale, A. M.; Natarajan, S.; Cheetham, A. K. A Novel

- Porous Sheet Aluminophosphate: $[Al_3P_4O_{16}]^{3-} \cdot 1.5[NH_3(CH_2)_4NH_3]^{2+}$. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 13, 929–931.
- (94) Gao, Q.; Li, B.; Chen, J.; Li, S.; Xu, R.; Williams, I.; Zheng, J.; Barber, D. Nonaqueous Synthesis and Characterization of a New 2-Dimensional Layered Aluminophosphate $[Al_3P_4O_{16}]^{3-} \cdot 3[CH_3CH_2NH_3]^+$. *J. Solid State Chem.* **1997**, 129 (1), 37–44. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.7211>.
- (95) Yu, J.; Sugiyama, K.; Hiraga, K.; Togashi, N.; Terasaki, O.; Tanaka, Y.; Nakata, S.; Qiu, S.; Xu, R. Synthesis and Characterization of a New Two-Dimensional Aluminophosphate Layer and Structural Diversity in Anionic Aluminophosphates with $Al_2P_3O_{12}^{3-}$ Stoichiometry. *Chem. Mater.* **1998**, 10 (11), 3636–3642. <https://doi.org/10.1021/cm980379c>.
- (96) Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*; Elsevier: Amsterdam, 1948.
- (97) Davidson, P.; Batail, P.; Gabriel, J. C. P.; Livage, J.; Sanchez, C.; Bourgaux, C. Mineral Liquid Crystalline Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22 (5), 913–936. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00012-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00012-9).
- (98) Templer, R.; Seddon, J. The World of Liquid Crystals. *NewScientist*. May 18, 1991. <https://www.newscientist.com/article/mg13017695-400-the-world-of-liquid-crystals/>.
- (99) Onsager, L. THE EFFECTS OF SHAPE ON THE INTERACTION OF COLLOIDAL PARTICLES. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1949**, 51 (4), 627–659. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x>.
- (100) 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>.
- (101) El Rifaii, K. Études de Différents Modes d'organisation Cristal-Liquide de Suspensions Colloïdales à Base de Nanofeuillets, Université Paris-Saclay, 2021.
- (102) Gustafsson, J.; Orädd, G.; Lindblom, G.; Olsson, U.; Almgren, M. A Defective Swelling Lamellar Phase. *Langmuir* **1997**, 13 (4), 852–860. <https://doi.org/10.1021/la960536r>.
- (103) Camerel, F. Nouveaux Fluides Complexes Minéraux : Aspects Structuraux, Organisation Macroscopique, Aspects Synthétiques, Université de Nantes, 2001.
- (104) Camerel, F.; Gabriel, J.-C. P.; Batail, P. Magnetically Induced Large Mesoporous Single-Domain Monoliths Using a Mineral Liquid Crystal as a Template. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13 (5), 377–381. <https://doi.org/10.1002/adfm.200304274>.
- (105) Tjandra, N.; Bax, A. Direct Measurement of Distances and Angles in Biomolecules by NMR in a Dilute Liquid Crystalline Medium. *Science* **1997**, 278 (5340), 1111–1114. <https://doi.org/10.1126/science.278.5340.1111>.
- (106) Prestegard, J. H.; Valafar, H.; Glushka, J.; Tian, F. Nuclear Magnetic Resonance in the Era of Structural Genomics. *Biochemistry* **2001**, 40 (30), 8677–8685. <https://doi.org/10.1021/bi0102095>.
- (107) Li, G.-W.; Cao, J.-M.; Zong, W.; Hu, L.; Hu, M.-L.; Lei, X.; Sun, H.; Tan, R. X. Helical Polyisocyanopeptides as Lyotropic Liquid Crystals for Measuring Residual Dipolar Couplings. *Chem.* -

- Eur. J.* **2017**, 23 (32), 7653–7656. <https://doi.org/10.1002/chem.201700539>.
- (108) O’Neil, N. J.; Scott, S.; Relph, R.; Ponnusamy, E. Approaches to Incorporating Green Chemistry and Safety into Laboratory Culture. *J. Chem. Educ.* **2021**, 98 (1), 84–91. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00134>.
- (109) Yilmaz, E.; Soylak, M. Chapter 5 - Type of Green Solvents Used in Separation and Preconcentration Methods. In *New Generation Green Solvents for Separation and Preconcentration of Organic and Inorganic Species*; Soylak, M., Yilmaz, E., Eds.; Elsevier, 2020; pp 207–266. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818569-8.00005-X>.
- (110) Deep Eutectic Solvents as an Alternate to Other Harmful Solvents. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **2021**, 12 (1), 847–860. <https://doi.org/10.33263/BRIAC121.847860>.
- (111) Dai, Y.; van Spronsen, J.; Witkamp, G.-J.; Verpoorte, R.; Choi, Y. H. Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Natural Products Research: Mixtures of Solids as Extraction Solvents. *J. Nat. Prod.* **2013**, 76 (11), 2162–2173. <https://doi.org/10.1021/np400051w>.
- (112) Sayettat, J.; M. Bull, L.; Jobic, S.; P. Gabriel, J.-C.; Fourmigué, M.; Batail, P.; Brec, R.; Inglebert, R.-L.; Sourisseau, C. Behaviour of the One-Dimensional, Inorganic Polymer 1∞ [MPS₄]⁻ Anions (M=Ni, Pd) in Organic Solutions. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9 (1), 143–153. <https://doi.org/10.1039/A805807E>.
- (113) El Rifaii, K.; Wensink, H. H.; Dozov, I.; Bizien, T.; Michot, L. J.; Gabriel, J.-C. P.; Breu, J.; Davidson, P. Do Aqueous Suspensions of Smectite Clays Form a Smectic Liquid-Crystalline Phase? *Langmuir* **2022**. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01821>.
- (114) Paineau, E.; Philippe, A. M.; Antonova, K.; Bihannic, I.; Davidson, P.; Dozov, I.; Gabriel, J. C. P.; Impérator-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. <https://doi.org/10.1080/21680396.2013.842130>.
- (115) *Microscope de laboratoire ZEISS Axio Scope.A1*. <https://www.directindustry.fr/prod/zeiss-industrial-metrology/product-5693-2232877.html>.
- (116) ARAKI, T. The History of Optical Microscope. *Mech. Eng. Rev.* **2017**, 4 (1), 16–00242. <https://doi.org/10.1299/mer.16-00242>.
- (117) Lee, T.; Senyuk, B.; Trivedi, R. P.; Smalyukh, I. I. Optical Microscopy of Soft Matter Systems. In *Fluids, Colloids and Soft Materials: An Introduction to Soft Matter Physics*; Fernandez-Nieves, A., Puertas, A. M., Eds.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, USA, 2016; pp 165–186. <https://doi.org/10.1002/9781119220510.ch10>.
- (118) Murphy, D. B. *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*; Wiley-Liss: New York, 2001.
- (119) Duval, J. *Nano-Observer AFM, INSTRUCTION MANUAL*.
- (120) *Le rayonnement synchrotron*. <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/qui-sommes-nous/quest-ce-que-soleil/soleil-en-3-questions>.
- (121) Aronica, C. La diffraction des rayons X. *L’actualité Chim.* **2010**, No. 346, 5.
- (122) Wim H. de Jeu, V. *Basic X-Ray Scattering for Soft Matter*; OXFORD University Press.

- (123) Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. Measurement of Forces between Two Mica Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions in the Range 0–100 Nm. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1978**, *74* (0), 975–1001. <https://doi.org/10.1039/F19787400975>.
- (124) Lekkerkerker, H. N. W.; Tuinier, R. *Colloids and the Depletion Interaction*; Lecture Notes in Physics; Springer Netherlands: Dordrecht, 2011; Vol. 833. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1223-2>.
- (125) Everett, D. H. *Basic Principles of Colloid Science*; RSC Paperbacks; The Royal Society of Chemistry, 1988; p 243. <https://doi.org/10.1039/9781847550200>.
- (126) de Gennes, P. G.; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*; International Series of Monographs on Physics; Clarendon Press, 1993.
- (127) Chang, S. H.; Ryan, M. H.; Gupta, R. K. The Effect of PH, Ionic Strength, and Temperature on the Rheology and Stability of Aqueous Clay Suspensions. *Rheol. Acta* **1993**, *32* (3), 263–269. <https://doi.org/10.1007/BF00434190>.
- (128) Galarneau, A. Physico-Chimie Modificative Des Acides Phosphatoantimoniques et Phosphatoantimonates Lamellaires et Son Influence Sur Les Propriétés Catalytiques, Université de Nantes, 1993.
- (129) Wang, Z.-J.; Dong, J.; Cui, Y.; Eres, G.; Timpe, O.; Fu, Q.; Ding, F.; Schloegl, R.; Willinger, M.-G. Stacking Sequence and Interlayer Coupling in Few-Layer Graphene Revealed by in Situ Imaging. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 13256. <https://doi.org/10.1038/ncomms13256>.
- (130) Zhang, X.; Tang, G.; Yang, S.; Benattar, J.-J. Two-Dimensional Self-Assemblies of Silica Nanoparticles Formed Using the “Bubble Deposition Technique.” *Langmuir* **2010**, *26* (22), 16828–16832. <https://doi.org/10.1021/la102894c>.
- (131) Wu, J.; Tang, Q.; Sun, H.; Lin, J.; Ao, H.; Huang, M.; Huang, Y. Conducting Film from Graphite Oxide Nanoplatelets and Poly(Acrylic Acid) by Layer-by-Layer Self-Assembly. *Langmuir* **2008**, *24* (9), 4800–4805. <https://doi.org/10.1021/la800095z>.
- (132) Tung, V. C.; Allen, M. J.; Yang, Y.; Kaner, R. B. High-Throughput Solution Processing of Large-Scale Graphene. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4* (1), 25–29. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.329>.
- (133) Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* **2009**, *9* (1), 30–35. <https://doi.org/10.1021/nl801827v>.
- (134) Azevedo, J.; Costa-Coquelard, C.; Jegou, P.; Yu, T.; Benattar, J.-J. Highly Ordered Monolayer, Multilayer, and Hybrid Films of Graphene Oxide Obtained by the Bubble Deposition Method. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (30), 14678–14681. <https://doi.org/10.1021/jp205020r>.
- (135) Benattar, J.-J.; Nedyalkov, M.; Lee, F. K.; Tsui, O. K. C. Adhesion of a Free-Standing Newton Black Film onto a Solid Substrate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (25), 4186–4188. <https://doi.org/10.1002/anie.200600367>.
- (136) Tang, G.; Zhang, X.; Yang, S.; Derycke, V.; Benattar, J.-J. New Confinement Method for the Formation of Highly Aligned and Densely Packed Single-Walled Carbon Nanotube Monolayers. *Small* **2010**, *6* (14), 1488–1491. <https://doi.org/10.1002/smll.201000212>.

- (137) Andreatta, G.; Cousty, J.; Benattar, J.-J. Line Tension Action on 2D Networks of Gold Nanoparticles Obtained by the Bubble Deposition Method. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (12), 3571–3573. <https://doi.org/10.1039/C1CC00055A>.
- (138) Boys, C. V. *Soap Bubbles, Their Colours and the Forces Which Mold Them*; Dover books explaining science; Dover Publications, 1959.
- (139) Newton, I. *Opticks: Or, A Treatise of the Reflections, Refractions, Inflexions and Colours of Light*; Printed for Sam. Smith, and Benj. Walford: London, 1704.
- (140) Andreatta, G. Insertion et Organisation de Nanoparticules à l'intérieur de Bicouches de Tensioactifs Déposées Sur Substrats Solides, Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- (141) Benattar, J. J.; Nedyalkov, M.; Prost, J.; Tiss, A.; Verger, R.; Guilbert, C. Insertion Process of a Protein Single Layer within a Newton Black Film. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82 (26), 5297–5300. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.5297>.
- (142) Petkova, V.; Nedyalkov, M.; Benattar, J.-J. Freestanding Black Films of Phospholipids and Phospholipid with Proteins. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, 190 (1), 9–16. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00660-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00660-4).
- (143) Petkova, V.; Benattar, J.-J.; Nedyalkov, M. How to Control the Molecular Architecture of a Monolayer of Proteins Supported by a Lipid Bilayer. *Biophys. J.* **2002**, 82 (1 Pt 1), 541–548. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(02\)75419-2](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)75419-2).
- (144) Petkova, V.; Benattar, J.-J.; Zoonens, M.; Zito, F.; Popot, J.-L.; Polidori, A.; Jasseron, S.; Pucci, B. Free-Standing Films of Fluorinated Surfactants as 2D Matrices for Organizing Detergent-Solubilized Membrane Proteins. *Langmuir* **2007**, 23 (8), 4303–4309. <https://doi.org/10.1021/la063249o>.
- (145) Wasan, D.; Nikolov, A.; Moudgil, B. Colloidal Dispersions: Structure, Stability and Geometric Confinement. *Powder Technol.* **2005**, 153 (3), 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.12.005>.
- (146) Fu, L.; Dravid, V. P.; Johnson, D. L. Self-Assembled (SA) Bilayer Molecular Coating on Magnetic Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 181 (1), 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00388-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00388-9).
- (147) Park, J.; Moon, J. Control of Colloidal Particle Deposit Patterns within Picoliter Droplets Ejected by Ink-Jet Printing. *Langmuir* **2006**, 22 (8), 3506–3513. <https://doi.org/10.1021/la053450j>.
- (148) Andreeva, L. V.; Koshkin, A. V.; Lebedev-Stepanov, P. V.; Petrov, A. N.; Alfimov, M. V. Driving Forces of the Solute Self-Organization in an Evaporating Liquid Microdroplet. *Collect. Pap. Present. XIIIth Int. Conf. Surf. Forces Mosc. Russ. June 28 – July 4 2006* **2007**, 300 (3), 300–306. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.02.001>.
- (149) Zhang, R.; Somasundaran, P. Advances in Adsorption of Surfactants and Their Mixtures at Solid/Solution Interfaces. *Spec. Issue Honor Dr K Mittal* **2006**, 123–126, 213–229. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.07.004>.
- (150) Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* **2008**, 2 (3), 463–470. <https://doi.org/10.1021/nn700375n>.

- (151) He, Z.; Alexandridis, P. Micellization Thermodynamics of Pluronic P123 (EO(20)PO(70)EO(20)) Amphiphilic Block Copolymer in Aqueous Ethylammonium Nitrate (EAN) Solutions. *Polymers* **2017**, *10* (1). <https://doi.org/10.3390/polym10010032>.
- (152) *FICHE TECHNIQUE TRITON X 100 PUR*. <https://pdf4pro.com/cdn/page-sur-ft902350-fiche-technique-triton-x-100-pur-31b13b.pdf>.
- (153) Hegyesi, N.; Simon, N.; Pukánszky, B. Silane Modification of Layered Silicates and the Mechanism of Network Formation from Exfoliated Layers. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *171*, 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.023>.
- (154) Castelo, J. *What is the Percentage of Drinkable Water on Earth?* <https://worldwaterreserve.com/percentage-of-drinkable-water-on-earth/>.
- (155) *Le manque d'eau touchera 5 milliards d'êtres humains d'ici 2050, avertit l'OMM*. <https://www.futura-sciences.com/planete/actualites/eau-manque-eau-touchera-5-milliards-etres-humains-ici-2050-avertit-omm-77142/>.
- (156) Kruse, P. Review on Water Quality Sensors. *J. Phys. Appl. Phys.* **2018**, *51* (20), 203002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aabb93>.
- (157) J. Bhardwaj; K. K. Gupta; R. Gupta. A Review of Emerging Trends on Water Quality Measurement Sensors. In *2015 International Conference on Technologies for Sustainable Development (ICTSD)*; 2015; pp 1–6. <https://doi.org/10.1109/ICTSD.2015.7095919>.
- (158) Hu, L.; Hecht, D. S.; Grüner, G. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (10), 5790–5844. <https://doi.org/10.1021/cr9002962>.
- (159) Zhang, Q. *Carbon Nanotubes and Their Applications*, 1st Edition.; Jenny Stanford Publishing, 2012.
- (160) Zhang, T.; Mubeen, S.; Myung, N. V.; Deshusses, M. A. Recent Progress in Carbon Nanotube-Based Gas Sensors. *Nanotechnology* **2008**, *19* (33), 332001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/33/332001>.
- (161) Cho, G. Ink-Jet Printed Carbon Nanotubebased Transistors as Water Quality Sensors, École Polytechnique, 2021.
- (162) Meyyappan, M. Carbon Nanotube-Based Chemical Sensors. *Small* **2016**, *12* (16), 2118–2129. <https://doi.org/10.1002/smll.201502555>.
- (163) Michelis, F.; Bodelot, L.; Bonnassieux, Y.; Lebental, B. Highly Reproducible, Hysteresis-Free, Flexible Strain Sensors by Inkjet Printing of Carbon Nanotubes. *Carbon* **2015**, *95*, 1020–1026. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.103>.
- (164) World Health Organization. *PH in Drinking-Water, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality*, 2nd ed.; Geneva, 1996; Vol. 2.
- (165) Tasselli, F. Non-Solvent Induced Phase Separation Process (NIPS) for Membrane Preparation. In *Encyclopedia of Membranes*; Drioli, E., Giorno, L., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2015; pp 1–3. https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_1823-1.
- (166) Liao, Y.; Zhang, C.; Zhang, Y.; Strong, V.; Tang, J.; Li, X.-G.; Kalantar-zadeh, K.; Hoek, E. M. V.; Wang,

- K. L.; Kaner, R. B. Carbon Nanotube/Polyaniline Composite Nanofibers: Facile Synthesis and Chemosensors. *Nano Lett.* **2011**, *11* (3), 954–959. <https://doi.org/10.1021/nl103322b>.
- (167) Goh, G. L.; Agarwala, S.; Tan, Y. J.; Yeong, W. Y. A Low Cost and Flexible Carbon Nanotube PH Sensor Fabricated Using Aerosol Jet Technology for Live Cell Applications. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *260*, 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.127>.
- (168) Ding, R.; Li, W.; Wang, X.; Gui, T.; Li, B.; Han, P.; Tian, H.; Liu, A.; Wang, X.; Liu, X.; Gao, X.; Wang, W.; Song, L. A Brief Review of Corrosion Protective Films and Coatings Based on Graphene and Graphene Oxide. *J. Alloys Compd.* **2018**, *764*, 1039–1055. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.133>.
- (169) Li, G.; Xiao, P.; Hou, S.; Huang, Y. Graphene Based Self-Healing Materials. *Carbon* **2019**, *146*, 371–387. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.011>.
- (170) Kong, W.; Kum, H.; Bae, S.-H.; Shim, J.; Kim, H.; Kong, L.; Meng, Y.; Wang, K.; Kim, C.; Kim, J. Path towards Graphene Commercialization from Lab to Market. *Nat. Nanotechnol.* **2019**, *14* (10), 927–938. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0555-2>.
- (171) Ke, K.; Meng, K.; Rong, J.; Yu, X. Biphenylene: A Two-Dimensional Graphene-Based Coating with Superior Anti-Corrosion Performance. *Materials* **2022**, *15* (16), 5675. <https://doi.org/10.3390/ma15165675>.
- (172) Zhang, R.; Yu, X.; Yang, Q.; Cui, G.; Li, Z. The Role of Graphene in Anti-Corrosion Coatings: A Review. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *294*, 123613. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123613>.
- (173) Gu, Z.; Huang, Y.; Wang, Y.; Yuan, N.; Ding, J. An Aluminum Silicate Modified Ni-Al LDHs Film to Improve the Corrosion Resistance of AZ31 Mg Alloy. *Mater. Lett.* **2019**, *252*, 304–307. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.06.010>.
- (174) Yan, H.; Li, W.; Li, H.; Fan, X.; Zhu, M. Ti3C2 MXene Nanosheets toward High-Performance Corrosion Inhibitor for Epoxy Coating. *Prog. Org. Coat.* **2019**, *135*, 156–167. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.013>.
- (175) Shen, L.; Zhao, Y.; Wang, Y.; Song, R.; Yao, Q.; Chen, S.; Chai, Y. A Long-Term Corrosion Barrier with an Insulating Boron Nitride Monolayer. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (14), 5044–5050. <https://doi.org/10.1039/C6TA01604A>.
- (176) Ding, J.; Zhao, H.; Zhao, X.; Xu, B.; Yu, H. How Semiconductor Transition Metal Dichalcogenides Replaced Graphene for Enhancing Anticorrosion. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (22), 13511–13521. <https://doi.org/10.1039/C9TA04033A>.
- (177) Gabriel, J.-C. P.; Spano, M.; Hami, F.-E. METHOD FOR PROTECTING AIR-SENSITIVE OR EVAPORATION-SENSITIVE OBJECTS. WO/2021/089957.
- (178) Haynes, H. M.; Bailey, M. T.; Lloyd, J. R. Bentonite Barrier Materials and the Control of Microbial Processes: Safety Case Implications for the Geological Disposal of Radioactive Waste. *Chem. Geol.* **2021**, *581*, 120353. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120353>.
- (179) Zhang, T.; Wang, W.; Zhao, Y.; Bai, H.; Wen, T.; Kang, S.; Song, G.; Song, S.; Komarneni, S. Removal of Heavy Metals and Dyes by Clay-Based Adsorbents: From Natural Clays to 1D and 2D Nano-

- Composites. *Chem. Eng. J.* **2021**, *420*, 127574. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127574>.
- (180) Wan, Y.; Guo, D.; Hui, X.; Liu, L.; Yao, Y. Studies on Hydration Swelling and Bound Water Type of Sodium- and Polymer-Modified Calcium Bentonite. *Adv. Polym. Technol.* **2020**, *2020*, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2020/9361795>.
- (181) *Peigne de quadrillage Elcometer 1542*. <https://www.elcometer.com/fr/inspection-revetements/inspection-revetements/testeurs-d-adherence/peigne-de-quadrillage-elcometer-1542.html>.
- (182) *Guide d'utilisation Elcometer 1542 Peigne de quadrillage*. <https://downloads.elcometer.com/PDFs/InstructionManuals/MultiLingual/1542.pdf>.
- (183) Cherni, L.; El Rifaii, K.; Wensink, H. H.; Michot, L. J.; Davidson, P.; Gabriel, J.-C. P. Crystalline Restacking of Nanosheets from Solution. *manuscrit en préparation*. 2023.

Annexes

Annexe 1 – Caractérisations

1. Résultats de la diffraction des rayons X par la poudre de $K_3Sb_3P_2O_{14}$

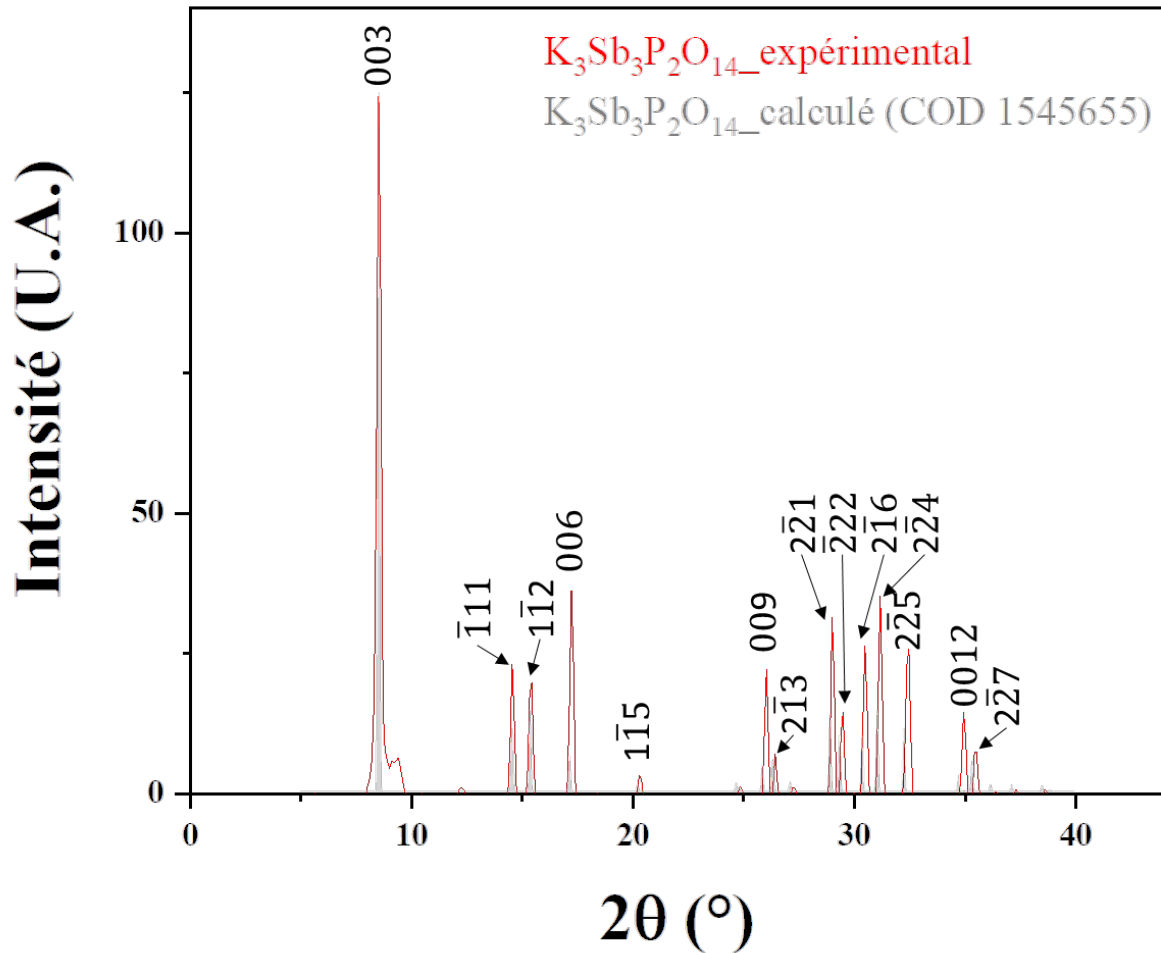


Figure A-1 : Comparaison du diffractogramme des rayons X expérimental de $K_3Sb_3P_2O_{14}$ avec le diffractogramme théorique calculé à partir de la fiche COD-1545655 sur une anode au Cu. L'indexation des pics représente les indices hkl des plans de diffraction.

2. Résultats de la diffraction des rayons X par la poudre de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$

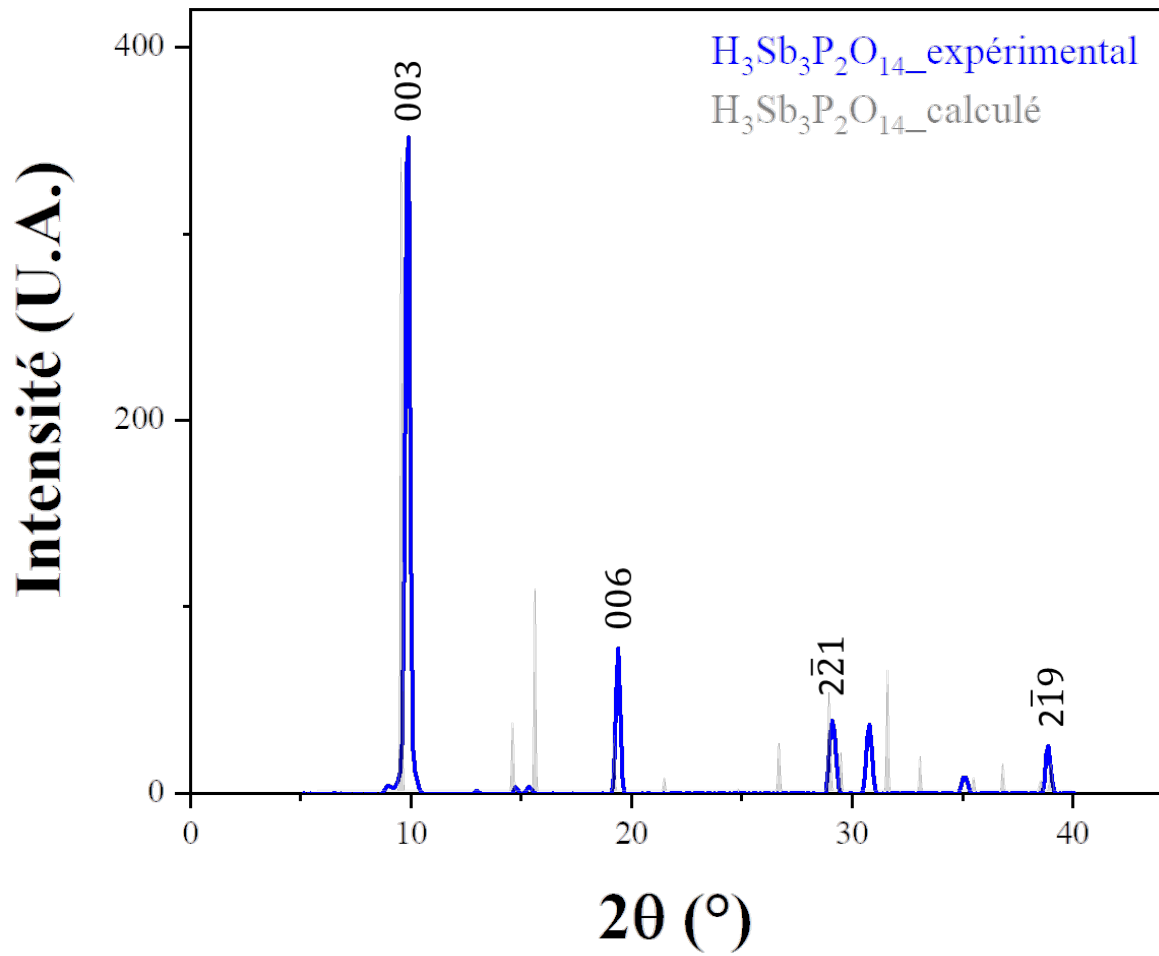


Figure A-2 : Comparaison du diffractogramme des rayons X expérimental de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ avec le diffractogramme théorique calculé sur une anode au Cu. L'indexation des pics représente les indices hkl des plans de diffraction.

3. Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG)

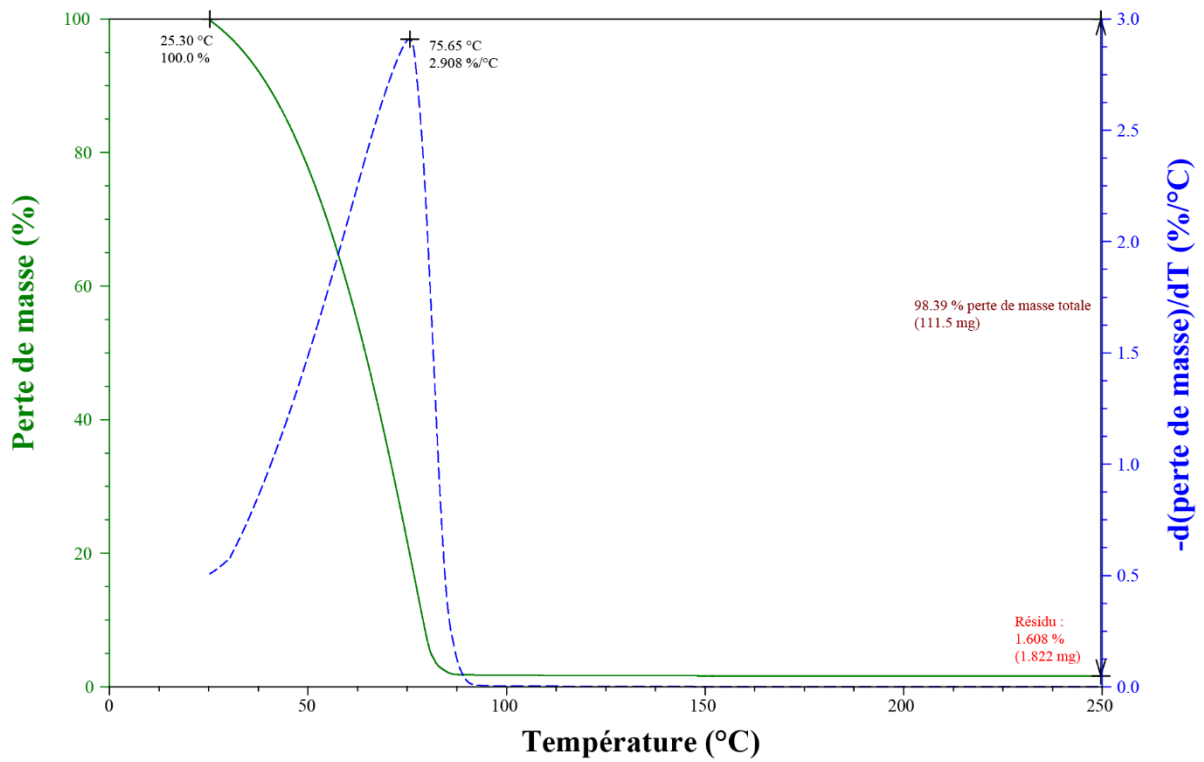


Figure A-3 : Courbes d'ATG de H3-L sous azote à 1 °C/min de 25 à 250 °C.

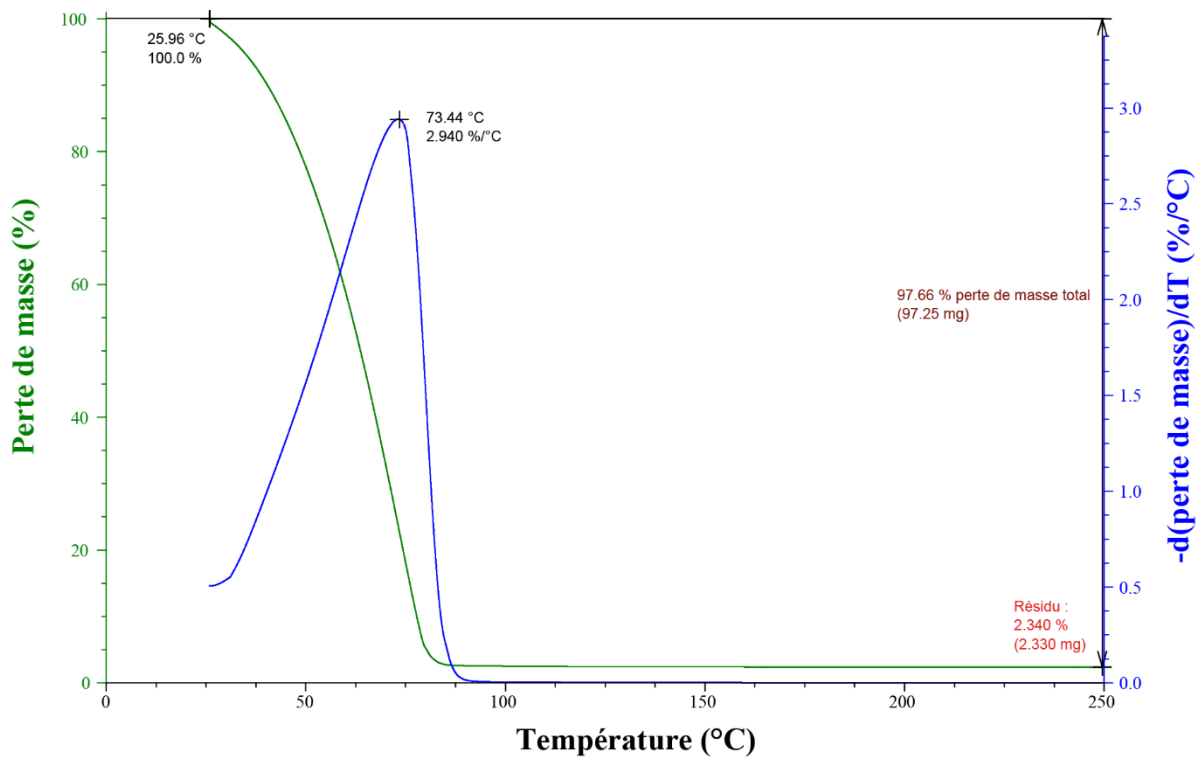


Figure A-4 : Courbes d'ATG de H3-G sous azote à 1 °C/min de 25 à 250 °C.

4. Résultats de la diffraction des rayons X par la poudre de H3-S

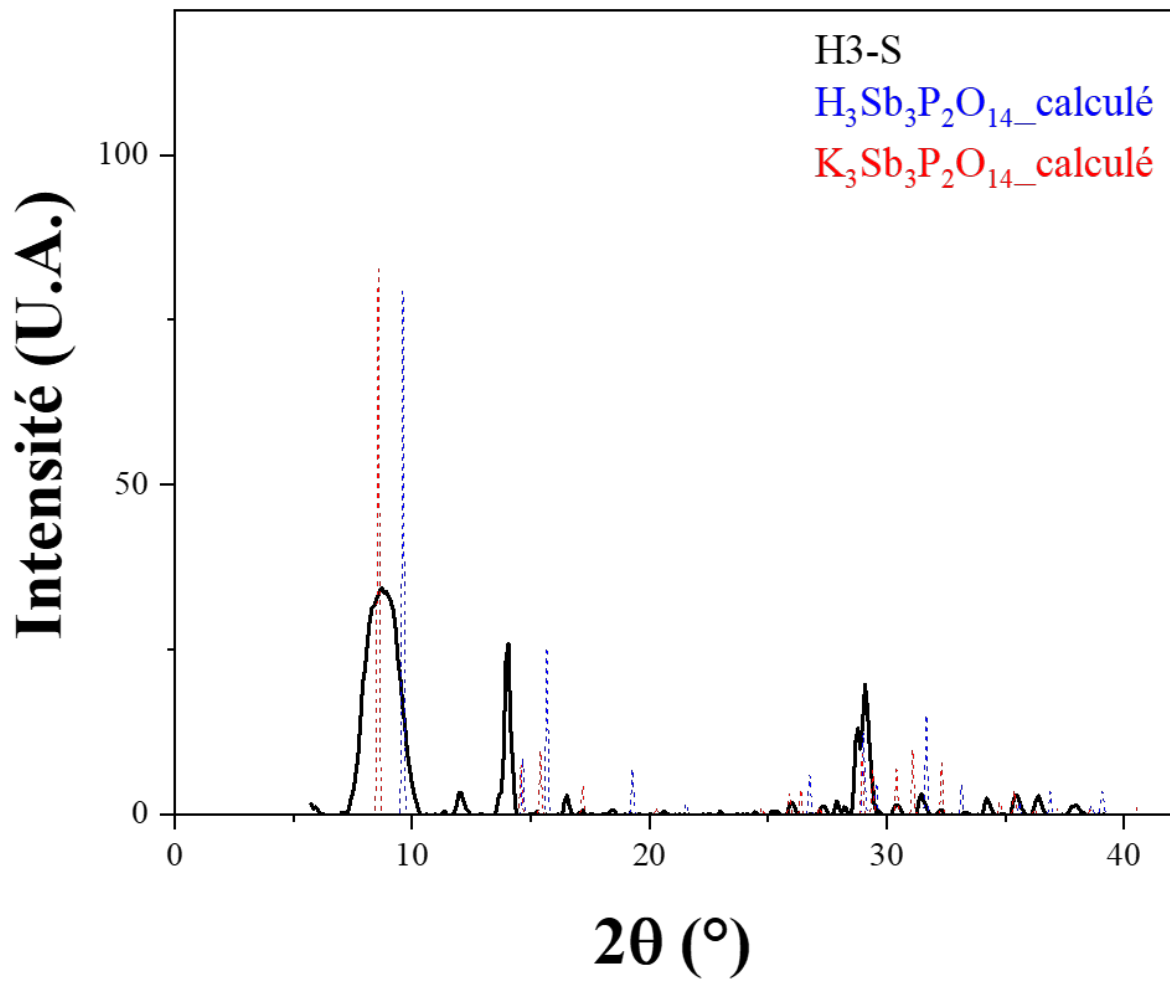


Figure A-5 : Comparaison du diffractogramme des rayons X expérimental de H3-S avec les diffractogrammes théoriques de K₃Sb₃P₂O₁₄ et H₃Sb₃P₂O₁₄.

Annexe 2 – Détermination des concentrations des suspensions de bentonite

1. Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG)

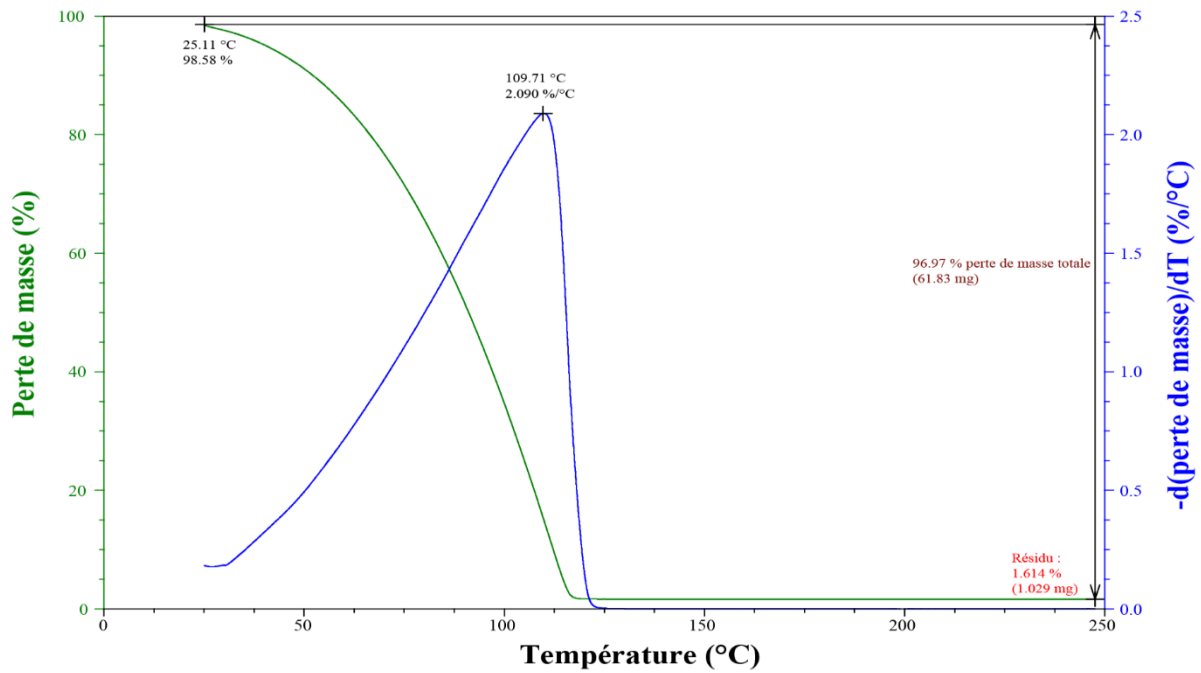


Figure A-6 : Courbes d'ATG de Bn-L sous azote à 1 °C/min de 25 à 250 °C.

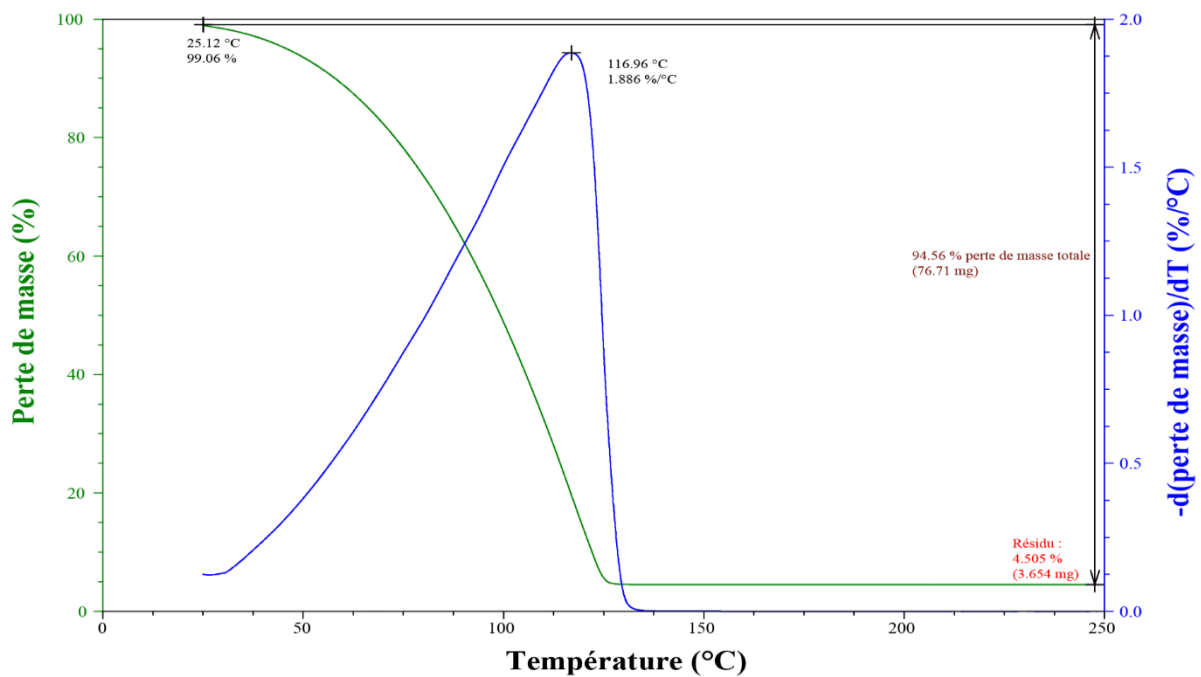


Figure A-7 : Courbes d'ATG de Bn-G sous azote à 1 °C/min de 25 à 250 °C.

Annexe 3 – Préparation de formulations à base de nanofeuillets ($\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$) et de tensioactif neutre (P123)

Tableau A-1 : Tableau rassemblant toutes les formulations préparées en fonction de la concentration des nanofeuillets présents dans $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ et du tensioactif utilisé (P123).

Référence de la formulation	Concentration de nanofeuillets dans la formulation (C_{H_3}) (g/L)	Concentration du tensioactif dans la formulation (C_{P123}) (mol/L)
H3-F1	0,5	1.10^{-6}
H3-F2	0,5	2.10^{-6}
H3-F3	0,5	3.10^{-6}
H3-F4	0,5	5.10^{-6}
H3-F5	0,5	$6,25.10^{-6}$
H3-F6	0,5	$7,5.10^{-6}$
H3-F7	0,5	1.10^{-5}
H3-F8	0,5	$2,5.10^{-5}$
H3-F9	0,5	5.10^{-5}
H3-F10	0,5	$7,5.10^{-5}$
H3-F11	0,5	1.10^{-4}
H3-F12	0,5	$1,25.10^{-4}$
H3-F13	0,5	$1,5.10^{-4}$
H3-F14	0,5	$1,75.10^{-4}$
H3-F15	0,5	2.10^{-4}
H3-F16	0,5	$2,25.10^{-4}$
H3-F17	0,5	$2,5.10^{-4}$
H3-F18	0,5	5.10^{-4}
H3-F19	0,5	1.10^{-3}
H3-F20	0,5	$1,25.10^{-3}$
H3-F21	0,5	$2,5.10^{-3}$
H3-F22	0,5	5.10^{-3}
H3-F23	1	1.10^{-6}
H3-F24	1	5.10^{-6}
H3-F25	1	1.10^{-5}
H3-F26	1	5.10^{-5}
H3-F27	1	$7,5.10^{-5}$
H3-F28	1	1.10^{-4}
H3-F29	1	$1,25.10^{-4}$
H3-F30	2	1.10^{-6}
H3-F31	2	5.10^{-6}
H3-F32	2	1.10^{-5}
H3-F33	2	5.10^{-5}
H3-F34	2	1.10^{-4}
H3-F35	6	1.10^{-6}
H3-F36	6	5.10^{-6}
H3-F37	6	1.10^{-5}
H3-F38	6	5.10^{-5}
H3-F39	6	1.10^{-4}
H3-F40	8	1.10^{-6}
H3-F41	8	5.10^{-6}
H3-F42	8	1.10^{-5}
H3-F43	8	5.10^{-5}
H3-F44	8	1.10^{-4}
H3-F45	16	5.10^{-6}
H3-F46	16	5.10^{-5}

Tableau A-2 : Tableau rassemblant les temps moyens de stabilité des bulles formées à partir des formulations présentées dans le Tableau A-1.

Référence de la formulation utilisée pour former les bulles	Temps moyen de stabilité de la bulle (s)	T (°C)	Humidité relative (%)
H3-F1	0	17,9	49
H3-F2	40	17,9	49
H3-F3	207	17,9	48,6
H3-F4	87	17,4	69,8
H3-F5	457	17,9	49,1
H3-F6	249	19,7	71
H3-F7	493	17,5	70,5
H3-F8	338	19	64,2
H3-F9	296	19,5	64,2
H3-F10	151	19,7	60,6
H3-F11	273	18,1	47,4
H3-F12	120	19,4	46,9
H3-F13	607	21,6	43,7
H3-F14	289	21,1	44,7
H3-F15	798	21,8	40,7
H3-F16	117	20,8	44,4
H3-F17	442	20,4	44,8
H3-F18	1120	20,4	45,2
H3-F19	635	20,4	44,9
H3-F20	225	20,4	44,7
H3-F21	2161	20,7	44,3
H3-F22	771	21,1	39,5
H3-F23	126	21,5	38,3
H3-F24	60	24,6	30,6
H3-F25	251	24,4	29,6
H3-F26	111	21	33,5
H3-F27	661	22	38,3
H3-F28	749	22	38,3
H3-F29	401	22	38,3
H3-F30	160	22	38,3
H3-F31	140	22	38,3
H3-F32	157	22	38,3
H3-F33	113	22	38,3
H3-F34	659	22	38,3
H3-F35	440	22	38,4
H3-F36	264	22	38,4
H3-F37	567	21,5	47,7
H3-F38	350	22,9	46,6
H3-F39	1099	23,3	45,4
H3-F40	625	23,1	44,6
H3-F41	651	23,3	45,5
H3-F42	951	21,7	41,5
H3-F43	747	21,7	41,5
H3-F44	701	21,7	41,5
H3-F45	1496	21,9	41,3
H3-F46	928	22,1	38,1

Annexe 4 – Préparation de formulations à base de nanofeuillets de bentonite et de tensioactif neutre (P123)

Tableau A-3 : Tableau rassemblant toutes les formulations préparées en fonction de la concentration des nanofeuillets de bentonite et du tensioactif utilisé (P123).

Référence de la formulation	Concentration de nanofeuillets dans la formulation ($C_{\text{Bentonite}}$) (g/L)	Concentration du tensioactif dans la formulation (C_{P123}) (mol/L)
Bn-F1	1	1.10^{-4}
Bn-F2	1	5.10^{-4}
Bn-F3	1	1.10^{-3}
Bn-F4	2	1.10^{-4}
Bn-F5	2	5.10^{-4}
Bn-F6	2	1.10^{-3}
Bn-F7	4	1.10^{-4}
Bn-F8	8	1.10^{-4}
Bn-F9	8	$2,5.10^{-4}$
Bn-F10	8	5.10^{-4}
Bn-F11	8	1.10^{-3}
Bn-F12	12	5.10^{-4}
Bn-F13	19	$4,6.10^{-3}$

Tableau A-4 : Tableau rassemblant les temps moyens de stabilité des bulles formées à partir des formulations présentées dans le Tableau A-3.

Référence de la formulation utilisée pour former les bulles	Temps moyen de stabilité de la bulle (s)	T (°C)	Humidité relative (%)
Bn-F1	90	16,2	55,5
Bn-F2	870	16,4	55,2
Bn-F3	1320	16,4	55,3
Bn-F4	100	16,4	55,2
Bn-F5	1020	16,6	54,7
Bn-F6	900	16,7	54,6
Bn-F7	25	16,9	54,4
Bn-F8	0	17,2	53
Bn-F9	299	17,1	54,0
Bn-F10	360	17,5	51,7
Bn-F11	1380	17,6	50,8
Bn-F12	473	17,6	50,4
Bn-F13	867	17,6	50,1

Annexe 5 – Étude de stabilité des bulles formées dans l'air à partir de formulations à base de nanofeuillets de bentonite et de tensioactif neutre (Triton X-100)

1. Dispositif de formation des bulles



Figure A-8 : Photographie du pistolet à bulles manuel utilisé pour étudier la stabilité des bulles de savons formés à partir des formulations présentées dans le Tableau A-5 ci-dessous.

2. Étude de la stabilité des bulles dans l'air

Tableau A-5 : Tableau rassemblant les résultats de l'étude de la stabilité des bulles formée à partir des formulations de bentonite et de Triton X-100 à différentes concentrations.

Référence de la formulation	C _{Bentonite} (g/L)	C _{Triton X-100} (mol/L)	Nombre de bulle stable dans l'air
Bn-F14	2	1.10 ⁻³	0
Bn-F15	2	5.10 ⁻³	10
Bn-F16	2	1.10 ⁻²	10
Bn-F17	4	1.10 ⁻³	0
Bn-F18	4	5.10 ⁻³	8
Bn-F19	4	1.10 ⁻²	10
Bn-F20	8	1.10 ⁻³	0
Bn-F21	8	5.10 ⁻³	0
Bn-F22	8	1.10 ⁻²	10
Bn-F23	8	2.10 ⁻²	10
Bn-F24	16	2.10 ⁻²	10

Titre : Exfoliation de phases minérales 2D, leurs dépôts en couches minces et applications

Mots clés : diffusion des rayons X, cristal-liquide, exfoliation, nanofeuillets anioniques, dépôt contrôlé.

Résumé : Cette thèse est dédiée à l'étude d'une sélection de matériaux 2D formés par des couches chargées négativement, notamment l'acide phosphatoantimonique, la bentonite et des aluminophosphates lamellaires. Leur exfoliation en phase liquide permet l'étude de leurs propriétés à l'échelle nanométrique. Dans le cadre de cette thèse, nous rapportons les premiers essais d'exfoliation des aluminophosphates lamellaires dans des solvants verts. Tout comme les argiles, l'acide phosphatoantimonique donne une suspension colloïdale dans l'eau. Cette dernière se caractérise par un pH acide. L'étude de sa neutralisation par ajout de bases alcalines a permis de découvrir un comportement inédit de ces feuillets. Nos travaux montrent que ces derniers arrivent à repasser de leur état exfolié à l'état cristallin.

Étant exfoliés, ces matériaux sont utilisés pour développer des formulations par ajout de molécules tensioactives. Ces dernières vont être utilisées pour réaliser des dépôts de couches minces par la méthode de dépôt par la bulle de savon. Cette méthode est basée sur le transfert des nanofeuillets confinés dans un film d'eau stabilisé par les molécules tensioactives. Cette approche permet d'obtenir des dépôts d'épaisseurs variables et contrôlables, allant de la monocouche à des multicouches en ajustant la concentration des nanoparticules. De plus, cette approche permet le transfert de films de nanofeuillets sur des surfaces de différentes natures ce qui ouvre de nombreuses perspectives d'utilisation. Ceci est illustré dans cette thèse par nos premiers résultats pour la formation de couche de protection anti-graffiti.

Title : Exfoliation of 2D mineral phases, their deposition in thin layers and applications

Keywords : X-ray scattering, liquid crystal, exfoliation, anionic nanosheets, controlled deposit.

Abstract : This thesis is dedicated to the study of a selection of 2D materials formed by negatively charged layers, including phosphatoantimonic acid, bentonite and lamellar aluminophosphates. Their exfoliation in liquid phase allows the study of the sheet properties at the nanometric scale. In this thesis, we report the first exfoliation tests of lamellar aluminophosphates in green solvents. Like clays, phosphatoantimonic acid gives a colloidal suspension in water. The latter is characterized by an acid pH. The study of its neutralization by addition of alkaline bases allowed the discovery of a new behavior of these nanosheets. Our work shows that they can shift from the exfoliated state to a crystalline state.

Being exfoliated, these materials are used to develop liquid compositions in the presence of surfactant molecules. The aim is to allow the realization of thin films of nanosheets by the bubble deposition method. It is based on the transfer of nanosheets confined in a water film stabilized by surfactants. This approach allows to obtain deposits of variable and controllable thicknesses, ranging from monolayers to multilayers by adjusting the concentration of nanoparticles. Moreover, this approach allows the transfer of thin nanosheet-based films on different types of surfaces, which allows them to be used for different purposes. This is illustrated by our first results for the formation of an anti-graffiti coating.