

# UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

Ecole doctorale 251 : Sciences de l'environnement

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : Géosciences de l'environnement

**Cyprien MAUROY**

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

Soutenue le 06/11/2017 devant le jury :

**Madame Bénédicte PRELOT**

Chargée de Recherche, Université de Montpellier, Rapporteur

**Monsieur Bruno JEAN**

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

**Madame Corinne CHANEAC**

Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Examineur

**Monsieur Clément LEVARD**

Chargé de Recherche, CEREGE, Directeur de thèse

**Monsieur Jérôme ROSE**

Directeur de Recherche, CEREGE, Directeur de thèse

**Monsieur Bernard CATHALA**

Directeur de Recherche, INRA, Directeur de thèse

## **Résumé :**

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

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

## **Abstract:**

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

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