

# Table des matières

INTRODUCTION	5
<hr/>	
CHAPITRE 1 : LES EMULSIONS DE PICKERING	11
<hr/>	
1.1 Les émulsions : notions générales	15
1.2 Introduction aux émulsions de Pickering et applications	21
1.3 Mécanismes de stabilisation	23
1.4 Type et stabilité des émulsions de Pickering	40
1.5 Déstabilisation des émulsions	48
1.6 Conclusion et objectifs de la thèse	50
CHAPITRE 2 : NANOPARTICULES DE SILICE POUR LES EMULSIONS DE PICKERING : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION	52
<hr/>	
2.1 Introduction et propriétés de la silice	56
2.2 Synthèse des nanoparticules de silice	56
2.3 Modification de surface de la silice	73
2.4 Conclusion	81
CHAPITRE 3 : SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NANOPARTICULES DE SILICE	83
<hr/>	
3.1 Introduction	86
3.2 Mode opératoire	86
3.3 Caractérisation des nanoparticules	88
3.4 Effet des principaux paramètres expérimentaux	96
3.5 Modifications de surface des particules	120
3.6 Conclusion	129

CHAPITRE 4 : PREPARATION ET VIEILLISSEMENT D'ÉMULSIONS DE PICKERING	131
4.1 Introduction	135
4.2 Aspects techniques	135
4.3 Adsorption des nanoparticules et formation d'émulsions	146
4.4 Stabilité des émulsions : collecte et vieillissement	159
4.5 Mécanismes de stabilisation et de vieillissement des gouttes	171
4.6 Conclusion	181
CHAPITRE 5 : DESTABILISATION DES EMULSIONS	183
5.1 Introduction	186
5.2 Déstabilisation des émulsions par ajout de solvant	186
5.3 Discussion du mécanisme	194
5.4 Conclusion	205
CONCLUSION	207
BIBLIOGRAPHIE	211
ANNEXES	223

---

#### Aquisition des données SAXS

Article : SAXS exploration of the synthesis of ultra monodisperse silica nanoparticles and quantitative nucleation growth modeling.

Article : Nucleation of silica nanoparticles measured in situ during controlled supersaturation increase. Restructuring toward a monodisperse non-spherical shape.

Article : Single step synthesis of 5 to 30nm monodisperse silica nanoparticles. Important experimental parameters and modeling.

## Introduction

Les émulsions sont des systèmes largement utilisés dans l'industrie. Elles sont à base de produits grand public dans les domaines alimentaires (lait, vinaigrette), pharmaceutiques (pommades), cosmétiques (crèmes) par exemple. Les émulsions sont également utilisées à l'échelle industrielle, notamment pour les revêtements routiers ou les mastics. Ces systèmes, des dispersions de deux liquides immiscibles l'un dans l'autre, sont thermodynamiquement hors d'équilibre. Ils sont traditionnellement stabilisés par des molécules tensioactives. Récemment, ces formulations ont été remises en question, suite à l'évolution des exigences concernant la protection de l'environnement, la sécurité des utilisateurs et aux contraintes de coût. Nous nous dirigeons donc vers une réduction progressive de l'utilisation des tensioactifs de synthèse.

Au début du vingtième siècle, Ramsden puis Pickering ont montré qu'il était possible de stabiliser des émulsions au moyen de particules solides. De telles émulsions n'ont pas encore suscité de forts développements industriels, mais elles connaissent aujourd'hui un regain d'intérêt lié au contexte socio-économique, d'autant que leur stabilité est souvent meilleure que celle des émulsions stabilisées par des tensioactifs classiques. Une autre question, dont l'intérêt industriel est également important, concerne la déstabilisation de ces émulsions : comment provoquer la rupture de l'émulsion et la démixtion des deux phases ? Ce problème est notamment crucial pour l'industrie du pétrole, lequel est généralement extrait sous forme d'une émulsion de pétrole dans l'eau efficacement stabilisée par des particules solides naturelles. Avant toute commercialisation ou mise en œuvre, la séparation des deux phases est donc une étape nécessaire.

Les émulsions stabilisées par des particules ont été largement étudiées ces dernières années, et la compréhension de ces systèmes a fait de grands progrès. Cependant, les systèmes couramment utilisés pour ces recherches présentent un certain nombre de limitations qui rendent difficile l'étude précise des mécanismes mis en jeu. D'une part, les particules disponibles sont le plus souvent soit de taille importante (de l'ordre du micromètre), soit partiellement agrégées, et ne sont pas toujours très bien caractérisées. D'autre part, la méthode de formation de l'émulsion ne permet pas un contrôle fin des propriétés des gouttes. Ainsi, lorsque l'on fournit beaucoup d'énergie (par agitation mécanique ou ultrasonique), de nombreux processus se produisent simultanément et ne peuvent être découplés : formation d'interface, adsorption des particules, coalescence de gouttes

insuffisamment protégées. Il est par conséquent difficile de rationaliser les résultats obtenus sur de tels systèmes.

Ces difficultés expliquent l'intérêt que peut présenter la création d'un système modèle permettant une étude plus fine des émulsions de Pickering, et plus particulièrement de celles stabilisées par des nanoparticules de petites tailles, peu étudiées jusqu'ici. Un tel système modèle s'appuie sur deux caractéristiques principales : les nanoparticules et la formation des gouttes de l'émulsion. Les nanoparticules doivent présenter une excellente monodispersité en taille, être convenablement caractérisées, et être bien dispersées en suspension afin d'éviter la formation d'agrégats. Pour synthétiser ces particules, nous avons choisi d'utiliser une synthèse diphasique de nanoparticules de silice, dont la chimie est bien connue. Elles peuvent aisément être rendues partiellement hydrophobes afin d'augmenter leur affinité pour les interfaces, donc leur propension à stabiliser les gouttes. L'émulsion sera ensuite produite par des techniques microfluidiques, qui permettront non seulement de former de gouttes individuelles monodisperses, mais également de découpler les différents phénomènes conduisant à la formation de l'émulsion (augmentation ou diminution de surface, adsorption des particules). Le système ainsi obtenu permettra d'étudier et de mieux comprendre les mécanismes liés à la stabilisation ou la déstabilisation de gouttes d'huile par des nanoparticules.

Ce travail sera divisé en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous examinerons l'état des connaissances actuelles concernant les émulsions de Pickering et les problématiques inhérentes à ces systèmes. Nous décrirons les mécanismes par lesquels une émulsion vieillit et se dégrade naturellement, ainsi que les mécanismes permettant la stabilisation des gouttes par des particules et plus spécifiquement par des nanoparticules. Nous mentionnerons enfin différentes méthodes utilisées pour provoquer la déstabilisation d'émulsions de Pickering.

Le second chapitre sera consacré aux méthodes de synthèse de nanoparticules de silice et à la modification de leur surface permettant de leur conférer une affinité pour les interfaces. Nous décrirons aussi quelques méthodes de caractérisation, classiques ou moins répandues, permettant de déterminer les propriétés des particules obtenues : taille, forme ou hydrophobie par exemple.

Dans le chapitre trois, nous détaillerons quelques résultats expérimentaux concernant la synthèse de nanoparticules de silice monodisperses. La synthèse utilisée dans ce travail présente la particularité d'être relativement simple à modéliser par un programme de simulation basé sur la théorie classique de la nucléation. Ainsi, à travers la variation de différents paramètres expérimentaux (notamment



température, efficacité de l'agitation et stœchiométrie), nous tenterons de mieux comprendre la nucléation et la croissance de ces particules. Nous optimiserons ainsi les nanoparticules synthétisées pour atteindre notre objectif : obtenir des nanoparticules de taille comprise entre 10 et 50nm, très monodisperses et capables de s'adsorber sur des interfaces eau/huile.

Le chapitre quatre traitera de l'utilisation de ces nanoparticules pour stabiliser des émulsions formées par des techniques microfluidiques afin de contrôler tous les paramètres du système. Des gouttes d'huile monodisperses seront formées directement dans une suspension de nanoparticules, lesquelles vont ensuite diffuser et s'adsorber sur les interfaces pour stabiliser les gouttes. En découplant les étapes de formation de l'interface et d'adsorption des nanoparticules, nous pourrions étudier séparément les effets de l'interaction particule/particule et de la diffusion des particules sur la stabilité des émulsions produites. Nous mettrons également en évidence des comportements originaux pour des émulsions de Pickering : ces émulsions ne montrent pas de coalescence limitée, un phénomène généralement attribué à l'irréversibilité de l'adsorption des particules solides sur les interfaces. Elles peuvent au contraire, dans certains cas, expulser une partie de l'huile, sans que la stabilité de l'émulsion restante ne soit affectée. Nous mettrons ce comportement en relation avec les mécanismes de stabilisation de l'interface par les nanoparticules.

Enfin, dans le chapitre cinq, nous étudierons la déstabilisation de ces émulsions par l'ajout d'un co-solvant dans la phase continue provoquant la coalescence des gouttes. Selon les caractéristiques de l'émulsion ainsi déstabilisée, ceci conduit soit à la rupture totale de l'émulsion, soit à la formation de gouttes non sphériques stables. Nous tenterons de comprendre et d'expliquer les mécanismes qui permettent cette déstabilisation.



**Rapport-Gratuit.com**

**Chapitre 1 :**

**Les émulsions de Pickering**



## Table des matières

<b>1.1</b>	<b>Les émulsions : notions générales</b> .....	15
1.1.1	La problématique des émulsions.....	15
1.1.2	Former de l'interface.....	16
1.1.3	Stabiliser l'interface.....	16
1.1.4	Production d'émulsions monodisperses .....	19
<b>1.2</b>	<b>Introduction aux émulsions de Pickering et applications</b> .....	21
<b>1.3</b>	<b>Mécanismes de stabilisation</b> .....	23
1.3.1	Mouillage des particules et positionnement à l'interface .....	23
1.3.2	Mesure de l'angle de contact des particules.....	25
1.3.3	Calcul de l'angle de contact des particules .....	27
1.3.4	Les aspects énergétiques.....	29
1.3.5	Interactions entre particules à l'interface .....	31
1.3.6	Structure de l'interface.....	35
1.3.7	Mécanismes de stabilisation de l'interface .....	36
1.3.8	Modélisation du taux de couverture.....	38
<b>1.4</b>	<b>Type et stabilité des émulsions de Pickering</b> .....	40
1.4.1	Facteurs expérimentaux influençant le type d'émulsion obtenue .....	40
1.4.1.1	<i>Mouillabilité des particules</i> .....	40
1.4.1.2	<i>Localisation initiale des particules</i> .....	41
1.4.1.3	<i>Type et proportion de phase aqueuse et huileuse</i> .....	43
1.4.2	Facteurs expérimentaux influençant la stabilité de l'émulsion obtenue.....	43
1.4.2.1	<i>Taille et forme des particules</i> .....	43
1.4.2.2	<i>Mouillabilité des particules</i> .....	44
1.4.2.3	<i>Etat de dispersion des particules</i> .....	44
1.4.2.4	<i>Concentration des particules</i> .....	45
1.4.2.5	<i>Type de phase aqueuse et huileuse</i> .....	47

<b>1.5</b>	<b>Déstabilisation des émulsions</b> .....	48
1.5.1	Séparation de phases .....	48
1.5.2	Formation de gouttes non sphériques .....	49
<b>1.6</b>	<b>Conclusion et objectifs de la thèse</b> .....	50

## 1.1 Les émulsions : notions générales

### 1.1.1 La problématique des émulsions

De nombreuses applications industrielles font appel à des émulsions, c'est-à-dire des dispersions d'un liquide dans un autre. Par exemple, des formulations alimentaires ou cosmétiques nécessitent la dispersion d'un liquide dans un autre liquide non miscible afin de cumuler les propriétés de plusieurs phases ou d'isoler l'une des phases. Un tel système peut également servir à confiner une molécule dans la phase dispersée, conduisant à des applications pharmaceutiques avec l'encapsulation d'un principe actif. En synthèse chimique, ces gouttelettes peuvent se transformer en microréacteurs pour conduire des réactions de polymérisation ou de synthèse de particules par exemple.

Dans certains cas, la dispersion n'est pas une fin en soi. C'est une méthode parfois utilisée pour faciliter le transport de liquides très visqueux, des bitumes par exemple : la dispersion dans une phase aqueuse réduit considérablement la viscosité du produit et rend la manipulation plus aisée. Dans le même registre, on peut noter que, dans les procédés d'extraction du pétrole reposant sur l'injection d'eau sous pression dans les puits, des émulsions se forment. Les gouttelettes de brut se dispersent dans cette phase aqueuse, ce qui permet de les remonter à la surface. L'émulsion ainsi formée n'a pas d'application industrielle en tant que telle, mais elle est inévitable par ce procédé.

Tous ces systèmes ont une caractéristique commune : ils possèdent de grandes quantités d'interface. Or, l'augmentation de la quantité d'interface entre la phase continue et la phase dispersée s'accompagne d'un accroissement de l'énergie libre totale du système. Ce dernier devient donc thermodynamiquement instable, et tend naturellement à évoluer vers la séparation complète des phases en présence afin de minimiser leur surface de contact.

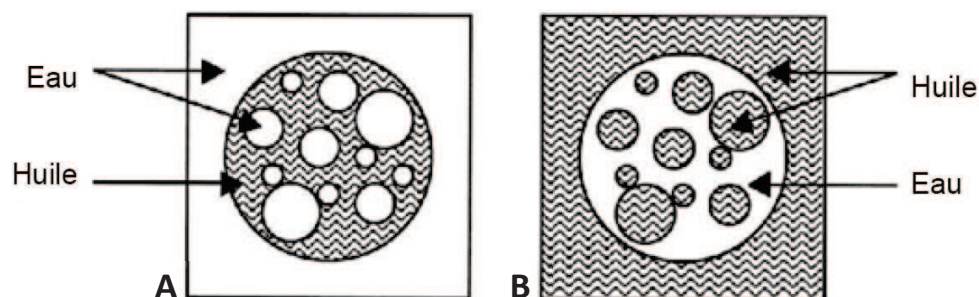
Pour obtenir et conserver une émulsion, il est donc nécessaire non seulement de créer la surface requise, ce qui peut être effectué par différents procédés d'agitation ou de formation de gouttes, mais également d'ajouter un stabilisant pour limiter ces phénomènes destructifs. Ce stabilisant, appelé émulsifiant, permet d'atteindre une stabilité cinétique en ralentissant les processus de rupture de l'émulsion et de séparation des phases.

### 1.1.2 Former de l'interface

Il existe une variété de techniques permettant la formation d'émulsions. Les plus utilisés sont l'agitation mécanique et l'ultrasonication (Abismail, et al., 1999). Ces techniques ont des avantages non négligeables : facilité de mise en œuvre, possibilité de préparer rapidement d'importants volumes d'émulsion. Cependant, les émulsions résultantes sont généralement constituées de gouttes très polydisperses, ce qui rend difficiles les études systématiques et la rationalisation de tels systèmes. D'autres méthodes permettent de former des gouttes présentant une distribution de taille plus étroite, nous les détaillerons par la suite.

Ces techniques permettent de créer de grandes quantités d'interface, afin de disperser une phase dans une autre pour former une émulsion. Il est alors possible de disperser une phase apolaire dans une phase polaire, conduisant à une émulsion huile dans eau (aussi appelée émulsion directe), ou au contraire de disperser une phase polaire dans une phase apolaire (émulsion eau dans huile, appelée émulsion inverse).

Il est également possible de réaliser des émulsions d'émulsions : les émulsions multiples contiennent, au sein de la phase dispersée, une seconde phase dispersée (voir Figure 1). On trouve ainsi des émulsions de type eau dans huile dans eau, ou huile dans eau dans huile. Le plus grand problème associé à ces émulsions est la difficulté accrue, par rapport à des émulsions simples, à les stabiliser.



**Figure 1 : Emulsions multiples, A : émulsion eau dans huile dans eau, B : émulsion huile dans eau dans huile.**

### 1.1.3 Stabiliser l'interface

Les gouttes formées subissent plusieurs processus qui tendent à ramener le système vers son état de plus basse énergie : deux phases volumiques séparées, avec une surface de contact minimale entre les deux (voir Figure 2). Parmi ces mécanismes, certains sont réversibles : la sédimentation ou le crémage des gouttes, dus à la différence de densité des phases dispersée et continue, et l'agrégation des gouttes qui apparaît lorsqu'il existe une interaction attractive entre gouttes.



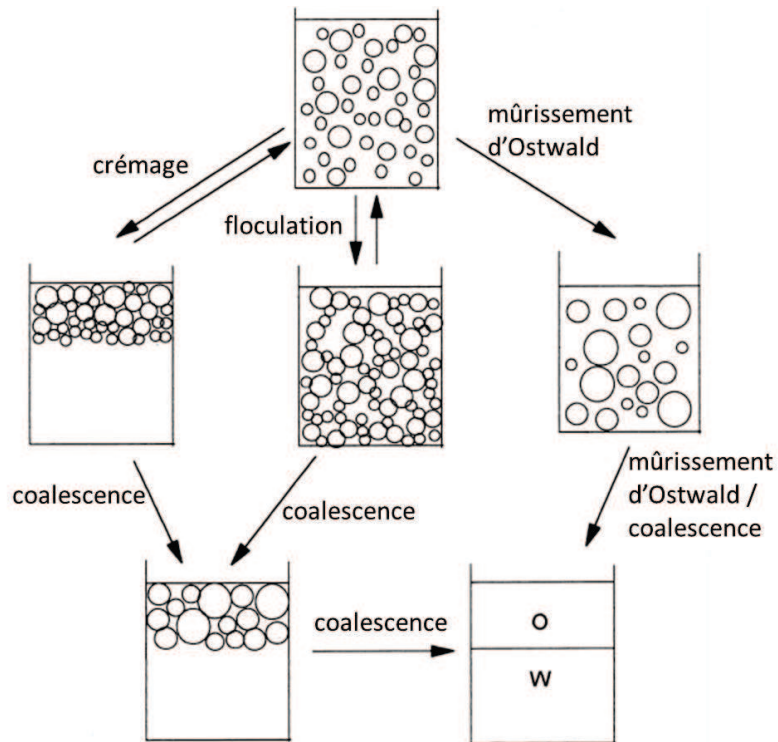


Figure 2 : Processus de déstabilisation d'une émulsion : crémage ou sédimentation, mûrissement d'Ostwald et coalescence.

D'autres processus provoquent l'augmentation de la taille des gouttes de l'émulsion, et sont irréversibles. Le premier de ces phénomènes est la coalescence, qui procède par rupture du film liquide séparant deux gouttes adjacentes, suivie d'une relaxation de forme qui minimise la surface de la goutte résultante. Il s'agit d'un processus thermiquement activé initié par la nucléation d'un canal dans le film liquide séparant deux gouttes, ce qui est illustré par la Figure 3.

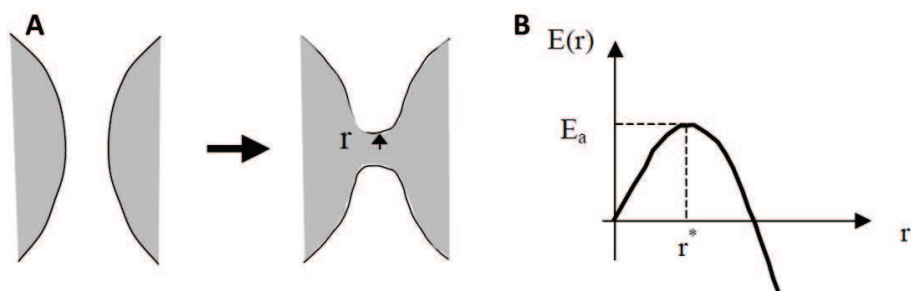


Figure 3 : A : Nucléation d'un canal à travers le film liquide séparant deux gouttes adjacentes. B : Evolution de l'énergie du canal en fonction de son rayon.

Lorsqu'il est de petite taille, le canal se résorbe spontanément et la coalescence n'a pas lieu. Si le canal atteint une taille critique  $r^*$ , il devient instable et croît jusqu'à la fusion complète des gouttes (De Vries, 1958). L'énergie  $E(r)$  nécessaire pour créer un canal de rayon  $r$  atteint un maximum  $E(r^*)=E_a$  pour le rayon critique. L'énergie  $E_a$  est appelée énergie d'activation de coalescence (Schmitt, et al., 2004).

Le deuxième processus à l'origine de l'augmentation de la taille moyenne des gouttes d'une émulsion est le mûrissement d'Ostwald (Kabalnov, et al., 1987). Ce phénomène est lié à la différence de pression existant entre l'intérieur des gouttes dispersées et la phase continue. En effet, la courbure de la surface des gouttes engendre un excès de pression à l'intérieur, appelé pression de Laplace, qui se calcule ainsi dans le cas d'une goutte sphérique :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1)$$

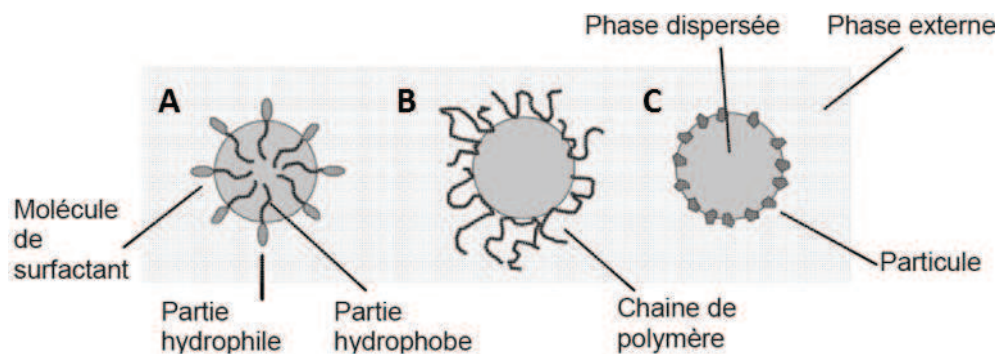
avec  $\gamma$  la tension de surface entre les deux liquides et  $r$  le rayon de la goutte.

La différence de pression de Laplace existant entre deux gouttes de tailles différentes provoque la migration des molécules constituant la plus petite goutte, à travers la phase continue, vers la goutte de plus grande taille. Deux stratégies principales permettent de limiter ce phénomène (Taylor, 1998). La première consiste à diminuer la migration des molécules, soit en utilisant une phase dispersée parfaitement insoluble dans la phase continue, soit en créant, à la surface des gouttes, une barrière infranchissable pour les molécules. La seconde stratégie est de partir d'une émulsion parfaitement monodisperse : la pression étant alors égale dans toutes les gouttes, le mûrissement d'Ostwald ne peut pas avoir lieu. Enfin, il est également possible d'ajouter, dans la phase dispersée, une espèce non soluble dans la phase continue, qui ne peut donc diffuser. En augmentant la pression capillaire dans les gouttes, cette espèce peut alors réduire le phénomène de mûrissement.

Afin de limiter tous ces phénomènes conduisant à la destruction des émulsions, on ajoute généralement dans le système une espèce capable de stabiliser les gouttes formées. Il existe plusieurs types de tels émulsifiants (voir Figure 4), les plus courants étant des molécules amphiphiles nommées tensioactifs ou surfactants. Ces molécules, qui peuvent être de petite taille (Figure 4 A) ou macromoléculaires (Figure 4 B), s'adsorbent à l'interface des deux phases en présence pour stabiliser les gouttes existant dans le système. Les émulsions peuvent également être stabilisées par des

particules solides (Figure 4 C), conduisant aux émulsions nommées « émulsions de Pickering » (Pickering, 1907) que nous détaillerons davantage par la suite.

Les tensioactifs moléculaires ou macromoléculaires diminuent la tension interfaciale entre la phase dispersée et la phase continue de l'émulsion, ce qui permet de limiter l'augmentation d'énergie liée à la création de surface, donc de créer plus facilement de l'interface. La stabilisation est obtenue par la création d'une barrière stérique, mécanique et/ou électrostatique entre les gouttelettes, due aux molécules adsorbées à l'interface, ce qui empêche leur coalescence.

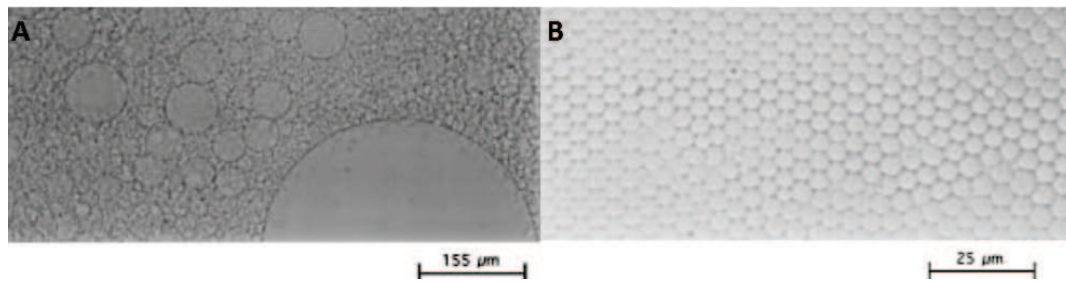


**Figure 4 : Mécanismes de stabilisation d'émulsion (exemple d'une émulsion huile dans eau), A : par des tensioactifs moléculaires, B : par des chaînes polymériques, C : par des particules solides.**

#### 1.1.4 Production d'émulsions monodisperses

Comme nous l'avons vu précédemment, il est intéressant de produire des émulsions contenant des gouttes de taille identique, de manière à éviter le processus de mûrissement d'Ostwald, qui conduit à la dégradation des émulsions. Dans le but d'obtenir des émulsions monodisperses, plusieurs stratégies peuvent être choisies.

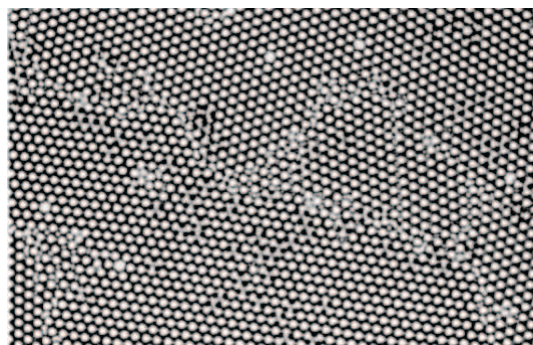
La première consiste à partir d'une émulsion polydisperse et à rendre ensuite ces gouttes monodisperses par application d'une contrainte homogène sur l'échantillon d'émulsion brute (Mason, et al., 1996). Cette contrainte résulte dans l'élongation puis la rupture des gouttes, formant ainsi une émulsion monodisperse (voir Figure 5). Ce résultat est dû au fait que le diamètre des gouttes étirées, et donc la taille finale des gouttes, ne dépend que de la contrainte appliquée à l'échantillon (notamment, il est indépendant du rayon des gouttes initiales).



**Figure 5 : Transformation d'une émulsion brute (A) en émulsion monodisperse (B) par application d'une contrainte (Mason, et al., 1996).**

D'autres techniques permettent d'obtenir directement une émulsion monodisperse. L'émulsification sur membrane consiste à placer la phase à disperser et la phase continue (contenant l'émulsifiant destiné à stabiliser les gouttes) de part et d'autre d'une membrane poreuse, dont les pores sont de taille calibrée. L'application d'une pression sur le réservoir de phase à disperser permet de la forcer à travers la membrane, produisant ainsi des gouttes dans la phase continue. La distribution de taille obtenue par cette méthode est étroite, mais dépend fortement de paramètres expérimentaux comme le mouillage de la membrane par la phase dispersée (Yuyama, et al., 2000).

La technique capable de former les émulsions les plus monodisperse est sans conteste la microfluidique. Divers dispositifs permettent de générer des gouttes une par une, notamment les écoulements convergents (Anna, et al., 2003), les écoulements coaxiaux (Umbanhowar, et al., 2000), les écoulements en jonction T (Thorsen, et al., 2001) et les écoulements en terrasse (Kobayashi, et al., 2007). En contrôlant précisément la géométrie et les débits utilisés, il est possible d'obtenir une émulsion parfaitement monodisperse, formant des cristaux de gouttes (voir Figure 6). C'est également la seule technique permettant d'obtenir des émulsions doubles parfaitement contrôlées, avec un taux d'encapsulation de 100%, et de maîtriser le nombre d'objets par goutte (Engl, et al., 2008).



**Figure 6 : Cristal de gouttes formées par microfluidique (Umbanhowar, et al., 2000).**

## 1.2 Introduction aux émulsions de Pickering et applications

Les émulsions de Pickering sont des dispersions de deux liquides non miscibles stabilisées par des particules solides. Cet effet de stabilisation par des particules fines, connu depuis environ un siècle, fut d'abord mis en évidence par Ramsden (Ramsden, 1903), puis décrit de manière plus complète par Pickering (Pickering, 1907). Ce dernier a établi que des particules peuvent, tout comme des tensioactifs, stabiliser des émulsions huile dans eau.

Il a été montré depuis que les émulsions ainsi obtenues peuvent, comme celles stabilisées par des tensioactifs moléculaires, être de type direct (dispersion d'huile dans l'eau), inverse (dispersion d'eau dans l'huile) (Aveyard, et al., 2003), ou multiples (Binks, et al., brevet, 2002).

La stabilisation des émulsions de Pickering est liée à l'adsorption des particules à l'interface entre les phases immiscibles. Cependant, les mécanismes mis en jeu sont très différents de ceux apparaissant lors de l'utilisation de tensioactifs moléculaires. Ils seront détaillés par la suite.

De très nombreux types de particules peuvent être utilisés pour la stabilisation des émulsions de Pickering (Aveyard, et al., 2003; Wang, et al., 2003). Les particules stabilisantes ne sont pas nécessairement solides : une stabilisation efficace a ainsi été observée avec des particules de microgels, des cristaux liquides, mais aussi avec des particules naturelles telles que des bactéries et des spores (Binks, et al., 2005; Dorobantu, et al., 2004).

Même si le phénomène de la stabilisation des émulsions par les particules est connu depuis longtemps, leurs applications industrielles, pour lesquelles la connaissance des mécanismes de stabilisation est particulièrement utile, sont toujours en cours de développement.

Après l'évaporation complète des deux phases liquides d'une émulsion de Pickering, le résidu est constitué de particules solides agrégées. Dans des conditions précises de séchage, elles peuvent former une matrice, dont la porosité dépend du type de constituants de l'émulsion et de la distribution de taille des gouttelettes. Des matériaux poreux aux propriétés intéressantes peuvent être préparés lors du séchage d'émulsions stabilisées par des particules solides. Ce type de matériaux est caractérisé par une rigidité importante, une grande capacité d'absorption des vapeurs et une surface spécifique élevée. Par conséquent, ils peuvent être utilisés comme des supports de catalyseurs, capteurs de gaz et d'humidité. Dans la littérature, il existe des exemples de tels matériaux poreux en silice (Binks, 2002; Arditty, et al., 2004).

Les émulsions de Pickering peuvent également constituer une étape préalable pour obtenir des matériaux composites. La gouttelette d'émulsion constitue dans ce cas un milieu de réaction chimique, par exemple de polymérisation pour obtenir un polymère sous une forme bien définie. Les particules qui entourent les gouttelettes constituent alors la couche extérieure dans ce matériau composite. La microstructure de ces composites est donc particulièrement bien contrôlée. Des matériaux composites de polyaniline et de nanoparticules d'oxyde de fer (Xiao, et al., 2007) ou de silice (He, et al., 2007) ont ainsi été obtenus.

Un cas particulier basé sur l'utilisation des émulsions de Pickering comme support de forme est la préparation de colloïdosomes, c'est-à-dire de capsules composées de nanoparticules (Dinsmore, et al., 2002). Après préparation des émulsions, les phases aqueuse et huileuse sont éliminées par centrifugation. Ces capsules peuvent être de taille de l'ordre du micromètre ou du millimètre et leur élasticité et perméabilité sont contrôlées par la nature et la structure des particules.

La très bonne stabilité des émulsions de Pickering est particulièrement intéressante pour des applications pharmaceutiques et cosmétiques. L'assemblage de nanoparticules aux interfaces fluides peut former une coque solide autour de gouttes (Simovic, et al., 2004; Simovic, et al., 2007), ce qui permet l'encapsulation d'une molécule. Les auteurs montrent que la cinétique de libération du principe actif encapsulé est contrôlée par la densité de la couche adsorbée (Simovic, et al., 2007). La quantité de particules présentes à l'interface peut être modifiée selon l'hydrophobie des particules ou la présence de sel dans la solution par exemple afin d'ajuster cette cinétique.

Les émulsions multiples sont peu stables dans le cas des tensioactifs classiques, car elles sont généralement stabilisées par deux tensioactifs aux propriétés différentes (l'un plus hydrophobe que l'autre, afin de stabiliser deux types d'interface différents), qui peuvent diffuser dans le système et en accélérer la déstabilisation. Elles sont pourtant une formulation intéressante dans l'application pharmaceutique. La stabilisation par des particules permet la formation et une stabilisation plus efficace de tels systèmes (Binks, et al., brevet, 2002), puisque les particules ne peuvent pas diffuser de l'interface externe vers l'interface interne, ou vice-versa, à travers les phases, au contraire des tensioactifs moléculaires. Ces émulsions doubles peuvent être utilisées pour la libération contrôlée des principes actifs encapsulés dans la dispersion primaire d'une formulation eau dans huile dans eau. L'huile agit alors comme une barrière à la libération du produit.

La présence de particules dans la formulation peut également renforcer la protection contre les rayons ultra-violets. Des études ont été menées pour obtenir des émulsions stabilisées



exclusivement par des particules de dioxyde de titane pour obtenir des émulsions sans tensioactif présentant une protection solaire forte (Stiller, et al., 2004).

### 1.3 Mécanismes de stabilisation

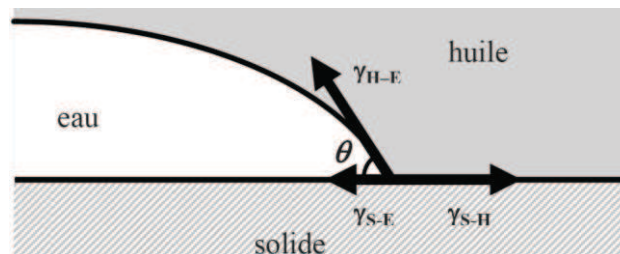
#### 1.3.1 Mouillage des particules et positionnement à l'interface

Afin que les particules s'adsorbent à l'interface, il est nécessaire qu'elles soient partiellement mouillées par les deux phases en présence. Le mouillage obtenu est caractérisé par l'angle de contact  $\theta$  entre la phase aqueuse, la phase huileuse et le solide, mesuré du côté de la phase aqueuse.

La valeur de l'angle de contact peut être déterminée expérimentalement sur la surface plane d'un solide (voir Figure 7). La valeur de l'angle de contact est liée aux énergies interfaciales du solide et des deux liquides par la loi d'Young :

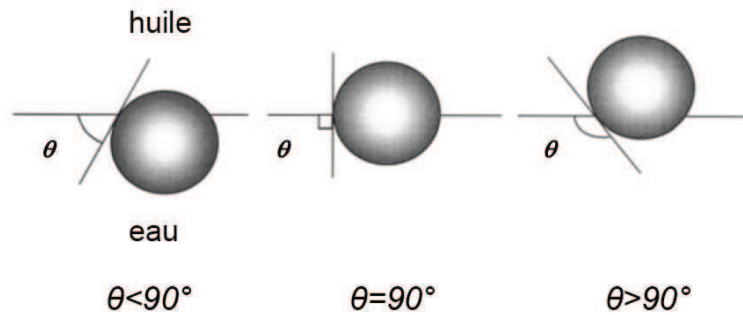
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sh} - \gamma_{se}}{\gamma_{he}} \quad (2)$$

où  $\theta$  est l'angle de contact de la particule défini dans la phase aqueuse (voir Figure 7),  $\gamma_{sh}$  est l'énergie de surface solide/huile,  $\gamma_{se}$  est l'énergie de surface solide/eau et  $\gamma_{he}$  est la tension interfaciale huile/eau.



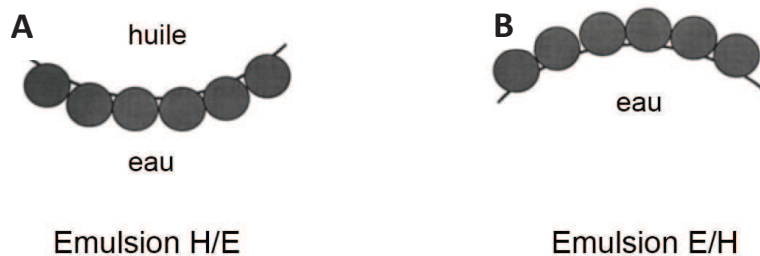
**Figure 7 : Mesure de l'angle de contact  $\theta$  sur une surface plane :  $\gamma_{H-E}$  est l'énergie de surface huile/eau,  $\gamma_{S-E}$  est l'énergie de surface solide/eau, et  $\gamma_{S-H}$  est l'énergie de surface solide/huile.**

Dans le cas où les forces de gravité sont négligeables devant les forces capillaires, ce qui est généralement le cas pour des particules de petite taille, l'angle de contact détermine le positionnement de la particule sur l'interface, comme l'illustre la Figure 8 (Aveyard, et al., 2003). Les particules présentant un angle de contact inférieur à  $90^\circ$  sont habituellement appelées hydrophiles, alors que celles dont l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$  sont dites hydrophobes.



**Figure 8 : Positionnement d'une particule sphérique à l'interface eau/huile pour un angle de contact  $\theta$  inférieur, égal ou supérieur à  $90^\circ$ .**

Le type d'émulsion (direct ou inverse) préférentiellement stabilisé par les particules dépend fortement de la valeur de leur angle de contact. Les particules solides, comme les tensioactifs moléculaires, suivent généralement la règle de Bancroft : la phase continue est celle pour laquelle les particules ont le plus d'affinité. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer cette règle phénoménologique. L'un d'eux repose sur l'idée que la courbure spontanée de l'interface, donc des gouttes formées, dépend de l'angle de contact des particules adsorbées, comme l'illustre la Figure 9 (Binks, et al., 2000a).

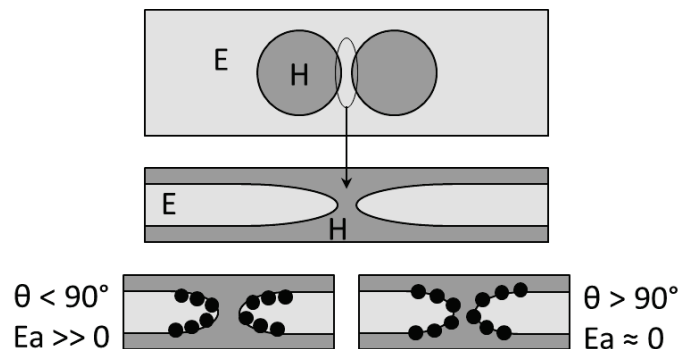


**Figure 9 : Courbure spontanée d'une interface recouverte de particules sphériques en fonction de leur angle de contact  $\theta$  : inférieur (A) ou supérieur (B) à  $90^\circ$ .**

Un autre modèle est fondé sur l'idée que l'émulsion qui perdure est celle qui offre la meilleure résistance vis-à-vis de la coalescence (Kabalnov, et al., 1996). Le phénomène de coalescence est initié par la nucléation d'un canal dans le film liquide séparant les gouttes. Si ce canal atteint une taille critique, il devient instable et croît jusqu'à la fusion complète des gouttes. Le bord du canal étant une zone très fortement courbée, l'énergie élastique de courbure de la monocouche de tensioactif ou de particules détermine l'énergie d'activation du processus. Considérons un film d'eau séparant deux gouttes d'huile (voir Figure 10), stabilisé par des particules préférentiellement solubles dans l'eau. La



courbure spontanée de la monocouche est négative. Si un canal nucléé dans le film, la monocouche qui le recouvre est courbée dans le sens opposé à la courbure spontanée : l'énergie élastique associée à la formation du canal est élevée et la probabilité de nucléation est faible. En revanche, si les particules sont préférentiellement solubles dans l'huile, la courbure spontanée est positive. La barrière énergétique à franchir sera alors faible, et la probabilité de nucléer un canal de rayon critique élevée. Une émulsion de type huile dans eau sera donc stable si les particules sont solubles dans l'eau, conformément à la règle empirique de Bancroft.



**Figure 10 : Influence de l'angle de contact et de la courbure spontanée sur l'énergie d'activation d'un événement de coalescence dans une émulsion huile dans eau.**

D'autres phénomènes entrent en jeu lorsque l'on considère une particule à l'interface d'une émulsion : hystérèse de l'angle de contact (c'est-à-dire différence angulaire à l'étalement et au retrait du liquide), rugosité ou inhomogénéité chimique de la surface. Ainsi, une mesure effectuée sur un solide plan ne peut s'extrapoler simplement au cas d'une particule stabilisant une goutte.

De plus, l'angle de contact n'est pas le seul critère influençant le type d'émulsion obtenue. Notamment, la phase dans laquelle sont d'abord introduites les particules, la concentration de particules, les volumes respectifs des deux phases en présence ou encore la façon de générer les gouttes sont également importantes, comme nous le détaillerons par la suite.

### 1.3.2 Mesure de l'angle de contact des particules

Plusieurs auteurs décrivent des méthodes permettant la mesure, directe ou indirecte, de l'angle de contact de particules.

La plus naturelle de ces méthodes est l'observation directe des particules, comme l'ont fait Horvolgyi et coll. (Horvolgyi, et al., 1996; Horvolgyi, et al., 1999) par microscopie optique sur des particules

attachées à l'interface eau/air ou eau/huile. Cette technique est néanmoins limitée à l'étude de particules de taille supérieure à 20 $\mu\text{m}$  et présentant un angle de contact compris entre 30 et 150°. Plus récemment, Dyab et Paunov (Dyab, et al., 2010) ont observé des particules de tailles comprises entre 0.5 et 2.2 $\mu\text{m}$ , adsorbées à la surface de gouttelettes d'émulsion, par WETSEM (WET Scanning Electron Microscopy). D'après les auteurs, cette technique devrait permettre de mesurer les angles de contact de ces particules.

Afin d'observer des particules sub-micrométriques, il est possible de gélifier la sous-phase aqueuse après avoir déposé les particules à l'interface. Ainsi, les particules piégées sont facilement observables par différentes techniques, par exemple en microscopie électronique à balayage (Paunov, 2003) ou en microscopie à force atomique (Arnaudov, et al., 2010). L'inconvénient de cette procédure est qu'elle nécessite la présence d'une molécule supplémentaire (le gélifiant) et qu'elle fait intervenir des étapes complémentaires (refroidissement, gélification) dont l'influence sur l'angle de contact des particules est inconnue.

Des méthodes permettant de mesurer l'angle de contact de particules individuelles ont également été développées. Preuss et coll. (Preuss, et al., 1998) utilisent la microscopie à force atomique pour mesurer l'interaction entre une particule fixée à un cantilever et une interface eau/air. L'angle de contact est ensuite déduit du profil de force en fonction de la distance de la particule à la surface. Cette technique est cependant limitée aux particules micrométriques pouvant être fixées au cantilever. Hadjiiski et coll. (Hadjiiski, et al., 1996) piègent une particule dans un film liquide dont l'épaisseur d'équilibre est inférieure au diamètre de la particule, compris entre 1 et 10 $\mu\text{m}$ . La déformation de la surface autour de la particule, donc la forme du ménisque, est calculée à partir des franges d'interférence obtenues en réflectivité de la lumière, en résolvant l'équation de Laplace de la capillarité. L'intersection du profil ainsi extrapolé avec la surface de la particule permet de déduire son angle de contact. Plus récemment, Horozov et coll. (Horozov, et al., 2008) ont proposé de piéger les particules dans un film vertical de liquide de telle sorte qu'elles pontent les deux interfaces eau/air. En observant le film au microscope, en réflexion, en utilisant une lumière monochromatique, les auteurs peuvent localiser les particules et déterminer l'épaisseur du film par l'analyse des franges d'interférences obtenues. Ils mesurent ainsi l'angle de contact de particules submicroniques (630 ou 810nm), mais sont limités aux particules hydrophiles (dont l'angle de contact compris entre 0 et 90°).

D'autres méthodes, plus indirectes, ont été développées pour estimer l'angle de contact des particules. La méthode de Washburn-Rideal (Chibowski, et al., 1992) repose sur la mesure de la vitesse de pénétration d'un liquide dans un lit de particules compressées. Cette technique nécessite

cependant une quantité importante de matériau, qui n'est pas toujours disponible, et présente des incertitudes liées à la polydispersité et aux éventuelles hétérogénéités de compression des particules.

Clint et coll. ont proposé une autre méthode de mesure de l'angle de contact de particules colloïdales déposées à l'interface eau/air ou eau/huile d'une cuve de Langmuir (Clint, et al., 1992; Clint, et al., 1993). La mesure de la pression de surface à laquelle des particules individuelles sont expulsées de la monocouche permet de calculer l'énergie d'adsorption des particules à l'interface, donc leur angle de contact. Une autre méthode utilisant une cuve de Langmuir a été développée par Grigoriev et coll. (Grigoriev, et al., 2007). Elle est basée sur le concept de surface exclue : les courbes de compression obtenues pour une interface de tensioactif et pour un mélange tensioactif-particules sont similaires, mais une pression de surface donnée est atteinte pour une surface plus faible lorsque des particules sont présentes. Ils déduisent la proportion de l'interface occupée par les particules (et par conséquent inaccessible aux molécules de tensioactif), donc leur angle de contact. L'inconvénient majeur de ce protocole est la possibilité d'interactions tensioactif/particules, et la difficulté de les évaluer.

Plusieurs auteurs utilisent l'ellipsométrie pour mesurer les angles de contact de particules (Safouane, et al., 2007; Hunter, et al., 2007; Zang, et al., 2009). Hunter et coll. obtiennent un accord satisfaisant entre la taille des nanoparticules en suspension dans un liquide, mesurée par diffusion de la lumière, et l'épaisseur de la monocouche mesurée par ellipsométrie. Cependant, l'indice de réfraction qu'ils calculent possède une part imaginaire non nulle, qu'ils attribuent à la présence d'impuretés.

Enfin, il est possible d'utiliser la réflectivité de la lumière pour estimer les angles de contact des particules (Deak, et al., 2007). Un bon accord est trouvé entre les tailles de particules déterminées par SAR (Scanning Angle Reflectometry) et par MET. Cette technique est cependant très sensible au taux de couverture de l'interface, qui peut présenter des hétérogénéités importantes selon les particules utilisées, leurs interactions et la pression de surface.

Malgré cette variété de techniques développées et utilisées par différents auteurs, la mesure de l'angle de contact de particules, surtout de petite taille, reste donc difficile et problématique.

### **1.3.3 Calcul de l'angle de contact des particules**

Si les valeurs d'énergies interfaciales solide/eau et solide/huile ne peuvent pas être déterminées expérimentalement, il est possible de les estimer par un calcul effectué à partir des composantes de

dispersion ( $W^d$ ) et polaire ( $W^p$ ) des énergies libres selon l'hypothèse de Fowkes (Fowkes, 1963; Owens, et al., 1969). Cette approche consiste à exprimer l'énergie de surface comme la somme de composantes dues aux forces de dispersion ( $\gamma^d$ ) et polaires ( $\gamma^p$ ) :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3)$$

où  $\gamma$  est l'énergie de surface,  $\gamma^d$  la composante de dispersion de cette énergie et  $\gamma^p$  sa composante polaire.

L'hypothèse de la moyenne géométrique postule que l'interaction entre deux milieux A et B est la moyenne géométrique des énergies d'interaction de chaque milieu avec lui-même (A-A et B-B) (Fowkes, 1963; Owens, et al., 1969) :

$$W_{A-B}^d = \sqrt{W_{A-A}^d W_{B-B}^d} \quad \text{et} \quad W_{A-B}^p = \sqrt{W_{A-A}^p W_{B-B}^p} \quad (4)$$

où  $W_{A-B}$  est l'énergie d'interaction entre les corps A et B,  $W_{A-A}$  est l'énergie d'interaction du corps A,  $W_{B-B}$  est l'énergie d'interaction du corps B. Les exposants 'd' et 'p' désignent respectivement les interactions 'de dispersion' et 'polaire'.

Pour un solide donné, les valeurs des composantes polaire et de dispersion sont déterminées expérimentalement (Owens, et al., 1969; Rabel, 1971). Pour une huile, ces composantes sont déterminées à partir de valeurs expérimentales de la tension interfaciale avec l'eau ( $\gamma_{he}$ ) et superficielle ( $\gamma_h$ ) (Clint, 2001). La solution a été proposée par Binks et Clint (Binks, et al., 2002b) :

$$\gamma_{se} = \gamma_s + \gamma_e - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_e^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_e^p} \quad (5)$$

$$\gamma_{he} = \gamma_h + \gamma_e - 2\sqrt{\gamma_h^d \gamma_e^d} - 2\sqrt{\gamma_h^p \gamma_e^p} \quad (6)$$

où  $\gamma_{se}$  et  $\gamma_{he}$  sont, respectivement, les énergies de surface solide/eau et huile/eau,  $\gamma_h$ ,  $\gamma_e$  et  $\gamma_s$  sont respectivement les énergies de surface de l'huile, de l'eau et du solide,  $\gamma_h^d$ ,  $\gamma_e^d$  et  $\gamma_s^d$  sont respectivement les composantes de dispersion de l'énergie de surface de l'huile, de l'eau et du solide,  $\gamma_h^p$ ,  $\gamma_e^p$  et  $\gamma_s^p$  sont respectivement les composantes polaires de l'énergie de surface de l'huile, de l'eau et du solide.

Ce traitement théorique permet de calculer un angle de contact, qui montre un bon accord avec les mesures expérimentales (Binks, et al., 2002b). Cependant, la décomposition de l'énergie de surface

en composantes de dispersion et polaires n'est pas disponible pour toutes les huiles, ce qui rend cette méthode difficile à appliquer à tous les systèmes.

### 1.3.4 Les aspects énergétiques

La mouillabilité des particules, exprimée par la valeur de l'angle de contact, influence l'énergie nécessaire pour enlever une particule de l'interface. En faisant l'hypothèse que, pour une particule solide sphérique de petite taille (submicronique), l'effet de la masse est négligeable, l'aire de contact entre la particule et l'eau est  $2\pi r^2(1 + \cos \theta_{he})$ , et l'aire d'interface manquante due à la présence de la particule est  $\pi r^2(1 - \cos^2 \theta_{he})$ . On en déduit l'énergie requise pour déplacer une particule de rayon  $r$  de l'interface eau/huile vers l'une des phases volumiques :

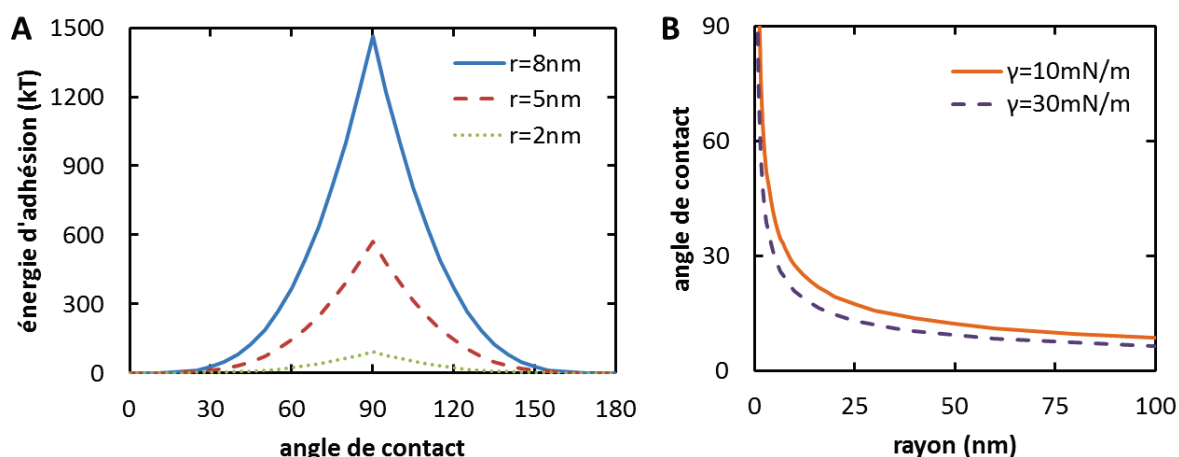
$$\Delta E = 2\pi r^2(1 + \cos \theta_{he})(\gamma_{sh} - \gamma_{se}) + \pi r^2(1 - \cos^2 \theta_{he})\gamma_{he} \quad (7)$$

En utilisant l'équation d'Young (2) :  $\gamma_{sh} - \gamma_{se} = \gamma_{he} \cos \theta_{he}$ , on arrive à l'expression suivante (Levine, et al., 1989; Clint, et al., 1992; Binks, 2002c) :

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{he} (1 \pm \cos \theta_{he})^2 \quad (8)$$

Le signe positif, dans cette équation, correspond à l'extraction vers la phase huileuse, et le signe négatif à l'extraction vers la phase aqueuse. Cette relation montre qu'en fonction de l'angle de contact, l'adsorption d'une particule à l'interface peut être forte ou faible. L'énergie d'adsorption varie fortement avec la taille des particules considérées. Typiquement, pour des particules très petites (moins de 0.5nm), l'énergie d'adsorption est faible quel que soit l'angle de contact (inférieure à 7kT). Le détachement de l'interface est alors relativement facile, et il peut exister un équilibre entre particules adsorbées à l'interface et particules en suspension dans le volume (Binks, 2002c).

La Figure 11 (A) illustre l'énergie d'adhésion d'une particule de rayon donné en fonction de son angle de contact. Cette énergie est particulièrement faible (inférieure à 10kT) pour des angles compris entre 0 et 20° ou entre 160 et 180° pour des rayons de particule inférieurs à 10nm (voir Figure 11 B). Elle est maximale pour des angles de contact proches de 90° (Binks, 2002c). Dans ce dernier cas, l'énergie nécessaire pour enlever une particule de l'interface atteint facilement plus de 1000kT, même pour des particules de petite taille (à partir de 7nm de rayon). L'adsorption peut donc être considérée comme irréversible.



**Figure 11 : (A) : Energie requise pour déplacer une particule de rayon  $r$  d'une interface vers une phase volumique en fonction de son angle de contact ( $\gamma=30\text{mN/m}$ ), (B) : angle de contact nécessaire pour que l'énergie d'adhésion soit de  $10\text{kT}$  en fonction du rayon de la particule et de la tension interfaciale.**

L'énergie d'adsorption est donc très fortement dépendante de la taille de la particule utilisée et de son angle de contact, par contre elle varie relativement peu avec la tension interfaciale des liquides utilisés. Ceci est illustré par la Figure 11 B, qui montre l'angle de contact nécessaire, en fonction du rayon de la particule et de la tension interfaciale entre les deux phases, pour que l'énergie d'adhésion atteigne  $10\text{kT}$ .

Le changement de l'énergie libre d'émulsification, liée au partage des particules entre une phase volumique et l'interface, a fait l'objet de plusieurs études. Levine et coll. ont démontré que l'adsorption des particules de taille micronique est favorisée thermodynamiquement (Levine, et al., 1985; Levine, et al., 1989). Aveyard et coll. ont démontré que des effets de tension de ligne et des forces dues à la courbure de l'interface contribuent à la stabilisation des émulsions par des particules solides (Aveyard, et al., 2003). Enfin, Du et coll. ont utilisé la tensiométrie à goutte pour étudier l'adsorption de nanoparticules sur des interfaces eau/huile. Lorsqu'une goutte millimétrique est formée dans un liquide non miscible, sa forme dépend de la compétition entre les forces de gravité et les forces capillaires dues à la tension interfaciale. La mesure de la forme de la goutte permet donc de mesurer la tension de surface, qui baisse significativement lors de l'adsorption de nanoparticules (Du, et al., 2010). Cette mesure permet également le calcul de l'énergie d'adsorption des particules sur l'interface. Les auteurs ont ainsi observé que l'adsorption de nanoparticules d'or de  $2.5\text{nm}$  de

rayon peut être réversible : diluer la phase continue contenant les particules après adsorption sur l'interface provoque une remontée significative de la tension interfaciale, ce qui indique qu'une partie des particules s'est détachée de l'interface.

### 1.3.5 Interactions entre particules à l'interface

Les interactions de Van der Waals regroupent toutes les interactions moléculaires d'origine dipolaire. On distingue les interactions dites de Keesom, qui s'exercent entre dipôles permanents, et les interactions de Debye qui apparaissent entre le dipôle induit d'une molécule non-polaire et un dipôle permanent. Une troisième contribution, dite de London, correspond à l'interaction dipôle induit / dipôle induit. Elle est toujours présente et due au fait qu'un moment dipolaire spontané, lié aux fluctuations de position du nuage électronique autour des noyaux peut apparaître à tout instant. Ce dipôle induit alors la formation d'un autre dipôle au sein d'une molécule voisine, et l'interaction entre ces dipôles est à l'origine de forces attractives.

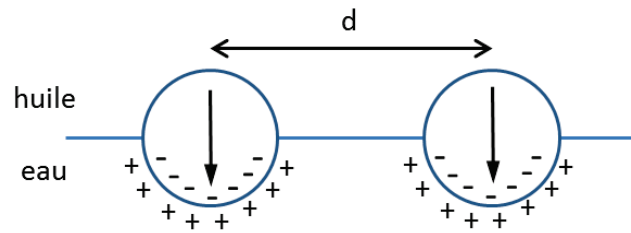
Pour l'interaction entre deux particules sphérique, la somme de ces contributions s'écrit ainsi :

$$U(d) = -A \frac{r}{12(d - 2r)} \quad (9)$$

où  $d$  est la distance séparant les particules,  $r$  est leur rayon, et  $A$  est la constante de Hamaker qui dépend des propriétés moléculaires du matériau.

L'interaction de Van der Waals entre deux particules est généralement d'une portée effective de quelques dizaines de nanomètres et présente une évolution divergente au contact entre les particules. La constante de Hamaker est toujours positive pour deux corps de même nature chimique, résultant en une interaction attractive, mais elle peut être négative pour des corps de nature chimique différente, ce qui génère une interaction répulsive.

De nombreuses particules utilisées pour stabiliser des émulsions possèdent une charge structurale non nulle. La dissociation des charges n'a généralement lieu que dans la phase polaire, comme l'illustre la Figure 12. La dissymétrie du nuage de contre-ions formé engendre un moment dipolaire perpendiculaire à l'interface et orienté vers la phase aqueuse. Ceci génère une interaction répulsive à longue portée entre les dipôles ainsi formés.



**Figure 12 : Schéma du nuage de contre-ions de particules situées à une interface eau/huile et moment dipolaire engendré.**

Pieransky (Pieranski, 1980) a estimé cette interaction à partir d'un modèle simple, dans lequel l'amplitude d'un dipôle est donnée par  $Q\kappa^{-1}$ , avec  $Q=Ze$  la charge globale dissociée dans la phase aqueuse,  $\kappa^{-1}$  la longueur de Debye dans cette même phase et  $d$  la distance séparant les deux dipôles.

Le potentiel d'interaction s'écrit alors :

$$U_{dip-dip}(d) = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0\kappa^2} \frac{1}{d^3} \quad (10)$$

où  $\epsilon$  est une constante diélectrique effective à l'interface, donnée par la moyenne des constantes diélectriques des deux milieux. Généralement,  $\epsilon_{huile} \approx 2 \ll \epsilon_{eau} \approx 80$ , donc  $\epsilon \approx \epsilon_{eau}/2$ .

Un calcul plus détaillé basé sur l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée, donne l'équation suivante (Hurd, 1985) :

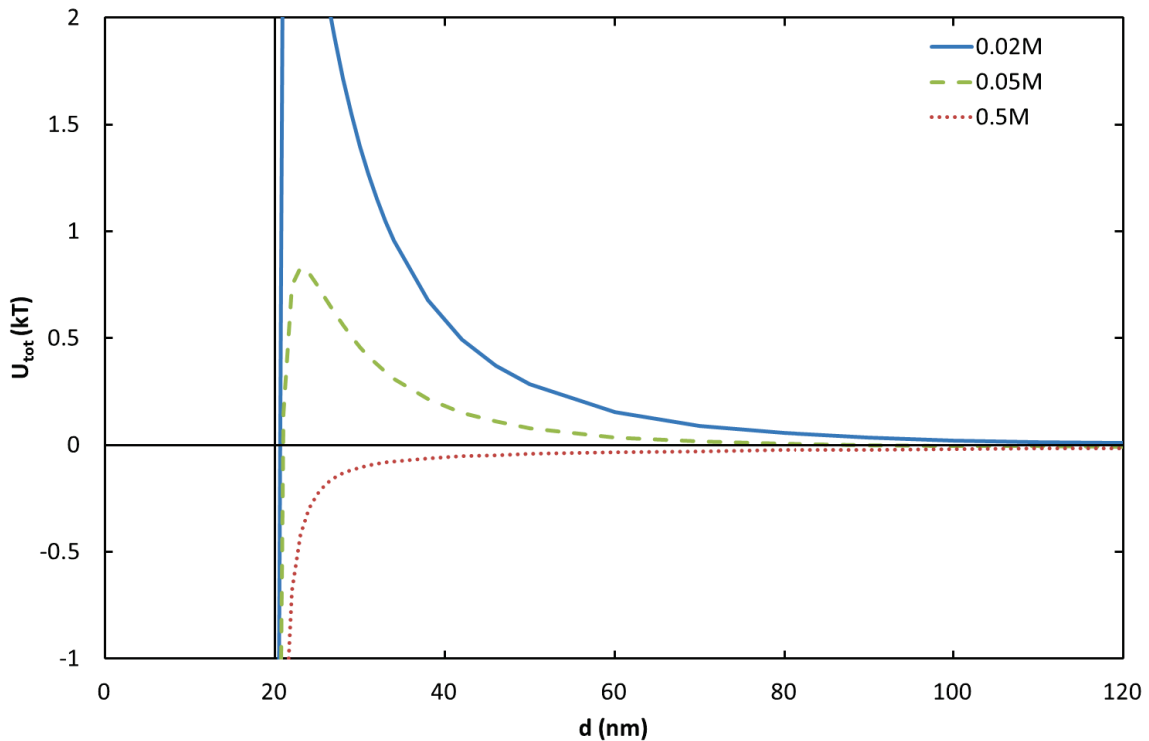
$$U_{dip-dip}(d) = \frac{2Z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} \left( \frac{\epsilon^2}{\epsilon^2 - 1} e^{-\kappa(d-2r)} + \frac{1}{\epsilon\kappa^2 d^2} \right) \quad (11)$$

Pour des distances  $d > \kappa^{-1}$ , le premier terme est négligeable et l'on retrouve l'équation précédente à un facteur  $\epsilon$  près. L'interaction résultante est donc une répulsion à longue portée (en  $1/d^3$ ). Elle est à l'origine de l'ordre solide parfois adopté par des particules aux interfaces (Aveyard, et al., 2002).

La Figure 13 présente la somme de ces deux interactions pour les conditions suivantes :  $r=10\text{nm}$ ,  $A=8.3 \cdot 10^{-21}\text{J}$  (Israelachvili, 1991),  $T=298\text{K}$ ,  $Z=80$  et  $\epsilon=40$ , selon la concentration de sel (la concentration de NaCl est comprise entre 0.02 et 0.5M) et en fonction de la distance entre les particules. Lorsque la force ionique de la solution est faible, l'interaction électrostatique domine et les nanoparticules se repoussent. A très faible distance cependant, c'est l'interaction de Van der Waals qui devient prépondérante et les particules s'attirent. Il existe donc une barrière énergétique. Si les particules parviennent à la franchir, elles tombent dans un puits de potentiel et s'attirent fortement.



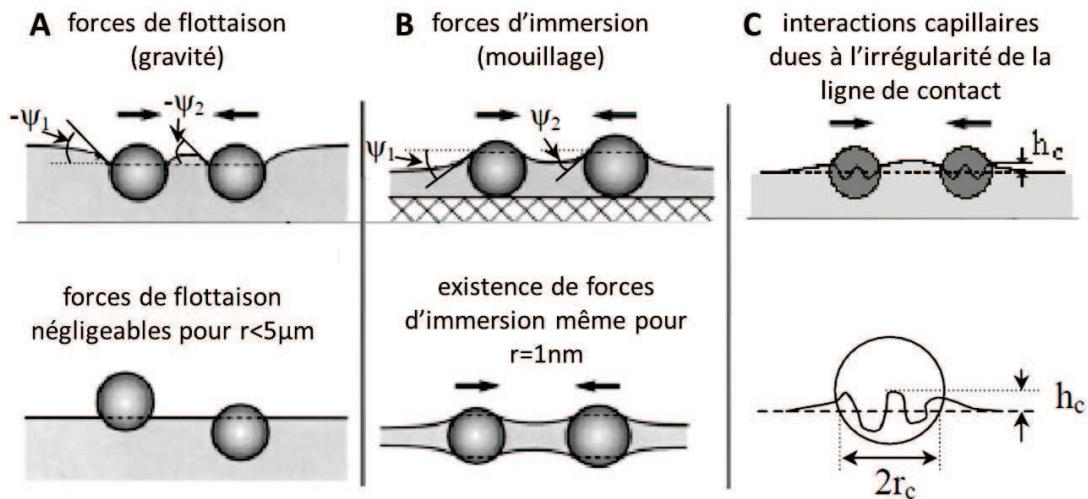
Quand la force ionique est très forte, l'interaction électrostatique est écrantée. C'est l'interaction de Van der Waals qui domine quelle que soit la distance séparant les particules : les particules s'attirent. Dans tous les cas, quand  $d=2r=40\text{nm}$ , les particules arrivent au contact et le potentiel diverge.



**Figure 13 : Potentiel d'interaction total résultant de la somme des interactions de Van der Waals et électrostatiques en fonction de la concentration de NaCl (0.02 à 0.5M).**

Les particules adsorbées à l'interface peuvent également interagir entre elles par interactions capillaires (Kralchevsky, et al., 2000), parmi lesquelles on peut citer les interactions liées à la gravité, au mouillage, ou aux irrégularités de la ligne de contact (voir Figure 14).

Dans tous ces cas, les interactions capillaires sont la conséquence d'une déformation de l'interface. Des particules de grande taille ( $r > 5\mu\text{m}$ ) ou très denses déforment l'interface sous l'effet de la gravité. Les interactions attractives associées, appelées de flottaison, varient en  $r^6$  (Kralchevsky, et al., 2001). Pour des particules de taille inférieure au micromètre, le poids des particules n'est pas suffisant pour déformer l'interface et ces forces deviennent négligeables. Lorsque des particules sont situées sur un substrat solide ou dans un film liquide mince, l'interface est déformée par le mouillage, ce qui engendre des interactions attractives dites d'immersion. Ces interactions, qui subsistent quelle que soit la taille des particules, varient en  $r^2$  (Kralchevsky, et al., 2001).



**Figure 14 : Interactions capillaires entre particules adsorbées sur une interface. A : forces de flottaison, B : forces d’immersion, C : interactions liées à l’irrégularité de la ligne de contact (Kralchevsky, et al., 2001).**

Pour des particules submicroniques situées à une interface liquide/liquide, les interactions de flottaison sont négligeables et les interactions d’immersion n’interviennent pas. Cependant, l’interface peut être déformée si la ligne de contact à la surface des particules présente des irrégularités. Stamou et coll. (Stamou, et al., 2000) puis Kralchevsky et coll. (Kralchevsky, et al., 2001) ont décrit de façon théorique ces forces capillaires attractives. Ils calculent une énergie d’interaction variant comme  $h_c^2 \frac{r_c^4}{d^4}$ , où  $h_c$  représente l’amplitude de l’ondulation de la ligne de contact due aux irrégularités,  $r_c$  est le rayon moyen de la ligne de contact et  $d$  est la distance entre les centres des particules.

Pour deux particules au contact, ils obtiennent :

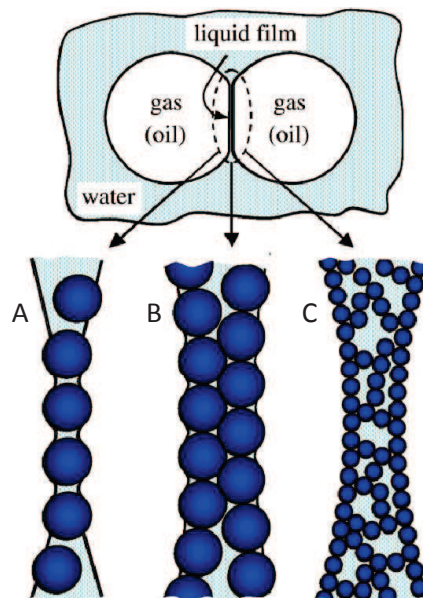
$$\Delta W = -\frac{3}{4}\pi\gamma h_c^2 \quad (12)$$

avec  $\gamma$  la tension interfaciale entre les deux phases. Pour  $\gamma=30\text{mN/m}$ , cette énergie devient supérieure à l’agitation thermique à  $25^\circ\text{C}$  pour une amplitude d’ondulation  $h_c>0.24\text{nm}$ . La taille caractéristique des irrégularités de la ligne de contact étant très délicate à estimer, l’énergie associée à ces interactions ne peut être considérée qu’en ordre de grandeur.

### 1.3.6 Structure de l'interface

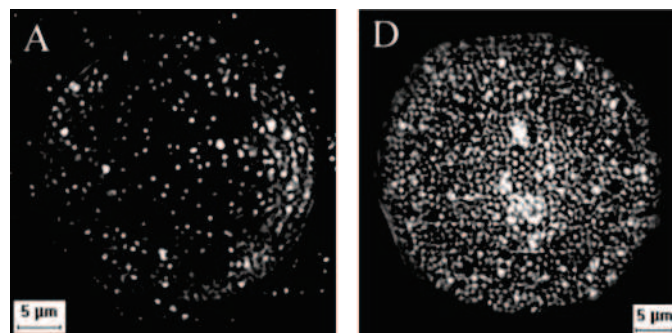
Les particules peuvent former des structures diverses lorsqu'elles sont adsorbées sur une interface (voir Figure 15). L'adsorption des particules et leur structure à l'interface dépend de la compétition entre les forces de répulsion et d'attraction entre les particules, dues aux interactions de Van der Waals, électrostatiques ou capillaires. De plus, le mouvement Brownien contribue, pour les petites particules, à l'arrangement des particules à l'interface. La stabilisation des gouttelettes est due à des phénomènes dépendants de la configuration adoptée par les particules adsorbées et peut faire intervenir des processus très différents.

La première configuration des particules adsorbées décrite est la suivante : les particules individuelles forment une mono- ou une multicouche recouvrant complètement l'interface (Simovic, et al., 2003; Simovic, et al., 2003b; Simovic, et al., 2004). Les particules utilisées dans ces travaux sont des particules de silices fumées, de petite taille (50nm) et d'hydrophobe variable (angle de contact compris entre 0 et 120°). L'utilisation de sel (NaCl entre  $10^{-5}$  et  $10^{-2}$ M) permet de modifier la quantité de particules adsorbées, passant d'une couche incomplète à une monocouche dense ou une multicouche, qui devient rigide si l'on dépasse la concentration critique de coagulation des particules. Dans certains cas, les particules forment une multicouche qui se répand dans la phase externe en formant un réseau tridimensionnel.



**Figure 15 : Trois mécanismes possibles de stabilisation d'un film liquide par des particules, (A) : monocouche de particules pontantes, (B) : bicouche dense de particules, (C) : réseau tridimensionnel de particules agrégées dans le film (Horozov, 2008).**

Dans d'autres configurations, les particules ne recouvrent pas l'intégralité de l'interface, elles forment des agrégats bidimensionnels à l'interface ou s'arrangent en domaines denses à l'interface tout en laissant une partie de la surface des gouttelettes non couverte. Tarimala et Dai ont observé ce type d'arrangement pour des particules de polystyrène de 1 à 4 $\mu$ m (Tarimala, et al., 2004). Elles forment des structures hexagonales et ne recouvrent pas complètement la surface des gouttes, même si la quantité de particules dans le système est suffisante (Leunissen, et al., 2007). Plusieurs études montrent qu'il est possible d'obtenir des émulsions stables avec un taux de recouvrement de l'interface faible. Vignati et coll. utilisent des particules de silice de 510 ou 770nm, et montrent (voir Figure 16) qu'un taux de recouvrement de 5% seulement peut suffire pour stabiliser les gouttes (Vignati, et al., 2003). Gautier et coll. obtiennent des gouttes stables à bas taux de couvertures avec des latex de 3.5 $\mu$ m ou des silices de 145nm (Gautier, et al., 2007).



**Figure 16 : Microscopie de gouttes stabilisées par des particules de silice fluorescentes, A : particules 510nm (isooctane dans l'eau), B : particules de 770nm (octanol dans eau) (Vignati, et al., 2003).**

### 1.3.7 Mécanismes de stabilisation de l'interface

Au contraire des tensioactifs, les particules solides n'abaissent pas systématiquement la tension interfaciale entre deux liquides. Okubo a publié une étude sur l'influence de particules sur la tension interfaciale air/eau (Okubo, 1995). Pour des nanoparticules sphériques de polystyrène (38 à 460nm), la modification de la tension interfaciale est dépendante de la fraction de particules dans l'eau et de la taille des particules, l'effet d'abaissement n'étant observé que pour des concentrations élevées de particules formant des structures cristallines dans la phase aqueuse. Pour des nanoparticules de silice (5 à 184nm), la tension interfaciale est constante ou augmente. L'abaissement de la tension interfaciale n'est donc pas le mécanisme principal de stabilisation des émulsions de Pickering (Okubo, 1995; Wang, et al., 2004; Miller, et al., 2006). Elle est cependant observée dans certains cas, notamment avec des nanoparticules d'or de taille comprise entre 2.3 et 10nm (Du, et al., 2010).

Pour les gouttes complètement recouvertes par des particules, la stabilisation est assurée par la formation d'une barrière mécanique qui empêche la coalescence (voir Figure 15). Cette barrière possède des propriétés viscoélastiques, la composante élastique augmentant lorsque la concentration en particules augmente (Tambe, et al., 1994). La formation d'une barrière rigide permet également d'obtenir des gouttes non sphériques stables (Bon, et al., 2007).

Pour des mono- et multicouches, le mouvement des particules de l'interface vers le volume ainsi qu'à l'interface peut également être empêché stériquement. D'autre part, Leunissen et coll. ont montré que la stabilisation provenant uniquement des effets électrostatiques entre des particules est possible, et ce même si les particules sont complètement hydrophobes (Leunissen, et al., 2007), ceci étant dû à des effets de charge image à l'interface.

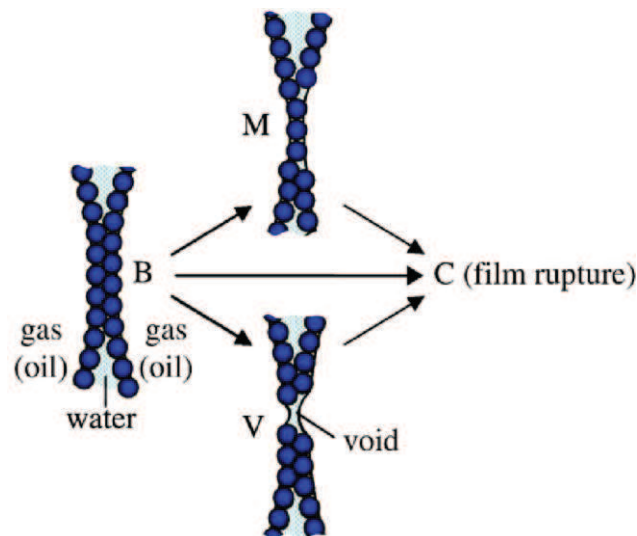
Si deux couches de particules en contact fusionnent en une seule couche, les gouttes peuvent rester intactes (voir Figure 15), une monocouche de particules formant un pont entre des gouttelettes. C'est le phénomène de pontage (Ashby, et al., 2004; Stancik, et al., 2004), principalement observé pour des particules micrométriques (pour Ashby et coll. : latex de 9.6 $\mu\text{m}$ , pour Stancik et coll. : polystyrène de 3.1 $\mu\text{m}$ , pour Gautier et coll. : latex de 3.5 $\mu\text{m}$  ou silice de 145nm). Enfin, la stabilité du film de phase continue entre les gouttes peut dans certains cas empêcher la coalescence, s'il est stabilisé par des forces capillaires et/ou les propriétés rhéologiques de l'interface elle-même (Diggins, et al., 1990; Kaptay, 2006; Kralchevsky, et al., 2001).

Le mécanisme de stabilisation mis en jeu dans le cas des interfaces non complètement couvertes est encore mal compris. Deux hypothèses principales sont émises (Vignati, et al., 2003; Gautier, et al., 2007) : d'une part, les particules pourraient former des ponts entre des gouttes, créant des petits patches denses de particules localisés aux points de contact entre les gouttes, d'autre part, la mobilité latérale des particules à l'interface serait suffisamment grande pour engendrer des effets de redistribution.

Avec d'autres systèmes, il est nécessaire d'atteindre un taux de couverture élevé pour observer la stabilisation des gouttes. Ainsi, Arditty et coll. montrent que les gouttes non complètement couvertes par des particules (silice de 25nm, fortement agrégées en suspension sous forme de floccs de 1 $\mu\text{m}$  et soniquées juste avant l'émulsification) subissent des évènements de coalescence jusqu'à ce que l'interface soit intégralement recouverte de particules (Arditty, et al., 2003).

Ces différents modes de stabilisation peuvent donner lieu à plusieurs mécanismes de rupture du film. Ainsi, une bicouche de particules peut se rompre de manière directe, sans réarrangement des

particules. Mais la rupture peut aussi faire intervenir des intermédiaires tels qu'une monocouche de particules pontantes, ou la formation d'un trou au sein de la bicouche de particules libérant une portion d'interface non protégée permettant la coalescence (voir Figure 17).



**Figure 17 : Mécanismes possibles de rupture d'un film d'eau stabilisé par une bicouche de particules, (B-C) : rupture directe sans réarrangement des particules, (B-M-C) : par une transition bicouche vers monocouche, (B-V-C) : par la formation d'un trou. (Horozov, 2008)**

### 1.3.8 Modélisation du taux de couverture

La description des interactions entre les particules adsorbées sur une interface et les particules approchant cette surface partiellement couverte permet de déterminer le taux de couverture maximal qu'il est possible d'atteindre, du moins en faisant un certain nombre d'hypothèses sur le système. Nous considérerons ici que la surface est conservée et que le système est à l'équilibre, ce qui n'est généralement pas le cas lors d'une émulsification par agitation mécanique. Cependant, les modèles présentés ci-dessous peuvent s'appliquer dans le cas d'une production de goutte par microfluidique, dans laquelle la formation de l'interface est découplée de l'adsorption des particules.

Lorsque les particules adsorbées sur l'interface sont chargées, elles créent une force répulsive qui peut empêcher de nouvelles particules de s'approcher suffisamment pour s'adsorber sur l'interface. Antelmi et Spalla ont décrit un tel système (Antelmi, et al., 1999), dans lequel ils calculent la barrière énergétique créée par les particules qui s'adsorbent sur une surface solide, en fonction de leur

charge et de la force ionique du milieu. Ils en déduisent les taux de couverture maximal en fonction des paramètres expérimentaux.

L'attraction électrostatique entre une particule et un plan chargé, en considérant que la charge du substrat est une charge moyenne homogène, s'écrit de la manière suivante :

$$\beta U^{att}(h) = \frac{e\phi_0}{kT} \frac{Z_{eff}}{(1 + \kappa r)} e^{-\kappa h} \quad (13)$$

où  $e$  est la charge élémentaire,  $\Phi_0$  est le potentiel de surface effectif du substrat,  $Z_{eff}$  est la charge effective des nanoparticules,  $\kappa$  est l'inverse de la longueur de Debye,  $r$  est le rayon des particules, et  $h$  est la distance de la particule en approche.

Une particule approchant la surface subit une répulsion due à l'interaction électrostatique avec les particules proches déjà adsorbées, qui s'écrit ainsi :

$$\beta U^{rep}_\rho(h) = 2\pi\rho Z_{eff}^2 \frac{e^{2\kappa r}}{(1 + \kappa r)^2} \frac{e^{-\sqrt{(\kappa h)^2 + 4(\kappa r)^2}}}{\kappa} \quad (14)$$

où  $\rho$  est la densité de particules adsorbées.

La somme de ces deux termes fait apparaître la barrière énergétique, qui augmente avec le taux de couverture du substrat. Lorsqu'elle atteint  $10kT$ , l'adsorption peut être considérée comme terminée, le taux de couverture maximal étant atteint.

Paunov et coll. proposent un modèle thermodynamique de l'adsorption de particules submicroniques sur une interface eau/air ou eau/huile (Paunov, et al., 2002). En calculant l'énergie libre du système avant et après adsorption, ils déterminent la fraction volumique résiduelle de particules dans la phase aqueuse à l'équilibre. La relation obtenue, dans le cas d'une interface eau/air non chargée, est la suivante :

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \phi_0 - \frac{\varepsilon\kappa\lambda r\gamma}{12\pi\sigma_s^2} \left( \frac{1 - \cos\theta + g_{el}(\psi_{pw})/\gamma}{1 + \cos\theta - g_{el}(\psi_{pw})/\gamma} \right)^2 \\ &\approx \phi_0 - \frac{\varepsilon\kappa\lambda r\gamma}{12\pi\sigma_s^2} \left( \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \right)^2 \end{aligned} \quad (15)$$

où  $\Phi_1$  est la fraction volumique de particules à l'équilibre,  $\Phi_0$  est la fraction volumique initiale de particules,  $\varepsilon$  est la constante diélectrique de l'eau,  $\lambda$  est le ratio surface/volume du système,  $r$  est le rayon des particules,  $\gamma$  est la tension de surface eau/air,  $\sigma_s$  est la densité surfacique de charges des



particules,  $\theta$  est l'angle de contact des particules, et  $g_{el}(\psi_{pw})$  est l'énergie libre de formation de double-couche électrique par unité de surface des particules.

Le cas des interfaces eau/huile est traité de façon similaire, à la différence que les particules peuvent alors se partager entre les deux phases en présence.

Le taux d'adsorption des particules à l'interface dépend de leurs caractéristiques (taille, charge, angle de contact), des phases en présence (tension interfaciale, charge de l'interface) et de la concentration en électrolyte. Notamment, dans les cas où la concentration en électrolyte est grande (de l'ordre de  $10^{-4}M$ ), et si elles sont suffisamment nombreuses, les particules chargées forment une monocouche dense à l'interface. Cette modélisation repose cependant uniquement sur l'aspect thermodynamique du système, sans prendre en compte les effets cinétiques qui peuvent être majeurs.

## 1.4 Type et stabilité des émulsions de Pickering

Plusieurs facteurs expérimentaux influencent le positionnement des particules à l'interface, et par conséquent le type et la stabilité de l'émulsion obtenue. Parmi ces facteurs, on peut distinguer les caractéristiques des particules (taille, forme, mouillabilité, concentration, localisation initiale), la polarité de l'huile, les propriétés rhéologiques des phases et enfin la présence éventuelle d'additifs (électrolytes, tensioactifs, agents floculants).

### 1.4.1 Facteurs expérimentaux influençant le type d'émulsion obtenue

#### 1.4.1.1 Mouillabilité des particules

Les propriétés physico-chimiques de surface des particules déterminent leur mouillabilité par des liquides. Schulman et Leja ont publié la première étude portant sur une variation de la mouillabilité des particules de sulfate de baryum et l'influence de l'angle de contact sur la stabilisation des émulsions (Schulman, et al., 1954). Ils ont observé que le type d'émulsion obtenu dépend directement de la valeur d'angle de contact entre solide, phase huileuse et aqueuse.

Le traitement chimique de surface peut modifier la mouillabilité des particules. Par exemple, dans le cas de particules de silice, le greffage de chaînes hydrocarbonées à la surface les rend hydrophobes. Selon le taux de greffage, il est possible d'obtenir toute une gamme de silices hydrophiles, partiellement hydrophobes ou totalement hydrophobes, ce qui peut être exprimé par la quantité de



groupements hydroxyles libres résiduels à la surface. De telles particules, sans être amphiphiles, présentent une affinité pour les interfaces eau/huile.

La modification de la surface des particules peut avoir lieu *in situ* (Gonzenbach, et al., 2007; Akartuna, et al., 2008). Les oxydes ou les métaux sont modifiée chimiquement par l'adsorption d'acides carboxyliques à chaîne courte ou des amines à leur surface. Il est également possible de transformer certaines particules hydrophobes en particules hydrophiles, ou réciproquement, par changement du pH (Wang, et al., 2005). Binks et Lumsdon ont montré que les mêmes particules de silice peuvent stabiliser des émulsions eau dans huile à pH inférieur à 9 et des émulsions huile dans eau à pH supérieur à 12,5 (Binks, et al., 2000a). Cette inversion de phase est due au changement de la distribution des particules de silice entre la phase aqueuse et huileuse. A pH élevé, les groupements silanol SiOH se dissocient en SiO<sup>-</sup>, ce qui augmente légèrement le mouillage de particules par l'eau et favorise la formation d'émulsions huile dans eau.

Dans le cas d'un mélange de particules hydrophobes et hydrophiles stabilisant une émulsion de rapport huile/eau fixé, l'augmentation de la fraction de l'un des types de particules peut conduire à une inversion transitionnelle des phases. Par exemple, dans une émulsion eau dans huile stabilisée par la silice hydrophobe, ajouter de la silice hydrophile conduit à l'obtention d'une émulsion huile dans eau (Binks, et al., 2000b; Binks, et al., 2000c). Ce phénomène est similaire à celui observé dans le cas des émulsions stabilisées par les tensioactifs : l'ajout d'un co-émulsifiant hydrophobe en présence d'un émulsifiant hydrophile provoque l'inversion de l'émulsion.

#### 1.4.1.2 Localisation initiale des particules

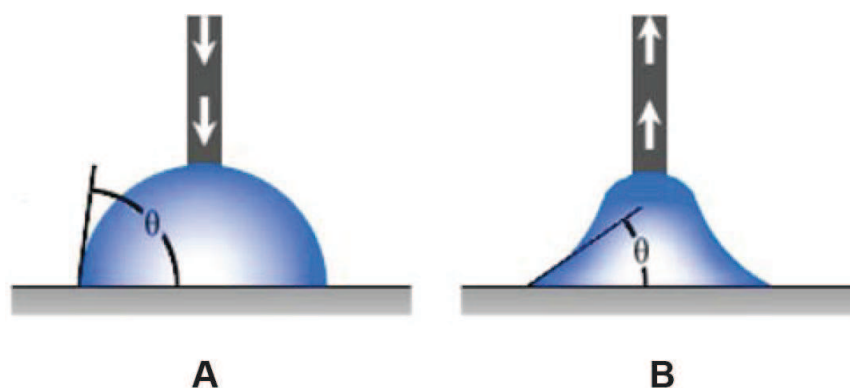
La valeur d'angle de contact seule ne détermine pas le type de l'émulsion obtenue, notamment, les particules présentant un angle de contact proche de 90° peuvent stabiliser les deux types d'émulsion. Les interactions entre les deux phases de l'émulsion et les particules stabilisantes jouent un rôle important lors de l'introduction de la deuxième phase de l'émulsion.

Yan et coll. ont démontré que les particules doivent résider dans la phase externe d'émulsion avant l'émulsification pour stabiliser des émulsions (Yan, et al., 2001). Si les particules hydrophobes sont dispersées dans l'eau avant l'émulsification, elles ont peu de probabilité de passer la barrière de l'interface et d'entrer dans la phase huileuse. Un apport d'énergie important serait nécessaire pour forcer ces particules à traverser l'interface (Asekomhe, et al., 2005).

Des particules d'hydrophobie intermédiaire, telles que des particules de silice avec 67% de groupements hydroxyles libres à la surface, sont mouillées également par l'eau et par l'huile. Elles

peuvent donc être dispersées soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase huileuse. Dans ce cas, la phase continue de l'émulsion favorisant une stabilité maximale sera celle dans laquelle les particules ont été préalablement dispersées (Binks, et al., 2000a).

Une explication possible de l'influence de la localisation initiale des particules est la différence du caractère hydrophobe pour des particules mouillées par l'eau et par l'huile. Pour des particules qui s'adsorbent à l'interface en entrant du côté de l'eau, l'angle de contact effectif est l'angle de contact au recul (dans l'eau). Au contraire, il s'agit de l'angle à l'avancée (dans l'eau) quand des particules sont adsorbées à partir de l'huile. Puisque les angles au recul sont plus petits que les angles à l'avancée (voir Figure 18), les mêmes particules se comportent comme si elles étaient plus hydrophiles, donc avec une préférence pour la stabilisation des émulsions huile dans eau. La situation inverse est observée pour des particules avec un angle à l'avancée : elles sont plus hydrophobes, donc avec une préférence pour des émulsions eau dans huile (Binks, et al., 2003). La stabilité optimale peut donc être obtenue par un simple changement de la localisation initiale des particules.



**Figure 18 : Mesure de l'angle de contact à l'avancée (A) ou au recul (B).**

La distribution des particules entre les phases huileuse et aqueuse dépend des types de phase huileuse et aqueuse utilisés, et plus précisément de l'angle de contact et de la tension interfaciale huile/eau. Pour des tensions interfaciales de l'ordre de  $36 \text{ mN.m}^{-1}$  (toluène/eau) et des particules de  $10 \text{ nm}$ , les particules hydrophiles ( $\theta < 90^\circ$ ) sont retrouvées uniquement à l'interface et dans l'eau. Les particules hydrophobes ( $\theta > 90^\circ$ ) sont distribuées préférentiellement dans la phase huileuse. Pour les tensions interfaciales très basses, de l'ordre de  $0.05 \text{ mN.m}^{-1}$ , les particules peuvent être distribuées dans deux phases (Binks, 2002c).

#### *1.4.1.3 Type et proportion de phase aqueuse et huileuse*

Le type d'huile utilisé influence la tension interfaciale, l'angle de contact avec les solides, les interactions chimiques entre la surface des particules et les liquides, et l'énergie d'adsorption des particules à l'interface (Binks, et al., 2000a; Aveyard, et al., 2003). Binks et coll. ont étudié l'effet de l'huile choisie sur la stabilisation des émulsions avec la silice modifiée (67% de groupements hydroxyles libres à la surface) (Binks, et al., 2000a). Ils ont comparé les valeurs d'angle de contact sur une surface plane avec des résultats de stabilité d'émulsions, et ils ont mis en évidence le fait que les particules stabilisent préférentiellement des émulsions eau dans huile avec des huiles polaires, et huile dans eau avec des huiles non polaires.

Pour des particules d'hydrophobie intermédiaire dispersées dans la phase huileuse, des émulsions eau dans huile peuvent être inversées par l'augmentation de la fraction d'eau pour obtenir des émulsions huile dans eau. Les émulsions sont plus stables quand la fraction volumique en eau est proche de point d'inversion de phase. Le point d'inversion dépend de la nature des particules et de leur mouillabilité, ainsi que du type d'huile, spécialement si elle est polaire. Pour une particule donnée, des émulsions stables des deux types peuvent être préparées, dépendant uniquement du ratio huile/eau (Binks, et al., 2000c).

### **1.4.2 Facteurs expérimentaux influençant la stabilité de l'émulsion obtenue**

#### *1.4.2.1 Taille et forme des particules*

La taille des particules détermine leur potentiel à rester en suspension et leur adsorption à l'interface. Expérimentalement, il a été montré que la diminution de taille des particules, au moins jusqu'à un certain point, augmente la stabilité des émulsions et diminue la taille des gouttes formées jusqu'à une taille minimale (Tambe, et al., 1994).

A ce jour, il n'y a pas d'étude systématique dans la littérature sur l'influence de la polydispersité des nanoparticules sur la stabilisation des émulsions de Pickering.

La forme et la rugosité de la surface des particules ont une influence sur leur mouillabilité. Ces deux valeurs impactent également l'hystérèse de la valeur de l'angle de contact. Afin de simplifier les calculs et l'analyse, les modèles de stabilisation d'émulsions de Pickering considèrent généralement des particules sphériques. Cependant, en pratique, les particules stabilisantes sont souvent anisotropes ou rugueuses. Ainsi, les particules d'argile ont une forme de disque, et des particules de silice pyrogénée largement utilisées pour la formation d'émulsion de Pickering forment des agrégats tridimensionnels stables, composés de particules sphériques (Binks, et al., 1999; Yan, et al., 2001). Il

n'y a pour le moment pas d'étude systématique sur le rôle de la forme des particules dans la stabilisation des émulsions de Pickering. C'est sans doute l'un des facteurs les moins bien compris.

#### 1.4.2.2 *Mouillabilité des particules*

Pour des phases aqueuse et huileuse données, le type de particule utilisé détermine la stabilité de l'émulsion formée. La mouillabilité des particules peut par exemple provoquer une coalescence rapide ou encore le changement du sens de l'émulsion. Ainsi, des particules de silice hydrophile ou très hydrophobe ne stabilisent pas efficacement des émulsions contenant du toluène et de l'eau, mais celles ayant une hydrophobie moyenne peuvent stabiliser des émulsions eau dans huile ou huile dans eau pendant au moins 2 ans (Binks, et al., 2000b).

Enfin, on peut citer un cas particulier de particules stabilisant les émulsions : les particules Janus présentent une surface inhomogène, une partie de la particule ayant été modifiée chimiquement pour la rendre hydrophile ou hydrophobe (Perro, et al., 2005; Glaser, et al., 2006). Ces particules possèdent donc un côté présentant une affinité pour la phase aqueuse et l'autre pour la phase huileuse : elles sont amphiphiles. Dans une étude théorique, Binks et Fletcher ont démontré que pour ces particules amphiphiles, l'activité à l'interface augmente jusqu'à 3 fois par rapport aux particules homogènes avec des angles de contact d'environ 90° (Binks, et al., 2001). De plus, les particules Janus peuvent présenter une activité interfaciale pour des angles de contact de valeurs extrêmes, de 0 à 180°.

#### 1.4.2.3 *Etat de dispersion des particules*

Les particules agrégées s'adsorbent plus fortement à l'interface, ce qui signifie que la suspension de particules optimale pour la stabilisation d'une émulsion est à sa limite de stabilité. De plus, des particules parfaitement dispersées ont plus de mobilité à l'interface que des particules floculées, plus massives (Tambe, et al., 1994), ce qui peut faciliter la coalescence.

Puisque la plupart des colloïdes en dispersions aqueuses sont chargés, l'addition d'électrolyte réduit le potentiel de surface et provoque la floculation. Des premiers travaux ont démontré que des particules faiblement floculées par du sel stabilisent bien des émulsions de type huile dans eau (Briggs, 1921). Pour des émulsions eau dans huile stabilisées par des cristaux de tristéarate de glycérol, la meilleure stabilisation est obtenue pour des particules légèrement floculées en présence de tensioactif (Lucassen-Reynders, et al., 1963). Dans deux cas, les émulsions les moins stables ont été obtenues pour des particules complètement floculées.

Dans les études plus récentes, une grande attention a été portée à l'état de floculation des particules de silice et son influence sur la stabilité des émulsions. Binks et Lumsdon ont étudié la silice pyrogénée hydrophile (Aerosil® 200, la taille des particules primaires est de 12nm) à pH 10, pH auquel les particules sont chargées négativement (Binks, et al., 1999). La stabilité au crémage et à la coalescence des émulsions obtenues dépend de la concentration en électrolyte (chlorure de lanthane). Les émulsions les plus stables sont obtenues avec 2 à 5mM d'électrolyte. En-dessous et au-dessus de cette plage de concentration, la déstabilisation des émulsions est observée. Il est possible que, pour de faibles concentrations en électrolyte, de petits floccs capables de stabiliser l'interface se forment, alors que lorsque la concentration d'électrolyte est trop faible, les particules sont bien dispersées et ne peuvent stabiliser suffisamment les interfaces pour empêcher la séparation des phases. Pour des concentrations trop importantes, les floccs deviennent trop volumineux et ne peuvent plus stabiliser les émulsions.

La structure des particules à l'interface des gouttelettes est également influencée par la présence d'électrolytes et par le changement du pH. Dans le système : silice hydrophile ou hydrophobe de taille 50nm et polydiméthylsiloxane (PDMS) comme huile, la cinétique d'adsorption des silices à l'interface et la structure de cette interface sont influencées par la concentration en électrolyte et le pH (Simovic, et al., 2003; Simovic, et al., 2003b; Prestidge, et al., 2004). Par conséquent, il est possible d'obtenir une monocouche avec des particules partiellement agrégées pour une silice hydrophile aux concentrations élevées en électrolyte ( $10^{-2}$  M de NaCl). Pour la silice partiellement hydrophobe, plusieurs structures ont été obtenues : une multicouche de particules non agrégées pour  $10^{-4}$  M, une couche rigide dense de particules agrégées pour  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  M, et enfin une couche très épaisse pour  $10^{-1}$  M de NaCl.

#### 1.4.2.4 Concentration des particules

Plusieurs auteurs ont observé que la taille des gouttelettes de l'émulsion augmente quand la quantité de particules diminue à quantité constante de phase dispersée : c'est le phénomène de coalescence limitée (Arditty, et al., 2003; Binks, et al., 2004).

Celle-ci consiste, au moment de l'émulsification, à former plus de surface que ce que les particules présentes sont capables de stabiliser. Les gouttes sont donc insuffisamment protégées, et coalescent. A chaque événement de coalescence, la taille de goutte augmente et la quantité d'interface diminue. Le taux de couverture des gouttes s'accroît donc, car les particules sont adsorbées à l'interface de manière irréversible (voir Paragraphe 1.3).

On arrive facilement, par des considérations géométriques, à la relation suivante :

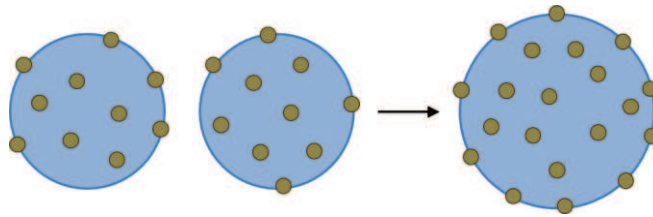
$$t_{c3} = \frac{(r_1^2 t_{c1} + r_2^2 t_{c2})}{(r_1^3 + r_2^3)^{2/3}} \quad (16)$$

où  $t_{c1}$ ,  $t_{c2}$  et  $t_{c3}$  sont les taux de couverture respectivement de la goutte 1, de la goutte 2 et de la goutte 3 résultant de la coalescence des gouttes 1 et 2, et  $r_1$ ,  $r_2$  et  $r_3$  sont les rayons respectivement des gouttes 1, 2 et 3.

Dans le cas où les deux gouttes initiales ont un rayon égal à 1 et un taux de couverture identique égal à  $t_c$ , la relation devient :

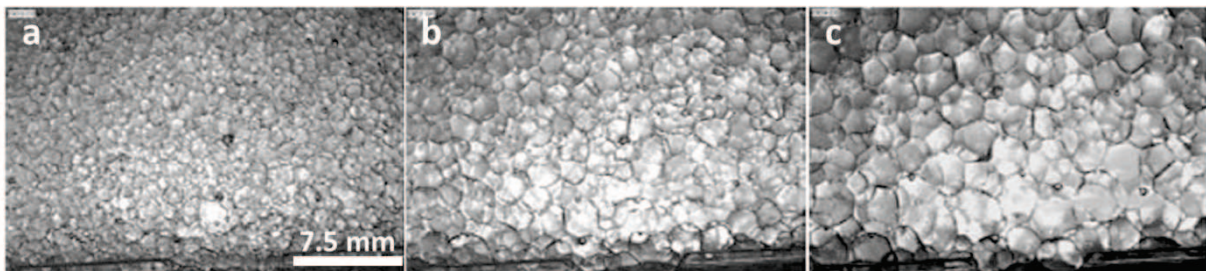
$$t_{c3} = \sqrt[3]{2} t_c \approx 1.26 t_c \quad (17)$$

Chaque événement de coalescence fait donc augmenter le taux de couverture de 26%, comme l'illustre la Figure 19.



**Figure 19 : Schéma de la coalescence de deux gouttes de taille et taux de couverture identiques.**

Lorsque le taux de couverture atteint la valeur minimale permettant d'empêcher la coalescence, les gouttes arrêtent de grossir. La distribution de taille obtenue par cette technique est relativement étroite, et la taille finale des gouttes est directement liée à la quantité de particules utilisée pour préparer l'émulsion, comme l'illustre la Figure 20.



**Figure 20 : Emulsion eau dans huile à différents temps après formation : (a) : 9 s, (b) : 21 s, (c) : 54 s (Arditty, et al., 2003).**

Comme nous l'avons vu précédemment, il est particulièrement intéressant de préparer des émulsions monodisperse. La coalescence limitée, propriété spécifique des émulsions de Pickering, peut être exploitée dans ce but. La taille limite minimale des gouttelettes dépend de la technique utilisée pour produire les gouttes.

Une concentration importante en particules ne signifie pas pour autant un recouvrement dense de l'interface. Il a été observé que la phase extérieure d'émulsion contient parfois des particules même lorsque la surface des gouttelettes n'est pas entièrement couverte (Levine, et al., 1989; Yan, et al., 1993).

Quand la quantité de particules est suffisante, on observe parfois la formation d'un réseau tridimensionnel de particules floculées dans la phase externe autour des gouttelettes, ce qui améliore la stabilité en gênant le contact mutuel des gouttelettes (Abend, et al., 2001). Par exemple, des particules d'argile forment un réseau dans l'eau et entourent les gouttelettes d'huile (Thieme, et al., 1999). L'ajout des particules dans la phase externe après préparation d'émulsion provoque la gélification de la phase externe et n'entraîne pas de diminution de la taille des gouttes (Binks, et al., 2000b; Binks, et al., 2000c).

### *1.4.2.5 Type de phase aqueuse et huileuse*

Binks et coll. ont étudié l'effet de l'huile choisie sur la stabilisation des émulsions avec la silice modifiée (67% de groupements hydroxyles libres à la surface) (Binks, et al., 2000a). Ils ont comparé les valeurs d'angle de contact mesurées en remplaçant l'eau par un solvant non-aqueux, en conservant le toluène comme phase huileuse et les particules de silice d'hydrophobie intermédiaire comme stabilisant. Le formamide permet de former une émulsion huile dans eau stable, l'éthylène glycol et le glycérol ne conviennent pas (aucune émulsion n'est obtenue), mais les meilleures conditions de stabilité sont obtenues pour les deux types d'émulsions formées avec l'eau. La stabilité des émulsions dépend donc non seulement de la phase huileuse utilisée, mais également de la phase polaire choisie.



## 1.5 Déstabilisation des émulsions

### 1.5.1 Séparation de phases

La déstabilisation des émulsions est également un problème intéressant, notamment dans le cas des émulsions de Pickering. En effet, les particules étant généralement considérées comme adsorbées de manière irréversible à la surface des gouttes (Aveyard, et al., 2003), il n'est pas facile de déclencher leur coalescence. Plusieurs auteurs décrivent néanmoins des méthodes pour provoquer la séparation des phases, mettant en jeu des stratégies diverses : arracher les particules de l'interface, modifier leurs propriétés de mouillage ou accélérer les processus de dégradation de l'émulsion.

Certaines de ces techniques nécessitent que les particules émulsifiantes possèdent des propriétés spécifiques. Melle et coll. (Melle, et al., 2005) utilisent ainsi des particules paramagnétiques de fer carbonyle très polydisperses (0.2 à 4 $\mu$ m de diamètre) pour stabiliser une émulsion de décane dans l'eau. Sous l'action d'un champ magnétique, les particules sont arrachées de l'interface et séparées des gouttes, qui peuvent donc coalescer librement. Ceci provoque la séparation complète des deux phases. Fujii et coll. (Fujii, et al., 2005) ont choisi des particules microgels nanocomposites poly(4-vinylpyridine)/SiO<sub>2</sub>, dont la balance hydrophile/hydrophobe varie fortement en fonction du pH. Ces particules stabilisent efficacement les émulsions huile (undecanol, dodecane ou miristate de méthyle) dans eau à pH 8. Lorsque le pH est abaissé à 2, les microgels gonflent et se protonent, ce qui les détache de l'interface. Les gouttes ne sont donc plus stabilisées, et l'émulsion se détruit.

D'autres méthodes sont a priori moins dépendantes des particules utilisées. Ainsi, Xia et coll. (Xia, et al., 2006) démulsiennent des émulsions eau dans décane stabilisées par des poudres de graphite (0.5 à 2.5 $\mu$ m) et des émulsions décane dans eau stabilisées par des poudres de sulfate de barium (0.2 à 0.5 $\mu$ m). De l'acide stéarique est ajouté pour modifier les propriétés de mouillage des particules et permettre la stabilisation des gouttes. Les émulsions sont ensuite traitées soit par chauffage, ce qui permet la démulsiification d'environ 70% de l'échantillon, soit par micro-ondes à 2 450 MHz. Ceci permet de démulsiifier 80 à 100% du volume d'émulsion traitée.

Enfin, il est possible de déstabiliser une émulsion en la diluant dans un solvant. Sztukowski et coll. (Sztukowski, et al., 2005) étudient des émulsions d'eau dans de l'heptol (mélange 25% heptane, 75% toluène) stabilisée par des asphaltènes et des particules solides naturelles présentes lors de l'extraction du pétrole, fines (50 à 500nm) ou grossières. Ils montrent que les émulsions eau dans huile stabilisées par les asphaltènes ou un mélange asphaltène/particules fines se déstabilisent en diluant avec du toluène le solvant initial (heptol), mais sont rendues encore plus stables par dilution avec de l'heptane. Inversement, les émulsions eau dans huile stabilisées par un mélange



asphaltène/particules grossières se déstabilisent en diluant l'heptol avec de l'heptane, et sont rendues encore plus stables par dilution avec du toluène. Dans tous les cas, ils ne parviennent pas à démulsier l'intégralité de l'échantillon traité.

### 1.5.2 Formation de gouttes non sphériques

L'une des propriétés des émulsions de Pickering est le comportement solide que peut présenter l'interface stabilisée par les particules. Ceci permet, dans certains cas, la préparation de gouttes non sphériques stables, ce qui serait impossible pour des gouttes stabilisées par des tensioactifs moléculaires. Plusieurs auteurs s'intéressent à la formation de telles gouttes non sphériques, qui peuvent être obtenues de différentes façons.

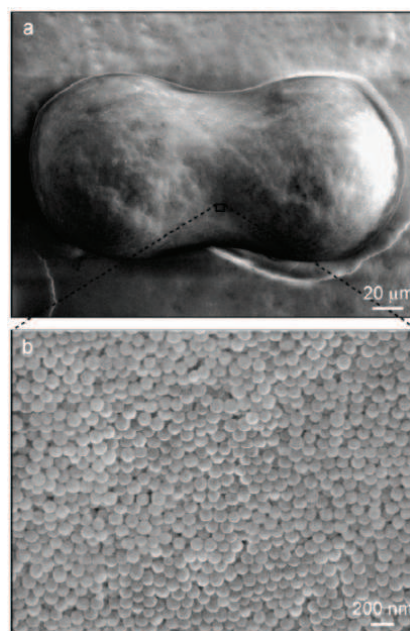
Subramaniam et coll. (Subramaniam, et al., 2005; Subramaniam, et al., 2006) étudient des bulles d'air ou des gouttes d'huile minérale dans l'eau, stabilisées par diverses particules (polystyrène monodisperse de 1.6 à 500 $\mu\text{m}$ , silice de 1.6 $\mu\text{m}$ , PMMA de 1 $\mu\text{m}$ , microparticules d'or de 1 à 3.99 $\mu\text{m}$ , ZrO de 200 à 400 $\mu\text{m}$ ). En appliquant une force mécanique sur les bulles sphériques formées par microfluidique, ils forcent la coalescence des bulles adjacentes. Après la coalescence, les particules se bloquent à l'interface, formant une coque solide qui empêche la relaxation de la bulle vers une forme sphérique. Les bulles conservent donc une forme cylindrique (voir Figure 21).



**Figure 21 : (a) : Bulles stabilisées par des particules de polystyrène (2.6 $\mu\text{m}$ ), (b) : compression des bulles entre deux plaques de verre, ce qui provoque la coalescence, (c) : la forme anisotrope persiste après le retrait des barrières mobiles (Subramaniam, et al., 2005).**

Hwang et coll. (Hwang, et al., 2010) utilisent des extendspheres creuses diélectriques micrométriques (112 $\mu\text{m} \pm 37$ ) pour stabiliser des émulsions d'eau dans du décane. Sous l'effet d'un champ électrique, les particules migrent à la surface des gouttes, découvrant ainsi des portions d'interface et permettant la coalescence. Après la fusion, les gouttes conservent des formes non sphériques. Les auteurs indiquent aussi que ce mécanisme pourrait se produire également dans le cas de gouttes stabilisées par des particules de plus petites tailles voire des nanoparticules.

Dans les travaux de Studart et coll. (Studart, et al., 2009) l'observation a été faite sur des gouttes de toluène dispersées dans l'eau stabilisées par un mélange de nanoparticules de silice ( $111 \pm 10\text{nm}$ ) et d'hexadecyltriméthylammonium de brome (utilisé pour rendre les particules partiellement hydrophobes). La coalescence bloquée se déclenche après que les gouttes de l'émulsion se sont accumulées à l'interface eau/air du fait de leur faible densité. Les gouttes conservent leur forme sphérique pendant quelques secondes avant de coalescer, ce qui permet de produire des assemblages de quelques gouttes dont la forme est contrôlée. La phase dispersée est ensuite polymérisée pour permettre l'observation des structures obtenues en MEB (voir Figure 22). Ici encore, les formes anisotropes conservées par les gouttes sont attribuées à la forte couverture en particules de l'interface qui empêche la relaxation de la goutte.



**Figure 22 : (a) : Goutte anisotrope résultant de la coalescence bloquée de deux gouttes sphériques, (b) : Particules formant une coque solide à la surface de la goutte (Studart, et al., 2009)**

## 1.6 Conclusion et objectifs de la thèse

Les émulsions de Pickering sont connues et étudiées depuis plus d'un siècle, et il existe une littérature importante sur le sujet, décrivant et expliquant un grand nombre de comportements. Cependant, de nombreuses questions demeurent sur les mécanismes de stabilisation mis en jeu. Ceci est dû principalement à la difficulté d'obtenir des systèmes parfaitement maîtrisés, tant du point de vue des particules que des gouttes constituant l'émulsion. De plus, peu d'études sont réalisées sur des nanoparticules de petite taille non agrégées.

L'objectif de ce travail sera donc la création d'une émulsion modèle permettant l'analyse fine et systématique des mécanismes permettant la stabilisation de gouttelettes par des particules solides, et plus particulièrement par des nanoparticules. Pour cela, nous chercherons tout d'abord à synthétiser des nanoparticules de silice de taille et d'hydrophobie contrôlées, monodisperses, parfaitement calibrées et caractérisées. Nous utiliserons ensuite ces nanoparticules pour stabiliser des émulsions, en nous attachant notamment à produire des gouttes monodisperses par des techniques microfluidiques.

Ces systèmes nous permettront d'étudier la façon dont les particules stabilisent les émulsions, en fonction de leurs propriétés intrinsèques (taille, hydrophobie) ou d'autres paramètres expérimentaux (force ionique de la phase aqueuse, concentration de particules, nature de la phase polaire par exemple). Enfin, nous verrons comment la déstabilisation de ces émulsions peut être provoquée. Nous étudierons les mécanismes qui permettent, selon les conditions expérimentales, la formation de gouttes non sphériques ou la rupture de l'émulsion conduisant à la séparation totale des phases.



## **Chapitre 2 :**

# **Nanoparticules de silice pour les émulsions de Pickering : méthodes de synthèse et de caractérisation**



## Table des matières

<b>2.1</b>	<b>Introduction et propriétés de la silice</b> .....	56
<b>2.2</b>	<b>Synthèse des nanoparticules de silice</b> .....	56
2.2.1	Synthèses classiques.....	56
2.2.2	Vers les dimensions nanométriques .....	58
2.2.3	Théorie de la nucléation / croissance.....	59
2.2.4	Caractérisation des nanoparticules de silice .....	65
2.2.4.1	<i>Microscopie</i> .....	65
2.2.4.2	<i>Diffusion dynamique de la lumière (DLS)</i> .....	65
2.2.4.3	<i>Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)</i> .....	66
<b>2.3</b>	<b>Modification de surface de la silice</b> .....	73
2.3.1	Surface de la silice .....	73
2.3.1.1	<i>Groupements chimiques présents en surface</i> .....	73
2.3.1.2	<i>Quantification des fonctions silanol</i> .....	74
2.3.1.3	<i>Réactivité de la surface de silice</i> .....	76
2.3.2	Silanisation des particules .....	76
2.3.2.1	<i>Les organosilanes et leur réactivité</i> .....	76
2.3.2.2	<i>Greffage d'organosilanes sur les surfaces de silice</i> .....	78
2.3.3	Caractérisation du greffage .....	79
2.3.4	Application des silices greffées.....	80
<b>2.4</b>	<b>Conclusion</b> .....	81

## 2.1 Introduction et propriétés de la silice

L'attrait pour les particules monodisperses en taille date du milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, quand Faraday décrit pour la première fois des sols d'or dont les couleurs dépendaient de la taille des particules (Faraday, 1857). L'intérêt des scientifiques fut immédiat, tout d'abord pour des raisons académiques, ces particules étant idéales pour quantifier les propriétés physiques ou les interactions de surface en fonction de la morphologie ou de la taille des colloïdes. Mais ces particules présentent également de nombreuses applications technologiques : cristaux photoniques, quantum dots, assemblages de nanoparticules entre autres.

Il n'est pas facile d'obtenir des particules monodisperses avec tous les types de matériaux. L'un de ceux qui s'y prête le mieux est la silice, ou dioxyde de silicium. Il s'agit probablement du matériau colloïdal le plus utilisé aujourd'hui. Il présente en effet des caractéristiques uniques qui le rendent particulièrement intéressant, parmi lesquelles une grande facilité de préparation, y compris de particules présentant une excellente monodispersité en taille, et une chimie riche permettant de nombreuses fonctionnalisations.

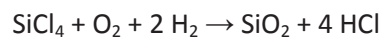
La silice est formée d'un enchaînement de tétraèdres [SiO<sub>4</sub>] liés par leurs sommets. Il existe trois formes cristallines de la silice : quartz, tridimite et cristobalite. Elle est abondante à l'état naturel, dans des minéraux (sable-quartz par exemple) et dans certaines plantes (bambou). Mais pour son usage industriel, la silice est d'origine synthétique et est amorphe. Contrairement aux silices cristallines, les silices de synthèse présentent une surface spécifique importante, compte tenu de leur géométrie et de leur porosité. Elles sont alors beaucoup plus réactives que les premières, qui sont limitées par la surface externe des cristaux.

## 2.2 Synthèse des nanoparticules de silice

### 2.2.1 Synthèses classiques

Il existe un large éventail de silices de synthèse, ces silices présentant des propriétés variées liées à la méthode de préparation employée (Iler, 1979).

Les silices d'hydroxygénation sont fabriquées à haute température à partir de tétrachlorure de silicium, dans un arc, un plasma ou une flamme, selon la réaction suivante (Greenwood, et al., 1984) :

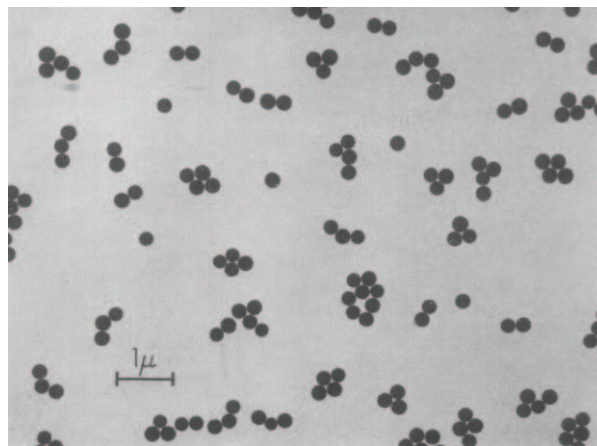




Les silices de précipitation sont obtenues par acidification d'une solution de silicate de sodium. Ce procédé, très utilisé (près de 40% de la production mondiale de silice amorphe), permet d'obtenir des silices fortement poreuses (Greenwood, et al., 1984).

Les fumées de silice sont des sous-produits générés par différents procédés tels que la fabrication du silicium, du ferro-silicium ou des silico-alliages (Vignes, 1997-1998). Elles ne subissent aucune purification ultérieure et servent principalement comme charges permettant de renforcer certains polymères.

Les silices synthétisées par voie sol-gel sont sans doute les plus étudiées de nos jours (Legrand, et al., 1990). En 1968, Stöber (Stober, et al., 1968) mit au point la première synthèse de nanoparticules inorganiques monodisperses, des particules de silice de quelques centaines de nanomètres de diamètre (voir Figure 1). La synthèse, réalisée en milieu hydro-alcoolique, repose sur l'hydrolyse de tétraesters de silice catalysée par l'ammoniac.



**Figure 1 : Particules de silice synthétisées en milieu éthanol / éthyl ester (Stober, et al., 1968)**

La méthode fut rapidement améliorée par l'utilisation du TétraiéthylOrthoSilicate (TEOS), et par un contrôle de la taille finale des particules reposant sur les proportions de TEOS et d'ammoniac utilisées (Bogush, et al., 1988). La première étape de la réaction est l'hydrolyse du TEOS pour donner  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Ce monomère se condense ensuite sur lui-même pour former les nanoparticules. La réaction peut donc s'écrire ainsi :



Ce procédé étant très sensible à la phase de nucléation, une avancée importante consista à dissocier cette étape de la croissance des particules, à travers une croissance ensemencée. Ainsi, les germes peuvent être caractérisés précisément, et les quantités de réactifs à ajouter sont adaptées en fonction de la taille finale désirée (Vanblaaderen, et al., 1992; Giesche, 1994).

Si cette synthèse est encore très utilisée aujourd'hui, elle connaît tout de même certaines limitations. En effet, elle permet de préparer des sphères de silice très monodisperses, mais la taille minimale permise reste de l'ordre de 200 à 250nm. En-deçà, la polydispersité de la distribution obtenue augmente fortement. Cependant, d'autres techniques permettent de préparer des nanoparticules très monodisperses de plus petite taille.

### **2.2.2 Vers les dimensions nanométriques**

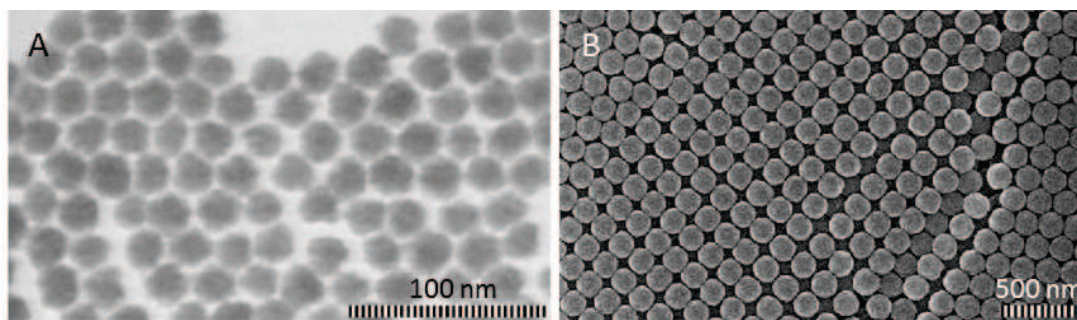
Une solution alternative permettant d'obtenir des nanoparticules monodisperses consiste à réaliser l'hydrolyse du TEOS dans une microémulsion inverse (eau dans huile) stabilisée par un surfactant adéquat. De petites quantités d'ammoniaque sont utilisées pour catalyser la réaction. En modifiant divers paramètres, comme la proportion de surfactant utilisée, le type de surfactant, ou la longueur de la chaîne alkyle du solvant organique utilisé, il est possible de faire varier la taille des particules obtenues entre 20 et 100nm (Jin, et al., 2008). Cette approche est particulièrement bien adaptée à la production de particules de diamètre compris entre 30 et 60nm, particules qui présentent une monodispersité nettement meilleure que des particules équivalentes obtenues par la méthode de Stöber (Arriagada, et al., 1999).

Cependant, cette méthode présente des inconvénients non négligeables. Elle nécessite notamment l'utilisation de grandes quantités de surfactants, ce qui implique souvent de nombreuses étapes de nettoyage et purification.

Une grande avancée a été réalisée récemment, avec la publication d'une nouvelle voie de synthèse permettant d'obtenir des particules très monodisperses de 10 à 23nm de diamètre (Yokoi, et al., 2006; Snyder, et al., 2007). Dans cette synthèse diphasique, le TEOS, éventuellement dilué dans un solvant organique inerte, constitue la phase organique supérieure. L'agitation est suffisamment douce pour éviter que cette phase ne soit dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase inférieure. Son hydrolyse est catalysée par un acide aminé, la lysine, et se produit au contact de la phase aqueuse.

Cette synthèse est rapidement étendue, pour permettre l'obtention de particules de tailles comprises entre 15 et 200nm (Hartlen, et al., 2008), grâce à une procédure en deux étapes. Les germes, d'environ 20nm de diamètre, sont d'abord formés selon la synthèse de Yokoi, en remplaçant cependant la lysine par un autre acide aminé, l'arginine. Ceci permet une meilleure robustesse de la synthèse par rapport aux variations mineures des conditions expérimentales, ce qui serait dû à la basicité plus grande de l'arginine entraînant une interaction plus forte avec la surface de silice. De plus, les concentrations d'acide aminé nécessaire à la synthèse sont plus faibles dans le cas de l'arginine que pour la lysine, ce qui permet de limiter la rugosité de la surface des particules formées. Une recroissance est ensuite réalisée selon la méthode de Stöber, pour obtenir des particules de tailles supérieures (jusqu'à 200nm et plus), tout en conservant une excellente monodispersité (voir Figure 2).

Les nanoparticules obtenues par cette méthode sont également sensibles à la vitesse d'agitation. En effet, il est possible de travailler en émulsifiant le TEOS dans la phase aqueuse grâce à une agitation forte. Les particules ainsi formées sont plus petites et plus monodisperses que celles obtenues à des vitesses d'agitations plus faibles, pour lesquelles les deux phases restent bien séparées (Yokoi, et al., 2009).



**Figure 2 : Nanoparticules obtenues en synthèse diphasique, A : particules de 18.5nm obtenues en une étape, B : particules de 141nm obtenues après 4 étapes de recroissance (Hartlen, et al., 2008).**

### 2.2.3 Théorie de la nucléation / croissance

Ces synthèses de nanoparticules reposent sur un même mécanisme : la nucléation/croissance. Ce processus permettant l'obtention de particules est étudié depuis longtemps, d'un point de vue théorique ainsi qu'à travers quelques études expérimentales. La théorie classique de la nucléation (CNT) décrit les caractéristiques de la nucléation à partir de grandeurs thermodynamiques macroscopiques. Nous allons maintenant la décrire rapidement.

Lors d'une transition de phase du premier ordre, la nouvelle phase, thermodynamiquement plus stable, apparaît au sein de la phase avec laquelle elle co-existe. Cette apparition, appelée nucléation, se fait dans des régions localisées de l'espace, les nucléis, puis se poursuit jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Lorsqu'elle n'est pas facilitée autour de certains sites privilégiés, des impuretés par exemple, la nucléation est dite homogène. Dans le cas de la synthèse de particules selon les méthodes décrites précédemment, il s'agit de la nucléation homogène d'une phase solide dans une solution sursaturée de solutés.

Dans la théorie classique de la nucléation homogène, les particules de phase solide qui nucléent sont considérées comme autant de portions sphériques de la phase solide. L'enthalpie libre de formation d'un noyau de rayon  $r$  s'écrit comme la somme d'un terme de surface et d'un terme de volume :

$$\Delta G = 4\pi\gamma r^2 + \frac{4}{3}\pi r^3 d_s \Delta\mu \quad (1)$$

où  $\gamma$  est la tension interfaciale solide/liquide,  $d_s$  est la densité du solide et  $\Delta\mu = \mu_s - \mu_l$  est la différence de potentiel chimique entre la phase solide qui apparaît et la phase liquide. Lors de la nucléation, cette dernière est négative puisque la transition de phase est induite par une plus grande stabilité thermodynamique de la phase solide. L'enthalpie libre est donc le résultat de la compétition entre le terme de surface positif, proportionnel à  $r^2$ , et le terme de volume négatif, proportionnel à  $r^3$ . Le rayon pour lequel  $\Delta G$  est maximum, nommé rayon critique, est alors :

$$r_c = \frac{-2\gamma}{d_s \Delta\mu} \quad (2)$$

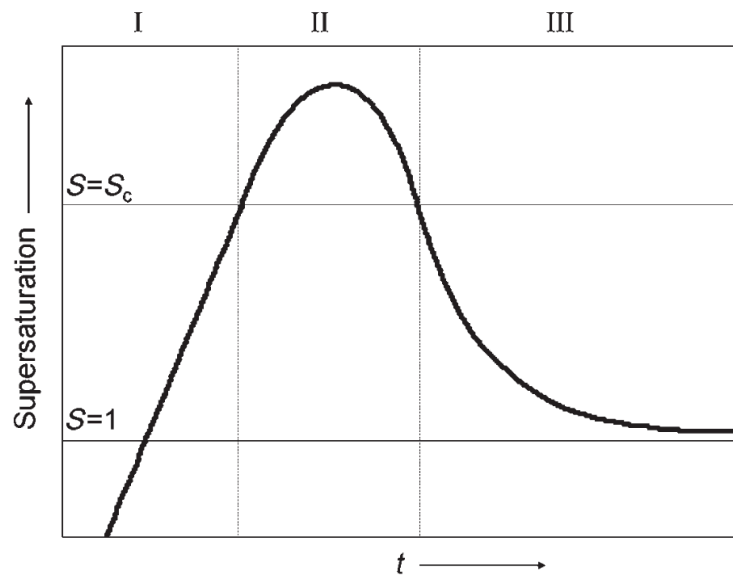
Et la barrière de nucléation est donnée par :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(d_s \Delta\mu)^2} \quad (3)$$

Cette barrière de nucléation empêche les particules de rayon inférieur au rayon critique de croître, puisque une augmentation de la taille résulterait en une augmentation de l'énergie libre. Ces particules vont donc avoir tendance à se dissoudre. Par contre, lorsqu'une particule atteint le rayon critique, sa croissance est favorisée thermodynamiquement.

Dès 1950, LaMer et Dinegar (LaMer, et al., 1950) présentent un mécanisme en trois étapes décrivant la formation de particules monodisperses d'hydroxyde de soufre, illustré par la Figure 3. Tout d'abord, la concentration de monomères en solution augmente. Lorsque la sursaturation, c'est-à-dire

le rapport entre la concentration et la solubilité du monomère, atteint une valeur critique, un pic de nucléation de germes se produit. Enfin, les germes croissent par diffusion, tandis que la concentration en monomère décroît vers sa valeur d'équilibre. La nucléation étant un phénomène brutal et rapide, tous les germes sont formés dans un laps de temps très court. Ils grossissent tous à la même vitesse par la suite, et ils atteignent par conséquent la même taille finale. La distribution finale de taille obtenue est très étroite.



**Figure 3 : Diagramme de LaMer : évolution de la sursaturation en fonction de l'avancement de la réaction (Park, et al., 2007). Phase I : période d'incubation, phase II : nucléation, phase III : croissance des particules.**

On remarque que la nucléation ne se produit pas durant la phase I, dite d'incubation, même à une sursaturation supérieure à 1, car la barrière énergétique à la nucléation est très grande. Ceci est dû au fait que le système doit évoluer spontanément d'une phase homogène à une phase hétérogène. Durant la phase II de nucléation, la sursaturation est suffisante pour permettre le franchissement de la barrière, donc la formation et l'accumulation de nucléis stables. La consommation de monomère due à la nucléation et à la croissance dépasse alors la vitesse d'apport en monomère, et la concentration en monomère décroît jusqu'à ce que la vitesse de nucléation devienne nulle. A ce moment, le système entre dans la phase III, de croissance, durant laquelle les particules grossissent tant que la sursaturation de la solution est supérieure à 1.

La synthèse biphasique décrite par Yokoï présente un intérêt particulier : il s'agit d'une synthèse possédant des caractéristiques originales (apport lent du monomère, découplage nucléation/croissance des particules) qui la rendent relativement simple à modéliser dans le cadre de la théorie classique de la nucléation. Des termes décrivant la croissance et la dissolution des particules permettent de compléter la simulation.

La fraction de monomère soluble, notée  $\Phi_i$ , augmente lentement au cours du temps, de même que la sursaturation  $S=(\Phi_i-\Phi_p)/\Phi_{eq}$ , où  $\Phi_p$  est la concentration de silice dans les particules et  $\Phi_{eq}$  est la solubilité d'équilibre des particules formées. L'évolution de  $S$  ne résulte pas seulement de l'hydrolyse du TEOS. Trois autres processus interviennent : la nucléation de nouvelles nanoparticules de silice et la croissance des particules existantes tend à abaisser  $S$ , et la dissolution de particules tend à l'augmenter. On peut alors écrire l'équation suivante :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\frac{d\phi_i}{dt} - \int_{r_0} N(r) \frac{dv(r)}{dt} dr + v_0 J_- - v_c J_+}{\phi_{eq}} \quad (4)$$

où  $N(r)$  est le nombre de particules de taille  $r$ ,  $v(r)$  est leur volume,  $J_-$  est le taux de dissolution instantané de particules atteignant un volume minimal  $v_0$  et  $J_+$  est le taux de nucléation instantané de nouvelles particules de volume  $v_c$ . Ici, le premier terme décrit donc l'augmentation de la fraction de monomère due à l'hydrolyse du TEOS. Le second est la croissance des nucléis dont le rayon est supérieur au rayon critique. Le troisième décrit la dissolution des nucléis de rayon inférieur au rayon critique, et le dernier est l'apparition de nucléis de rayon égal au rayon critique.

Tous les termes de cette expression peuvent être reliés à la sursaturation de la solution. Le terme de croissance des particules s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{dv(r)}{dt} = 4\pi r^2 K \phi_{eq} (S - e^{r^*/r}) \quad (5)$$

avec  $r^*=2\gamma v_m/kt$ ,  $\gamma$  étant l'énergie interfaciale de la silice et  $v_m$  le volume moléculaire de  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Le terme  $K$  peut prendre deux valeurs, en fonction du mécanisme limitant la croissance. Si la diffusion limite la croissance,  $K=D/r$ ,  $D$  étant le coefficient de diffusion du monomère. Si la croissance est limitée par la réaction chimique à l'interface de la particule en croissance, alors  $K$  est une constante de réaction (en m/s).

Le taux de nucléation dépend de l'énergie libre de formation des nucléis et de la concentration de monomère en solution. Il peut être écrit de différentes façons. Nous avons choisi la forme la plus classique donnée dans la théorie classique de la nucléation (Kashchiev, 2006) :

$$J_+ = \beta^* \phi_i e^{\Delta G_c/kT} \quad (6)$$

avec

$$\frac{\Delta G_c}{kT} = \frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3(kT)^3} \frac{1}{\ln(S)^2} \quad (7)$$

et  $\beta^*$  est la constante de nucléation, un paramètre indiquant la réactivité du système.

Le rayon critique des nucléis peut s'écrire de la façon suivante :

$$r_c = \frac{r^*}{\log(S)} = \frac{2\gamma v_m}{kT \ln(S)} \quad (8)$$

Il est alors possible de résoudre l'équation de l'évolution temporelle de  $r$  liée à la nucléation et à la croissance des nanoparticules. L'énergie de surface de la silice  $\gamma$  est estimée à 46mN/m, et le volume moléculaire du TEOS hydrolysé est 39.8Å<sup>3</sup>. La solubilité de la silice est calculée à l'aide de la relation suivante (Iler, 1979) :

$$\phi_{eq} = \frac{N_a 10^{\left(\frac{-810}{T} + 4.82\right)}}{M_{Si(OH)_4}} \quad (9)$$

avec  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $M_{Si(OH)_4}$  la masse molaire des monomères.

L'hypothèse la plus forte, et la plus sujette à caution de ce modèle, est l'utilisation d'une énergie interfaciale pour la nanoparticule en croissance. En effet, un nombre croissant d'études suggère que le nucléi de silice n'est pas une particule comportant une surface parfaitement bien définie, mais serait un agrégat peu dense, dont la surface ne peut pas être traitée comme celle d'un solide macroscopique (Pontoni, et al., 2002; Green, et al., 2003).

De telles valeurs ont néanmoins été proposées dans la littérature, elles sont basées sur la mesure de la solubilité de particules en fonction de leur taille. Nous avons utilisé la valeur de  $\gamma=46\text{mN/m}$ , obtenues pour des particules synthétisées à des températures inférieures à 80°C. Cependant, il faut se souvenir que l'hypothèse sur cette valeur a un impact majeur sur le résultat des simulations.

La nucléation est un phénomène difficile à étudier expérimentalement, en raison de sa nature par essence rapide et transitoire. Les échelles de temps et d'espaces, très réduites, font qu'il est difficile de mesurer le nombre de particules et leur distribution en taille pendant la nucléation.

Les premières études expérimentales concernant la nucléation de cristaux en solution font appel à des particules colloïdales de dimension micrométrique (Palberg, 1999). En effet, il existe une analogie entre les fluides atomiques et les fluides colloïdaux (Pusey, et al., 1986). Lorsque des particules colloïdales n'interagissent que via un potentiel de sphères dures, l'unique paramètre pertinent est la fraction volumique en particule  $\Phi$ , et une transition de phase fluide-solide apparaît pour  $\Phi=0.484$ . L'avantage de ces systèmes est qu'ils sont facilement observables expérimentalement : la taille des particules permet de les visualiser par microscopie, et les temps caractéristiques vont de quelques secondes à plusieurs heures.

Gasser et coll. (Gasser, et al., 2001) ont par exemple observé la nucléation de cristaux colloïdaux composés de particules de PMMA de rayon  $1.26\mu\text{m}$  par microscopie confocale. Ils ont ainsi montré que les noyaux critiques sont composés d'une centaine de particules et que la phase cristallographique est identique à celle du cristal final. La diffusion de la lumière peut également permettre d'étudier la cinétique de cristallisation dans des systèmes colloïdaux (Schope, et al., 2006). Ces études donnent accès à la fraction volumique de cristal, au nombre de cristaux, ainsi qu'à leur taille en fonction du temps. Des techniques de simulation Monte-Carlo ont aussi été développées autour de cette problématique (Auer, et al., 2001). Elles permettent de prédire le taux de nucléation des cristaux, cependant des désaccords importants entre les valeurs obtenues par ces méthodes et les expériences correspondantes ont été constatés.

Récemment, plusieurs auteurs sont parvenus à suivre la nucléation de nanoparticules par diffusion des rayons X aux petits angles, principalement grâce à de grands instruments (synchrotron) donnant accès à des résolutions en temps beaucoup plus fines que les techniques classiques. Pontoni et coll. ont ainsi observé la nucléation et la croissance de particules de silice durant la synthèse de Stöber (Pontoni, et al., 2002). Ils montrent que leur croissance s'effectue en partie par l'aggrégation de particules primaires entre elles. Polte et coll. ont suivi la nucléation et la croissance de nanoparticules d'or jusqu'à 2nm en couplant un système de mélange microfluidique et un appareil classique de diffusion des rayons X (Polte, et al., 2010). Ils observent une conversion rapide du monomère en nucléis, puis une croissance exclusivement due à la coalescence entre ces nucléis. Abécassis et coll. ont couplé SAXS et XANES pour mesurer la sursaturation de la solution en parallèle avec la taille et la forme des particules en croissance (Abecassis, et al., 2010). Ils mettent ainsi en évidence un maximum de sursaturation correspondant à la nucléation des particules, conformément au schéma



de LaMer. Ces études, en plein essor, permettent donc de progressivement mieux comprendre les synthèses de nanoparticules et les mécanismes mis en jeu.

## 2.2.4 Caractérisation des nanoparticules de silice

### 2.2.4.1 Microscopie

Afin de visualiser les nanoparticules, la solution la plus utilisée est la microscopie électronique, en transmission ou à balayage. Ces deux techniques permettent de mesurer les tailles de particules, d'obtenir une estimation de la largeur de la distribution, et d'observer leur forme précise (Stober, et al., 1968; Yokoi, et al., 2009).

L'une des limitations de cette technique est la statistique obtenue, relativement limitée. Ceci est dû au fait que le nombre de particules mesurable est fini : on se limite généralement à l'analyse de 100 à 1000 particules. Dans le cas des techniques de diffusion, au contraire, la statistique peut être bien meilleure. En SAXS par exemple, la taille du faisceau étant de 1x1mm et l'épaisseur de l'échantillon 1mm, le volume analysé est de 1mm<sup>3</sup>. Si l'on considère une suspension d'une concentration de 10<sup>15</sup> particules/mL, ce qui est courant, la mesure est effectuée sur un nombre de particules de l'ordre de 10<sup>12</sup>, une statistique impossible à obtenir par des techniques de microscopie.

### 2.2.4.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La technique de diffusion la plus couramment utilisée pour mesurer la taille des particules est la diffusion dynamique de la lumière. Les particules en suspension étant soumises au mouvement brownien, la distance entre diffuseurs varie constamment. En calculant la fonction d'autocorrélation de l'intensité mesurée, il est possible de mesurer le coefficient de diffusion translationnel des particules. On peut alors calculer leur rayon hydrodynamique  $R_H$ , c'est-à-dire est le rayon d'une sphère dure sans interactions dont le coefficient de diffusion est identique à celui mesuré :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D} \quad (10)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\eta_s$  la viscosité du solvant et  $D$  le coefficient de diffusion.

Cette technique permet d'obtenir une information sur la taille des particules, mais également sur la distribution de taille, donc la polydispersité de la population. Elle permet notamment de distinguer une distribution gaussienne d'une population bimodale.

### 2.2.4.3 Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

#### Principes généraux

La technique de diffusion des rayons X permet de caractériser un matériau traversé par un rayonnement en fonction de l'intensité qu'il diffuse (voir Figure 4). Elle est sensible à la taille, la forme, la nature chimique, la concentration des particules présentes dans l'échantillon et leurs interactions.

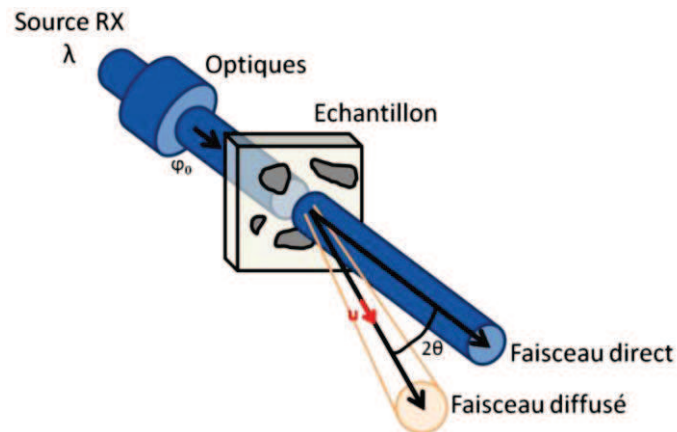


Figure 4 : Schéma de fonctionnement d'une expérience de diffusion des rayons X.

Lorsqu'un échantillon de volume  $V$  et d'épaisseur  $e_s$  est éclairé par un rayonnement (rayons X ou neutrons) de flux  $N_0$  coups/s, la partie du flux  $\Delta N$  qui est diffusée de façon élastique dans la direction avec un angle solide  $\Delta\Omega$  est donnée par la relation :

$$\Delta N = N_0 T \frac{e_s}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{u}) \Delta\Omega \quad (11)$$

avec  $T$  la transmission de l'échantillon et  $d\sigma/d\Omega(\vec{u})$  la section efficace de diffusion, caractéristique de la probabilité d'interaction entre le matériau et le rayonnement.

Afin de s'affranchir des paramètres propres au montage, tels que la valeur de l'angle solide de détection ou encore l'épaisseur de l'échantillon, on utilise l'intensité absolue de diffusion, définie comme la section efficace de diffusion par unité de volume et d'angle solide :

$$I = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{u}) = \frac{\Delta N}{N_0 T e_s \Delta\Omega} \quad (12)$$

avec :

-  $I$  : intensité absolue dans la direction  $\vec{u}$

- $d\sigma/d\Omega$  : section efficace de diffusion par unité d'angle solide
- $N_0$  : nombre de photons arrivant sur l'échantillon
- $\Delta N$  : nombre de photons diffusés par seconde dans l'angle solide  $\Delta\Omega$
- $T$  : transmittance de l'échantillon
- $e_s$  : épaisseur réelle de l'échantillon, obtenue à partir de  $T$  en supposant une loi de Beer-Lambert  $T=e^{-\mu e}$  (ce qui nécessite la connaissance du coefficient d'absorption linéaire du matériau  $\mu$  pour la longueur d'onde des rayons X du montage).

La mesure de l'intensité absolue requiert donc une mesure de l'épaisseur de l'échantillon ainsi que de sa transmission. Par ailleurs, la mesure de l'angle solide nécessite une bonne définition de la géométrie du montage expérimental, et la mesure de la grandeur  $\Delta N/N_0$  demande une efficacité de mesure comparable pour le faisceau direct et le faisceau diffusé. Le faisceau diffusé étant généralement bien moins intense que le faisceau direct, il est nécessaire d'utiliser des échantillons de référence dont ce rapport  $\Delta N/N_0$  est précisément connu. L'eau est souvent utilisée en diffusion de rayons X.

Dans le cas de la diffusion des rayons X, les diffuseurs élémentaires sont les électrons. Le signal obtenu est donc sensible aux variations de densité électronique dans l'échantillon. La longueur de diffusion est le rayon classique de l'électron  $b=0.282 \cdot 10^{-12}$  cm. Pour un matériau uniforme composé d'atomes de numéro atomique  $Z$ , de masse atomique  $M$  et de densité massique  $d$ ,  $N_a$  étant le nombre d'Avogadro, la densité de longueur de diffusion s'écrit :

$$\rho = \frac{ZdN_a b}{M} \quad (13)$$

Le contraste est alors la différence  $\Delta\rho$  entre deux constituants d'un matériau, ou entre une particule et la phase qui l'entoure.

L'intensité diffusée est proportionnelle au carré du contraste selon la loi :

$$I_m(\vec{q}) = \varphi(1 - \varphi)(\Delta\rho)^2 \int_V \gamma_0(r) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (14)$$

avec  $\gamma_0(r)$  la fonction de corrélation de l'échantillon et  $\varphi$  la fraction volumique de particules.

Expérimentalement, on obtient l'intensité en fonction de l'angle  $\theta$  de diffusion. Cette unité est convertie en vecteur de diffusion  $q$ , grandeur qui permet de s'affranchir de la longueur d'onde  $\lambda$  à laquelle on effectue l'expérience :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (15)$$

Une grande valeur de  $q$  correspondra donc à un petit élément diffusant, et inversement une faible valeur de  $q$  à un élément diffusant de taille supérieure. La diffusion aux petits angles permet ainsi la détermination de la forme, la taille ou l'état de dispersion de particules d'une taille comprise entre 2 et 100nm (voir Figure 5).

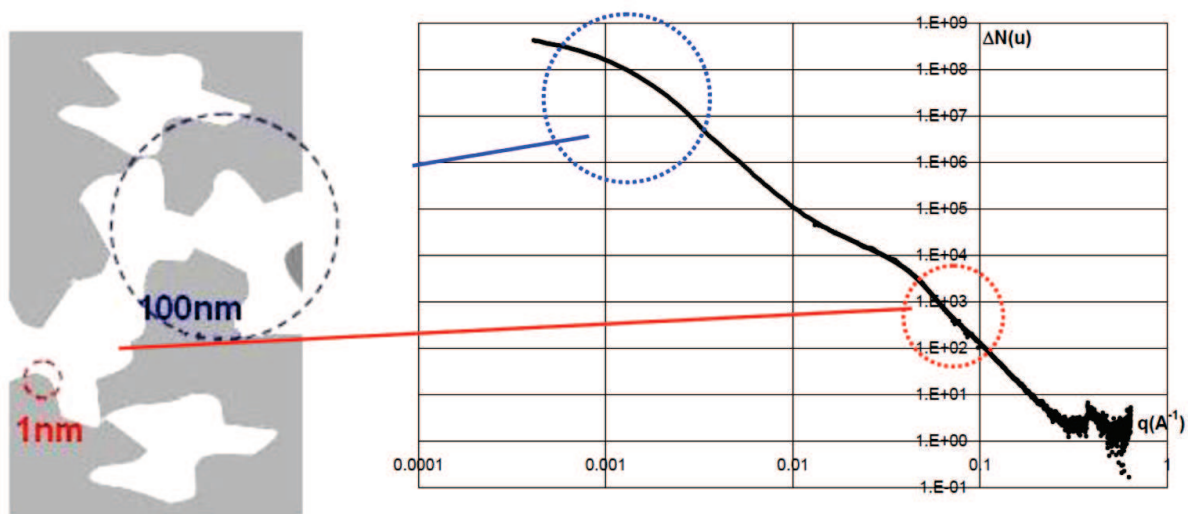


Figure 5 : Correspondance entre la longueur caractéristique de l'objet diffusant et la valeur du vecteur de diffusion.

L'intensité diffusée par un ensemble de  $N$  particules s'écrit de la manière suivante :

$$I(\vec{q}) = \varphi V_{part} P(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad (16)$$

où  $\varphi$  est la concentration de particules,  $V_{part}$  leur volume,  $P(\vec{q})$  le facteur de forme (dépendant de la forme des particules) et  $S(\vec{q})$  le facteur de structure (dépendant de leurs interactions) (Lindner, et al., 2002). Nous allons maintenant considérer ces deux termes séparément pour comprendre quelles sont les informations qu'ils contiennent.

*Facteur de forme*

Considérons d'abord le cas où les particules sont diluées et suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas interagir entre elles. Dans ce cas, l'intensité totale est égale à la somme des intensités diffusées individuellement.

Dans une orientation donnée, l'amplitude de l'intensité diffusée par une particule homogène de densité  $\rho(\vec{r})$  est donnée par la relation :

$$a(\vec{q}) = \int_{V_{part}} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (17)$$

L'intensité de la particule est ensuite calculée par :

$$I_{part}(\vec{q}) = a(\vec{q})a^*(\vec{q}) = V_{part}^2 P(\vec{q}) \quad (18)$$

avec  $P(\vec{q})$  le facteur de forme de la particule :

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{V_{part}} \iint_{V_{part}} \rho(\vec{u})\rho(\vec{v}) e^{-i\vec{q}(\vec{u}\cdot\vec{v})} d\vec{u}d\vec{v} \quad (19)$$

La somme de ces intensités sur l'ensemble des particules donne l'intensité totale d'une suspension contenant N particules identiques de volume V,  $\varphi$  étant la fraction volumique en particules dans la dispersion:

$$I_m(\vec{q}) = \frac{N}{V} V_{part}^2 P(\vec{q}) = \varphi V_{part} P(\vec{q}) \quad (20)$$

Dans le cas où la dispersion est composée de N particules identiques orientées aléatoirement, le calcul de l'intensité se fait par intégration sur l'ensemble des orientations possibles d'une particule.

Le facteur de forme est caractéristique des particules et rend compte de l'effet de leur forme sur l'intensité qu'elles diffusent. Une particule sphérique et une particule cylindrique auront ainsi deux facteurs de forme différents, et il est possible par ajustement du diagramme de diffusion de déterminer la forme d'une particule.

Dans le cas de particules sphériques, le facteur de forme s'exprime ainsi :

$$P(q) = \left[ \frac{3}{(qR)^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR)) \right]^2 \quad (21)$$

Ce facteur de forme s'annule chaque fois que  $\tan(qR) = qR$ , et la courbe présente des oscillations régulières dont le rapport des minima vaut  $\sqrt{3}$ .

Le facteur de forme contient donc toutes les informations structurales sur les particules considérées individuellement, mais il ne tient pas compte des interactions pouvant s'établir entre ces particules au sein de la dispersion.

### *Facteur de structure*

Si l'on considère le cas courant où les particules interagissent entre elles, le calcul de l'intensité diffusée contient un terme supplémentaire appelé facteur de structure  $S(q)$  tel que :

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{N-1}{V} \int_V \gamma_0(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (22)$$

avec  $\gamma_0(\vec{r})$  la fonction de corrélation des particules. Ce facteur  $S(q)$  résulte des interactions entre les particules et permet de rendre compte par exemple des effets d'écrantage ou des contributions des contre-ions présents en solution. C'est également à travers ce facteur que vont s'exprimer l'agrégation ou l'organisation des particules.

### *Effet de la polydispersité*

La prise en compte d'une polydispersité dans les dimensions des particules présentes se fait en considérant différentes populations de dimension variable, l'intensité de l'ensemble résultant de la somme des intensités de chacune de ces populations calculées séparément. Plus la polydispersité est élevée, plus le facteur de forme est susceptible de varier d'une population à l'autre, ce qui a pour effet de lisser les courbes, en particulier la partie oscillante.

Par exemple, la Figure 6 illustre l'effet d'une polydispersité gaussienne du diamètre de sphères sur leur courbe de diffusion. La distribution gaussienne est centrée sur le rayon 100Å et son écart-type est variable et reporté en légende du graphique. Une polydispersité très faible (courbe bleue, écart-type  $\sigma=4\text{Å}$ ) produit des oscillations bien marquées. Lorsque la polydispersité augmente, ces oscillations sont de plus en plus lissées jusqu'à devenir difficiles à distinguer.

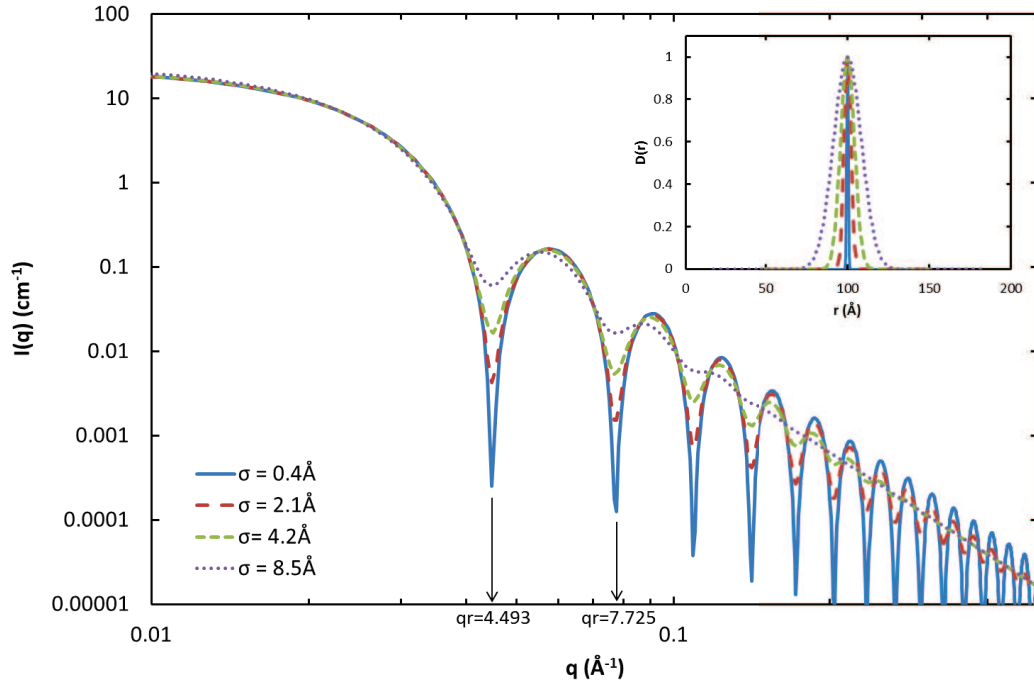


Figure 6 : Effet de la largeur d'une distribution gaussienne de sphères de rayon moyen 100Å sur la courbe de diffusion calculée.

### Traitement des données SAXS

Dans la gamme des grands  $q$ , si l'interface entre les deux milieux est plane et abrupte, l'intensité diffusée atteint le régime de Porod, dans lequel l'intensité est fonction de la nature et de la quantité d'interface entre deux milieux de différentes densités électroniques, et décroît en  $q^{-4}$ . Ce régime est décrit par l'équation suivante, dans laquelle  $S$  est la quantité totale d'interface et  $V$  le volume total :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = 2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V} = P \quad (23)$$

En remplaçant  $S$  par  $N_p S_p$  ( $N_p$  étant la concentration en nombre de particules diffusantes et  $S_p$  la surface d'une particule) et  $V$  par  $N_p V_p / \phi$  dans cette expression, on obtient :

$$P = 2\pi\Delta\rho^2 \phi \frac{S_p}{V_p} \quad (24)$$

D'autre part, le calcul du second moment de l'intensité apporte des informations sur la fraction volumique d'éléments diffusants  $\phi$ . Le second moment se calcule à partir de l'intégration de la

relation (12) sur l'ensemble des directions possibles prises par le vecteur diffusion, de la manière suivante :

$$Q = \int_0^{\infty} I_m(q) q^2 dq = 2\pi^2 \varphi (1 - \varphi) (\Delta\rho)^2 \quad (25)$$

Cette intégrale est également appelée « invariant » (Porod, 1982) car sa valeur ne dépend pas de la structure mais uniquement de la fraction volumique et du contraste entre les particules et le milieu qui les entoure.

Les données expérimentales n'étant disponibles que sur une gamme de  $q$  dépendant du montage, le calcul de l'invariant à partir de données expérimentales nécessite deux extrapolations à petit et grand angle telles que :

$$Q = Q_0^{q_{min}} + Q_{q_{min}}^{q_{max}} + Q_{q_{min}}^{\infty} = Q_0^{q_{min}} + \int_{q_{min}}^{q_{max}} I_m(q) q^2 dq + Q_{q_{max}}^{\infty} \quad (26)$$

L'extrapolation à petit  $q$  se fait en considérant que l'intensité est constante en dessous de  $q_{min}$  selon la relation suivante :

$$Q_0^{q_{min}} = \frac{q_{min}^3}{3} I_m(q_{min}) \quad (27)$$

Cette correction est souvent faible devant la valeur totale de l'invariant.

Une extrapolation plus exacte par un régime de Guinier (supposant  $q_{min} \cdot R_g \ll 1$ ) apporterait une correction du 2<sup>nd</sup> ordre :

$$Q_0^{q_{min}} \approx \frac{q_{min}}{3} I_0 \quad (28)$$

Cette extrapolation nécessite de vérifier l'approximation de Guinier  $q_{min} \cdot R_g \ll 1$ , ce qui n'est pas toujours le cas. Par exemple, elle ne sera pas possible en cas d'agrégation des particules (ce qui provoque une remontée de l'intensité à petit  $q$ ).

A grand  $q$ , lorsqu'on atteint un régime de Porod, l'intensité décroît en  $q^{-4}$ . L'extrapolation se fait alors en traçant  $I(q)q^4$  en fonction de  $q$ . Le plateau observé lorsque  $q$  tend vers l'infini est décrit par la formule suivante :

$$Q_{q_{max}}^{\infty} = q_{max}^3 I_m(q_{max}) \quad (29)$$



Cette correction, plus importante, peut dépasser 20% de la valeur totale de l'invariant. Elle n'est possible que dans les cas où un régime de Porod est effectivement observé.

Lorsque les extrapolations aux petits et grands angles ne sont pas possibles, seule une valeur expérimentale de l'invariant peut être calculée, sur la gamme de  $q$  accessible expérimentalement :  $[q_{\min}, q_{\max}]$ .

La mesure de l'invariant permet de déterminer le rapport surface/volume des particules, sans faire d'hypothèse sur leur forme ou leur taille. Pour cela, on combine les équations 24 et 25, ce qui permet d'écrire l'expression suivante :

$$\frac{S_p}{V_p} = \frac{\pi P}{Q} \quad (30)$$

Pour des particules sphériques, le rapport  $\frac{S_p}{V_p}$  est minimal et vaut  $\frac{3}{r}$ .

## 2.3 Modification de surface de la silice

### 2.3.1 Surface de la silice

#### 2.3.1.1 Groupements chimiques présents en surface

La surface de la silice est constituée de deux types d'atomes de silicium : les ponts siloxanes Si-O-Si et les groupements silanols Si-OH. Ce sont ces derniers qui pourront être à l'origine d'interactions ou de réactions chimiques entre les particules et des composés chimiques.

On distingue trois types de groupements silanols, possédant des réactivités différentes (Iler, 1979; Zhuravlev, 2000) :

- les groupements silanols isolés ou libres, pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface,
- les groupements silanols vicinaux ou pontants, où deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaison hydrogène,
- les groupements silanols géminés, pour lesquels deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène (Morrow, et al., 1990).

Lorsqu'elle est en contact avec l'air ambiant, la surface de la silice se couvre de molécules d'eau. La quantité ainsi adsorbée dépend du type de silice étudiée, d'un éventuel prétraitement thermique et surtout de l'état d'hydroxylation de la surface. Selon Tripp et Hair, la quantité d'eau adsorbée serait de 2,5 à 4 molécules d'eau/nm<sup>2</sup> (Tripp, et al., 1992). Ces molécules, liées entre elles par des liaisons hydrogène, constituent un réseau sur la surface de la silice.

### 2.3.1.2 Quantification des fonctions silanol

L'interaction entre les composés organiques et la surface de la silice se faisant par l'intermédiaire des silanols de surface, il est important de pouvoir les quantifier. Les techniques utilisées pour y parvenir peuvent être classées en trois grandes catégories : calculs théoriques, méthodes physiques et méthodes chimiques. Chacune présente certaines difficultés, qui impliquent que les résultats doivent être considérés avec précaution.

Les calculs théoriques précis se limitent à des silices possédant une structure cristalline bien définie, du type cristobalite, pour laquelle il est possible de développer un modèle simple (Peri, et al., 1968). Pour des silices amorphes, le taux de silanols peut être estimé sur la base de la surface spécifique mesurée, en considérant l'hypothèse d'une distribution homogène des hydroxyles sur la surface et en considérant une distance moyenne de 5Å entre les atomes de silicium de deux SiOH adjacents (Peri, et al., 1968; Lee, 1968).

La méthode physique la plus utilisée est la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (Hair, et al., 1996). Dans la zone du moyen infrarouge (400-4000cm<sup>-1</sup>), il est difficile de distinguer l'eau physisorbée sur les silanols en interaction, et d'attribuer les différentes bandes qui se superposent. La zone du proche infrarouge (4000-8000cm<sup>-1</sup>), ne présentant pas ces inconvénients, est plus adaptée à des fins de quantification.

La spectroscopie Raman (Humbert, 1995; Gnado, et al., 1996) permet également de caractériser les silices amorphes. Les silanols sont détectés par les vibrations d'élongation O-H et Si-OH situées respectivement dans la zone des 3400-3800cm<sup>-1</sup> et 960-990cm<sup>-1</sup>. La zone 200-600cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations des liaisons Si-O des ponts siloxanes.

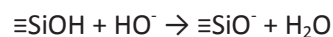
L'analyse thermogravimétrique est aussi utilisée pour estimer la densité de silanols (Legrand, et al., 1990; Mueller, et al., 2003). S'il est parfois difficile de différencier la déshydratation de la déshydroxylation, ces deux phénomènes peuvent toutefois être distingués par déconvolution de la courbe de thermogravimétrie différentielle.

Enfin, plus récemment, des études par RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  ont permis d'évaluer la densité de silanols (Sindorf, et al., 1983; Leonardelli, et al., 1992; Mueller, et al., 2003). La précision de la mesure est cependant limitée par le recouvrement des différents signaux et par le fait qu'il est impossible de distinguer les groupements OH internes de ceux présents en surface.

Les méthodes chimiques, quant à elles, consistent à faire réagir les silanols de surface avec des composés chimiques, puis à doser la quantité ainsi fixée à la surface (Mueller, et al., 2003; Derouet, et al., 1998). De nombreux composés ont été utilisés dans ce but, tels que le trichlorure de bore, le tétrachlorure de titane, le diazométhane,  $\text{LiAlH}_4$  ou certains organosilanes. Cependant, du fait des encombrements stériques des groupements utilisés, il existe une limite supérieure, de l'ordre de  $2.5 \text{ OH/nm}^2$ , au-delà de laquelle cette méthode n'est plus applicable.

Le titrage Karl Fischer, basé sur le dosage de l'eau, peut aussi être utilisé pour quantifier les silanols (Gilman, et al., 1951). En effet, dans un mélange pyridine-méthanol, la réaction d'estérification qui se produit entre le méthanol et les hydroxyles libère de l'eau qui peut alors être dosée (Legrand, et al., 1990; Morrow, et al., 1990; Sneh, et al., 1995).

Des méthodes de titrage acido-basiques ont également été développées (Sears, 1956; Kellum, et al., 1968). Elles sont basées sur la relation linéaire qui existe entre la surface spécifique des nanoparticules de silice et la quantité de soude consommée selon la réaction suivante :



De façon symétrique, il est possible de titrer les silanols de surface à l'aide d'un acide, par exemple l'acide chlorhydrique, si l'on part d'un pH basique ou neutre.

Enfin, la deutération, par échange à l'eau lourde ou d'autres molécules (par exemple des alcools deutérés) est aussi utilisée (Zhuravlev, 1987; Zhuravlev, 2000). Elle est alors couplée avec une méthode de détection physique, l'infrarouge ou la spectrométrie de masse par exemple (Vanblaaderen, et al., 1993). Cette méthode présente l'avantage de cibler spécifiquement, sous certaines conditions, les hydrogènes de surface, sans affecter le cœur des particules. Cependant, elle ne permet pas de distinguer l'eau adsorbée ou les différents types de silanols.

La concentration des silanols de surface varie fortement selon le type de silice considérée et sa méthode de synthèse. Voici quelques-unes des valeurs que l'on peut trouver dans la littérature (Iler, 1979) :

Silice hydroxygénée :  $2\text{-}4 \text{ OH/nm}^2$

Gel de silice : 3-5 OH/nm<sup>2</sup>

Silice de précipitation : 7-8 OH/nm<sup>2</sup>

Ces valeurs, purement indicatives, peuvent largement varier selon les traitements thermiques ou en atmosphère à humidité contrôlée subis par la silice. De plus, lorsque l'on s'intéresse à la réactivité de la surface, la concentration des silanols n'est pas le seul critère à prendre en compte : leur accessibilité peut également jouer un rôle majeur.

### 2.3.1.3 Réactivité de la surface de silice

Les ponts siloxanes étant très peu réactifs chimiquement, la réactivité de la silice s'explique principalement par la présence des silanols de surface. Ils présentent en effet un pKa de  $7,0 \pm 0,2$  et le point isoélectrique de la silice se situe aux alentours de pH 2 (Iler, 1979; Etienne, et al., 2003). Le pH du milieu modifie donc l'état de protonation des groupements hydroxyles ainsi que la charge de surface, ce qui influence la réactivité de la surface.

De plus, la réactivité des sites de surface varie selon le type d'hydroxyle considéré (Morrow, et al., 1990; Derouet, et al., 1998; Zhuravlev, 1987). En effet, les silanols libres et géminés sont les sites les plus réactifs, alors que les silanols vicinaux interagissent plus faiblement à cause du réseau de liaisons hydrogènes qui les relie. L'activité chimique de la surface dépend donc de la concentration et de la distribution des différents types de groupements hydroxyles (Zhuravlev, 2000).

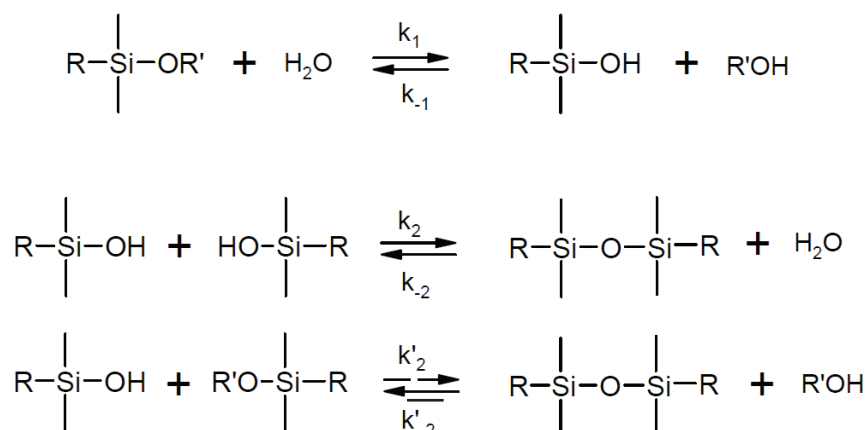
## 2.3.2 Silanisation des particules

### 2.3.2.1 Les organosilanes et leur réactivité

Un organosilane est un composé organo fonctionnel de formule générale  $R_nSiX_{(4-n)}$ , avec  $n=1, 2$  ou  $3$ , X désignant un groupement hydrolysable et R un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur d'une fonction intéressante pour interagir avec le milieu d'application. Parmi les organosilanes, nous nous concentrerons sur les organoalcoxysilanes, dont la formule est  $R_nSi(OR')_{(4-n)}$ .

La réactivité des organosilanes est largement décrite dans la littérature (Osterholtz, et al., 1992). Lorsqu'un organoalcoxysilane se trouve en présence d'eau, la première réaction qui a lieu est l'hydrolyse des groupements alcoxy en silanols. Dès la première hydrolyse réalisée, le silane peut condenser sur lui-même (homocondensation) pour former des dimères ou des oligomères, ou sur une surface d'oxyde (greffage) afin d'en modifier les propriétés.

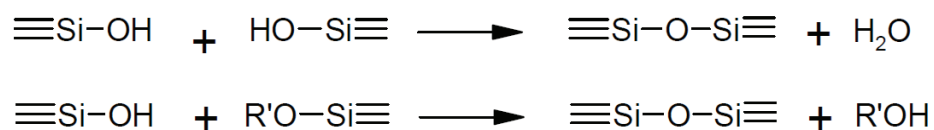
Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Le paramètre le plus important influençant ce mécanisme et, par conséquent, la cinétique de cette réaction est le type de catalyse utilisé. En effet, l'hydrolyse est catalysée en milieu acide ou basique (Daniels, et al., 1999). Elle est minimisée autour de pH 7 et favorisée en milieu acide. En revanche, en milieu basique, l'hydrolyse est en compétition avec la condensation et constitue l'étape limitante (Brinker, et al., 1982).

Les réactions de condensation des organoalcoxysilanes mettent en jeu les fonctions silanols formées lors de l'hydrolyse du silane, et conduisent à la formation de liaisons siloxanes Si-O-Si.

Deux types de réactions peuvent se produire : une réaction d'oxolation ou une réaction d'alcoxolation, selon les équations-bilan suivantes :



Ces réactions de substitution nucléophiles s'accompagnent du départ d'une molécule d'eau (pour l'oxolation) ou d'alcool (pour l'alcoxolation). De la même manière que pour les réactions d'hydrolyse, la condensation est fortement dépendante du pH. Elle est minimale autour de pH 2 (Daniels, et al., 1999; Devreux, et al., 1990).

Un facteur influençant fortement les cinétiques de ces réactions est la composition du solvant. Jusque dans les années 1990, la très grande majorité des études a été réalisée en milieu purement organique, dans des solvants de type hydrocarbures (Schmidt, et al., 1984). Cependant, depuis plusieurs années, des études en milieu mixte eau/alcool, voire totalement aqueux, ont été publiées

(Nishiyama, et al., 1989; Choi, et al., 1998). L'augmentation de la concentration en eau permet de déplacer les équilibres des réactions d'hydrolyse, jusqu'à atteindre l'irréversibilité de la réaction lorsque l'on se trouve en large excès d'eau.

Enfin, la présence de particules de silice dans le milieu réactionnel affecte les vitesses d'hydrolyse et de condensation des organosilanes, la surface de SiO<sub>2</sub> agissant comme un catalyseur hétérogène de la réaction grâce à l'acidité des silanols de surface (Daniels, et al., 1999; Nishiyama, et al., 1989). Ceci accélère la cinétique de la réaction.

#### 2.3.2.2 Greffage d'organosilanes sur les surfaces de silice

Il existe relativement peu de travaux dans la littérature consacrés aux mécanismes de greffage proprement dit des organosilanes sur la silice. Il est généralement admis que le greffage d'une molécule organique sur la silice a lieu via son interaction avec les silanols de la surface. Pourtant, dans certaines conditions, un mécanisme de fonctionnalisation par ouverture des ponts siloxanes est postulé (Price, et al., 2000).

Le mécanisme classique consiste tout d'abord en l'hydrolyse des groupements alcoxy du silane. Celui-ci peut alors se condenser sur lui-même et/ou simultanément s'adsorber par liaisons hydrogène sur la surface de la silice. La dernière étape est la condensation entre le silane hydrolysé et les groupements silanols de la silice (Arkles, 1977; Sutra, et al., 1999). Pour les silanes multifonctionnels, les fonctions qui n'ont pas réagi avec la surface sont généralement hydroxylées par l'eau présente dans le milieu. Ces groupements sont donc susceptibles d'induire des condensations ultérieures, conduisant à des architectures plus complexes. On parle ainsi de polymérisation horizontale par rapport à la surface de la silice pour un recouvrement idéal, et de polymérisation verticale lorsque des structures tridimensionnelles sont formées sur la surface (Arkles, 1977; Johansson, et al., 1999). L'utilisation d'organosilanes monofonctionnels permet d'éviter ces difficultés.

Le mécanisme de greffage par ouverture de ponts siloxanes se produit lorsque la réaction est réalisée en milieu organique totalement anhydre sur une surface parfaitement déshydratée, l'absence d'eau empêchant l'hydrolyse du silane. La réaction se produit alors directement entre la surface et les groupements réactifs de l'organosilane. La première étape consiste en l'ouverture de ponts siloxanes selon une attaque nucléophile, elle est suivie par la condensation d'un second alcoxy sur un silanol voisin (Price, et al., 2000; Sutra, et al., 1999).

### 2.3.3 Caractérisation du greffage

Le recouvrement de surface peut être caractérisé de façon quantitative, mais aussi structurale, en termes de taux de condensation et de répartition spatiale des greffons. Pour cela, il existe une large variété de techniques chimiques, spectroscopiques et physiques.

Le premier paramètre permettant de caractériser le recouvrement de surface est la densité de chaînes greffées par unité de surface du solide. La mesure de cette densité est beaucoup plus complexe qu'il n'y paraît. En effet, les techniques classiques de dosage de la fraction organique (analyse thermogravimétrique ou analyse élémentaire) ne suffisent pas pour obtenir une mesure précise (Ramos, et al., 1998; Bauer, et al., 2001). Il faut tout d'abord s'assurer de l'élimination de tout solvant physisorbé, tout agent de silanisation non lié à la surface, mais aussi de l'absence de groupements alcoxy résiduels sur les chaînes greffées ou sur la surface. De plus, l'analyse thermogravimétrique nécessite une précaution supplémentaire lors de l'interprétation, liée à la déshydroxylation des silanols formés après l'élimination des chaînes organiques.

L'analyse de la forme de l'isotherme d'adsorption d'azote à basse pression peut fournir des renseignements sur la nature et la force des sites de surfaces interagissant avec l'azote (Kruk, et al., 2001). Grâce à la résolution numérique de l'équation décrivant ces phénomènes d'adsorption, il est possible d'extraire un profil des énergies d'adsorption sur la surface, ce qui permet de distinguer différents types de recouvrement. Ceci permet également de déterminer la constante CBET, liée à l'énergie d'adsorption de la première couche de gaz, qui peut quantifier l'interaction adsorbant-surface et être corrélée à l'hydrophobie de la surface (Newalkar, et al., 2000).

La mesure de l'angle de contact entre le matériau et l'eau est couramment utilisée pour des surfaces planes. Il est possible d'estimer l'énergie de surface à l'aide d'un diagramme de Zisman (Fox, et al., 1950; Ulman, 1991), qui consiste à mesurer l'angle de contact de la surface à caractériser avec différents liquides de tension de surface connues. On trace ensuite le cosinus de l'angle de contact mesuré en fonction de la tension de surface du liquide : l'intersection entre l'extrapolation de la droite obtenue et la droite  $\cos\theta = 1$  (correspondant à un angle de contact nul) donne l'énergie de surface du matériau.

Cependant, mesurer l'angle de contact est plus délicat dans le cas de poudres comprimées où la rugosité de la surface peut devenir une source importante d'incertitude. Certains auteurs ont néanmoins obtenu des résultats de mesures d'angles de contact cohérents avec les expériences d'adsorption d'eau réalisées sur les mêmes matériaux (Belyakova, et al., 1999). Les différentes techniques utilisées pour évaluer l'angle de contact de particules sont été développées dans le

chapitre 1. Il faut cependant noter que la rugosité ou l'inhomogénéité chimique des surfaces influencent la mesure de l'angle de contact. Dans ce cas, la valeur de l'angle de contact ne reflète pas nécessairement les propriétés de mouillage de surface (Pakhovchychyn, et al., 1995). La validité de l'angle de contact pour décrire le mouillage partiel de particules très petites ou agrégées est donc sujette à caution.

Il est également possible de caractériser l'hydrophobie des silices greffées en s'attachant non pas à évaluer la quantité d'organosilanes présents en surface, mais en mesurant le nombre de fonctions silanol libres. Pour cela, les techniques décrites au paragraphe 2.3.1 peuvent être utilisées. La méthode la plus couramment utilisée est sans doute la titration des silanols par un acide ou une base, qui permet de définir un pourcentage de silanols résiduels directement lié à l'hydrophobie de la surface greffée (Sears, 1956).

La description structurale de la couche greffée s'effectue généralement grâce à la RMN du solide du silicium-29 (Derouet, et al., 1998; Sutra, et al., 1999). Elle est très largement utilisée afin de prouver qu'il y a eu greffage. Cette technique permet en effet de mettre en évidence la présence de l'organosilane sur la surface de la silice, en distinguant également des molécules adsorbées de celles liées par une liaison covalente. C'est une technique bien adaptée pour déterminer la structure des espèces présentes à la surface, cependant le greffage est difficile à quantifier, hormis sur des silices à hautes surfaces spécifiques présentant de forts taux de greffage.

La seconde technique la plus utilisée pour caractériser la structure du recouvrement est l'infrarouge (Bauer, et al., 2001; Fadeev, et al., 2002). En mesurant le rapport d'intensité des bandes caractéristiques du silane avec celle des ponts siloxanes, il est possible de quantifier la concentration en silane sur la surface. De même que la RMN, la spectroscopie infrarouge ne permet d'être quantitatif que pour des taux de greffage relativement importants.

#### **2.3.4 Application des silices greffées**

Les silices modifiées possèdent de nombreux domaines d'application. La principale est sans doute l'utilisation comme phases stationnaires en chromatographie gazeuse et liquide pour la séparation de produits organiques (Price, et al., 2000). Elles sont également utilisées pour la séparation sélective d'ions ou de métaux présents à l'état de traces dans les eaux naturelles (Etienne, et al., 2003). La très



grande surface spécifique des silices modifiées, ainsi que la diversité des fonctions utilisées pour modifier la silice, les destine naturellement à la catalyse (Brunel, 1999; Price, et al., 2000). Un autre domaine d'application est le renforcement de polymères. Le greffage d'agents de couplage modifie de façon radicale les propriétés de surface des particules et, par conséquent, les interactions avec l'élastomère utilisé. Il permet alors d'optimiser les propriétés mécaniques du vulcanisat (Derouet, et al., 1998; Perruchot, et al., 2001).

Enfin, ces particules sont idéales pour la stabilisation d'émulsions de Pickering. Leurs propriétés (taille, hydrophobie) peuvent être adaptées au système choisi, et la très bonne monodispersité qu'il est possible d'atteindre permet d'en faire un système modèle pour l'étude systématique de ces émulsions.

## 2.4 Conclusion

La silice est donc un matériau avantageux et bien connu. Des méthodes de synthèses éprouvées permettent d'obtenir des nanoparticules aux propriétés intéressantes : bonne monodispersité, hydrophobie contrôlée.

L'utilisation de ces synthèses dans la suite de ce travail nous permettra de préparer des particules bien maîtrisées et contrôlées afin de pouvoir rationaliser leurs comportements, tant en suspension qu'aux interfaces, et de mieux comprendre les mécanismes qui permettent la stabilisation des émulsions de Pickering. Notamment, nous nous attacherons à travailler avec de petites particules (de rayon inférieur à 20nm) non agrégées en suspension, une gamme peu étudiée jusqu'ici.

Nous verrons également que les synthèses diphasiques de nanoparticules de silice sont également intéressantes en ce qu'elles sont un système de choix pour appliquer et éprouver la théorie classique de la nucléation. Ceci est dû au fait que l'apport en monomère dans la phase aqueuse est lent, de même que les cinétique de nucléation et de croissance des particules.

Dans le prochain chapitre, nous étudierons l'effet de différents paramètres expérimentaux afin d'identifier les conditions expérimentales de synthèses optimales pour l'obtention de nanoparticules monodisperses de petite taille. Nous tenterons également de mieux comprendre la synthèse de ces particules à travers la théorie classique de la nucléation/croissance.



## **Chapitre 3 :**

# **Synthèse et caractérisation de nanoparticules de silice**



## Table des matières

<b>3.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>86</b>
<b>3.2</b>	<b>Mode opératoire .....</b>	<b>86</b>
3.2.1	Synthèse .....	86
3.2.2	Greffage des nanoparticules .....	87
<b>3.3</b>	<b>Caractérisation des nanoparticules.....</b>	<b>88</b>
3.3.1	Détermination du rayon moyen des particules.....	88
3.3.2	Détermination de la polydispersité de la distribution .....	89
3.3.3	Détermination de la concentration de la suspension .....	91
3.3.4	Détermination de la forme des particules .....	93
3.3.5	Détermination de l'hydrophobie des particules .....	95
3.3.6	Détermination de l'agrégation des particules.....	96
<b>3.4</b>	<b>Effet des principaux paramètres expérimentaux.....</b>	<b>96</b>
3.4.1	Conditions de synthèse .....	96
3.4.2	Suivi cinétique de la réaction .....	98
3.4.2.1	<i>Cinétique temps longs</i> .....	98
3.4.2.2	<i>Cinétique temps courts</i> .....	100
3.4.3	Etats finaux.....	104
3.4.3.1	<i>Rendement et vérification de la densité des particules synthétisées</i> .....	104
3.4.3.2	<i>Effet du catalyseur utilisé</i> .....	105
3.4.3.3	<i>Effet de la vitesse d'apport du monomère</i> .....	107
3.4.3.4	<i>Effet de la température de réaction</i> .....	115
3.4.3.5	<i>Conclusions</i> .....	119
<b>3.5</b>	<b>Modifications de surface des particules.....</b>	<b>120</b>
3.5.1	Caractérisation des particules greffées .....	120
3.5.2	Etat de dispersion des particules en suspension.....	124
3.5.3	Isothermes de Langmuir.....	126
<b>3.6</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>129</b>

### 3.1 Introduction

Il existe une littérature abondante sur les émulsions de Pickering, cependant beaucoup d'études sont effectuées avec des particules présentant un certain nombre de limitations : polydispersité, agrégation partielle, caractérisation parfois médiocre. De plus, la majorité de ces études utilisent des particules relativement grosses (100 à 5000nm). Dans ce travail, nous avons cherché à créer un système modèle permettant une meilleure compréhension des mécanismes à l'œuvre dans la stabilisation des émulsions de Pickering, ainsi que l'effet de certaines caractéristiques des particules utilisées. En particulier, nous avons souhaité travailler avec des particules de petite taille (5-30nm de rayon), une gamme peu étudiée jusqu'ici, afin de comprendre comment ces nanoparticules peuvent stabiliser des émulsions de Pickering.

Nous avons donc cherché à obtenir des nanoparticules aux propriétés précises : petite taille, monodispersité, bonne dispersion en suspension, hydrophobie connue et caractérisée. Pour ce faire, nous avons utilisé la synthèse de nanoparticules de silice décrite par Yokoi (Yokoi, et al., 2006) et par Hartlen (Hartlen, et al., 2008). Nous montrerons dans ce chapitre que la variation d'un certain nombre de paramètres expérimentaux permet une meilleure compréhension de cette méthode de synthèse et l'obtention de nanoparticules présentant les caractéristiques recherchées. Ces nanoparticules seront ensuite caractérisées par des techniques de diffusion (SAXS, DLS), d'imagerie (MEB, MET), ou physico-chimiques (zétamétrie, titration).

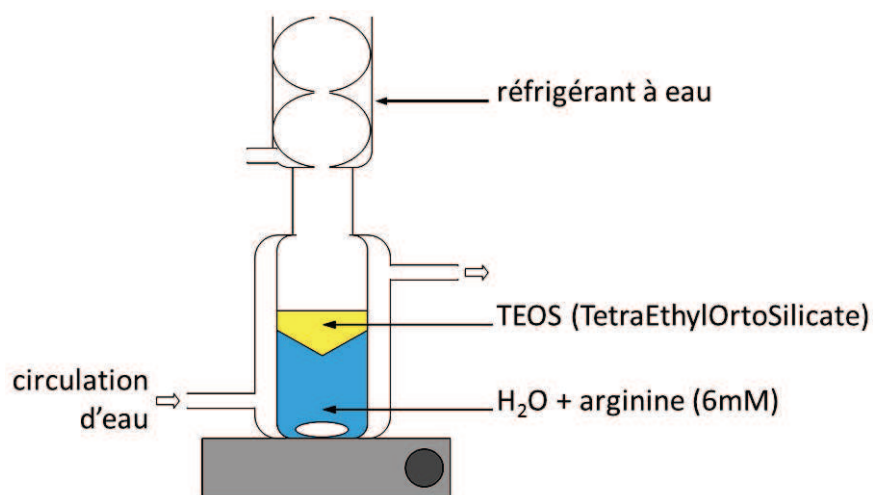
### 3.2 Mode opératoire

#### 3.2.1 Synthèse

La synthèse des particules de silice est effectuée selon le protocole décrit par Yokoi (Yokoi, et al., 2006; Yokoi, et al., 2009) et par Hartlen (Hartlen, et al., 2008), à partir de tétraéthylorthosilicate (TEOS) catalysé par de l'arginine, selon les équations bilans suivantes :



La première étape correspond à l'hydrolyse du TEOS, puis les  $\text{Si}(\text{OH})_4$  formés réagissent entre eux par oxolation et ololation pour former un polymère de silice qui se condense ensuite en nanoparticules. La réaction est effectuée dans un réacteur en verre à double paroi, chauffé par une circulation d'eau à température régulée et muni d'un réfrigérant à eau (voir Figure 1).



**Figure 1 : Schéma du réacteur double-parois utilisé pour les synthèses de nanoparticules.**

La solution d'arginine (6mM) et le cyclohexane éventuellement utilisé sont d'abord chauffés à la température désirée sous agitation douce. La vitesse d'agitation est ensuite ajustée et le TEOS est ajouté. La réaction est poursuivie pendant une durée comprise entre 24 et 72 heures.

Plusieurs paramètres influençant les nanoparticules obtenues sont étudiés. Trois différents réacteurs sont utilisés, de volumes différents : 40mL, 200mL et 2000mL. Les conditions d'agitation choisies permettent soit une agitation douce des deux phases restant bien séparées l'une de l'autre, soit la dispersion de la phase huileuse sous forme de gouttelettes dans la phase aqueuse. La température de réaction est variée entre 25°C et 85°C. Enfin, l'influence du rapport stœchiométrique entre quantité de cyclohexane et de TEOS est étudiée.

Après synthèse, les nanoparticules sont lavées par ultracentrifugation sur membrane de 30kDa, la phase dispersante étant remplacée trois fois par de l'eau Milli-Q (résistivité 18.2MΩ.cm). Ceci permet l'élimination de l'arginine et de l'éthanol formé durant la réaction de condensation du TEOS. La suspension est ensuite caractérisée par SAXS (diffusion des rayons X aux petits angles), afin de déterminer la concentration, le rayon et la polydispersité des particules obtenues (voir paragraphe 3.3). Certains échantillons sont également observés par microscopie électronique.

### 3.2.2 Greffage des nanoparticules

Afin que les particules présentent une affinité pour les interfaces et qu'elles puissent s'y adsorber, il est nécessaire de les rendre partiellement hydrophobes. Ceci est effectué par greffage d'un

organosilane, le triméthyléthoxysilane (TMES) à leur surface. Les particules sont alors utilisées après synthèse, sans lavage ni dilution. Elles sont placées dans un flacon fermé, sous agitation forte, de telle sorte que le TMES soit dispersé sous forme de fines gouttelettes. Les quantités de TMES utilisées sont comprises entre 1 et 30 molécules de TMES/nm<sup>2</sup> de surface de particules. Au-delà de 8 molécules de TMES/nm<sup>2</sup>, les particules greffées ne sont plus suffisamment hydrophiles pour être dispersées dans l'eau. Elles s'agrègent alors pour former des agrégats parfois millimétriques.

Dans une réaction typique de greffage, les quantités sont les suivantes : 200mL de suspension de particules (concentration 20g/L environ) et 0,5 à 6mL de TMES. La quantité de TMES est ajustée en fonction de la taille, donc de la surface, des particules utilisées. La réaction est conduite à température ambiante pendant 24 à 48h.

Après greffage, les particules sont lavées par ultrafiltration sur membrane de 30kDa. Les particules peu à moyennement hydrophobes (1 à 8 molécules de TMES/nm<sup>2</sup>) sont ainsi lavées dans l'eau Milli-Q, alors que les particules très hydrophobes (plus de 8 molécules de TMES/nm<sup>2</sup>) sont transférées dans l'éthanol absolu, dans lequel elles se redispersent.

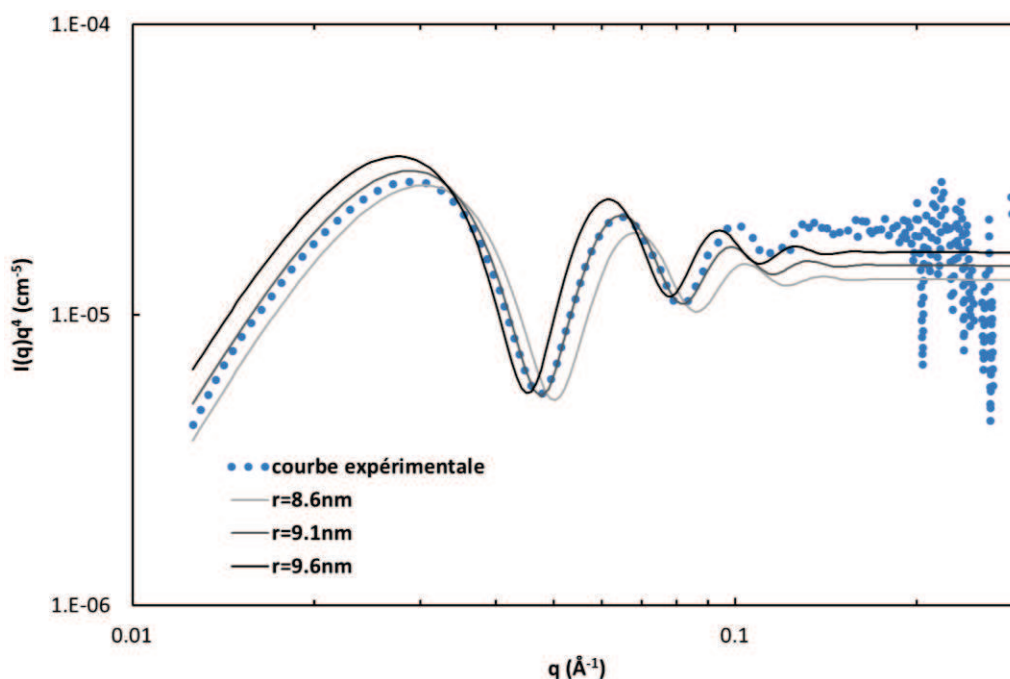
### **3.3 Caractérisation des nanoparticules**

#### **3.3.1 Détermination du rayon moyen des particules**

Afin de visualiser les particules synthétisées, nous avons utilisé deux types de microscopie électronique : en transmission et à balayage. Ces techniques permettent une mesure du rayon moyen des particules. Cependant, malgré l'utilisation de programmes de traitement d'image pour réduire le temps nécessaire à l'acquisition des données, la statistique obtenue par microscopie reste limitée.

Toutes les particules synthétisées sont caractérisées par SAXS. La détermination du rayon moyen de la distribution de sphères se fait alors en ajustant la position des oscillations visibles sur la courbe de diffusion. La Figure 2 présente une courbe de diffusion expérimentale et les courbes théoriques de diffusion pour une distribution gaussienne de sphères de rayons moyens respectifs 8.6, 9.1 et 9.6nm, d'écart-type constant. Ces petites différences dans la taille moyenne des particules provoquent des écarts importants des positions des oscillations. L'ajustement, en terme de rayon moyen de la distribution, est donc très précis : de l'ordre de l'angström.





**Figure 2 : Ajustement du rayon d'une distribution gaussienne de sphères à l'intensité diffusée par une suspension de nanoparticules en fin de synthèse (à écart-type et nombre de particules constants).**

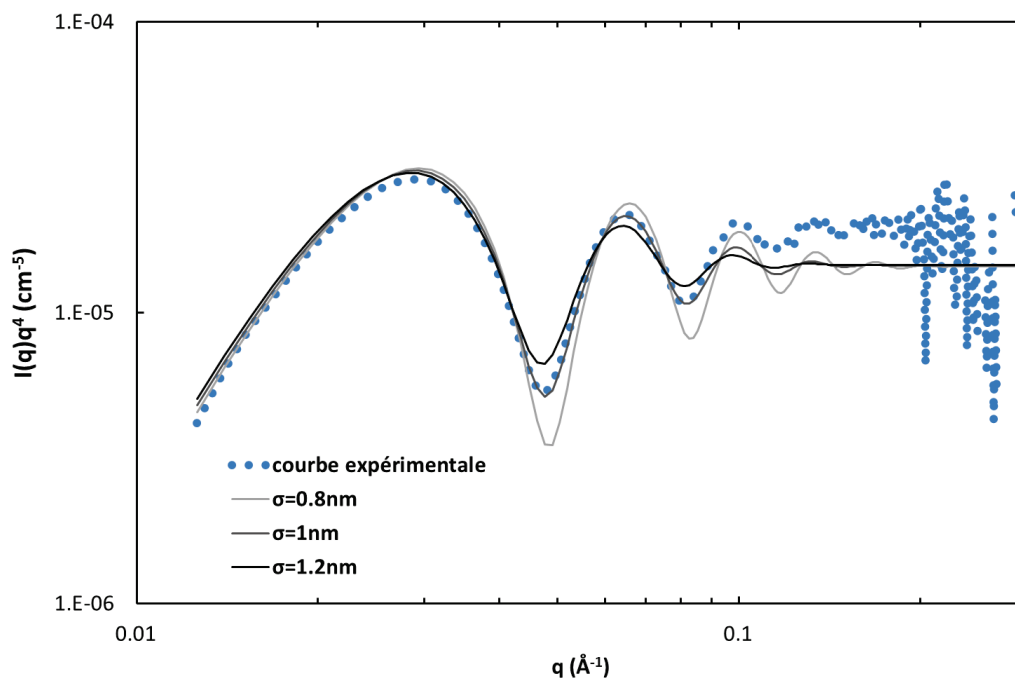
La DLS permet également d'obtenir une mesure du rayon des particules. Il s'agit cependant d'un rayon hydrodynamique, qui, pour une particule chargée, prend en compte la couche diffuse entourant la particule elle-même. Ceci entraîne généralement une surestimation du rayon.

### 3.3.2 Détermination de la polydispersité de la distribution

L'étape suivante consiste à déterminer la largeur de la distribution de sphères. La microscopie donne des informations sur la largeur de la distribution de taille de particules, comme l'illustre la Figure 4. Des programmes de traitement d'image permettent de tracer des histogrammes de distribution de taille et de déterminer l'écart-type. Cependant, comme pour la mesure du rayon moyen, la statistique est limitée par le temps nécessaire pour obtenir les images.

L'utilisation de la SAXS permet d'éviter ce problème. La Figure 3 présente une courbe de diffusion expérimentale et les courbes théoriques de diffusion pour une distribution gaussienne de sphères de rayon moyen constant (9.1nm) et d'écart-type variable (respectivement 0.8, 1 et 1.2nm). La largeur

de la distribution a un effet majeur sur l'amplitude des oscillations. L'ajustement de la courbe expérimentale permet donc de déterminer l'écart-type de la distribution de taille des particules.



**Figure 3 : Ajustement de l'écart-type d'une distribution gaussienne de sphères à l'intensité diffusée par une suspension de nanoparticules en fin de synthèse (à rayon et nombre de particules constants).**

Une fois le rayon moyen et la largeur de la distribution mesurés par ces deux techniques, SAXS et microscopie, nous pouvons vérifier l'accord des valeurs obtenues. Un exemple est présenté dans la Figure 4, qui permet la comparaison entre la distribution de taille mesurée par MET et celle obtenue par l'ajustement de la courbe de diffusion SAXS pour une même suspension de nanoparticules. Les caractéristiques de la distribution obtenues par les deux techniques montrent un très bon accord :  $20.0 \pm 1.4 \text{ nm}$  par microscopie,  $20.2 \pm 1.8 \text{ nm}$  par SAXS.

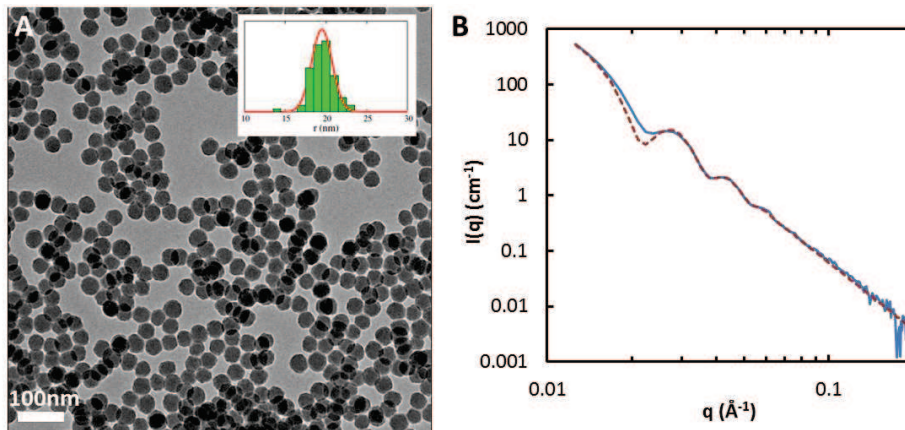


Figure 4 : A : Image TEM et distribution de particules mesurée ( $r=20\text{nm}$ ,  $\sigma=1.4\text{nm}$ ). B : Bleu : courbe de diffusion expérimentale des particules, pointillés rouges : ajustement par une distribution gaussienne de sphères ( $r=20.2\text{nm}$ ,  $\sigma=1.8\text{nm}$ ).

Par la suite, la largeur de la distribution sera donnée sous forme d'indice de polydispersité (PDI), calculé de la façon suivante, avec  $n_i$  le nombre de particules de rayon  $r_i$  :

$$PDI = \frac{\sum_i n_i \sum_i n_i r_i^4}{\sum_i n_i r_i \sum_i n_i r_i^3} \quad (1)$$

### 3.3.3 Détermination de la concentration de la suspension

Les courbes de diffusion de rayons X sont sensibles à la concentration en particules : l'intensité diffusée est directement proportionnelle à la valeur  $N\Delta\rho^2$ ,  $N$  étant la concentration en particules (en nanoparticules par millilitre, noté NP/mL) et  $\Delta\rho$  la différence entre la densité de longueur de diffusion des particules et celle du solvant. La densité de longueur de diffusion dépend de la nature chimique ainsi que de la densité du matériau considéré (voir chapitre 2, équation 13).

Pour la silice, la relation obtenue est la suivante :

$$\rho_s = 8.48 \cdot 10^{10} d_s \quad (2)$$

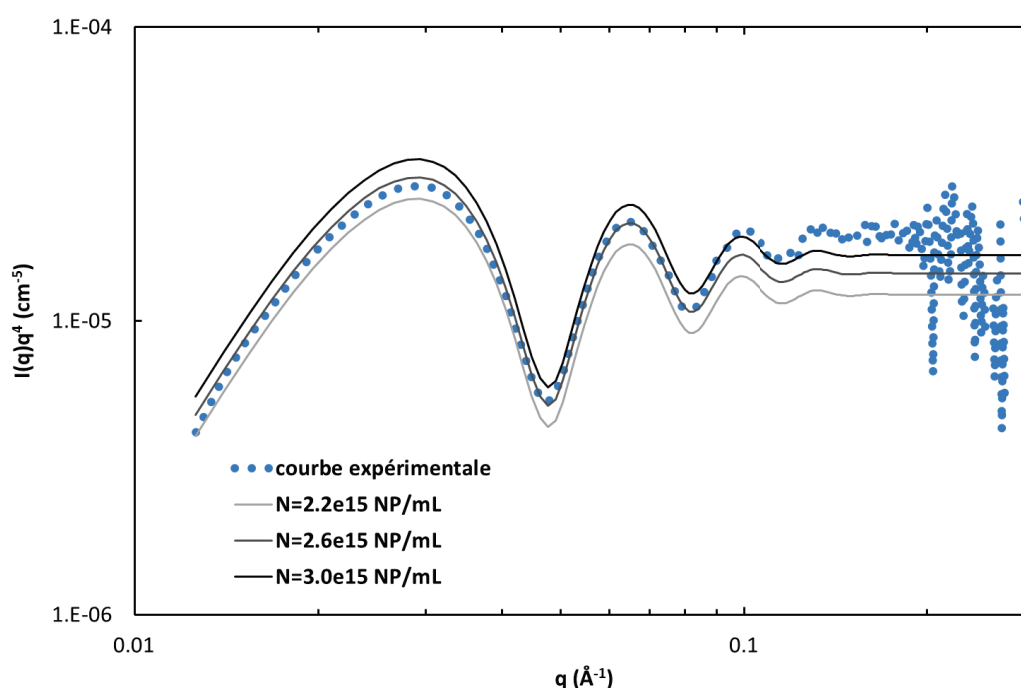
avec  $d_s$  et  $\rho_s$  respectivement la densité massique et la densité de longueur de diffusion de la silice.

Afin de déterminer  $N$ , il est donc nécessaire de faire une hypothèse concernant la densité massique des particules synthétisées. La densité de la silice amorphe peu poreuse telle que celle que nous synthétisons ici est de l'ordre de  $2.2\text{g/cm}^3$  (Iler, 1979; Yokoi, et al., 2006), c'est donc la valeur que

nous utiliserons par la suite. Cette valeur sera discutée ultérieurement (voir paragraphe 3.4). La densité de longueur de diffusion correspondante est de  $\rho_s=1.86 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$ , celle de l'eau étant de  $\rho_e=9.43 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ .

Cependant, dans la plupart des cas nous présenterons les valeurs de concentration en particules sous la forme de  $N\Delta\rho^2$  afin de s'affranchir de l'hypothèse de densité.

La Figure 5 présente une courbe de diffusion expérimentale et les courbes théoriques de diffusion pour une distribution gaussienne de sphères de rayon et écart-type fixés ( $r=9.1 \text{nm}$ ,  $\sigma=1 \text{nm}$ ), de concentration variable (respectivement  $2.2 \cdot 10^{15}$ ,  $2.6 \cdot 10^{15}$  et  $3 \cdot 10^{15}$  particules/mL). L'ajustement final est précis à 5% près environ.



**Figure 5 : Ajustement du nombre de particules d'une distribution gaussienne de sphères à l'intensité diffusée par une suspension de nanoparticules en fin de synthèse (à rayon et écart-type constants).**

Dans les cas où la concentration de particules est grande, le facteur de structure ne peut plus être négligé et se traduit par l'apparition d'un pic d'interaction aux petits angles, comme l'illustre la Figure 6. Ce pic disparaît par dilution de la suspension (ici, une dilution par un facteur 4 suffit à le faire disparaître totalement).

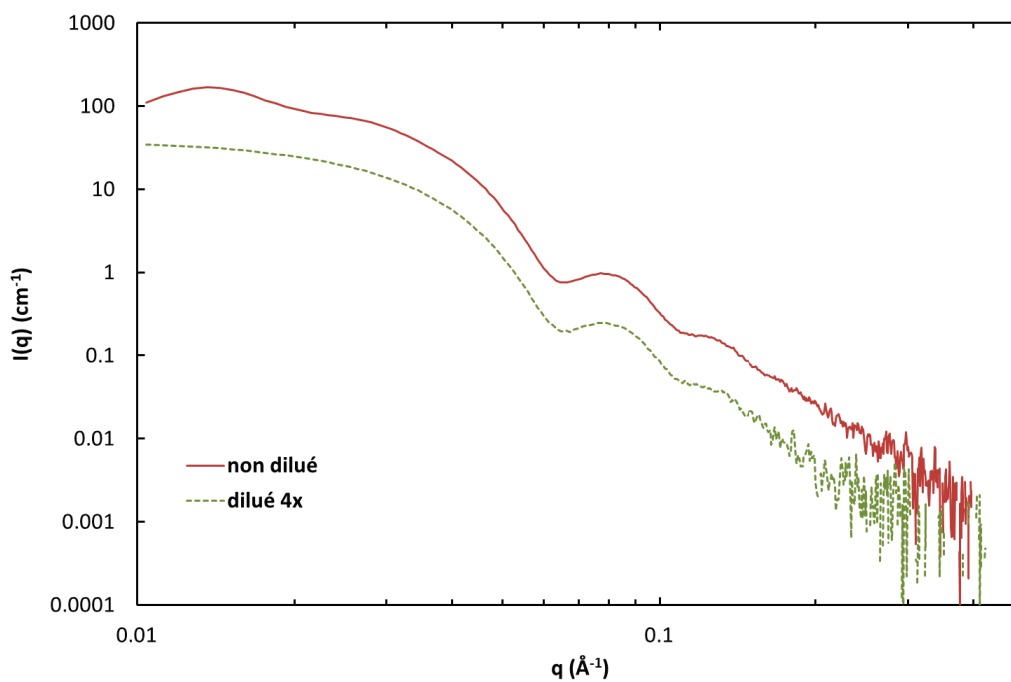


Figure 6 : Diffusion de particules de rayon moyen 6.8nm. Un pic d'interaction est nettement visible aux petits  $q$  (ligne rouge), il disparaît après dilution de la suspension (pointillés verts).

### 3.3.4 Détermination de la forme des particules

L'intérêt de la microscopie réside principalement dans le fait de visualiser les particules. Nous avons ainsi pu constater que les particules synthétisées n'étaient pas parfaitement sphériques, mais présentent un facettage plus ou moins marqué (voir Figure 7).

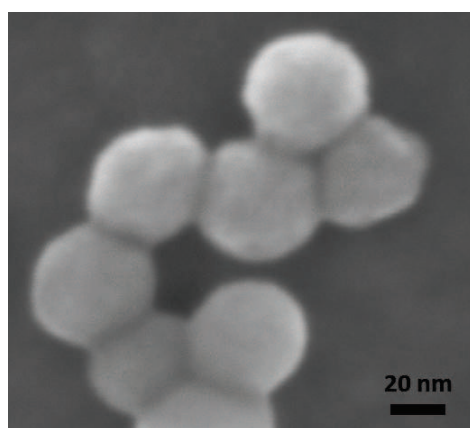
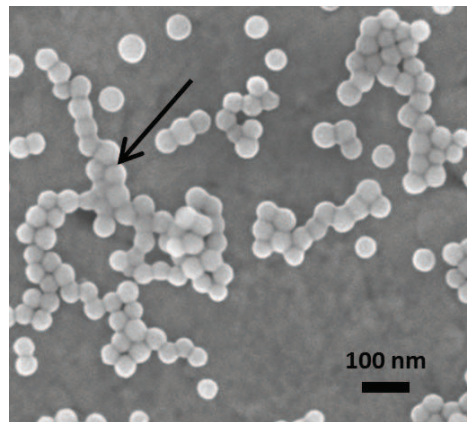


Figure 7 : Image MEB de particules de silice facettées.

La microscopie électronique est cependant relativement délicate, car le faisceau endommage les nanoparticules de silice : une illumination trop intense ou prolongée résulte dans la fusion des particules adjacentes observées et la formation d'agrégats, tel que l'illustre la Figure 8.



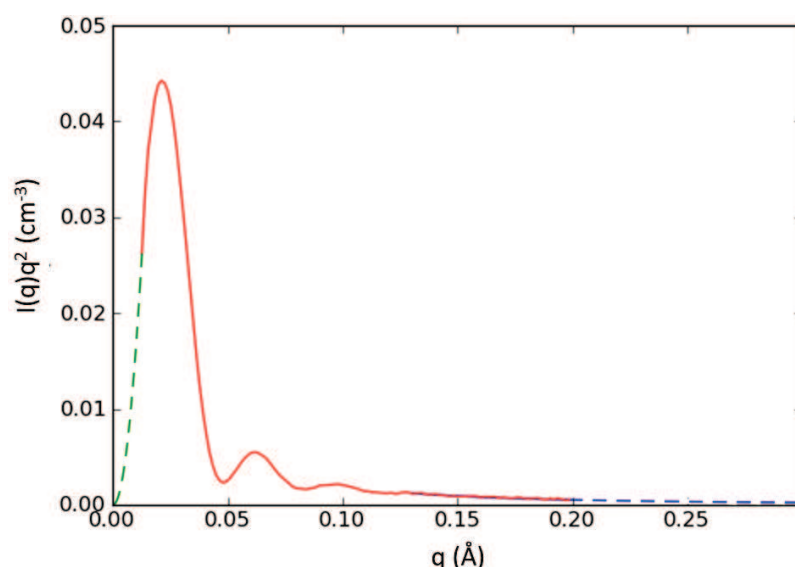
**Figure 8 : Nanoparticules de silice endommagées par une trop longue exposition au faisceau d'électrons du MEB. Flèche : zone particulièrement affectée.**

La mesure de SAXS permet également d'obtenir des informations sur la forme des particules. Pour cela, l'invariant est calculé à l'aide de deux extrapolations des données expérimentales, aux grands et aux petits angles (voir Figure 9). Pour cet échantillon, les valeurs obtenues pour l'invariant et l'extrapolation aux grands angles sont les suivantes :  $Q=1.37 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-4}$  et  $P=1.910^{27} \text{cm}^{-5}$ .

On peut alors calculer la fraction volumique de particules et le rapport surface sur volume des particules à l'aide des relations 24 et 25 du chapitre 2 :  $\varphi=0.84\%$  et  $\frac{S_p}{V_p} = 4.36 \cdot 10^6 \text{cm}^{-1}$ .

La fraction volumique obtenue par cette méthode est très similaire à ce que l'on peut calculer à partir de la distribution de taille déterminée par ajustement des courbes ( $\varphi=0.87\%$ ). Par contre, en comparant ce rapport surface sur volume avec le rapport théorique de sphères de rayon 9.1nm, on s'aperçoit que l'accord n'est pas très bon :  $\left(\frac{S_p}{V_p}\right)_{th} = \frac{3}{r} = 3.3 \cdot 10^6 \text{cm}^{-1}$ .

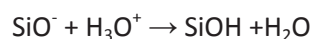
Ce désaccord est également visible sur les Figures 2, 4 et 5 : l'intensité expérimentale est, aux grands angles, nettement supérieure à l'intensité théorique d'une population gaussienne de sphères, et ce quels que soit les paramètres de cette distribution. Ceci peut s'expliquer par excès de surface des diffuseurs, donc un facettage des nanoparticules.



**Figure 9 : Mesure de l'invariant. Ligne rouge : diffusion expérimentale de la suspension, pointillés : extrapolation aux petits et aux grands angles. L'invariant est la mesure de l'intégrale de la courbe totale.**

### 3.3.5 Détermination de l'hydrophobie des particules

Les fonctions silanol sont des bases faibles, le pKa du couple SiOH/SiO<sup>-</sup> étant de l'ordre de 7.2 (Iler, 1979). Elles sont titrées par l'acide chlorhydrique (0.1M) selon la réaction suivante :



Pour cela, on sèche tout d'abord les particules, préalablement lavées pour éliminer tous les résidus de catalyseur, dans une étuve à 90°C pendant au moins 48h et jusqu'à ce que la masse n'évolue plus. On transfère ensuite 0.15 à 0.2g de particules dans 16mL de solution de NaCl à 20g/L, afin d'écranter les charges électrostatiques. L'échantillon est dégazé à l'aide d'un bullage d'azote qui perdurera durant toute la durée de la manipulation, afin d'éviter que le dioxyde de carbone atmosphérique, en se dissolvant dans l'échantillon, ne perturbe la mesure.

Un titrateur automatique permet de réaliser des ajouts de volumes précis d'acide tout en suivant l'évolution du pH. Afin de s'assurer que le système est bien à l'équilibre lorsque le pH est mesuré, un temps minimal de 2 minutes est imposé entre l'ajout d'acide et la lecture du pH. Lorsque le pH de l'échantillon atteint 2, la titration est stoppée. On relève alors la quantité d'acide chlorhydrique qui a été nécessaire pour abaisser le pH de 6.5 à 2.5.

Un blanc est également effectué, et soustrait de la valeur précédemment déterminée pour l'échantillon. On peut alors calculer la quantité d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> nécessaires à la neutralisation de la

surface des particules de silice. Cette surface étant connue par ailleurs, grâce aux mesures SAXS et à la pesée initiale de l'échantillon, on obtient ainsi une mesure du nombre de fonctions silanol hydrolysables par unité de surface de nanoparticule.

### **3.3.6 Détermination de l'agrégation des particules**

La DLS permet d'obtenir des informations sur l'éventuelle agrégation des particules en suspension. La diffusion étant dominée par les particules les plus grosses, la présence d'une faible quantité d'agrégats se traduit par une augmentation marquée du rayon hydrodynamique mesuré. Il est ainsi possible de vérifier la stabilité de la suspension de particules dans le solvant, avec une très bonne sensibilité.

La SAXS, bien que moins adaptée que la DLS pour obtenir une mesure précise de l'agrégation des particules, en donne néanmoins une appréciation qualitative. En effet, lorsque les particules sont agrégées, l'intensité aux petits angles augmente fortement.

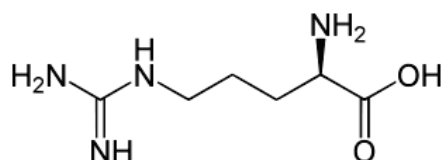
## **3.4 Effet des principaux paramètres expérimentaux**

### **3.4.1 Conditions de synthèse**

Notre objectif est de parvenir à synthétiser des particules de petite taille (rayon compris entre 5 et 20nm), de bonne monodispersité. La synthèse diphasique choisie semble, d'après les études déjà publiées, adaptée pour cet objectif (Hartlen, et al., 2008; Yokoi, et al., 2009). Afin de modifier les caractéristiques des particules synthétisées, plusieurs paramètres expérimentaux peuvent être variés. Nous avons choisi d'examiner en détail l'effet de certains d'entre eux : le catalyseur utilisé, la température de la réaction, la vitesse d'agitation et le réacteur utilisé pour conduire la réaction.

Le catalyseur couramment utilisé dans la synthèse de particules de silice par la méthode de Stöber est l'ammoniaque (Stöber, et al., 1968). Nous avons voulu voir si la synthèse choisie ici peut être catalysée de la même façon, ou si l'utilisation d'un acide aminé (comme décrit par Yokoï et par Hartlen) apporte véritablement des avantages. Nous avons donc utilisé l'arginine, dont la formule développée est indiquée dans la Figure 10.





**Figure 10 : Formule développée de l'arginine.**

La température est un paramètre de contrôle classique d'une réaction chimique. Il nous a semblé intéressant de vérifier son influence sur les particules synthétisées, d'autant que ce paramètre est jusqu'ici peu décrit dans la littérature pour la synthèse choisie.

Enfin, l'une des caractéristiques principale de la synthèse utilisée est la faible vitesse d'apport du monomère dans la phase aqueuse. Plusieurs facteurs se combinent pour la limiter. Le premier facteur limitant est la vitesse d'hydrolyse du TEOS. De plus, la surface de contact entre la phase organique contenant le TEOS et la phase aqueuse limite physiquement l'hydrolyse du TEOS. Enfin, il est possible de diluer le TEOS dans une huile inerte, le cyclohexane par exemple, ce qui a pour effet de diminuer la concentration de TEOS à l'interface entre phase organique et phase aqueuse et abaisse encore la vitesse d'apport en monomère. Ces facteurs sont contrôlés par de nombreux paramètres expérimentaux qu'il est possible de faire varier : géométrie du réacteur, vitesse d'agitation du milieu réactionnel, rapport entre les quantités de TEOS et de cyclohexane. Tous ces paramètres ont été variés afin de mieux comprendre l'influence de la vitesse d'apport en monomère dans la phase aqueuse sur la population finale de particules.

Nous avons utilisé trois réacteurs différents, de 40, 200 et 2000mL de volume. Tous sont des réacteurs en verre thermostatés via une circulation d'eau dans une double-paroi. Les deux premiers sont agités par un agitateur magnétique, le troisième par un agitateur mécanique à pales. Lorsque l'agitation est lente (250rpm), les deux phases restent bien séparées l'une de l'autre. Au contraire, dans le cas des agitations fortes (1000 à 1500rpm), la phase organique est dispersée sous forme de fines gouttelettes dans la phase aqueuse.

Les conditions de synthèse sont reportées dans le Tableau 1, dans lequel  $V_e$ ,  $V_{TEOS}$  et  $V_c$  représentent respectivement les volumes de phase aqueuse, de TEOS et de cyclohexane introduits et  $R$  est le rapport entre les quantités de cyclohexane et de TEOS :  $R = \frac{V_c}{V_{TEOS}}$ . Les synthèses dont le numéro comporte un astérisque ont été suivies au cours du temps par SAXS afin de mieux comprendre la cinétique de la réaction.

**Tableau 1 : Conditions expérimentales de synthèse.**

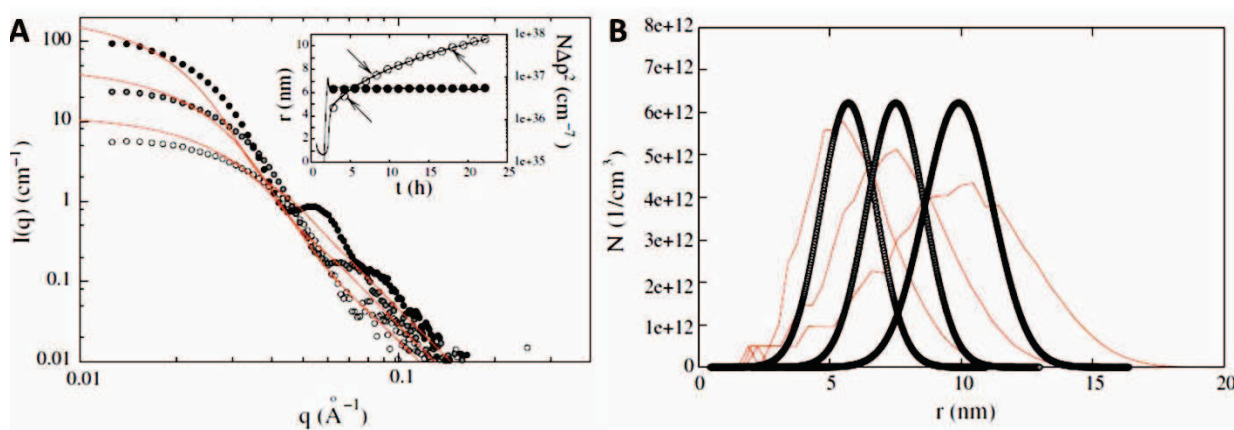
N°	Réacteur (mL)	catalyseur	V <sub>e</sub> (mL)	V <sub>TEOS</sub> (mL)	R	Agitation (rpm)	Température (°C)	Temps de réaction (h)	Répétitions
1	200	NH3	140	11.2	0	1000	65	24	2
2	200	NH3	140	11.2	0	1000	65	48	1
3	40	arginine	20	1.6	0	250	65	24	1
4	40	arginine	20	1.6	0.44	250	65	24	1
5	40	arginine	20	1.6	0.8	250	65	24	1
6	40	arginine	20	1.6	1.25	250	65	24	1
7*	40	arginine	20	1.6	1.25	250	65	24	1
8	40	arginine	20	1.6	2	250	65	24	1
9	40	arginine	20	1.6	2.5	250	65	24	2
10*	40	arginine	40	3.2	0	250	75	4	1
11*	40	arginine	40	3.2	0	250	85	4	1
12	200	arginine	140	11.2	0.8	250	65	24	1
13	200	arginine	140	11.2	0	250	65	72	1
14	200	arginine	140	11.2	0	1000	65	72	5
15	2000	arginine	1000	80	0	1500	65	72	2
16	40	arginine	20	1.6	0.8	250	25	24	1
17	40	arginine	20	1.6	0.8	250	35	24	1
18	40	arginine	20	1.6	0.8	250	45	24	1
19	40	arginine	20	1.6	0.8	250	55	24	1
20	40	arginine	20	1.6	0.8	250	85	24	1
21	200	arginine	140	1.6	0	1000	35	72	1
22	200	arginine	140	1.6	0	1000	45	72	1
23	200	arginine	140	1.6	0	1000	55	72	1
24	200	arginine	140	1.6	0	1000	85	72	1

### 3.4.2 Suivi cinétique de la réaction

#### 3.4.2.1 Cinétique temps longs

Dans un cas (synthèse n°7\*, voir Tableau 1), l'évolution de la diffusion SAXS du milieu réactionnel a été suivie au cours du temps sur le montage disponible au laboratoire. Le réacteur est alors relié à une cellule permettant la circulation continue de la solution (phase aqueuse uniquement) grâce à une pompe péristaltique.

Nous avons mesuré la taille et la concentration de particules par ajustement des courbes de diffusion SAXS (voir Figure 11). Les particules sont formées dans un temps court, et poursuivent ensuite leur croissance sans que leur concentration évolue significativement (voir insert Figure 11). Sur cette figure, les lignes sont les ajustements effectués avec le modèle (insert : nombre et taille des particules), et les courbes de diffusion calculées à partir des distributions de taille prédites par le modèle. La Figure 11 (B) permet de comparer les distributions gaussiennes utilisées pour ajuster les courbes expérimentales obtenues et les distributions prédites par le modèle. Les paramètres utilisés ici sont les suivants : vitesse d'hydrolyse du TEOS  $K_h=1.6 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3/\text{s}$ , constante de nucléation  $\beta^*=10^{-12}$  et constante de réaction  $K=1.15 \cdot 10^{-8} \text{m/s}$ .



**Figure 11 : A : Courbes de diffusions après 4, 10 et 18h de réaction (réacteur 40mL, R=0.8, 65°C), lignes : courbes de diffusion calculées en utilisant les distributions prédites par le modèle. Insert : Rayons (cercles) et concentrations de particules (ronds noirs) obtenus par ajustement des courbes expérimentales avec une distribution gaussienne, lignes : prédictions du modèle. B : Distributions obtenues après 4, 10 et 18h de réaction par ajustement des courbes expérimentales, lignes : distributions prédites par le modèle.**

On voit que le modèle permet de reproduire correctement l'évolution de la concentration et du rayon moyen des nanoparticules en croissance. Cependant, les distributions de taille prédites sont significativement moins monodisperses que les distributions expérimentales mesurées. En effet, les courbes de diffusion calculées à partir des prédictions du modèle présentent une quasi-absence des oscillations caractéristiques d'une population monodisperse, au contraire des courbes expérimentales.

Il semble que durant la croissance de la silice, le ratio entre l'écart-type et le rayon moyen prédits par le modèle CNT soit toujours de l'ordre de 20%. Même si certains auteurs (Talapin, et al., 2001)

prédisent des régimes dit de « size focusing » dans certains cas, avec une distribution de taille qui peut s'affiner, aux temps longs, la distribution s'élargit à un ratio de 20%. Dans notre cas, à la fin de la réaction, ce ratio est proche de 10%, avec un indice de polydispersité de l'ordre de 1.03. Aucun des paramètres ajustable du modèle n'a permis une réduction sensible de la largeur de la distribution de taille obtenue.

A l'aide de ce modèle, nous sommes donc en mesure de décrire correctement les tailles et les concentrations des particules obtenues en fonction des paramètres expérimentaux. Par contre, les distributions de taille calculées ne sont pas cohérentes avec les expériences. Il semble donc que la théorie CNT utilisée ici ne soit pas suffisante pour décrire correctement et pour comprendre l'origine de la monodispersité des nanoparticules produites par cette méthode de synthèse. Une hypothèse envisageable est que la distribution de tailles particulièrement étroite obtenue expérimentalement par cette voie de synthèse soit liée à un phénomène de restructuration des nucléis en croissance.

Dans le but de mieux comprendre la nucléation et les premiers temps de la réaction, qui ne peuvent pas être étudiés sur le montage du laboratoire (il faut au minimum 30 minutes pour obtenir une courbe de diffusion, ce qui ne permet pas une résolution temporelle suffisante), nous avons effectué des synthèses au synchrotron Soleil. Le flux disponible nous permet une résolution en temps de l'ordre de la minute, et rend donc accessible les tout premiers temps de la réaction.

#### 3.4.2.2 *Cinétique temps courts*

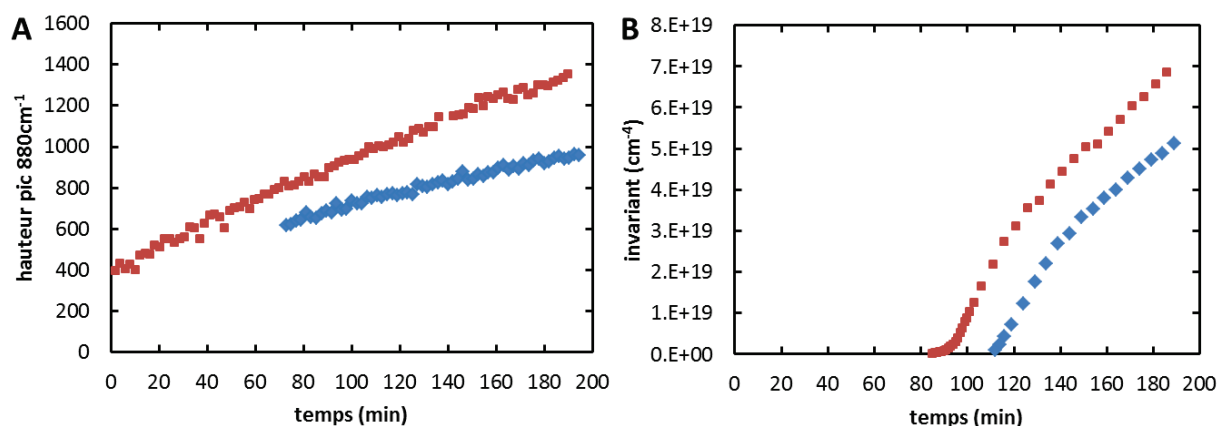
Pour les expériences effectuées sur la ligne Swing du synchrotron Soleil (synthèses n°10\* et 11\*, voir Tableau 1), des mesures Raman ont été effectuées en parallèle, grâce à une sonde laser déportée plongeant dans la phase aqueuse fonctionnant à une longueur d'onde d'excitation de 745nm. Sa puissance est de 50W, ce qui permet d'éviter l'échauffement de la solution.

Par intégration du pic à  $880\text{cm}^{-1}$ , il est alors possible de déterminer la concentration d'éthanol dans le milieu réactionnel. L'éthanol étant libéré lors de l'hydrolyse du TEOS, la mesure de la concentration d'éthanol dans la phase aqueuse permet de suivre l'évolution de la concentration totale de silice dans cette phase. Afin d'obtenir un signal Raman mesurable dès le début de la réaction, 100 $\mu\text{L}$  d'éthanol absolu sont ajoutés dans la phase aqueuse avant l'introduction du TEOS. Il a été montré que de petites quantités d'éthanol telles que celle-ci ne modifie pas les particules finales obtenues (Yokoi, et al., 2009).

Nous avons vérifié par ailleurs que la hauteur du pic Raman est proportionnelle à la concentration d'éthanol. Cependant, le facteur de proportionnalité peut varier d'une synthèse à l'autre selon les conditions expérimentales (en fonction de la température ou de la position précise de la sonde dans le réacteur par exemple). La hauteur du premier pic obtenu est donc également utilisée pour l'étalonnage de la mesure. Cependant, les mesures Raman certaines difficultés, principalement dues au fait que la sonde plonge dans la solution : il est donc possible, surtout à haute température, que des bulles d'air se forment et adhèrent à la sonde, perturbant la mesure. Les courbes obtenues sont relativement bruitées, et dans certains cas difficiles à exploiter.

La Figure 12 montre les données Raman (A) et l'invariant des courbes de diffusion SAXS (B) correspondant à la période de nucléation ainsi que le début de la croissance des nanoparticules, soit environ 200 minutes, pour deux synthèses (effectuées à 75 et 85°C). Durant les premiers temps de la réaction, aucune diffusion mesurable n'est détectée, mais on mesure bien l'augmentation du pic Raman de l'éthanol, donc de la concentration de silice totale dans la phase aqueuse. La vitesse d'hydrolyse du TEOS est visiblement plus grande pour la synthèse effectuée à 85°C que pour celle menée à 75°C.

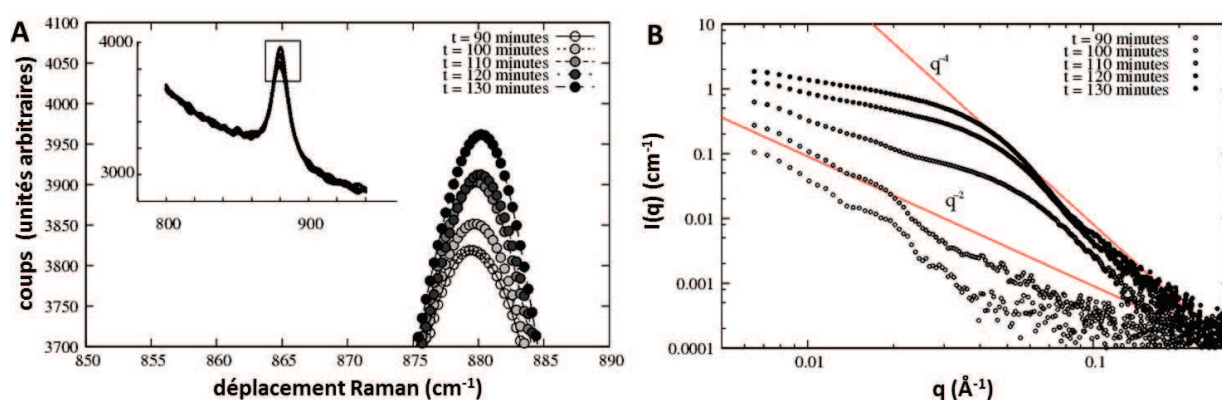
A partir de 90 minutes de réaction environ, l'intensité extrapolée à  $I_0$  augmente, et la forme des courbes de diffusion évolue avec le temps (voir Figure 13). Dans les premiers temps, la pente des courbes est inférieure à celle attendue pour un solide dense homogène : elle est plus proche d'un  $q^{-2}$  que d'un  $q^{-4}$ , ce qui correspond à des particules fractales. Assez rapidement, la pente des courbes de diffusion évolue vers le  $q^{-4}$  attendu, et à partir de 130 minutes de réaction environ, les premières oscillations caractéristiques d'une distribution de taille monodisperse apparaissent.



**Figure 12 : Cinétiques de synthèse, carrés rouges : T=80°C, losanges bleus : T=70°C. A : Hauteur du pic Raman de l'éthanol en fonction du temps, B : Invariant des courbes de diffusion en fonction du temps.**

Il semble donc que pendant la première partie de la réaction, la consommation des monomères par les particules ne résulte pas tant en une croissance des particules, mais en leur densification. Les premières espèces seraient des polymères de silice de structure fractale peu dense, ce qui a déjà été observé par plusieurs auteurs (Pontoni, et al., 2002; Green, et al., 2003).

Le temps nécessaire pour qu'un invariant soit mesurable sur les courbes de diffusion est plus court pour la synthèse effectuée à 80°C, indiquant que la nucléation a lieu plus tôt (voir Figure 12). La variation de l'invariant présente deux régimes distincts. Au début, il augmente rapidement pour atteindre un régime linéaire. Dans un second temps, un changement de pente est observé.

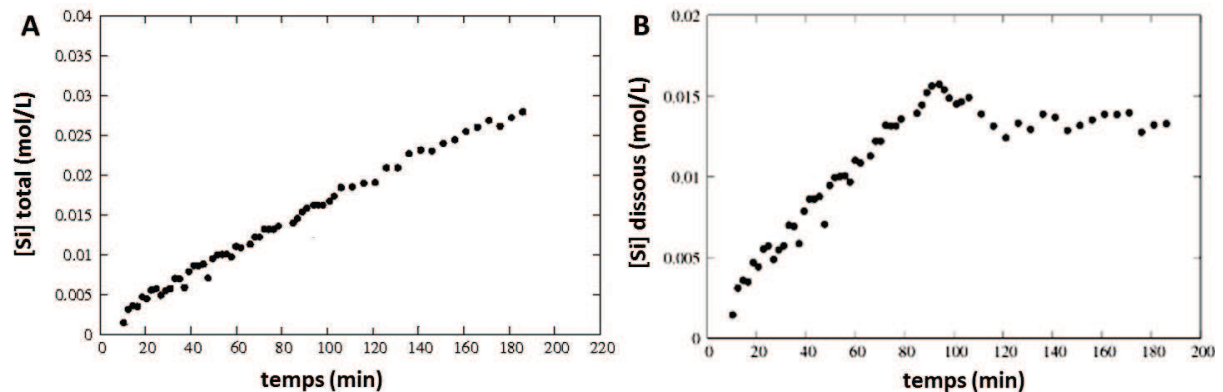


**Figure 13 : Cinétique de la réaction entre 90 et 130 minutes (T=70°C), A : évolution du pic Raman à 880cm<sup>-1</sup>, B : courbes de diffusion de la phase aqueuse.**

La mesure de l'invariant, comme nous l'avons vu dans précédemment, permet de déterminer le volume total des objets diffusants en solution, sans faire d'hypothèse sur leur forme (à l'aide de la relation 30 du chapitre 2). Ceci permet de déterminer la quantité de silicium présente dans les particules en croissance. Pour cela, la seule hypothèse nécessaire concerne la densité massique du solide formé, que nous considérerons ici égale à 2.2g/cm<sup>3</sup>. Cette hypothèse sera discutée ultérieurement (paragraphe 3.4.3).

D'autre part, d'après l'équation-bilan d'hydrolyse du TEOS, la concentration d'éthanol est directement proportionnelle à la quantité de TEOS hydrolysé (l'hydrolyse d'une molécule de TEOS libère quatre molécules d'éthanol), ce qui donne accès à la concentration totale en silicium de la phase aqueuse.

Connaissant ces deux valeurs, il devient possible de déterminer la concentration de silicium dissous, et par conséquent la sursaturation de la solution, comme le montre la Figure 14.



**Figure 14 : Evolution de la concentration de silicium au cours de la synthèse (80°C), A : silicium total, B : silicium dissous en solution.**

La courbe de sursaturation obtenue (Figure 14, B) reproduit clairement le schéma de LaMer tel qu'il est proposé dans la théorie classique de la nucléation. Durant les 90 premières minutes environ, la sursaturation augmente régulièrement. On atteint ensuite un pic de nucléation relativement bref (10-20 minutes) durant lequel se forment les nucléis. La sursaturation redescend ensuite lentement vers 1, pendant la croissance des nanoparticules. La valeur maximale de la sursaturation reste cependant faible : même si une certaine incertitude demeure sur cette valeur, liée au bruit des mesures Raman et à l'hypothèse de densité massique de la silice formée, il paraît clair qu'elle est fortement inférieure à 2. Pourtant, comme nous le verrons dans la suite de ce travail, toutes les simulations du modèle indiquent que la sursaturation critique à partir de laquelle se produit la nucléation est de l'ordre de 2 à 5.

La Figure 15 présente l'évolution du volume des diffuseurs, de leur concentration et de leur ratio surface sur volume en fonction du temps de réaction dans le cas de la synthèse effectuée à 80°C. La concentration est ici calculée en faisant l'hypothèse que les diffuseurs ont une densité de 2.2g/cm<sup>3</sup>. L'absence de données avant 100 minutes indique l'absence d'une limite de Porod définie.

Le temps auquel la sursaturation est maximale correspond au moment auquel la croissance des particules commence réellement, et leur volume augmente ensuite rapidement. Après 120-140 minutes, la sursaturation évolue lentement vers sa valeur d'équilibre. Durant cette partie de la réaction, la croissance est limitée par la vitesse d'hydrolyse du TEOS. Le ratio surface sur volume des



particules décroît progressivement, et plus rapidement que le ratio surface sur volume d'une sphère de même volume, ce qui semble indiquer que les particules deviennent progressivement plus sphériques. Il n'atteint cependant jamais la valeur attendue pour un objet sphérique, ce qui est en accord avec les images de microscopie montrant que les particules finales restent significativement facettées.

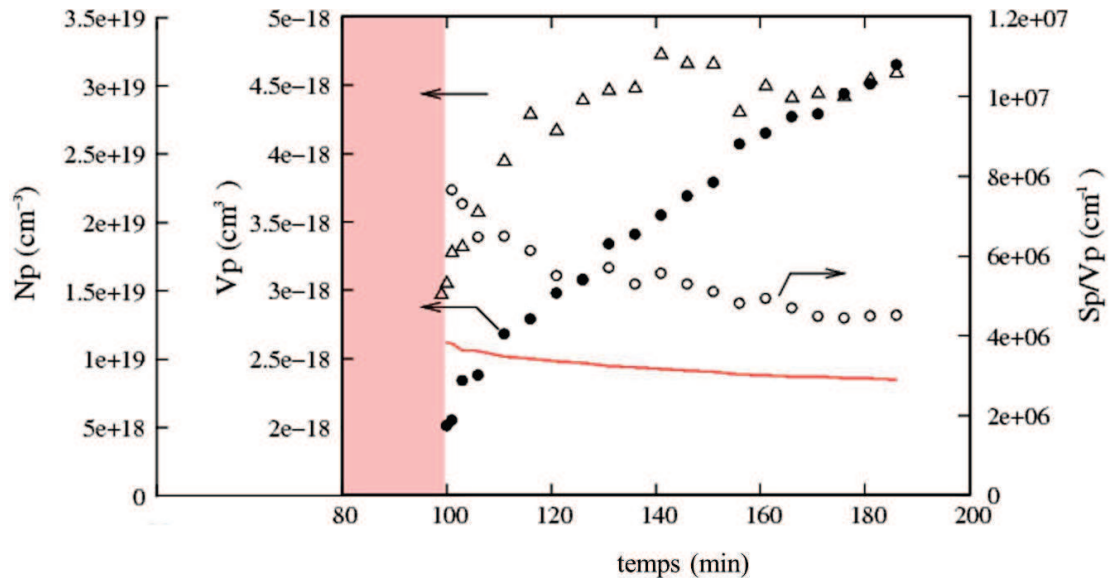


Figure 15 : Evolution du volume  $V_p$  des diffuseurs (ronds noirs), de la concentration de particules  $N_p$  (triangles) et du ratio surface sur volume des diffuseurs (cercles) en fonction du temps de réaction pour la synthèse à 80°C. La ligne représente le ratio surface sur volume d'une sphère de volume  $V_p$ .

### 3.4.3 Etats finaux

#### 3.4.3.1 Rendement et vérification de la densité des particules synthétisées

A partir des valeurs mesurées en SAXS et de la stœchiométrie de la synthèse, il est possible d'écrire la concentration massique théorique de nanoparticules de silice  $C_{th}$  dans l'échantillon ainsi que la masse mesurée expérimentalement  $C_{exp}$  :

$$C_{th} = \frac{d_{TEOS}V_{TEOS}M_S}{M_{TEOS}(V_e + V_{TEOS})} \quad \text{et} \quad C_{exp} = \frac{4}{3}\pi N r^3 d_s \quad (3)$$

où  $d_s$  et  $d_{TEOS}$  sont les densités massiques respectivement de la silice formée et du TEOS,  $M_S$  et  $M_{TEOS}$  sont les masses molaires de la silice et du TEOS,  $V_e$  et  $V_{TEOS}$  sont les volumes respectivement de phase aqueuse et de TEOS introduits,  $N$  et  $r$  sont la concentration de nanoparticules (en particules/mL) et leur rayon, mesurés par SAXS.



Ceci permet donc de calculer le rendement de la réaction par la relation suivante :

$$R = \frac{C_{exp}}{C_{th}} = \frac{4}{3} \pi N r^3 d_s \frac{M_{TEOS}}{d_{TEOS} M_s} \left( 1 + \frac{V_e}{V_{TEOS}} \right) \quad (4)$$

Selon les conditions de synthèse et le temps de réaction, toutes les synthèses n'ont pas atteint un rendement de 100% lorsqu'elles sont stoppées.

Dans le cas où les réactions sont suffisamment longues pour être considérées comme totales, il est alors possible de vérifier l'hypothèse émise sur la densité massique de la silice synthétisée à l'aide de la relation 2. Pour cela, on écrit :

$$(N\Delta\rho^2) = N(8.48 \cdot 10^{10} d_s - \rho_e)^2 \quad (5)$$

Ce qui permet d'obtenir un système de deux équations (4 et 5) à deux inconnues, N et  $d_s$ . Les valeurs du rayon et de  $(N\Delta\rho^2)$  sont déterminées indépendamment par l'analyse SAXS, et toutes les autres valeurs sont des constantes connues. Ce système se résout simplement à une équation du second degré permettant de calculer la densité massique de la silice. En effectuant ces calculs sur les résultats des synthèses conduites jusqu'à une conversion de 100%, on obtient des valeurs comprises entre 2.17 et 2.26g/cm<sup>3</sup>. L'hypothèse d'une densité moyenne de 2.2g/cm<sup>3</sup> semble donc raisonnable.

### 3.4.3.2 Effet du catalyseur utilisé

Deux catalyseurs différents ont été utilisés pour les synthèses. D'une part, l'arginine à la concentration de 6mM, comme décrit par Hartlen (Hartlen, et al., 2008), et d'autre part de l'ammoniaque. Les conditions expérimentales des synthèses décrites dans ce paragraphe sont données dans le Tableau 1, n°1, 2 et 14.

Les pKa de ces deux catalyseurs sont présentés dans le Tableau 2.

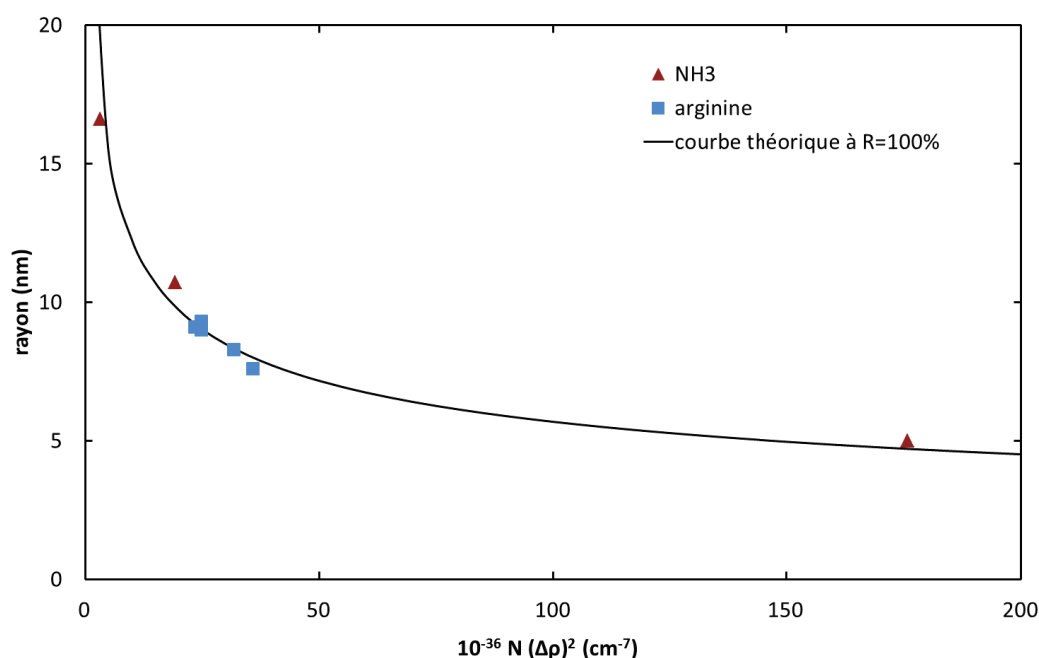
**Tableau 2 : Valeurs des pKa des deux catalyseurs utilisés.**

	<i>pKa 1</i>	<i>pKa 2</i>	<i>pKa 3</i>
Arginine	$\alpha$ -COOH : 2.1	$\alpha$ -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> : 9.04	(RNH)(NH <sub>2</sub> )C=NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> : 12.48
Ammoniaque	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : 9.25		

L'ammoniaque est donc une base beaucoup plus faible que l'arginine. Il a été choisi car son pKa étant très proche du pH de la solution d'arginine à 6mM (9.5-9.8), il peut également jouer le rôle de tampon. De plus, il s'agit du catalyseur classiquement utilisé pour la synthèse de particules de silice

par la méthode de Stöber (Stöber, et al., 1968). Pour les synthèses catalysées par  $\text{NH}_3$ , la solution d'arginine 6mM est remplacée par de l'eau osmosée dont pH est ajusté à  $9.7 \pm 0.1$ , avant l'introduction des autres réactifs, par l'ajout de quelques gouttes d'ammoniaque 28%. La synthèse est ensuite effectuée selon le protocole habituel.

Les deux modes de catalyse permettent l'obtention de particules sphériques présentant une bonne monodispersité (PDI compris entre 1.03 et 1.05 dans tous les cas). La Figure 16 présente les rayons et concentrations mesurés par SAXS à la fin de chaque synthèse. La synthèse catalysée par l'arginine est très reproductible (faible dispersion des points bleus, rayon final moyen des particules compris entre 15.2 et 18.6nm). Au contraire, lorsque le catalyseur est l'ammoniaque, la dispersion des points est beaucoup plus importante. Le nombre de particules formées varie dans un rapport de 1 à 50, ce qui implique de très fortes différences sur la taille finale des particules (10 à 33nm).



**Figure 16 : Rayons et concentrations des synthèses en fonction du catalyseur utilisé. La ligne continue représente le rayon théorique obtenu pour une concentration de particules donnée et un rendement de 100%.**

Certains auteurs estiment que ces différences peuvent s'expliquer par le comportement des bases : une base plus forte interagit plus fortement avec les particules en croissance, ce qui permettrait un meilleur contrôle de la taille finale obtenue (Hartlen, et al., 2008).

Dans nos conditions de synthèse (pH=9.7), environ 18% des  $\alpha\text{-NH}_2$  et 99.9% des groupes guanidinium sont protonés. Dans ces derniers, la charge positive est délocalisée, car la double liaison peut se

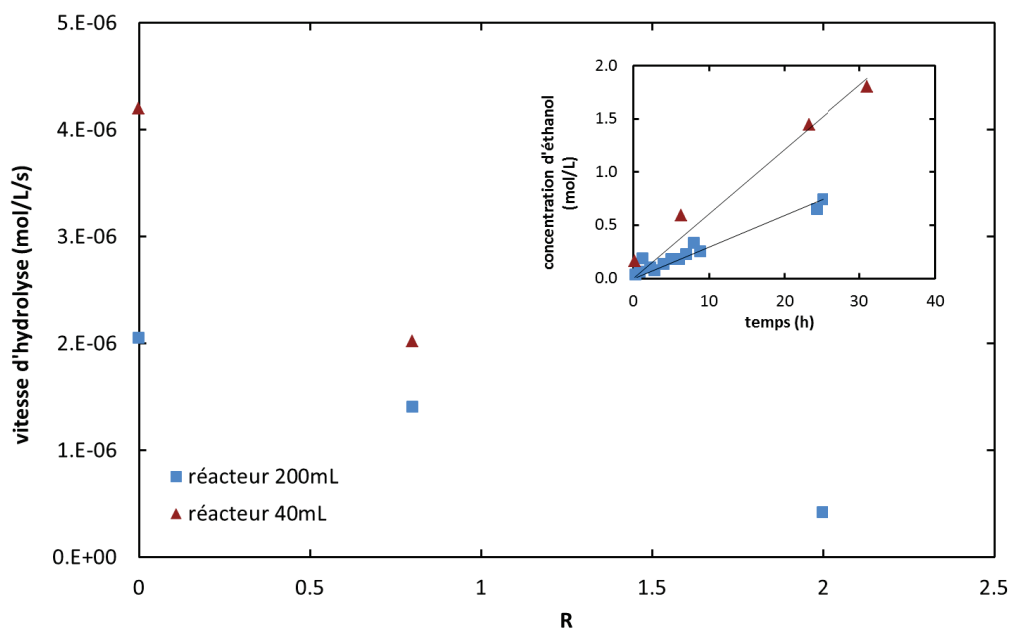
conjuguer avec les doublets non liants des atomes d'azote. Ceci permet la formation de liaisons hydrogènes. Deux types d'interactions peuvent alors apparaître : une interaction électrostatique entre les silicates (chargés négativement) et les groupes protonés des molécules d'arginine, et des liaisons hydrogène entre les molécules d'arginine. L'arginine peut donc s'adsorber sur la surface de la silice durant la croissance des particules, ce qui permet le contrôle de la taille obtenue. Au contraire, dans le cas de l'ammoniaque, seuls 26% des  $\text{NH}_3$  sont protonés au pH de travail. L'interaction avec les particules est donc plus faible et le contrôle sur la taille obtenue moins bon.

#### 3.4.3.3 *Effet de la vitesse d'apport du monomère*

Dans le but d'examiner l'influence de la vitesse d'apport en monomère dans la phase aqueuse, trois paramètres ont été modifiés : il s'agit de la géométrie du réacteur, de la vitesse d'agitation et de la dilution éventuelle du TEOS dans du cyclohexane.

Dans un premier temps, afin de mesurer la vitesse d'hydrolyse du TEOS dans les deux réacteurs utilisés et selon la quantité de cyclohexane ajoutée, un suivi en RMN a été effectué pour quelques conditions expérimentales particulières (à température et agitation fixes : 65°C et 250rpm). Au cours de la synthèse, des échantillons ont été prélevés et mesurés en RMN  $^1\text{H}$ , afin de doser l'éthanol présent dans la phase aqueuse. Pour ce faire, 470 $\mu\text{L}$  d'échantillon sont prélevés, auxquels on ajoute 20 $\mu\text{L}$  de  $\text{D}_2\text{O}$  et 20 $\mu\text{L}$  d'acétone qui servira d'étalon interne. En comparant l'intégration du pic des groupements  $\text{CH}_3$  de l'éthanol (1.4ppm) avec celle de l'acétone, on obtient la concentration d'éthanol, qui est directement proportionnelle à la quantité de TEOS hydrolysé. Les résultats sont présentés dans la Figure 17.

La vitesse d'hydrolyse du TEOS est donc plus rapide dans le réacteur de 40mL que dans celui de 200mL, à agitation équivalente. Elle dépend également fortement du rapport R entre volume de cyclohexane et volume de TEOS introduit.

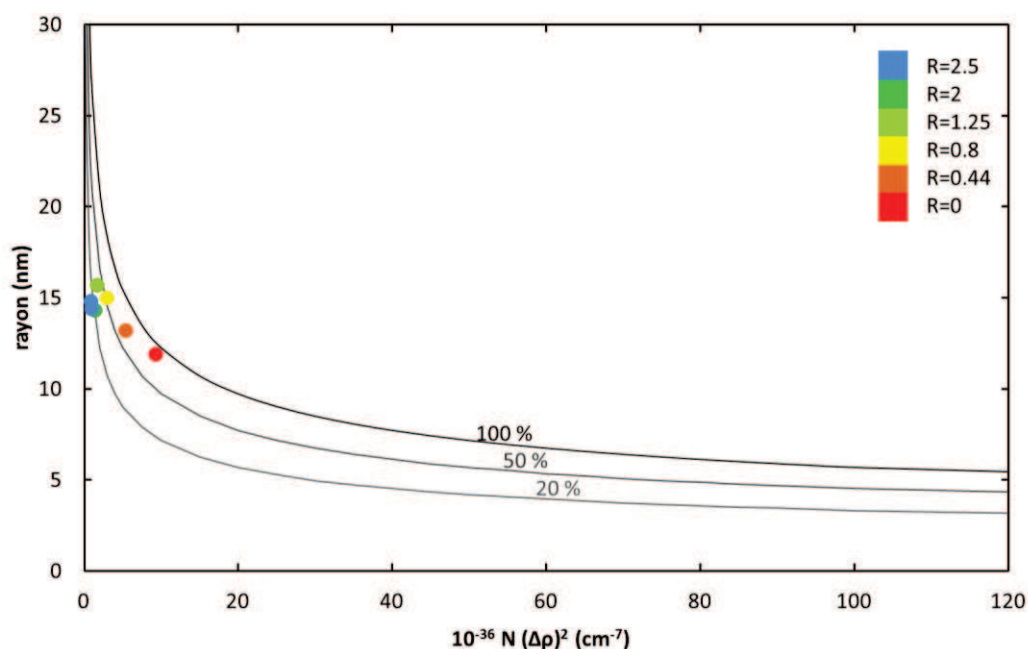


**Figure 17 : Vitesse d'hydrolyse du TEOS en fonction du réacteur utilisé et de R, à 65°C et 250rpm. Insert : comparaison des cinétiques d'hydrolyse du TEOS à R=0 dans les deux réacteurs.**

Les conditions expérimentales précises des synthèses décrites ci-après sont données dans le Tableau 1. Toutes ces synthèses sont effectuées à la température de 65°C. Les particules obtenues ont été caractérisées par SAXS en fin de synthèse, les résultats (rayon moyen des particules et concentration) sont présentés ci-après.

La Figure 18 permet de visualiser l'influence de la dilution du TEOS dans un volume variable de cyclohexane. Elle regroupe les résultats obtenus dans le réacteur de 40mL en agitation lente (250rpm) et à R variable (Tableau 1 : n°3 à 6, 8 et 9).

Dans les cas où le TEOS est dilué dans du cyclohexane, la réaction n'est visiblement pas terminée lorsqu'elle est stoppée après 24h (voir Figure 18). Les rendements obtenus varient entre 17 et 85%. Une tendance est néanmoins clairement visible sur les propriétés des particules obtenues : leur taille est plus grande à R élevé, bien que le rendement soit moindre que pour les synthèses effectuées à R faible.



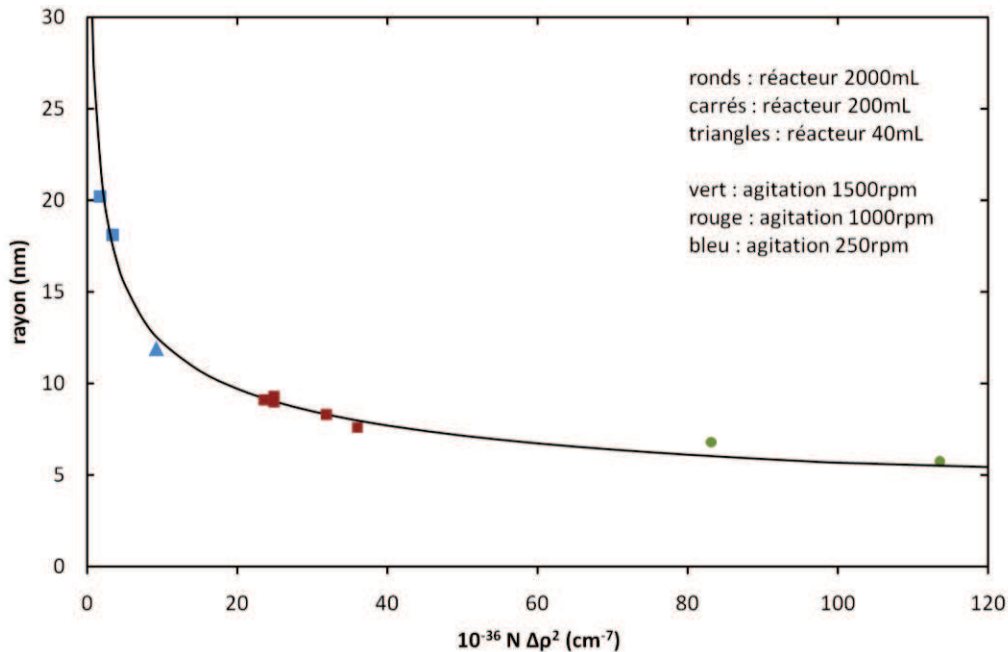
**Figure 18 : Rayon et concentration des particules synthétisées, effet de la vitesse d'apport en monomère (rapport R). Les lignes représentent le rayon théorique attendu pour une concentration donnée de particules et un rendement de 20, 50 ou 100%.**

La vitesse d'hydrolyse du TEOS est également influencée par la géométrie du réacteur et la vitesse de l'agitation. La Figure 19 permet de comparer l'influence des différents réacteurs utilisés et de la vitesse d'agitation choisie, à  $R=0$  (Tableau 1 : n°3 et 13 à 15).

La vitesse d'apport en monomère a visiblement une grande influence sur les propriétés des particules finales : lorsque l'agitation est plus lente (voir Figure 19), ou lorsque le TEOS est dilué dans du cyclohexane (voir Figure 18), les particules obtenues sont à la fois plus grosses et moins nombreuses. Les particules les plus petites sont formées dans les conditions d'agitation les plus efficaces, c'est-à-dire dans le réacteur de 2000mL agité par un agitateur mécanique à pales. Celui-ci permet une dispersion très fine du TEOS dans la phase aqueuse, les gouttelettes formées étant plus petites que dans le cas de l'agitation magnétique rapide.

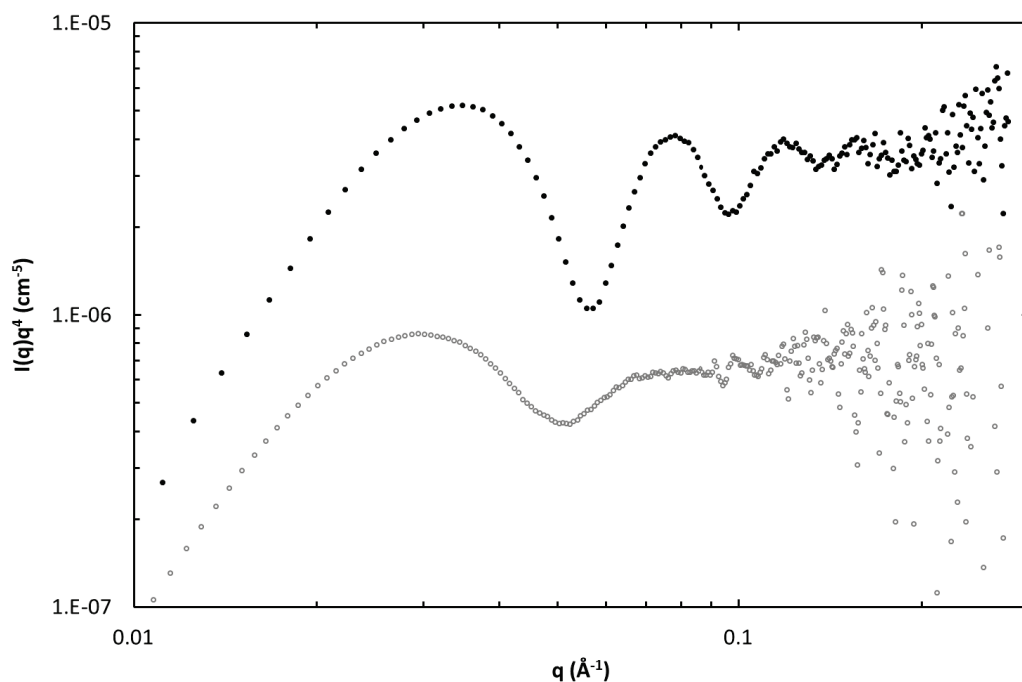
La comparaison des deux réacteurs de 40 et 200mL (Figure 19) montre également que, à agitation lente similaire, les particules sont plus grosses dans le réacteur de 200mL. Ceci est cohérent avec la vitesse d'hydrolyse plus lente mesurée par RMN. Cet évolution peut être due à des effets géométriques, c'est-à-dire à une différence de rapport surface de contact/volume de phase aqueuse. Il est cependant difficile de mesurer expérimentalement ce rapport, car la surface de contact entre

les deux phases n'est pas plane, elle forme au contraire un vortex relativement important dont la surface est délicate à estimer.



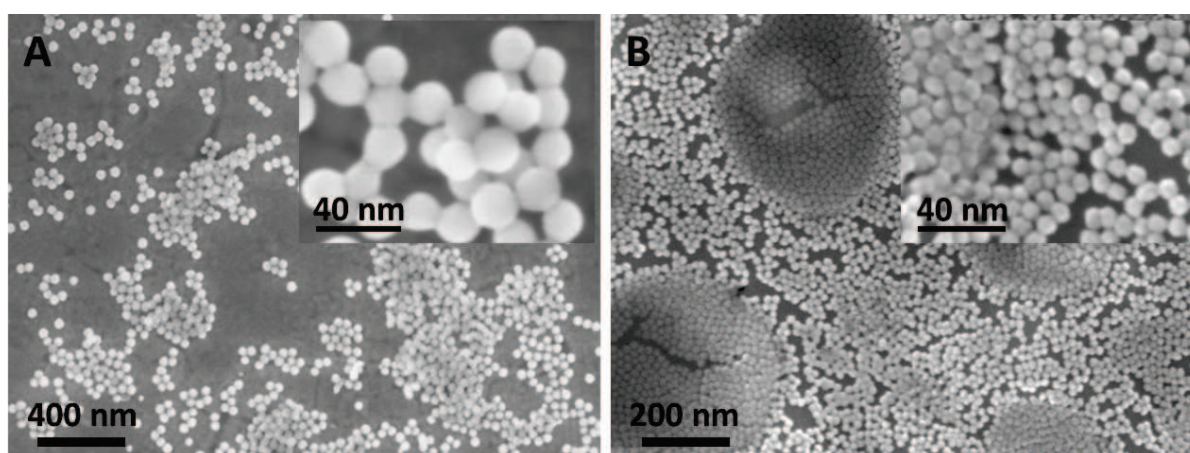
**Figure 19 : Rayon et concentration des particules synthétisées, effet de la vitesse d'apport en monomère (géométrie du réacteur, vitesse d'agitation). La ligne représente le rayon théorique attendu pour une concentration donnée de particules et un rendement de 100%.**

La dispersion en taille des nanoparticules synthétisées est aussi fortement influencée par la vitesse d'agitation, comme l'illustre la Figure 20. Elle présente les courbes de diffusion de deux lots de particules de tailles équivalentes (7.6nm), produites à des vitesses d'agitation différentes : dans un cas, l'agitation à 250rpm permet de conserver deux phases séparées durant la synthèse, alors que dans l'autre cas, l'agitation est suffisante pour former une émulsion de TEOS dans la phase aqueuse (1000rpm). L'amplitude des oscillations montre que la monodispersité des particules obtenues est nettement meilleure lorsque l'agitation est efficace : PDI=1.046 contre PDI=1.192 dans le cas de l'agitation lente.



**Figure 20** : Comparaison des courbes de diffusion SAXS de particules obtenues en agitation lente (250rpm, réacteur 40mL) : cercles gris, et en agitation rapide (1000rpm, réacteur 200mL) : ronds noirs.

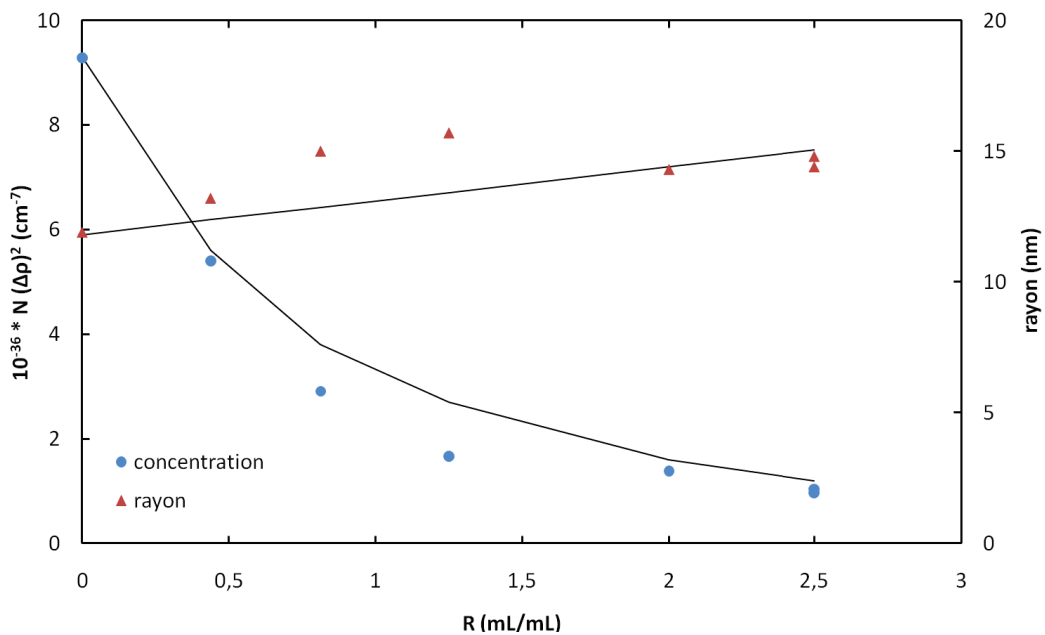
La Figure 21 permet quant à elle de comparer les particules finales obtenues dans des conditions de synthèse équivalentes (65°C, R=0, réacteur 200mL) mais dans des conditions d'agitation différentes (250 ou 1000rpm). Les tailles de particules obtenues sont très différentes (20.2nm contre 9.1nm de rayon), mais les largeurs de distribution sont similaires (PDI=1.029 contre PDI=1.024).



**Figure 21** : Images MEB de nanoparticules (réacteur 200mL, 65°C).  
A : Agitation lente (250 rpm), B : agitation rapide (1000rpm).

Une explication possible de ce phénomène est qu'une augmentation plus rapide de la concentration en monomère dans la phase aqueuse, liée à l'agitation plus efficace, résulte en un pic de sursaturation plus fin, générant une distribution de nucléis plus monodisperse. Afin de vérifier cette hypothèse, nous allons maintenant tenter de modéliser ces différentes conditions de synthèse. Nous allons donc étudier l'effet des deux moyens expérimentaux utilisés pour modifier la vitesse d'apport du monomère dans la phase aqueuse (variation du rapport R entre volume de cyclohexane et volume de TEOS dans la phase organique, et vitesse d'agitation du milieu réactionnel) sur les prédictions (rayon et concentration de nanoparticules) du modèle de nucléation/croissance décrit.

La Figure 22 permet la comparaison entre les rayons et concentrations expérimentaux obtenus par variation de R et les prédictions du modèle pour les mêmes conditions expérimentales. Le rapport R intervient dans la simulation comme une donnée géométrique limitant l'hydrolyse du TEOS, selon une loi temporelle non linéaire. En effet, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, la concentration du TEOS dans la phase organique diminue, et la vitesse d'hydrolyse est d'autant plus limitée par la présence du cyclohexane.



**Figure 22 : Evolution du rayon et de la concentration des particules synthétisées en fonction du ratio R (réacteur 40mL, agitation 250rpm, 65°C, 24h de réaction). Les lignes sont les prédictions du modèle pour les mêmes conditions.**



Cette figure montre bien que les tendances, en termes de rayon et concentration des nanoparticules, sont correctement prédites par le modèle, même si des écarts existent entre certaines des valeurs prédites et expérimentales.

En conservant toutes les grandeurs de la simulation constantes à part la vitesse d'apport en monomère, il est possible d'étudier l'influence de la vitesse d'agitation du milieu réactionnel. Le Tableau 3 regroupe les caractéristiques de deux simulations, l'unique variable étant la vitesse d'hydrolyse du TEOS ( $K_h$ ).  $t_{S_{max}}$  est le temps auquel apparaît le maximum de sursaturation,  $r_m$  et  $C$  sont respectivement le rayon moyen et la concentration des particules lorsque le rendement atteint 100%, et  $PDI_{nuc}$  est l'indice de polydispersité calculé à la fin de la nucléation, c'est-à-dire quand le nombre de particules prédit par le modèle devient constant.

Le taux d'hydrolyse mesuré dans le cas de l'agitation lente a permis d'ajuster les autres paramètres de la simulation afin d'obtenir les valeurs expérimentales de rayon et concentration des particules en fin de synthèse (cas 1). Pour le cas 2, correspondant à l'agitation forte, tous les paramètres de la simulation ont été gardés constants, et la vitesse d'hydrolyse a été ajustée pour obtenir la concentration et le rayon expérimentaux. En effet, il n'a pas été possible de mesurer la vitesse d'hydrolyse du TEOS dans le cas de l'agitation forte, la présence de gouttelettes dispersées dans la phase aqueuse empêchant le prélèvement d'échantillon pour un suivi RMN.

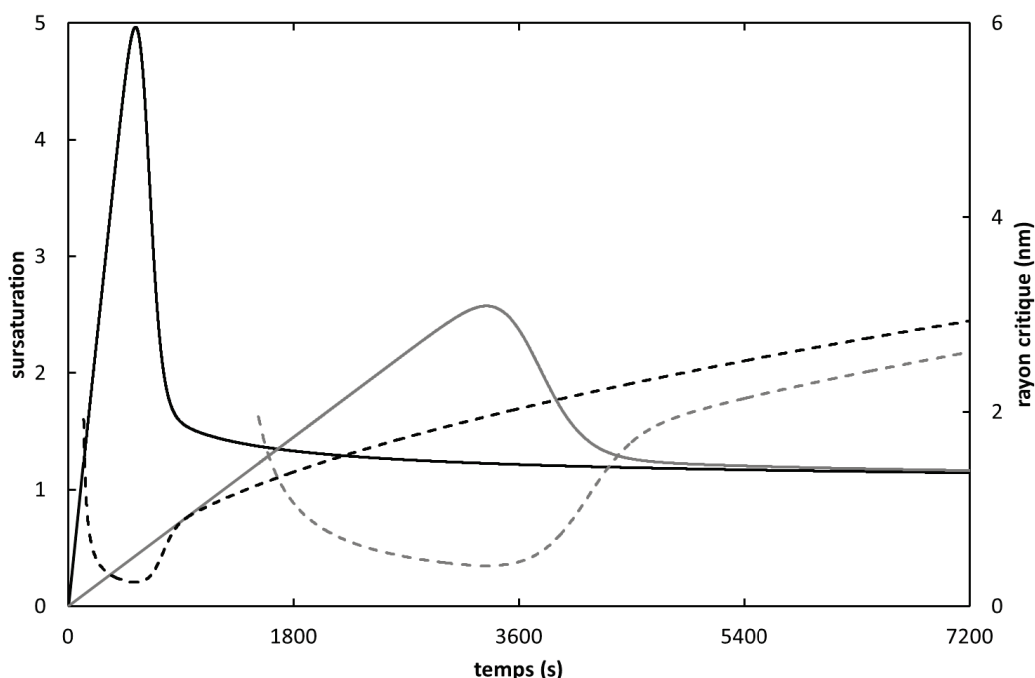
**Tableau 3 : Paramètres et résultats des simulations de nucléation / croissance de nanoparticules : effet de la vitesse d'apport du monomère.**

	$K_h$ (cm <sup>3</sup> /s)	$t_{S_{max}}$ (s)	$r_m$ (nm)	$C$ (NP/mL)	$PDI_{nuc}$
1	$6.4 \cdot 10^{-5}$	3337	19.1	$2.7 \cdot 10^{14}$	3.11
2	$80 \cdot 10^{-5}$	536	8.3	$3.4 \cdot 10^{15}$	2.65

La Figure 23 montre l'évolution de la sursaturation et du rayon critique simulés en fonction du temps dans ces deux cas. Il apparaît que la nucléation se produit nettement plus tôt dans le cas de l'agitation forte. Surtout, la sursaturation augmente plus rapidement, et atteint un maximum presque deux fois plus grand que dans le cas de l'agitation lente.

Ce pic plus fin permet d'obtenir une distribution plus monodisperse de nucléis plus petits et plus nombreux. Même si, comme nous l'avons vu précédemment, notre modèle ne permet pas de décrire correctement la distribution de taille obtenue, la tendance observée ici est sans doute fiable.

Au début, la croissance des particules n'élargit pas la distribution, le PDI diminue donc quand le rayon moyen augmente. Au-dessus d'une certaine taille, un régime de croissance stationnaire s'établit, et le PDI devient ensuite quasiment constant à 1.02-1.03, indépendamment de la taille des particules.



**Figure 23 : Evolution de la sursaturation (lignes) et du rayon critique (pointillés) donnés par la simulation, en fonction de la vitesse d'agitation. Gris : 250rpm, noir : 1000rpm.**

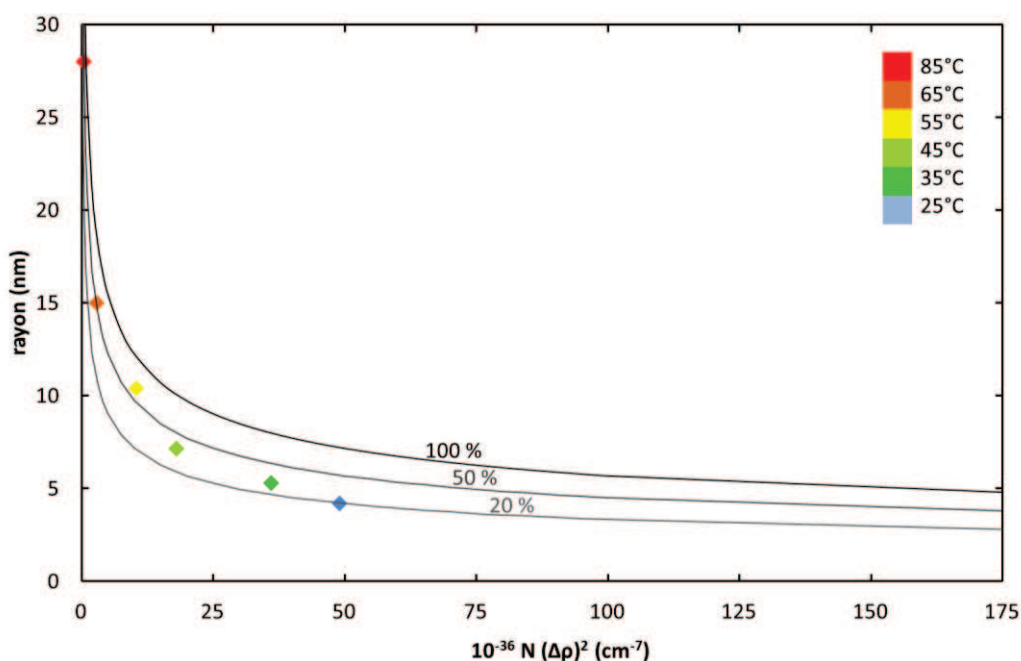
Ces simulations montrent également que l'agitation forte du milieu réactionnel pendant la synthèse tend à générer de plus nombreux nucléis, ce qui est en bon accord avec l'expérience. La quantité de TEOS disponible étant identique, ces particules vont donc moins croître avant d'épuiser la réserve de monomère, et atteindre une taille finale plus petite.

Notre objectif étant la préparation de quantités importantes de nanoparticules de petite taille très monodisperses, ces considérations montrent qu'il est préférable de travailler en agitation forte, ce qui implique une vitesse d'hydrolyse du TEOS moins lente. Les particules ainsi obtenues sont plus nombreuses, et par conséquent plus petites, que celles synthétisées en agitation lente. Elles sont également plus monodisperses à taille équivalente.

Enfin, l'utilisation de cyclohexane pour diluer la phase organique, décrite par certains auteurs, ne semble pas apporter d'avantage majeur : elle permet seulement, en influençant la vitesse d'apport du monomère, de modifier la concentration et le rayon des particules obtenues.

#### 3.4.3.4 Effet de la température de réaction

La température de la réaction a également une grande influence sur les particules obtenues. Afin de mieux comprendre cet effet, la température a été systématiquement variée entre 25 et 85°C pour deux types de conditions expérimentales (réacteur 40mL, R=0.8, agitation 250rpm, temps de réaction 24h, ou réacteur 200mL, R=0, agitation 1000rpm et temps de réaction 72h). Les conditions expérimentales précises sont regroupées dans le Tableau 1 (n°5, 14, 16 à 24). Les mesures de concentration et rayon des particules synthétisées obtenues en SAXS sont regroupés dans la Figure 24 et la Figure 25.

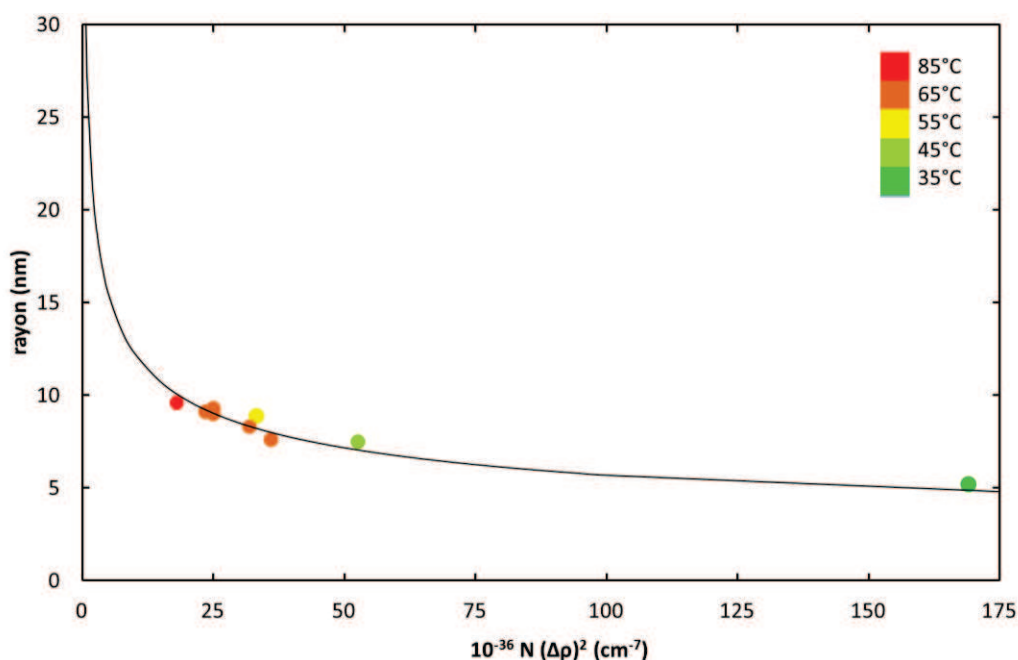


**Figure 24 : Rayons et concentrations de particules en fonction de la température de la réaction dans le réacteur de 40mL à R=0.8. Les lignes représentent le rayon théorique obtenu pour une concentration de particules donnée et un rendement de 20, 50 ou 100%.**

Dans le cas du réacteur 40mL en agitation lente, la réaction n'est pas terminée lorsqu'elle est stoppée après 24h. Le rendement augmente avec la température, de 20% environ pour les réactions

conduites à 25°C jusqu'à atteindre 100% pour T=85°C. Dans le réacteur de 200mL en agitation rapide, la réaction est terminée après 72h dans tous les cas.

Il apparaît que réaliser la synthèse à basse température (25 à 45°C) permet de former un grand nombre de nucléis. Les particules finales sont par conséquent petites (4 à 8nm de rayon), elles sont également relativement polydisperses (PDI=1.04 à 1.13). Les particules formées à haute température (55 à 85°C) sont beaucoup plus grosses (jusqu'à 28nm) et moins nombreuses. Leur monodispersité est nettement meilleure (PDI=1.02 à 1.04).



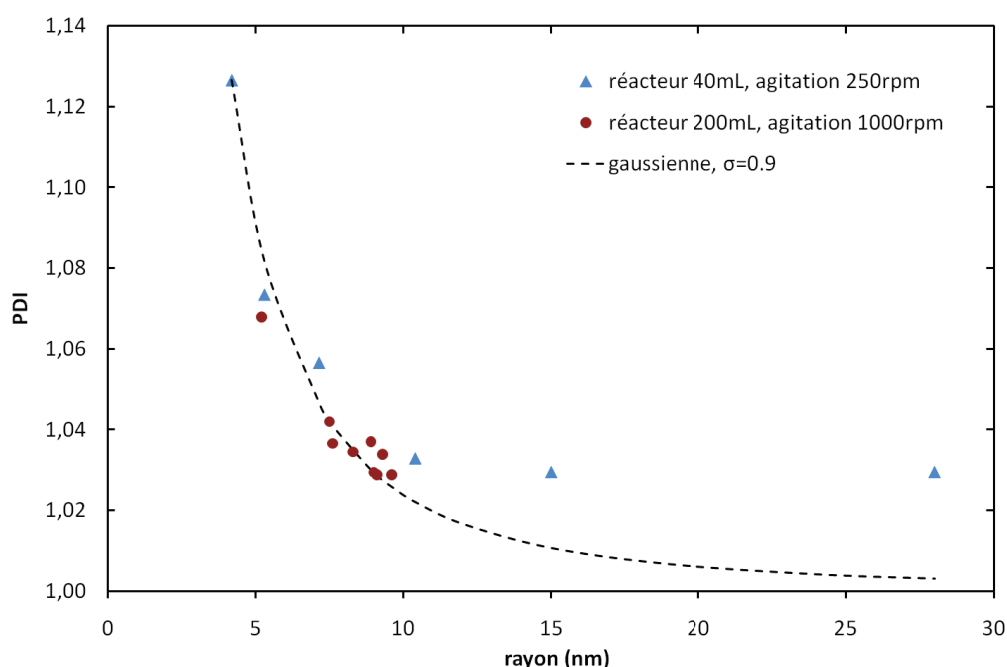
**Figure 25 : Rayons et concentrations de particules en fonction de la température de la réaction dans le réacteur de 200mL à R=0. La ligne représente le rayon théorique obtenu pour une concentration de particules donnée et un rendement de 100%.**

Il est intéressant de noter que l'influence de la température de synthèse est plus importante dans le cas du réacteur de 40mL en agitation lente. Ceci peut en partie être dû au fait que les synthèses concernées ont été stoppées après 24h de réaction seulement, et leur rendement n'est pas de 100%. Notamment, les synthèses effectuées à température faible (25 à 45°C) présentent un rendement inférieur à 50%. Les rayons des particules obtenues sont donc d'autant plus petits.

La Figure 26 présente l'indice de polydispersité des particules obtenues lors de ces mêmes synthèses en fonction de leur rayon. Il est visiblement difficile d'obtenir des particules à la fois très petites et

très monodisperses. Toutes les distributions de particules les plus petites présentent un écart-type de l'ordre de 0.9nm, ce qui se traduit par un PDI qui augmente fortement quand le rayon moyen diminue en-deçà de 7nm. Pour les particules plus grosses, le PDI diminue mais atteint un minimum proche de 1.02, indiquant que la distribution s'élargit progressivement quand les particules croissent beaucoup (jusqu'à un écart-type  $\sigma=2.8\text{nm}$  pour les particules de 28nm). La ligne de la Figure 26 représente le PDI théorique attendu pour une distribution gaussienne de particules de rayon croissant et d'écart-type constant  $\sigma=0.9\text{nm}$ .

Il semble donc que la nucléation crée une population de nucléis d'écart-type  $\sigma=0.9\text{nm}$ , valeur qui reste stable durant toute une première partie de la croissance des nanoparticules. Au-delà de 10nm environ, la distribution s'élargit progressivement, et la croissance se poursuit à écart-type relatif constant. Le PDI ne peut donc pas diminuer en-deçà de 1.02.



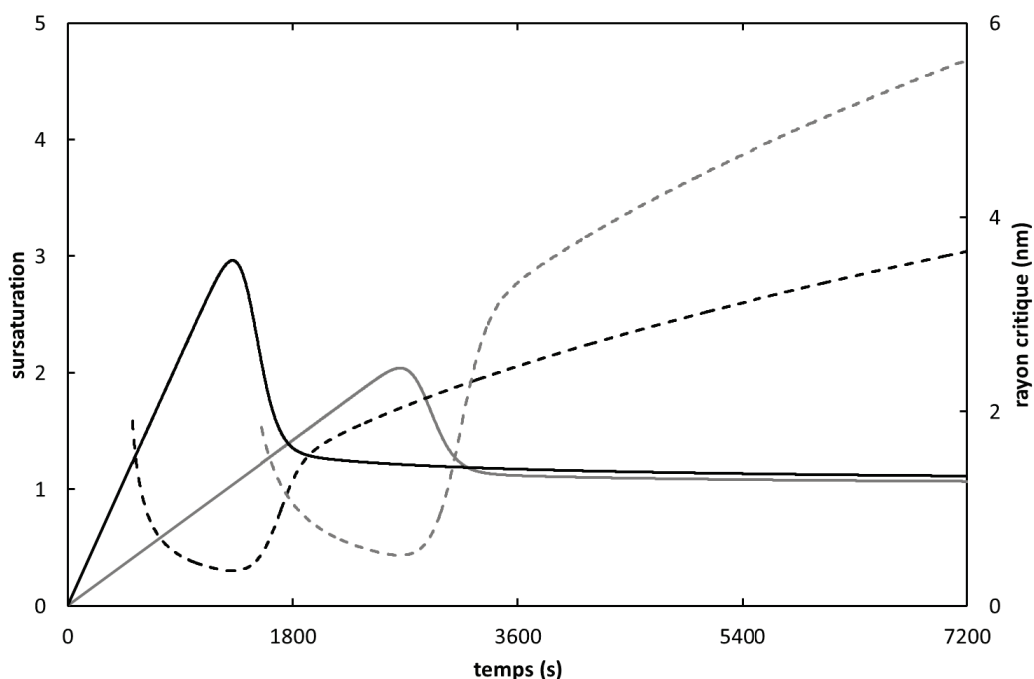
**Figure 26 : Effet de la température de la réaction : indice de polydispersité des particules synthétisées en fonction de leur rayon, à température variable. Ligne en pointillés : PDI théorique d'une distribution gaussienne de particules de rayon croissant et d'écart-type constant  $\sigma=0.9\text{nm}$ .**

Nous allons maintenant tenter d'appliquer notre modèle de nucléation / croissance pour mieux comprendre les mécanismes permettant d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus.

La température a deux effets principaux sur la synthèse : elle modifie la vitesse d'hydrolyse du TEOS et la solubilité à l'équilibre de la silice. Ce dernier effet est considérable. Par exemple, à un pH de 9.5,

la solubilité à 22°C et 90°C est respectivement de 300 et 600ppm. Quand la température, donc la solubilité, est élevée, la sursaturation à laquelle la nucléation apparaît est réduite, ainsi que l'illustre la Figure 27. Ce graphique montre le résultat de deux simulations aux paramètres identiques (avec une vitesse d'hydrolyse  $K_h=6.4 \cdot 10^{-5} \text{cm}^3/\text{s}$  correspondant à une agitation lente de 250rpm environ), à l'exception de la solubilité de la silice (300 ou 600ppm).

Les nucléis formés sont par conséquent moins nombreux et plus gros. Ceci explique l'évolution de la concentration finale de nanoparticules, qui diminue lorsque la température de synthèse augmente. Le rayon est directement lié à cette valeur : moins les nucléis sont nombreux, plus ils sont en mesure de grossir avant d'épuiser le réservoir de TEOS.



**Figure 27 : Evolution de la sursaturation (lignes) et du rayon critique (pointillés) donnés par la simulation, en fonction de la solubilité de la silice. Gris : 600ppm, noir : 300ppm.**

Dans le cas de l'agitation forte, l'effet de la température est cependant beaucoup moins marqué que pour une agitation douce, ce qui ne s'explique pas simplement a priori. Cependant, la température influence également la vitesse d'hydrolyse du TEOS : cette réaction est accélérée à haute température. Comme nous l'avons vu précédemment, une vitesse d'apport en monomère élevée produit des particules plus nombreuses et petites. Ainsi, augmenter la température de la réaction produit deux effets contraires : d'une part, via la hausse de la solubilité de la silice, cela tend à

diminuer le nombre de particules formées, d'autre part, la vitesse d'hydrolyse plus grande tend à l'augmenter.

Cet effet semble donc plus important dans le cas d'une agitation forte du milieu réactionnel pendant la synthèse que pour une agitation douce. Les deux effets se compensent davantage, et les caractéristiques des particules obtenues varient moins avec la température de la réaction. La synthèse est donc plus robuste et reproductible en agitation rapide : de faibles variations de la température du réacteur auront moins d'influence sur les particules obtenues. Il est ainsi possible de choisir précisément le rayon final des particules entre 5 et 10nm, en ajustant la température de réaction. Des particules très petites (moins de 7nm de rayon environ) présenteront néanmoins un indice de polydispersité plus élevé, dû à la largeur minimale de la distribution de taille obtenue par cette méthode de synthèse, qui est de l'ordre de 0.9nm.

#### 3.4.3.5 Conclusions

Cette étude sur l'influence de divers paramètres expérimentaux sur les particules synthétisées nous a donc permis d'optimiser les conditions de synthèse. Trois paramètres ont été étudiés : le catalyseur utilisé, la vitesse d'apport en monomère dans la phase aqueuse et la température de la réaction.

Le catalyseur ne peut pas simplement être remplacé par de l'ammoniaque, le catalyseur traditionnel des synthèses de nanoparticules de silice par la méthode de Stöber. En effet, la synthèse est dans ce cas très peu reproductible, et les caractéristiques des particules obtenues (taille et concentration) varient fortement d'une synthèse à l'autre.

La température de la réaction influence le nombre de nucléis formés, donc le rayon final des particules. Lorsque la température est faible, les nucléis sont peu nombreux et la taille finale est grande. La réaction est également ralentie, et le rendement n'atteint pas toujours 100%.

La vitesse d'apport du monomère a une influence majeure sur les nanoparticules synthétisées : plus la vitesse est importante (absence de dilution du TEOS, agitation forte du milieu réactionnel pour augmenter la vitesse d'hydrolyse du TEOS), plus les nucléis formés sont nombreux, donc plus le rayon final des particules est petit. Travailler avec une vitesse d'apport relativement élevée permet également de réduire la largeur de la distribution de tailles des particules et d'augmenter la robustesse de la synthèse par rapport aux variations de température.

L'une des clefs pour obtenir une bonne monodispersité semble être la valeur de la sursaturation à laquelle se produit la nucléation, la distribution de taille des particules étant d'autant plus étroite

que la valeur maximale de la sursaturation est élevée. Il est alors possible d'envisager des protocoles de synthèse permettant d'augmenter la sursaturation de manière importante. Une possibilité pourrait être de commencer la synthèse à haute température (90°C), puis réaliser une trempe du milieu réactionnel (jusqu'à 10°C par exemple) avant que la nucléation n'ait eu lieu, ce qui devrait permettre de déclencher la nucléation et d'atteindre des valeurs de sursaturation très importantes. En effet, la variation de solubilité de la silice varie beaucoup dans ces conditions (de 600ppm à 90°C à environ 200 pour 10°C) (Iler, 1979) : diminuer brusquement la solubilité de la silice dans le milieu permettrait d'augmenter fortement la sursaturation, donc à la fois de déclencher la nucléation et d'affiner le pic de sursaturation durant la nucléation. Ce type de protocole pourrait permettre d'obtenir des particules à la fois plus petites, plus nombreuses, et plus monodisperses que lorsque la synthèse est réalisée à température constante.

Notre objectif, pour l'étude de la stabilisation des émulsions de Pickering par des nanoparticules, étant d'obtenir des quantités importantes de particules de petites tailles, très monodisperses, avec une bonne reproductibilité, les paramètres idéaux sont les suivants : réacteur 200 ou 2000mL, catalyseur arginine 6mM, absence de cyclohexane, agitation forte (1000 à 1500rpm), température intermédiaire (45 à 65°C).

### 3.5 Modifications de surface des particules

#### 3.5.1 Caractérisation des particules greffées

L'hydrophobie des particules est modifiée par greffage d'un organosilane, le triméthyléthoxysilane (TMES), à leur surface, selon la réaction schématisée ci-dessous :



Le Tableau 4 regroupe les conditions expérimentales utilisées pour effectuer ces greffages,  $V_s$  étant le volume initial de suspension de nanoparticules,  $V_{TMES}$  le volume de TMES utilisé et  $TMES/nm^2$  le



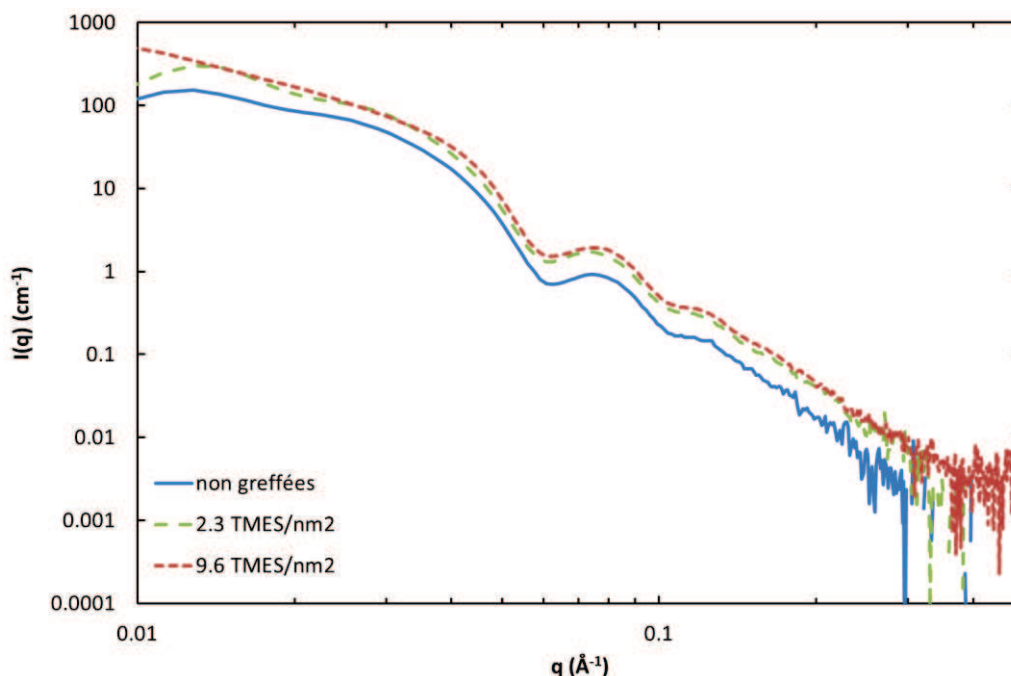
nombre de molécules de TMES disponibles par surface de particule. Par la suite, nous utiliserons cette valeur pour identifier les lots de particules modifiées utilisées.

**Tableau 4 : Conditions expérimentales de greffage des nanoparticules.**

Rayon (nm)	Concentration (NP/mL)	V <sub>s</sub> (mL)	V <sub>TMES</sub> (mL)	TMES/nm <sup>2</sup>	Solvant final
6.8	9.7 10 <sup>15</sup>	100	1	6.8	éthanol
6.8	9.7 10 <sup>15</sup>	100	2.4	16.4	éthanol
6.8	9.7 10 <sup>15</sup>	100	5	34.2	éthanol
6.8	9.7 10 <sup>15</sup>	100	10	68.4	éthanol
5.6	1.46 10 <sup>16</sup>	20	0.05	1.2	eau
5.6	1.46 10 <sup>16</sup>	20	0.2	6.7	eau
5.6	1.46 10 <sup>16</sup>	20	0.4	13.4	éthanol
5.6	1.46 10 <sup>16</sup>	20	0.6	20.1	éthanol
5.6	1.46 10 <sup>16</sup>	20	0.8	26.8	éthanol
5.6	1.46 10 <sup>16</sup>	20	1	33.5	éthanol
5.6	1.46 10 <sup>16</sup>	20	1.2	40.2	éthanol
7.1	6.7 10 <sup>15</sup>	200	0.5	2.3	eau
7.1	6.7 10 <sup>15</sup>	200	1	4.6	eau
7.1	6.7 10 <sup>15</sup>	200	2	9.1	éthanol
7.1	6.7 10 <sup>15</sup>	200	4	18.2	éthanol
7.1	6.7 10 <sup>15</sup>	200	6	27.4	éthanol

Il est tout d'abord nécessaire de vérifier que ce greffage ne modifie pas d'autres caractéristiques que l'hydrophobie des particules. En particulier, le rayon et la polydispersité des particules ne doit pas être affecté par le greffage. L'épaisseur de la couche greffée est en effet négligeable devant la taille de la particule et ne devrait pas être mesurable par SAXS. Ceci peut se vérifier facilement en prenant en compte les rayons de covalence des atomes greffés (0.111nm pour l'atome de silicium, 0.066 pour l'atome d'oxygène). Ici, les atomes de carbone ne sont pas considérés, car leur densité électronique étant beaucoup plus faible que celle des atomes de silicium, et donc plus proche de celle de l'eau que de la silice, ils ne seront pas mesurés par cette technique. La variation du rayon mesuré en SAXS d'une particule portant une couche dense de TMES serait donc de 0.243nm, ce qui serait à peine mesurable. De plus, nous verrons à l'aide de la titration des fonctions silanol (ci-après) que la couche greffée n'est pas complète.

La Figure 28 présente les courbes de diffusions de trois lots de particules : non greffées, greffage peu dense (2.3 molécules de TMES/nm<sup>2</sup>) ou très dense (9.1 molécules de TMES/nm<sup>2</sup>). Il est visible que les oscillations sont équivalentes dans les trois cas, en termes de position en q et d'amplitude. La distribution de taille est donc identique.

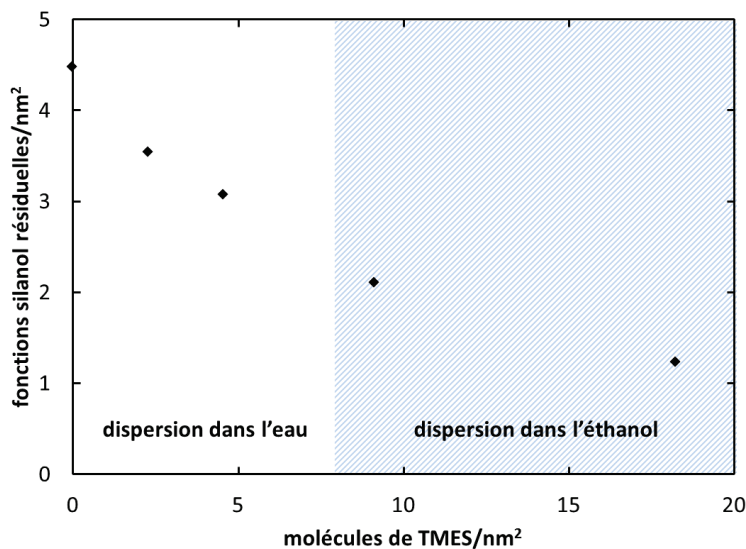


**Figure 28 : Courbes de diffusion SAXS de nanoparticules : non greffées, 2.3 molécules de TMES/nm<sup>2</sup> (dispersées dans l'eau) ou 9.1 molécules de TMES/nm<sup>2</sup> (dispersées dans l'éthanol).**

Les différences d'intensité diffusées s'expliquent par deux éléments distincts. D'une part, il y a une variation dans la concentration des nanoparticules : lors du lavage ou du changement de solvant, les particules greffées sont concentrées d'un facteur deux environ afin de faciliter leur manipulation ultérieure. D'autre part, pour les particules dispersées dans l'éthanol, la différence de densité de longueur de diffusion particule/solvant est modifiée, ce qui augmente l'intensité diffusée. En effet,  $\Delta\rho_{\text{eth/s}}=1.10 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$  alors que  $\Delta\rho_{\text{eau/s}}=9.23 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ . L'intensité, à concentration de particules égale, est donc multipliée par un facteur 1.2, ce qui est très proche de l'écart entre les courbes rouge et verte de la Figure 28.

Le greffage est caractérisé par titration des fonctions silanol résiduelles, par l'acide chlorhydrique, entre les pH 6.5 et 2.5, en présence de sel (NaCl 20g/L). Ceci permet d'une part de déterminer le nombre de fonctions silanol présentes sur les particules non greffées, et de calculer le taux de

greffage des particules modifiées. La Figure 29 présente la densité de fonction silanol mesurée en fonction de la quantité de TMES utilisée pour le greffage.



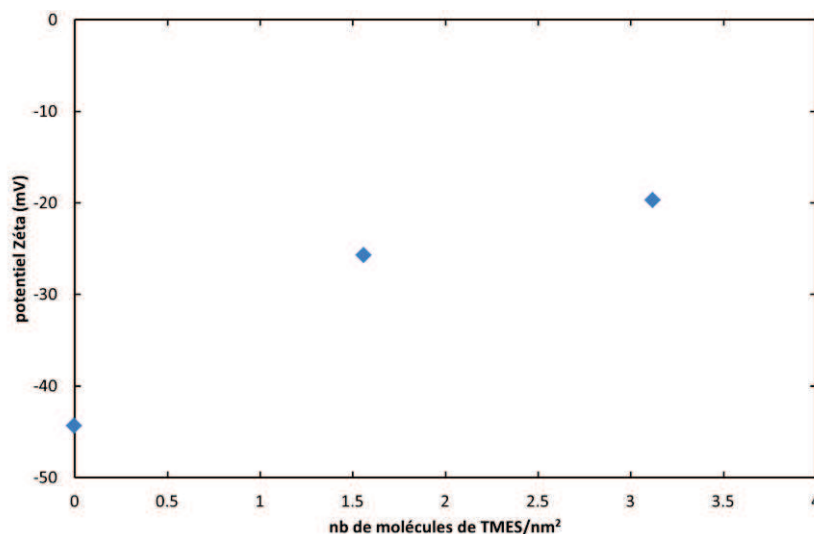
**Figure 29 : Titration des particules greffées : nombre de fonctions silanol résiduelles en fonction de la quantité de TMES utilisée pour le greffage.**

Il apparaît clairement que la totalité du TMES ne se greffe pas sur la surface des particules, malgré les précautions prises pour limiter la formation de dimères (notamment l'agitation forte durant le greffage). Par exemple, l'utilisation de 4.6 molécules de TMES/nm<sup>2</sup> de surface disponible se traduit par la disparition de 1.4 fonction silanol/nm<sup>2</sup>, soit un rendement de 30%. On remarque également que plus la quantité de TMES introduite est grande, plus le rendement diminue (de 41% à 18% pour 2.3 à 18.1 molécules de TMES/nm<sup>2</sup>). Ceci est cohérent avec l'hypothèse que ce rendement faible est lié à la réaction de dimérisation du TMES, d'autant plus importante que sa concentration en solution est forte.

Introduire le TMES de façon lente et contrôlée, à l'aide d'un pousse-seringue, n'a pas permis d'améliorer notablement le rendement de la réaction. Cependant, malgré cette difficulté technique, la réaction de greffage semble montrer une bonne reproductibilité.

Le greffage est également caractérisé en terme de charge des particules. La mesure du potentiel zêta donne en effet une indication du recouvrement de la particule par l'organosilane, puisque celui-ci se greffe sur les fonctions silanol, supprimant donc certaines des charges négatives se trouvant à la surface de la nanoparticule. Alors que les particules non greffées présentent un potentiel zêta

important (de l'ordre de -45mV), les particules greffées voient leur charge nettement réduite (voir Figure 30).



**Figure 30 : Mesure du potentiel zêta des particules en fonction de la quantité de TMES utilisée pour le greffage.**

### 3.5.2 Etat de dispersion des particules en suspension

Après greffage par le TMES, les nanoparticules sont partiellement à fortement hydrophobes. Dans certains cas, après la réaction de greffage, les particules s'agrègent pour former des structures millimétriques. Elles sont dans ce cas redispersées dans un solvant plus hydrophobe, l'éthanol. Si les agrégats visibles à l'œil nu disparaissent lors de ce changement de solvant, il est néanmoins nécessaire de vérifier l'état de dispersion final des particules dans le solvant utilisé (eau pure pour les particules peu à moyennement hydrophobes, éthanol pour les particules très hydrophobes).

Ceci est effectué par diffusion des rayons X et diffusion de la lumière. La Figure 28 permet déjà de s'assurer de l'absence d'agrégation des nanoparticules, ce qui serait visible par une remontée importante de l'intensité diffusée aux petits angles. La DLS permet d'obtenir des valeurs plus quantifiées de l'agrégation éventuelle des particules, grâce à la mesure de leur rayon hydrodynamique. La Figure 31 regroupe les rayons mesurés pour différents taux de greffage des nanoparticules. Elle montre également que les particules fortement greffées, redispersées dans l'éthanol après greffage, présentent un rayon hydrodynamique légèrement supérieur à celui des particules dispersées dans l'eau. Cependant, cette augmentation reste relativement faible et n'indique qu'une agrégation limitée des particules.

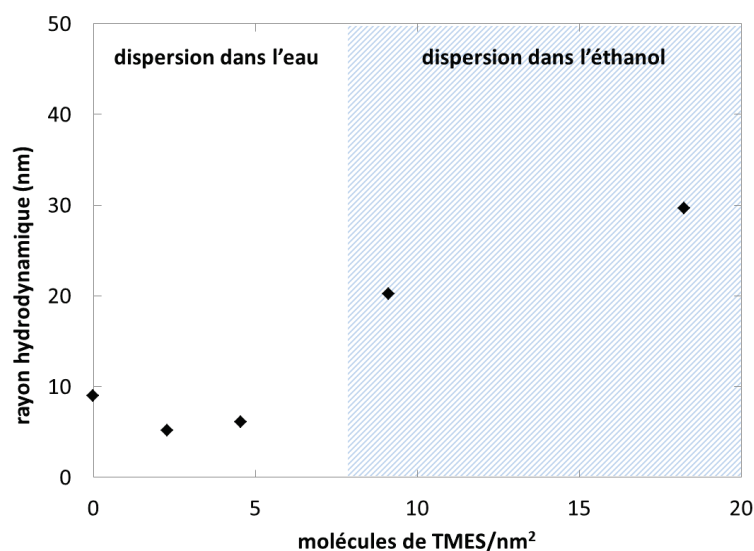


Figure 31 : Rayons des nanoparticules greffées mesurés par DLS.

Les nanoparticules peu à moyennement hydrophobes étant fortement chargées, il sera nécessaire d'augmenter la force ionique de la suspension pour faciliter leur adsorption sur les interfaces et stabiliser efficacement des émulsions. Il est donc judicieux de vérifier également leur état de dispersion dans des suspensions contenant du sel. La Figure 32 illustre l'évolution du rayon hydrodynamique mesuré pour différentes nanoparticules en présence de sel en fonction du temps. En effet, l'agrégation des nanoparticules est un phénomène qui peut être long, il est donc important de vérifier la stabilité du rayon hydrodynamique au cours du temps.

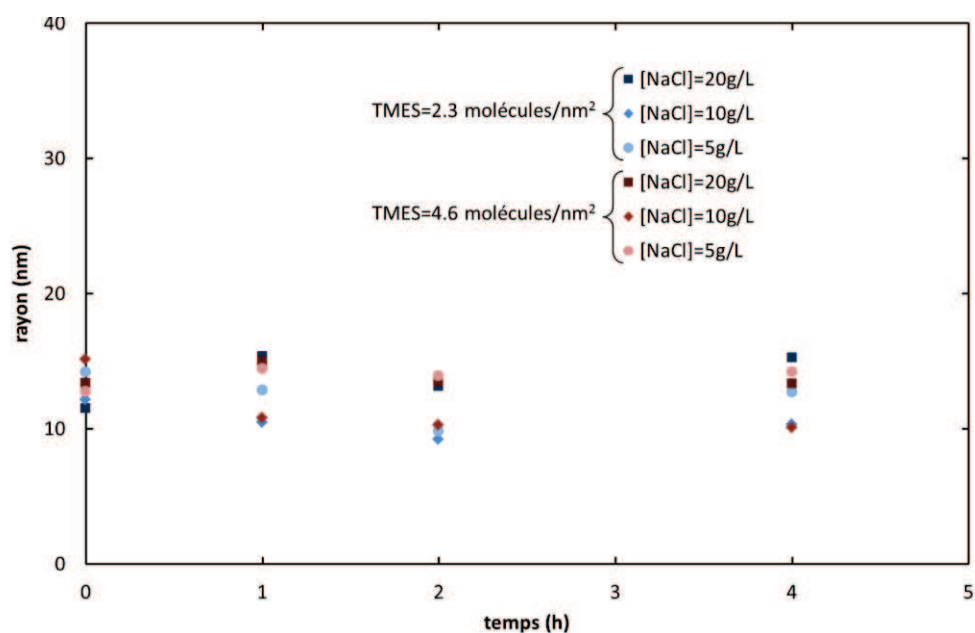


Figure 32 : Rayon hydrodynamique des nanoparticules greffées (2.3 et 4.6 molécules de TMES/nm<sup>2</sup>) en présence de sel et en fonction du temps.

Visiblement, la stabilité des nanoparticules n'est guère affectée par la présence de sel, même à de très fortes concentrations (jusqu'à 20g/L de NaCl). Pour les deux lots de particules d'hydrophobie différentes testés ici, le rayon hydrodynamique est stable sur des temps de plusieurs heures.

### 3.5.3 Isothermes de Langmuir

Le comportement des nanoparticules aux interfaces peut être caractérisé par compression de Langmuir. Le principe de cette technique est simple : il s'agit de déposer une quantité connue de particules sur une interface eau/air ou eau/huile, puis de comprimer cette couche en actionnant une ou deux barrières mobiles. On mesure alors la pression de surface en fonction de l'aire disponible pour les particules.

Il est également possible de visualiser la structure de la couche grâce à la microscopie à l'angle de Brewster (BAM). L'angle de Brewster correspond à l'angle d'incidence auquel la lumière polarisée dans le plan d'incidence (polarisation dite  $p$ ) n'est pas réfléchi. Si l'on désire étudier une couche mince située à la surface d'une substance, il s'agit alors d'illuminer l'ensemble à l'angle de Brewster ( $53^\circ$  pour l'interface air/eau), éliminant ainsi toute réflexion en provenance de cette substance (voir Figure 33). La microscopie à angle de Brewster permet alors de caractériser le film présent à l'interface air/eau.

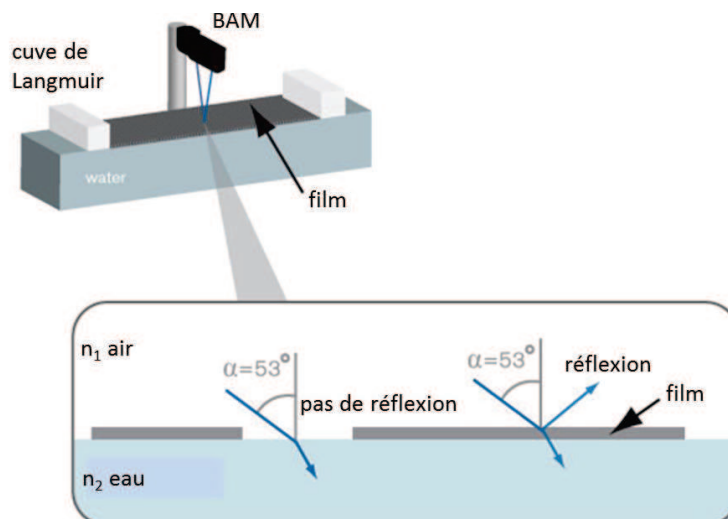


Figure 33 : Principe de fonctionnement de la microscopie à l'angle de Brewster.

Cependant, plusieurs difficultés techniques viennent perturber ces mesures. Tout d'abord, le dépôt des particules sur la surface nécessite de diluer les particules dans un solvant très volatil,

typiquement l'hexane ou le chloroforme. Ce sont des solvants très hydrophobes qui sont susceptibles de provoquer l'agrégation des particules. Une solution consisterait à placer les particules dans la sous-phase puis de leur laisser le temps de s'adsorber spontanément à l'interface avant de commencer la mesure, cependant ce mode opératoire implique de ne pas connaître la quantité de particules réellement présentes à la surface, ce qui pose des problèmes d'interprétation des résultats. De plus, il est délicat de travailler à l'interface eau/huile : cela nécessite une cuve à la géométrie particulière, pose de nouvelles difficultés de dépôt des particules à l'interface et empêche l'observation de la couche par BAM. Nous avons donc choisi de travailler à l'interface eau/air.

Les figures suivantes présentent des exemples de résultats obtenus, pour deux lots de nanoparticules de même taille (6.8nm de rayon) : isothermes de Langmuir et photos de BAM prises à différents moments de la compression de la couche de particules. Ces figures permettent également la comparaison entre des particules moyennement hydrophobes (6.7 molécules de TMES/nm<sup>2</sup>, Figure 34), et des particules très hydrophobes (16.3 molécules de TMES/nm<sup>2</sup>, Figure 35).

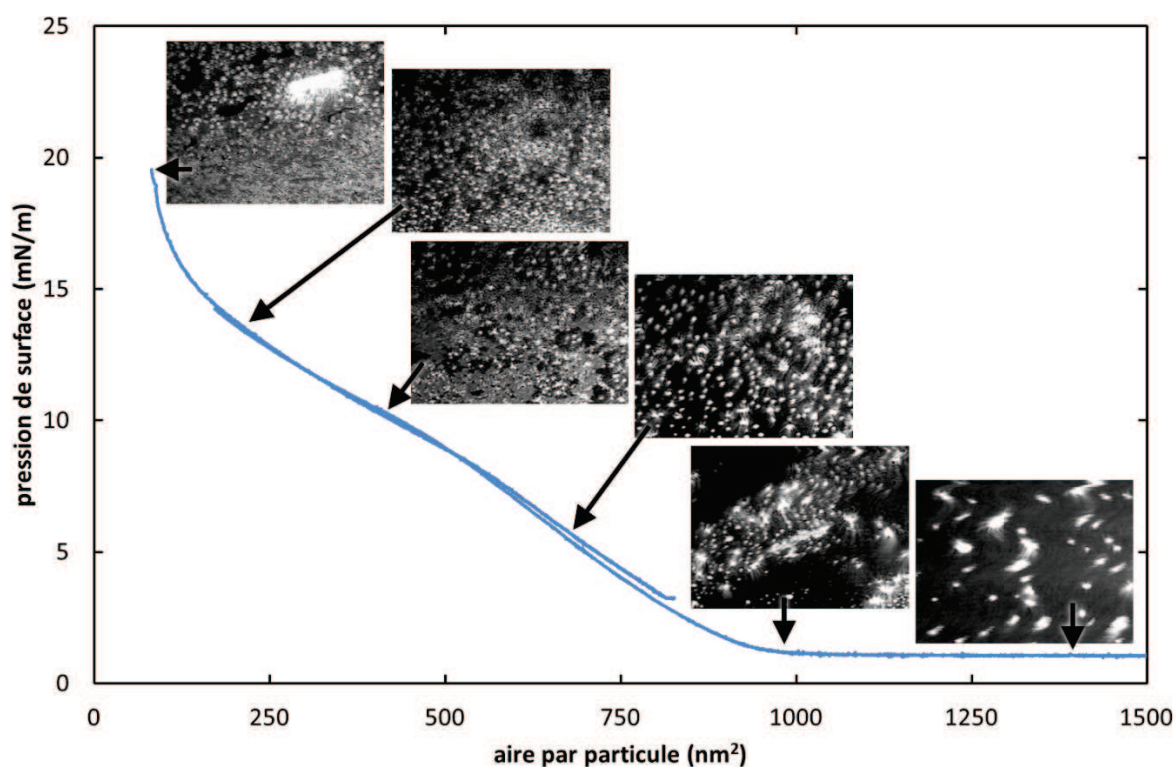


Figure 34 : Isotherme de Langmuir et photos BAM, nanoparticules moyennement hydrophobes (6.7 molécules de TMES/nm<sup>2</sup>).



Dans le cas des particules moins hydrophobes (Figure 34), on remarque que l'augmentation de la pression de surface commence très tôt, alors que la surface disponible par nanoparticule est encore importante (de l'ordre de  $1000\text{nm}^2$ , alors que l'aire occupée par une particule n'est que de  $145\text{nm}^2$ ). Cependant, les images de BAM montrent que les particules ne forment pas une monocouche à la surface, mais que les agrégats sont nombreux. Il est donc possible que ce soient ces agrégats qui interagissent les uns avec les autres et génèrent l'augmentation de la pression.

Lorsque la surface diminue, les agrégats se rapprochent les uns des autres, puis une structure continue se forme (à partir de  $10\text{mN/m}$  environ). La pression de surface montre un point d'inflexion à environ  $15\text{mN/m}$ , pour une surface disponible de  $140\text{nm}^2$  par particule. Si l'on considère des particules formant une monocouche hexagonale parfaite, cette surface correspond à une distance centre à centre de  $12.7\text{nm}$ , ce qui est de l'ordre de grandeur du double du rayon des nanoparticules ( $13.6\text{nm}$ ). A partir de ce moment, les particules étant au contact, la pression augmente très fortement quand la surface diminue encore. On n'observe cependant pas de rupture de la couche formée.

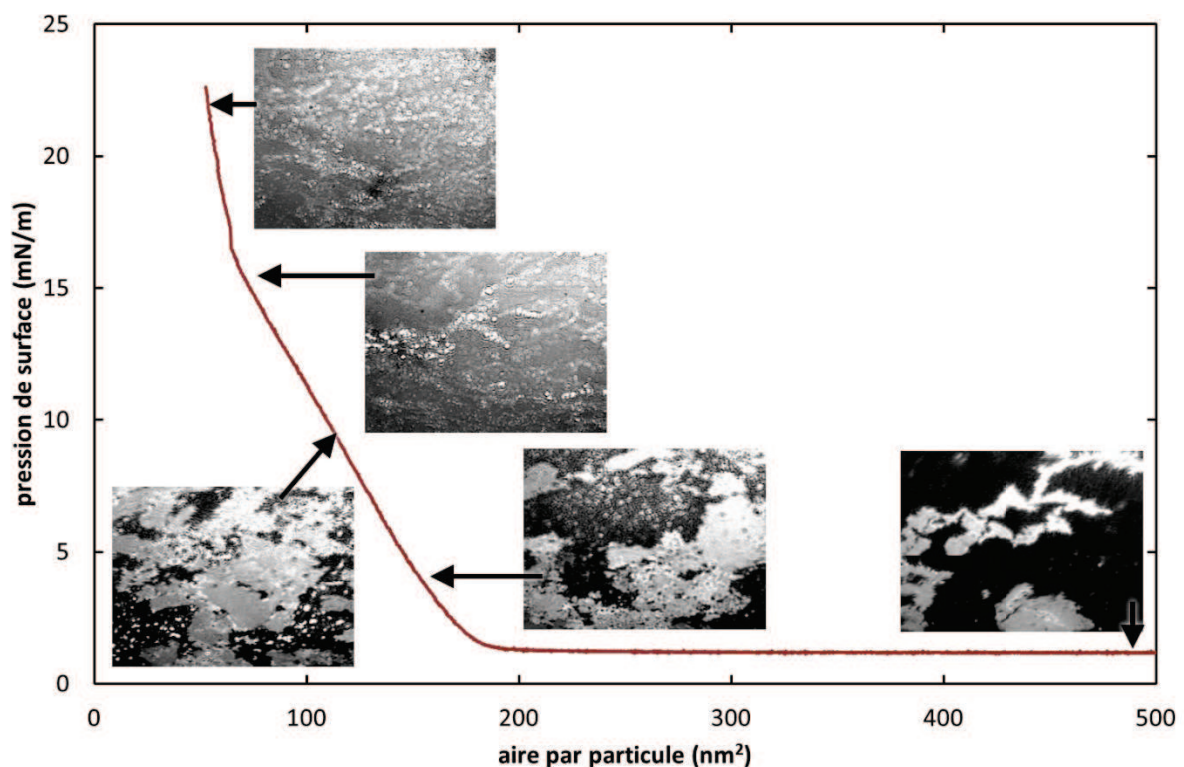


Figure 35 : Isotherme de Langmuir et photos BAM, nanoparticules très hydrophobes ( $16.3$  molécules de  $\text{TMES}/\text{nm}^2$ ).

Pour les particules plus hydrophobes (Figure 35), le comportement est très différent. Tout d'abord, on n'observe pas la formation de gros agrégats au moment du dépôt des nanoparticules sur la



surface. Ceci est sans doute dû au fait que ces particules très hydrophobes restent mieux dispersées dans le solvant utilisé pour le dépôt (hexane). Cependant, on peut voir des structures denses probablement dues à une attraction entre les particules.

Il est nécessaire de comprimer fortement la monocouche pour observer une augmentation de la pression de surface : jusqu'à  $180\text{nm}^2$  par particule, ce qui correspond à une distance centre à centre de  $14.4\text{nm}$ , donc une monocouche de nanoparticules pratiquement dense. Les images de BAM montrent qu'à ce moment, il existe encore des zones faiblement couvertes dans lesquelles apparaissent de petits agrégats.

La pression de surface augmente ensuite fortement jusqu'à atteindre un point d'inflexion à  $16\text{mN/m}$  et  $70\text{nm}^2$  par particule. La surface projetée d'une nanoparticule étant de  $145\text{nm}^2$ , il paraît clair que la structure présente ici et visible sur les images de BAM n'est pas une monocouche, mais plutôt une bicouche voire une tricouche. Comme dans le cas des particules moins hydrophobes, on n'observe pas de rupture de cette couche.

### 3.6 Conclusion

La méthode de synthèse utilisée ici permet d'obtenir des nanoparticules de silice monodisperses de petite taille, typiquement entre  $5$  et  $30\text{nm}$  de rayon, ce qui est difficile à effectuer par d'autres voies de synthèse. Les nanoparticules synthétisées ont été systématiquement caractérisées par SAXS, qui permet de déterminer très précisément le rayon, l'indice de polydispersité et la concentration en suspension, ainsi que par des techniques complémentaires, notamment la microscopie électronique.

L'étude de la cinétique de la réaction, et notamment des premiers temps de la nucléation, a montré que cette synthèse biphasique suit le schéma de nucléation/croissance proposé par LaMer : la sursaturation en silice augmente lentement dans la phase aqueuse, jusqu'à la valeur permettant la formation des premiers nucléis. La concentration en silice dissoute baisse alors vers sa valeur d'équilibre, tandis que l'arrivée continue et lente de monomères permet la croissance des nucléis. Ce schéma est sans doute responsable de l'excellente monodispersité des nanoparticules obtenues : les particules sont formées dans un laps de temps court puis croissent à la même vitesse pour atteindre une taille identique en fin de synthèse. Cette synthèse est également un système modèle dont il est possible de rendre compte à travers un programme de simulation. Nous avons ainsi pu étudier et comprendre l'influence de divers paramètres expérimentaux sur les particules synthétisées, notamment la vitesse d'apport du monomère et la température de la réaction. Ces études ont permis d'optimiser les conditions de synthèse pour obtenir des nanoparticules présentant les

caractéristiques souhaitées : rayon compris entre 7 et 10nm et très bonne monodispersité ( $\sigma=0.9\text{nm}$ , ce qui correspond à des PDI variant de 1.02 à 1.04 environ).

Enfin, nous avons modifié la surface des nanoparticules pour les rendre partiellement hydrophobes et renforcer leur affinité pour les interfaces. Nous avons ainsi obtenu des nanoparticules très bien maîtrisées et caractérisées, en termes de rayon, monodispersité, hydrophobie, et état de dispersion dans un solvant. Les utiliser pour former des émulsions doit donc permettre de mieux comprendre et de rationaliser les phénomènes de stabilisation et de déstabilisation de tels systèmes. Le chapitre suivant fait l'objet de l'étude des émulsions de Pickering stabilisées par ces nanoparticules, de leur formation à leur vieillissement et déstabilisation naturels.

## **Chapitre 4 :**

### **Préparation et vieillissement d'émulsions de Pickering**



## Table des matières

<b>4.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>135</b>
<b>4.2</b>	<b>Aspects techniques .....</b>	<b>135</b>
4.2.1	Préparation des émulsions .....	135
4.2.1.1	<i>Fabrication des puces microfluidiques.....</i>	<i>135</i>
4.2.1.2	<i>Géométrie des puces microfluidiques utilisées.....</i>	<i>136</i>
4.2.1.3	<i>Modes de formation des gouttes .....</i>	<i>138</i>
4.2.1.4	<i>Mesure de la taille des gouttes.....</i>	<i>140</i>
4.2.1.5	<i>Modes de rinçage de l'émulsion .....</i>	<i>140</i>
4.2.2	Caractérisation des émulsions.....	142
4.2.2.1	<i>Rhéologie de surface .....</i>	<i>142</i>
4.2.2.2	<i>Micromanipulation .....</i>	<i>142</i>
4.2.2.3	<i>Mesure du taux de couverture par SAXS .....</i>	<i>143</i>
<b>4.3</b>	<b>Adsorption des nanoparticules et formation d'émulsions .....</b>	<b>146</b>
4.3.1	Effets de l'interaction particule/particule .....	146
4.3.1.1	<i>Interaction électrostatique particule/particule .....</i>	<i>146</i>
4.3.1.2	<i>Préparation d'émulsions.....</i>	<i>149</i>
4.3.2	Effets de diffusion.....	150
4.3.2.1	<i>Diffusion des nanoparticules .....</i>	<i>150</i>
4.3.2.2	<i>Préparation d'émulsions.....</i>	<i>152</i>
4.3.2.3	<i>Taux de couverture des gouttes .....</i>	<i>155</i>
4.3.3	Effet de l'hydrophobie des nanoparticules .....	157

<b>4.4</b>	<b>Stabilité des émulsions : collecte et vieillissement .....</b>	<b>159</b>
4.4.1	Effet du rinçage de l'émulsion.....	159
4.4.1.1	<i>Expulsion d'huile et mesure du taux de couverture final.....</i>	<i>159</i>
4.4.1.2	<i>Effet du mode de rinçage de l'émulsion .....</i>	<i>160</i>
4.4.1.3	<i>Influence du rinçage sur le taux de couverture mesuré.....</i>	<i>163</i>
4.4.1.4	<i>Calcul du taux de couverture théorique après expulsion d'huile.....</i>	<i>165</i>
4.4.2	Stabilité des émulsions huile dans eau.....	166
4.4.2.1	<i>Evolution de la taille de gouttes .....</i>	<i>166</i>
4.4.2.2	<i>Evolution du taux de couverture.....</i>	<i>167</i>
4.4.3	Stabilité des émulsions huile dans éthanol .....	168
4.4.3.1	<i>Evolution de la taille de gouttes .....</i>	<i>168</i>
4.4.3.2	<i>Utilisation d'éthanol équilibré .....</i>	<i>170</i>
<b>4.5</b>	<b>Mécanismes de stabilisation et de vieillissement des gouttes .....</b>	<b>171</b>
4.5.1	Comportement rhéologique d'une interface de nanoparticules .....	171
4.5.2	Phénomène de pontage .....	172
4.5.3	Désorption des nanoparticules .....	176
4.5.3.1	<i>Comportement des gouttes après cisaillement.....</i>	<i>176</i>
4.5.3.2	<i>Estimation de l'énergie reçue par les particules.....</i>	<i>178</i>
<b>4.6</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>181</b>

## 4.1 Introduction

Les émulsions de Pickering sont connues depuis plus d'un siècle, et ont fait l'objet de nombreuses études à ce jour. Leurs propriétés et leur comportement diffèrent fortement des émulsions stabilisées par des tensioactifs moléculaires. Notamment, il est généralement accepté que l'adsorption des particules à l'interface est irréversible. Des mécanismes liés à cette propriété ont été mis en évidence : la coalescence limitée permet d'obtenir des émulsions stables de gouttes de taille importante, dont la surface est complètement couverte par les particules.

Nous désirons maintenant mieux comprendre les émulsions stabilisées par des nanoparticules plus petites que celles généralement utilisées dans les études portant sur les émulsions de Pickering. Pour cela, nous utiliserons les nanoparticules décrites dans le chapitre 3. Leurs caractéristiques uniques (petite taille, monodispersité, bonne dispersion en suspension, hydrophobie contrôlée) doivent permettre de rationaliser les mécanismes à l'œuvre dans ces systèmes.

Afin de bien contrôler la taille et la monodispersité des gouttes formées, nous utiliserons des techniques microfluidiques pour la formation de ces émulsions. Ces systèmes très bien maîtrisés permettront d'étudier l'effet de certains paramètres expérimentaux sur les émulsions formées, leurs propriétés et leur stabilité : concentration et force ionique de la suspension de nanoparticules, temps d'adsorption des particules. Nous mettrons également en évidence un certain nombre de comportements inhabituels pour des émulsions de Pickering et tenterons d'expliquer les mécanismes mis en jeu.

## 4.2 Aspects techniques

### 4.2.1 Préparation des émulsions

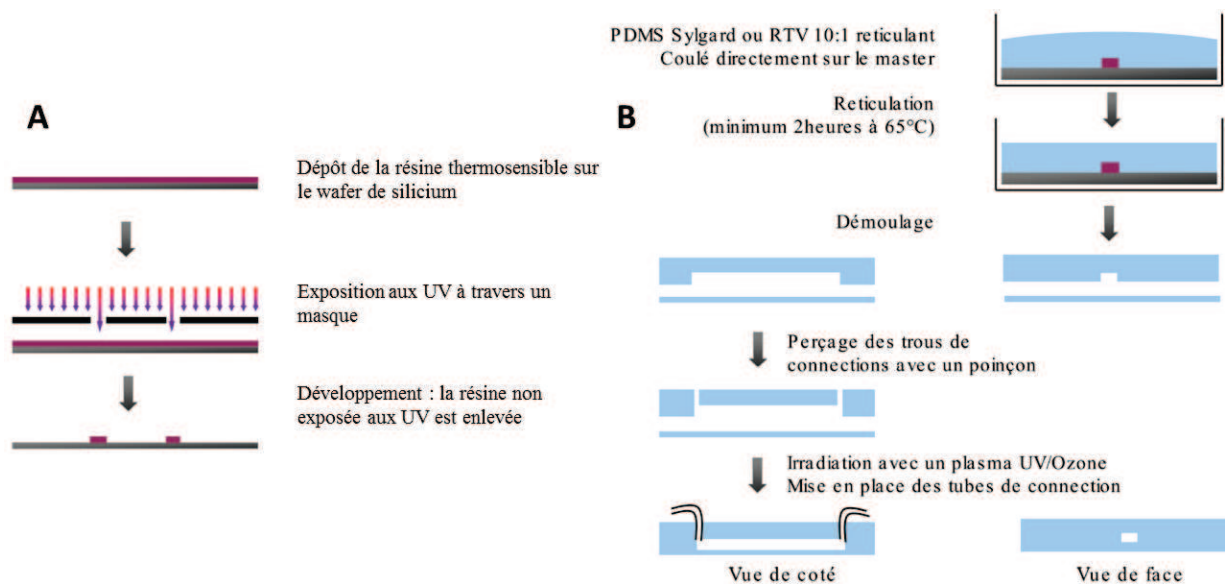
#### 4.2.1.1 Fabrication des puces microfluidiques

Le moule permettant la fabrication des puces microfluidiques est un wafer de silicium sur lequel un motif est obtenu par photolithographie (voir Figure 1 A). Cette technique consiste à étaler une couche d'épaisseur contrôlée d'une résine photosensible sur le wafer, puis à l'illuminer aux UV à travers un masque représentant le motif, ce qui permet la réticulation de la résine. Après une étape de développement pour retirer la résine non réticulée, le motif des microcanaux apparaît en surface sur le wafer.

Pour la réplique de ce moule, on utilise la technique du moulage (voir Figure 1 B), consistant à couler directement sur le moule un élastomère (polydiméthylsiloxane ou PDMS) comprenant un

réticulant dans un rapport 1:10. Le tout est porté à 65°C pendant au moins deux heures pour permettre la réticulation du polymère. L'élastomère est ensuite facilement décollé du moule, puis percé, à l'aide d'un poinçon, de trous permettant la connexion des canaux pour l'injection des phases ou la récupération de l'émulsion. Après activation au plasma UV/ozone de la surface de l'élastomère et d'une lame de verre, ce qui permet de rompre des liaisons Si-OH et donc de rendre la surface réactive, les deux surfaces sont mises en contact. Elles réagissent alors l'une sur l'autre pour former des liaisons Si-O-Si, fermant la puce de manière irréversible.

Ces puces en PDMS, transparentes, permettent de contrôler la formation des gouttes et la stabilité du système par microscopie optique. Ceci permettra en outre la mesure de la taille des gouttes formées.



**Figure 1 : Schéma des étapes de fabrication du moule (A) et de la fabrication d'une puce en PDMS (B).**

#### 4.2.1.2 Géométrie des puces microfluidiques utilisées

Deux puces différentes ont été utilisées, nommées P1 et P2 par la suite. Elles possèdent trois entrées distinctes, permettant l'injection de la suspension de nanoparticules et de l'huile (voir Figure 2). La jonction permettant la formation des gouttes est double. La phase à disperser est d'abord cisailée au niveau d'un premier écoulement convergent par la phase continue contenant les nanoparticules. Les gouttes formées débouchent ensuite dans un nouvel écoulement convergent plus large et plus haut ( $W_2=100\mu\text{m}$ ,  $h_2=100\mu\text{m}$ ). Elles sont alors bien sphériques, et non de forme aplatie comme on les voit dans le premier canal. Elles sont entraînées par une nouvelle arrivée de phase continue contenant les nanoparticules, qui peuvent donc s'adsorber sur la totalité de la surface des gouttes.



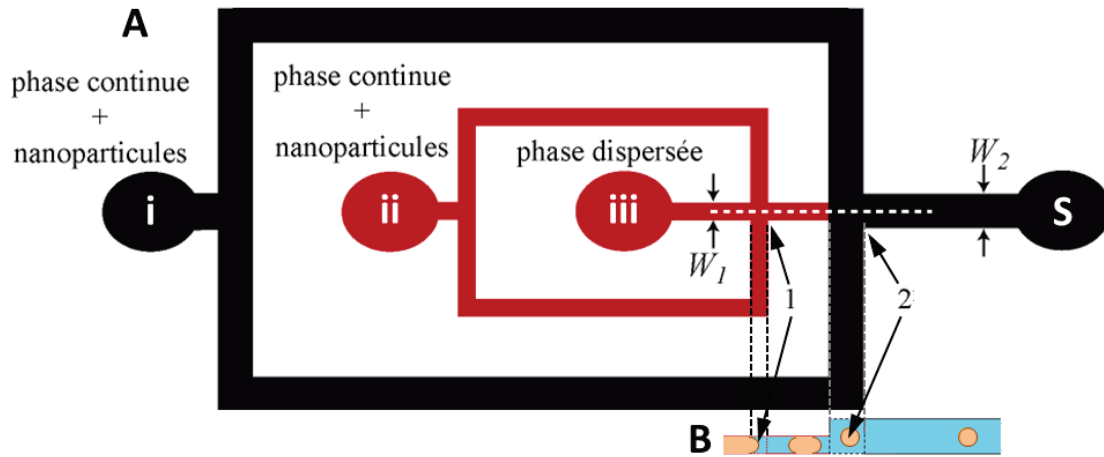


Figure 2 : Schéma de la puce microfluidique. A : Vue de dessus (rouge : hauteur  $h_1$ , noir : hauteur  $h_2$ , 1 et 2 : première et deuxième jonctions, i, ii et iii : entrées des fluides, S : sortie de la puce. B : Vue en coupe selon la ligne pointillée de A. Puce P1 :  $W_1=30\mu\text{m}$ ,  $W_2=100\mu\text{m}$ ,  $h_1=10\mu\text{m}$ ,  $h_2=100\mu\text{m}$ . Puce P2 :  $W_1=50\mu\text{m}$ ,  $W_2=100\mu\text{m}$ ,  $h_1=10\mu\text{m}$ ,  $h_2=100\mu\text{m}$ .

Dans la puce P1, les gouttes parcourent une distance de 1mm avant d'atteindre la sortie de la puce et d'être collectées. Dans la puce P2, le second canal a été prolongé afin d'augmenter le temps de résidence des gouttes dans la puce (voir Figure 3). Elles parcourent alors un serpentin long de 40cm avant d'atteindre la sortie, ce qui garantit, dans les conditions de débit typiquement utilisées (décrites ultérieurement), un temps de résidence de 27 secondes environ.

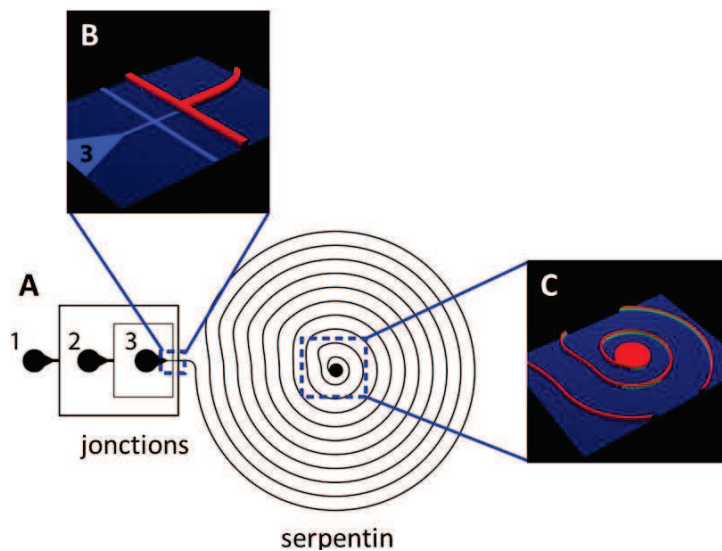
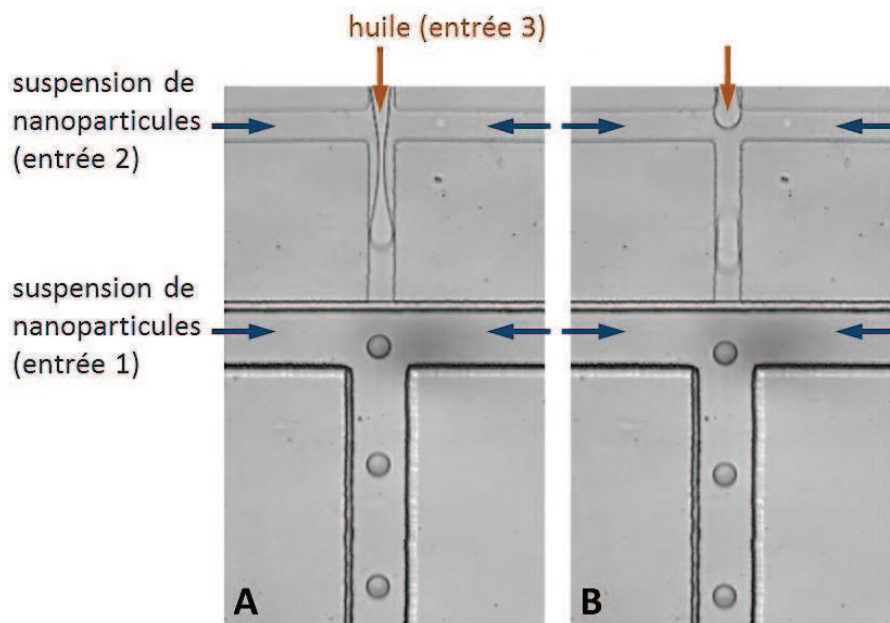


Figure 3 : Schéma de la puce microfluidique P2. A : vue générale (1 et 2 : entrées de la suspension de nanoparticules, 3 : entrée de l'huile). B : agrandissement et visualisation 3D de la zone des jonctions, C : agrandissement et visualisation 3D de la sortie de la puce.

#### 4.2.1.3 Modes de formation des gouttes

Deux modes de préparation de gouttes sont possibles : le régime de langue (voir Figure 4) et le régime de jet (voir Figure 5). Dans le premier cas, les gouttes sont formées au niveau de la première jonction par le cisaillement dû à la phase continue.

Par exemple, dans la puce P2, les débits suivants permettent l'obtention d'une émulsion en régime de langue :  $D_{NP1}=7\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $D_{NP2}=1.5\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $D_{HF}=0.3\mu\text{L}/\text{min}$ , où  $D_{NP1}$  et  $D_{NP2}$  sont les débits de suspension de nanoparticule connectées respectivement aux entrées 1 et 2, et  $D_{HF}$  est le débit d'huile fluorée injecté (entrée 3).

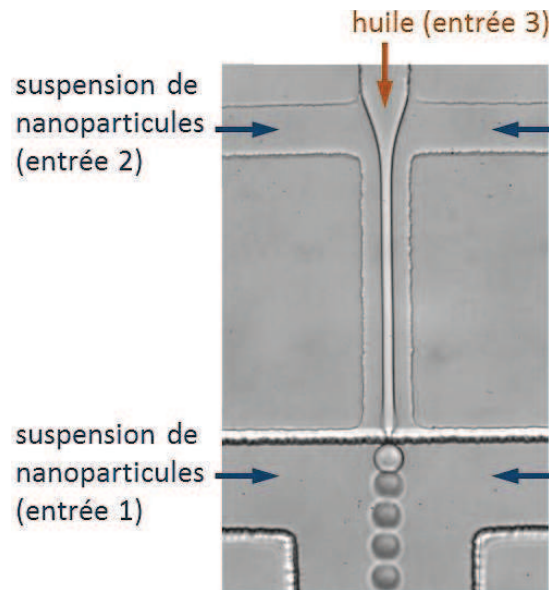


**Figure 4 : Formation des gouttes dans la puce P2. A : Etirement de la langue d'huile, B : rupture de la langue et formation de la goutte.**

Pour le régime de jet, le débit de phase à disperser est plus important, et le cisaillement de la première jonction n'est plus suffisant pour rompre le jet formé. Les gouttes sont alors créées au niveau de la deuxième jonction. Ces deux régimes permettent de former des gouttes très monodisperses, de rayon compris entre 20 et 25 $\mu\text{m}$  selon les conditions de débit choisies et selon la viscosité des phases en présence. Les débits suivants permettent l'obtention d'une émulsion en régime de jet :  $D_{NP1}=15\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $D_{NP2}=1.5\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $D_{HF}=1\mu\text{L}/\text{min}$ .

Le régime de jet permet la dispersion d'une quantité plus grande d'huile dans la suspension de nanoparticules, puisque le débit de phase à disperser est supérieur. Cependant, comme on peut le voir sur la Figure 5, les gouttes formées sont dans ce cas beaucoup plus proches les unes des autres :

il devient alors difficile d'éviter qu'elles ne se touchent. Lorsqu'elles entrent en contact à ce niveau de la puce microfluidique, elles coalescent facilement. Par conséquent, ce mode de production de gouttes ne permet généralement pas de collecter une émulsion.



**Figure 5 : Formation des gouttes en régime de jet dans la puce P1 : dès leur formation, les gouttes sont quasiment au contact.**

Nous avons donc, dans les expériences décrites par la suite, privilégié le régime de langue pour la formation des gouttes. Dans les bonnes conditions de débits, on peut alors garantir que les gouttes restent bien séparées les unes des autres durant tout le parcours du serpentin, et n'entrent en contact que dans l'élargissement permettant leur collecte. Si les nanoparticules se sont correctement adsorbées à leur surface, elles sont alors suffisamment bien protégées pour ne pas coalescer.

Les nanoparticules très hydrophobes, possédant 4 à 50% de fonctions silanol résiduelles, s'agrègent en suspension aqueuse mais sont dispersées dans l'éthanol. Il est alors possible de préparer des émulsions d'huile dans l'éthanol, de la même façon que pour les émulsions huile dans eau. Les puces microfluidiques utilisées sont identiques : puce P1 dans laquelle le temps de résidence des gouttes est très court, et puce P2 possédant un serpentin pour augmenter le temps de résidence.

Les débits permettant la collecte d'émulsions sont très proches de ceux utilisés pour les émulsions d'huile fluorée dans l'eau, par exemple pour un régime de langue stable :  $D_{NP1}=7\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $D_{NP2}=2\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $D_{HF}=0.3\mu\text{L}/\text{min}$ .

#### 4.2.1.4 *Mesure de la taille des gouttes*

Les gouttes formées sont mesurées juste après leur formation dans la puce microfluidique, par analyse d'images de microscopie optique à l'aide d'un plug-in ImageJ. Pour cela, un film de la formation des gouttes est enregistré grâce à une caméra rapide, à une fréquence de 1000 images par secondes, puis décomposé en images individuelles. Le plug-in permet alors de déterminer un seuil correspondant au contour des gouttes puis de mesurer, pour chaque goutte, le diamètre et la circularité. Il est ainsi possible d'atteindre une bonne statistique sur la mesure de la taille des gouttes, avec un nombre de gouttes mesurées important (entre 500 et 1000 gouttes).

Les résultats montrent que la taille est très sensible au mode de production de gouttes et à la puce utilisée (puisque les géométries, notamment le rapport  $W_1/W_2$ , sont différentes). Les débits de phases aqueuse et huileuse influencent également, bien que dans une moindre mesure, le diamètre des gouttes formées. Par contre, à géométrie et débits constants, la distribution de taille de goutte obtenue est très reproductible. En régime de langue et dans les conditions de débit indiquées précédemment, le rayon moyen des gouttes est de  $21 \pm 2 \mu\text{m}$ .

Etant donné les faibles débits utilisés ( $0.3 \mu\text{L}/\text{min}$  de phase dispersée), il est nécessaire de produire des gouttes durant de longues périodes afin de disposer d'une quantité suffisante d'émulsion pour permettre différentes caractérisations. La durée typique de collecte d'une émulsion est de trois à vingt heures. Le système microfluidique décrit ici est, sauf exception, très stable sur ces durées. A la fin de la collecte, la taille des gouttes formées est systématiquement remesurée de manière à s'assurer qu'elle n'a pas évolué au cours du temps de l'expérience.

#### 4.2.1.5 *Modes de rinçage de l'émulsion*

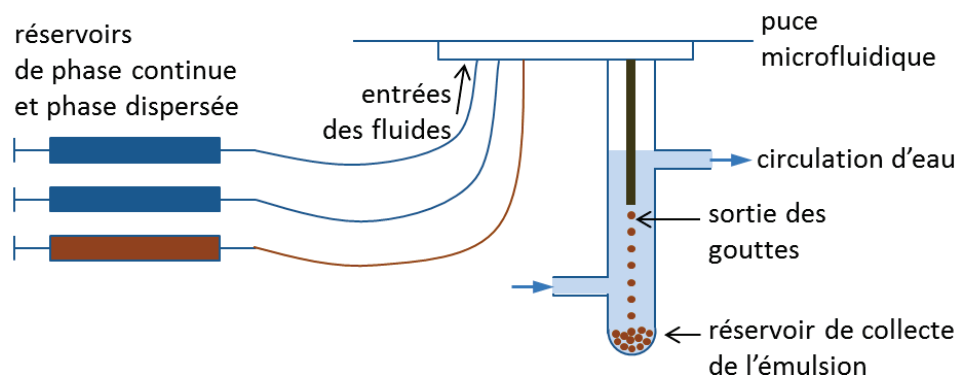
Considérons la formation d'une émulsion typique. Les débits utilisés sont les suivants :  $D_{NP1} = 7 \mu\text{L}/\text{min}$ ,  $D_{NP2} = 2 \mu\text{L}/\text{min}$ ,  $D_{HF} = 0.3 \mu\text{L}/\text{min}$ . La concentration de la suspension en nanoparticules ( $r = 7.1 \text{nm}$ ) est de  $0.4 \text{g}/\text{L}$ , et le rayon des gouttes d'huile formées est de  $22 \mu\text{m}$ . La surface d'huile produite est alors de  $4.1 \cdot 10^{-5} \text{m}^2/\text{min}$ , et la surface projetée des nanoparticules disponibles (définie comme la surface d'huile qu'elles peuvent couvrir, c'est-à-dire  $\pi r^2$ ) est de  $1.6 \cdot 10^{-4} \text{m}^2/\text{min}$ . Par conséquent, le rapport des surfaces disponibles est de  $4 \text{m}^2/\text{m}^2$  : la concentration de particules présentes serait capable de protéger quatre fois plus de surface que la surface d'huile effectivement produite. Il reste donc une quantité importante de particules dans la phase continue de l'émulsion collectée.

D'autre part, dans les deux puces microfluidiques décrites ci-dessus, un temps défini est alloué aux nanoparticules pour leur permettre de s'adsorber sur la surface des gouttes formées : moins d'une

seconde dans la puce P1, 27 secondes environ dans la puce P2. Ce temps peut ne pas être suffisant pour que toutes les particules en suspension capables de s'adsorber aient pu le faire.

Nous avons utilisé trois modes de collecte différents, permettant au choix de conserver ou d'éliminer ces nanoparticules en excès. La première option consiste à connecter directement la sortie de la puce avec un pilulier permettant la collecte et le stockage de l'émulsion. Dans ce cas, toutes les nanoparticules injectées sont présentes dans l'émulsion finale, sur la surface des gouttes ou en suspension. Les deux autres modes font appel à un dispositif spécialement conçu pour le rinçage en continu des gouttes formées par une circulation d'eau propre (voir Figure 6).

Dans ce système, la puce est installée de façon hermétique sur un tube à essai muni d'une entrée et d'une sortie permettant la circulation de l'eau grâce à une pompe péristaltique. Un tuyau fixé à la sortie de la puce et plongeant dans la solution amène les gouttes formées soit tout au fond du tube à essai (mode de rinçage 1, nommé R1 par la suite), soit à mi-chemin entre l'entrée et la sortie d'eau (mode de rinçage 2, nommé R2). Ce dernier mode de rinçage est le plus efficace, il permet d'éliminer la totalité des nanoparticules non adsorbées à la sortie de la puce microfluidique. Dans le mode R1, les nanoparticules doivent traverser une épaisseur d'émulsion avant d'être éliminées par le rinçage, elles peuvent donc continuer à s'adsorber, au moins en partie, sur les gouttes déjà collectées.



**Figure 6 : Schéma du montage de préparation d'émulsion, avec rinçage en continu des gouttes formées (protocole R2).**

L'utilisation de ce dispositif de rinçage n'est adaptée qu'à la préparation de gouttes plus lourdes que la phase dispersée. Pour les expériences décrites dans la suite de ce chapitre, nous avons utilisé une huile fluorée, le perfluorotripropylamine, de formule  $(C_3F_7)_3N$ . Sa densité étant de  $1.82g/cm^3$ , les gouttes formées sédimentent rapidement, ce qui permet une manipulation facile. Le second intérêt de cette huile est sa très faible viscosité :  $1.2mN/m$  seulement. Les pertes de charge à l'intérieur de la

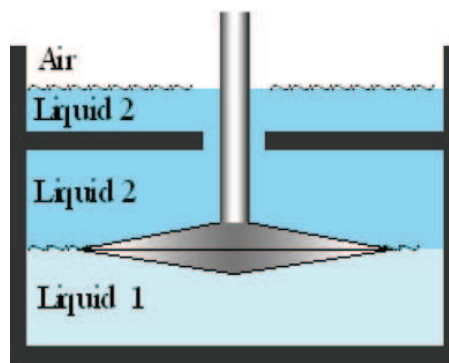
puce sont donc réduites et il est relativement aisé de fixer un régime stable de production de gouttes monodisperses, selon les débits indiqués précédemment.

#### 4.2.2 Caractérisation des émulsions

##### 4.2.2.1 Rhéologie de surface

Afin de mieux comprendre le comportement des nanoparticules à l'interface eau/huile, la rhéologie d'une telle interface a été mesurée, au Laboratoire de Physique du Solide, à l'université Paris-sud 11, en collaboration avec Wiebke Drenckhan, Emmanuelle Rio et Laura Arriaga.

Une phase aqueuse à 20g/L de NaCl contenant les particules à tester est déposée sur un volume d'huile fluorée (voir Figure 7). Le bicône permettant la mesure est ensuite positionné précisément sur l'interface, puis on laisse le système s'équilibrer pendant une heure, ce qui permet aux nanoparticules de s'adsorber à l'interface. La mesure est ensuite effectuée en oscillations, à une déformation de 0.1% seulement afin de ne pas perturber l'interface de manière trop importante. Les modules élastique et visqueux sont mesurés pour des fréquences comprises entre 0.1 et 60Hz.



**Figure 7 : Dispositif de mesure de la rhéologie d'une interface. Liquide 1 : huile fluorée, liquide 2 : suspension de nanoparticules (NaCl 20g/L).**

##### 4.2.2.2 Micromanipulation

Pour manipuler et mieux comprendre le comportement de gouttes individuelles, nous avons utilisé la micromanipulation. Ces essais ont été réalisés au Laboratoire de Physique Statistique de l'École Normale Supérieure, en collaboration avec Christine Gourier.

Cette technique consiste à utiliser des micropipettes formées par des capillaires étirés à chaud, plongeant dans un récipient contenant quelques gouttes de l'émulsion, pour saisir et manipuler des gouttes. Ces micropipettes ont un diamètre externe d'environ 30 $\mu$ m, et un diamètre interne

d'environ 10 $\mu$ m. Elles sont remplies et reliées à un réservoir de liquide, généralement de l'eau, qui permet de modifier la pression à l'intérieur des pipettes. Ainsi, en baissant la pression interne de la micropipette, il est possible de créer une légère aspiration permettant de saisir et de maintenir une goutte à l'extrémité de la pipette. Par application d'une légère surpression, la goutte peut être relâchée.

Le dispositif est placé sous microscope optique relié à une caméra pour permettre l'observation, le suivi et l'enregistrement des expériences.

#### 4.2.2.3 *Mesure du taux de couverture par SAXS*

Les émulsions formées ont, dans certains cas, été caractérisées par SAXS. Pour cela, on mesure tout d'abord la diffusion d'un capillaire en verre de 1.5mm de diamètre, vide, afin de pouvoir soustraire le signal dû aux parois du capillaire de celui de l'échantillon. Ensuite, on mesure la diffusion du même capillaire rempli d'eau, ce qui permet de calculer son épaisseur précise à partir de la différence de transmission entre le capillaire vide et le capillaire d'eau. Ceci est important car l'épaisseur varie légèrement d'un capillaire à l'autre. Enfin, on introduit délicatement les gouttes dans l'eau contenue dans le capillaire, et on les laisse sédimenter durant dix minutes avant de commencer la mesure. Un exemple de courbe de diffusion d'émulsion obtenue par cette méthode est présenté dans la Figure 8.

Plusieurs types de traitements des données permettent d'extraire un taux de couverture de ces courbes de diffusion de rayons X. Par exemple, il est possible d'ajuster les courbes par des modèles de type cœur-coquille, où la coquille est la couche de particules entourant la goutte d'huile (Kubowicz, et al., 2010). Nous nous sommes concentrés sur une méthode faisant intervenir l'invariant et l'extrapolation aux petits angles de la courbe de diffusion, permettant de déterminer la concentration de nanoparticules dans l'échantillon ainsi que la surface d'huile disponible.

La première étape de ce traitement consiste à déterminer la fraction volumique d'huile de l'échantillon. Ceci est calculé à partir de la transmission de l'échantillon et des différences des coefficients d'adsorption entre l'eau et l'huile fluorée, qui permet de calculer la fraction massique d'huile grâce à la relation suivante :

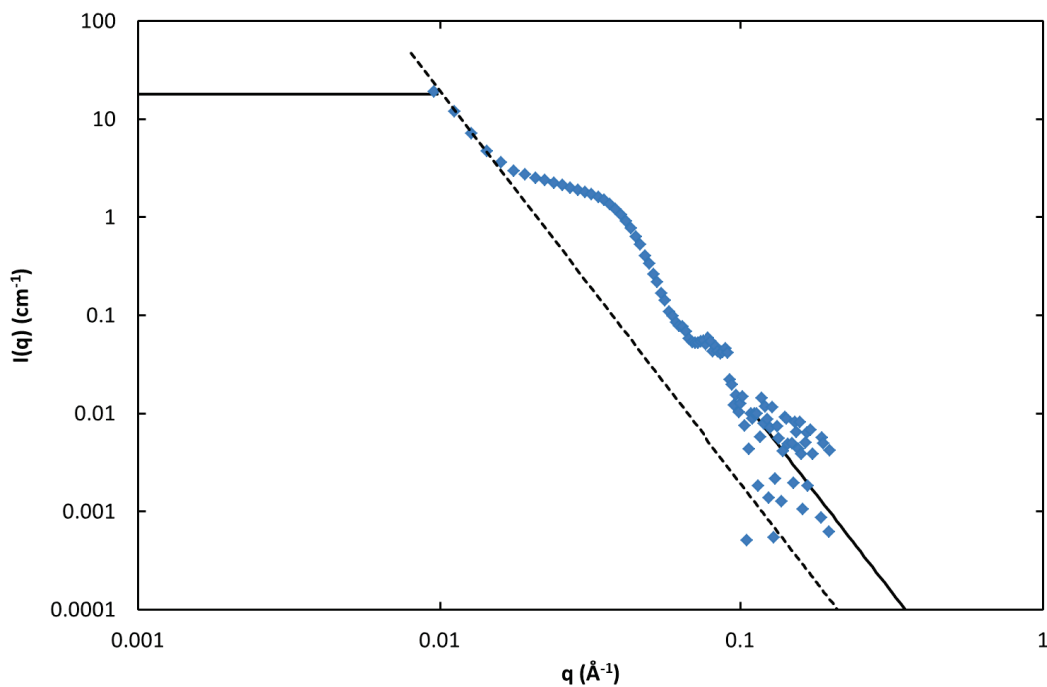
$$T = e^{-\sum_i f_i \mu_i e} \quad (1)$$

où T est la transmission de l'échantillon,  $f_i$  et  $\mu_i$  respectivement la fraction massique et les coefficients d'adsorption linéaire des constituants de l'échantillon, et e l'épaisseur de l'échantillon.

Si l'on suppose que la fraction massique des nanoparticules dans l'échantillon est très faible, on peut en déduire la relation suivante (l'hypothèse sera vérifiée par la suite) :

$$f_{HF} = \frac{-\ln(T) - e\mu_e}{(\mu_{HF} - \mu_e)e} \quad (2)$$

Cette valeur est ensuite convertie en fraction volumique à l'aide des densités massiques respectives de l'eau et de l'huile fluorée.



**Figure 8 : Losanges : courbe de diffusion d'une émulsion (particules : 80% de silanols résiduels). Pointillés : régime de Porod aux petits angles. Lignes continues : extrapolations aux petits et grands angles pour la mesure de l'invariant de la courbe de diffusion.**

Aux petits angles, la courbe présente un régime de Porod qui contient des informations sur la surface des gouttes (Figure 8, pointillés). Rappelons que ce régime de Porod, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, est décrit par l'équation suivante, dans laquelle  $S$  est la surface des diffuseurs et  $V$  le volume de l'échantillon :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = P = 2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V} \quad (3)$$



A partir la valeur de la limite de Porod, il est donc possible de déterminer la surface totale des gouttes d'huile présentes dans l'échantillon.

Nous allons ensuite mesurer l'excès de diffusion dû aux nanoparticules. Pour cela, on mesure l'invariant total  $Q_{tot}$  de la courbe de diffusion expérimentale (Figure 8, lignes continues), puis on soustrait l'invariant  $Q_p$  mesuré pour le régime de Porod déterminé précédemment, en l'extrapolant à toute la gamme de  $q$  accessible expérimentalement.

Ces deux invariants s'écrivent ainsi :

$$Q_{tot} = 2\pi^2 [\Phi_h \Phi_e (\rho_h - \rho_e)^2 + \Phi_h \Phi_s (\rho_h - \rho_s)^2 + \Phi_e \Phi_s (\rho_e - \rho_s)^2] \quad (4)$$

$$Q_p = 2\pi^2 \Phi_h \Phi_e (\rho_h - \rho_e)^2 \quad (5)$$

avec  $\phi_h$ ,  $\phi_e$  et  $\phi_s$  les fractions volumiques respectivement d'huile fluorée, d'eau et de nanoparticules et  $\rho_h$ ,  $\rho_e$  et  $\rho_s$  les densités de longueur de diffusion correspondantes. La différence entre ces deux invariants est donc :

$$Q_{tot} - Q = 2\pi^2 \Phi_s [\Phi_h (\rho_h - \rho_s)^2 + \Phi_e (\rho_e - \rho_s)^2] \quad (6)$$

Cette expression permet, connaissant la fraction volumique d'huile et d'eau dans l'échantillon, de calculer la fraction volumique de particules. On peut alors en déduire la surface totale qu'elles sont capables de stabiliser, donc le taux de couverture des gouttes en nanoparticules, puisque les gouttes sont monodisperses. On suppose ici que toutes les particules présentes sont adsorbées sur les interfaces, l'émulsion ayant été rincée dans le but d'éliminer les particules libres.

Le Tableau 1 rassemble les différentes valeurs permettant le calcul du taux de couverture par la mesure de la diffusion des rayons X de deux exemples d'émulsion, préparées dans des conditions identiques (concentration de nanoparticules : 0.4g/L, concentration de sel 20g/L), pour deux types de particules d'hydrophobies différentes (80 ou 70% de fonctions silanol résiduelles).

Les fractions volumiques de nanoparticules mesurées sont très faibles : moins de 0.1%, ce qui permet de valider l'hypothèse effectuée précédemment pour permettre le calcul. Les barres d'erreur sont ici calculées en prenant en compte les erreurs diverses provenant du montage (flux mesuré, mesure de la transmission, mesure de la distance échantillon/détecteur), l'erreur statistique lors du regroupement du fichier image et les erreurs liées à l'ajustement des courbes et aux extrapolations

nécessaires pour la mesure de l'invariant. L'erreur relative totale sur le taux de couverture est alors estimée à  $\pm 12.5\%$ .

**Tableau 1 : Exemple des mesures de taux de couverture par SAXS pour deux émulsions formées par microfluidique.**

SiOH résiduels des particules	80%	70%
e (cm)	0.1374	0.1334
$\phi_h$	67%	58%
$S_h$ (cm <sup>2</sup> )	907	624
$\phi_s$	0.078%	0.057%
$t_c$	$91 \pm 11.4\%$	$97 \pm 12.1\%$

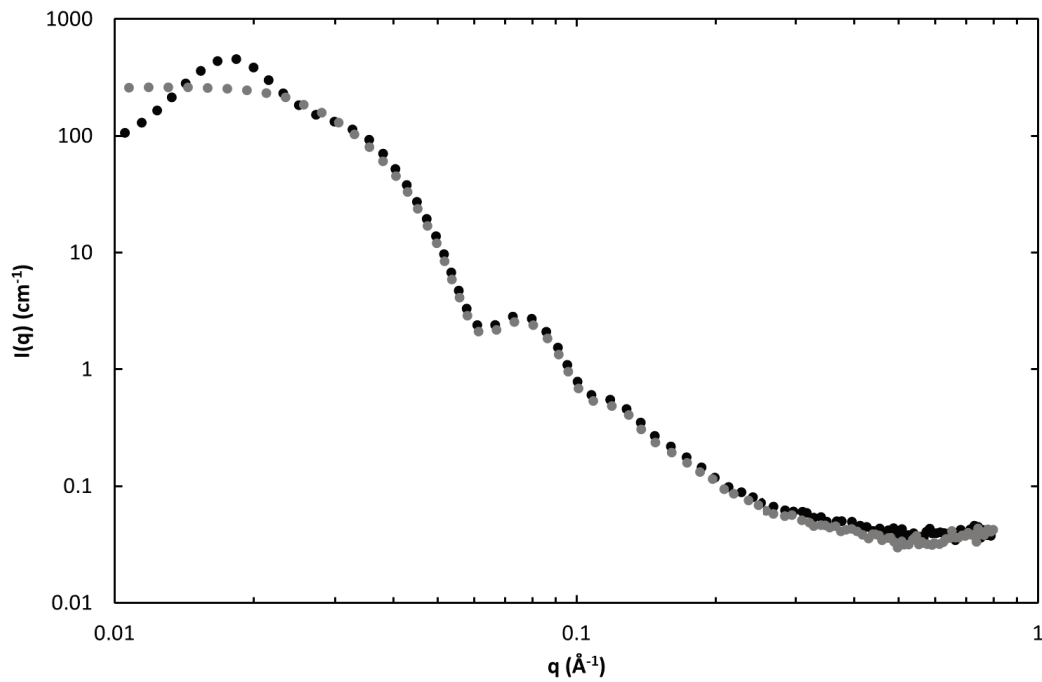
### 4.3 Adsorption des nanoparticules et formation d'émulsions

L'influence de trois effets principaux sur la formation des émulsions ont été étudiés : l'interaction particule/particule, la diffusion des particules, et l'hydrophobie des particules utilisées. Pour cela, des paramètres expérimentaux ont été variés : les concentrations en nanoparticules et en sel de la phase continue, et le traitement de surface des particules. Tous les tests présentés par la suite ont été effectués avec des nanoparticules de 7.1nm de rayon, dont l'indice de polydispersité est de 1.042.

#### 4.3.1 Effets de l'interaction particule/particule

##### 4.3.1.1 Interaction électrostatique particule/particule

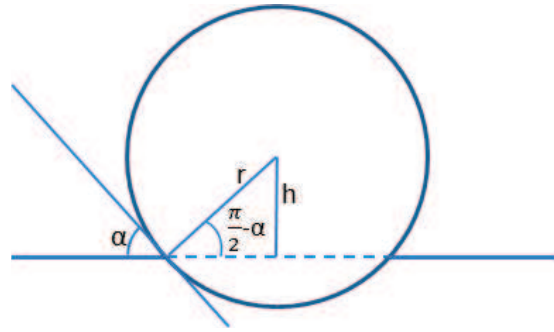
Les nanoparticules utilisées ici sont chargées négativement. Elles sont donc susceptibles d'interagir par répulsion électrostatique. Par SAXS, pour les suspensions suffisamment concentrées, il est possible de visualiser cette interaction par l'apparition d'un pic de structure aux petits angles. La Figure 9 illustre un tel pic de structure pour une suspension de particules greffées possédant 80% de fonction silanol résiduelles. Lorsque l'on ajoute du sel dans la suspension, le pic disparaît. Les nanoparticules présentent donc des interactions d'origine électrostatique, qui sont écrantées, et par conséquent diminuées voire supprimées, lorsque l'on ajoute du sel.



**Figure 9 : Diffusion d'une suspension de particules (80% de silanols résiduels, 42g/L). Noir : en absence de sel, pic de structure aux petits angles, gris : en présence de 0.02M de NaCl, le pic de structure disparaît.**

Le modèle d'Antelmi et Spalla (Antelmi, et al., 1999), décrit dans le chapitre 1, permet de calculer le taux de couverture théorique d'une interface de nanoparticules chargées. Nous avons appliqué ce modèle à notre système afin d'estimer le taux de couverture maximal en fonction de la quantité de sel ajoutée. A la différence du modèle décrit par les auteurs, qui considèrent l'adsorption de particules sur une surface solide chargée, nous avons cependant considéré que l'interface huile fluorée/eau n'est pas chargée. L'énergie attractive provient donc uniquement de l'énergie d'adhésion de la particule sur l'interface.

La Figure 10 illustre le positionnement d'une particule sur une interface,  $\alpha$  étant ici l'angle de contact effectif de la particule, dépendant seulement de sa position par rapport à l'interface. Il ne faut pas le confondre avec l'angle  $\theta$ , qui est l'angle de contact d'équilibre de la particule et qui dépend des tensions de surface relatives entre la particule et les deux phases en présence.



**Figure 10 : Schéma du positionnement d'une particule sur une interface.**

On peut alors exprimer l'énergie d'adsorption de la particule en fonction de sa distance par rapport à l'interface  $h$ , pour tout  $h$  inférieur ou égal à  $r$  :

$$E_{ads} = -2\pi r^2 \gamma_{he} \cos \theta (1 - \cos \alpha)^2 = -2\pi r^2 \gamma_{he} \cos \theta \left(1 - \frac{h}{r}\right)^2 \quad (7)$$

L'énergie attractive s'écrit alors ainsi :

$$\beta U^{att}(h) = \frac{-2\pi r^2 \gamma_{he} \cos \theta \left(1 - \frac{h}{r}\right)^2}{kT} \quad \text{pour } h \leq r \quad (8)$$

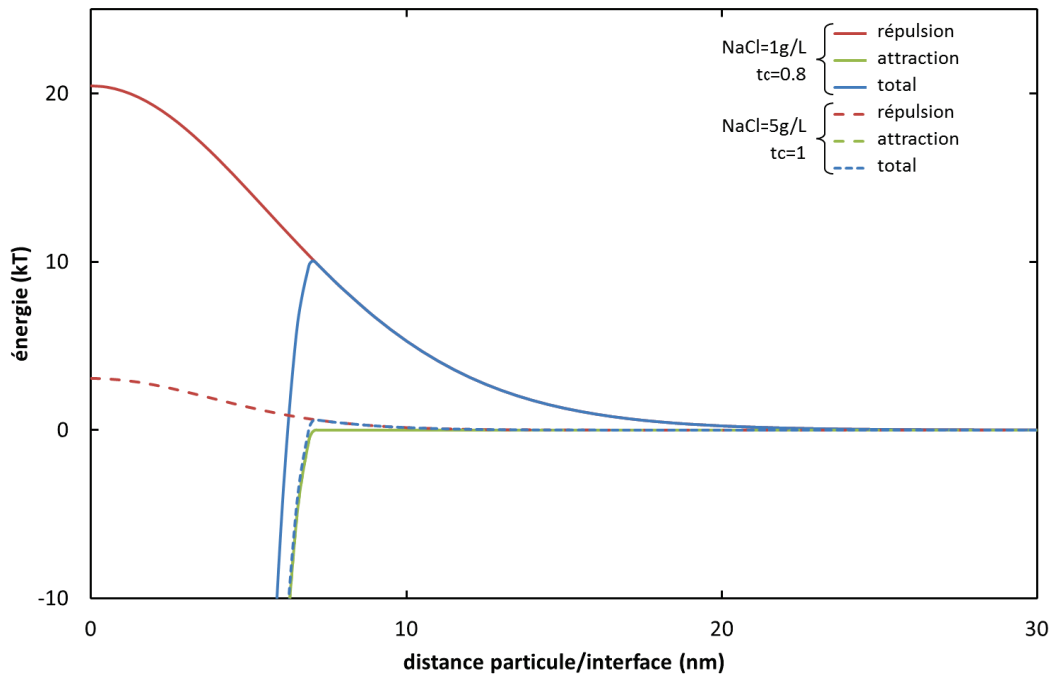
$$\beta U^{att}(h) = 0 \quad \text{pour } h > r$$

avec  $h$  la distance entre le centre de la particule et l'interface,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Les valeurs utilisées pour le calcul sont les suivantes :  $r=7.1\text{nm}$ ,  $Z_{\text{eff}}=80$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\gamma_{he}=0.02\text{N/m}$  et  $\cos\theta=0.5$ .

La Figure 11 montre les énergies attractives, répulsives et totales calculées dans deux conditions différentes (NaCl 1g/L, traits pleins, et NaCl 5g/L, pointillés). Pour un système contenant 5g/L de sel, la barrière d'énergie ne dépasse jamais  $1kT$ , y compris pour un taux de couverture de 1. Si la concentration de particules est suffisante, le taux de couverture final devrait donc toujours être proche de la saturation de l'interface. Dans le cas de 1g/L de sel, la barrière d'énergie à l'adsorption atteint  $10kT$  pour un taux de couverture de 0.8 : on peut donc considérer l'adsorption comme terminée et le taux de couverture ne devrait guère dépasser cette valeur.

Si l'on continue à diminuer la concentration de sel, on atteint des régimes où l'adsorption est quasiment nulle : par exemple, si la concentration de NaCl est de 0.1g/L, la barrière d'énergie atteint  $10kT$  dès que le taux de couverture dépasse 3.7%. Il devrait donc être impossible de préparer des

émulsions stables dans de telles conditions, du moins dans un temps raisonnable. En effet, le blocage étant cinétique, si l'on augmentait très fortement le temps de contact, les particules pourraient continuer à s'adsorber sur l'interface. Le taux de couverture pourrait alors atteindre une valeur suffisante pour que les émulsions deviennent stables.



**Figure 11 : Energies attractives, répulsives et totales entre une particule chargée et une interface. Traits pleins : NaCl 1g/L, tc=0.8, pointillés : NaCl 5g/L, tc=1.**

#### 4.3.1.2 Préparation d'émulsions

Des émulsions ont été préparées avec des particules présentant 80% de fonctions silanol résiduelles à leur surface. La suspension initiale, de concentration 42g/L, est diluée d'un facteur 100 dans de l'eau contenant 0, 5, 10 ou 20g/L de NaCl. La suspension obtenue est injectée dans la puce microfluidique P2, dans les conditions de débit suivantes :  $D_{NP1}=7\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $D_{NP2}=1.5\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $D_{HF}=0.3\mu\text{L}/\text{min}$ .

Lorsque les nanoparticules sont en suspension dans de l'eau pure, sans sel ajouté, les gouttes coalescent dès qu'elles entrent en contact, à la sortie de la puce microfluidique. Les nanoparticules n'ont pas pu s'adsorber à leur surface, elles ne sont donc pas protégées contre la coalescence. Plus précisément, les premières nanoparticules adsorbées à l'interface ont généré une répulsion telle que les autres particules en suspension n'ont pas pu passer cette barrière énergétique pour s'adsorber également. Le taux de couverture des gouttes est alors trop faible pour permettre leur stabilisation.

Pour les suspensions contenant du sel, les gouttes ne coalescent pas lorsqu'elles entrent en contact. L'interaction électrostatique a donc été suffisamment écrantée pour permettre l'adsorption de quantités plus importantes de nanoparticules. Les gouttes sont alors efficacement stabilisées et ne coalescent pas.

Ces résultats sont cohérents avec les calculs théoriques effectués précédemment : pour obtenir une émulsion, il est nécessaire d'ajouter une certaine quantité de sel dans la suspension. Ceci réduit les interactions électrostatiques particule/particule, favorise leur adsorption sur les interfaces et permet la stabilisation des gouttes.

### 4.3.2 Effets de diffusion

#### 4.3.2.1 Diffusion des nanoparticules

L'interaction entre particules détermine le taux de couverture maximal qu'il est possible d'atteindre avant que la barrière énergétique à l'adsorption ne devienne trop importante pour être franchie. Cependant, un autre facteur est tout aussi important pour préparer des émulsions : il s'agit de la capacité qu'ont les particules à diffuser pour venir au contact des gouttes afin que l'adsorption puisse se produire. Leur diffusion dépend de plusieurs paramètres : notamment leur taille, la viscosité du solvant et le temps de résidence dans la puce microfluidique.

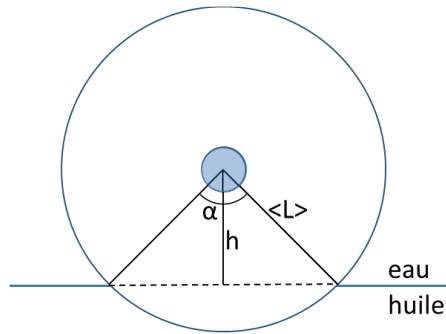
Le coefficient de diffusion des particules,  $\eta_s$  étant la viscosité du solvant et  $r$  le rayon des nanoparticules, peut s'écrire ainsi :  $D = kT / (6\pi\eta_s r)$ .

Et le libre parcours moyen d'une particule est :  $\langle L \rangle = \sqrt{2Dt}$ .

Des considérations géométriques permettent de calculer la probabilité pour que les particules présentes dans une couronne d'épaisseur  $\langle L \rangle$  autour de la goutte d'huile entrent en contact avec la surface de la goutte en fonction de leur éloignement. La Figure 12 montre en effet que, selon l'éloignement de la particule par rapport à l'interface, la probabilité que sa diffusion lui permette d'entrer en contact avec l'interface varie.

Cette probabilité, si l'on appelle  $h$  la distance entre la nanoparticule et l'interface, s'écrit ainsi :

$$P = \frac{\cos^{-1}\left(\frac{h}{\langle L \rangle}\right)}{\pi} \quad (9)$$



**Figure 12 : Diffusion d'une nanoparticule d'une longueur  $\langle L \rangle$  et probabilité que cette diffusion l'amène au contact de l'interface eau/huile.**

Pour des particules de 7.1nm dispersées dans l'eau ( $\eta_s=1\text{mPa.s}$ ), on calcule les valeurs suivantes :  $D=3.1 \cdot 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$  et  $\langle L \rangle=4.1 \cdot 10^{-5}\text{m}$ . Dans l'éthanol ( $\eta_s=1.2\text{mPa.s}$ ), on obtient les valeurs suivantes :  $D=2.6 \cdot 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$  et  $\langle L \rangle=3.7 \cdot 10^{-5}\text{m}$ .

En fonction de la concentration en nanoparticules de la suspension utilisée, et en intégrant l'équation 9 pour tout  $h$  compris entre 0 et  $r$ , on peut alors déterminer le taux de couverture maximal atteint à la sortie de la puce, appelé  $t_{c \text{ max diff}}$ . Le Tableau 2 regroupe ces valeurs pour les concentrations en nanoparticules des suspensions qui seront utilisées dans la suite de ce chapitre, pour des gouttes d'huile de  $20\mu\text{m}$  de rayon, sans considérer d'effet d'interaction entre les particules (la concentration de sel étant considérée comme suffisante pour écranter totalement les effets électrostatiques). La viscosité de l'éthanol étant légèrement supérieure à celle de l'eau, les taux de couvertures maximaux ainsi déterminés sont, à concentration équivalente, légèrement plus faible pour des émulsions d'huile dans l'éthanol.

**Tableau 2 : Taux de couverture maximal déterminé par calcul de la diffusion des particules, en fonction de la concentration de la suspension et de sa viscosité, sans effet d'interactions entre particules.**

Facteur de dilution	2	10	30	100	200	300
Concentration (g/L)	21	4.2	1.4	0.42	0.21	0.14
$t_{c \text{ max diff}}$ dans l'eau	4690%	938%	313%	94%	47%	31%
$t_{c \text{ max diff}}$ dans l'éthanol	3923%	785%	262%	79%	39%	26%

Les essais d'émulsification du paragraphe précédent (4.3.1), réalisées avec une suspension diluée 100 fois, pourraient présenter un taux de couverture élevé en sortie de la puce microfluidique : le taux de

couverture maximal déterminé par la diffusion des particules est de 94%. Expérimentalement, les gouttes produites dans ces conditions ne coalescent pas lorsqu'elles entrent en contact, les particules adsorbées sont donc suffisamment nombreuses pour les protéger efficacement contre la coalescence. Il est donc intéressant de diluer davantage la suspension utilisée pour préparer l'émulsion afin de déterminer le taux de couverture minimal nécessaire pour empêcher la coalescence des gouttes, étude que nous allons mener dans le paragraphe suivant.

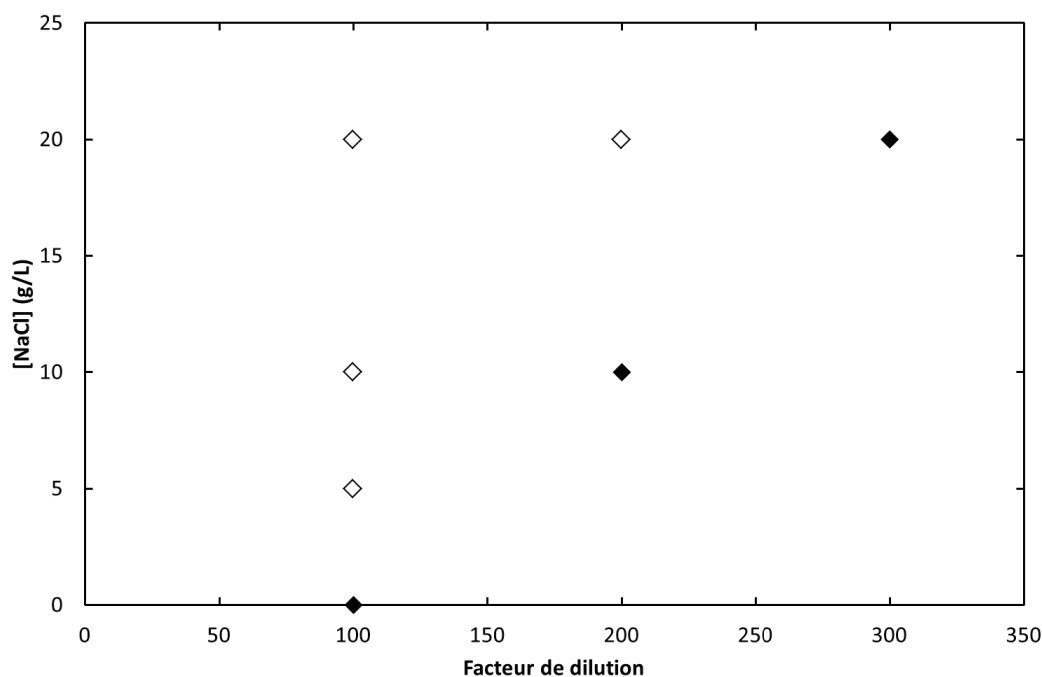
Les valeurs de diffusion et de taux de couverture déterminées par ces modèles simples doivent cependant être pondérées. Deux facteurs importants ne sont pas pris en compte : d'une part, ces taux de couverture maximaux sont calculés en considérant que toutes les particules entrant en contact avec la surface de la goutte d'huile s'y adsorbent, donc en ne tenant pas compte d'une éventuelle barrière énergétique à franchir, qui peut diminuer l'efficacité des rencontres particule/interface. D'autre part, le système microfluidique utilisé est loin d'être purement diffusif : les débits utilisés sont relativement importants, et les effets de convections ne peuvent sans doute pas être négligés, comme nous l'avons fait dans ce traitement. Notamment, les différences de débits des fluides utilisés, et les variations de vitesse dans les différents canaux de la puce, peuvent être à l'origine de turbulences favorisant le mélange. La probabilité de rencontre particule/interface peut donc être augmentée.

### 4.3.2.2 Préparation d'émulsions

La Figure 13 présente les résultats d'émulsification pour des particules possédant 80% de fonctions silanol résiduelles à leur surface. La suspension initiale, de concentration 42g/L en nanoparticules, est diluée d'un facteur 100 à 300 avant d'être injectée dans la puce microfluidique (puce P2 possédant un canal de 40cm). Lors de la dilution, du sel (NaCl) est également ajouté dans la suspension pour écranter les interactions électrostatiques, à une concentration comprise entre 5 et 20g/L.

Cette figure permet donc de comparer à la fois l'influence de la concentration en particules et la force ionique de la suspension utilisée. Les débits sont eux toujours identiques ( $D_{NP1}=7\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $D_{NP2}=1.5\mu\text{L}/\text{min}$ ,  $D_{HF}=0.3\mu\text{L}/\text{min}$ ). Les points bleus indiquent la formation d'émulsions stables, les points rouges les émulsions instables (les gouttes coalescent dès qu'elles arrivent au contact : il est donc impossible de collecter une émulsion).





**Figure 13 : Collecte d'émulsions en fonction du facteur de dilution et de la concentration en sel de la suspension de nanoparticules (80% de silanols résiduels, concentration initiale 42g/L). Blanc : émulsion stable, noir : émulsion instable.**

Dans le cas le plus dilué, la concentration de nanoparticules dans la suspension finale est de 0.14g/L, ce qui correspond à 1.4 fois la concentration nécessaire pour couvrir l'intégralité de la surface d'huile formée dans la puce microfluidique. Il serait donc nécessaire d'adsorber une fraction importante des particules présentes pour stabiliser efficacement les gouttes. Les calculs de diffusion effectués précédemment indiquent cependant que le taux de couverture maximal qu'il est possible d'atteindre dans ces conditions est faible (30%) : il ne semble donc pas surprenant que les gouttes préparés dans ces conditions ne soient pas stables.

Deux résultats apparaissent immédiatement. Tout d'abord, la concentration en nanoparticules et en sel de la suspension utilisée sont corrélées : pour les suspensions les plus pauvres en particules, il est nécessaire de travailler à des forces ioniques plus grandes. Un effet cinétique de l'adsorption des nanoparticules aux interfaces est ainsi mis en évidence : une force ionique plus importante permet de mieux écranter les charges, donc d'augmenter la vitesse d'adsorption des particules à la surface des gouttes en diminuant la barrière énergétique à franchir. Ainsi, une suspension de nanoparticules diluée 100 fois permet d'obtenir des gouttes stables à partir de 5g/L de NaCl, alors que la même suspension diluée 200 fois nécessite une concentration de 20g/L de sel, dans des conditions expérimentales identiques (puce utilisée, débits de phase continue et dispersée).

Les prédictions du modèle d'Antelmi indiquent que la barrière énergétique à l'adsorption des particules devient quasiment nulle dès que la concentration de NaCl dépasse 1g/L : 0.6kT pour 5g/L de sel, 0.018kT pour 20g/L de sel. La vitesse d'adsorption des particules sur l'interface est alors multipliée par un facteur  $e^{-U^*}$ ,  $U^*$  étant la hauteur de la barrière d'énergie. Le Tableau 3 regroupe ces valeurs pour les trois concentrations de sel utilisées pour la préparation d'émulsions.

**Tableau 3 : Facteur de ralentissement de la cinétique d'adsorption des particules sur une interface en fonction de la barrière d'énergie.**

NaCl	5g/L	10g/L	20g/L
$U^*$	0.62kT	0.12kT	0.018kT
$e^{-U^*}$	0.54	0.89	0.98

La barrière d'énergie liée à l'interaction électrostatique entre particules, même très faible, peut donc ralentir significativement l'adsorption des nanoparticules sur la surface des gouttes, d'un facteur allant jusqu'à 2.

Les nanoparticules les plus hydrophobes (présentant 4 à 50% de fonctions silanol résiduelles à leur surface), sont dispersées dans l'éthanol. Des émulsions d'huile fluorée dans l'éthanol ont été préparées dans les deux puces microfluidiques décrites précédemment.

L'utilisation de la puce P1, dans laquelle le temps de résidence est très faible (inférieur à une seconde), nécessite des concentrations de particules importantes pour obtenir des émulsions stables, de l'ordre de 20g/L, ce qui correspond à environ 200 fois la quantité de nanoparticules nécessaires pour couvrir l'intégralité de la surface d'huile produite dans la puce microfluidique. En-deçà de cette concentration, les gouttes coalescent dès qu'elles entrent en contact.

Dans la puce P2 au contraire, le temps durant lequel les particules peuvent diffuser et s'adsorber sur les interfaces étant augmenté d'un facteur 30 environ, les concentrations de particules nécessaires diminuent. Des émulsions sont ainsi préparées à partir de suspensions de concentrations comprises entre 1 et 5g/L, correspondant à 10 à 50 fois la quantité de nanoparticule nécessaire pour atteindre un taux de couverture de 100%. Augmenter encore la longueur du canal devrait permettre de diminuer la concentration de la suspension de nanoparticules, cependant cela implique une augmentation des pertes de charge qui rend difficile l'utilisation d'un tel système.

Cet effet cinétique est rarement mis en évidence dans les études portant sur les émulsions de Pickering, car les procédés classiques d'émulsification (agitation, sonication) ne permettent pas de découpler l'adsorption des particules sur les interfaces de la coalescence des gouttes. Il existe alors une compétition entre les différents phénomènes : création de surface, adsorption des particules, coalescence de gouttes insuffisamment protégées. Cette compétition résulte dans l'obtention d'une émulsion plus ou moins stable selon les conditions expérimentales, avec une distribution de taille de gouttes donnée. Le résultat est donc global et la cinétique d'adsorption des particules est masquée.

L'utilisation de la microfluidique permet au contraire de découpler l'adsorption des phénomènes augmentant ou diminuant la quantité d'interface : les particules disposent d'un temps fixe et identique pour chaque goutte pour s'adsorber à leur surface. Ce temps est lié à la longueur du canal séparant la sortie de la puce microfluidique de l'emplacement de formation des gouttes et aux conditions de débit choisies. Au moment où les gouttes atteignent l'élargissement de sortie de puce, elles entrent en contact et peuvent donc coalescer si la couverture de nanoparticules n'est pas suffisante.

#### 4.3.2.3 Taux de couverture des gouttes

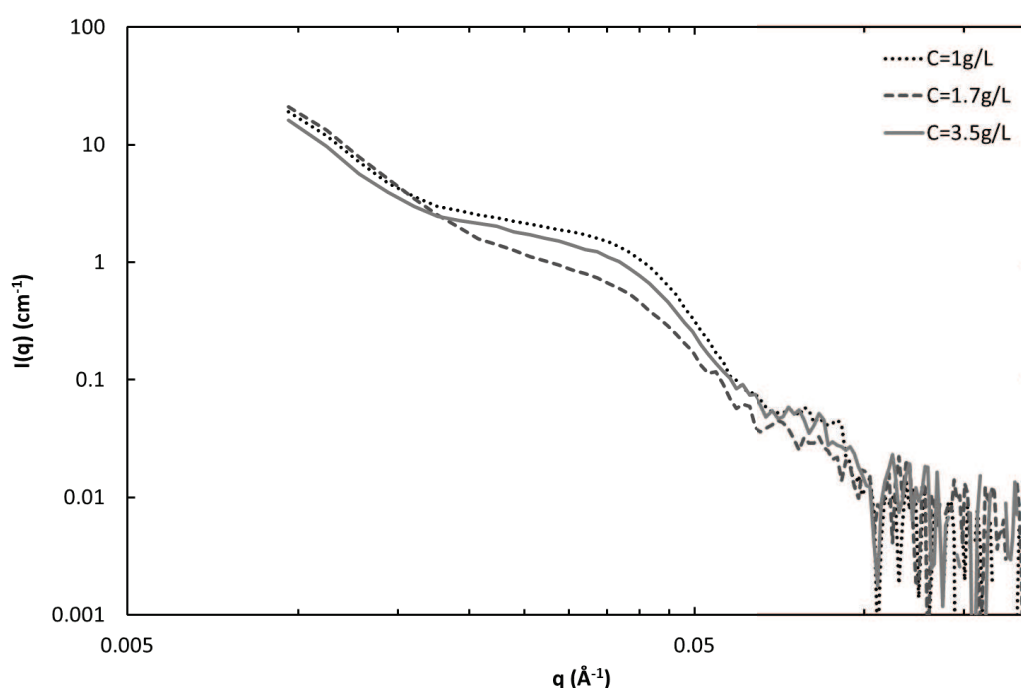
Comme nous l'avons vu précédemment, la mesure de la diffusion des rayons X des émulsions formées peut donner de nombreuses informations, et permettre d'évaluer le taux de couverture des gouttes en nanoparticules. Afin d'étudier l'influence de la concentration en particules de la suspension utilisée pour produire l'émulsion, les gouttes sorties de la puce microfluidique sont d'abord rincées par de l'eau osmosée, puis directement collectées dans un capillaire SAXS permettant la mesure de la diffusion des rayons X, sans qu'aucune autre manipulation ne soit nécessaire. Ce mode de rinçage et de collecte sera nommé R3 par la suite. Les émulsions ainsi collectées sont mesurées en SAXS afin de déterminer leur taux de couverture.

Ces mesures n'ont été effectuées que sur des émulsions d'huile dans l'eau. Des difficultés apparaissent en effet dans le cas des émulsions d'huile dans l'éthanol qui compliquent ces mesures. Notamment, la solubilité partielle non négligeable de l'huile fluorée dans l'éthanol empêche le rinçage des gouttes en sortie de puce avec de grands volumes d'éthanol pur, ce qui provoquerait la solubilisation des gouttes d'huile.

La Figure 14 présente les courbes de diffusion de trois émulsions préparées selon ce protocole, avec une suspension de nanoparticules présentant 70% de silanols résiduels, de concentration variable. Le Tableau 4 regroupe les taux de couverture mesurés dans les trois cas.

**Tableau 4 : Taux de couverture de gouttes ( $r=21\mu\text{m}$ ) mesurés par SAXS, en fonction de la concentration de la suspension de nanoparticules ( $C_{\text{NaCl}}=20\text{g/L}$ ).**

Mode de rinçage	R3		
Hydrophobie des nanoparticules (SiOH résiduels)	70%		
Concentration des particules (NP/mL)	$3.9 \cdot 10^{14}$	$5.2 \cdot 10^{14}$	$10.3 \cdot 10^{14}$
Concentration des particules (g/L)	1	1.7	3.5
$t_{c \text{ max diff}}$	213%	362%	746%
$t_c$	$24 \pm 3.0\%$	$53 \pm 6.6\%$	$77 \pm 9.6\%$



**Figure 14 : Courbes de diffusion d'émulsions non manipulées (NaCl 20g/L, particules : 70% de SiOH résiduels, en concentration variable).**

Ces résultats montrent clairement que le taux de couverture est très dépendant de la concentration de la suspension de nanoparticules utilisée pour préparer l'émulsion. La stabilisation des gouttes formées se faisant par simple diffusion et adsorption des particules à leur surface, plus la concentration de la suspension est grande, plus la quantité de particules adsorbée est susceptible d'augmenter, jusqu'à la saturation de l'interface. Dans les essais présentés ici, le taux de couverture augmente avec la concentration de la suspension, ce qui indique que la surface des gouttes n'est pas

saturée et que l'adsorption des nanoparticules est limitée par le temps et la concentration de la suspension utilisée.

Le taux de couverture expérimental reste inférieur d'un facteur 7 à 10 au taux de couverture maximal déterminé par le calcul de la diffusion des nanoparticules dans la suspension. Ceci reflète le fait que toutes les particules qui arrivent au contact de la surface d'une goutte ne s'y adsorbent pas : il existe donc une barrière énergétique non nulle à franchir. La modélisation précédente indique que dès que la concentration en sel atteint 5g/L, la barrière énergétique devient de l'ordre de 0.5 à 1kT, y compris pour un taux de couverture de 100%. La vitesse d'adsorption des particules sur l'interface serait alors réduite d'un facteur  $e^{-U^*}$ ,  $U^*$  étant la hauteur de la barrière d'énergie.

Pour  $U^*=0.5-1kT$ ,  $e^{-U^*}=0.37-0.61$ . Ce calcul n'explique qu'une diminution d'un facteur 3 au maximum du taux de couverture, donc seulement en partie la différence entre les taux de couverture maximaux attendus et les mesures expérimentales.

#### 4.3.3 Effet de l'hydrophobie des nanoparticules

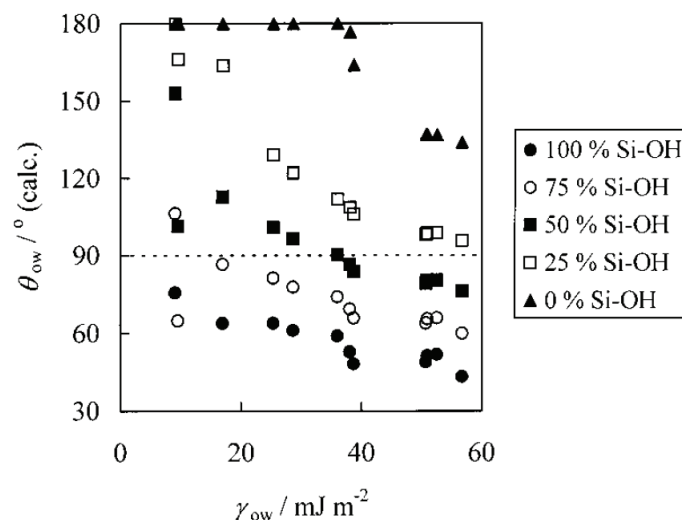
Des émulsions d'huile fluorée dans l'eau ont été préparées avec deux lots de particules ayant subi des traitements de surface différents, donc d'hydrophobies différentes. Leur surface présente 70 ou 80% de fonctions silanol résiduelles. Les émulsions préparées avec ces deux types de nanoparticules ne présentent pas de différences visibles : les gouttes sont stables dans les mêmes conditions expérimentales (concentration de nanoparticules et de sel de la suspension, débits des fluides).

Des essais réalisés avec des particules non modifiées, donc possédant 100% de silanols résiduels et très hydrophiles, n'ont pas pu conduire à la formation de gouttes : celles-ci coalescent dès qu'elles entrent en contact les unes avec les autres. Il existe donc une plage de traitements de surface différents permettant la formation d'émulsion, mais des particules trop hydrophiles n'ont pas une affinité suffisante pour l'interface pour s'y adsorber et empêcher la coalescence des gouttes.

Binks et Clint ont relié le taux de fonctions silanol résiduelles des particules avec leur angle de contact, calculé par la méthode de la décomposition en composantes polaires et de dispersion, décrite au chapitre 1 (Binks, et al., 2002b). Leurs résultats, obtenus pour différentes huiles, sont présentés dans la Figure 15. Pour une tension interfaciale de 20mN/m, une particule possédant 75% de silanols résiduels aurait un angle de contact de l'ordre de 90°.

Les particules que nous utilisons ici, dont le taux de silanols résiduels est de 70 ou 80%, présenteraient donc un angle de contact proche de 90°, ce qui est cohérent avec la possibilité de

préparer des émulsions. Les particules non greffées par contre n'auraient un angle de contact que de 60° environ, ce qui semble donc insuffisant pour stabiliser les gouttes d'huile. Ces valeurs d'angle de contact restent cependant des estimations et sont à pondérer, l'huile fluorée utilisée ici étant de nature chimique différente des huiles considérées dans cette étude.



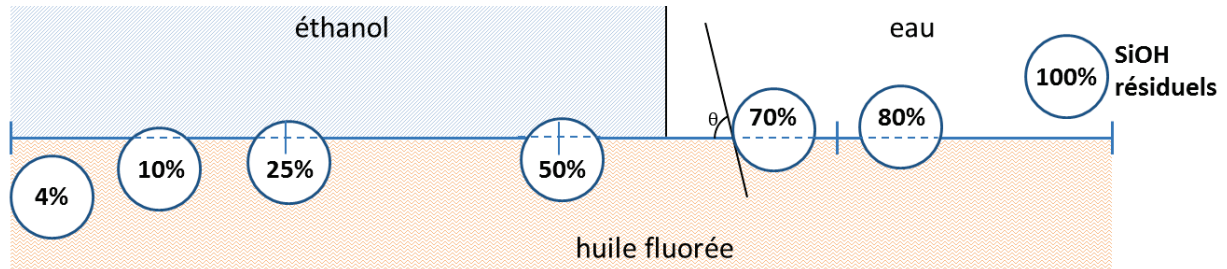
**Figure 15 : Angle de contact calculé en fonction de l'hydrophobie des particules (SiOH résiduels) et de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile, pour différentes huiles (Binks, et al., 2002b).**

Les particules possédant moins de 70% de fonctions silanol résiduelles, dispersées dans l'éthanol, sont utilisées pour préparer des émulsions d'huile fluorée dans l'éthanol. Pour des hydrophobies trop importantes (4% de fonctions silanol résiduelles), aucune émulsion n'a pu être obtenue. Les gouttes coalescent dans la puce microfluidique dès qu'elles arrivent au contact les unes des autres. La Figure 15 montre que, dans ce cas, l'angle de contact serait presque de 180° : les particules, trop hydrophobes, n'ont pratiquement plus aucune affinité pour l'interface.

Les particules moins hydrophobes, contenant de 10 à 50% de silanols résiduels, permettent la protection des gouttes contre la coalescence et l'obtention d'émulsions. Aucune différence macroscopique n'est observée entre ces différents lots de particules : les émulsions préparées dans des conditions expérimentales similaires avec des lots d'hydrophobies différentes se comportent de la même façon. Les angles de contact correspondants restent très élevés : de l'ordre de 150 à 170° (voir Figure 15). Les particules se positionneraient donc essentiellement dans les gouttes d'huile.

Comme pour les particules dispersées dans l'eau, il existe donc une plage de traitements de surface permettant aux particules de s'adsorber sur les interfaces. Lorsque les particules sont trop hydrophobes, leur angle de contact est trop élevé, et la stabilisation de l'interface n'a pas lieu.

Ces résultats sont présentés dans la Figure 16, qui montre l'évolution de l'angle de contact d'une particule sur une interface eau/huile fluorée ou éthanol/huile fluorée en fonction de son taux de fonctions silanol résiduelles, d'après les données calculées par Binks et Clint (Binks, et al., 2002b). Les angles de contact sont donc beaucoup plus grands pour les particules hydrophobes, diluées dans l'éthanol, que pour les particules plus hydrophiles, diluées dans l'eau.



**Figure 16 : Positionnement d'une nanoparticule sur une interface huile fluorée / eau ou éthanol en fonction de son taux de silanols résiduels. D'après (Binks, et al., 2002b).**

## 4.4 Stabilité des émulsions : collecte et vieillissement

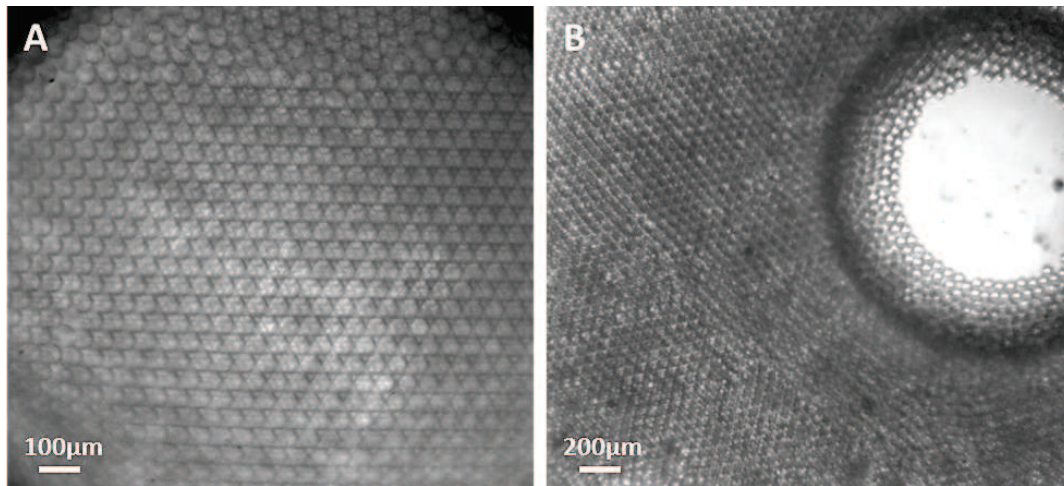
### 4.4.1 Effet du rinçage de l'émulsion

#### 4.4.1.1 Expulsion d'huile et mesure du taux de couverture final

Le dispositif de collecte permet d'observer au microscope optique les gouttes formées, lorsqu'elles sont recueillies après l'étape de rinçage. La Figure 17 présente deux exemples de gouttes collectées d'huile fluorée dans l'eau, dans le cas des particules les moins hydrophobes (80% de silanols résiduels) : les gouttes sont parfaitement monodisperses et s'auto-organisent pour former des cristaux.

Cependant, ces gouttes collectées, dont la taille correspond à la taille des gouttes formées au niveau de la jonction de la puce microfluidique, coexistent dans certains cas avec une goutte de taille très supérieure, comme le montre la Figure 17 B. Cette goutte apparaît généralement au tout début de la collecte, avec deux gouttes collectées subissant un premier événement de coalescence. La goutte plus grosse ainsi formée semble alors plus susceptible que les autres de subir de nouvelles coalescences : elle continue de grossir au fil du temps en absorbant certaines des gouttes qui l'entourent. On obtient alors une goutte d'huile millimétrique dans le fond du dispositif de collecte, au-dessus de laquelle se maintient une émulsion constituée de gouttes monodisperses, de diamètre égal au diamètre des gouttes formées dans la puce.





**Figure 17 : Deux exemples de gouttes collectées, stabilisées par des nanoparticules de rayon 7.1nm (80% de silanols résiduels). A : Facteur de dilution 200, NaCl 20g/L. B : Facteur de dilution 100, NaCl 5g/L.**

Il semble donc que dès qu'une goutte a subi un événement de coalescence, elle soit fragilisée, et continue sa croissance par coalescence avec d'autres gouttes. Ce comportement est très différent de la coalescence limitée couramment décrite pour les émulsions de Pickering (Arditty, et al., 2003; Binks, et al., 2004). Dans la situation classique, lorsque la concentration en particules d'une émulsion est insuffisante pour protéger efficacement les gouttes, celles-ci coalescent et croissent toutes à une vitesse similaire. Le taux de couverture augmentant à chaque événement de coalescence, il finit par être suffisant pour former une barrière efficace et empêcher la coalescence. L'échantillon final est donc constitué de grosses gouttes relativement monodisperses.

Dans notre cas, au contraire, une goutte unique grossit fortement, par coalescences successives, jusqu'à devenir macroscopique, tandis que le reste de l'émulsion reste stable. Après un certain temps, la goutte macroscopique cesse de croître et l'échantillon devient stable sur des temps longs (plusieurs mois). Une goutte est donc capable de croître très fortement, ce qui suggère que les nanoparticules ne sont pas adsorbées de manière irréversible, mais qu'elles sont capables de se désorber de l'interface. Ceci sera discuté ultérieurement.

#### 4.4.1.2 Effet du mode de rinçage de l'émulsion

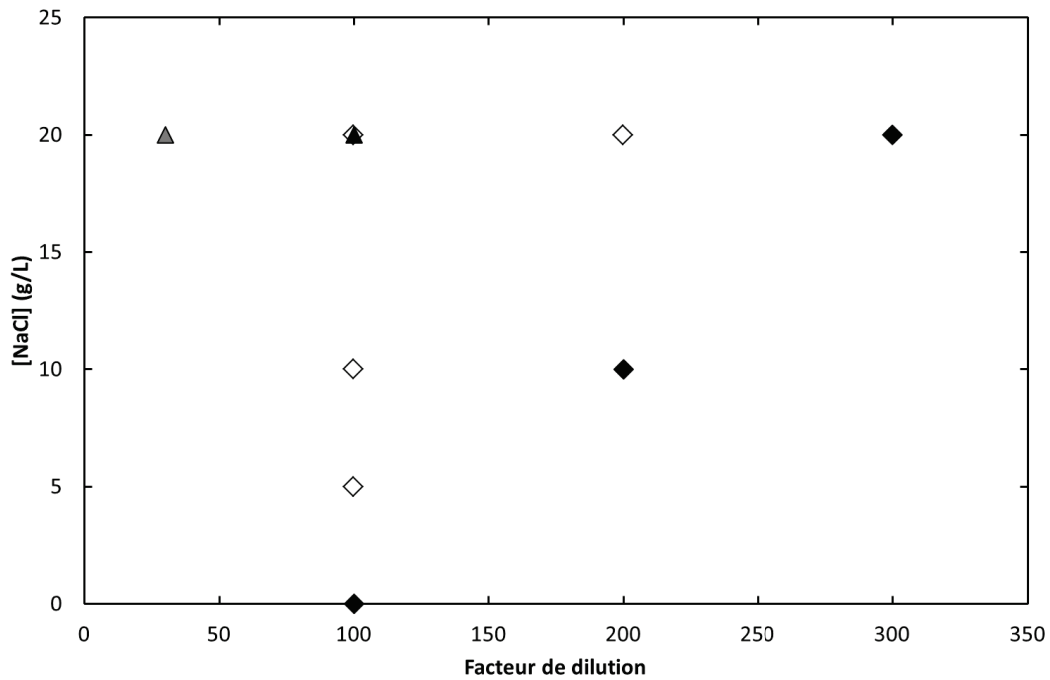
Les différents modes de préparation et de collecte des gouttes ont une influence très importante sur la stabilité des émulsions formées. D'une part, le choix de la puce et de la longueur du canal final détermine le temps durant lequel les particules ont la possibilité de s'adsorber à la surface des



gouttes avant que ces dernières n'entrent en contact et risquent de coalescer. Ceci détermine donc la possibilité de former l'émulsion. D'autre part, le mode de rinçage (aucun rinçage, rinçage R1 moyennement ou R2 très efficace) influence la stabilité à plus long terme des gouttes obtenues. En effet, éliminer les nanoparticules libres en sortie de puce empêche l'adsorption de se poursuivre. L'émulsion ainsi collectée est donc plus fragile, à moins que toutes les particules aient eu le temps de s'adsorber à l'intérieur même de la puce microfluidique.

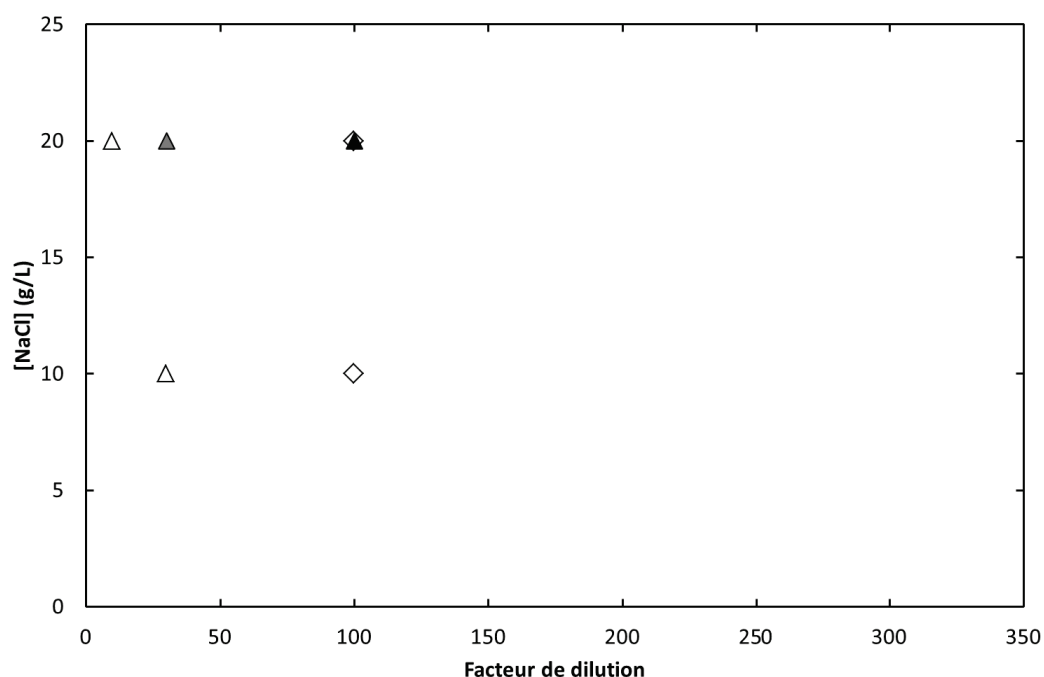
La Figure 18 présente les résultats comparatifs de deux types de collecte des gouttes : rinçage en continu des gouttes moyennement efficace (rinçage R1, losanges sur la figure) et rinçage très efficace (rinçage R2, croix). L'utilisation d'un mode de rinçage plus efficace modifie le comportement des gouttes collectées. Lorsqu'elles sont rincées par le protocole R1 peu efficace, les gouttes formées, si elles n'ont pas coalescé dans la puce microfluidique dès qu'elles sont entrées en contact, restent stables et peuvent être collectées. Par contre, l'utilisation du mode de rinçage R2 provoque la coalescence de gouttes dans le dispositif de collecte lorsque la concentration en nanoparticules de la suspension n'est pas suffisante. Notamment, alors qu'un facteur de dilution de 100 permet de collecter une émulsion stable par le protocole R1, avec le protocole R2 la coalescence des gouttes est totale. Avec ce mode de rinçage, un facteur de dilution de 30 permet l'obtention d'une émulsion, cependant elle coexiste avec une goutte d'huile millimétrique. Il est donc clair que l'adsorption des nanoparticules n'est pas terminée lorsque les gouttes sortent de la puce microfluidique, mais qu'elle se poursuit de manière non négligeable dans le dispositif de collecte, lorsque le mode de rinçage (R1) ne permet pas d'enlever immédiatement les particules non adsorbées.

Ces résultats montrent la stabilité à la fin de la production des gouttes, après quinze à vingt heures de collecte. Les gouttes formées sont donc stables sur des temps relativement longs. Cependant, pour transférer l'émulsion formée dans un récipient de stockage, il est nécessaire de la prélever à la pipette, ce qui génère un cisaillement non négligeable des gouttes. Dans certains cas, notamment pour les émulsions rincées en continu avec le protocole R2, cette manipulation semble provoquer la coalescence d'un nombre important de gouttes. On obtient alors une goutte millimétrique au fond du flacon et une émulsion au-dessus.



**Figure 18 : Collecte d'émulsions en fonction du facteur de dilution et de la concentration en sel de la suspension de nanoparticules (80% de silanols résiduels). Losanges : rinçage R1 des gouttes formées, triangles : rinçage R2. Blanc : émulsion stable, noir : émulsion instable, gris : émulsion stable coexistant avec un volume d'huile expulsé.**

La Figure 19 montre les résultats de préparation d'émulsions avec des particules comportant 70% de silanols résiduels à leur surface, en fonction de la suspension utilisée (concentrations de nanoparticules et de NaCl) et du mode de rinçage choisi (R1 ou R2). Pour les émulsions préparées dans des conditions similaires avec des particules moins hydrophobes (80% de silanols résiduels, voir Figure 18), les résultats sont identiques : par exemple, avec le mode de rinçage R2 et à 20g/L de NaCl, un facteur de dilution de 100 est trop important pour permettre l'obtention d'une émulsion. Par contre, pour un facteur de dilution de 30, les gouttes ne coalescent pas lorsqu'elles entrent en contact. Macroscopiquement, il ne semble donc pas y avoir de forte différence entre le comportement de ces deux types de particules.



**Figure 19 : Collecte d'émulsions en fonction du facteur de dilution et de la concentration en sel de la suspension de nanoparticules (70% de silanols résiduels). Losanges : rinçage R1 des gouttes formées, triangles : rinçage R2. Blanc : émulsion stable, noir : émulsion instable, gris : émulsion stable coexistant avec un volume d'huile expulsé.**

#### 4.4.1.3 Influence du rinçage sur le taux de couverture

Comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe 4.3.2.3), les émulsions collectées avec le protocole de rinçage R3, donc non perturbées et mesurées juste après leur production, présentent des taux de couverture relativement faibles et dépendant de la concentration de la suspension de nanoparticules utilisée pour les produire (24 à 77%).

Nous avons cherché à mesurer le taux de couverture d'émulsions collectées par les deux autres modes de rinçage (R1 moyennement et R2 très efficace). Cependant, lorsqu'elles sont pipetées pour être transvasées du dispositif de rinçage vers le capillaire, les gouttes sont cisailées, même si la manipulation est réalisée le plus délicatement possible pour éviter de trop les perturber. Ce cisaillement suffit, pour les gouttes les plus fragiles, c'est-à-dire les émulsions rincées en continu avec le dispositif R2, à provoquer une déstabilisation. La coalescence résultante peut être partielle, résultant en l'obtention d'une goutte d'huile macroscopique coexistant avec une émulsion stable, ou totale. Il est donc difficile d'effectuer les mesures de SAXS, puisque les capillaires contiennent, dans certains cas, des gouttes d'huile coexistant avec l'émulsion à mesurer.

Pour les échantillons suffisamment homogènes, des mesures ont néanmoins été effectuées. Les taux de couverture correspondants sont reportés dans le Tableau 5, qui permet la comparaison entre les émulsions rincées par les deux protocoles de rinçage. Les concentrations de nanoparticules utilisées ici sont, dans les deux cas, les concentrations minimales nécessaires pour éviter la coalescence des gouttes dès la sortie de la puce microfluidique. En-deçà, il n'est pas possible de collecter une émulsion.

**Tableau 5 : Taux de couverture d'émulsions mesurés par SAXS en fonction des particules utilisées et des conditions expérimentales.**

Mode de rinçage	R1		R2	
	Hydrophobie des nanoparticules (SiOH résiduels)	80%	70%	80%
Concentration des particules (g/L)	0.4	0.4	1.5	1.5
$t_c$	91±11.4%	97±12.1%	86±10.8%	94±11.8%

Pour chaque mode de rinçage, le taux de couverture semble légèrement plus faible pour les particules moins hydrophobes, même si les barres d'erreur importantes de ces mesures rendent délicate l'interprétation d'écarts aussi faibles. Il semble donc que l'affinité de ces particules pour les interfaces soit moindre, ce qui peut être lié à l'angle de contact des particules, ou que la cinétique d'adsorption soit ralentie. Ceci peut s'expliquer par la charge des particules, qui est plus grande dans le cas des particules les moins hydrophobes. La répulsion particule/particule, ou particule/interface, serait donc plus importante et la barrière à l'adsorption des particules sur la surface des gouttes plus grande.

L'utilisation d'un mode de rinçage plus efficace fait très légèrement baisser la valeur du taux de couverture final, de 5% environ. Il n'y a donc pas de différence majeure entre ces émulsions rincées par des protocoles différents.

Ces mesures indiquent toutes des taux de couverture très proches de 100%, beaucoup plus élevés que dans le cas des émulsions collectées directement dans le capillaire SAXS par le protocole R3 (non cisillées). Il semble donc que la méthode de collecte et de manipulation des gouttes ait une influence majeure sur les résultats obtenus : elle provoque la coalescence d'une partie des gouttes et l'augmentation du taux de couverture des gouttes restantes. Ceci suggère donc que des nanoparticules sont libérées dans la phase continue au moment de la coalescence, particules qui sont ensuite capables de s'adsorber à nouveau sur d'autres gouttes de l'échantillon. Le taux de couverture final de ces gouttes est alors toujours de l'ordre de 100%.

#### 4.4.1.4 Calcul du taux de couverture théorique après expulsion d'huile

La déstabilisation et la coalescence provoquée par la manipulation des émulsions concernent, selon les cas, une fraction plus ou moins importante de l'échantillon : de 20% environ pour les émulsions les moins instables, à 90% pour les émulsions les plus fragiles.

En utilisant les taux de couverture mesurés par le protocole R3, on peut alors déterminer le taux de couverture maximal des gouttes restantes, en fonction du taux de couverture initial et de la fraction de l'échantillon déstabilisé. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 6.

**Tableau 6 : Calcul du taux de couverture maximal après déstabilisation d'une fraction de l'émulsion en fonction du taux de couverture initial.**

concentration de la suspension (g/L)	1	1.7	3.5
$t_c$ initial	24%	53%	77%
fraction déstabilisée	90%	60%	20%
$t_c$ final maximal	240%	130%	96%

Il apparaît clairement que le taux de couverture final peut, dans certains cas, largement dépasser 100%. Ceci confirme que la déstabilisation et la coalescence d'une partie de l'émulsion est bien un phénomène catastrophique, fortement hors d'équilibre, lié à la fragilité des gouttes et à leur cisaillement lors de leur manipulation. Il peut donc arriver que les nanoparticules libérées dans la phase continue soient plus nombreuses que ce qui est nécessaire pour atteindre un taux de couverture de 100% sur l'interface eau/huile restante. Si l'on suppose que les particules restent bien dispersées à l'interface, sans former d'agrégat ou de multicouches, des particules excédentaires peuvent par conséquent rester en suspension dans la phase continue.

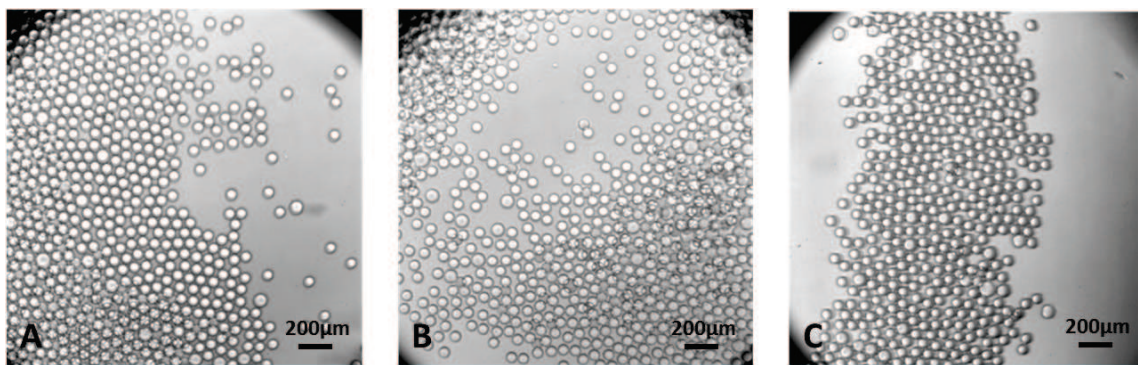
Lorsque l'expulsion d'huile se fait dans le dispositif même de collecte, sans perturbation supplémentaire, le phénomène est plus lent, et la goutte d'huile expulsée ne représente qu'une petite fraction de l'échantillon (quelques pourcents seulement). Dans ce cas, on s'écarte sans doute moins de l'équilibre : les nanoparticules libérées sont donc moins nombreuses et peuvent s'adsorber sur la surface de gouttes adjacentes pour augmenter progressivement leur taux de couverture, sans que de forts excès de particules ne soient dispersés dans la phase continue.

#### 4.4.2 Stabilité des émulsions huile dans eau

##### 4.4.2.1 Evolution de la taille de gouttes

Après collecte, l'émulsion, coexistant parfois avec une goutte d'huile millimétrique, est transvasée dans un flacon de stockage. Aucune évolution macroscopique n'est visible sur ces échantillons par la suite : les émulsions collectées sont stables sur des durées de plusieurs semaines à plusieurs mois, y compris dans les cas où une partie de l'huile a été expulsée de l'émulsion.

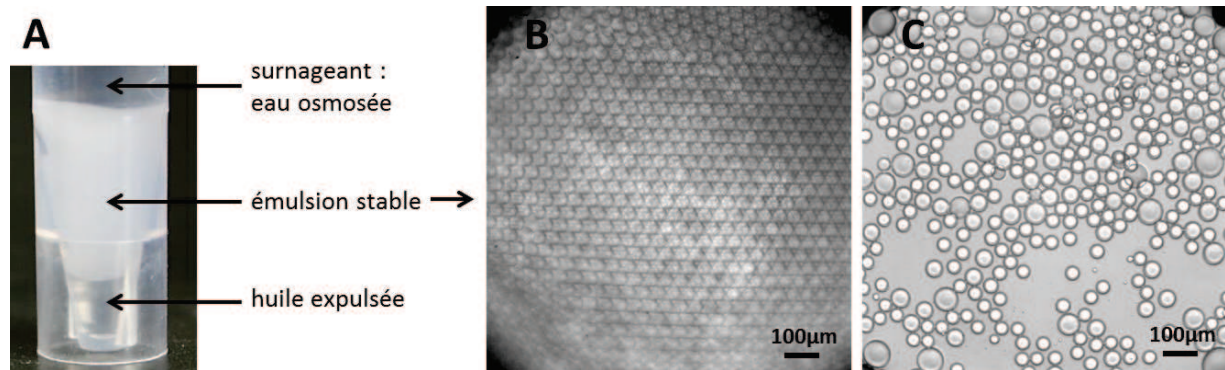
La Figure 20 présente un exemple de vieillissement d'émulsion suivi par microscopie optique durant les dix premiers jours suivant sa production. Il s'agit d'une émulsion d'huile fluorée dans l'eau, stabilisée par des particules peu hydrophobes (80% de silanols résiduels), en présence de 20g/L de NaCl. Il n'y a ici pas d'huile expulsée, la totalité de l'émulsion est stable. La distribution de tailles de gouttes est identique après 10 jours, il n'y a donc pas d'évolution dans le temps, que ce soit par coalescence ou mûrissement d'Ostwald.



**Figure 20 : Vieillissement d'une émulsion d'huile fluorée dans l'eau, non rincée (particules possédant 80% de silanols résiduels, dilution 100x, NaCl 20g/L). A : t0, B : 5 jours, C : 10 jours.**

La Figure 21 montre le vieillissement d'une émulsion ayant expulsé une partie de l'huile. Après 5 mois de stockage, l'émulsion est toujours présente et stable. L'observation au microscope optique permet de constater que la taille des gouttes constituant l'émulsion a très peu évolué au cours du stockage. Quelques gouttes, de taille plus importante, ont probablement subi quelques événements de coalescence, mais un grand nombre de gouttes présente une taille similaire à celle observée juste après formation de l'émulsion, à la sortie de la puce microfluidique.

Les émulsions décrites ici sont donc très stables : après leur transfert dans le flacon de stockage, les échantillons évoluent peu sur des durées comprises entre plusieurs semaines et plusieurs mois, au niveau macroscopique et microscopique.



**Figure 21 : Vieillissement d'une émulsion (particules possédant 80% de silanols résiduels, dilution 200x, NaCl 20g/L, rinçage R1). A : Emulsion après 5 mois de stockage, B : gouttes après formation et rinçage, C : gouttes après 5 mois de stockage.**

#### 4.4.2.2 Evolution du taux de couverture

Ces émulsions ont également été suivies au cours du temps, afin de déterminer l'évolution du taux de couverture. La Figure 22 présente les résultats des mesures de taux de couverture de trois émulsions collectées avec le mode de rinçage R3, donc non cisillées, sur une durée de huit jours. La barre d'erreur, sur ces mesures, est visiblement assez large et estimée à 12.5%. On peut néanmoins voir, pour l'échantillon préparé avec la suspension de nanoparticules la plus diluée (1g/L), que le taux de couverture augmente au cours du temps : il évolue rapidement de 24% à environ 50%, où il semble se stabiliser.

Dans le même temps, on peut voir que l'échantillon, qui était initialement homogène, se déstabilise progressivement avec l'apparition de quelques gouttes de tailles importantes dans le fond du capillaire. Les tailles de gouttes de l'émulsion, au-dessus de ces quelques grosses gouttes, ne semblent cependant pas avoir évolué : nous ne sommes donc pas dans le cas d'une coalescence limitée, dans laquelle toutes les gouttes devraient grossir à une vitesse similaire, mais plutôt dans un mécanisme d'expulsion d'une partie de l'huile de l'émulsion, tandis que le reste de l'échantillon reste stable.

Les deux autres échantillons, dont le taux de couverture est plus élevé dès la première mesure, ne montrent aucune évolution macroscopique : l'émulsion est homogène et stable. Le taux de couverture mesuré par SAXS, compte tenu de la barre d'erreur des mesures, semble constant sur la durée de l'observation.



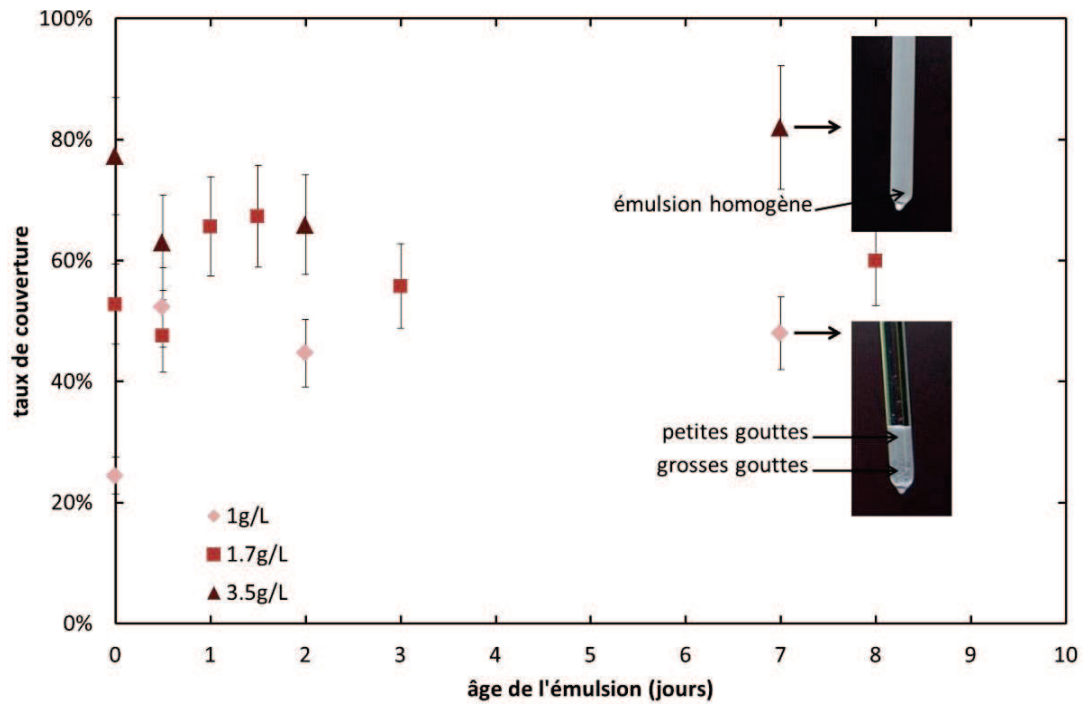


Figure 22 : Taux de couverture d'émulsions préparées avec des quantités variables de nanoparticules (70% de silanols résiduels, NaCl 20g/L, rinçage R3).

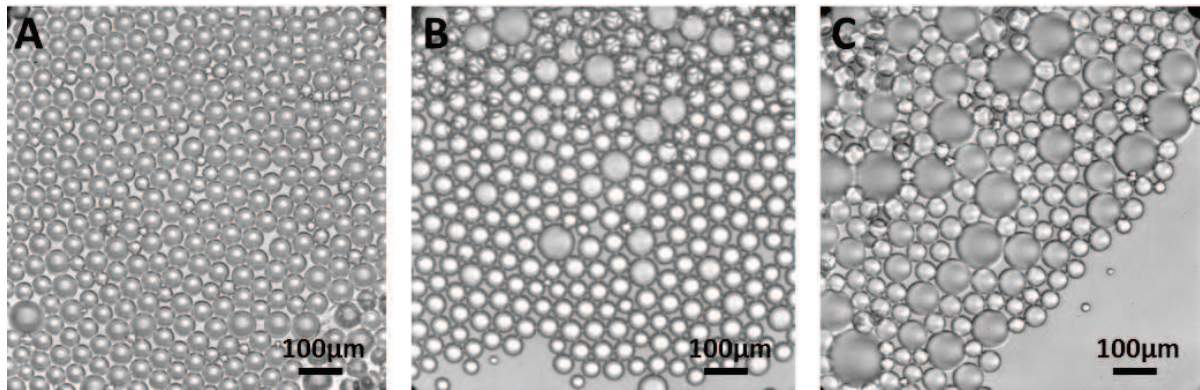
#### 4.4.3 Stabilité des émulsions huile dans éthanol

##### 4.4.3.1 Evolution de la taille de gouttes

Macroscopiquement, les émulsions d'huile fluorée dans l'éthanol préparées dans les deux puces P1 et P2 semblent stables. Cependant, l'observation au microscope optique montre une évolution importante dans le temps de la distribution de taille de goutte obtenue, comme l'illustre la Figure 23.

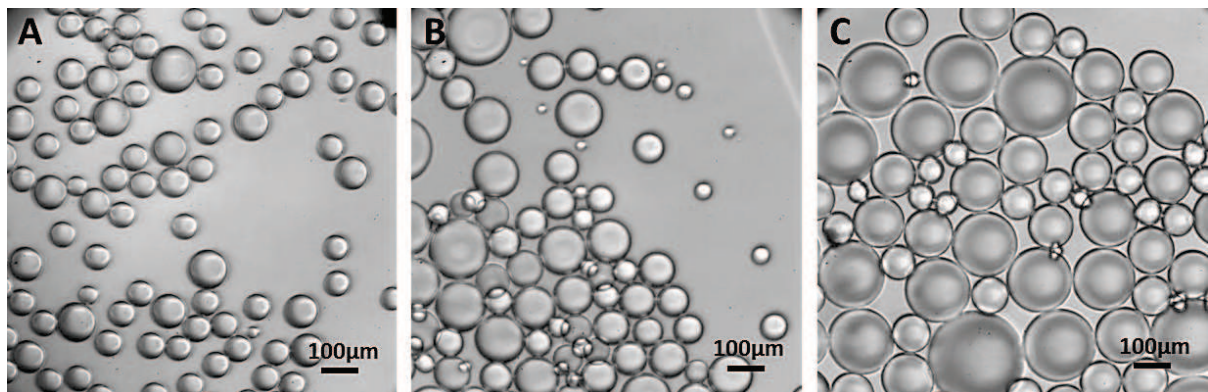
Cette évolution peut être due à deux processus : la coalescence ou le mûrissement d'Ostwald. Ce dernier paraît néanmoins plus vraisemblable que la coalescence. En effet, aucun événement de coalescence n'a pu être constaté durant les observations au microscope. D'autre part, la solubilité de l'huile fluorée dans l'éthanol est significative, les molécules d'huile peuvent donc diffuser relativement facilement à travers la phase continue. Enfin, les gouttes d'huile initiales ne sont pas parfaitement monodisperses, comme dans le cas des émulsions huile dans eau. La distribution de tailles présente une certaine largeur qui peut favoriser l'apparition du mûrissement d'Ostwald.





**Figure 23 : Vieillissement d'une émulsion d'huile fluorée dans l'éthanol (nanoparticules 10% SiOH résiduels, 20 g/L, puce P1) non rincée. A : t0, B : 5 jours, C : 10 jours.**

Les émulsions générées dans la puce P2, avec des concentrations de particules plus faibles, présentent dès leur collecte des distributions de tailles beaucoup plus larges que les émulsions précédentes. La Figure 24 illustre cette particularité (A), ainsi que l'évolution d'une telle émulsion dans le temps (B et C). La stabilité est nettement moins bonne que dans le cas des émulsions préparées dans la puce P1 avec des concentrations en nanoparticules supérieures. Bien que les gouttes soient suffisamment protégées pour ne pas coalescer dès qu'elles entrent en contact, leur stabilité est donc médiocre.



**Figure 24 : Vieillissement d'une émulsion huile fluorée dans éthanol (particules 25% de silanols résiduels, 2g/L, puce P2) non rincée. A : t0, B : 5 jours, C : 10 jours.**

La déstabilisation semble se produire aussi bien par mûrissement d'Ostwald (indiqué par la présence de gouttes plus petites que celles formées dans la puce microfluidique), que par coalescence

(constatée lors des observations sous microscope). Le taux de couverture des gouttes est donc insuffisant pour assurer la stabilité à long terme de l'émulsion.

La concentration de la suspension utilisée est de 2g/L, ce qui est environ vingt fois supérieur à la quantité totale de particules susceptible de s'adsorber à la surface des gouttes formées, si l'on considère un taux de couverture de 100% et un rayon de gouttes de 22 $\mu$ m. La faible stabilité de ces émulsions vient donc de la cinétique d'adsorption des nanoparticules, dans les conditions expérimentales choisies, trop lente pour assurer un taux de couverture suffisant. Il sera nécessaire, pour préparer des émulsions plus stables, d'augmenter soit la longueur du canal de la puce microfluidique (donc le temps de résidence des gouttes), soit la concentration de la suspension de nanoparticules.

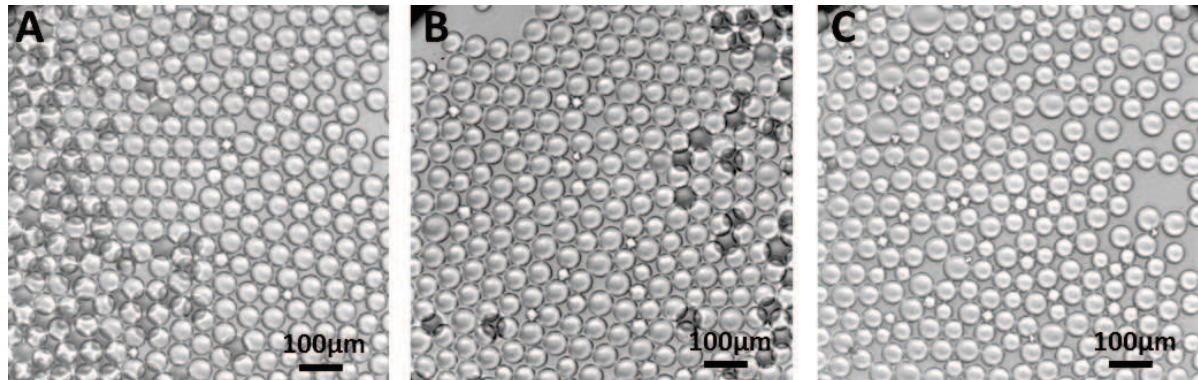
Cependant, il est possible qu'une concentration minimale de nanoparticules soit requise : en-deçà d'une certaine concentration, la cinétique d'adsorption est lente, les gouttes sont donc peu protégées durant de longues périodes. Même si elles n'entrent pas en contact, puisqu'elles sont bien séparées les unes des autres dans le canal de la puce microfluidique, elles peuvent entamer leur déstabilisation par mûrissement d'Ostwald, celui-ci étant favorisé par la solubilité non nulle de l'huile fluorée dans l'éthanol et par l'absence de barrière mécanique à la surface des gouttes. Ce mécanisme pourrait être à l'origine de la plus grande polydispersité en taille observée, même à  $t_0$ , pour ces échantillons par rapport à ceux préparés dans la puce P1 en présence de concentrations importantes de nanoparticules.

#### 4.4.3.2 Utilisation d'éthanol équilibré

Afin de vérifier cette hypothèse, des essais d'émulsification ont été effectués avec de l'éthanol préalablement équilibré avec l'huile fluorée. Pour cela, la suspension de nanoparticules est mise en contact avec de l'huile fluorée, puis le système est équilibré durant 24h à température ambiante. L'émulsion est ensuite réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, mais la phase continue contient alors une certaine concentration d'huile. La Figure 25 présente un exemple du résultat obtenu.

L'évolution des tailles de gouttes de l'émulsion est visiblement beaucoup plus lente que dans le cas où les phases initiales sont pures. Il semble donc que l'utilisation de phases préalablement équilibrées ralentisse significativement la dégradation de l'émulsion. La phase continue étant déjà saturée d'huile fluorée, ce protocole permet de limiter le mûrissement à la seule diffusion des molécules d'huile, sans qu'elle soit favorisée par une dissolution partielle des gouttes dès leur

formation qui résulte en un flux sortant important. La distribution de taille obtenue est par conséquent plus étroite à  $t_0$ , et l'émulsion se dégrade plus lentement.



**Figure 25 : Vieillissement d'une émulsion d'huile fluorée équilibrée dans l'éthanol (nanoparticules 10% SiOH résiduels, 20 g/L, puce P1) non rincée. A :  $t_0$ , B : 5 jours, C : 10 jours.**

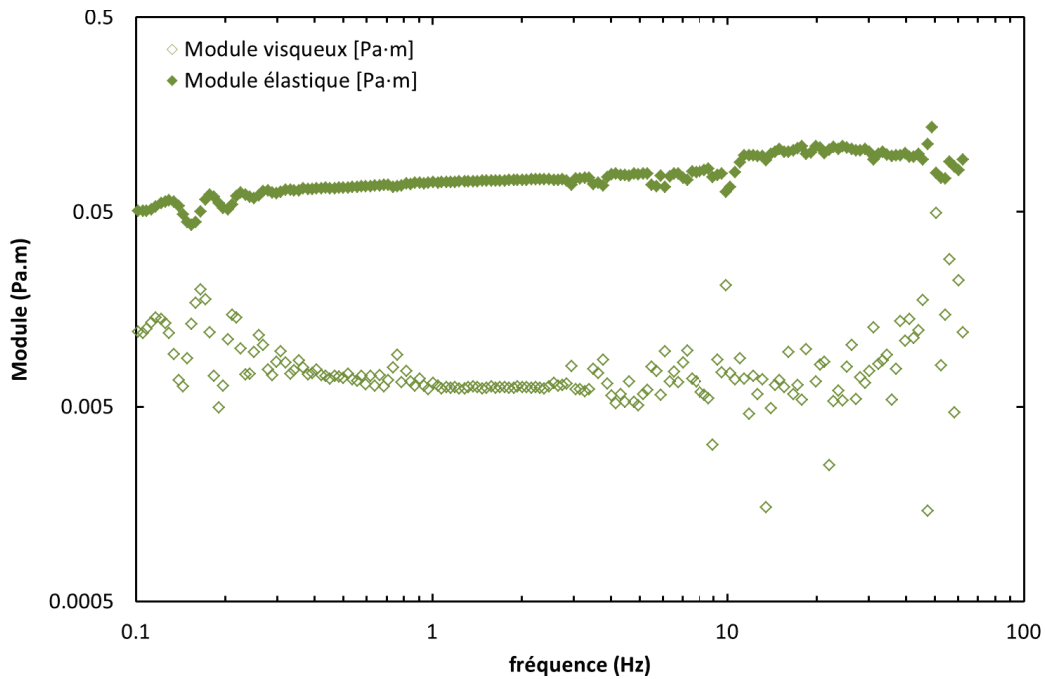
## 4.5 Mécanismes de stabilisation et de vieillissement des gouttes

### 4.5.1 Comportement rhéologique d'une interface de nanoparticules

Le résultat de la mesure de rhéologie de la surface, après adsorption des nanoparticules (voir Figure 26), montre que le comportement de l'interface est celui d'un solide : le module élastique  $G'$  est environ dix fois supérieur aux module visqueux  $G''$ , quelle que soit la fréquence de sollicitation.

De plus, la valeur de  $G'$  est très élevée, indiquant que la surface présente un comportement fortement élastique. En effet, ici  $G'$  varie entre 50 et 70mPa.m, ce qui est largement supérieur aux valeurs reportées dans littérature. Ainsi, pour les monocouches de tensioactifs pur à l'interface eau/air,  $G'$  est compris entre 0.01 et 0.1mPa.m (Brooks, et al., 1999; Bhattacharyya, et al., 2000). Pour la  $\beta$ -caséine, à l'interface eau/air,  $G'$  varie de 0.1 à 2mPa.m (Bantchev, et al., 2003; Hambardzumyan, et al., 2004). Lorsqu'on considère une interface liquide/liquide, la valeur de  $G'$  diminue : par exemple, pour une monocouche de  $\beta$ -caséine à l'interface eau/hexadécane,  $G'$  est compris entre 0.1 et 0.3mPa.m (Freer, et al., 2004).

Quelle que soit la fréquence de sollicitation, on n'observe pas l'intersection entre les courbes des modules  $G'$  et  $G''$  qui serait la signature d'une transition entre un comportement solide et un comportement liquide. La couche de nanoparticules est donc rigide, et la mobilité latérale des particules est sans doute fortement réduite.



**Figure 26 : Rhéologie d'une couche de nanoparticules adsorbée à une interface huile fluorée / eau (à 20g/L de NaCl) : module visqueux  $G''$  (losanges vides) et module élastique  $G'$  (losanges pleins).**

Le mode de préparation de l'interface, par adsorption spontanée des nanoparticules, rend impossible la quantification des particules effectivement présentes sur l'interface. Il n'est donc pas possible par cette technique de mettre en relation le taux de couverture de l'interface en nanoparticules avec la rigidité de la couche obtenue. Les concentrations de la suspension en particules et en sel étant importantes, de même que le temps de mise à l'équilibre, on ne peut que supposer que cette situation correspond à une interface saturée en nanoparticules.

#### 4.5.2 Phénomène de pontage

Dans certains cas, les taux de couverture des émulsions huile dans eau mesurés sont très faibles (20 à 50% environ), alors que les gouttes sont relativement stables. En effet, leur déstabilisation et la coalescence se produit sur des temps de plusieurs jours. Une question se pose alors : comment des nanoparticules si peu nombreuses peuvent-elles stabiliser efficacement des gouttes ?

L'un des mécanismes de stabilisation de gouttes cités dans la littérature dans le cas des taux de couverture faibles est celui du pontage : une monocouche de particules pontent deux gouttes adjacentes en créant une zone dense de particules à l'endroit où les gouttes sont en contact (Ashby, et al., 2004; Stancik, et al., 2004). La Figure 27 illustre ce comportement, qui, à notre connaissance



n'a été mis en évidence jusqu'ici que pour des particules de taille importante (de l'ordre du micron) et pour des émulsions inverses.

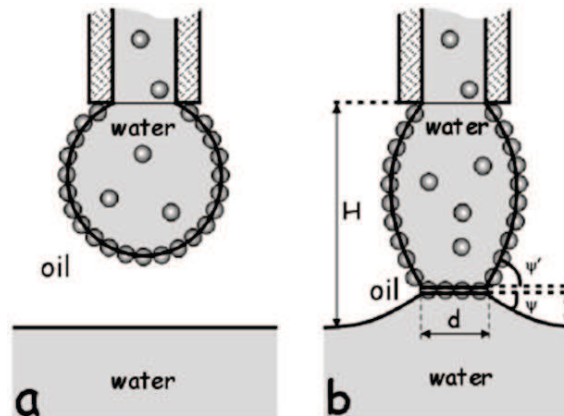


Figure 27 : Une goutte (eau dans huile) stabilisée par des particules de latex de  $9.6\mu\text{m}$  (a) est approchée d'une interface propre : les particules pontent les deux interfaces (b) (Ashby, et al., 2004).

L'énergie d'une particule positionnée sur une interface se calcule facilement à partir de l'équation 8 du chapitre 1. La Figure 28 illustre le positionnement d'une particule sur une interface,  $d$  étant la distance séparant les deux interfaces et  $x$  la position du centre de la particule par rapport à la première interface.

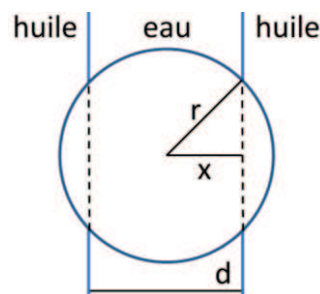


Figure 28 : Schéma d'une particule pontant deux interfaces eau/huile.

L'énergie d'une particule pontant deux interfaces, pour  $x \in [d - r, r]$ , se calcule ainsi :

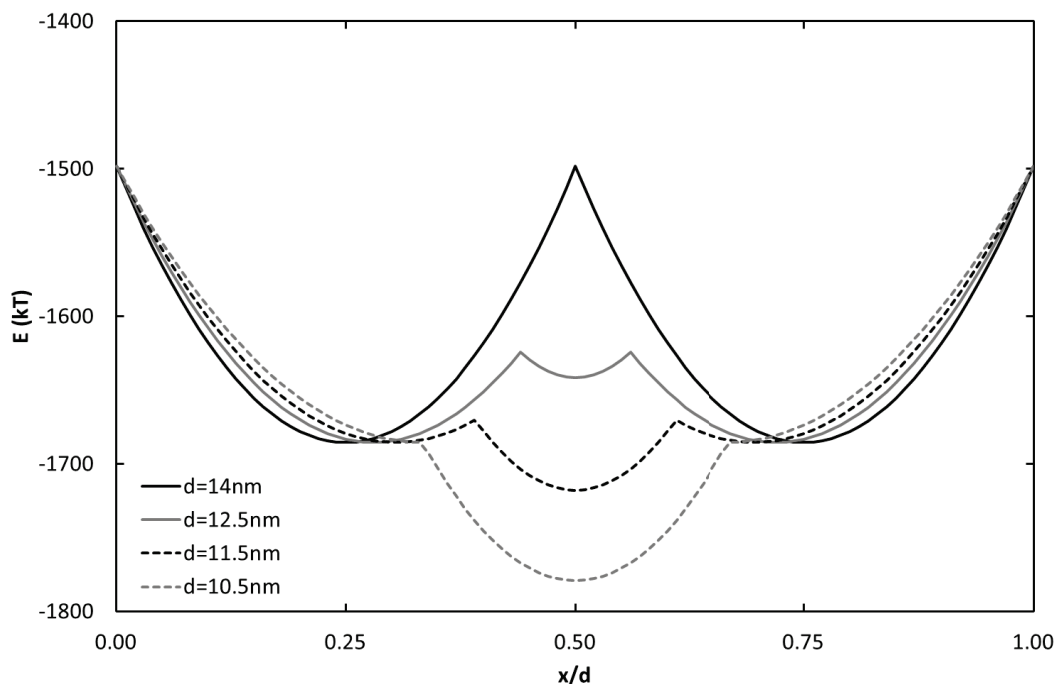
$$E_{\text{pontage}} = \frac{-\gamma_{he}(2\pi r d \cos \theta + 2\pi r^2 - \pi d^2 + 2\pi d x - 2\pi x^2)}{kT} \quad (10)$$

Cette énergie est minimale pour  $x=d/2$  : une particule pontant deux interfaces se positionne donc préférentiellement à égale distance de chacune.

La Figure 29 illustre l'énergie d'une particule en fonction de sa position entre les deux interfaces séparées d'une distance  $d$  (en abscisse, la position de la particule est adimensionnée par la distance  $d$  afin de mieux comparer les courbes). Les valeurs utilisées ici sont les suivantes :  $\gamma=20\text{mN/m}$ ,  $r=7\text{nm}$  et  $\theta=60^\circ$ . Lorsque  $d=2r$  (ligne noire), la particule ne peut ponter les interfaces et l'énergie est simplement celle d'une particule parcourant une interface. Quand  $d$  diminue, apparaît une zone où le pontage est possible. Dans un premier temps (ligne grise), le gain d'énergie lié au pontage est plus faible que celui d'une particule positionnée sur une seule interface.

Quand la distance  $d$  diminue, le gain d'énergie de pontage devient plus grand que celui de positionnement sur une seule interface : la particule préférera donc ponter les interfaces. Pour cela, elle doit franchir une barrière d'énergie dont la hauteur dépend notamment de la taille de la particule et de son angle de contact (pointillés noirs).

Pour des distances  $d$  petites, la barrière d'énergie disparaît (pointillés gris). La particule se positionne donc au centre des deux interfaces, où l'énergie du système est minimale. Ainsi, il semble que, même pour de petites particules, il existe un gain énergétique à ponter deux interfaces : ce mécanisme pourrait par conséquent se produire dans nos émulsions.



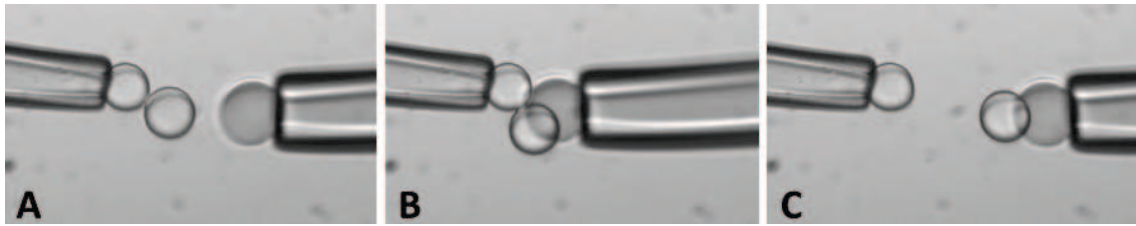
**Figure 29 : Energie d'une particule ( $r=7\text{nm}$ ,  $\theta=60^\circ$ ) positionnée entre deux interfaces ( $\gamma=20\text{mN/m}$ ) en fonction de la distance les séparant (l'abscisse est adimensionnée pour une meilleure comparaison des courbes).**

Dans le cas des émulsions d'huile fluorée dans l'éthanol cependant, l'énergie interfaciale entre les deux liquides étant beaucoup plus faible ( $\gamma=5\text{mN/m}$  environ), le gain énergétique lié au pontage est également plus faible : pour une distance  $d=10.5\text{nm}$  et un angle de contact de  $60^\circ$ , il est de l'ordre de  $25kT$  au lieu de  $100kT$  pour l'interface huile fluorée/eau ( $\gamma=20\text{mN/m}$ ). Cependant, les angles de contact calculés par Binks et Clint cités précédemment indiquent que l'angle de contact de ces particules pourrait être supérieur à  $90^\circ$  (Binks, et al., 2002b), ce qui exclurait toute possibilité de voir apparaître un mécanisme de pontage de deux interfaces.

Expérimentalement, nous avons cherché à savoir si une interface unique de nanoparticules est suffisante pour empêcher la coalescence. Pour cela, nous avons formé une interface propre huile fluorée/eau dans une cuvette placée sous microscope optique. Nous avons ensuite déposé délicatement quelques gouttes d'émulsion sur cette interface, et observé leur stabilité. Aucune évolution ni événement de coalescence n'a été constatée sur des temps de quelques heures, indiquant que la stabilité des gouttes est très bonne. Ceci semble indiquer qu'une monocouche de nanoparticules peut protéger efficacement deux interfaces contre la coalescence, suggérant un mécanisme de pontage.

Si ce mécanisme est à l'œuvre, les gouttes devraient adhérer les unes avec les autres puisqu'elles partageraient des particules. Macroscopiquement, dans la plupart des émulsions huile dans eau collectées, les gouttes semblent adhérer les unes aux autres : lorsqu'on les agite, les gouttes ne se dispersent pas facilement dans la phase continue, mais forment de petits floccs. Une agitation plus énergique est nécessaire pour disperser les gouttes individuelles. Les émulsions huile dans éthanol, elles, ne montrent pas ce comportement : les gouttes glissent les unes sur les autres sans s'agréger.

Par micromanipulation, il est également possible de voir si les gouttes adhèrent entre elles. Pour cela, on positionne sur l'une des micropipettes deux gouttes adjacentes (voir Figure 30 A), puis on approche une troisième goutte en la comprimant légèrement contre les deux autres (Figure 30 B). Dans le cas des émulsions d'huile fluorée dans l'eau, lorsqu'on retire la micropipette sur laquelle la troisième goutte est fixée, la deuxième goutte y adhère et reste attachée (Figure 30 C). Les gouttes adhèrent donc entre elles. Par contre, pour les émulsions d'huile fluorée dans l'éthanol, aucune adhésion n'est mise en évidence par cette méthode.



**Figure 30 : Illustration de l'adhésion entre gouttes d'huile dans l'eau : une goutte est passée d'une goutte (A) à une autre (C) par simple contact (B).**

Si le mécanisme de pontage n'est pas absolument prouvé, puisqu'il est difficile d'observer des nanoparticules de cette taille positionnées sur des interfaces, il semble tout de même possible, notamment dans le cas des émulsions d'huile fluorée dans l'eau. D'une part, les calculs montrent que le pontage est énergétiquement favorable. D'autre part, on constate expérimentalement qu'une unique interface couverte de nanoparticules peut protéger efficacement deux interfaces contre la coalescence, et que les gouttes adhèrent entre elles, ce qui suggère un phénomène de pontage des interfaces par les particules.

#### **4.5.3 Désorption des nanoparticules**

##### *4.5.3.1 Comportement des gouttes après cisaillement*

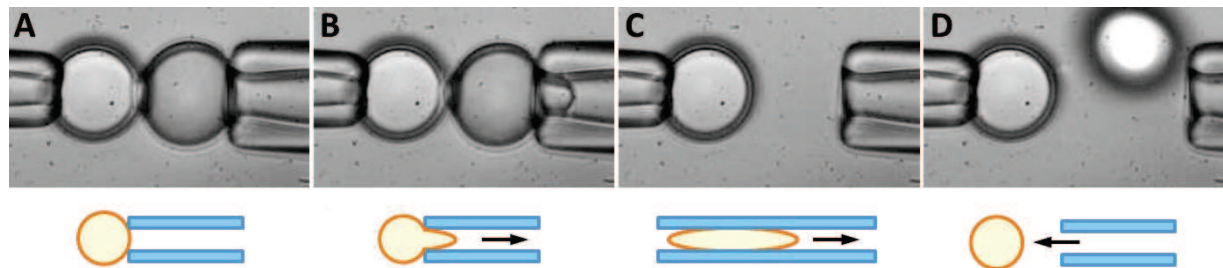
Comme nous l'avons vu précédemment, certaines observations semblent indiquer que les nanoparticules ne sont pas adsorbées de manière irréversible à l'interface. En effet, une goutte est capable de grossir sans limite de taille, au contraire de ce qui est observé dans les cas de coalescence limitée. Pourtant, les particules ne sont pas constamment en équilibre avec la phase continue : dans ce cas, les émulsions rincées en continu avec de grands volumes d'eau pure s'appauvriraient en particules jusqu'à la rupture des gouttes. Des essais de dilution d'un petit nombre de gouttes dans un grand volume d'eau, et des rinçages successifs, ne montrent aucune déstabilisation. Les gouttes ayant subi ces traitements ne sont pas plus sujettes que les autres à coalescer.

Une hypothèse envisageable est que la coalescence de deux gouttes engendre un cisaillement à leur surface, qui provoquerait la désorption de tout ou partie des particules présentes à la surface des gouttes concernées. Ainsi, le taux de couverture d'une goutte ayant déjà coalescé pourrait devenir inférieur à celui des autres gouttes de l'échantillon, ce qui la rendrait plus susceptible de subir de nouveaux événements de coalescence. D'autre part, les nanoparticules éjectées de l'interface pourraient ensuite diffuser puis s'adsorber à nouveau sur la surface d'une goutte, augmentant ainsi progressivement le taux de couverture des autres gouttes de l'échantillon et les stabilisant.



Des expériences de micromanipulation de gouttes permettent de tester ces hypothèses en étudiant le comportement des gouttes vis-à-vis du cisaillement. Cette technique permet en effet d'appliquer un cisaillement important sur une goutte unique, comme l'illustre la Figure 31.

Pour cela, la goutte est tout d'abord sélectionnée et positionnée à l'extrémité de la micropipette (A). Une dépression est ensuite appliquée dans la micropipette, ce qui a pour effet d'aspirer la goutte à l'intérieur (B et C). Le canal interne de la micropipette étant environ trois fois plus petit que le diamètre de la goutte, celle-ci est fortement déformée et cisailée lors de cette manipulation. Une surpression est ensuite appliquée dans la micropipette, afin d'expulser la goutte, qui recouvre alors sa forme initiale (D). La goutte peut être de nouveau positionnée à l'extrémité de la pipette pour être testée, notamment vis-à-vis de la coalescence.

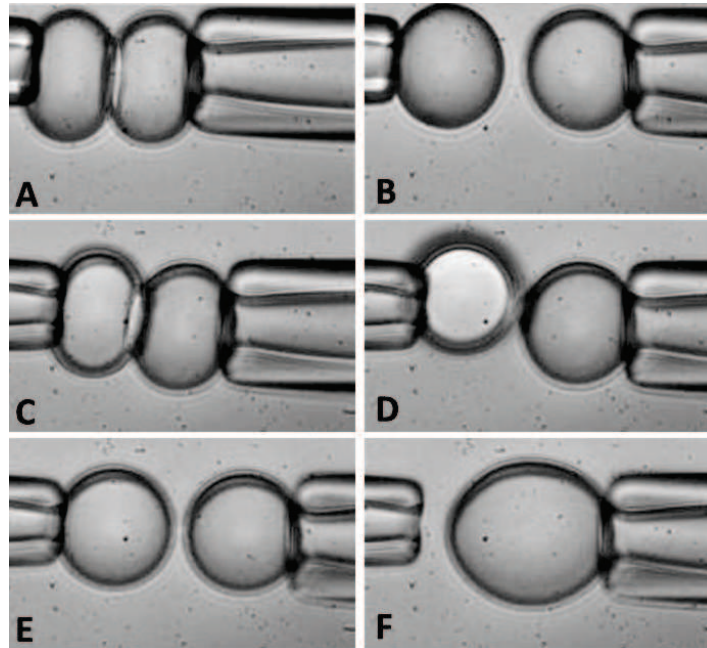


**Figure 31 : Cisaillement d'une goutte par aspiration dans une micropipette. A : positionnement de la goutte, B et C : aspiration de la goutte dans la micropipette, D : expulsion de la goutte.**

Ce cisaillement modifie clairement la résistance des gouttes à la coalescence. En effet, si l'on met en contact deux gouttes d'huile fluorée dans l'eau, non cisillées, elles ne coalescent pas, y compris si on les presse l'une contre l'autre. Ce comportement est illustré par la Figure 32, A et B. Lorsque seulement une des deux gouttes a été cisillée, la situation est identique : les gouttes ne coalescent pas (voir Figure 32, C et D). Par contre, si les deux gouttes ont été cisillées, elles coalescent dès qu'elles arrivent au contact (voir Figure 32, E et F).

Ces expériences montrent que les gouttes sont fragilisées par le cisaillement. Il est néanmoins nécessaire de cisiller les deux gouttes pour leur permettre de coalescer. Ce comportement est donc différent de celui observé lorsque l'émulsion est produite et récupérée dans le dispositif de collecte : on voit alors une unique goutte coalescer successivement avec un grand nombre de gouttes, ces dernières n'ayant généralement pas subi de coalescence. Cependant, le mécanisme de cisaillement est très différent dans ces deux cas. La force subie par les gouttes et les nanoparticules adsorbées à leur surface, délicate à estimer, est probablement différente. De plus, dans ces études par

micromanipulation, les gouttes utilisées sont des gouttes stables dont le taux de couverture est probablement supérieur à celui des gouttes des émulsions expulsant de l'huile.



**Figure 32 : A et B : deux gouttes non cisillées ne coalescent pas. C et D : deux gouttes, l'une cisillée, l'autre non, ne coalescent pas. E et F : deux gouttes cisillées coalescent.**

#### 4.5.3.2 Estimation de l'énergie reçue par les particules

Dans le cas de la coalescence de deux gouttes, une manière simple d'estimer l'énergie reçue par une particule adsorbée à la surface est de calculer la différence d'énergie de surface du système. L'énergie libérée par la diminution de surface est :

$$\Delta E = \gamma_{goutte}(S_i - S_f) \quad (11)$$

Nous avons pu vérifier par tensiométrie à goutte que la tension interfaciale d'une interface eau/huile n'évolue pas lorsque des particules s'adsorbent sur la surface. Une très bonne approximation sera donc obtenue en remplaçant, dans cette expression, la tension de surface de la goutte par la tension interfaciale huile/eau du système :

$$\Delta E = \gamma(S_i - S_f) \quad (12)$$

Le nombre de particules récupérant de l'énergie, si l'on considère que seules les particules présentes sur la surface excédentaire reçoivent de l'énergie et avec  $t_c$  le taux de couverture des gouttes en particules, est alors :

$$N_{NP} = \frac{t_c}{\pi r^2} (S_i - S_f) \quad (13)$$

L'énergie reçue par particule est alors :

$$\frac{\Delta E}{NP} = \frac{\gamma \pi r^2}{t_c} \quad (14)$$

Cette valeur doit ensuite être comparée avec l'énergie d'adhésion de la particule sur l'interface, qui s'écrit ainsi :

$$E_{adh} = \pi r^2 \gamma (1 - \cos \theta)^2 \quad (15)$$

On arrive alors à :

$$\frac{\gamma \pi r^2}{t_c} \sim \pi r^2 \gamma (1 - \cos \theta)^2 \quad (16)$$

D'où :

$$\frac{1}{t_c} \sim (1 - \cos \theta)^2 \quad (17)$$

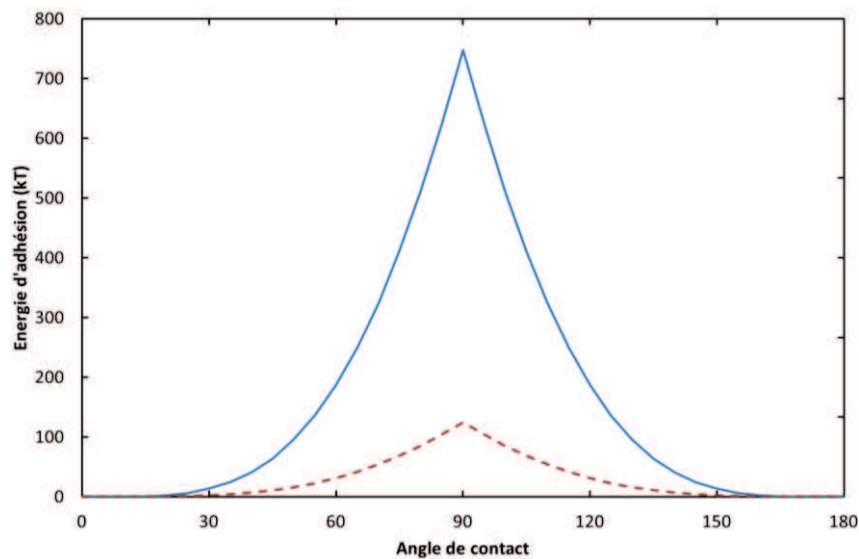
Ce résultat indique que le rapport entre l'énergie reçue par une particule lors d'un événement de coalescence ne dépend que du taux de couverture et de l'angle de contact de la particule. Notamment, et de façon surprenante, il est indépendant de la taille de la particule : des particules de plus grande taille, étant moins nombreuses pour un même taux de couverture, reçoivent une quantité plus importante d'énergie. Malgré une énergie d'adhésion supérieure, elles pourraient donc être capables de se désorber de l'interface, tout comme des nanoparticules de petite taille. Cependant, les études actuelles portant sur le vieillissement des émulsions de Pickering montrent des phénomènes de coalescence limitée, ce qui semble indiquer que l'adsorption des particules est irréversible.

Deux éléments de réponse peuvent être avancés pour expliquer ces différences de comportements. D'une part, les particules généralement utilisées dans ces études sont souvent partiellement agrégées, y compris lorsqu'elles sont adsorbées à l'interface. L'énergie d'adhésion de ces agrégats peut alors être significativement différente de celle de particules sphériques, notamment si leur forme est anisotrope ou le traitement de surface, donc l'hydrophobie, est inhomogène. D'autre part, les huiles choisies sont beaucoup plus visqueuses que l'huile fluorée utilisée dans ce travail : Binks ou Arditty utilisent ainsi des huiles PDMS de viscosité 340mPa.s (Binks, et al., 2004; Arditty, et al., 2003). La mise en mouvement de ces fluides lors de la relaxation d'une goutte après coalescence provoque

donc la dissipation d'une quantité plus importante d'énergie dans le système. Les particules adsorbées à l'interface, recevant moins d'énergie, sont alors peu susceptibles de se désorber.

Par exemple, si l'on considère la coalescence de deux gouttes de 20 $\mu$ m de rayon, la différence de surface avant et après la coalescence est de 2.1 10<sup>-9</sup>m<sup>2</sup>. Pour une énergie interfaciale eau/huile fluorée de 20mN/m, ceci correspond à une différence d'énergie  $\Delta E=9.4 \cdot 10^9 kT$  (à T=298K). Si l'on suppose que le taux de couverture est de 50%, avec des nanoparticules de 7nm, chaque particule présente pourrait alors recevoir une énergie de 1400kT.

Ce calcul fait cependant l'hypothèse que toute l'énergie de surface est transférée aux particules, ce qui n'est jamais le cas puisqu'une partie de cette énergie est dispersée dans le système, pour déplacer les fluides ou sous forme de chaleur par exemple. Considérons alors que seuls 50% de cette énergie est effectivement transférée aux particules : chaque nanoparticule reçoit alors une énergie de 700kT, ce qui est supérieur à l'énergie d'adhésion de toutes les particules ayant un angle de contact inférieur à 88° (voir Figure 33, ligne bleue).



**Figure 33 : Energie d'adhésion d'une particule de 7nm de rayon sur une interface en fonction de son angle de contact et de l'énergie interfaciale (ligne bleue :  $\gamma=20\text{mN/m}$ , pointillés rouges :  $\gamma=5\text{mN/m}$ ).**

Dans le cas d'une interface éthanol/huile fluorée, dont l'énergie interfaciale n'est que de 5mN/m, la différence d'énergie liée à un événement de coalescence est de 350kT. Si l'on considère que la même quantité d'énergie est dissipée dans le système, ce qui est une approximation raisonnable étant données la faible différence de viscosité entre eau et éthanol, alors l'énergie transférée aux nanoparticules est quasiment nulle. Malgré leur énergie d'adhésion plus faible à l'interface (voir

Figure 33, pointillés rouges), elles ne pourront pas se désorber. De plus, nous avons vu qu'il est possible que l'angle de contact de ces particules soit supérieur à  $90^\circ$  : dans ce cas, pour désorber la particule vers la phase continue, l'énergie requise augmente fortement. Il semble donc raisonnable de penser que les particules adsorbées sur des gouttes d'huile dans l'éthanol ne se désorbent pas à la coalescence, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales. En effet, aucune goutte macroscopique n'a été observée lors de la formation et collecte de telles émulsions.

Ces calculs montrent donc que l'énergie libérée lors de la coalescence de deux gouttes peut être supérieure à l'énergie d'adhésion des nanoparticules adsorbées à l'interface, notamment dans le cas des émulsions d'huile fluorée dans l'eau. Il semble envisageable que des particules dont l'angle de contact est inférieur à  $90^\circ$  puissent être désorbées lors de la coalescence.

Certaines circonstances peuvent donc provoquer la désorption des particules de l'interface. Il peut s'agir d'un événement de coalescence ou d'un cisaillement fort, c'est-à-dire dans les deux cas une déformation brusque et importante de la goutte d'huile. Cet événement provoque l'appauvrissement de l'interface en particules, fragilisant la goutte qui devient plus susceptible de coalescer. Parallèlement, des nanoparticules sont rejetées dans la phase continue de l'émulsion, et peuvent diffuser puis s'adsorber sur la surface de gouttes voisines.

Ce mécanisme rend compte de toutes les observations effectuées sur les émulsions étudiées ici : apparition d'une goutte d'huile macroscopique coexistant avec une émulsion stable dont la taille de goutte n'a pas augmenté, coalescence facilitée pour les gouttes ayant été fortement cisillées, augmentation du taux de couverture des gouttes au cours du temps pour les émulsions peu stables.

Les émulsions stabilisées par les nanoparticules de silice utilisées ici diffèrent donc fortement, dans leurs comportements, d'émulsions de Pickering décrites dans la littérature, pour lesquelles l'adsorption des particules est irréversible et qui présentent des phénomènes de coalescence limitée.

## 4.6 Conclusion

Les nanoparticules de silice synthétisées et décrites dans le chapitre 3 présentent une affinité pour les interfaces et sont capables de stabiliser des émulsions. L'utilisation d'un système de production de gouttes microfluidique permet la fabrication d'émulsions huile dans eau parfaitement

monodisperses. Les gouttes sont générées à l'intérieur d'une suspension de nanoparticules bien dispersées dans l'eau ou dans l'éthanol selon leur hydrophobie, ce qui permet aux particules de diffuser et de s'adsorber sur l'interface. Ce système permet donc de découpler la création d'interface de l'adsorption des particules, et par conséquent d'étudier séparément les effets des interactions entre particules et les effets de diffusion des particules dans le système.

Le comportement des gouttes obtenues est très différent de celui habituellement décrit pour les émulsions de Pickering. Nous n'observons pas de coalescence limitée, signature de l'adsorption irréversible des particules sur l'interface, alors que nous avons pu vérifier qu'il n'existe pas d'équilibre entre particules adsorbées et particules en suspension. Au contraire, les comportements observés semblent indiquer que les nanoparticules utilisées ici peuvent dans certains cas se désorber de la surface des gouttes, notamment lorsque ces dernières sont cisillées ou qu'elles subissent des événements de coalescence. Ce comportement est lié au faible angle de contact des particules utilisées, ainsi qu'à leur bon état de dispersion dans le solvant et probablement à l'interface, qui évite la formation d'agrégats : leur énergie d'adsorption est relativement faible, et la coalescence de deux gouttes peut fournir suffisamment d'énergie pour provoquer la désorption des nanoparticules présentes à la surface. Le taux de couverture de la goutte résultante est alors plus faible que celui des gouttes initiales, contrairement au schéma classique de coalescence dans les émulsions de Pickering.

Les émulsions collectées, même lorsqu'elles coexistent avec de l'huile expulsée, sont stables sur de longues périodes. Elles présentent également une particularité qui fera l'objet du chapitre suivant : l'ajout d'un co-solvant dans la phase continue de l'émulsion peut déclencher la coalescence des gouttes. Il est ainsi possible de déstabiliser brusquement des émulsions qui, non perturbées, sont stables durant plusieurs mois au minimum.

## **Chapitre 5 :**

### **Déstabilisation des émulsions**





## Table des matières

<b>5.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>186</b>
<b>5.2</b>	<b>Déstabilisation des émulsions par ajout de solvant.....</b>	<b>186</b>
5.2.1	Rupture d'émulsions huile dans eau par ajout d'éthanol .....	186
5.2.2	Emulsions huile dans éthanol et formation de gouttes non sphériques .....	189
5.2.2.1	<i>Mise en évidence .....</i>	<i>189</i>
5.2.2.2	<i>Influence de l'âge de l'émulsion .....</i>	<i>191</i>
5.2.2.3	<i>Réversibilité et réalisation de cycles .....</i>	<i>192</i>
<b>5.3</b>	<b>Discussion du mécanisme .....</b>	<b>194</b>
5.3.1	Désorption des nanoparticules lors de la coalescence .....	194
5.3.2	Modification des interactions entre particules .....	196
5.3.2.1	<i>Agrégation des particules lors du changement de solvant .....</i>	<i>196</i>
5.3.2.2	<i>Comportement d'une couche de particules adsorbées .....</i>	<i>198</i>
5.3.2.3	<i>Elasticité des gouttes d'huile .....</i>	<i>199</i>
5.3.3	Modification de l'angle de contact des particules .....	201
5.3.4	Effet de gradient.....	204
<b>5.4</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>205</b>

## 5.1 Introduction

La déstabilisation d'émulsions stables est un problème qui est loin d'être simple, et qui a pourtant de nombreuses applications industrielles. L'un des exemples les plus emblématiques est sans doute la difficulté de séparer le pétrole de l'eau utilisée pour l'extraire de la nappe, cette émulsion étant stabilisée par de nombreuses particules naturelles présentes dans les sols. Mais la rupture de cette émulsion est une étape indispensable avant tout traitement ou commercialisation.

L'une des techniques permettant dans certains cas la déstabilisation d'une émulsion est l'ajout d'un solvant dans la phase continue. S'il arrive que cet ajout résulte dans l'augmentation de la stabilité d'une émulsion, l'inverse est également possible, conduisant à la rupture partielle ou totale de l'émulsion (Sztukowski, et al., 2005). Ceci a notamment été observé sur des émulsions de Pickering qui dans des conditions de stockage normal sont stables sur des temps très longs. L'effet obtenu dépend de la nature des phases continues et dispersées, des particules stabilisantes et du solvant utilisé pour diluer l'émulsion.

Nous allons par la suite étudier et tenter de comprendre comment les émulsions décrites dans le chapitre 4, stabilisées par des nanoparticules de silice, peuvent être déstabilisées par la dilution de la phase continue par un solvant.

## 5.2 Déstabilisation des émulsions par ajout de solvant

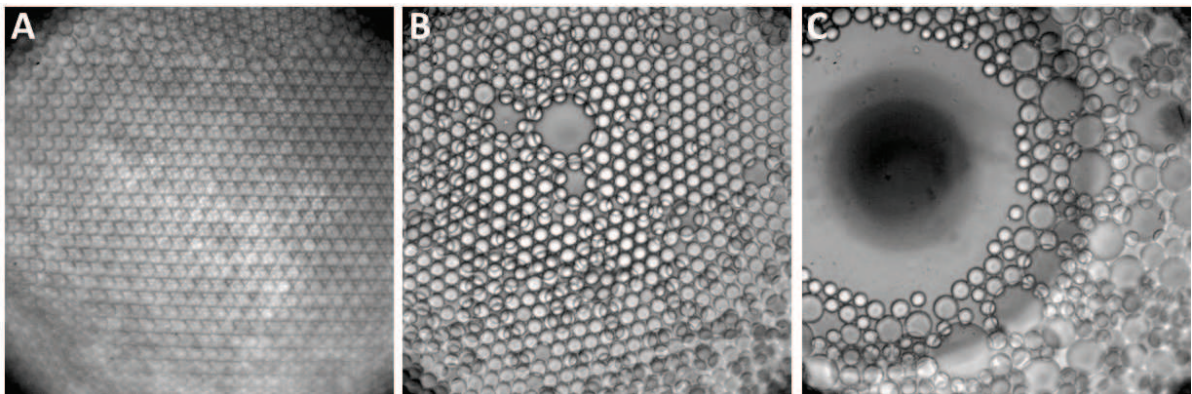
### 5.2.1 Rupture d'émulsions huile dans eau par ajout d'éthanol

Les émulsions décrites dans le chapitre précédent, stabilisées par des nanoparticules de silice, sont stables. Si les conditions de préparation sont adaptées, et que les gouttes sont suffisamment couvertes de particules pour ne pas coalescer lorsqu'elles entrent en contact, il est possible de collecter une émulsion qui se révèle stable à long terme : aucune évolution macroscopique n'est visible sur une durée de plusieurs mois. Cette émulsion, dans le cas des gouttes soigneusement rincées en sortie de puce microfluidique (protocole de rinçage R2), coexiste généralement avec une goutte d'huile expulsée, sans que cela n'affecte la stabilité des autres gouttes.

Cependant, il est possible de détruire ces émulsions de manière rapide et facile, par ajout d'un solvant dans la phase continue. Pour cela, un échantillon d'une émulsion (huile fluorée dans eau) est prélevé et placé dans une petite cuve adaptée à l'observation au microscope optique. Le nombre de gouttes prélevées est ajusté pour éviter l'empilement des gouttes, ce qui gênerait l'observation, et représente un volume d'environ 1 $\mu$ L. Une quantité d'eau pure (500 $\mu$ L) est ajoutée sur les gouttes

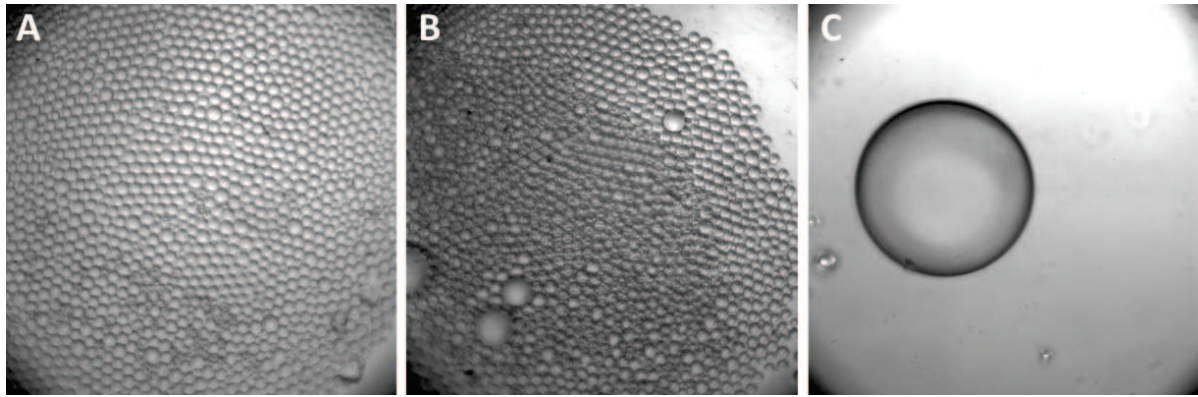
afin d'éviter qu'elles ne sèchent durant les manipulations. Une petite quantité d'éthanol (20 $\mu$ L) est ensuite ajoutée dans la phase continue et agitée très délicatement pour homogénéiser l'échantillon sans perturber les gouttes. Des ajouts successifs sont effectués, jusqu'à ce que la coalescence se déclenche.

Les figures suivantes montrent des exemples de dilution d'émulsions d'huile fluorée dans l'eau stabilisée par des nanoparticules de 7.1nm de rayon possédant 80% de fonctions silanol résiduelles par l'éthanol. La Figure 1 montre l'effet sur une émulsion tout juste collectée (suspension utilisée : NaCl 20g/L, 0.2g/L de nanoparticules) : les premiers ajouts d'éthanol provoquent des événements de coalescence localisés. Si l'on poursuit la dilution, toutes les gouttes coalescent.



**Figure 1 : Ajouts d'éthanol dans une émulsion stable (huile fluorée dans eau, NaCl 20g/L, 0.2g/L de nanoparticules, rinçage R1). A : Emulsion collectée, B : 40 $\mu$ L d'éthanol dans la phase continue déclenchent les premiers événements de coalescence, C : 80 $\mu$ L d'éthanol dans la phase continue, la coalescence se poursuit.**

La Figure 2 illustre le comportement d'une émulsion (suspension utilisée : NaCl 20g/L, 0.4g/L de nanoparticules) dont le taux de couverture a été mesuré, par SAXS, à 91%. Une quantité d'éthanol plus importante que pour l'exemple précédent est nécessaire pour déclencher les premiers événements de coalescence (80 $\mu$ L au lieu de 40 $\mu$ L). Les gouttes peuvent néanmoins être déstabilisées, et coalescer, si la quantité d'éthanol est suffisante. Après plusieurs ajouts successifs d'éthanol, toutes les gouttes ont coalescé et il ne reste plus dans l'échantillon qu'une unique goutte macroscopique.



**Figure 2 : Ajouts d'éthanol dans une émulsion stable (huile fluorée dans eau, NaCl 20g/L, dilution 100x, rinçage R1). A : émulsion collectée, B : 80 $\mu$ L d'éthanol dans la phase continue déclenchent les premiers événements de coalescence, C : 200 $\mu$ L d'éthanol dans la phase continue provoquent la démixtion totale des deux phases.**

Tous les échantillons testés, y compris ceux dont le taux de couverture a été mesuré très proche de 1, montrent un comportement similaire. Tant que la quantité d'éthanol ajoutée est faible, aucun effet n'est visible. Après 2 à 5 ajouts successifs d'éthanol, les premiers événements de coalescence se produisent (voir Figure 1 B et Figure 2 B). Les gouttes plus grosses ainsi formées sont plus sujettes à subir de nouvelles coalescences que les gouttes initiales : l'échantillon évolue vers un mélange de petites gouttes non affectées et de grosses gouttes en croissance. Cependant, le phénomène n'est pas catastrophique, il s'arrête de lui-même assez rapidement (voir Figure 1 C). Pour qu'il se poursuive, de nouveaux ajouts d'éthanol sont nécessaires. Quand la quantité d'éthanol ajoutée est suffisante, on parvient à rompre totalement l'émulsion et à obtenir la démixtion complète des deux phases (voir Figure 2 C). Selon les cas, la quantité d'éthanol nécessaire pour atteindre cet état varie sensiblement.

Il est donc possible de déclencher la coalescence totale d'une émulsion de Pickering stable, ce qui semble indiquer que les particules sont en mesure de se désorber de l'interface. Si tel n'était pas le cas, la coalescence ne pourrait pas se poursuivre jusqu'à la démixtion complète des deux phases, mais serait stoppée bien avant. Nous avons déjà mis en évidence dans le chapitre 4 portant sur la préparation et le vieillissement des émulsions que les nanoparticules stabilisant les émulsions utilisées ici sont capables, dans certaines conditions, de se désorber de la surface des gouttes. Cependant, l'expulsion d'une partie de l'huile émulsifiée ne se produit naturellement que jusqu'à ce

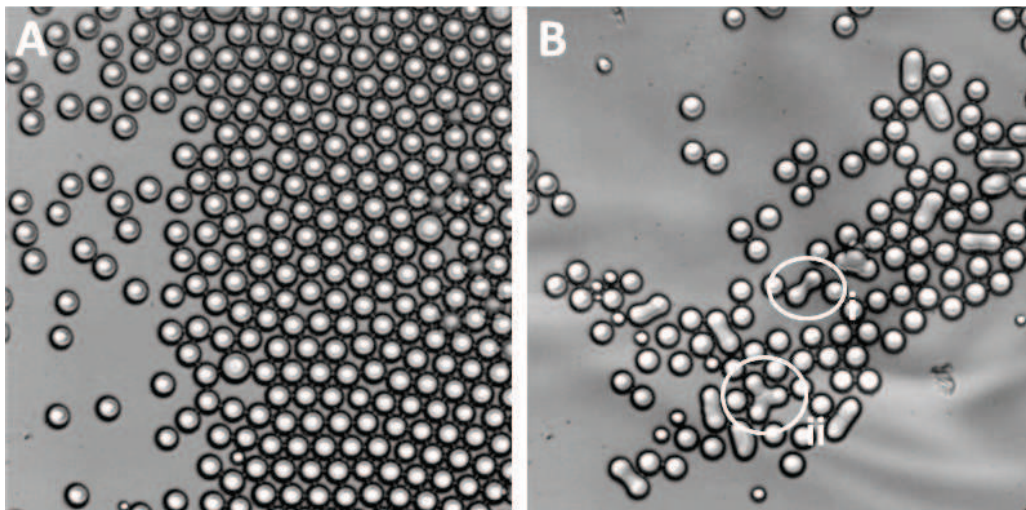
que les gouttes restantes présentent un taux de couverture en particules proche de 100% : elles sont alors parfaitement protégées contre la coalescence et sont stables durant plusieurs mois.

L'ajout d'éthanol dans l'émulsion permet donc un nouveau mécanisme : ces gouttes stables, dont le taux de couverture est de l'ordre de 100%, coalescent fortement après dilution de la phase continue par l'éthanol. Ce phénomène peut sans difficulté être poursuivi jusqu'à la séparation totale des phases, indiquant que les gouttes ne sont plus protégées par les particules présentes. Nous allons maintenant tenter d'expliquer les mécanismes qui peuvent être responsables de ce comportement.

## 5.2.2 Emulsions huile dans éthanol et formation de gouttes non sphériques

### 5.2.2.1 Mise en évidence

De manière symétrique, nous avons dilué des émulsions d'huile fluorée dans l'éthanol, stabilisées par des particules fortement hydrophobes, par de l'eau osmosée. Ceci provoque également la déstabilisation des gouttes, mais un effet supplémentaire apparaît dans certains cas : la formation de gouttes non sphériques stables, comme l'illustre la Figure 3. Celles-ci se forment par un phénomène de coalescence bloquée : un canal se forme entre deux gouttes adjacentes qui coalescent, mais le processus est stoppé avant que la goutte résultante ne puisse atteindre la forme sphérique qui permet de minimiser son énergie de surface.

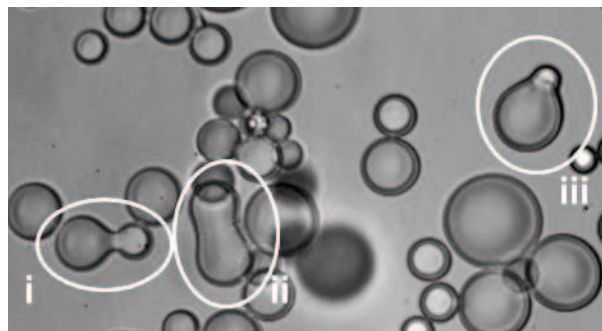


**Figure 3 : Dilution d'une émulsion huile fluorée dans éthanol par de l'eau et formation de gouttes non sphériques, A : avant dilution, B : après ajout d'eau. Les cercles montrent des gouttes non sphériques résultant de la coalescence de deux (i) ou quatre gouttes (ii).**



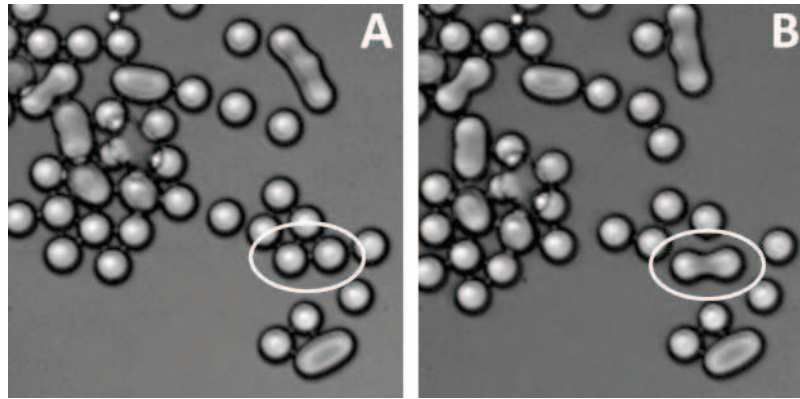
La majorité de ces gouttes non sphériques résultent de la coalescence de deux gouttes. Cependant, dans certains cas, plusieurs gouttes coalescent pour donner des gouttes aux architectures plus complexes. La Figure 3 B illustre ce phénomène : on peut y voir de nombreuses gouttes non sphériques résultant de la fusion de deux gouttes (i), mais aussi une goutte résultant de la fusion de quatre gouttes (ii). On peut également remarquer que le blocage de la coalescence se produit plus ou moins tôt selon les cas : les gouttes non sphériques formées par coalescence de deux gouttes sont figées dans un état qui peut être plus ou moins éloigné de la forme sphérique vers laquelle elles devraient évoluer.

En effet, le blocage n'intervient pas toujours au même moment de la coalescence des gouttes. Dans certains cas, le blocage se produit très tôt, et la forme finale est très anisotrope, avec un canal étroit reliant les deux gouttes initiales. Dans d'autres, la goutte a pu partiellement relaxer et sa forme finale est un ovale plus ou moins allongé. De telles disparités se produisent au sein même d'un échantillon, comme l'illustre la Figure 4 (i et ii). Dans les échantillons polydisperses, des gouttes de taille très différentes peuvent coalescer, ce qui produit des gouttes fortement dissymétriques (voir Figure 4 iii).



**Figure 4 : Gouttes non sphériques obtenues par ajout d'eau dans une émulsion huile fluorée dans éthanol. i et ii : Résultats de coalescences bloquées à des moments différents, iii : goutte résultant de la coalescence de deux gouttes de tailles différentes.**

Comme dans le cas des émulsions d'huile dans l'eau, la dilution d'une émulsion d'huile dans l'éthanol par un volume donné d'eau ne provoque pas la coalescence de toutes les gouttes. Les dilutions successives provoquent de nouveaux événements de coalescence, ainsi que le montre la Figure 5 : deux gouttes adjacentes non affectées par les premiers ajouts d'eau (40 $\mu$ L dans 500 $\mu$ L, A) coalescent suite à un nouvel ajout de 20 $\mu$ L d'eau (B), tandis que les gouttes adjacentes n'évoluent pas. La goutte résultante est stable.



**Figure 5 : A : Emulsion déstabilisée par ajout de 20µL d'eau. B : L'ajout d'un nouveau volume d'eau (20µL) provoque de nouveaux événements de coalescence bloquée.**

### 5.2.2.2 Influence de l'âge de l'émulsion

Il est intéressant de noter que cet effet de coalescence bloquée n'apparaît pas dans tous les cas, et semble fortement corrélé à l'âge de l'émulsion. Lorsque la dilution est effectuée juste après la collecte des gouttes, elle provoque la coalescence et la séparation complète des phases, comme dans le cas des émulsions d'huile dans l'eau diluées par l'éthanol, sans formation de gouttes non sphériques. Lorsque les émulsions sont très vieilles (c'est-à-dire plus de trois semaines après leur production), l'ajout d'eau dans la phase continue n'a que peu voire pas d'effet. Pour les émulsions d'âge intermédiaire, par contre, des gouttes non sphériques se forment et restent stables sur de longues périodes (au moins plusieurs semaines). La Figure 6 résume ces résultats.

Âge de l'échantillon	Jeune	Moyen	Vieux
Taux de couverture	Faible	Moyen	Fort
Effet de l'ajout d'eau	Coalescence limitée ou totale	Coalescence bloquée	Pas ou peu d'effet
Aspect final	Grosses gouttes sphériques	Gouttes non sphériques	Gouttes sphériques non modifiées

**Figure 6 : Effet de la dilution d'une l'émulsion d'huile fluorée dans l'éthanol par de l'eau en fonction de l'âge de l'émulsion.**

Les émulsions d'huile dans l'éthanol ne sont pas rincées lors de leur collecte, ce qui serait difficile notamment à cause de la solubilité non nulle de l'huile fluorée dans l'éthanol : les gouttes pourraient alors se solubiliser partiellement dans les grands volumes d'éthanol utilisées pour le rinçage. Les nanoparticules non adsorbées à la surface des gouttes à la sortie de la puce microfluidique restent dans la phase continue de l'émulsion. Lors du stockage, elles sont donc en mesure de poursuivre leur adsorption aux interfaces. Il paraît donc raisonnable de penser que le temps de stockage de l'émulsion est corrélé avec le taux de couverture des gouttes, celui-ci augmentant avec le temps, au moins jusqu'à une limite liée aux interactions particule/particule et particule/interface. Cependant, la phase continue contenant des nanoparticules excédentaires, il n'est pas possible de mesurer ce taux de couverture par SAXS afin de vérifier et quantifier ces indications qualitatives.

Il semble donc que, juste après la collecte, le taux de couverture des gouttes ne soit pas suffisant pour permettre le phénomène de coalescence bloquée : l'ajout d'eau dans la phase continue provoque bien la coalescence des gouttes, mais celles-ci recouvrent immédiatement une forme sphérique. Les particules présentes à la surface des gouttes sont donc trop peu nombreuses pour empêcher les gouttes obtenues par coalescence de relaxer vers une forme sphérique. Pour des émulsions stockées très longtemps avant la dilution, le taux de couverture a fortement augmenté, et les gouttes sont particulièrement bien protégées contre la coalescence. L'ajout d'eau ne peut donc avoir un effet aussi important : seules quelques gouttes subissent parfois un événement de coalescence. Par contre, dans le cas des temps de stockage intermédiaires, le taux de couverture est idéal pour que le phénomène de coalescence bloquée puisse se produire. Il semble donc que seule une certaine plage de taux de couverture permette ce comportement.

### *5.2.2.3 Réversibilité et réalisation de cycles*

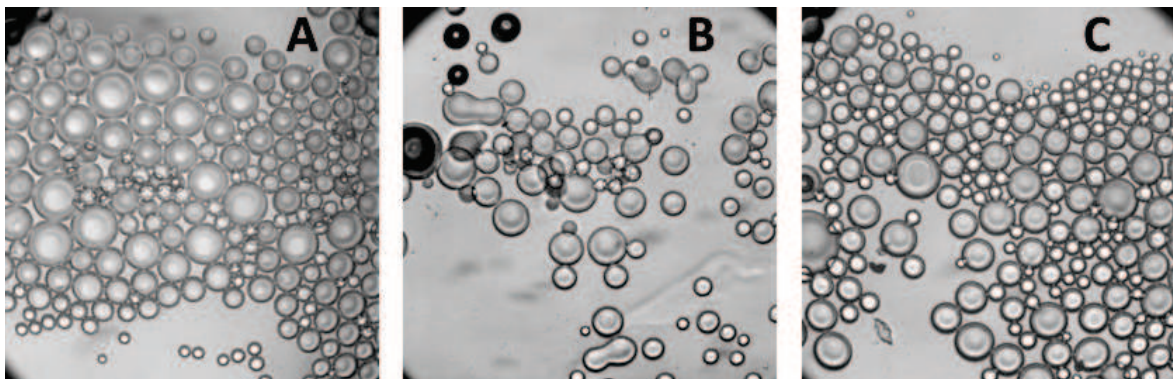
De telles gouttes aux géométries non sphériques ont déjà été mises en évidence dans le cas des émulsions de Pickering (Subramaniam, et al., 2005; Studart, et al., 2009; Hwang, et al., 2010). Les auteurs attribuent ce phénomène à un « jamming » des particules présentes à l'interface qui sont dans l'impossibilité de se désorber. La coalescence provoquant l'augmentation du taux de couverture, les particules deviennent trop nombreuses, et occupent trop de surface, pour que la goutte résultant de la coalescence puisse relaxer vers une forme sphérique.

Cependant, le phénomène décrit ici présente une caractéristique unique qui montre que ce mécanisme ne peut pas être à l'œuvre dans ces systèmes : alors qu'elles sont stables sur des temps longs (plusieurs semaines) si elles ne sont pas perturbées, leur rinçage par de grandes quantités d'éthanol absolu leur permet de relaxer vers une forme sphérique.



Pour réaliser ces cycles, quelques gouttes d'huile fluorées dans l'éthanol sont placées dans une cuvette sous microscope optique. Un volume de 500 $\mu$ L d'éthanol absolu est ajouté sur les gouttes pour éviter qu'elles ne sèchent. Des volumes de 20 $\mu$ L d'eau osmosée sont ajoutés successivement et des photographies des gouttes sont enregistrées après chaque ajout. Une fois les gouttes non sphériques formées, afin de leur permettre de relaxer, les gouttes sont rincées avec de l'éthanol. Un volume de 500 $\mu$ L d'éthanol absolu est ajouté dans l'échantillon, qui est ensuite homogénéisé délicatement afin de ne pas perturber les gouttes. Un volume de 500 $\mu$ L de phase continue est ensuite prélevé et éliminé, puis un nouvel ajout d'éthanol pur est effectué. Cinq à dix rinçages successifs sont nécessaires pour que toutes les gouttes aient retrouvé une forme sphérique.

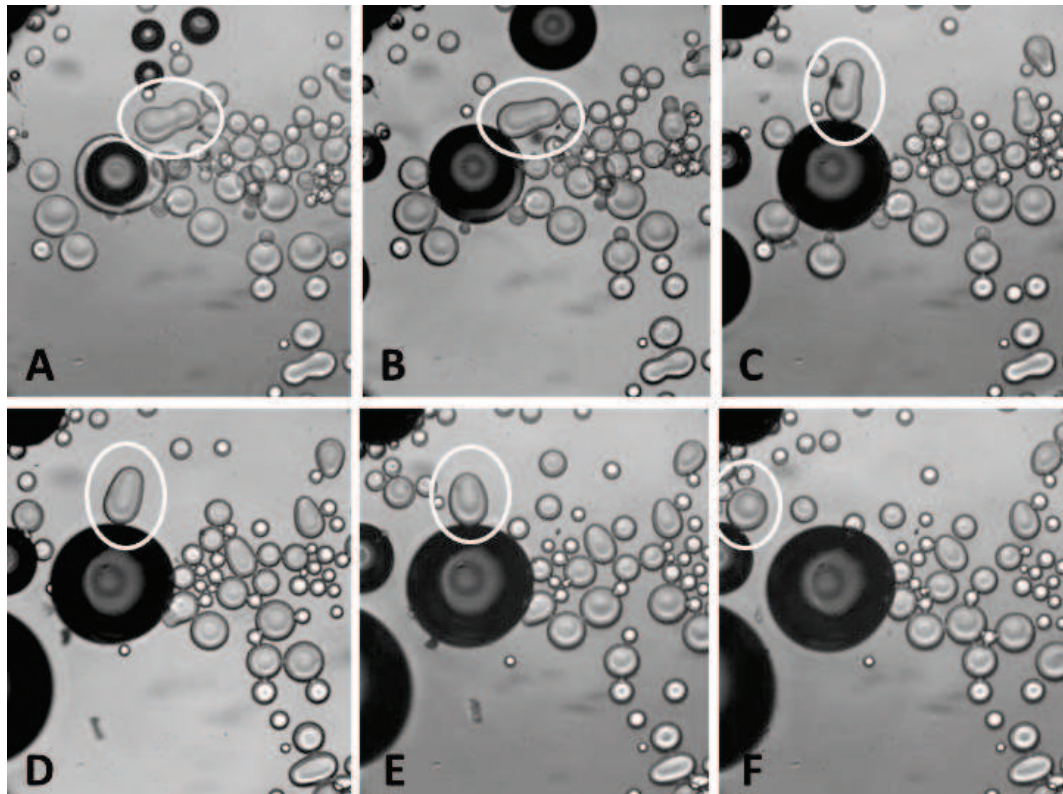
La Figure 7 illustre un tel cycle : par ajout d'éthanol, des gouttes d'huile fluorée dans l'éthanol (A) subissent des événements de coalescence bloquée pour former des gouttes non sphériques (B). Après rinçage par huit fois 500 $\mu$ L d'éthanol absolu, toutes les gouttes ont retrouvé une forme sphérique (C).



**Figure 7 : Cycle de formation/rinçage de gouttes non sphériques. A : Emulsion huile fluorée dans éthanol, B : apparition de gouttes non sphériques après ajout d'eau, C : relaxation vers des formes sphériques après rinçage à l'éthanol.**

Le détail de la relaxation des gouttes (passage de B à C) est présenté dans la Figure 8. On y voit clairement les gouttes non sphériques relaxer progressivement, au fur et à mesure des rinçages successifs de la phase continue par de l'éthanol pur, vers une forme sphérique. Le phénomène de relaxation n'est donc pas brutal, mais au contraire très progressif : les gouttes évoluent lentement d'une forme très anisotrope vers une forme de plus en plus proche de la sphère au fur et à mesure du rinçage. Le phénomène présente donc une certaine réversibilité, les gouttes finales étant néanmoins de taille plus grande que les gouttes initiales, puisqu'elles résultent de la coalescence d'au moins deux gouttes.

Après la relaxation des gouttes sous forme sphérique, un nouvel ajout d'eau dans l'échantillon provoque à nouveau une coalescence bloquée des gouttes pour donner des gouttes non sphériques. Ces nouvelles gouttes, après rinçage à l'éthanol pur, relaxent également vers une forme sphérique. De tels cycles de coalescence bloquée/relaxation peuvent être reproduits plusieurs fois, les gouttes retrouvant toujours une forme finale sphérique. Cependant, après quatre à six itérations, il devient très difficile de déclencher une coalescence : des quantités d'eau plus importantes sont nécessaires, et la coalescence déclenchée ne concerne qu'un nombre très limité de gouttes dans l'échantillon.



**Figure 8 : Relaxation de gouttes non sphériques. A : Gouttes non sphériques formées par ajout de 20 $\mu$ L d'eau. B à F : Rinçages successifs de ces gouttes par 500 $\mu$ L d'éthanol absolu. Cercles blancs : relaxation progressive d'une goutte non sphérique vers une forme sphérique.**

### 5.3 Discussion du mécanisme

#### 5.3.1 Désorption des nanoparticules lors de la coalescence

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, certains comportements des émulsions laissent penser que, dans des conditions de cisaillement, les nanoparticules peuvent se désorber de l'interface. Ainsi, le cisaillement dû à la coalescence de deux gouttes peut provoquer l'expulsion des particules qui les

recouvraient, les rendant plus susceptibles de poursuivre leur croissance par coalescences successives, jusqu'à la séparation totale des deux phases de l'émulsion.

Cependant, ce mécanisme seul n'explique pas pourquoi l'ajout d'éthanol dans la phase aqueuse provoque les premiers événements de coalescence, ou en d'autres termes, quel est le mécanisme qui déclenche la déstabilisation de l'émulsion. Il ne peut expliquer que le fait qu'une fois déstabilisées et ayant entamé leur croissance, les gouttes peuvent continuer à croître jusqu'à la démixtion complète.

Les gouttes non sphériques mises en évidence dans le cas de l'ajout d'eau dans des émulsions d'huile dans l'éthanol peuvent relaxer vers une forme sphérique lorsqu'elles sont rincées par de l'éthanol pur. Il semble donc que la coalescence se bloque alors que le taux de couverture des gouttes est inférieur à 100% : les gouttes non sphériques obtenues ne résultent par conséquent pas d'un « jamming » des particules sur l'interface, comme celles décrites dans la littérature. Les nanoparticules présentes à la surface peuvent donc présenter un comportement solide alors que l'interface n'est pas saturée.

On pourrait tout de même imaginer un mécanisme faisant intervenir la désorption des particules lors du rinçage des gouttes par de l'éthanol pur. Une observation expérimentale permet de réfuter cette thèse : les cycles de coalescence bloquée/relaxation par rinçage peuvent être reproduits plusieurs fois sur les mêmes gouttes, cependant, après trois à six itérations, la coalescence ne peut plus être déclenchée. Il semble donc qu'après plusieurs cycles, le taux de couverture (qui doit normalement augmenter à chaque événement de coalescence) devient suffisant pour protéger parfaitement les gouttes contre la coalescence : les gouttes sont alors très stables, y compris lorsque l'on ajoute de l'eau dans l'échantillon.

Ceci indique donc que, lors de la coalescence bloquée, les nanoparticules adsorbées à l'interface ne soient pas désorbées vers les phases volumiques, ou du moins pas en totalité. Ainsi, le taux de couverture des gouttes augmente progressivement au fil de ces cycles de coalescence/relaxation, jusqu'à devenir trop important pour que la coalescence puisse se produire.

Alors que, pour les émulsions d'huile fluorée dans l'eau, la coalescence provoque l'expulsion des nanoparticules peu hydrophobes vers la phase continue, ce n'est pas le cas pour les émulsions d'huile fluorée dans l'éthanol. Ce comportement différent est sans doute lié à l'angle de contact des

particules ou à l'énergie transférée vers les particules lors d'un événement de coalescence, favorisant moins la désorption des particules dans le cas de l'huile dans l'éthanol, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4.

### 5.3.2 Modification des interactions entre particules

#### 5.3.2.1 Agrégation des particules lors du changement de solvant

Le changement de solvant est susceptible de modifier de façon importante les interactions entre particules. Afin de vérifier cet effet, nous avons mesuré par DLS le rayon hydrodynamique des particules de diverses hydrophobies, en fonction du solvant dans lequel elles se trouvent. Pour cela, les particules sont diluées dans un mélange eau/éthanol de composition variable, la mesure étant effectuée après 5 minutes de mise à l'équilibre. La Figure 9 regroupe les résultats pour trois lots de nanoparticules d'hydrophobies différentes (70% à 100% de silanols résiduels), ces valeurs étant corrigées de la variation de viscosité du solvant de dispersion.

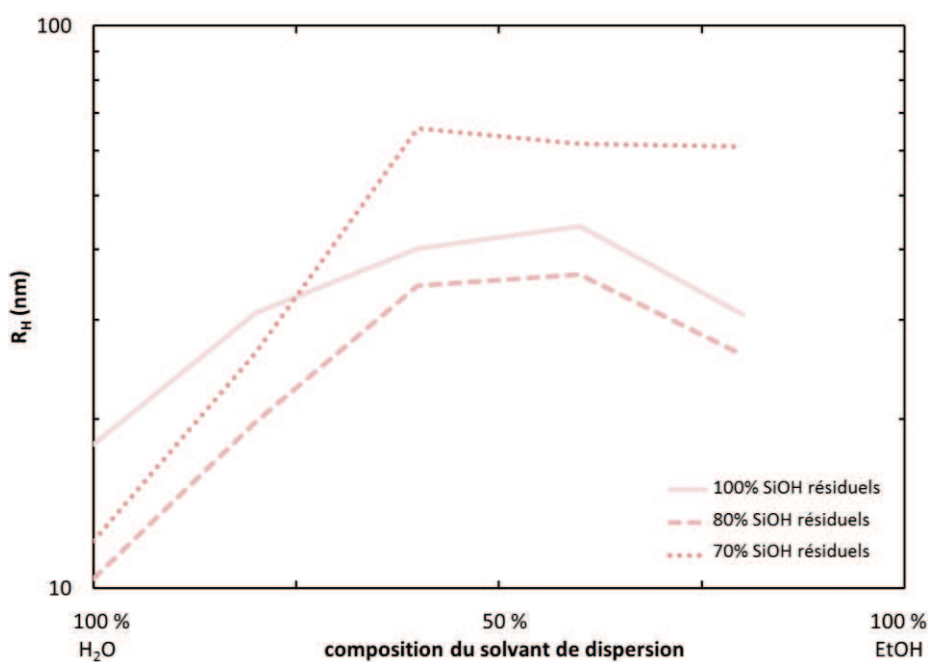
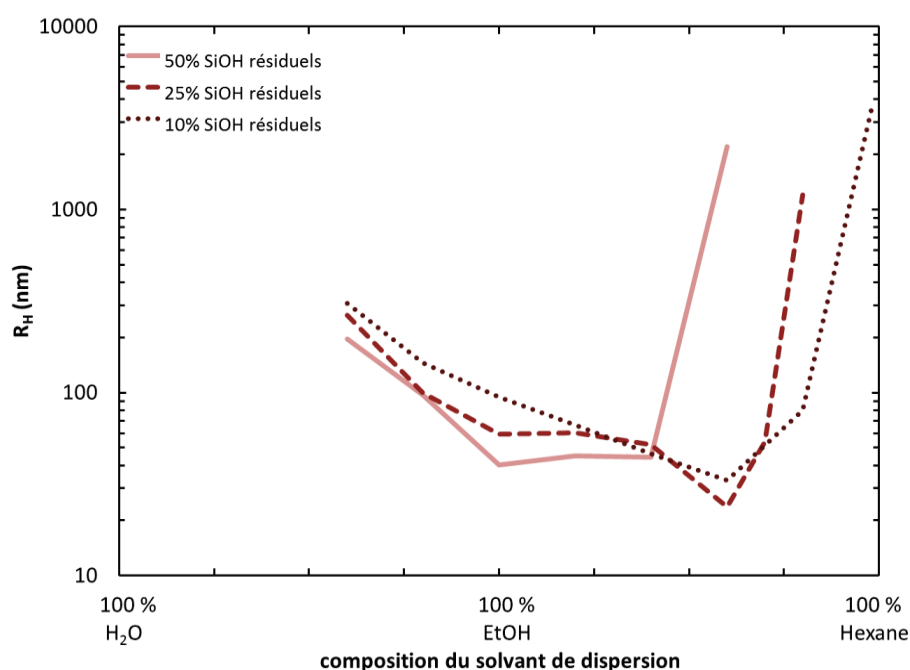


Figure 9 : Rayon hydrodynamique de particules d'hydrophobie croissante selon le solvant de dispersion utilisé (mélange eau/éthanol).

Le rayon hydrodynamique mesuré est compris entre 10 et 20nm lorsque les particules sont dispersées dans l'eau pure. Il augmente nettement quand elles sont dispersées dans un mélange eau/éthanol pour atteindre des valeurs comprises entre 30 et 70nm, ce qui indique une certaine agrégation des particules. Le solvant devient donc trop hydrophobe pour les particules, qui

s'agrègent partiellement. L'agrégation mesurée ici n'est cependant pas massive, ce qui se traduirait par une augmentation beaucoup plus forte du rayon hydrodynamique mesuré, voire l'impossibilité d'effectuer la mesure.

Comme pour le cas des émulsions d'huile dans l'eau, nous avons étudié par DLS l'agrégation des nanoparticules hydrophobes lors du changement de solvant de dispersion. Nous avons donc dispersé des particules présentant 10 à 50% de fonctions silanol résiduelles dans des mélanges de solvants éthanol/eau ou éthanol/hexane, afin d'étudier leur agrégation dans des solvants moins ou plus hydrophobes que l'éthanol. La Figure 10 regroupe les résultats obtenus.



**Figure 10 : Rayon hydrodynamique de particules d'hydrophobie croissante selon le solvant de dispersion utilisé (mélange eau/éthanol ou mélange éthanol/hexane).**

L'ajout de faibles quantités d'eau dans le solvant de dispersion suffit à provoquer une agrégation significative des nanoparticules : leur rayon hydrodynamique est multiplié par 5 environ lorsqu'on passe de l'éthanol pur à un solvant contenant 40% d'eau.

Au contraire, lorsqu'on ajoute de petites quantités d'hexane (20 à 60% d'hexane) dans le solvant de dispersion, le rayon hydrodynamique reste stable pour les particules possédant 50% de silanols résiduels, et diminue légèrement pour les deux lots de particules les plus hydrophobes. Au-delà d'une certaine proportion d'hexane, le rayon hydrodynamique augmente très fortement pour

atteindre des valeurs supérieures à 1000nm, ce qui indique une agrégation massive des nanoparticules. La valeur critique d'hexane déclenchant cette agrégation augmente avec l'hydrophobie des nanoparticules : de 50% pour les particules les moins hydrophobes à 90% pour les particules les plus hydrophobes.

### 5.3.2.2 *Comportement d'une couche de particules adsorbées*

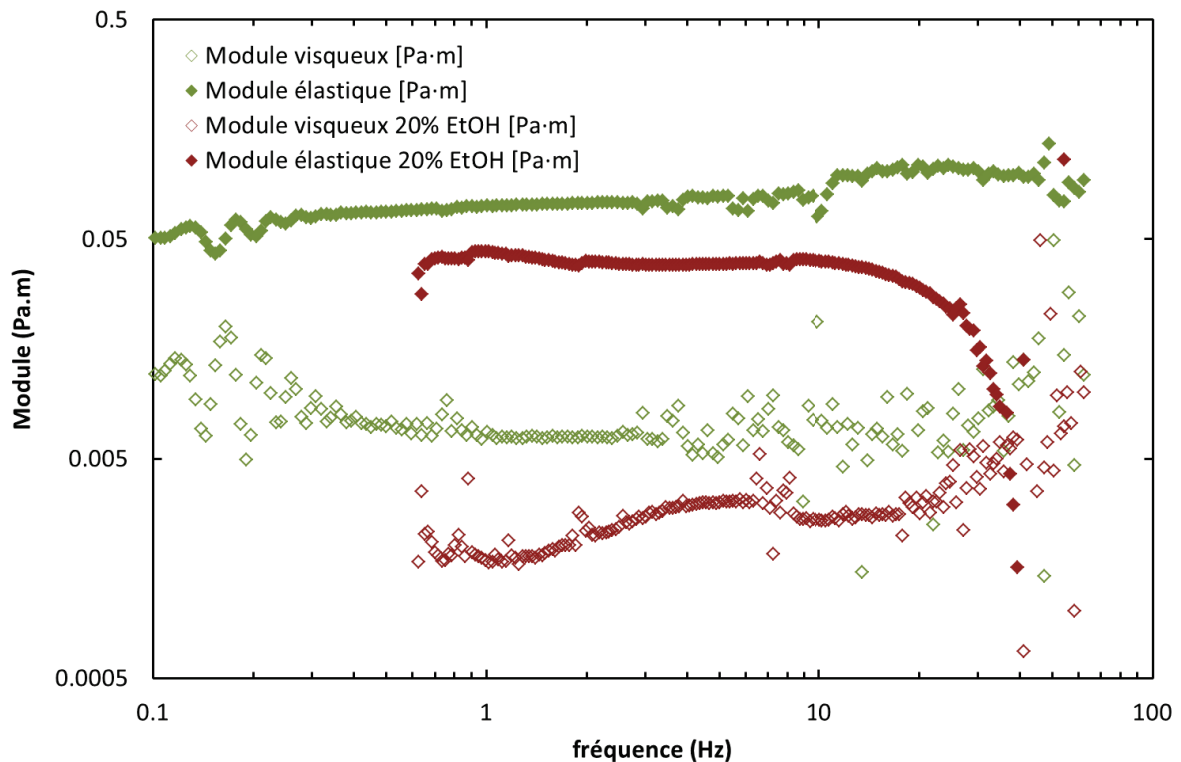
Les nanoparticules de silice, en suspension dans un solvant, sont sensiblement affectées par sa composition et son hydrophobie. Cependant, les particules responsables de la stabilisation plus ou moins efficace des gouttes d'huile ne sont pas en suspension, mais adsorbées à l'interface. Il est donc intéressant d'étudier le comportement d'une couche de particules adsorbées lorsque la composition de la phase aqueuse est modifiée.

Pour cela, nous effectuons des tests de rhéologie de surface, comme décrit dans le chapitre 4. Après la mesure d'une couche de nanoparticules adsorbées à une interface huile fluorée/eau (contenant 20g/L de NaCl), un volume d'éthanol est ajouté dans la phase aqueuse pour atteindre une proportion de 20% d'éthanol. La phase aqueuse est délicatement homogénéisée puis le système est laissé au repos durant dix minutes pour atteindre l'équilibre. La rhéologie de l'interface est ensuite mesurée selon le même protocole que pour la première mesure. Les modules élastiques et visqueux mesurés avant et après l'ajout d'éthanol sont présentés dans la Figure 11.

A basse fréquence (jusqu'à 20Hz environ), le comportement de l'interface n'est que peu affecté par le changement d'hydrophobie de la phase aqueuse. Les valeurs des modules mesurés sont légèrement inférieures à celles mesurées en absence d'éthanol, mais le module élastique reste environ dix fois supérieur au module visqueux, indiquant un comportement solide de l'interface. Ces valeurs restent de plus nettement supérieures à celles reportées dans la littérature pour des monocouches de tensioactifs ou de polymères. Cependant, à partir d'une fréquence de 20Hz, le module élastique chute brutalement tandis que le module visqueux augmente. Le module visqueux dépasse le module élastique, le comportement de l'interface devient alors celui d'un liquide.

L'ajout d'éthanol dans la phase aqueuse permet donc de modifier sensiblement le comportement rhéologique de l'interface, qui devient moins rigide, notamment pour les hautes fréquences de sollicitation. Les nanoparticules sont par conséquent susceptibles de gagner de la mobilité latérale. La coalescence peut être facilitée par le fait qu'elles puissent se réarranger plus facilement sur l'interface, et donc de libérer des portions de surface libre capables de coalescer.





**Figure 11 : Vert : rhéologie d'une couche de nanoparticules adsorbée à une interface huile fluorée / eau (à 20g/L de NaCl) : module visqueux ( $G''$ ) et module élastique ( $G'$ ). Rouge : rhéologie de la même couche après ajout de 20% d'éthanol dans la phase aqueuse.**

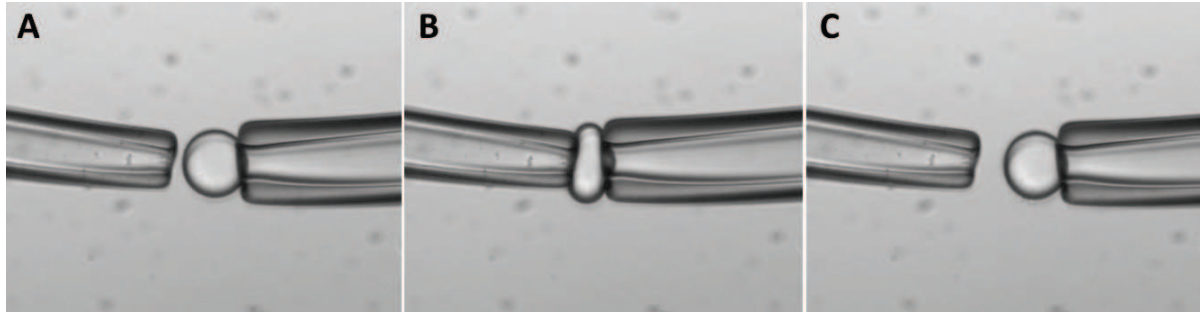
Cependant, l'efficacité de ces mécanismes est limitée par le fait que la surface des gouttes est saturée, ou presque, par les particules. Les modifications d'interactions ou de rhéologie mises en évidence ici ne peuvent donc libérer que des surfaces petites et peu nombreuses, et ne sont sans doute pas suffisantes pour expliquer la déstabilisation des émulsions.

### 5.3.2.3 Elasticité des gouttes d'huile

La modification de l'hydrophobie de la phase continue provoque une modification importante des particules en suspension. Afin de mieux comprendre le phénomène qui se produit à l'interface, nous avons utilisé la micromanipulation pour comparer le comportement de gouttes avant et après le déclenchement de la coalescence par ajout de solvant.

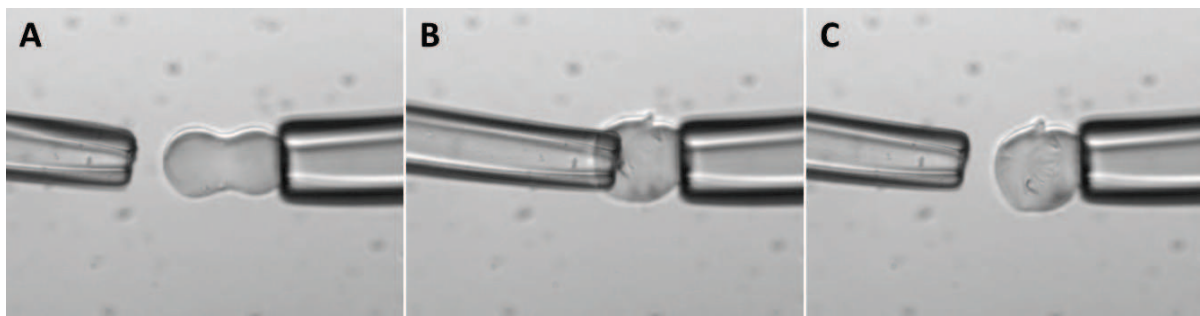
Dans le cas des émulsions d'huile fluorées dans l'eau, toutes les gouttes sont élastiques, quel que soit le nombre d'événements de coalescence qu'elles ont subies.

Au contraire, l'ajout d'eau dans une émulsion d'huile fluorée dans l'éthanol modifie fortement le comportement des gouttes. Les gouttes initiales d'huile dans l'éthanol sont élastiques, comme le montre la Figure 12 : après compression, elles retrouvent la forme sphérique initiale.



**Figure 12 : Elasticité d'une goutte d'huile fluorée dans l'éthanol (A). Après compression (B) puis relâchement de la contrainte, elle recouvre sa forme initiale (C).**

Par contre, les gouttes non sphériques résultant de la coalescence bloquée (après ajout d'eau) sont fortement plastiques. La Figure 13 illustre ce comportement : après avoir été comprimée entre les deux micropipettes, la goutte non sphérique ne montre aucune élasticité et conserve une forme écrasée. L'interface présente donc un comportement plastique solide, alors même que le taux de couverture est sans doute relativement faible puisque par rinçage, ces gouttes non sphériques peuvent relaxer vers une forme sphérique.

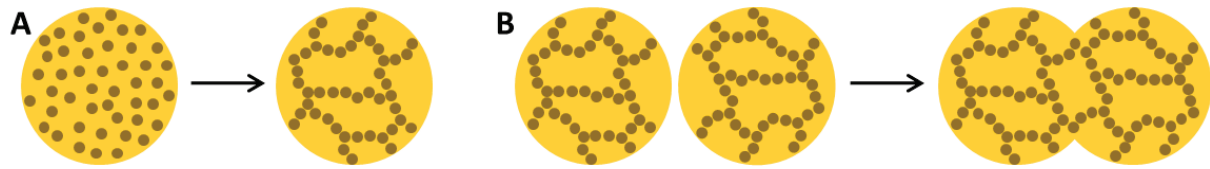


**Figure 13 : Plasticité d'une goutte non sphérique d'huile fluorée dans l'éthanol (A). Après compression (B) puis relâchement de la contrainte, la nouvelle forme est conservée (C).**

L'interface de nanoparticules hydrophobes peut donc présenter un comportement solide, plastique, alors que le taux de couverture est inférieur à 1. Nous avons vu que les particules, en suspension dans l'éthanol, s'agrègent fortement lorsqu'on ajoute de l'eau. On peut alors supposer qu'une telle



agrégation peut se produire également lorsque les particules sont adsorbées à la surface d'une goutte, pour former des agrégats bidimensionnels denses ou un réseau (type gel) sur la surface de la goutte (illustré par la Figure 14 A). La surface de ces gouttes présente alors un comportement solide qui explique le blocage de la coalescence pour former une goutte non sphérique.



**Figure 14 : A : Schéma d'agrégation des particules à la surface d'une goutte. B : Coalescence bloquée de ces gouttes pour former des gouttes non sphériques.**

De plus, il est possible que de telles agrégations des particules libèrent des portions de surface non protégées, surtout si le taux de couverture est sensiblement inférieur à 1 (illustré par la Figure 14 B). Ce mécanisme pourrait alors expliquer, outre l'obtention de géométries non sphériques, le déclenchement même de la coalescence des gouttes : si deux interfaces non protégées entrent en contact, les gouttes coalescent.

Ce mécanisme semble en outre cohérent avec les observations montrant que le déclenchement de la coalescence des émulsions d'huile dans l'éthanol devient plus difficile lorsque les émulsions sont vieilles (au-delà de trois à quatre semaines). En effet, dans ces émulsions non rincées, il reste des nanoparticules en suspension qui peuvent poursuivre leur adsorption au cours du temps, et augmenter le taux de couverture des gouttes. Quand le taux de couverture devient proche de 1, l'agrégation des particules sur la surface des gouttes n'est susceptible de découvrir que des portions peu nombreuses et peu étendues, ce qui serait alors insuffisant pour déclencher leur coalescence.

### 5.3.3 Modification de l'angle de contact des particules

L'ajout d'éthanol dans l'eau de l'émulsion modifie l'hydrophobie de la phase continue, ce qui peut influencer la valeur de l'angle de contact des particules. Cependant, il n'est pas possible de prévoir le sens de variation de l'angle de contact, puisque deux des énergies de surface du système peuvent varier simultanément :  $\gamma_{he}$  diminue, puisque l'éthanol s'adsorbe à l'interface eau/huile fluorée, et  $\gamma_{se}$  augmente probablement, la particule étant mieux dispersée dans l'eau que dans l'éthanol (ce que nous avons mis en évidence par DLS).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'angle de contact s'écrit de la manière suivante :

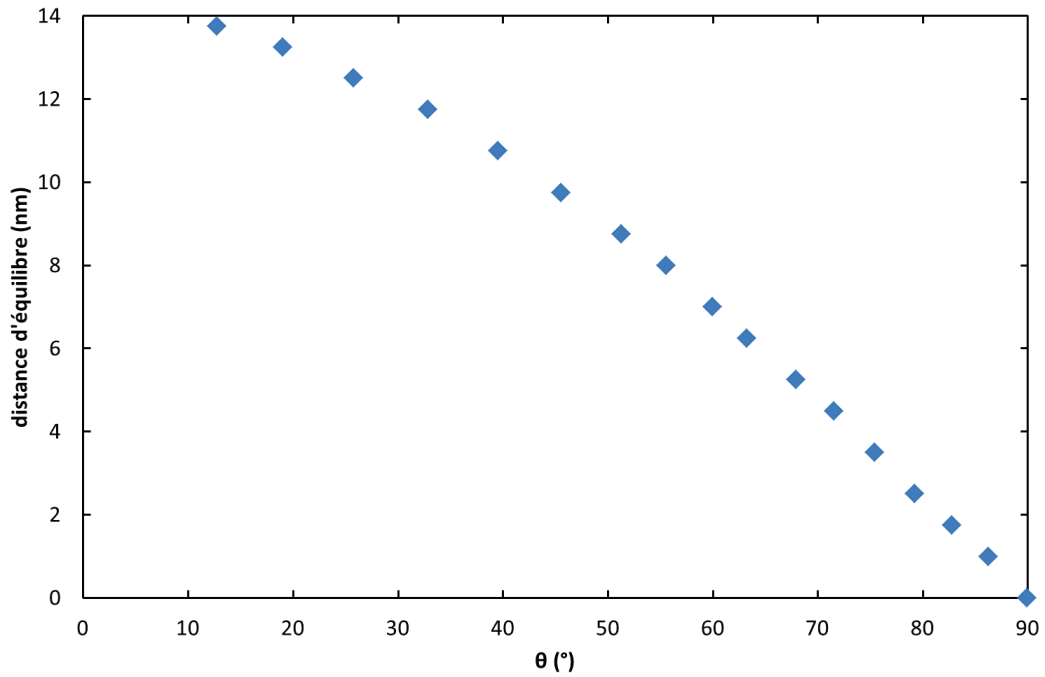
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sh} - \gamma_{se}}{\gamma_{he}} \quad (1)$$

La variation des énergies de surface engendre donc deux effets contraires : l'augmentation du numérateur tendrait à augmenter  $\cos\theta$ , l'augmentation du dénominateur tendrait à le faire diminuer. L'angle de contact de la particule peut donc a priori varier dans un sens ou dans l'autre lorsque l'on ajoute de l'éthanol dans l'eau de la phase continue. Nous allons donc étudier les conséquences des deux sens de variation envisageables pour comprendre comment ils peuvent influencer la stabilisation des gouttes.

Nous avons vu précédemment (voir chapitre 4) qu'il est possible que les nanoparticules stabilisant les émulsions pontent deux gouttes. Ce mécanisme est également possible dans le cas où le taux de couverture est proche de 1, puisque les surfaces de contact entre les gouttes sont petites. Le nombre de particules partagées est donc faible et ne fait pas augmenter fortement le taux de couverture réel de chacune des gouttes.

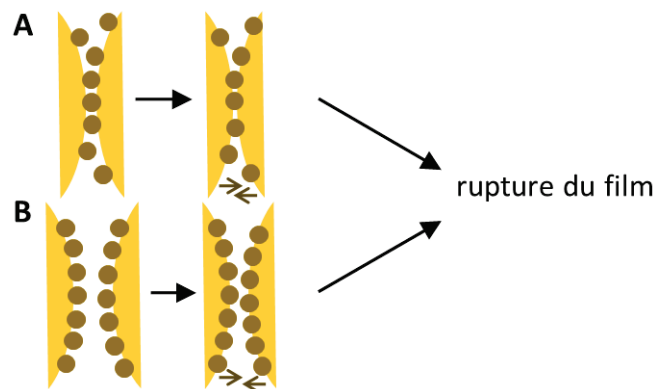
La Figure 15 montre la distance d'équilibre de deux interfaces pontées par une particule de 7nm de rayon en fonction de son angle de contact, c'est-à-dire la distance  $d$  pour laquelle l'énergie de la particule est minimale. Si l'angle de contact diminue, la distance d'équilibre augmente, les interfaces s'écartent donc l'une de l'autre. Si, au contraire, l'angle de contact de la particule augmente, les interfaces se rapprochent. Pour un angle de contact de  $90^\circ$ , la distance  $d$  devient nulle, et les deux interfaces se retrouvent au contact, ce qui provoque la coalescence des gouttes. Lorsque l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ , le pontage est impossible.

S'il n'y a pas de pontage des interfaces par les nanoparticules, l'augmentation de l'angle de contact provoque tout de même un enfoncement des particules dans la phase huile, ce qui limite la stabilisation des gouttes. En effet, dans ce cas, la répulsion stérique et la répulsion électrostatique entre particules diminuent : les interfaces peuvent donc se rapprocher l'une de l'autre, ce qui peut favoriser la coalescence.



**Figure 15 : Distance du minimum d'énergie d'une particule ( $r=7\text{nm}$ ) située entre deux interfaces en fonction de son angle de contact.**

La Figure 16 illustre les deux mécanismes de déstabilisation d'interfaces par augmentation de l'angle de contact des particules : monocouche pontante (A) ou bicouche de particules (B).



**Figure 16 : Rapprochement et déstabilisation de deux gouttes d'huile dans l'eau par augmentation de l'angle de contact des particules adsorbées, A : monocouche de particules pontantes, B : bicouche de particules.**

D'autre part, si l'angle de contact décroît, l'énergie d'adhésion de la particule sur l'interface diminue également et peut devenir comparable à  $kT$  : pour des particules de  $7\text{nm}$  de rayon, l'énergie

d'adhésion devient inférieure à  $10kT$  pour un angle de contact de  $28^\circ$ . Les particules n'adhèrent dans ce cas plus que faiblement sur l'interface et peuvent se désorber.

Ce mécanisme pourrait également expliquer les modifications de la rhéologie d'une interface de nanoparticules. Nous avons vu que l'ajout d'éthanol rend l'interface 'moins solide', ce qui pourrait s'expliquer par la désorption d'une partie des nanoparticules présentes initialement sur l'interface. Les particules restantes pourraient alors regagner de la mobilité latérale, la couche se comportant alors davantage comme un liquide, notamment pour les hautes fréquences de sollicitation.

Quel que soit le sens de variation de l'angle de contact des particules, il peut donc provoquer la déstabilisation des gouttes : soit par rapprochement des surfaces des gouttes, soit par désorption des nanoparticules de l'interface. Même s'il n'est sans doute pas le seul mécanisme à l'œuvre dans les phénomènes de déstabilisation d'émulsions par ajout d'éthanol, il s'agit probablement d'un mécanisme important, peut-être du mécanisme majeur permettant le déclenchement du phénomène.

Lors de l'ajout d'eau dans l'éthanol, deux énergies de surface du système varient simultanément :  $\gamma_{he}$  augmente, puisque l'hydrophobie de la phase aqueuse diminue, et  $\gamma_{se}$  augmente probablement, la particule étant mieux dispersée dans l'éthanol que dans l'eau (mis en évidence par DLS). Au contraire du cas de l'ajout d'éthanol dans une émulsion d'huile dans eau, les deux effets vont cette fois-ci dans le même sens : celui de la diminution de  $\cos\theta$ , donc de l'augmentation de l'angle de contact. La particule serait donc, lorsque l'on ajoute de l'eau dans une émulsion d'huile dans l'éthanol, poussée vers la phase huileuse.

De la même façon que pour les émulsions d'huile dans l'eau, l'enfoncement des particules dans la phase dispersée peut diminuer les interactions répulsives qui permettent de stabiliser les interfaces : interactions stériques ou d'origine électrostatique. Ces mécanismes peuvent permettre le rapprochement des surfaces des gouttes et donc expliquer, au moins en partie, leur coalescence facilitée.

#### **5.3.4 Effet de gradient**

Expérimentalement, lorsqu'on ajoute de l'éthanol dans une émulsion d'huile fluorée dans l'eau, il semble que l'effet du gradient de concentration en éthanol, plus que la proportion de la phase continue en éthanol, soit responsable de la coalescence. En effet, lorsque le mélange est brutal (sans

toutefois être suffisant pour perturber les gouttes observées), la quantité d'éthanol nécessaire pour que la coalescence se déclenche est plus faible. Lorsque, au contraire, le mélange est doux et progressif, avec un gradient de concentration minimal, la coalescence se produit plus tard.

Cet effet pourrait faire penser à un effet Gibbs-Marangoni. Le gradient de concentration d'éthanol dans l'échantillon, en générant un gradient de tension de surface, provoque la migration des nanoparticules sur l'interface pour minimiser l'énergie du système. En se déplaçant ainsi à la surface des gouttes, les particules pourraient alors découvrir une portion d'interface qui deviendrait susceptible de coalescer en entrant en contact avec une zone non protégée d'une autre goutte.

Cependant, dans le cas des émulsions décrites dans le chapitre 4 présentant des taux de couverture très proches de 100%, ce mécanisme semble difficilement plausible, ou du moins insuffisant pour expliquer à lui seul la déstabilisation brutale des émulsions. En effet, si la surface des gouttes est quasiment saturée par les particules, un effet Gibbs-Marangoni ne pourrait libérer que des surfaces petites et peu nombreuses, ce qui paraît peu compatible avec les phénomènes observés.

Cette sensibilité au gradient de concentration apparaissant dans l'échantillon peut s'expliquer par le mécanisme de modification de l'angle de contact des particules lors de l'ajout de l'éthanol. En effet, si le mélange est médiocre, la concentration locale d'éthanol peut être significativement supérieure à la concentration moyenne. L'angle de contact des particules peut donc, localement, varier de façon très importante, ce qui accélérerait le phénomène de déstabilisation, soit par rapprochement des interfaces, soit par désorption des particules de l'interface.

Ainsi, plus le mélange est brutal, plus l'hétérogénéité de concentration engendre des effets qui, s'ils restent locaux, sont d'amplitude importante et conduisent à la déstabilisation prématurée de l'émulsion.

### **5.4 Conclusion**

Les émulsions décrites dans le chapitre 4 présentent une bonne stabilité sur des temps longs : elles montrent généralement peu d'évolution macroscopique durant plusieurs mois de stockage, sauf dans certains cas lorsque le taux de couverture des gouttes est très faible. Malgré cela, il n'est pas difficile de provoquer leur déstabilisation, simplement par ajout d'un co-solvant dans la phase continue de l'émulsion : de l'éthanol pour les émulsions huile dans eau, de l'eau pour les émulsions huile dans éthanol.

Le résultat de cette déstabilisation est cependant très différent dans les deux cas. Pour les émulsions huile dans eau, si la quantité d'éthanol ajoutée est suffisante, les gouttes coalescent jusqu'à la séparation totale des deux phases. Les gouttes d'huile dans l'éthanol, elles, montrent des phénomènes de coalescence bloquée qui génèrent des gouttes non sphériques stables. Ces gouttes, lorsqu'elles sont rincées avec des quantités suffisantes d'éthanol pur, relaxent pour atteindre une forme sphérique. De tels cycles de coalescence bloquée/relaxation peuvent être reproduits plusieurs fois.

Les mécanismes responsables de la coalescence des émulsions d'huile dans l'éthanol sont vraisemblablement très différents de ceux en œuvre dans les émulsions d'huile dans l'eau. Pour ces dernières, la modification de l'angle de contact des particules joue probablement un rôle majeur dans la déstabilisation, soit en favorisant le rapprochement des interfaces, soit en permettant la désorption des nanoparticules de l'interface. Puis, lors des événements de coalescence, les particules se désorbent de l'interface, ce qui permet la démixtion complète des deux phases de l'émulsion sans qu'apparaissent des phénomènes de coalescence limitée.

Au contraire, dans le cas d'ajout d'eau dans une émulsion d'huile dans l'éthanol, les particules ne se désorbent pas. Leurs interactions changent et provoquent une agrégation bidimensionnelle sur la surface des gouttes, et leur comportement se modifie pour devenir solide et plastique. Ceci est peut-être responsable du déclenchement de la coalescence, et permet la coalescence bloquée pour atteindre des géométries non sphériques. Cette agrégation est néanmoins réversible : lors du rinçage de l'émulsion par de l'éthanol pur, les nanoparticules se redispersent sur la surface de la goutte, le comportement solide disparaît et la goutte peut relaxer vers la forme sphérique qui minimise son énergie.

## Conclusion

Les études menées dans ce travail ont permis de mieux comprendre le comportement et les mécanismes à l'œuvre dans les émulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules, grâce à l'élaboration d'un système modèle. Des nanoparticules de silice monodisperses et l'utilisation de techniques microfluidiques pour la formation des émulsions sont une clef utilisée ici pour simplifier, donc mieux appréhender, le système.

Les nanoparticules synthétisées dans ce travail présentent des caractéristiques uniques : petite taille (10 à 50nm), faible polydispersité, hydrophobie contrôlée par greffage d'un silane organique à leur surface. La synthèse diphasique utilisée pour synthétiser ces nanoparticules présente des caractéristiques particulières qui la rendent relativement simple à modéliser dans le cadre de cette théorie : l'apport en monomère dans la phase aqueuse est lent et régulier, et la cinétique de la réaction est relativement lente, ce qui permet de la suivre expérimentalement, y compris durant l'étape de nucléation. Ainsi, il devient possible de comparer les prédictions d'un modèle de simulation avec les résultats expérimentaux, essentiellement en termes de taille et de concentration de particules dans la suspension finale. Ceci a permis de comprendre l'influence de la variation de certains paramètres expérimentaux tels que la température, la vitesse d'agitation ou la stœchiométrie de la réaction. Notamment, il semble que lorsque le pic de sursaturation est intense et court (c'est-à-dire si la température de réaction est basse ou si l'agitation est forte), les nucléis formés sont plus petits et nombreux, ce qui conduit à l'obtention de nanoparticules de petite taille (rayon compris entre 5 et 10nm) et monodisperses en taille.

Les nanoparticules obtenues présentent un bon état de dispersion dans le solvant utilisé (eau pour les particules peu hydrophobes, éthanol pour les particules les plus fortement greffées). Une suspension de nanoparticules est alors utilisée pour constituer la phase continue d'une émulsion, dans laquelle des gouttes d'huile fluorée sont créées par des techniques microfluidiques. Ceci permet l'obtention de gouttes très monodisperses, au contraire des émulsions formées par des techniques classiques.

Le protocole de formation des gouttes par microfluidique permet également de découpler les aspects de création de surface et d'adsorption des particules sur cette surface. En effet, la goutte est créée dans la suspension de nanoparticules, puis parcourt un trajet défini par la géométrie de la puce

microfluidique jusqu'à la sortie, où les gouttes sont éventuellement rincées par une circulation d'eau propre, puis collectées. Il devient alors possible d'étudier des aspects cinétiques de l'adsorption des particules sur l'interface liés à leur diffusion dans les canaux de la puce microfluidique. Ainsi, on peut déterminer le taux de couverture maximal qu'il est possible d'atteindre en fonction de la concentration de la suspension, de la géométrie de la puce microfluidique et des débits utilisés pour les différents fluides. Les taux de couverture des émulsions, mesurés expérimentalement, restent nettement inférieurs aux valeurs déterminées par cette méthode. Ceci est probablement dû à l'interaction particule/particule : les premières particules adsorbées sur une interface créent une interaction électrostatique répulsive. La barrière d'énergie ainsi engendrée, pourtant inférieure à  $1kT$  d'après le calcul théorique, ralentit l'adsorption de nouvelles particules et limite le taux de couverture des gouttes en sortie de puce microfluidique.

Les émulsions collectées présentent parfois une certaine fragilité, qui se traduit par la rupture d'une partie de l'échantillon lors de la collecte des gouttes. Une goutte macroscopique se forme alors, qui coexiste avec une émulsion dont la stabilité ne semble pas affectée et dont la taille de goutte n'évolue pas. Ce comportement diffère fortement de la coalescence limitée décrite par plusieurs auteurs, phénomène dans lequel toutes les gouttes d'un échantillon croissent à la même vitesse par coalescences successives jusqu'à ce que le taux de couverture devienne suffisant pour empêcher la coalescence. L'obtention, dans nos échantillons, d'une goutte macroscopique suggère alors que les particules ne sont pas adsorbées sur les interfaces de manière irréversible, mais qu'elles sont capables de se désorber lorsque les gouttes sont cisailées, par exemple lors de la coalescence. Les calculs énergétiques montrent de plus que ce comportement ne devrait pas dépendre de la taille des particules. Contrairement au postulat souvent avancé, des particules de grande taille pourraient donc se désorber dans des conditions de cisaillement similaires. L'irréversibilité de l'adsorption serait alors liée à d'autres paramètres, par exemple l'agrégation partielle des particules en suspension ou à l'interface, des hétérogénéités dans leur traitement de surface, ou la viscosité de l'huile utilisée.

Les émulsions collectées, coexistant parfois avec une goutte d'huile expulsée, sont stables durant plusieurs mois. Il est cependant possible de déclencher la coalescence des gouttes, en ajoutant dans la phase continue une petite quantité d'un solvant miscible : eau ou éthanol. Cette coalescence conduit à la séparation totale des deux phases en présence lorsque les gouttes d'huile dans l'eau sont stabilisées par des particules peu hydrophobes, ce qui est vraisemblablement dû à une modification de l'angle de contact des particules lors de l'ajout d'éthanol. Pour les gouttes d'huile dans l'éthanol stabilisées par des particules plus hydrophobes, l'ajout d'eau dans l'échantillon provoque la coalescence bloquée des gouttes adjacentes, résultant en l'apparition de gouttes non sphériques stables. De telles géométries ont déjà été observées par différents auteurs, et sont



attribuées à un taux de couverture trop important pour permettre la relaxation de la goutte. Dans notre cas au contraire, il semble que le taux de couverture ne soit pas maximal : en effet, le rinçage des gouttes non sphériques par de l'éthanol permet la relaxation de la goutte vers une forme sphérique. Il semble donc que l'interface acquière un caractère de solide plastique malgré un taux de couverture limité, ce qui peut s'expliquer par une agrégation des particules à la surface des gouttes faisant apparaître un réseau continu peu dense. Le rinçage permet alors la redispersion des particules sur l'interface, vraisemblablement sans désorption, et la relaxation de la structure.

Afin de vérifier les mécanismes proposés ici, d'autres essais pourraient être réalisés. Notamment, il serait intéressant de vérifier si des particules de taille supérieure aux propriétés identiques (traitement de surface, bon état de dispersion) peuvent effectivement se désorber de la surface lors de la coalescence de gouttes d'huile fluorée dans l'eau. D'autre part, ce même système pourrait être utilisé pour fabriquer des émulsions inverses : eau dans huile, dans laquelle les nanoparticules seraient initialement présentes dans la phase à disperser. L'angle de contact, mesuré dans l'eau, étant inférieur à  $90^\circ$ , l'énergie nécessaire pour désorber ces particules lors de la coalescence augmenterait de manière significative. Le comportement macroscopique des émulsions pourrait alors être fortement modifié, avec peut-être l'apparition de phénomènes de coalescence limitée.

La coalescence bloquée mise en évidence ici peut présenter des applications intéressantes : en remplaçant l'huile fluorée par une huile polymérisable, les gouttes non sphériques obtenues pourraient être réticulées et servir ensuite de brique de base anisotropes pour la formation de matériaux nouveaux, filtres aux propriétés originales ou cristaux photoniques par exemple.

Ce système modèle ouvre donc de nouvelles perspectives sur l'utilisation des nanoparticules pour la stabilisation d'émulsions de Pickering, un domaine qui est amené à prendre de l'ampleur dans les années à venir. Les propriétés originales de ces systèmes permettent également la fabrication de matériaux nouveaux, qui répondent à des besoins existants ou qui ouvrent des possibilités d'applications nouvelles.



## Bibliographie

- Abecassis, B., Testard, F., Kong, Q. Y., Francois, B., & Spalla, O. (2010). Influence of Monomer Feeding on a Fast Cold Nanoparticles Synthesis: Time-Resolved XANES and SAXS Experiments. *Langmuir*, 26(17), 13847-13854.
- Abend, S., & Lagaly, G. (2001). Bentonite and double hydroxides as emulsifying agents. *Clay Minerals*, 36(4), 557-570.
- Abismail, B., Canselier, J. P., Wilhelm, A. M., Delmas, H., & Gourdon, C. (1999). Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. *Ultrasonics Sonochemistry*, 6(1-2), 75-83.
- Akartuna, I., Studart, A. R., Tervoort, E., Gonzenbach, U. T., & Gauckler, L. J. (2008). Stabilization of oil-in-water emulsions by colloidal particles modified with short amphiphiles. *Langmuir*, 24(14), 7161-7168.
- Anna, S. L., Bontoux, N., & Stone, H. A. (2003). Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels. *Applied Physics Letters*, 82(3), 364-366.
- Antelmi, D. A., & Spalla, O. (1999). Adsorption of nanolatex particles to mineral surfaces of variable surface charge. *Langmuir*, 15(22), 7478-7489.
- Arditty, S., Schmitt, V., Giermanska-Kahn, J., & Leal-Calderon, F. (2004). Materials based on solid-stabilized emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2), 659-664.
- Arditty, S., Whitby, C. P., Binks, B. P., Schmitt, V., & Leal-Calderon, F. (2003). Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions. *European Physical Journal E*, 11(3), 273-281.
- Arkles, B. (1977). Tailoring Surfaces With Silanes. *Chemtech*, 7(12), 766-778.
- Arnauvov, L. N., Cayre, O. J., C., M. A., Stoyanov, S. D., & Paunov, V. N. (2010). Measuring the three-phase contact angle of nanoparticles at fluid interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(2), 328-331.
- Arriagada, F. J., & Osseo-Asare, K. (1999). Controlled hydrolysis of tetraethoxysilane in a nonionic water-in-oil microemulsion: a statistical model of silica nucleation. *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, 154(3), 311-326.
- Asekomhe, S. O., Chiang, R., Masliyah, J. H., & W., J. A. (2005). Some observations on the contraction behavior of a water-in-oil drop with attached solids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(5), 1241-1249.
- Ashby, N. P., Binks, B. P., & Paunov, V. N. (2004). Bridging interaction between a water drop stabilised by solid particles and a planar oil/water interface. *Chemical Communications*(4), 436-437.
- Auer, S., & Frenkel, D. (2001). Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids. *Nature*, 409(6823), 1020-1023.

- Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances In Colloid And Interface Science*, 100, 503-546.
- Aveyard, R., Binks, B. P., Clint, J. H., I., P. D., Horozov, T. S., Neumann, B., et al. (2002). Measurement of long-range repulsive forces between charged particles at an oil-water interface. *Physical Review Letters*, 88(24), 246102/1--4.
- Aveyard, R., Clint, J. H., & Horozov, T. S. (2003). Aspects of the stabilisation of emulsions by solid particles: Effects of line tension and monolayer curvature energy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(11), 2398-2409.
- Bantchev, G. B., & Schwartz, D. K. (2003). Surface shear rheology of beta-casein layers at the air/solution interface: Formation of a two-dimensional physical gel. *Langmuir*, 19(7), 2673-2682.
- Bauer, F., Freyer, A., Ernst, H., Glasel, H. J., & Mehnert, R. (2001). Application of temperature-programmed oxidation, multinuclear MAS NMR and DRIFT spectroscopy to the surface characterization of modified silica nanoparticles. *Applied Surface Science*, 179(1-4), 118-121.
- Belyakova, L. A., & Varvarin, A. M. (1999). Surfaces properties of silica gels modified with hydrophobic groups. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 154(3), 285-294.
- Bhattacharyya, A., Monroy, F., Langevin, D., & Argillier, J. F. (2000). Surface rheology and foam stability of mixed surfactant-polyelectrolyte solutions. *Langmuir*, 16(23), 8727-8732.
- Binks, B. P. (2002). Macroporous silica from solid-stabilized emulsion templates. 14(1824-1827).
- Binks, B. P., & Clint, J. H. (2002b). Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions. *Langmuir*, 18(4), 1270-1273.
- Binks, B. P. (2002c). Particles as surfactants - similarities and differences. *Current Opinion In Colloid and Interface Science*, 7(1-2), 21-41.
- Binks, B. P., & Fletcher, P. D. (2001). Particles adsorbed at the oil-water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and "Janus" particles. *Langmuir*, 17(16), 4708-4710.
- Binks, B. P., & Lumsdon, S. O. (1999). Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(12), 3007-3016.
- Binks, B. P., & Lumsdon, S. O. (2000a). Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(13), 2959-2967.
- Binks, B. P., & Lumsdon, S. O. (2000b). Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. *Langmuir*, 16(23), 8622-8631.
- Binks, B. P., & Lumsdon, S. O. (2000c). Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica. *Langmuir*, 16(6), 2539-2547.
- Binks, B. P., & Rodrigues, J. A. (2003). Types of phase inversion of silica particle stabilized emulsions containing triglyceride oil. *Langmuir*, 19(12), 4905-4912.
- Binks, B. P., & Whitby, C. P. (2004). Silica particle-stabilized emulsions of silicone oil and water: Aspects of emulsification. *Langmuir*, 20(4), 1130-1137.

- Binks, B. P., Clint, J. H., Mackenzie, G., Simcock, C., & Whitby, C. P. (2005). Naturally occurring spore particles at planar fluid interfaces and in emulsions. *Langmuir*, 21(18), 8161-8167.
- Binks, B., Dyab, A., Fletcher, P., & Barthel, H. (brevet, 2002 03 14). *Brevet n° DE10211313*. Germany.
- Bogush, G., Tracy, M., & Zukoski, C. (1988). Preparation of monodisperse silica particles: control of the size and mass fraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 104, 95-106.
- Bon, S., Mookhoek, S., Colver, P., Fischer, H., & Van der Zwaag, S. (2007). Route to stable non-spherical emulsion droplets. 43(4839-4842).
- Briggs, T. (1921). Emulsions with finely divided solids. 13(1008-10).
- Brinker, C. J., Keefer, K. D., Schaefer, D. W., & Ashley, C. S. (1982). Sol-gel Transition In Simple Silicates. *Journal of Non-crystalline Solids*, 48(1), 47-64.
- Brooks, C. F., Fuller, G. G., Frank, C. W., & Robertson, C. R. (1999). An interfacial stress rheometer to study rheological transitions in monolayers at the air-water interface. *Langmuir*, 15(7), 2450-2459.
- Brunel, D. (1999). Functionalized micelle-templated silicas (MTS) and their use as catalysts for fine chemicals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27(2-3), 329-344.
- Chibowski, E., & Holysz, L. (1992). Use of the Washburn Equation For Surface Free-energy Determination. *Langmuir*, 8(2), 710-716.
- Choi, J. Y., Kim, C. H., & Kim, D. K. (1998). Formation and characterization of monodisperse, spherical organo-silica powders from organo-alkoxysilane-water system. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(5), 1184-1188.
- Clint, J. H. (2001). Adhesion and components of solid surface energies. *Current Opinion In Colloid and Interface Science*, 6(1), 28-33.
- Clint, J. H., & Quirke, N. (1993). Contact Angles On Particles From Langmuir Trough Studies. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 78, 277-278.
- Clint, J. H., & Taylor, S. E. (1992). Particle-size and Interparticle Forces of Overbased Detergents - A Langmuir Trough Study. *Colloids and Surfaces*, 65(1), 61-67.
- Daniels, M. W., Sefcik, J., Francis, L. F., & McCormick, A. V. (1999). Reactions of a trifunctional silane coupling agent in the presence of colloidal silica sets in polar media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 219(2), 351-356.
- De Vries, A. (1958). 383(77).
- Deak, A., Hild, E., Kovacs, A. L., & Horvolgyi, Z. (2007). Contact angle determination of nanoparticles: film balance and scanning angle reflectometry studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(48), 6359-6370.
- Derouet, D., Forgeard, S., Brosse, J. C., Emery, J., & Buzare, J. Y. (1998). Application of solid-state NMR (C-13 and Si-29 CP/MAS NMR) spectroscopy to the characterization of alkenyltrialkoxysilane and trialkoxysilyl-terminated polyisoprene grafting onto silica microparticles. *Journal of Polymer Science Part A-polymer Chemistry*, 36(3), 437-453.

- Devreux, F., Boilot, J. P., Chaput, F., & Lecomte, A. (1990). Sol-gel Condensation of Rapidly Hydrolyzed Silicon Alkoxides - A Joint Si-29 Nmr and Small-angle X-ray-scattering Study. *Physical Review A*, 41(12), 6901-6909.
- Diggins, D., J., L. G., & Ralston, J. (1990). The Wetting of Angular Quartz Particles - Capillary-pressure and Contact Angles. *Colloids and Surfaces*, 44, 299-313.
- Dinsmore, A. D., Hsu, M. F., Nikolaidis, M. G., Marquez, M., Bausch, A. R., & Weitz, D. A. (2002). Colloidosomes: Selectively permeable capsules composed of colloidal particles. *Science*, 298(5595), 1006-1009.
- Dorobantu, L. S., C., A. K., Foght, J. M., & Gray, M. R. (2004). Stabilization of oil-water emulsions by hydrophobic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(10), 6333-6336.
- Du, K., Glogowski, E., Emrick, T., Russell, T. P., & Dinsmore, A. D. (2010). Adsorption Energy of Nano- and Microparticles at Liquid-Liquid Interfaces. *Langmuir*, 26(15), 12518-12522.
- Dyab, A. K., & Paunov, V. N. (2010). Particle stabilised emulsions studied by WETSEM technique. *Soft Matter*, 6(12), 2613-2615.
- Engl, W., Backov, R., & Panizza, P. (2008). Controlled production of emulsions and particles by milli- and microfluidic techniques. *Current Opinion In Colloid & Interface Science*, 13(4), 206-216.
- Etienne, M., & Walcarius, A. (2003). Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. *Talanta*, 59(6), 1173-1188.
- Fadeev, A. Y., & Kazakevich, Y. V. (2002). Covalently attached monolayers of oligo(dimethylsiloxane)s on silica: A siloxane chemistry approach for surface modification. *Langmuir*, 18(7), 2665-2672.
- Faraday, M. (1857). Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. T. Soc. London, Ser. A*, 147.
- Fowkes, F. M. (1963). Additivity of Intermolecular Forces At Interfaces .1. Determination of Contribution To Surface and Interfacial Tensions of Dispersion Forces In Various Liquids. *Journal of Physical Chemistry*, 67(12), 2538.
- Fowkes, F. M. (1964). Attractive Forces At Interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry*, 56(12), 40--&.
- Fox, H. W., & Zisman, W. A. (1950). The Spreading of Liquids On Low Energy Surfaces .1. Polytetrafluoroethylene. *Journal of Colloid Science*, 5(6), 514-531.
- Freer, E. M., Yim, K. S., Fuller, G. G., & Radke, C. J. (2004). Interfacial rheology of globular and flexible proteins at the hexadecane/water interface: Comparison of shear and dilatation deformation. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(12), 3835-3844.
- Fujii, S., Read, E. S., Binks, B. P., & Armes, S. P. (2005). Stimulus-responsive emulsifiers based on nanocomposite microgel particles. *Advanced Materials*, 17(8), 1014--+.
- Gasser, U., Weeks, E. R., Schofield, A., Pusey, P. N., & Weitz, D. A. (2001). Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization. *Science*, 292(5515), 258-262.
- Gautier, F., Destribats, M., Perrier-Cornet, R., Dechezelles, J. F., Giermanska, J., Heroguez, V., et al. (2007). Pickering emulsions with stimuable particles: from highly- to weakly-covered interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(48), 6455-6462.

- Giesche, H. (1994). Synthesis of Monodispersed Silica Powders .2. Controlled Growth Reaction and Continuous Production Process. *Journal of the European Ceramic Society*, 14(3), 205-214.
- Gilman, H., & Miller, L. S. (1951). The Determination of Silanols With the Fischer, Karl Reagent. *Journal of the American Chemical Society*, 73(5), 2367-2368.
- Glaser, N., Adams, D. J., Boker, A., & Krausch, G. (2006). Janus particles at liquid-liquid interfaces. *Langmuir*, 22(12), 5227-5229.
- Gnado, J., Dhamelinourt, P., Pelegris, C., Traisnel, M., & Mayot, A. L. (1996). Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process. *Journal of Non-crystalline Solids*, 208(3), 247-258.
- Gonzenbach, U. T., Studart, A. R., Tervoort, E., & Gauckler, L. J. (2007). Tailoring the microstructure of particle-stabilized wet foams. *Langmuir*, 23(3), 1025-1032.
- Green, D. L., Lin, J. S., Lam, Y. F., C., M. Z., Schaefer, D. W., & Harris, M. T. (2003). Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles. *Journal of Colloid And Interface Science*, 266(2), 346-358.
- Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1984). *Chemistry of the Elements*. Oxford: Pergamon.
- Grigoriev, D. O., Kragel, J., Dutschk, V., Miller, R., & Mohwald, H. (2007). Contact angle determination of micro- and nanoparticles at fluid/fluid interfaces: the excluded area concept. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(48), 6447-6454.
- Hadjiiski, A., Dimova, R., Denkov, N. D., Ivanov, I. B., & Borwankar, R. (1996). Film trapping technique: Precise method for three-phase contact angle determination of solid and fluid particles of micrometer size. *Langmuir*, 12(26), 6665-6675.
- Hair, M. L., & Tripp, C. P. (1996). Water, hydrophobes and silica particles. *Fine Particles Science and Technology - From Micro To Nanoparticles*, 12, 209-224.
- Hambardzumyan, A., Aguié-Beghin, V., Daoud, M., & Douillard, R. (2004). beta-casein and symmetrical triblock copolymer (PEO-PPO-PEO and PPO-PEO-PPO) surface properties at the air-water interface. *Langmuir*, 20(3), 756-763.
- Hartlen, K. D., T., A. P., & Kitaev, V. (2008). Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to > 200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays. *Langmuir*, 24(5), 1714-1720.
- He, Y. J., & Yu, X. Y. (2007). Preparation of silica nanoparticle-armored polyaniline microspheres in a Pickering emulsion. *Materials Letters*, 61(10), 2071-2074.
- Horozov, T. S. (2008). Foams and foam films stabilised by solid particles. *Current Opinion In Colloid and Interface Science*, 13(3), 134-140.
- Horozov, T. S., Braz, D. A., I., P. D., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2008). Novel film-calliper method of measuring the contact angle of colloidal particles at liquid interfaces. *Langmuir*, 24(5), 1678-1681.
- Horvolgyi, Z., Mate, M., Daniel, A., & Szalma, J. (1999). Wetting behaviour of silanized glass microspheres at water-air interfaces: a Wilhelmy film balance study. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1-3), 501-507.



- Horvolgyi, Z., Nemeth, S., & Fendler, J. H. (1996). Monoparticulate layers of silanized glass spheres at the water-air interface: Particle-particle and particle-subphase interactions. *Langmuir*, *12*(4), 997-1004.
- Humbert, B. (1995). Estimation of Hydroxyl Density At the Surface of Pyrogenic Silicas By Complementary Nmr and Raman Experiments. *Journal of Non-crystalline Solids*, *191*(1-2), 29-37.
- Hunter, T. N., Jameson, G. J., & Wanless, E. J. (2007). Determination of contact angles of nanosized silica particles by multi-angle single-wavelength ellipsometry. *Australian Journal of Chemistry*, *60*(9), 651-655.
- Hurd, A. J. (1985). The Electrostatic Interaction Between Interfacial Colloidal Particles. *Journal of Physics A-mathematical and General*, *18*(16), 1055-1060.
- Hwang, K., Singh, P., & Aubry, N. (2010). Destabilization of Pickering emulsions using external electric fields. *Electrophoresis*, *31*(5), 850-859.
- Iler, R. K. (1979). *The chemistry of silica*. Wiley-Interscience.
- Israelachvili, J. (1991). *Intermolecular & Surface Forces*. London: Academic Press.
- Jin, Y. H., Lohstreter, S., Pierce, D. T., Parisien, J., Wu, M., Hall, C., et al. (2008). Silica nanoparticles with continuously tunable sizes: Synthesis and size effects on cellular contrast Imaging. *Chemistry of Materials*, *20*(13), 4411-4419.
- Johansson, U., Holmgren, A., Forsling, W., & Frost, R. L. (1999). Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces. *Clay Minerals*, *34*(2), 239-246.
- Kabalnov, A. S., Pertzov, A. V., & Shchukin, E. D. (1987). Ostwald Ripening In Emulsions .1. Direct Observations of Ostwald Ripening In Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *118*(2), 590-597.
- Kabalnov, A., & Wennerstrom, H. (1996). Macroemulsion stability: The oriented wedge theory revisited. *Langmuir*, *12*(2), 276-292.
- Kaptay, G. (2006). On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, *282*, 387-401.
- Kashchiev, D. (2006). Analysis of experimental data for the nucleation rate of water droplets. *Journal of Chemical Physics*, *125*(4), 044505.
- Kellum, G. E., & Hahn, J. R. (1968). A Surface Area-hydroxyl Correlation Employing Trimethylsiloxy-treated Ammonium Silicates. *Analytical Chemistry*, *40*(6), 952.
- Kobayashi, I., Uemura, K., & Nakajima, M. (2007). Formulation of monodisperse emulsions using submicron-channel arrays. *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, *296*(1-3), 285-289.
- Kralchevsky, P. A., & Denkov, N. D. (2001). Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Current Opinion In Colloid and Interface Science*, *6*(4), 383-401.
- Kralchevsky, P. A., & Nagayama, K. (2000). Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes. *Advances In Colloid and Interface Science*, *85*(2-3), 145-192.



- Kruk, M., & Jaroniec, M. (2001). Characterization of modified mesoporous silicas using argon and nitrogen adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44, 725-732.
- Kubowicz, S., Daillant, J., Dubois, M., Delsanti, M., Verbavatz, J.-M., & Moehwald, H. (2010). Mixed-Monolayer-Protected Gold Nanoparticles for Emulsion Stabilization. *Langmuir*, 26(3), 1642-1648.
- LaMer, V. K., & Dinegar, R. H. (1950). Theory, production and mechanism of formation of monodisperse hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72, 4847-4854.
- Lee, L. H. (1968). Wettability and Conformation of Reactive Polysiloxanes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 27(4), 751.
- Legrand, A. P., Hommel, H., Tuel, A., Vidal, A., Balard, H., Papirer, E., et al. (1990). Hydroxyls of Silica Powders. *Advances In Colloid and Interface Science*, 33(2-4), 91-330.
- Leonardelli, S., Facchini, L., Fretigny, C., Tougne, P., & Legrand, A. P. (1992). Si-29 Nuclear-magnetic-resonance Study of Silica. *Journal of the American Chemical Society*, 114(16), 6412-6418.
- Leunissen, M. E., Blaaderen, A. v., Hollingsworth, A. D., Sullivan, M. T., & Chaikin, P. M. (2007). Electrostatics at the oil-water interface, stability, and order in emulsions and colloids. *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America*, 104(8), 2585-2590.
- Levine, S., & Sanford, E. (1985). Stabilization of Emulsion Droplets By Fine Powders. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63(2), 258-268.
- Levine, S., Bowen, B. D., & Partridge, S. J. (1989). Stabilization of Emulsions By Fine Particles .1. Partitioning of Particles Between Continuous Phase and Oil-water Interface. *Colloids and Surfaces*, 38(4), 325-343.
- Lindner, P., & Zemb, T. (2002). *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. North-Holland.
- Lucassen-Reynders, E., & Van den Tempel, M. (1963). Stabilization of Water-in-oil Emulsions By Solid Particles. *Journal of Physical Chemistry*, 67(4), 731.
- Mason, T. G., & Bibette, J. (1996). Emulsification in viscoelastic media. *Physical Review Letters*, 77(16), 3481-3484.
- Melle, S., Lask, M., & Fuller, G. G. (2005). Pickering emulsions with controllable stability. *Langmuir*, 21(6), 2158-2162.
- Miller, R., Fainerman, V. B., Kovalchuk, V. I., Grigoriev, D. O., Leser, M. E., & Michel, M. (2006). Composite interfacial layers containing micro-size and nano-size particles. *Advances In Colloid and Interface Science*, 128, 17-26.
- Morrow, B. A., & Mcfarlan, A. J. (1990). Chemical-reactions At Silica Surfaces. *Journal of Non-crystalline Solids*, 120(1-3), 61-71.
- Mueller, R., Kammler, H. K., Wegner, K., & Pratsinis, S. E. (2003). OH surface density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by thermogravimetric analysis. *Langmuir*, 19(1), 160-165.
- Newalkar, B. L., & Komarneni, S. (2000). Synthesis and characterization of microporous silica prepared with sodium silicate and organosilane compounds. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 18(3), 191-198.

- Nishiyama, N., Horie, K., & Asakura, T. (1989). Adsorption Behavior of A Silane Coupling Agent Onto A Colloidal Silica Surface Studied By Si-29 Nmr-spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 129(1), 113-119.
- Okubo, T. (1995). Surface-tension of Structured Colloidal Suspensions of Polystyrene and Silica Spheres At the Air-water-interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 171(1), 55-62.
- Osterholtz, F. D., & Pohl, E. R. (1992). Kinetics of the Hydrolysis and Condensation of Organofunctional Alkoxysilanes - A Review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(1), 127-149.
- Owens, D. K., & Wendt, R. C. (1969). Estimation of Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8), 1741.
- Pakhovchychyn, S. V., & Shimansky, A. P. (1995). Wettability of Highly Dispersed Silica and Alumina. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 101(2-3), 211-215.
- Palberg, T. (1999). Crystallization kinetics of repulsive colloidal spheres. *Journal of Physics-condensed Matter*, 11(28), R323--R360.
- Park, J., Joo, J., Kwon, S. G., Jang, Y., & Hyeon, T. (2007). Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. *Angewandte Chemie-International Edition*, 46(25), 4630-4660.
- Paunov, V. N. (2003). Novel method for determining the three-phase contact angle of colloid particles adsorbed at air-water and oil-water interfaces. *Langmuir*, 19(19), 7970-7976.
- Paunov, V. N., Binks, B. P., & Ashby, N. P. (2002). Adsorption of charged colloid particles to charged liquid surfaces. *Langmuir*, 18(18), 6946-6955.
- Peri, J. B., & Hensley, A. L. (1968). Surface Structure of Silica Gel. *Journal of Physical Chemistry*, 72(8), 2926.
- Perro, A., Reculosa, S., Ravaine, S., Bourgeat-Lami, E. B., & Duguet, E. (2005). Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36), 3745-3760.
- Perruchot, C., Khan, M. A., Kamitsi, A., Armes, S. P., Werne, T. v., & Patten, T. E. (2001). Synthesis of well-defined, polymer-grafted silica particles by aqueous ATRP. *Langmuir*, 17(15), 4479-4481.
- Pickering, S. (1907). Emulsions. 91(2001-2021).
- Pieranski, P. (1980). Two-dimensional Interfacial Colloidal Crystals. *Physical Review Letters*, 45(7), 569-572.
- Polte, J., Erler, R., Thunemann, A. F., Sokolov, S., Ahner, T. T., Rademann, K., et al. (2010). Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles Studied via in situ Small Angle X-ray Scattering at Millisecond Time Resolution. *Acs Nano*, 4(2), 1076-1082.
- Pontoni, D., Narayanan, T., & Rennie, A. R. (2002). Time-resolved SAXS study of nucleation and growth of silica colloids. *Langmuir*, 18(1), 56-59.
- Prestidge, C. A., Barnes, T., & Simovic, S. (2004). Polymer and particle adsorption at the PDMS droplet-water interface. *Advances In Colloid and Interface Science*, 108, 105-118.
- Preuss, M., & Butt, H. J. (1998). Measuring the contact angle of individual colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(2), 468-477.

- Price, P. M., Clark, J. H., & Macquarrie, D. J. (2000). Modified silicas for clean technology. *Journal of the Chemical Society-dalton Transactions*(2), 101-110.
- Pusey, P. N., & Vanmegen, W. (1986). Phase-behavior of Concentrated Suspensions of Nearly Hard Colloidal Spheres. *Nature*, 320(6060), 340-342.
- Rabel, W. (1971). Wetting theory and its application to the study and use of the surface properties of polymers. 77(997-1006).
- Ramos, M. A., Gil, M. H., Schacht, E., Matthys, G., Mondelaers, W., & Figueiredo, M. M. (1998). Physical and chemical characterisation of some silicas and silica derivatives. *Powder Technology*, 99(1), 79-85.
- Ramsden, W. (1903). The separation of solid materials on the surface of solutions and suspensions. Observations concerning surface diaphragms, foam blisters, emulsions and mechanical coagulation. 72(156-164).
- Safouane, M., Langevin, D., & Binks, B. P. (2007). Effect of particle hydrophobicity on the properties of silica particle layers at the air-water interface. *Langmuir*, 23(23), 11546-11553.
- Schmidt, H., Scholze, H., & Kaiser, A. (1984). Principles of Hydrolysis and Condensation Reaction of Alkoxysilanes. *Journal of Non-crystalline Solids*, 63(1-2), 1-11.
- Schmitt, V., Arditty, S., & Leal-Calderon, F. (2004). *Emulsions : Structure, Stability and Interactions*, Ch. 17. Elsevier.
- Schope, H. J., Bryant, G., & Megen, W. v. (2006). Two-step crystallization kinetics in colloidal hard-sphere systems. *Physical Review Letters*, 96(17), 175701.
- Schulman, J. H., & Leja, J. (1954). Control of Contact Angles At the Oil-water-solid Interfaces - Emulsions Stabilized By Solid Particles (baso4). *Transactions of the Faraday Society*, 50(6), 598-605.
- Sears, G. W. (1956). Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica By Titration With Sodium Hydroxide. *Analytical Chemistry*, 28(12), 1981-1983.
- Simovic, S., & Prestidge, C. A. (2003). Adsorption of hydrophobic silica nanoparticles at the PDMS droplet-water interface. *Langmuir*, 19(20), 8364-8370.
- Simovic, S., & Prestidge, C. A. (2003b). Hydrophilic silica nanoparticles at the PDMS droplet-water interface. *Langmuir*, 19(9), 3785-3792.
- Simovic, S., & Prestidge, C. A. (2004). Nanoparticles of varying hydrophobicity at the emulsion droplet-water interface: Adsorption and coalescence stability. *Langmuir*, 20(19), 8357-8365.
- Simovic, S., & Prestidge, C. A. (2007). Nanoparticle layers controlling drug release from emulsions. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 67(1), 39-47.
- Sindorf, D. W., & Maciel, G. E. (1983). Si-29 Nuclear Magnetic-resonance Study of Hydroxyl Sites On Dehydrated Silica-gel Surfaces, Using Silylation As A Probe. *Journal of Physical Chemistry*, 87(26), 5516-5521.
- Sneh, O., & George, S. M. (1995). Thermal-stability of Hydroxyl-groups On A Well-defined Silica Surface. *Journal of Physical Chemistry*, 99(13), 4639-4647.

- Snyder, M. A., Lee, J. A., Davis, T. M., Scriven, L. E., & Tsapatsis, M. (2007). Silica nanoparticle crystals and ordered coatings using lys-sil and a novel coating device. *Langmuir*, 23(20), 9924-9928.
- Stamou, D., Duschl, C., & Johannsmann, D. (2000). Long-range attraction between colloidal spheres at the air-water interface: The consequence of an irregular meniscus. *Physical Review E*, 62(4), 5263-5272.
- Stancik, E. J., Kouhkan, M., & Fuller, G. G. (2004). Coalescence of particle-laden fluid interfaces. *Langmuir*, 20(1), 90-94.
- Stiller, S., Gers-Barlag, H., Lergenmueller, M., Pflucker, F., Schulz, J., Wittern, K. P., et al. (2004). Investigation of the stability in emulsions stabilized with different surface modified titanium dioxides. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 232(2-3), 261-267.
- Stober, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid And Interface Science*, 26, 62-69.
- Studart, A. R., Shum, H. C., & Weitz, D. A. (2009). Arrested Coalescence of Particle-coated Droplets into Nonspherical Supracolloidal Structures. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(12), 3914-3919.
- Subramaniam, A. B., Abkarian, M., Mahadevan, L., & Stone, H. A. (2005). Non-spherical bubbles. *Nature*, 438(7070), 930-930.
- Subramaniam, A. B., Abkarian, M., Mahadevan, L., & Stone, H. A. (2006). Mechanics of interfacial composite materials. *Langmuir*, 22(24), 10204-10208.
- Sutra, P., Fajula, F., Brunel, D., Lentz, P., Daelen, G., & Nagy, J. B. (1999). Si-29 and C-13 MAS-NMR characterization of surface modification of micelle-templated silicas during the grafting of organic moieties and end-capping. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 158(1-2), 21-27.
- Sztukowski, D. M., & Yarranton, H. W. (2005). Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability. *J Colloid Interface Sci*, 285(2), 821-33.
- Tambe, D. E., & Sharma, M. M. (1994). The Effect Of Colloidal Particles On Fluid-Fluid Interfacial Properties And Emulsion Stability. *Advances In Colloid And Interface Science*, 52, 1-63.
- Tarimala, S., & Dai, L. L. (2004). Structure of microparticles in solid-stabilized emulsions. *Langmuir*, 20(9), 3492-3494.
- Taylor, P. (1998). Ostwald ripening in emulsions. *Advances In Colloid and Interface Science*, 75(2), 107-163.
- Thieme, J., Abend, S., & Lagaly, G. (1999). Aggregation in Pickering emulsions. *Colloid and Polymer Science*, 277(2-3), 257-260.
- Thorsen, T., Roberts, R. W., Arnold, F. H., & Quake, S. R. (2001). Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Physical Review Letters*, 86(18), 4163-4166.
- Tripp, C. P., & Hair, M. L. (1992). An Infrared Study of the Reaction of Octadecyltrichlorosilane With Silica. *Langmuir*, 8(4), 1120-1126.
- Ulman, A. (1991). *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. San Diego: Academic Press.

- Umbanhowar, P. B., Prasad, V., & Weitz, D. A. (2000). Monodisperse emulsion generation via drop break off in a coflowing stream. *Langmuir*, 16(2), 347-351.
- Vanblaaderen, A., & Vrij, A. (1993). Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organo-silica Spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 156(1), 1-18.
- Vanblaaderen, A., Peetermans, J., Maret, G., & G., J. K. (1992). Long-time Self-diffusion of Spherical Colloidal Particles Measured With Fluorescence Recovery After Photobleaching. *Journal of Chemical Physics*, 96(6), 4591-4603.
- Vignati, E., Piazza, R., & Lockhart, T. P. (2003). Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion. *Langmuir*, 19(17), 6650-6656.
- Vignes, J. a. (1997-1998). *Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux* (Vol. 134). Cachan: Union des Physiciens SFC.
- Wang, D. Y., Duan, H. W., & Mohwald, H. (2005). The water/oil interface: the emerging horizon for self-assembly of nanoparticles. *Soft Matter*, 1(6), 412-416.
- Wang, H., & Hobbie, E. K. (2003). Amphiphobic carbon nanotubes as macroemulsion surfactants. *Langmuir*, 19(8), 3091-3093.
- Wang, W. X., Zhou, Z., Nandakumar, K., Xu, Z. H., & Masliyah, J. H. (2004). Effect of charged colloidal particles on adsorption of surfactants at oil-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(2), 625-630.
- Xia, L. X., Cao, G. Y., Lu, S. W., Liu, Q., & Tong, S. R. (2006). Demulsification of solids-stabilized emulsions under microwave radiation. *Journal of Macromolecular Science-pure and Applied Chemistry*, A43(1), 71-81.
- Xiao, Q., Tan, X. K., Ji, L. L., & Xue, J. (2007). Preparation and characterization of polyaniline/nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites via a novel Pickering emulsion route. *Synthetic Metals*, 157(18-20), 784-791.
- Yan, N. X., Gray, M. R., & Masliyah, J. H. (2001). On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 193(1-3), 97-107.
- Yan, N., & Masliyah, J. (1993). Solids-stabilized oil-in-water emulsions: Scavenging of emulsion droplets by fresh oil addition. 75(123-132).
- Yokoi, T., Sakamoto, Y., Terasaki, O., Kubota, Y., Okubo, T., & Tatsumi, T. (2006). Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids. *Journal of The American Chemical Society*, 128(42), 13664-13665.
- Yokoi, T., Wakabayashi, J., Otsuka, Y., Fan, W., Iwama, M., Watanabe, R., et al. (2009). Mechanism of Formation of Uniform-Sized Silica Nanospheres Catalyzed by Basic Amino Acids. *Chemistry of Materials*, 21, 3719-3729.
- Yuyama, H., Watanabe, T., Ma, G. H., Nagai, M., & Omi, S. (2000). Preparation and analysis of uniform emulsion droplets using SPG membrane emulsification technique. *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects*, 168(2), 159-174.
- Zang, D. Y., Stocco, A., Langevin, D., Wei, B. B., & Binks, B. P. (2009). An ellipsometry study of silica nanoparticle layers at the water surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(41), 9522-9529.

Zhuravlev, L. T. (1987). Concentration of Hydroxyl-groups On the Surface of Amorphous Silicas. *Langmuir*, 3(3), 316-318.

Zhuravlev, L. T. (2000). The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 173(1-3), 1-38.

# Annexes

## Acquisition des données SAXS

Le montage SAXS au LIONS est à collimation ponctuelle avec source au cuivre couvrant une échelle de  $q$  allant de  $1.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  à  $6.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . Les images sont acquises sur détecteur MAR300. Le regroupement radial de ces images permet ensuite le calcul du profil d'intensité en fonction du vecteur de diffusion  $q$ . La cellule utilisée pour la caractérisation SAXS est une cellule à épaisseur variable comportant deux fenêtres de kapton®. L'épaisseur est réglée au moyen d'un pas de vis et contrôlée par mesure de la transmission de l'eau. Pour chaque échantillon, l'épaisseur est choisie de façon à obtenir une transmission de l'ordre de 30%, valeur de transmission optimale.

Chaque montage SAXS utilisé est préalablement calibré grâce à 2 échantillons de référence :

- le tétradécanol permet de déterminer précisément la distance échantillon-détecteur. En effet, son diagramme présente des pics très intenses dont les valeurs d'angle de diffusion sont parfaitement calibrées.
- le lupolen permet de calibrer l'intensité en échelle absolue. La courbe SAXS de ce polymère présente en effet un pic caractéristique à  $0,03 \text{ \AA}^{-1}$  dont l'intensité est exactement de  $6 \text{ cm}^{-1}$ . La calibration peut également être effectuée grâce à la mesure de la diffusion de l'eau qui, à  $25^\circ\text{C}$ , vaut  $0.016 \text{ cm}^{-1}$ , mais l'utilisation du lupolen donne un résultat plus précis de par la valeur plus élevée de l'intensité absolue.

Après acquisition et mise à l'échelle absolue des données expérimentales, la courbe de diffusion de la cuve vide est soustraite de la courbe de diffusion de l'échantillon, afin de s'affranchir de la contribution des fenêtres de la cuve ou des parois du capillaire utilisé.

On suppose initialement que les dispersions sont suffisamment diluées pour pouvoir négliger le facteur de structure. Il reste alors le volume et le facteur de forme à calculer. Pour cela, on fait d'abord une hypothèse quant à la forme des particules, puis on calcule le facteur de forme  $P(q)$  correspondant. La comparaison de l'intensité calculée avec l'intensité mesurée expérimentalement permet de valider ou non l'hypothèse initiale. En pratique, un programme écrit en Python permet de calculer l'intensité diffusée pour une forme modèle et d'ajuster les caractéristiques de la structure (rayon, polydispersité) de façon à correspondre au mieux aux données expérimentales.

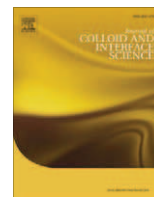




Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Colloid and Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis



## SAXS exploration of the synthesis of ultra monodisperse silica nanoparticles and quantitative nucleation growth modeling

Sarah Fouilloux<sup>a</sup>, Anthony Désert<sup>b</sup>, Olivier Taché<sup>a</sup>, Olivier Spalla<sup>a</sup>, Jean Daillant<sup>a</sup>, Antoine Thill<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire, IRAMIS, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup> University of Sciences and Technology of Bordeaux, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, F-33608 Pessac Cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 2 December 2009

Accepted 23 February 2010

Available online 26 February 2010

#### Keywords:

Silica

SAXS

TEM

Nucleation

Growth

Kinetic

### ABSTRACT

The production of highly monodisperse nanoparticles of precisely controlled size is a very important research field. It has important applications notably for the optical properties of nanoparticles (e.g. quantum dot) or nanoparticle assemblies (e.g. photonic band gap crystals) and for electromagnetic properties (e.g. information storage). Understanding monodisperse nanoparticle synthesis mechanism is based mostly on the Classical Nucleation Theory (CNT). It has been shown in the literature and in this work that CNT is able to predict the nanoparticle concentration and average size correctly. However, until recently only a few models based on CNT were able to predict the size distribution of the synthesized objects. In this work, we show that a CNT based model is not able to predict the size distribution of silica nanoparticles formed in a pure La Mer like nucleation growth process. Reasons for this discrepancy are discussed and should be taken into account to develop more complete models able to predict the size distribution especially if it is desired to use them as tools to optimize monodispersity.

© 2010 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

The synthesis of highly monodisperse inorganic nanoparticles with diameter close to 10 nm is a challenging task [1–3]. Such nanoparticles, especially when they are monodisperse, are very useful not only for theoretical studies but also for many practical applications (quantum dots, fluorescent nanoparticles, nanoparticle assemblies) [4–12].

Obtaining such small sizes using precipitation from solution implies an important role of the nucleation step. Indeed, nucleation of nanoparticles from supersaturated solution produces particles generally in the nanometer size range. The gap to 10 nm, controlled by growth law or aggregation, is small. This limits the influence of other growth mechanisms on the size dispersion. Thus the size distribution of very small nanoparticles is tightly linked to the nucleation step.

The nucleation growth process is known and studied since a long time [1,13,14], however, the quantitative experimental studies of this phenomenon for the precipitation of inorganic nanoparticles from solution are very rare [3,15] and no comparison between the predicted and experimental size distribution exists. This comes most probably from the fact that the nucleation step often lasts only a few seconds or less and involves very small and reactive objects, making the quantification of the process a challenging experimental problem. Several researchers have published

results on the nucleation steps of nanoparticles. The use of synchrotron based Small Angle X-ray Scattering proved very useful in this regard as it allows fast measurements of size and concentration of very small nanoparticles [15–20].

But, to our knowledge, none of these experimental studies managed to propose a full description of the results through quantitative modeling. This renders the nucleation step a rather mysterious part of the nanoparticle synthesis on which most have an opinion and are able to propose explanations of the effects of the experimental parameters, but few are able to rationalize these opinions into quantitative and predictive science.

Going from 'magic' chemical recipes toward a more rational approach requires the use of quantitative models and their validation with various chemical routes. Many models have been published and are used to describe the nucleation and growth of nanoparticles [15,21,22]. The range of validity of these models is however not established because the comparison with experimental data is required especially for the size distribution of the nanoparticles. In order to validate these models, simple and reproducible nanoparticle synthesis recipes that do not suffer from heterogeneous nucleation would be useful. One of the most explored synthesis producing monodisperse nanoparticles is the precipitation of silica from an alcoholic solution of TetraEthylOrthoSilicate (TEOS) and H<sub>2</sub>O catalyzed by NH<sub>3</sub> [23]. The Stöber precipitation of silica has been explored to identify the most pertinent parameters and the effect of concentration and compounds addition rate [24–34]. Several models have been developed to explain the observed monodispersity for the precipitation of silica using the Stöber method [35–38]. The

\* Corresponding author.

E-mail address: antoine.thill@cea.fr (A. Thill).



hypothesis of these models are sometimes very different and subject of much debate. Despite this impressive quantity of experimental data and theoretical work, chemists trying to prepare silica using the Stöber method are facing a very common difficulty to reproduce the final characteristic from one synthesis to the other. We believe that this mainly comes from the very high sensitivity of the protocol on the precise conditions of the nucleation stage. This part is controlled by highly non-linear responses especially toward modifications of the solution supersaturation. Small modifications in the supersaturation increase rate and amplitude are responsible for very different nanoparticle size distributions and growth conditions. In the Stöber method, the evolution of the solution supersaturation is linked not only to the temperature but also to the concentration of reactant  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$ . Thus, the rate of supersaturation cannot be controlled independently. The lack of reproducibility of the size distribution and the poor control of the supersaturation increase rate make it not an ideal system for model validation.

Very recently, Yokoi et al. [39,40] and later Hartlen et al. [41] reported a simple and reproducible synthesis route for producing silica nanoparticles between 15 and 20 nm. These synthesis are based on the very slow increase of the solution supersaturation and on the use of peptide for the silica condensation catalysis (L-lysine for Yokoi et al. [39] or L-arginine for Hartlen et al. [41]). The TEOS is introduced in an organic layer above the aqueous solution of peptide. Thus, three factors limit the increase rate of silica monomer in the aqueous solution. The first rate limiting process is the hydrolysis of TEOS which is also the main limiting step in the Stöber method [36]. Second, the interfacial area between the organic layer containing the TEOS molecules and the water phase responsible for the TEOS hydrolysis physically limits hydrolysis reaction. And third, the TEOS can be diluted in an inert oil (octane in Yokoi et al., cyclohexane in the Hartlen et al.). This dilution further limits the hydrolysis and allows the control of the water solution supersaturation increase rate. This very slow increase in the solution supersaturation is certainly responsible for the good reproducibility of the silica nanoparticle synthesis using this two-phase nucleation method. Indeed, in this way a La Mer like nucleation process takes place, with a single nucleation burst when a critical supersaturation is reached. Another interesting point of this protocol is the unusual monodispersity of the very small nanoparticles obtained. This is not the case for all previous studies where the nanoparticles of several tens of nanometers are not monodisperse at all or significantly less for the same size than the one obtained using such process [19,27]. Only synthesis involving microemulsions seems to produce the same range of monodispersity for this size range [20]. This may come from the fact that the alkaline aqueous solution of peptide is very favorable to guarantee the water solution supersaturation and the colloidal stability of the nuclei. This is not the case in alcoholic solutions where aggregation between nuclei is believed to explain a major part of the growing mechanism [25,35,38,42].

The objective of this paper is to take advantage of this new reproducible protocol to explore in a quantitative way the nucleation/growth of the silica particles. As pointed out for example by Green et al. [27], we have tried to measure the nucleation/growth together with the supersaturation. Classical Nucleation Theory is the most widely used model to explain and try to predict nucleation growth processes. Our results are compared to the prediction of a nucleation growth model based on the CNT [15,22].

## 2. Experimental methods

### 2.1. Chemicals

The chemicals, TetraEthylOrthoSilicate (TEOS), L-arginine, Aceton, Cyclohexane were supplied by Aldrich and used as received.

High-purity deionized water (18.2 M $\Omega$  cm) was produced using Millipore Milli-Q Gradient system. Deuterium oxide was obtained from Euriso-Top (France).

### 2.2. Synthesis protocol

The synthesis follows the same protocol as in Hartlen et al. [41]. It is performed in a 40 ml vial thermostated with hot water circulation at 60 °C. Twenty milliliter of a 6 mM L-arginine solution is first introduced in the vial with a 1 cm Teflon coated stirring bar. A volume between 0 and 10 ml of cyclohexane is added. The two-phase solution is left to warm for several minutes under agitation. The stirring rate is fixed such that the top organic layer is left almost undisturbed and the water phase is well mixed. The same agitation speed is used throughout all experiments. Once the solution reaches 60 °C, 2–20 mmol of TEOS is added to the organic phase.

The reaction is kept at constant stirring speed and temperature for at least 24 h. On one experiment, the water phase is circulated through a Small Angle X-ray Scattering (SAXS) sample cell for continuous monitoring of the nanoparticles growth. At the end of the synthesis, all samples are measured using SAXS.

Two parameters are systematically varied, the ratio  $R$  between cyclohexane and TEOS and the total quantity of TEOS at fixed ratio between cyclohexane and TEOS. Table 1 displays the tested synthesis conditions.

### 2.3. NMR measurements

[ $^1\text{H}$ ] NMR experiments are performed at 300 MHz using a Bruker DRX300 spectrometer. Measurements are performed at 25 °C under careful temperature regulation. The duration of the 90° pulse is ca. 11 ms. 1D NMR spectra are collected using 16 K data points. For each measurement, 470  $\mu\text{l}$  of aqueous phase is mixed with 20  $\mu\text{l}$  of  $\text{D}_2\text{O}$  and 20  $\mu\text{l}$  of acetone used as an internal standard. The concentration of ethanol is obtained using the integration of the  $\text{CH}_3$  peaks at 1.4 ppm compared to the integration of the  $\text{CH}_3$  peak of acetone of known concentration.

### 2.4. SAXS measurements

SAXS is a powerful technique to probe the size, shape, polydispersity and concentration of nanoparticles *in situ*. The scattered intensity  $I(q)$  is measured as a function of the scattering wave vector  $q = (4\pi\sin(\theta/2))/\lambda$  where  $\lambda$  is the wavelength of the incident X-ray beam ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) and  $\theta$  is the scattering angle. The measure-

**Table 1**

Parameters used for the silica nanoparticles synthesis. The asterisk (\*) indicates the sample for which the measurements as a function of time have been performed.

L-arginine 6 mM; agitation 250 rpm, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$			
Vial ( $\text{cm}^3$ )	$V_{\text{TEOS}}$ ( $\text{cm}^3$ )	$V_c$ ( $\text{cm}^3$ )	$R = \frac{V_c}{V_{\text{TEOS}}}$
40	1.6	0	0
40	1.6	0.7	0.44
40*	1.6	1.3	0.8
40	1.6	2.0	1.25
40	1.6	3.2	2.0
40	1.6	4.0	2.5
40	0.8	0.65	0.8
40	1.2	1.0	0.8
40	1.6	1.3	0.8
40	2.7	2.2	0.8
40	3.8	3.1	0.8
40	5.0	4.0	0.8
200	11.2	0	0.0
200	11.2	9.1	0.8

ments are performed on a laboratory SAXS apparatus described by Zemb et al. [43]. Since this publication, the following modifications have been performed. The X-ray source is a copper rotating anode operated at 3 kW using a micro focused source. We use a multilayer Xenocs mirror to obtain a monochromatic parallel X-ray beam. The beam is collimated using three slits under vacuum. The sample is placed at 230 cm after the mirror and at 122 cm from the detector plane. A beam stopper is placed under vacuum before the detector. The detector is a Mar300, an automatic imageplate based system from Marresearch.

The sample measurements are performed using a specially designed sample cell that allows variable beam path length. The sample thickness is first set to 1 mm and a scattering picture is obtained on the detector after an accumulation time of 1800 s for *in situ* kinetic measurements or 3600 s for *ex situ* final size measurement. Then a second X-ray scattering image is obtained for the empty sample cell on the detector for the same counting time. The two pictures are radially averaged and normalized with standard procedures to give the scattered intensity of the sample (in  $\text{cm}^{-1}$ ). For the experiment where the growth kinetic is followed with time, the measurement procedure is repeated continuously for 1 mm thickness with a 600 s pause between each 1800 s acquisition time.

### 3. Data analysis

For a suspension of uniform non-interacting spherical particles, the scattered intensity is given by

$$I(q) = N(\rho_p^e - \rho_s^e)^2 V^2 P(q), \quad (1)$$

where  $N$  is the number density of spherical particles ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\rho_p^e$  and  $\rho_s^e$  are the scattering length densities ( $\text{cm}^{-2}$ ) of the particle and the solvent respectively,  $V$  is the volume ( $\text{cm}^3$ ) of the spherical particles and  $P(q)$  is the form factor for a sphere of radius  $r$  [44].

For a given particle size, the amplitude of the scattered intensity is proportional to  $N(\Delta\rho)^2$  which depends on a combination of the particle concentration through  $N$  and the particle mass density  $\rho$  through the scattering length density contrast between the particle and the solvent. There is a proportional relationship between  $\rho_p^e$  and the density  $\rho$  for  $\text{SiO}_2$  given by  $\rho_p^e = 8.48 \times 10^{10} \rho$  ( $\text{cm}^{-2}$ ).

The experimental scattered intensity is modeled by a Gaussian distribution of spherical particles using Eq. (1). The average size and polydispersity are obtained from the shape of the scattering curve. The value of  $N(\Delta\rho)^2$ , is then extracted from the amplitude of the scattered intensity. Values of  $N(\Delta\rho)^2$  are given instead of  $N$  in order not to depend on an hypothesis about the value of the particle mass density  $\rho$ . An hypothesis of  $\rho$  for the precipitated  $\text{SiO}_2$  is indeed necessary to obtain  $N$  and thus the reaction yield.

### 4. Model

The evolution of the nanoparticle size as a function of the synthesis time is analyzed in light of a model [15] based on the Classical Nucleation Theory (CNT) coupled with terms describing the growth and dissolution of nanoparticle. In the particular case of the present synthesis protocol, the initial solution is a L-arginine solution free from silica precursors at  $\text{pH} = 10.3 \pm 0.1$ . The quantity of  $\text{Si}(\text{OH})_4$  and associated polymerized species increase slowly through the hydrolysis of the TEOS. Hydrolysis of TEOS is indeed the limiting step in the nucleation growth of silica nanoparticles. In the present case, it is also limited by the interface between the organic and aqueous phases. The fraction of soluble silica monomer noted  $\phi_i$  increases very slowly and thus the supersaturation  $S$  of the solution increases slowly as well.  $S$  is defined by

$S = (\phi_i - \phi_p)/\phi_{eq}$ , where  $\phi_p$  is the concentration of Si in the particles and  $\phi_{eq}$  is the equilibrium solubility of the silica formed.

The evolution of  $S$  not only results from the slow diffusion in the aqueous phase of freshly formed  $\text{Si}(\text{OH})_4$  molecules. Three other processes act on the temporal evolution of  $S$ . First, the nucleation of new silica nanoparticles and the growth of existing silica nanoparticles tend to decrease  $S$ , and the dissolution of some silica nanoparticles tend to increase it. It is possible to present the result of such mass balance as:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\frac{d\phi_i}{dt} - \int_{r_0} N(r) \frac{dv(r)}{dt} dr + v_0 J_- - v J_+}{\phi_{eq}}, \quad (2)$$

where  $N(r)$  is the number of particles of size  $r$  at a given time,  $v(r)$  is their volume,  $J_-$  is the instantaneous rate of total dissolution of particles reaching a minimal volume  $v_0$  and  $J_+$  is the instantaneous rate of nucleation of new particles of volume  $v_c$ .

In the framework of classical models, all terms in Eq. (2) can be linked to the supersaturation of the solution. For the growth term, it has been shown [22] that the rate of growth of particles is linked to the supersaturation by:

$$\frac{dv(r)}{dt} = 4\pi r^2 K \phi_{eq} (S - \exp^{r^*/r}), \quad (3)$$

where  $r^* = 2\gamma v_m/kT$  is the capillary radius,  $\gamma$  is the surface energy of silica, and  $v_m$  is taken as the molecular volume of  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . The term  $K$  in Eq. (3) can have two values depending on the rate limiting mechanism in the growth. If the growth is diffusion limited then  $K = D/r$  with  $D$  the diffusion coefficient of the silica monomer. If the growth is limited by the chemical reaction at the interface of the growing particle, then  $K$  is a surface reaction constant (in  $\text{m s}^{-1}$ ).

The instantaneous nucleation rate is also linked to the supersaturation of the solution and to the thermodynamic properties of the solid/solution interface through  $\gamma$ :

$$J_+ = \beta^* \phi_i \exp^{\frac{\Delta G_c}{kT}}, \quad (4)$$

with

$$\frac{\Delta G_c}{kT} = \frac{16\pi\gamma^3 v_m^2}{3(kT)^3} \frac{1}{\ln(S)^2} = \frac{A}{\ln(S)^2}, \quad (5)$$

and the critical radius of the nuclei:

$$r_c = \frac{r^*}{\log(S)}. \quad (6)$$

In Eq. (4),  $\beta^*$  is the nucleation rate constant. It is a parameter accounting for the reactivity of the system, and its value may vary in a very important range from an system to the other [45]. Introducing Eqs. (3) and (4) into Eq. (2) allows one to solve the equation for the temporal evolution of  $r$  due to both nucleation and growth. The only unknown parameters are  $\gamma$ , the temporal evolution of  $\phi_i$ , the solubility of the formed nanoparticles  $\phi_{eq}$ , and the nucleation rate constant  $\beta^*$ .

The following parameters are used for the simulation (see discussion). The surface energy of silica is estimated to be  $\gamma = 0.046 \text{ J m}^{-2}$ , the molecular volume of the hydrolyzed TEOS is  $v_m = 39.8 \text{ \AA}^3$  and the solubility of amorphous silica is calculated using:

$$\phi_{eq} = N_a 10^{\left(\frac{-810}{T} + 4.82\right)} / M_{\text{Si}(\text{OH})_4} \quad (7)$$

where  $N_a$  is the Avogadro number and  $M_{\text{Si}(\text{OH})_4}$  is the molar mass of the monomers. At  $60^\circ\text{C}$ , Eq. (7) gives a solubility of  $\phi_{eq} = 1.53 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  (corresponding to 244 mg/l). Details of the resolution and thorough discussion on the model can be found elsewhere [15].

## 5. Results

From the SAXS measurements, it is possible to obtain the radius and concentration ( $N\Delta\rho^2$ ) of the nanoparticles in solution. To make this analysis, we assume a Gaussian distribution of nanoparticles radius. The particle radius  $r$  and number density  $N$  can be obtained for each SAXS curve thanks to the oscillations at large  $q$  of the scattered signal, which allows a precise and independent determination of the particle size. Indeed, a good fit of the scattered intensity oscillations is obtained only by using narrow size distribution. Fig. 1 illustrates the fitting of the experimental signal with a Gaussian distribution and the effect of a size shift.

It is clearly observed that a small variation of the average particle size by only 0.5 nm in the model creates a strong mismatch between the experimental and calculated curves. With the determined average radius, it only exists a single value for  $N\Delta\rho^2$  that allows a good fit of the scattered intensity over the entire  $q$ -range available. This SAXS analysis has been performed for several synthesis conditions (see Table 1).

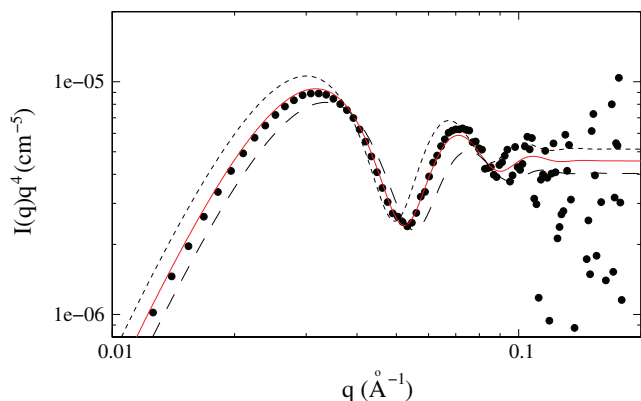
The validity of the assumption of a Gaussian like distribution of the radius can be checked by TEM analysis of the nanoparticles. Fig. 2 shows a TEM image of the synthesized nanoparticles after 72 h reaction time in 20 ml solution of 6 mM L-arginine, 3.2 ml TEOS and 2.6 ml cyclohexane. The size distribution is shown in the figure inset. The Gaussian shape of the curve is clearly very close to the experimentally determined shape of the size distribution. The radius and polydispersity index, as measured from TEM and SAXS analysis, are very close (TEM:  $r = 20$  nm, PDI = 1.015; SAXS:  $r = 20.2$  nm, PDI = 1.026).

The polydispersity index (PDI) at the end of the synthesis is defined as follows:

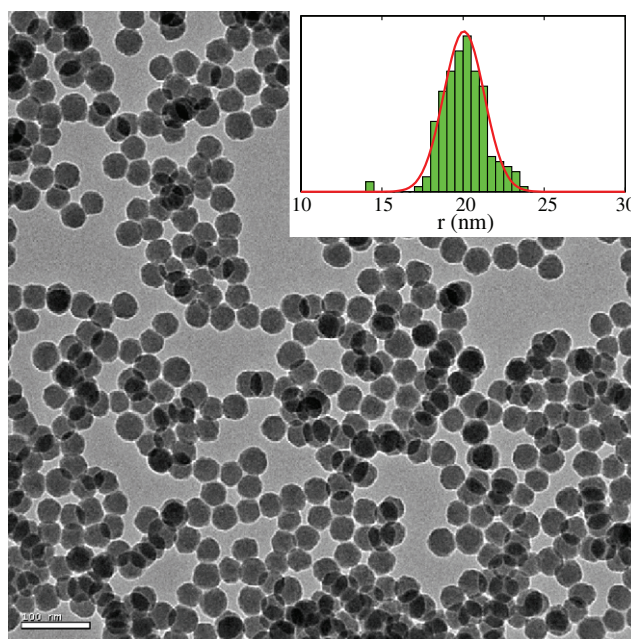
$$PDI = \frac{\sum_i n_i \sum_i n_i r_i^4}{\sum_i n_i r_i \sum_i n_i r_i^3}, \quad (8)$$

where  $n_i$  is the number of particles of radius  $r_i$  counted in bin number  $i$  of the size distribution histogram. The PDI is less than 1.1 for all the synthesis conditions.

For one condition, the full time evolution of the radius and concentration of nanoparticles in the aqueous solution has been measured. The evolution of the scattered intensity for some reaction times is presented in Fig. 3. The synthesis is made with a cyclohexane/TEOS volume ratio of 0.8 and a TEOS volume of 1.6 ml. During the first two hours of reaction, no measurable scattered intensity is detected. Then, both the scattered intensity extrapolated at zero



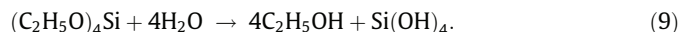
**Fig. 1.** Scattered intensity of the nanoparticles in the aqueous phase after 11 h of reaction times in a two-phase reactor at 60 °C with 1.6 ml of TEOS and without cyclohexane. The solid line corresponds to an average radius of  $8.1 \pm 1.1$  nm with  $N\Delta\rho^2 = 8.59 \times 10^{36} \text{ cm}^{-7}$ . The dotted curves correspond to shifts in average radius of 0.5 nm with the same standard deviation and  $N\Delta\rho^2$  value.



**Fig. 2.** TEM image of the synthesized nanoparticles with  $R = 0.8$  and  $V_{TEOS} = 3.8$  ml in 20 ml solution of 6 mM L-arginine at 60 °C for 72 h. The inset shows the size distribution histogram. The line correspond to a Gaussian distribution with  $r_m = 20$  nm and standard deviation  $\sigma = 1.25$  nm.

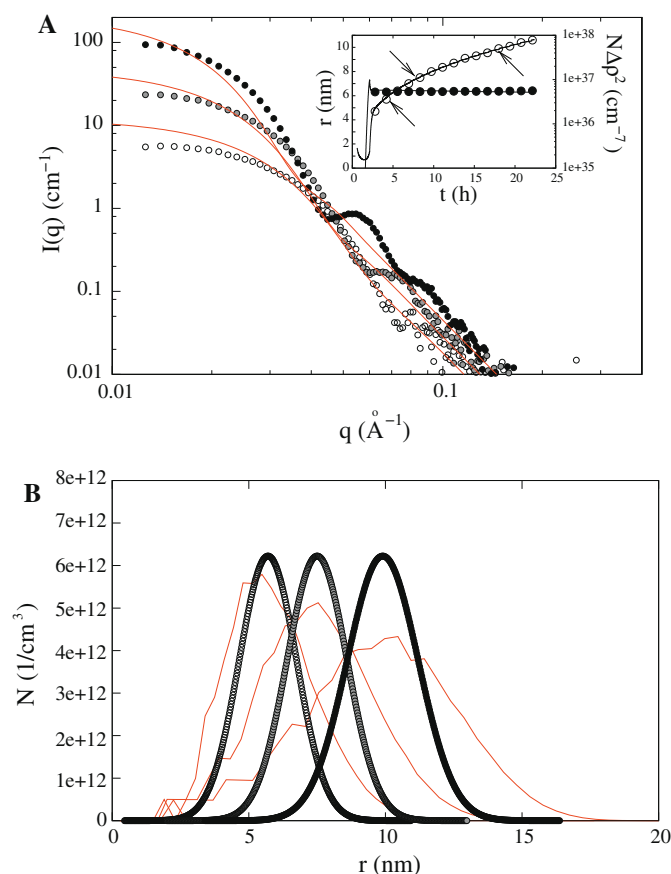
scattering vector  $I_0$  and the shape of the scattering curve evolve with time. The inset in Fig. 3 gives the time evolution of the average radius and the value of  $N\Delta\rho^2$  used for the adjustment of the SAXS intensity. It is clear from these results that while the radius increases, the concentration and density of the particles barely change. The polydispersity of the size distribution evolve also slowly (not shown).

In order to control the nucleation growth conditions of the particles two parameters can be easily modified. First, the total quantity of TEOS introduced in the organic layer and second the ratio  $R$  of volumes between cyclohexane and TEOS. These two parameters modify the rate and the time at which hydrolyzed TEOS concentration is changed in the aqueous layer. The global reaction between TEOS and water can be written as:



Thus the release of one silicic acid is accompanied by the formation of four ethanol molecules. [ $^1H$ ] NMR experiments allow to measure the evolution of the ethanol concentration in the aqueous phase as a function of the reaction time. For a typical experiment with 1.6 ml of TEOS and  $R = 0.8$  (1.3 ml of cyclohexane) the weight fractions after complete hydrolysis are 0.8957, 0.045, 0.059 for water, ethanol and cyclohexane. At 30 °C, de Doz et al. [46] studied the liquid–liquid phase diagram of water/cyclohexane/ethanol. They found that less than 2% of ethanol is in the organic layer for a mixture with weight fractions of 0.463, 0.0586, 0.4784 for respectively water, ethanol and cyclohexane. Thus, the majority of the ethanol present after TEOS hydrolysis is found in the aqueous phase. Therefore the measured concentrations of ethanol in the aqueous phase correspond to four times the silica concentration. Using this result it is possible to obtain the remaining volume of TEOS in the organic layer. Fig. 4 shows the amount of remaining TEOS in the organic layer for  $R = 0$  and 0.8 as a function of the reaction time. The increase of ethanol concentration with the reaction time clearly depends on the ratio  $R$  between cyclohexane and TEOS. The rate of TEOS hydrolysis is not a simple function of the dilution of the TEOS by the cyclohexane. For the same ratio  $R$ , the hydrolysis rate is not



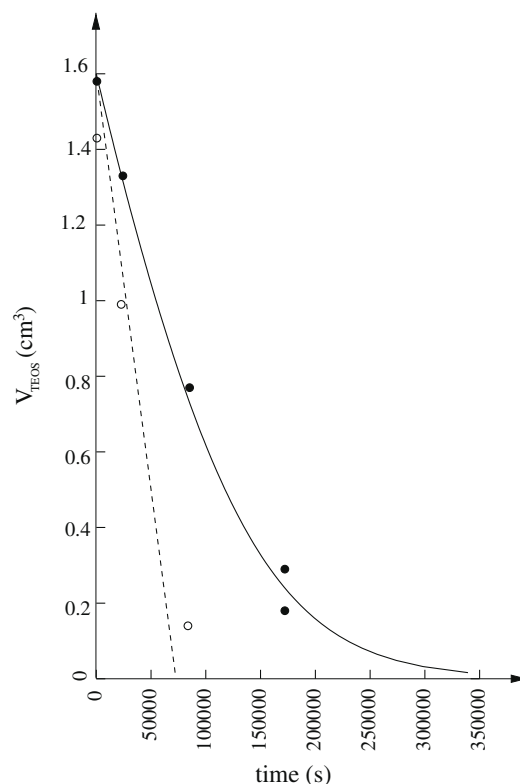


**Fig. 3.** (A) The scattered intensity after 4, 10 and 18 h of reaction time with 1.6 ml of *TEOS*  $R = 0.8$  at 60 °C. The inset shows the value of  $r$  and  $N\Delta\rho^2$  obtained assuming a Gaussian size distribution for the particles. The black lines in the inset are the fits to the CNT model. The lines in the main figure are the scattered intensities using the size distributions predicted by the nucleation growth model (see discussion). (B) The Gaussian size distributions used to fit the experimental scattered intensities at 4, 10 and 18 h compared to the size distributions predicted by the nucleation growth model (lines) (see discussion).

the same in a 40 ml or a 200 ml vial. The rate certainly also depends on the geometry of the vial, on the stirring conditions of the aqueous layer and on the reaction temperature. In the following, we will only discuss the results obtained at constant agitation speed and temperature in the 40 ml reactor.

The radius can be varied from 8 to more than 25 nm by changing the *TEOS* volume at a fixed ratio between cyclohexane/*TEOS*. Fig. 5 shows the evolution of the particle radius and number after 24–96 h of reaction as a function of the initial volume of *TEOS* in the solution with a ratio  $R = 0.8$ .

The size reached by the nanoparticles after 24 h (circles in Fig. 5) is almost independent of the total *TEOS* volume introduced in the reactor. The polydispersity index (not shown) remains almost constant (between 1.02 and 1.05) over the studied  $V_{TEOS}$  range. However, the value of  $N\Delta\rho^2$  changes with the initial volume of *TEOS*. Indeed, up to 1.8 ml of *TEOS*,  $N\Delta\rho^2$  is almost constant between  $2.5 \times 10^{36}$  and  $3 \times 10^{36}$  cm<sup>-7</sup>, then  $N\Delta\rho^2$  decreases with the increase of  $V_{TEOS}$  down to  $0.5 \times 10^{36}$  cm<sup>-7</sup> for 5 ml of *TEOS* and  $R = 0.8$ . From SAXS measurements, it is possible to obtain the reaction yield. Indeed, for a given assumption of  $\rho$ , SAXS gives the average radius and number density of nanoparticles. Therefore, the amount of Si in the nanoparticles can be compared to the introduced amount of Si with the *TEOS*. With a density of 2.2 g/cm<sup>3</sup>, we obtain for 24 h yields of 50%, 74%, 59%, 22%, 8.4%, 19% for respectively  $V_{TEOS}$  of 0.8, 1.2, 1.6, 2.7, 3.8, 5 ml. The non-monotonic variation of the yields for the different experiments certainly

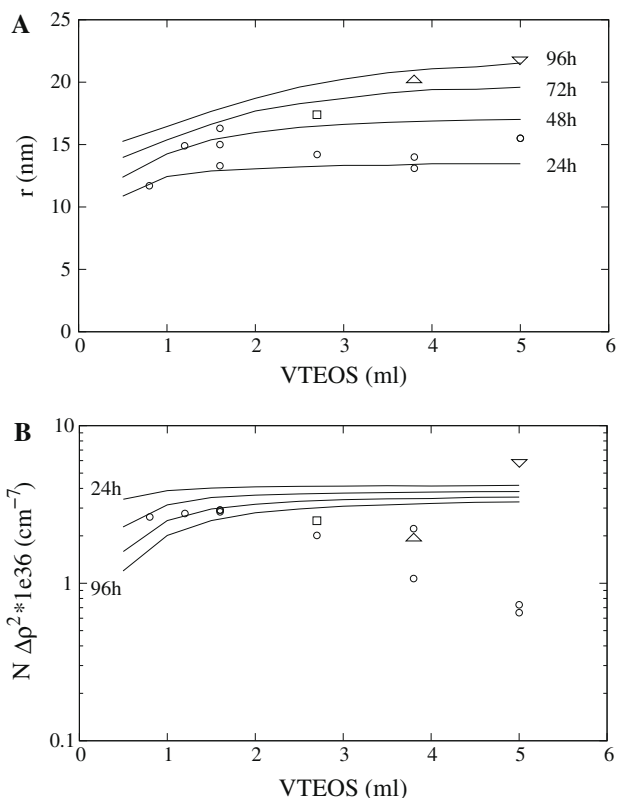


**Fig. 4.** Evolution of the remaining *TEOS* volume in the organic layer of the 40 ml reactor for  $R = 0$  ( $\circ$ ) and  $R = 0.8$  ( $\bullet$ ) with the same starting  $V_{TEOS} = 1.6$  ml. The lines are model fitting of the experimental data to Eq. (10) using a maximum rate of *TEOS* hydrolysis of  $9 \times 10^{-5}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (see discussion).

comes from modification of the *TEOS* hydrolysis rate. The shape of the *TEOS* water interface and the precise mixing conditions play an important role and perfect reproducibility is difficult to guaranty from one experiment to the other. It is interesting to note that the time required for reaching a complete reaction is very long and increases with the total quantity of *TEOS*. This is in agreement with the NMR measured hydrolysis rates. Indeed, about 96 h are required for the complete hydrolysis of 1.6 ml of *TEOS* with  $R = 0.8$  in the typical reaction condition (see discussion). Several syntheses have been performed for longer than 24 h. It is observed (square and triangles in Fig. 5) that the radius increases and the particle number density decreases when the total quantity of *TEOS* increase. A radius of 20 nm is reached for 5 ml of *TEOS* after 96 h.

Fig. 6 presents the average radius and the values of  $N\Delta\rho^2$  obtained after 24 h of reaction time when the ratio  $R$  between cyclohexane and *TEOS* is changed. The polydispersity index (not shown) slightly increases with  $R$ , reaching 1.06 for  $R = 2.5$ . The organic layer is changed from 1.6 ml of pure *TEOS* ( $R = 0$ ) to a diluted *TEOS* in cyclohexane with a maximum ratio  $V_c/V_{TEOS}$  of 2.5 at fixed volume of *TEOS*. From NMR, it is observed that this dilution of the *TEOS* in the organic layer significantly reduces the increase rates of Si in the aqueous phase. The radius of the nanoparticles after 24 h slightly increases with the increase of cyclohexane in the organic layer. The value of  $N\Delta\rho^2$  is significantly decreased from  $9 \times 10^{36}$  to  $10^{36}$  cm<sup>-7</sup>. As in the case of the variation of the volume of *TEOS*, the reaction is not completed after 24 h. The reaction yield after 24 h is a function of the added volume of cyclohexane. The more cyclohexane, the lower the reaction yield after 24 h due to the lower hydrolysis rate as measured by NMR.

We have observed that the Hartlen et al. [41] protocol produces highly monodisperse silica nanoparticles. It is a robust and reproducible synthesis protocol. The time evolution of the nanoparticle



**Fig. 5.** Evolution of (A) the average particle radius  $r$  and (B)  $N \Delta \rho^2$  as a function of total initial volume of TEOS with a ratio cyclohexane/TEOS of 0.8. The experimental points are measured at 24 (circles), 36 (square), 72 (up-triangle) and 96 h (down-triangle) after the cyclohexane TEOS addition. The lines are the result of the CNT model (see discussion).

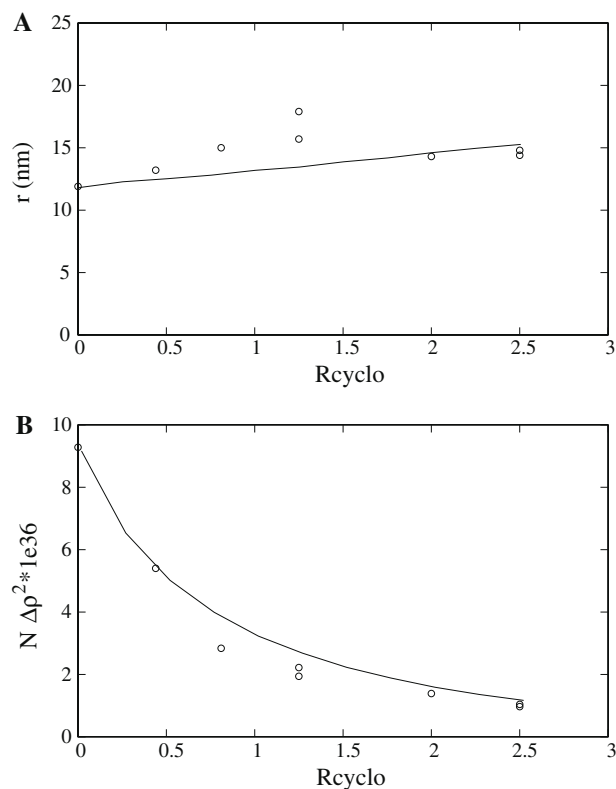
growth was monitored for several conditions and shows a growth at a constant particle concentration and density. This system is a very interesting chemical reaction that should allow quantitative comparison of the results with the nucleation growth theory. The prediction of the nanoparticles number concentration obtained for the different conditions is a very important goal of the modeling. A major question is to examine whether the model based on CNT is able to reproduce the astonishing monodispersity of the present synthesis. The comparison of the model and the experimental results and the determination of the pertinent parameters for the nucleation growth of SiO<sub>2</sub> from TEOS will be discussed in the following section.

## 6. Discussion

The evolution of the aqueous solution supersaturation with time is important to understand the homogeneous nucleation and growth of the silica nanoparticles. [<sup>1</sup>H] NMR measurement of the concentration of ethanol in the aqueous phase is an indirect measure of the quantity of hydrolyzed TEOS as a function of the reaction time. If TEOS hydrolysis mainly occurs at the interface between water and the organic layer, it is possible to relate the decrease of the TEOS volume in the organic layer (or increase in the aqueous solution) to the ratio  $R$  between cyclohexane and TEOS. Indeed, the evolution of the TEOS volume in the organic layer can be described by the equation:

$$V_{TEOS}(0) - V_{TEOS}(t) + V_c \ln \frac{V_{TEOS}(0)}{V_{TEOS}(t)} = K_h t, \quad (10)$$

where  $K_h$  is a parameter depending on the reactor geometry and agitation conditions that gives the maximum hydrolysis rate when



**Fig. 6.** Evolution of (A) the average particle radius  $r$  and (B)  $N \Delta \rho^2$  of as a function of the ratio  $R = V_c/V_{TEOS}$  for an initial volume of TEOS of 1.6 ml. The experimental points are measured after 24 h of reaction times in a diphasique reactor at 60 °C. The lines are the result of the CNT model (see discussion).

no cyclohexane is present. In this case, Eq. (10) reduces to a linear decrease of the TEOS volume in the organic layer with time. When cyclohexane is present, the decrease rate is reduced and no longer linear at large times. The NMR measurements of the ethanol concentration in the aqueous phase can be transformed into the remaining quantity of TEOS in the organic layer. Doing so it is possible to adjust the value of  $K_h$  to fit the observed data. A value of  $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  is found for  $K_h$ . Fig. 4 shows the shape of the curves relating the remaining TEOS volume to the reaction time.

The initial pH is controlled by the quantity of L-arginine introduced in the aqueous phase. For 6 mM, we have an initial pH of  $10.3 \pm 0.1$ . Measurements performed at the end of the reaction give a pH of 8.5. At 60 °C for this pH range, the solubility of amorphous silica is about 250 mg/l [47]. With the highest rate of TEOS hydrolysis, when  $R = 0$ , it takes 6 min to reach the solubility. One and a half hour is required in the case of the lowest rate. The dilution of the TEOS molecules in the organic layer allows the control in a relative wide range of the increase rate of the solution supersaturation. It is possible to use Eq. (10) to impose the temporal evolution of the solution saturation in the model equations.

In the nucleation growth model, several parameters need to be fixed. First, the classical nucleation requires giving a value for the interfacial energy of the new solid phase. Fixing a macroscopic based value for the interfacial energy of the nuclei of the growing solid is the most controversial hypothesis of the classical theory. Values of the interfacial energies of amorphous silica have been proposed based on the measurements of the particle solubility as a function of their average size [47]. For particles grown at temperatures lower than 80 °C, the interfacial energy was found to be  $\gamma = 46 \text{ mN/m}$ . We assumed this interfacial energy for all calculations. It has to be realized however that in the framework of the Classical Nucleation Theory, the value of  $\gamma$  has a dramatic influence

on the simulation results. To be able to assess the solution supersaturation as a function of the quantity of hydrolyzed *TEOS*, it is necessary to know the particle solubility. The solubility of amorphous silica as a function of the temperature is calculated using Eq. (7).

For a very slow increase of the solution supersaturation, a La Mer like process is expected [1]. The supersaturation increases slowly, until it reaches a critical value at which a single nucleation burst creates enough particles to adsorb the injected monomers. If the nanoparticles were not growing, a continuous nucleation would occur at fixed supersaturation, just compensating the newly injected monomers. But, after this nucleation peak, the nucleated nanoparticles increase their surface through condensation of monomers or small polymers, thus leading to a decrease in the solution supersaturation. Iler [47] gives the maximum expected deposition rate of monomeric silica of  $0.5 \text{ g per } 1000 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ . Nucleation creates enough particles to reach a deposition rate of monomer exceeding the input rate ( $S$  decreases after the nucleation peak). In the model, this is largely controlled by the nucleation rate constant  $\beta^*$ . In Figs. 6 and 5, the lines represent the prediction of the model using for  $K_h = 2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta^* = 10^{-12}$  and  $K = 1.7 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ . The general behavior of the obtained nanoparticle number and size is correctly described by the model. When the *TEOS* is diluted in an organic layer of cyclohexane, it is observed that after 24 h, the same nanoparticle size is obtained. However, the number of nanoparticles obtained is significantly reduced. When the nucleation peak occurs, if the monomer feed rate is low, fewer nanoparticles are needed to condense all the freshly added monomers. This process is well described by the model and the quantity of formed nuclei is correctly predicted. When the volume of *TEOS* at fixed dilution is increased, the only modification is the time period during which monomers are added to the aqueous solution. The model predicts that the size reached after 24, 48, 72 or 96 h does not depend on the total volume of added *TEOS* as long as the reaction yield does not reach 100%. This is the case for the lowest *TEOS* quantity. In Fig. 4, it is observed that it takes about 96 h at  $R = 0.8$  to consume 1.6 ml of *TEOS* in the organic layer.

It is observed that for an increasing total quantity of *TEOS* at fixed  $R$  the obtained number of nanoparticle decreases. The model does not predict this experimental fact. We have neglected the dilution of the aqueous layer by the ethanol produced upon *TEOS* hydrolysis. This assumption is less and less valid as the total quantity of *TEOS* is increased, but in any case it could only account for a reduction of about 0.8 (20/25) in the nanoparticle concentration for 5 ml of *TEOS*. A possible explanation is an unexpected variation in the supersaturation increase rate. We have assumed that the same  $R$  value leads to the same supersaturation increase rate. But, it is possible that the total volume of the organic layer has an influence on the supersaturation increase rate through modification of the mixing conditions for example.

In Fig. 3, the lines represent the results of the model. As the experiment is performed under circulation inside a SAXS sample cell, the synthesis conditions (temperature, mixing rate) are not exactly the same as in the closed reactor experiment. The parameters used to match the experimental observations are thus slightly different. We have used  $K_h = 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta^* = 10^{-12}$  and  $K = 1.15 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ . The model allows to correctly reproduce the temporal evolution of the concentration and average radius of the nanoparticles as shown in the inset of Fig. 3. But the predicted size distributions are significantly less monodisperse than the experimental one. Indeed, the scattered intensity oscillations which are characteristic of a narrow size distribution are completely smoothed for scattered intensities computed using the distribution predicted by the model. It seems that in the growth regime of the silica, the ratio between the standard deviation ( $\sigma$ )

and the average size ( $r_m$ ) predicted by the CNT model is always about 20%. Even if Talapin et al. predict particular regimes of size focusing in certain cases, the width of the distribution defocused at long time back to  $\sigma/r_m = 20\%$  [22]. In our case, at the end of the reaction, the ratio between standard deviation and average size is closer to 10% with polydispersity index of about 1.03. None of the model parameters that could be modified allow a significant narrowing of the size distribution. It seems that even if it is possible to find parameters for which the CNT model is able to describe the overall behavior of the particle average size and particle concentration, the parameters are not suited to describe the particle size distribution. Therefore the simple CNT theory used in this work is not sufficient to describe correctly the monodispersity of silica nanoparticles produced in a La Mer like nucleation growth process. Experimental measurements of the size distribution and concentration of nuclei and supersaturation during the early nucleation stage of inorganic nanoparticles are required in order to improve the CNT model or to develop alternative models like Kinetic Nucleation Theory or aggregation based models [21,37].

## 7. Conclusion

The recently published protocol of L-arginine catalyzed nucleation and growth in two-phase media [41] allows a reproducible production of ultra monodisperse silica nanoparticles between 10 and 30 nm. Small Angle X-ray Scattering is suited to determine precisely the size distribution and concentration of the silica nanoparticles. With [<sup>1</sup>H] NMR, we have determined the increase rate of the aqueous supersaturation. The constrained supersaturation increase rate and reasonable parameters are used to model the silica nanoparticles syntheses. The CNT based model allows a good description of the size increase and of the obtained concentrations. However, it is shown that the predicted size distribution does not correspond to the experimental one. The fact that a CNT based model is not able to predict the size distribution is important as its use to optimize monodispersity is one of the modeling goal. Modifications of the nucleation rate or changes of the modeling scheme like Kinetic Nucleation Theory should be tested paying attention on the predicted size distributions.

## Acknowledgments

This work benefit from the financial support of ANR Project TOCOMO. We thank Jean-Christophe Taveau for his help and expertise in TEM observations of the samples and Hervé Desvaux for his help with NMR experiments. We also thank all the members of the TOCOMO projects for stimulating discussions during phone conferences especially Serge Ravaine, Etienne Duguet and Elodie Burgeat-Lami.

## References

- [1] Victor K. LaMer, R.H. Dinegar, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4847–4854.
- [2] E. Matijevic, Langmuir 10 (1) (1994) 8–16.
- [3] J. Park, J. Joo, S.G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (25) (2007) 4630–4660.
- [4] G. Frens, Nat. Phys. Sci. 241 (105) (1973) 20–22.
- [5] S.H. Sun, C.B. Murray, J. Appl. Phys. 85 (8) (1999) 4325–4330.
- [6] S.H. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Science 287 (5460) (2000) 1989–1992.
- [7] S.H. Sun, H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, P.M. Rice, S.X. Wang, G.X. Li, J. Am. Chem. Soc. 126 (1) (2004) 273–279.
- [8] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. 115 (19) (1993) 8706–8715.
- [9] C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, Annu. Rev. Mater. Sci. 30 (2000) 545–610.
- [10] T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. Bin Na, J. Am. Chem. Soc. 123 (51) (2001) 12798–12801.
- [11] Z.A. Peng, X.G. Peng, J. Am. Chem. Soc. 124 (13) (2002) 3343–3353.
- [12] M. Protiere, P. Reiss, Nanoscale Res. Lett. 1 (1) (2006) 62–67.

- [13] A.G. Walton, *Science* 148 (3670) (1965) 601.
- [14] E.E. Finney, R.G. Finke, *J. Colloid Interface Sci.* 317 (2) (2008) 351–374.
- [15] B. Abecassis, F. Testard, O. Spalla, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted for publication.
- [16] H. Boukari, J.S. Lin, M.T. Harris, *Chem. Mater.* 9 (11) (1997) 2376–2384.
- [17] H. Boukari, J.S. Lin, M.T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.* 194 (2) (1997) 311–318.
- [18] H. Boukari, G.G. Long, M.T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.* 229 (1) (2000) 129–139.
- [19] D. Pontoni, T. Narayanan, A.R. Rennie, *Langmuir* 18 (1) (2002) 56–59.
- [20] P. Riello, M. Mattiazzi, J.S. Pedersen, A. Benedetti, *Langmuir* 24 (10) (2008) 5225–5228.
- [21] E. Ruckenstein, Y.S. Djikaev, *Adv. Colloid Interface Sci.* 118 (1–3) (2005) 51–72.
- [22] D.V. Talapin, A.L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* 105 (49) (2001) 12278–12285.
- [23] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62–69.
- [24] G. Bogush, M. Tracy, C. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids* 104 (1988) 95–106.
- [25] G. Bogush, C. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* 142 (1991) 1–18.
- [26] S.L. Chen, P. Dong, G.H. Yang, J.J. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (12) (1996) 4487–4493.
- [27] D.L. Green, J.S. Lin, Y.F. Lam, M.Z.C. Hu, D.W. Schaefer, M.T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.* 266 (2) (2003) 346–358.
- [28] T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.* 124 (1988) 252–261.
- [29] K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J.P. Delville, M.H. Delville, *Langmuir* 21 (4) (2005) 1516–1523.
- [30] A. Van Blaaderen, J. Van Geest, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* 154 (1992) 481–501.
- [31] A. Van Blaaderen, A. Vrij, *Langmuir* 8 (12) (1992) 2921–2931.
- [32] A. Van Blaaderen, A. Kentgens, *J. Non-Cryst. Solids* 149 (1992) 161–178.
- [33] Y. Xu, X.Y. Sun, D. Wu, Y.H. Sun, Y.X. Yang, H.Z. Yuan, F. Deng, Z.H. Wu, *J. Solut. Chem.* 36 (3) (2007) 327–344.
- [34] J. Zhang, P. Zhan, Z.L. Wang, W.Y. Zhang, N. Ming, *J. Mater. Res.* 18 (2002) 649–653.
- [35] G. Bogush, C. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* 142 (1991) 19–34 (Bogush, gh; Zukoski, CF).
- [36] T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.* 132 (1989) 13–21.
- [37] J. Park, V. Privman, E. Matijevic, *J. Phys. Chem. B* 105 (47) (2001) 11630–11635.
- [38] V. Privman, D.V. Goia, J. Park, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* 213 (1) (1999) 36–45.
- [39] T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (42) (2006) 13664–13665.
- [40] T. Yokoi, J. Wakabayashi, O. Yuki, F. Wei, M. Iwanma, R. Watanabe, K. Aramaki, A. Shimojima, T. Tatsumi, Y. Okubo, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3719–3729.
- [41] K.D. Hartlen, A.P.T. Athanasopoulos, V. Kitaev, *Langmuir* 24 (5) (2008) 1714–1720.
- [42] B. Burneau, A. Humbert, *Colloids Surf. A – Physicochem. Eng. Aspects* 75 (1993) 111–121.
- [43] T. Zemb, O. Taché, F. Né, O. Spalla, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 2456–2462.
- [44] P. Lindner, T. Zemb (Eds.), *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, Elsevier, 2002.
- [45] C.P.M. Roelands, J.H. ter Horst, H.J.M. Kramer, P.J. Jansens, *Cryst. Growth Des.* 6 (6) (2006) 1380–1392.
- [46] M.B.G. de Doz, C.M. Bonatti, H.N. Solimo, *J. Chem. Thermodyn.* 35 (12) (2003) 2055–2065.
- [47] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley Interscience, 1979.



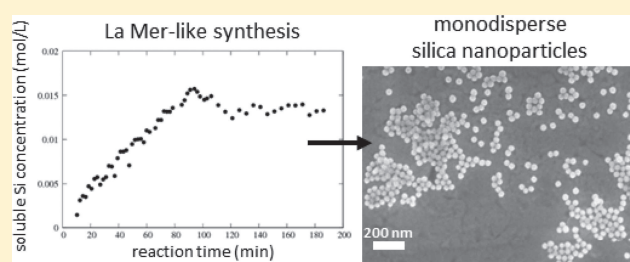
# Nucleation of Silica Nanoparticles Measured in Situ during Controlled Supersaturation Increase. Restructuring toward a Monodisperse Nonspherical Shape

Sarah Fouilloux, Olivier Taché, Olivier Spalla, and Antoine Thill\*

Commissariat à l'Énergie Atomique, DSM/IRAMIS/SIS2M/LIONS, UMR CEA/CNRS 3299, 91191 Gif-sur-Yvette, France

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** The first stages of the nucleation and growth of silica nanoparticles are followed in situ using both SAXS and Raman spectroscopy. Coupling these two techniques allows the determination of the fractions of soluble and solid silica as a function of the reaction time. SAXS also enables demonstrating that major modifications of the structure occur after the initial precipitation period, inducing an increase of the precipitate density. These structural modifications have important implications in the initial nucleation growth stages, which have never been introduced either in classical models or in more recent kinetic nucleation theories. Such restructuring stages could contribute to explain the monodispersity of the obtained silica nanoparticles that is not predicted by classical models.



contribute to explain the monodispersity of the obtained silica

## INTRODUCTION

Monodispersity is an important property to control the usefulness of a nanoparticle. This is particularly true for applications like quantum dots, photonic band gap crystals, or encapsulation processes.<sup>1–7</sup> In the literature, many recipes describe processes to prepare such monodisperse nanoparticles in very efficient and sometimes quite reproducible ways. Regarding one of the major oxide materials, SiO<sub>2</sub>, the reaction catalyzed by ammonia of tetraethylorthosilicate with water in ethanol or methanol is a very popular route<sup>8</sup> and offers a good control of the size. Accordingly, it served as a workhorse for numerous studies on the nucleation and growth of silica particles with the objective of reaching a complete understanding of the mechanisms at work. On the experimental side, dynamic light scattering (DLS) and small angle light scattering<sup>9–11</sup> have been used to follow the growth of the silica particles, and <sup>29</sup>Si NMR has been used to follow the concentration<sup>12</sup> and condensation of the silicon atoms into dense nanoparticles. One main experimental question is to assess the structure, size, and size distribution of the primary particles in the first stage of nucleation in link with the duration of the induction time.

On another side, the predictions of the final structure and size distribution are the objectives of a correct model of the formation and growth of nanoparticles. Models based on monomer addition<sup>13</sup> or secondary aggregation<sup>14</sup> have been initially proposed. However, the situation appeared to be more complex in the nucleation phase<sup>11</sup> and also depends on the composition and time of evolution of the condensation phenomena.<sup>15</sup> Hence, the global and exhaustive mechanistic description of these syntheses is still the subject of debate and controversy. This incomplete

description for silica is however one of the best available, because of the large amount and importance of this material. More generally, the completion of a global understanding of the nucleation and growth of a given type of nanoparticles depends on the specific material and shape that are targeted.

Regarding some other important oxides (zinc, titanium, iron, and cerium) or quantum dots for which the syntheses are more complex, the mechanistic studies are scarcer, and a common idea is that, on a short-term basis, a trial and error process could be more efficient to produce quickly the desired nanoparticles. Furthermore, there is a lack of detailed in situ and quantitative experimental observations of the early stages of nanoparticles syntheses, also linked to the technical difficulty of these observations. Such observations are however mandatory to understand the synthesis mechanism.

We are convinced that trials and errors, although easiest in appearance, are not the best route toward novelty in nanoparticles chemistry on the long run. Going from trial and errors procedures toward a more rational approach requires first the production of quantitative in situ observations of the early stage of the formation of the nanoparticles. Obtaining in situ both the information about the nanoparticles (size and concentration) and the chemistry of the solution (supersaturation) at the same time is mandatory to fully describe the nucleation and growth phenomena.<sup>9,16</sup> Second, these data obtained for various chemical routes have to be confronted to quantitative models. Many models have been published and are used to describe the

**Received:** April 15, 2011

**Revised:** September 2, 2011



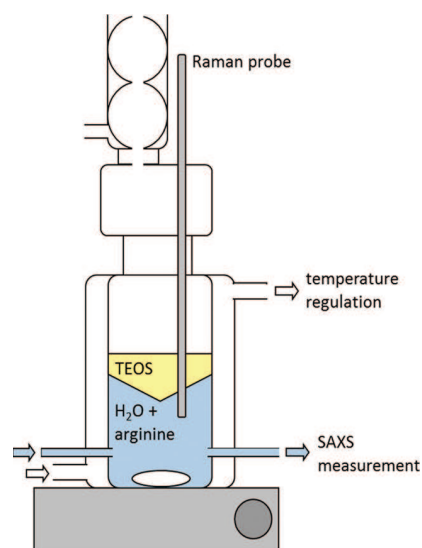
nucleation and growth of nanoparticles.<sup>17,18</sup> The range of validity of these models is however not established, because the comparison with experimental data is required, especially for the size distribution of the nanoparticles. To validate these models, simple and reproducible nanoparticle synthesis recipes that do not suffer from heterogeneous nucleation should be performed. Such experiments have to provide the temporal evolution of the nanoparticle size and concentration together with the supersaturation of the suspension.

To fulfill these requirements, we have chosen to study the formation of silica nanoparticles for three reasons: (i) it is one of the most studied systems because of its versatility and ease of preparation, (ii) other initiatives to make in situ observations in this system have already been published,<sup>9,19</sup> and (iii) new chemical routes have proved very reproducible to prepare monodisperse silica nanoparticles in the 10–25 nm size range.

Indeed, very recently, Yokoi et al.<sup>20,21</sup> and Hartlen et al.<sup>22</sup> reported a simple and reproducible synthesis to produce silica nanoparticles between 15 and 20 nm. These syntheses are based on the very slow increase of the solution supersaturation and on the use of peptide for the silica condensation catalysis (L-lysine for Yokoi et al. or L-arginine for Hartlen et al.). The tetraethylorthosilicate (TEOS) is introduced in an organic layer above the aqueous solution of peptide. Thus, three factors limit the increase rate of silica monomers in the aqueous solution. The first rate-limiting process is the hydrolysis of TEOS, which is also the main limiting step in the Stöber method.<sup>23</sup> Second, the interfacial area between the organic layer containing the TEOS molecules and the water phase, responsible for the TEOS hydrolysis, physically limits hydrolysis reaction. Third, the TEOS can be diluted in an inert oil (octane in Yokoi et al., cyclohexane in the Hartlen et al.). This dilution further limits the hydrolysis and allows the control of the water solution supersaturation increase rate. This very slow increase in the solution supersaturation is certainly responsible for the good reproducibility of the silica nanoparticle synthesis using this two-phase nucleation method.<sup>24</sup> Indeed, in this way, a LaMer-like nucleation process can be expected,<sup>2,25</sup> with a single nucleation burst when a critical supersaturation is reached. Another interesting point of this protocol is the unusual monodispersity of the small nanoparticles obtained. This is a major difference from all previous studies where the nanoparticles of several tens of nanometers are not monodisperse at all or significantly less, for the same size, than the one obtained using such process.<sup>9,19</sup> We have recently shown that the use of classical models is not able to describe this unusual monodispersity.<sup>24</sup> The first idea that could explain such a discrepancy is that the description of the early stage of the synthesis using Classical Nucleation Theory (CNT) may not be adapted for the silica case. To gain more information of the very early stages of the reaction, which are not measurable with classical instruments, we have performed a synchrotron-based experimental observation of the synthesis of monodisperse silica nanoparticles. The objective of this work is to take advantage of the high flux and sensitivity of the synchrotron-based SAXS experiment to observe the nucleation stage of nanosilica. We have measured the nucleation/growth together with the supersaturation, using in situ SAXS coupled to Raman scattering.

## EXPERIMENTAL METHODS

**Chemicals.** The chemicals tetraethylorthosilicate (TEOS), L-arginine, and ethanol were supplied by Aldrich and used as received.



**Figure 1.** Thermostated cell for in situ SAXS/Raman measurements of silica nucleation.

High-purity deionized water (18.2 M $\Omega$  cm) was produced using Milipore Milli-Q Gradient system.

**Synthesis Protocol.** The synthesis follows the same protocol as in our previous work<sup>24</sup> with minor modifications. It is performed in a 40 mL vial thermostatted with hot water circulation at 60, 70, or 80 °C. 40 mL of a L-arginine solution is first introduced in the vial with a 1 cm Teflon-coated stirring bar. The concentration of L-arginine is varied between 2 and 40 mM. 100  $\mu$ L of ethanol is added to the L-arginine solution to obtain a measurable initial Raman signal of the ethanol peak at 880  $\text{cm}^{-1}$ . The vial is closed by a special condenser to prevent evaporation of the solution and to allow the introduction in the solution of the Raman probe (see Figure 1). Once the solution reaches the desired temperature, 4 mL of TEOS is added in the vial and forms an organic phase on top of the aqueous solution. The stirring rate is fixed such that the TEOS layer is left almost undisturbed above the Raman probe and the water phase is well mixed. The same agitation speed is used throughout all of the experiments.

The reaction is kept at constant stirring speed and temperature during the measurements. The aqueous phase is circulated using a peristaltic pump through a Small angle X-ray scattering (SAXS) sample cell for continuous monitoring of the nanoparticles growth.

The temperature and the concentration of L-arginine in the aqueous phase are varied. Three experiments are discussed in detail: (i) experiment C5,  $C_{\text{L-arginine}} = 40 \text{ mM}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (ii) experiment C6:  $C_{\text{L-arginine}} = 2 \text{ mM}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ; and (iii) experiment C7:  $C_{\text{L-arginine}} = 20 \text{ mM}$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Raman Spectroscopy.** Raman data are recorded using the RXN1-785 Raman spectrometer from Kaiser Optical Systems, Inc. (KOSI) equipped with a near-IR laser diode working at 785 nm as excitation light, and with a CCD detector for providing fast and simultaneous full spectral collection of Raman data from 100 to 3450  $\text{cm}^{-1}$ .

The laser excitation is obtained in the sample using a remote probe head. The probe head is equipped with an immersion optic with a long fixed focal length (3 mm) well suited for transparent solutions. The transmitted laser power at the sample position is 50 mW.

A second optical fiber is used for the collection of the scattered Raman signals. The spectra are recorded with an integration time of 5 s. One

spectrum is recorded every 60 s in the cycle mode available with the HoloReact software developed by KOSI.

The concentration of ethanol in the solution is obtained from the  $880\text{ cm}^{-1}$  peak in the Raman spectrum. For each sample, a volume of  $100\ \mu\text{L}$  of ethanol is introduced in the initial solution to observe a measurable peak. The first spectrum of each experiment is used to establish the calibration as a relationship between the  $880\text{ cm}^{-1}$  peak and the ethanol concentration in the aqueous phase.

This is a rather delicate part of the experiment, which requires precautions due to the sensitivity of the Raman measurements. Indeed, the presence of gas bubbles or the variation of the Raman probe position from one experiment to the other requires a calibration for each experiment and makes it difficult to have valuable Raman spectra for some experiments. Only experiments C5, C6, and C7 gave useful Raman measurements.

**SAXS Measurements.** Small angle X-ray scattering (SAXS) is a powerful technique to probe the size, shape, polydispersity, and concentration of nanoparticles in situ. SAXS data are collected on the SWING beamline at SOLEIL, the national French synchrotron facility. The  $q$  range is set to  $0.007\text{--}0.5\ \text{\AA}^{-1}$ , with  $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ , where  $2\theta$  is the scattering angle and  $\lambda = 1.03\ \text{\AA}$  is the X-ray wavelength. The beam size is  $0.4 \times 0.1\ \text{mm}$ , and the flux is about  $10^{12}\ \text{photon s}^{-1}$ .

The SAXS measurements are performed using a specially designed sample cell that allows circulation of the sample in a 3 mm beam path length. The scattering picture is obtained every minute on the detector with an exposure time of 1 s. The images captured by the AVIEX170170 CCD detector were radially averaged and corrected for transmitted intensity using a dedicated application at the beamline. Intensities were subsequently converted to absolute units using the zero angle extrapolated scattered intensity of water as reference. The measurement of an empty cell is used as a reference for intensity subtraction of the kapton windows.

**Data Analysis.** For a suspension of uniform noninteracting spherical particles, the scattered intensity is given by:

$$I(q) = N(\rho_p^e - \rho_s^e)^2 V_p^2 P(q) = \Phi \Delta\rho^2 V_p P(q) \quad (1)$$

where  $N$  is the number density of spherical particles ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\rho_p^e$  and  $\rho_s^e$  are the scattering length densities of, respectively, the particle and the solvent ( $\text{cm}^{-2}$ ),  $\Delta\rho$  is the scattering length density contrast,  $V_p$  is the volume of the spherical particles ( $\text{cm}^3$ ),  $P(q)$  is the form factor for a sphere of radius  $r$ ,<sup>19</sup> and  $\Phi$  is the volume fraction of particles.

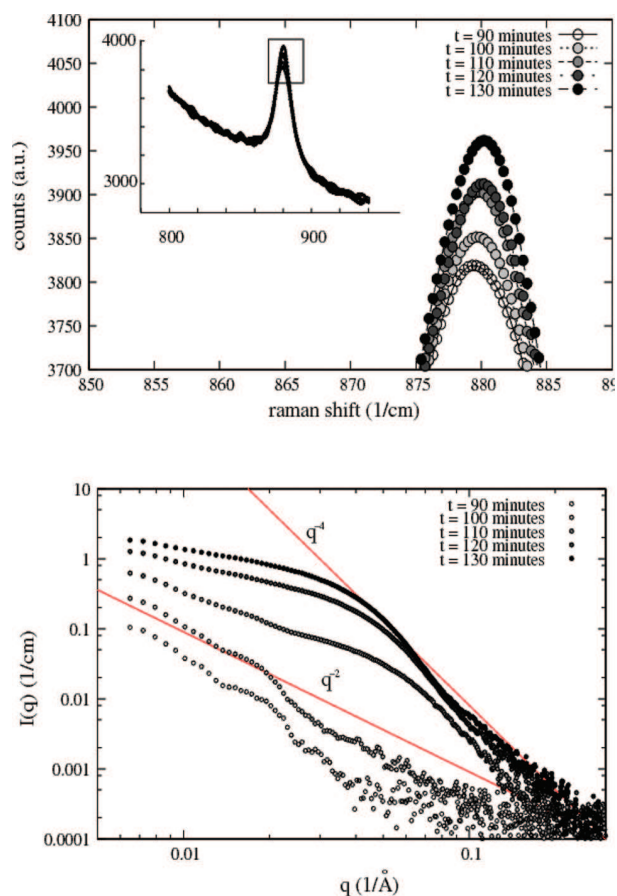
For a given particle size, the scattered intensity is proportional to  $N(\Delta\rho)^2$ , which depends on a combination of the particle concentration through  $N$  and the particle mass density  $\rho$  through the scattering length density contrast between the particle and the solvent. There is a proportional relationship between  $\rho_p^e$  and the density  $\rho$  for  $\text{SiO}_2$  given by  $\rho_p^e = 8.48 \times 10^{10} \rho$  ( $\text{cm}^{-2}$ ).

It is possible to measure the total volume of scattering objects independently of the precise nature of these objects. Indeed, the integral of  $I(q)q^2$  is proportional to the volume fraction and scattering length density contrast of scattering objects.<sup>26</sup> This quantity is known as the invariant  $Q$ , and it does not depend on the precise repartition of the scatterers in the sample:

$$Q = \int I(q)q^2 dq = 2\pi^2\Phi(1-\Phi)\Delta\rho^2 \quad (2)$$

where  $\Phi$  is the volume fraction of scattering objects, and  $\Delta\rho$  is their scattering length density contrast.

When the scattering objects in suspension present a sharp scattering length density contrast with respect to the solvent, the scattered intensity reaches the so-called Porod regime in the large  $q$  range. In this regime, the intensity is a function of the nature and quantity of interface



**Figure 2.** Raman spectra and small-angle X-ray scattered intensity as a function of time for the sample prepared with 20 mM of L-arginine and  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ .

between two medium having different electronic densities. This Porod regime is described by the following equation:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = 2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V} = P \quad (3)$$

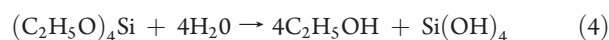
where  $S$  is the total quantity of interface in the scattering volume  $V$ .

The normalized intensity is subtracted of the first measured sample and is systematically used to compute the evolution of the experimental value of  $Q$  and  $P$  as a function of the reaction time. A background level is obtained assuming a  $q^{-4}$  behavior at large angle, and the invariant is calculated from the signal subtracted of this background value.

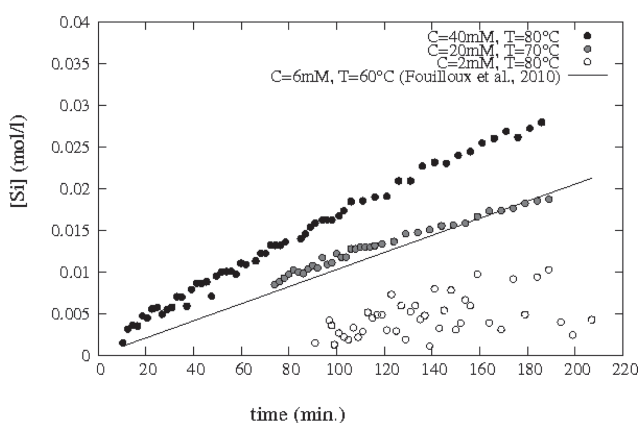
**Scanning Electron Microscopy.** Some particles obtained from the synthesis were collected at the end of the reaction. They are deposited on a TEM grid, and the solvent is slowly evaporated. The grids are observed using a scanning electron microscope (SEM Carl Zeiss Ultra 55, field emission gun) at an acceleration voltage of 5 keV.

## RESULTS

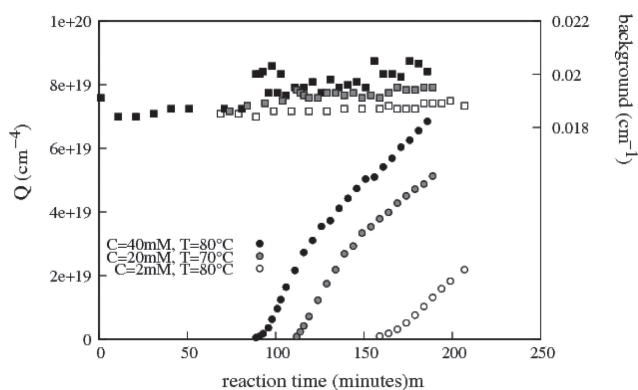
The global reaction between TEOS and water can be written as:



Thus, the release of one silicic acid is accompanied by the formation of four ethanol molecules. Ethanol produces a characteristic Raman signal at  $880\text{ cm}^{-1}$ .<sup>27</sup> Figure 2 shows the Raman signal observed between  $800$  and  $950\text{ cm}^{-1}$ , measured as a



**Figure 3.** Evolution of the  $[\text{Si}]$  concentration as a function of time for samples with contrasted hydrolysis conditions. The line shows the hydrolysis rate previously obtained by Fouilloux et al.<sup>24</sup>

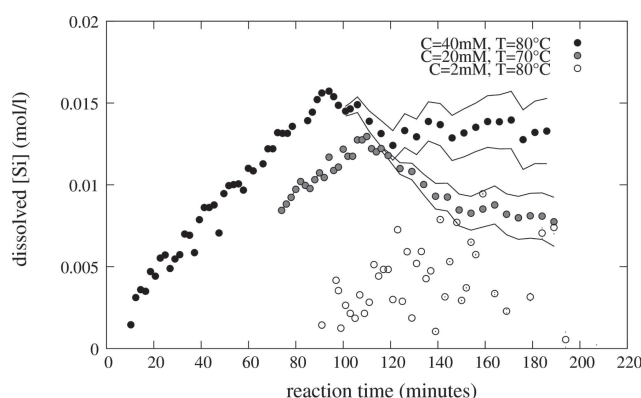


**Figure 4.** Evolution of the invariant  $Q$  as a function of time for samples with contrasted hydrolysis conditions. On the second axis, the background scattered intensity is plotted as a function of the reaction time.

function of the reaction time. The initial signal corresponds to the 100  $\mu\text{L}$  of ethanol introduced in the reaction vial at the beginning of the reaction.

To control the nucleation growth conditions of the particles, two parameters can be easily modified: the concentration of L-arginine in the aqueous phase and the temperature of the reactor. These two intensive solution characteristics change the rate at which hydrolyzed TEOS concentration evolves in the aqueous layer.

It is observed that the Raman ethanol peak height increases significantly upon hydrolysis of the TEOS molecules. There is a linear relationship between the concentration of ethanol and the intensity of the Raman peak at  $880\text{ cm}^{-1}$ . Using the initial peak height corresponding to the 100  $\mu\text{L}$  of ethanol initially added to the solution, it is possible to obtain the slope of the linear relationship between the peak height and the ethanol concentration. The total concentration of Si released in the solution is then obtained in the course of the reaction from the Raman peak height of ethanol knowing that the silicon concentration is one-fourth the ethanol concentration. Figure 3 shows the determined concentrations as a function of reaction time for three contrasted experimental conditions. We obtain similar hydrolysis rate as compared to the previous work using NMR<sup>24</sup> performed with an L-arginine concentration of 6 mM at a temperature of 60 °C.



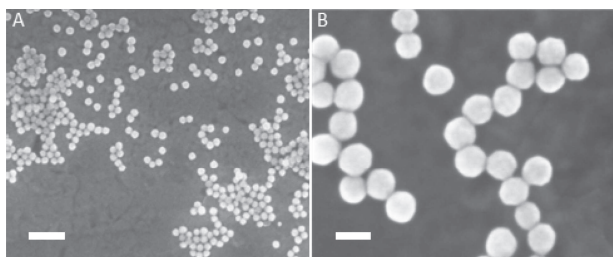
**Figure 5.** Evolution of the concentration of dissolved silica as a function of the reaction time for three reaction conditions. The points correspond to an assumed particle density of  $2.2\text{ g cm}^{-3}$ . The lines describe the silica dissolved concentration for densities of  $1.9$  and  $2.5\text{ g cm}^{-3}$ .

During the experiment, SAXS data were measured every minute. The first scattering curve is used as a background scattering to normalize the other measurements. The SAXS measurements show two distinct periods. For short times, just after the introduction of TEOS in the reaction vial, a flat scattering signal is observed in whole  $q$  range from  $10^{-2}$  to  $1\text{ \AA}^{-1}$ . However, a slight increase of the background intensity can be measured, which follows the same trend as the observed increase of the Raman peak at  $880\text{ cm}^{-1}$ . After about 100 min, a scattering signal is then measured. This first scattering signal is only observed in the very small angles region and increases quickly. During the next 20 min, the scattered intensity increases and shifts toward larger angles, and oscillations in the scattering signal are observed. These oscillations are characteristic of a monodisperse distribution of particles.

For the three conditions,  $Q$  has been measured according to eq 2 as a function of time (Figure 4). The invariant  $Q$  is computed after subtraction of the flat background signal. It is nonmeasurable up to the first observed scattering signal at, respectively, 80, 110, and 160 min from the TEOS injection for C5, C7, and C6 conditions. This initial stage during which no measurable signal from solid particles exists is often called the lag time. During this period, the soluble Si concentration due to the TEOS hydrolysis increases as shown in Figure 3.

The variation of  $Q$  shows two regimes. At first,  $Q$  increases quickly and tends to reach a linear regime. A slope change is then observed. This slope change is very clear for samples C5 and C7, but it is less obvious for sample C6 for which the transition probably occurs after the end of the SAXS observation. The evolution of  $Q$  is linked to the evolution of the volume fraction of scattering objects in solution, and the concentration of Si in the solid phase, hence the scattering length density of this solid phase. To obtain a volume fraction, an assumption on the solid phase density is necessary. Assuming a mass density range between  $1.9$  and  $2.5\text{ g cm}^{-3}$  for the synthesized particles and combining this value to the total Si concentration measured from the  $880\text{ cm}^{-1}$  Raman peak, it is possible to plot the evolution of the soluble fraction of Si in the reactor as a function of the time for different solid densities. Figure 5 shows the evolution of the experimental variation of the concentration of dissolved silica measured in situ by coupling SAXS and Raman data. For conditions C5 and C7, a first increase of the soluble fraction of





**Figure 6.** Scanning electron microscope image obtained at the end of the reaction time ( $C_{L\text{-arginine}} = 6 \text{ mM}$ ,  $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ). The scale bar is 200 nm for (A), 40 nm for (B).

Si is observed up to 90 and 110 min, respectively. This first period, called lag time,<sup>28</sup> corresponds to the time required for the [Si] concentration to reach a critical value. After the maximum concentration has been reached, the soluble fraction of Si decreases toward  $0.012 \text{ mol L}^{-1}$  (720 ppm) for condition C5, and toward  $0.007 \text{ mol L}^{-1}$  (420 ppm) for condition C7. In both cases, the maximum supersaturation, defined as the concentration of soluble silica divided by the equilibrium solubility, is less than 3. For condition C6, there is too much noise in the Raman signal to allow the identification of a Si concentration peak.

The reactions observed in situ were stopped before the end as only the nucleation stage was observed. Scanning electron microscope images were obtained for synthesis in similar conditions after complete reaction. Figure 6 shows an example of the obtained pictures. These particles show the same typical monodispersity and shape as was previously observed by TEM.<sup>20,22,24</sup>

It is clearly observed from the SEM images that the final nanoparticles have several sharp edges. Such morphology will give more surface per volume as compared to a sphere as obtained, even at the early stage, from the SAXS results. The presence of such edges is however surprising for amorphous silica but has been observed for the synthesis involving arginine<sup>22</sup> or lysine.<sup>21</sup> The role of the L-arginine molecules and/or the effect of drying have to be taken into account. However, the fact that the higher surface volume ratio is also obtained in situ by SAXS proves that the higher surface is not entirely due to drying.

We have observed that this synthesis protocol produces highly monodisperse silica nanoparticles. The scattered intensities during the nucleation stage were monitored together with the hydrolysis rate of TEOS for several conditions. After a lag time during which soluble silica concentration increases, we observe a LaMer-like diagram<sup>25,28</sup> with a low maximum supersaturation below 3. The obtained nanoparticles have a higher surface/volume ratio than spheres and do even show sharp edges at the end of the reaction. This system is a very interesting chemical reaction that should allow quantitative comparison of the results with an adapted model of the nucleation and growth. However, the density of the solid phase that formed is not known and influences greatly the interpretation of the SAXS results. The objective of the discussion is to examine what can be inferred from the SAXS results independently of any density or shape assumption and what is the impact of densities assumption on the interpretation of the results.

## DISCUSSION

**Hydrolysis Rate.** In a previous study,<sup>24</sup> we have measured a maximum hydrolysis rate of  $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  in a 40 mL

reaction vial with a slow stirring rate. Yokoi et al.<sup>21</sup> also used  $^1\text{H}$  NMR to follow the TEOS hydrolysis rate. They obtained a rate of  $3.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  with a larger reactor ( $\sim 150 \text{ mL}$ ) and different stirring conditions (in their case, 550 rpm, which indicates that the aqueous and oil phases are probably mixed much more effectively).

In this diphasic synthesis protocol, the quantity of interface between TEOS and the aqueous phase is certainly important. In a small beaker and slow stirring conditions, the surface area of contact between the TEOS phase and the aqueous phase is about  $10\text{--}20 \text{ cm}^2$  depending on the geometry of the reaction vial. On the basis of our experiment with a contact area of  $10 \text{ cm}^2$ , the hydrolysis rate is  $2.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . This is reasonably close to the observed value of Yokoi et al., considering the larger surface of contact for their synthesis volume of 150 mL.

If the TEOS is dispersed as droplets of about  $300 \mu\text{m}$  in the aqueous phase, the contact area for  $2 \text{ cm}^3$  of TEOS is then  $200 \text{ cm}^2$ . In this case, TEOS is hydrolyzed much faster. Yokoi et al. show that when very fast stirring rate is used, and TEOS is dispersed as droplets in the aqueous phase, the synthesis gives the smallest final particles of about 10 nm. This fact is attributed to the initial nucleation of a larger number of particles.<sup>21</sup>

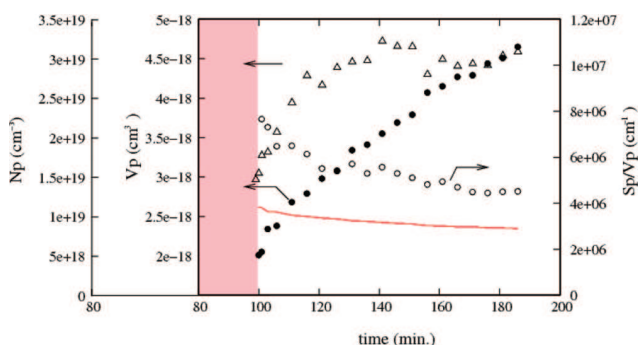
In such a process, the geometry of the reaction vessel and the stirring conditions are therefore very important parameters that control the hydrolysis rate of TEOS. Not only is this stirring condition difficult to systematically vary in a well-controlled way, but the Raman measurements are also very difficult to perform as soon as an emulsion regime is reached, because of the optical extinction of the laser excitation. Therefore, we chose to modify other parameters, which also influence the TEOS hydrolysis rate. Temperature and L-arginine concentration were varied respectively between 60 and 80  $^\circ\text{C}$  and 4 and 40 mM. The Raman measurements of Figure 3 show the extreme hydrolysis rates obtained for experiments C5 (80  $^\circ\text{C}$ , 40 mM), C6 (80  $^\circ\text{C}$ , 2 mM), and C7 (70  $^\circ\text{C}$ , 20 mM). With these parameters, we obtained a 6-fold variation of the hydrolysis rates, between  $0.5 \times 10^{-5}$  and  $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

**Evolution of the Solution Supersaturation.** Temperature and L-arginine concentration not only control the TEOS hydrolysis rate but also silica solubility. Indeed, silica solubility is a function of temperature and strongly depends on the solution pH. For L-arginine concentration ranging from 2 to 40 mM, the solution pH changes from 9.9 to 10.8. The solubility of amorphous silica at temperature between 60 and 80  $^\circ\text{C}$  and pH =  $10.2 \pm 0.2$  is of the order of 500–1000  $\text{mg L}^{-1}$ .<sup>29</sup>

From Figure 5, we observe a silica concentration at the end of the experiment in the range 1100–1500  $\text{mg L}^{-1}$  for the experiment C5, depending on the assumed silica nanoparticle density (1300  $\text{mg L}^{-1}$  for  $2.2 \text{ g cm}^{-3}$ ). For experiment C7, the silica concentration at the end of the experiment is in the range 630–900  $\text{mg L}^{-1}$  (670  $\text{mg L}^{-1}$  if the nanoparticle density is  $2.2 \text{ g cm}^{-3}$ ).

If 0.012 and 0.007  $\text{mol L}^{-1}$  are taken as the solubilities of the silica solid phase for, respectively, conditions C5 and C7, then the maximum supersaturation of the solution is, respectively,  $S = 1.3$  and 1.8 for C5 and C7. However, it is possible that the reaction has not been followed for a sufficiently long time to reach the equilibrium Si concentration. Particularly in the case C7, a further decrease of the concentration seems reasonable. Nevertheless, the value of the supersaturation would remain low (below 3).

**Evolution of General Geometrical Parameters.** It is possible to analyze the scattered intensity in light of general theorems that do not imply any assumptions on the precise shape of the



**Figure 7.** Evolution of the scatterer's volume  $V_p$  (●), the particle number concentration ( $\Delta$  with  $\rho$  assumed to be  $2.2 \text{ g/cm}^3$ ), and the scatterer's surface volume ratio  $S_p/V_p$  (○) as a function of the reaction time for  $C = 40 \text{ mM}$  and  $T = 80^\circ \text{C}$ . The line represents the surface volume ratio of a sphere of volume  $V_p$ . The gray box before  $t = 100 \text{ min}$  indicates the absence of a defined Porod limit.

scattering objects. Indeed, the invariant  $Q$ , given by eq 2, is simply, in the case of diluted suspensions ( $\Phi \ll 1$ ):

$$Q = 2\pi^2 \Phi \Delta \rho^2 \quad (5)$$

For a dispersion of noninteracting scatterers, we can also express the value of  $I$  at  $q = 0$  in eq 2:

$$I(q = 0) = \Phi V_p \Delta \rho^2 \quad (6)$$

$I(q = 0)$  used in eq 6 was not experimentally accessible. Its determination had to rely on an extrapolation of the measured scattering signal. We have used a Guinier extrapolation to extract values of  $I(q = 0)$ . The obtained fits are presented as Supporting Information. Combining eqs 5 and 6 gives the volume of the scattering objects as a function of  $I(q = 0)$  and  $Q$ , which can both be obtained from the experimental scattering signal.

Thus, it is possible to follow the evolution of the volume of the scattering objects in solution as a function of the reaction time without any assumption either on their chemical nature or on their concentration. Such analysis can be further extended to obtain the number concentration of scattering objects. Indeed,  $Q^2/I(q = 0)$  is proportional to  $N_p \Delta \rho^2$ , the number concentration of scattering objects in the suspension.<sup>26,30</sup> This number is however not independent of the density hypothesis assumed for the nanoparticles. Most of the times,  $\Delta \rho$  is considered to be constant. The impact of this hypothesis is illustrated, for example, in Figure 5 on the soluble silica content. In Figure 7,  $N_p \approx Q^2/I(q = 0)$  is shown using a constant density of  $2.2 \text{ g/cm}^3$ . The initial increase of  $Q^2/I(q = 0)$  is not necessarily due to an increase of the particle number, but can also occur thanks to the particle densification.

By replacing  $S$  with  $N_p S_p$  and  $V$  by  $N_p V_p / \Phi$  in the Porod limit expression given in eq 3, we obtain:

$$P = 2\pi \Delta \rho^2 \Phi \frac{S_p}{V_p} \quad (7)$$

Combining eqs 5 and 7, again in the limit of low volume fraction, we obtain a relationship between  $S_p/V_p$ , the invariant, and the Porod limit:

$$\frac{S_p}{V_p} = \frac{\pi P}{Q} \quad (8)$$

From Figure 2, it is possible to see that a clear Porod limit is not defined up to about  $t = 100 \text{ min}$  after the injection of TEOS

for the sample prepared with  $40 \text{ mM}$  L-arginine at  $T = 80^\circ \text{C}$ . The surface volume ratio obtained from eq 8 can thus only be extracted after this initial period. Figure 7 shows the evolution of  $N_p$ ,  $V_p$ , and  $S_p/V_p$  as a function of the reaction time. For monodisperse spherical particles of radius  $r$ ,  $S_p/V_p$  is minimal and equals  $3/r$ . In the case of spherical particles, the evolution of  $S_p/V_p$  is represented as a line in Figure 7 for comparison.

It is clearly observed that before the maximum of the supersaturation is reached at  $t = 100 \text{ min}$ , the scattering curves have slopes less than expected for a dense homogeneous solid (see Figure 2). This type of scattering curves corresponds to fractal-like particles. During the first part of the reaction, the consumption of the injected monomers goes along with a change of the scattering curves toward higher slopes, which could be interpreted as a particle densification. The time at which the supersaturation is maximal corresponds to the time at which the particle volume starts to increase quickly. As the volume of the particle grows with only a slight increase of the particle radius (see the Supporting Information), this also implies a densification process. After 120–140 min, the supersaturation slowly reaches an equilibrium value. During this part of the reaction, the growth is thus limited by the TEOS hydrolysis rate, and the particles are in equilibrium with the dissolved fraction of Si, and the surface volume ratio of the nanoparticles continues to decrease. We observe that  $S_p/V_p$  decreases faster than the surface volume ratio of a sphere having the same volume, but it never reaches the value corresponding to a spherical object. It seems that the final particles do not have spherical shapes, as observed at the end of the reaction by SEM (see Figure 6B).

The reported observation of a rapid rise of the number of particles followed by its stabilization accompanied by a marked growth in solid volume strongly support a mechanism with two consecutive phases, nucleation and growth with densification. Regarding the first stage, an estimation of the size of the critical nuclei is offered by the classical nucleation theory (CNT),  $r_c = 2\gamma v_m / kT \ln S$ . For the measured supersaturation,  $S = 1.3$  and  $1.8$ , with a molecular volume of  $\text{SiO}_2$  of  $v_m = 45 \text{ \AA}^3$  and a surface tension of  $\gamma = 0.046 \text{ J/m}^2$ , the critical nucleus radii would be  $r_c = 3.2$  and  $1.5 \text{ nm}$  for, respectively, C5 and C7 experiments. In principle, CNT assumes a globular shape of the nuclei and a constant surface tension independent of the size of the nuclei. However, as was already observed by several authors, the early species are silica polymers with an open fractal structure.<sup>9–11,19</sup> We also observed in this work that the transition from a fractal gel-like particle into an almost dense sphere occurs in the same time frame as the supersaturation peak. Hence, a constant density and a constant surface tension hypothesis in this context may not be appropriate.

Interestingly, this restructuring phenomenon could be in favor of the remarkable monodispersity of the obtained silica nanoparticles. Yet this early stage structural change is never taken into account in models. In the framework of the Kinetic Nucleation Theory (KNT) introduced by Ruckenstein et al.,<sup>17</sup> the rate of nucleation and growth is determined using the Smoluchowski diffusion equation of molecular species in the external field due to the presence of a spherical cluster. Adsorption rates and desorption rates expressions are derived and allow to compute a nucleation rate. It is reasonable to assume that clusters can have very different internal structures. Ruckenstein et al. considered amorphous, fcc, or icosahedral internal structures and showed that this has an important impact on the nucleation rates. Yet this was always assuming an overall spherical symmetry for the diffusion boundary. The balance between the adsorption and

desorption rate could be very different if the structure of the first nuclei is fractal and porous as it seems to be for silica in the early stages. In such an initial stage, it is reasonable to assume that the trapping of molecular species around the cluster is going to be more efficient. Other aggregation models<sup>31,32</sup> do not consider the details of the early stages of the nucleation. In these models, the monodispersity of the final particles is explained by the strongest stability of the larger particles based on DLVO arguments. It is possible that taking into account the monomer supply rate and the structural changes during the early stages of reaction could be in favor of an improved monodispersity in the model predictions. Indeed, collision kernels are strongly modified when the structure of the aggregate is taken into account.<sup>33,34</sup>

A transition from the initial open structure to a restructured compact cluster could introduce significant transition in the formation kinetic of the nanoparticles formation models. The structural transition implies changes in the size distribution, in the collision frequencies, and in the interaction potentials. It would be very interesting to explore the role of such transitions in the monodispersity of the nanoparticles predicted by improved models. Such restructuring of the growing particle might not occur in the case of metallic nanoparticles (e.g., gold), which could explain the difficulties encountered when trying to produce very monodisperse metallic nanoparticles.

## CONCLUSION

We have observed in situ the hydrolysis of TEOS and the nucleation and growth of silica nanoparticles in contrasted conditions using SAXS and Raman scattering. The hydrolysis rate was varied 6-fold from  $0.5 \times 10^{-5}$  to  $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . A so-called lag time is observed in the first period. This is the time required for the soluble silica concentration to reach the critical value able to trigger the nucleation. We have observed that the nucleation always takes place at a low supersaturation below 3. In the first stage of the nucleation and growth, the structure of the solid phase changes significantly. Most probably, the density of the first silica solid particles is lower than the final density of the nanoparticles. This type of density changes has never been considered in nucleation theories (CNT or KNT). However, this structure modification stage could, at least partially, explain the monodispersity of the final silica nanoparticles, which is not adequately predicted by CNT models. Surprisingly, the final particles have a surface to volume ratio significantly larger than that of spheres. Microscopic observations of the samples tend to show that the final particles present irregular facets that could partly explain this high surface to volume ratio.

## ASSOCIATED CONTENT

**S** Supporting Information. Determination of the extrapolated  $I(q=0)$  values. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [antoine.thill@cea.fr](mailto:antoine.thill@cea.fr)

## ACKNOWLEDGMENT

We are grateful to Florian Meneau from the Soleil synchrotron SWING beamline for his help and Valérie Brioso from the Soleil

synchrotron SAMBA beamline for her assistance in the setup of the Raman measurements. The Ile de France region is acknowledged for its support of the SEM apparatus. This work benefits from the financial support of ANR project TOCOMO. We thank all members of the TOCOMO projects for stimulating discussions during phone conferences, especially Serge Ravaine, Etienne Duguet, and Elodie Bourgeat-Lami.

## REFERENCES

- (1) Matijevic, E. *Langmuir* **1994**, *10*, 8.
- (2) Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630.
- (3) Miguez, H.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Blanco, A.; Vazquez, L.; Mayoral, R.; Ocana, M.; Fornes, V.; Mifsud, A. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1148.
- (4) Gates, B.; Yin, Y. D.; Xia, Y. N. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2827.
- (5) Xu, X. L.; Friedman, G.; Humfeld, K. D.; Majetich, S. A.; Asher, S. A. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1249.
- (6) Hao, L. Y.; Zhu, C. L.; Chen, C. N.; Kang, P.; Hu, Y.; Fan, W. C.; Chen, Z. Y. *Synth. Met.* **2003**, *139*, 391.
- (7) Ow, H.; Larson, D. R.; Srivastava, M.; Baird, B. A.; Webb, W. W.; Wiesner, U. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 113.
- (8) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
- (9) Green, D. L.; Lin, J. S.; Lam, Y. F.; Hu, M. Z. C.; Schaefer, D. W.; Harris, M. T. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *266*, 346.
- (10) Boukari, H.; Lin, J. S.; Harris, M. T. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2376.
- (11) Boukari, H.; Long, G. G.; Harris, M. T. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *229*, 129.
- (12) Lee, K.; Look, J.; Harris, M. T.; McCormick, A. V. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *1994*, 78.
- (13) Matsoukas, T.; Gulari, G. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *124*, 252.
- (14) Bogush, G.; Zukoski, C. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 1.
- (15) van Blaaderen, A.; Kentgens, A. P. M. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *149*, 161.
- (16) Abecassis, B.; Testard, F.; Kong, Q. Y.; Francois, B.; Spalla, O. *Langmuir* **2010**, *26*, 13847.
- (17) Ruckenstein, E.; Djikaev, Y. S. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *118*, 51.
- (18) Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12278.
- (19) Pontoni, D.; Narayanan, T.; Rennie, A. R. *Langmuir* **2002**, *18*, 56.
- (20) Yokoi, T.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Kubota, Y.; Okubo, T.; Tatsumi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13664.
- (21) Yokoi, T.; Wakabayashi, J.; Yuki, O.; Wei, F.; Iwanma, M.; Watanabe, R.; Aramaki, K.; Shimojima, A.; Tatsumi, T.; Okubo, Y. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3719.
- (22) Hartlen, K. D.; Athanasopoulos, A. P. T.; Kitaev, V. *Langmuir* **2008**, *24*, 1714.
- (23) Matsoukas, T.; Gulari, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132*, 13.
- (24) Fouilloux, S.; Désert, A.; Taché, O.; Spalla, O.; Daillant, J.; Thill, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346*, 79.
- (25) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
- (26) Lindner, P.; Zemb, T., Eds. *Neutrons, X-rays; Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*; Elsevier: New York, 2002.
- (27) Brioso, V.; Lultzenkirchen-Hecht, D.; Villain, F.; Fonda, E.; Belin, S.; Griesebock, B.; Frahm, R. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 320.
- (28) Jagannathan, R.; Wey, J. S. *J. Cryst. Growth* **1985**, *73*, 226.
- (29) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*; Wiley-Interscience: New York, 1979.
- (30) Liu, J.; Pancera, S.; Boyko, V.; Shukla, A.; Narayanan, T.; Huber, K. *Langmuir* **2010**, *26*, 17405.
- (31) Lee, K. T.; Sathyagal, A. N.; McCormick, A. V. *Colloids Surf, A* **1998**, *144*, 115.

- (32) Nagao, D.; Satoh, T.; Konno, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 232, 102.
- (33) Veerapaneni, S.; Wiesner, M. R. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2738.
- (34) Thill, A.; Moustier, S.; Aziz, J.; Wiesner, M. R.; Bottero, J. Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 243, 171.



# Single step synthesis of 5 to 30 nm monodisperse silica nanoparticles. Important experimental parameters and modeling.

Sarah Fouilloux, Jean Daillant, Antoine Thill\*

*Commissariat l'Energie Atomique, DSM/IRAMIS/SIS2M/LIONS, UMR CEA/CNRS 3299, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

---

## Abstract

Controlling the size distribution of a suspension of nanoparticles is often critical for their usefulness. We explore the influence of mixing conditions (stirring speed and reactor volume) and temperature on the characteristics of silica nanoparticles obtained by a recently described two-phase reaction. Using Small Angle X-ray Scattering, we show that the size distribution is mainly controlled by the evolution of the supersaturation during the nucleation stage and by the remaining reagents available for growth. We also demonstrate the possibility to increase the critical supersaturation using sharp temperature gradients. This is tentatively quantified in light of the Classical Nucleation Theory.

*Keywords:* Silica, SAXS, synthesis, monodisperse, nucleation, supersaturation

---

## 1. Introduction

The synthesis of highly monodisperse nanosized particles is an important research field of today's nanoscience because of their fundamental scientific interest as well as their technological applications (quantum dots, fluorescent nanoparticles, nanoparticle assemblies) [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 4, 9]. Although in the last years, important progresses have been made, monodispersity and reproducibility are still challenging objectives to achieve [10, 11, 12].

In 1968, Stöber [13] prepared and characterized a suspension of inorganic monodisperse colloidal particles: silica particles in a size range of several hundred nanometers. The synthesis route consisted in an ammonia-catalyzed hydrolysis of silicon alkoxides in water-ethanol solutions. The original method was then improved and size control was achieved through variation of tetraethylorthosilicate (*TEOS*) and ammonia concentration [14]. The less controllable part of the synthesis is the nucleation stage. An important development consisted in the separation of this step from the growth of the particles thanks to a seeded regrowth [15, 16]. Once the seeds are formed and characterized by one of the standard techniques, the size of the final particles is controlled via the amount of precursor added to the seed dispersion.

The Stöber process, which is still the most popular synthesis of monodisperse silica particles, allows the preparation of very monodisperse particles in the 200-250 nm size range [17]. The monodispersity of the obtained particles is closely linked to their diameter, the bigger ones being markedly more monodisperse. However, polydispersity increases sharply when trying to prepare smaller

nanoparticles, typically of 15-20 nm. Very recently, Yokoi et al. [18, 19] and Hartlen et al. [20] reported an easy and reproducible synthesis route for producing silica nanoparticles in this size range. This synthesis is based on the use of amino acids catalyst for the silica condensation in an aqueous media (l-Lysine or l-arginine), while *TEOS* is delivered heterogeneously using a top organic layer, ensuring a very slow increase of the solution supersaturation.

In a previous studies, the kinetics of this synthesis and the effect of stoichiometry has been studied by Small angle X-ray Scattering [21, 22]. Using a model based on Classical Nucleation Theory (CNT) to describe nucleation and growth, we have been able to correctly describe the influence of the synthesis parameters on the size and concentrations of the particles. However, the predicted size distributions are much larger than the experimental ones. Moreover, using *in situ* Small Angle X-ray Scattering coupled with Raman spectroscopy, we have been able to measure the solution supersaturation as a function of the reaction time [23]. We showed that the supersaturation is indeed following a LaMer-like diagramme [10] with a low critical supersaturation of less than 3.

In this work, we use the same one-step synthesis. Using SAXS and SEM, we explore the influence of several parameters, including synthesis temperature, stirring rate and geometry of the reactor, which enable us to gain a better understanding of the synthesis through comparison with the predictions of a simulation model based on Classical Nucleation Theory. tune the particles. We also give synthesis conditions allowing to obtain diameters ranging from 13 to 60 nm with polydispersity index as low as 1.03. In particular, we explore the possibility to further increase the critical supersaturation using an abrupt decrease of the temperature just before the critical supersaturation peak.

---

\*corresponding author, fax: (0)+33 169 086 640  
Email address: antoine.thill@cea.fr (Antoine Thill)



## 2. Experimental Methods

### 2.1. Chemicals

The chemicals, *TEOS*, l-arginine, Cyclohexane were supplied by Sigma Aldrich. Ammonia 28% was acquired from Prolabo. All chemicals were used as received. High-purity deionized water (18.2M $\Omega$ .cm) was produced using Millipore Milli-Q Gradient system.

### 2.2. Synthesis protocol

The synthesis follows the same protocol as in Hartlen et al. [20] and Fouilloux et al. [21]. It is performed in a 40, 200 or 2000 ml vial thermostated with hot water circulation at a temperature varying between 25 and 85°C. 20, 140 or 1000 ml of a solution containing 6 mM arginine is first introduced in the vial. A volume of cyclohexane is then added for some of the experiments. The two-phase mixture is allowed to warm up for several minutes under slow stirring. Once the reactants have warmed up, a volume of *TEOS* is added to the organic phase. The ratio between cyclohexane and *TEOS*,  $R = V_c/V_{TEOS}$ , is comprised between 0 and 0.8. The stirring rate is fixed between 250 rpm, which enables the top organic layer to be left almost undisturbed while the water phase is well mixed, and 1500 rpm, which is fast enough to ensure the dispersion of the *TEOS* phase in water. The reaction is kept at constant stirring speed and temperature for 24h to 72h. On some experiments, the temperature of the vial is quickly changed from 85 to 25 or 12° 12 minutes after the *TEOS* introduction by switching the water circulation from hot to cool water.

In order to gain a better understanding of this synthesis, and to be able to tune the obtained nanoparticles, several parameters are investigated: the reaction temperature,  $R$ , the influence of the stirring rate and the geometry of the reactor. Finally, in a few experiments, arginine is replaced by Ammonia in order to study its role on the synthesis.

At the end of the synthesis, all samples are characterized using SAXS and SEM images of the final particles are recorded.

### 2.3. SAXS measurements

SAXS is a powerful technique to probe the size, shape, polydispersity and concentration of nanoparticles *in situ*. The scattered intensity  $I(q)$  is measured as a function of the scattering wave vector  $q = (4\pi \sin(\theta/2))/\lambda$ , where  $\lambda$  is the wavelength of the incident X-ray beam ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) and  $\theta$  is the scattering angle. The measurements are performed on a laboratory SAXS apparatus described elsewhere [21, 24].

The sample measurements are performed using a specially designed sample cell that allows variable beam path length.

The sample thickness is set to 1 mm and a scattering picture is obtained on the detector after an accumulation time of 3600s. Then a second X-ray scattering image is obtained for the empty sample cell on the detector for the same counting time. The two pictures are radially averaged and normalized with standard procedures to obtain the scattered intensity of the sample in ( $cm^{-1}$ ).

### 2.4. Modeling

In order to rationalize the effect of the tested parameters, we have used a model based on the Classical Nucleation Theory coupled with terms describing the growth and dissolution of nanoparticles. This model has been described in details elsewhere [21, 25, 26].

The initial solution is a l-arginine solution free from silica precursors. The evolution of the supersaturation  $S$  results from the slow diffusion in the aqueous phase of freshly formed  $Si(OH)_4$  molecules (through the hydrolysis of *TEOS*), the nucleation of new silica nanoparticles and the growth of existing silica nanoparticles that tend to decrease  $S$ , and the dissolution of some silica nanoparticles that tend to increase it. Considering each of these terms, it is possible solve the equation for the temporal evolution of  $r$  due to both nucleation and growth [21, 26].

## 3. Data Analysis

For a suspension of identical non interacting spherical particles, the scattered intensity is given by:

$$I(q) = N(\Delta\rho)^2 V^2 P(q), \quad (1)$$

where  $N$  is the number density of spherical particles ( $cm^{-3}$ ),  $\Delta\rho = \rho_p^e - \rho_s^e$  with  $\rho_p^e$  and  $\rho_s^e$  being the scattering length densities ( $cm^{-2}$ ) of the particle and the solvent respectively,  $V$  is the volume ( $cm^3$ ) of the spherical particles and  $P(q)$  is the form factor for a sphere of radius  $r$  [27].

For a given particle size, the amplitude of the scattered intensity is proportional to  $N(\Delta\rho)^2$  which depends on a combination of the particle concentration through  $N$  and the particle mass density  $\rho$ , through the scattering length density contrast between the particle and the solvent. There is a proportional relationship between  $\rho_p^e$  and the density  $\rho$  for  $SiO_2$  given by  $\rho_p^e = 8.48 \times 10^{10} \rho$  ( $cm^{-2}$ ).

The experimental scattered intensity is modeled by a Gaussian distribution of spherical particle by integrating Eq.(1). The average size and polydispersity are obtained from the oscillations at large  $q$  of the scattering curve, which allow a precise and independent determination of the particle size. The value of  $N(\Delta\rho)^2$  is then extracted from the amplitude of the scattered intensity. Values of  $N(\Delta\rho)^2$  are first given instead of  $N$  in order not to depend on the value of the particle mass density  $\rho$ . An hypothesis on  $\rho$  for the precipitated  $SiO_2$  is indeed necessary to obtain  $N$  and thus the reaction yield. Here, we assumed a value of  $\rho = 2.2$

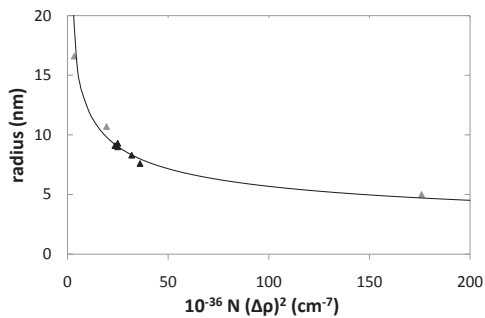


Figure 1: Comparison of the catalysts: radius and concentration of nanoparticles, 200 mL reactor, 65°C, 1000 rpm. Black symbols: arginine 6 mM, gray symbols: Ammonia. Line: theoretical radius for a given number of nuclei and a yield of 100% (see Eq. 3).

$g.cm^{-3}$ .

The polydispersity index (PDI) is defined as follows:

$$PDI = \frac{\sum_i n_i \sum_i n_i r_i^4}{\sum_i n_i r_i \sum_i n_i r_i^3} \quad (2)$$

## 4. Results

### 4.1. Influence of base catalyst

In order to study the precise role of arginine ( $pK_{a_{\alpha-COOH}} = 2.01$ ,  $pK_{a_{\alpha-NH_3^+}} = 9.04$ ,  $pK_{a_{(RNH)(NH_2)C=NH_2^+}} = 12.48$ ) in the synthesis, we have carried out a few experiments in which we replaced this reactant by Ammonium hydroxide, chosen because its pKa value ( $pK_a = 9.25$ ) is very close to the pH of the synthesis, so that it can also play the role of a buffer. The pH of the solution was adjusted by adding a few droplets of Ammonia 28% to  $9.7 \pm 0.1$  (which is also the pH of the 6 mM arginine solution), prior to the addition of *TEOS*. The synthesis was then performed as usual, in the 200 mL reactor, with a stirring rate of 1000 rpm. Fig. 1 shows the radii and concentrations of the particles obtained with the two different catalysts. The line is the radius which should be obtained for each given concentration of nanoparticles at a yield of 100%, calculated as:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3M_{SiO_2}V_{TEOS}d_{TEOS}}{4\pi N\rho M_{TEOS}(V_{arg} + \frac{4V_{TEOS}d_{TEOS}M_{EtOH}}{M_{TEOS}d_{EtOH}})}}, \quad (3)$$

where  $M_{SiO_2}$ ,  $M_{TEOS}$  and  $M_{EtOH}$  are respectively the molar masses of amorphous silica, *TEOS* and ethanol,  $d_{TEOS}$  and  $d_{EtOH}$  are respectively the densities of *TEOS* and ethanol.

The reaction is much less reproducible when using Ammonia instead of arginine (consider the dispersion of grey

Table 1: Parameters used for the silica nanoparticles synthesis. They are performed at  $T=65^\circ C$ , with l-arginine 6mM as a base catalyst.

Vial (mL)	$V_{arg}$ (mL)	$V_{TEOS}$ (mL)	$R$	stirring (rpm)	number of repetitions
40	20	1.6	0	250	1
40	20	1.6	0.8	250	1
200	140	11.2	0	250	2
200	140	11.2	0.8	250	1
200	140	11.2	0	1000	5
2000	1000	80	0	1500	1

triangles as compared to the black ones). The number of formed nuclei varies greatly (in a ratio of 1 to 50), which leads to large differences in the final size of the nanoparticles (10 to 33 nm). On the contrary, synthesis performed with arginine is reproducible and the nanoparticles are quite similar from one experiment to another. Their sizes are comprised between 15.2 and 18.6 nm, with very small PDI values comprised between 1.02 and 1.04. In the synthesis conditions (pH 9.7), about 18% of  $\alpha-NH_2$  and 99.9% of the guanidinium groups would be protonated. In the latter, because the double bond conjugates with the nitrogen lone pairs, the positive charge is delocalized, enabling the formation of multiple hydrogen bonds. Consequently, two kinds of interactions can take place: electrostatic interaction between anionic silicates and protonated groups of arginine, and hydrogen-bonding between arginine molecules. The arginine molecules can adsorb on the silica surface during the growth process, leading to the control of the nanoparticle size. However, in the case of Ammonia, only 26% of  $NH_3$  would be protonated. Hence, the interactions with the growing particles are less efficient, and the control of the silica sphere size is much poorer.

### 4.2. Scale-up and influence of stirring rate

In order to produce larger quantities of particles, we have scaled up the synthesis, using three different reactors: a 40 mL vial, a 200 mL vial, and a 2 L reactor. All of them are heated via a hot water circulation. The two smaller ones are agitated by magnetic stirrers, the last one thanks to a blade mixer.

Table 1 displays the performed synthesis conditions,  $V_{arg}$  being the initial volume of the 6 mM arginine solution, and  $V_{TEOS}$  the volume of *TEOS* added. Fig. 2 presents the radii and particle concentration obtained in those syntheses.

Clearly, the synthesis is very reproducible in terms of the radius of the obtained nanoparticles ( $r = 8.5 \pm 0.8$  nm for the 200 mL reactor, stirring 1000 rpm for instance), and quite less when considering the final concentration of the solution.

The two parameters tested here (stirring rate and dilution of *TEOS* by an inert oil) have quite a similar effect on

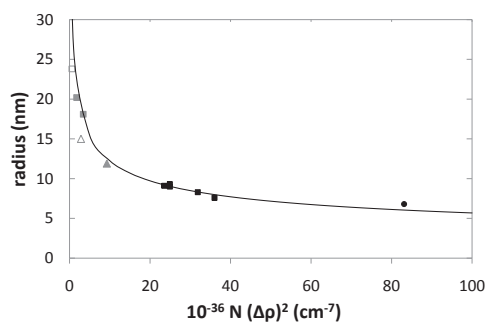


Figure 2: Radius and concentration of particles obtained with the different reactors and stirring speeds. Triangles: 40mL reactor, squares: 200mL reactor, circles: 2L reactor. Filled black symbols: fast stirring and  $R=0$ , filled gray symbols: slow stirring and  $R=0$ , open symbols: slow stirring and  $R=0.8$ . Line: theoretical radius for a fixed number of nuclei formed and a yield of 100% (see Eq. 3).

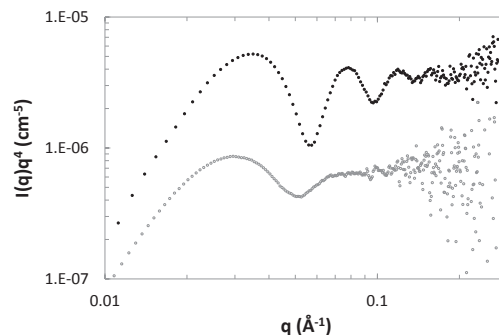


Figure 4: Comparison of the scattered intensity of particles of the same size, at different stirring speeds. Grey circles: 40 mL reactor and stirring 250 rpm (PDI=1.192), black circles: 200 mL reactor and stirring 1000 rpm (PDI=1.046).

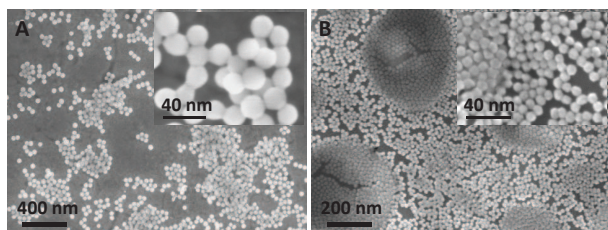


Figure 3: Comparison of the final particles obtained at different stirring rates ( $T=65^{\circ}\text{C}$ , catalyst: arginine 6mM). A: stirring 250rpm (diameter 40.4nm, PDI 1.024), B: stirring 1000rpm (diameter 18.2nm, PDI=1.029)

the synthesis: they influence the monomer supply rate to the aqueous phase. The more *TEOS* in contact with the aqueous phase surface (that is to say, the less cyclohexane added or the more efficient the stirring), the faster the hydrolysis of *TEOS* and the increase rate of the solution supersaturation.

Fig. 2 shows the influence of the stirring rate (comparison of grey symbols and black symbols) and the influence of the dilution of *TEOS* by cyclohexane (comparing open symbols to grey symbols). Increasing the monomer supply rate by one of these two means results in both a decrease of the nanoparticle radius and an increase of the final suspension concentration of particles.

Fig. 3 displays SEM images of the nanoparticles obtained at slow and fast stirring rate. The size difference is obvious, while the monodispersity is quite similar. These images also show a very good agreement with SAXS data in terms of particle size and monodispersity.

The stirring rate has an important influence on the monodispersity of the synthesized nanoparticles, as illustrated by Fig. 4. It shows the scattered intensities of two different batches of particles both having a number averaged radius of 7.6 nm. These syntheses were performed

without addition of cyclohexane, at a temperature of  $65^{\circ}\text{C}$ . In one case, stirring was slow (250 rpm), ensuring that the two phases remained separated, whereas in the other, a fast stirring created an emulsion during the synthesis. It is clear that the monodispersity is much better in the case of a good mixing of the two phases: PDI=1.046, whereas PDI=1.192 with a slow stirring. A possible explanation is that a faster increase of the monomer concentration in the aqueous phase allows the supersaturation peak to be sharper, which would lead to the formation of a more monodisperse distribution of nuclei. This will be discussed in the Discussion section.

#### 4.3. Influence of temperature

The effect of temperature on the formation of the nanoparticles was investigated. The reactions were conducted in the 40 mL vial (slow stirring) or the 200 mL reactor (fast stirring). The temperature was set at 25, 35, 45, 55, 65 or  $85^{\circ}\text{C}$ , and in all cases the arginine solution was allowed to warm before *TEOS* was added. These syntheses were stopped after 24 hours (20 mL reactor) or 72 hours (200 mL reactor). In two cases (in the 200 mL reactor), temperature was varied during the course of the reaction: after 12 minutes at  $85^{\circ}\text{C}$ , the vial was quickly cooled to 12 or  $25^{\circ}\text{C}$ . The reaction was then continued during 72 hours. Fig. 5 shows the evolution of the radius and concentration of the nanoparticles synthesized with respect to the temperature.

The obtained nanoparticles and their size distribution are very dependent on the temperature. Performing the synthesis at a low temperature ( $25\text{-}45^{\circ}\text{C}$ ) allows a large number of nuclei to be formed. Resulting particles are very small (8 to 15 nm) and quite polydisperse (PDI=1.04-1.13). On the contrary, synthesis performed at high temperatures ( $55\text{-}85^{\circ}\text{C}$ ) resulted in far bigger particles (up to 60 nm), much more monodisperse (PDI between 1.02 and

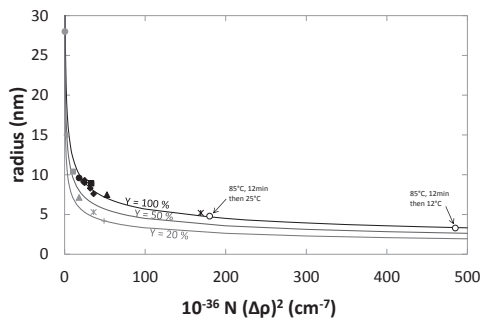


Figure 5: Influence of temperature on the synthesized nanoparticles: radius and concentration. Grey symbols: 40 mL reactor and stirring 250 rpm (24 h), black symbols: 200 mL reactor and stirring 1000 rpm (72 h). Cross: 25°C, stars: 35°C, triangles: 45°C, squares: 55°C, diamonds: 65°C, filled circles: 85°C, open circles: temperature quench during the synthesis. Lines: theoretical radius for a given number of nuclei and a given yield (20 to 100%).

1.04).

When the temperature is abruptly lowered during the course of the synthesis, the final particle concentration is very high and the particles significantly smaller.

It is also worth noticing that the influence of the temperature on the synthesis seems to be higher in the case of slow stirring in the small reactor: in particular, the radius of the nanoparticles varies in a wider range.

Fig. 6 summarizes the PDI and radius of various particles obtained at different temperature of reaction. Clearly, it is difficult to synthesize very monodisperse nanoparticles with a radius smaller than 7 nm. To obtain small particles without increasing the PDI, a strong stirring of the reaction media seems to be preferable.

As a major issue of this work was to obtain a reproducible method to synthesize very small and monodisperse nanoparticles, the ideal synthesis conditions would be the following: 200 mL reactor with strong stirring (1000 rpm), 65°C. This synthesis seems to be very reproducible: the size of the nanoparticles lies between 15 and 18 nm, with a very good monodispersity (in every case,  $PDI \leq 1.04$ ).

## 5. Modeling

### 5.1. Influence of monomer supply rate

The influence of the monomer supply rate, that is to say, the stirring speed or the dilution of *TEOS* in cyclohexane, can be rationalized thanks to our model based on CNT, which is able to describe correctly the obtained size and concentrations of the particles [21]. Therefore, we can have a closer look at the nucleation process considering

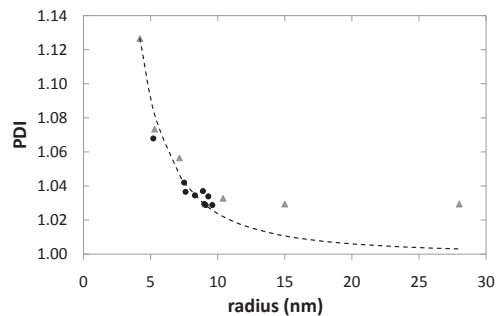


Figure 6: PDI and radius of particles obtained by varying the temperature of the reaction, catalyst: arginine 6mM. Grey triangles: 40 mL reactor and stirring 250 rpm (24 h), black circles: 200 mL reactor and stirring 1000 rpm (72 h). Line: theoretical PDI for a Gaussian distribution of particles undergoing growth at constant standard deviation  $\sigma = 0.9$  nm.

Table 2: Detail of the simulated synthesis: influence of the stirring rate on the obtained nanoparticles

$K_h$ ( $cm^3.s^{-1}$ )	$t_{Smax}$ (s)	$r_m$ (nm)	$C$ ( $NP.mL^{-1}$ )	$PDI_{nuc}$
$6.4 \times 10^{-5}$	3337	19.1	$2.7 \times 10^{14}$	3.11
$80 \times 10^{-5}$	536	8.3	$3.4 \times 10^{15}$	2.65

various stirring conditions.

The critical radius of the nuclei can be written as [25]:

$$r_c = \frac{2\gamma v_m}{kT \ln(S)}, \quad (4)$$

where  $\gamma$  is the surface energy of silica,  $v_m$  is the molecular volume of  $Si(OH)_4$  and  $S = (\phi_i - \phi_p)/\phi_{eq}$  is the supersaturation of the solution,  $\phi_i$  being the fraction of soluble silica monomer,  $\phi_p$  the concentration of  $Si$  in the particles and  $\phi_{eq}$  the equilibrium solubility of the silica formed.

Fig. 7 shows the supersaturation and the critical radii of two different simulations, whose characteristics are described in Table 2.  $t_{Smax}$  is the time of the maximum supersaturation,  $r_m$  and  $C$  are respectively the mean radius and the concentration of the particles when the yield reaches 100%,  $PDI_{nuc}$  is the polydispersity index at the end of the nucleation. The hydrolysis rate,  $K_h$ , has been measured by NMR in a previous study in the case of 250 rpm stirring, and was found equal to  $6.4 \times 10^{-5} cm^3.s^{-1}$  [21]. For the case of strong stirring, it was adjusted so that the simulation best described the obtained particles at the end of the synthesis, keeping all the other parameters of the model constant.

Clearly, the nucleation takes place much sooner in the case of a strong stirring. More importantly, the supersaturation increases more rapidly and reaches a maximum



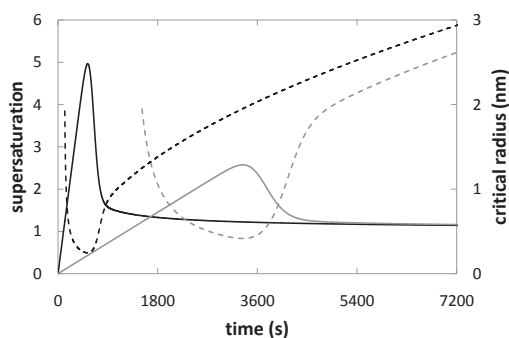


Figure 7: Evolution of supersaturation (lines) and critical radii (dotted lines), as given by the simulation. Grey lines: 250 rpm, black lines: 1000 rpm.

almost twice as high that in the case of gentle stirring. This sharper nucleation peak results in a more monodisperse distribution of smaller nuclei. At first, the growth of the nanoparticles does not broaden the size distribution, hence the PDI decreases when the mean radius increases. Above a certain size, a regime of stationary growth is attended, and the PDI remains almost constant at 1.03 - 1.04, independently of the size of the particles.

### 5.2. Influence of temperature

Temperature has two main effects on the synthesis: first, it influences the hydrolysis rate of *TEOS*, hence the monomer supply rate. But, and more importantly, the silica solubility is dependent on temperature. For instance, at a pH of 9.5, solubilities at 22 and 90°C are respectively 300 and 600 ppm [28]. When temperature and solubility are high, the critical supersaturation at which nucleation takes place is reduced, as illustrated by Fig. 8. Consequently, the nuclei are bigger and fewer. This explains both the evolution of the concentration of nanoparticles, decreasing as synthesis temperature rises, and the reaction yield. Indeed, it seems that above a temperature of 55°C, the yield decreases (see Fig 5), which is somewhat unexpected. As compared to synthesis performed at lower temperature, the number of nuclei is much smaller, which implies that the total surface available for the condensation of the silica monomers is reduced. As a result, the growth is slower and the synthesis is not yet completed when stopped.

The choice of the temperature of the synthesis is therefore very important. A low temperature (25 to 45°C) results in the formation of a great number of particles, with a low standard deviation of the distribution. However, being so many, they grow very little and their mean radius remains small (about 5 to 7 nm), which implies that the PDI remains quite high (1.05 - 1.12).

On the other hand, if the temperature is very high (above

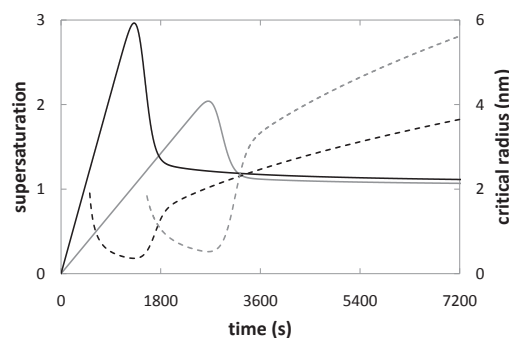


Figure 8: Evolution of supersaturation (lines) and critical radii (dotted lines) for different solubilities of silica, as given by the simulation. Grey lines: 600 ppm, black lines: 300 ppm.

65°C), the supersaturation peak is less sharp, the number of nuclei is considerably reduced and the synthesized population is slightly more polydisperse. The latter is not really an issue, because as there are fewer nuclei, they will grow much bigger (15 to 20 nm in tested synthesis conditions) and the PDI will reach its final value of about 1.03. This method is adapted to produce very monodisperse nanoparticles in the size range 15-20nm. In the size range of 7 - 10 nm, a slight increase of polydispersity seem unavoidable in this synthesis route.

A sharp supersaturation peak seems to be preferable in order to obtain monodisperse nanoparticles, and a high maximum supersaturation value enables a great number of very small nuclei to be formed. A way to increase the maximum supersaturation is to quench the temperature of the vial during the reaction, before the nucleation of the particles. Indeed, when cooling from 85°C to 12°C, the solubility of silica decrease from about 600ppm to 200ppm. As a result, the supersaturation increase strongly and can easily reach values of 5-6 if the quenching occurs just before the nucleation peak, triggering the nucleation of the particles. Experimental results show that the resulting suspension concentration is high, with a very small final particle radius (3-4nm). This is due to the high supersaturation peak resulting in a very small value of the critical nucleus.

## 6. Conclusion

The main objective of this work was to understand the synthesis of silica nanoparticles in light of classical nucleation theory, in order to develop a reproducible method to synthesize very small and monodisperse nanoparticles. A variety of parameters influence the obtained nanoparticles: reactor geometry, stirring rate, temperature, nature of the base used as a catalyst. By studying the importance and role of each of these parameters in a quantitative way

by SAXS and SEM, we have been able to explain the differences in the obtained nanoparticles. We have therefore successfully developed a facile and reproducible one-pot process to synthesize monodisperse silica spheres of tuned size. We showed that the use of l-arginine considerably enhance the reproducibility of the nucleation stage. Finally, we also demonstrate the potentiality of temperature quenching before the supersaturation peak to achieve even smaller sizes. These nanoparticles, of sizes ranging from 5 to 60 nm, are very monodisperse (PDI down to 1.02), which is challenging to achieve for small particles by other methods such as Stöber's synthesis protocol.

- [1] G. Frens, Controlled nucleation for regulation of particle-size in monodisperse gold suspensions, *Nature-Physical Science* 241 (105) (1973) 20–22.
- [2] S. H. Sun, C. B. Murray, Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited), *Journal of Applied Physics* 85 (8) (1999) 4325–4330.
- [3] S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Monodisperse fept nanoparticles and ferromagnetic fept nanocrystal superlattices, *Science* 287 (5460) (2000) 1989–1992.
- [4] S. H. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. X. Li, Monodisperse mfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub> (m = fe, co, mn) nanoparticles, *Journal of The American Chemical Society* 126 (1) (2004) 273–279.
- [5] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e = s, se, te) semiconductor nanocrystallites, *Journal Of The American Chemical Society* 115 (19) (1993) 8706–8715.
- [6] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies, *Annual Review of Materials Science* 30 (2000) 545–610.
- [7] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. Bin Na, Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process, *Journal of The American Chemical Society* 123 (51) (2001) 12798–12801.
- [8] Z. A. Peng, X. G. Peng, Nearly monodisperse and shape-controlled cdse nanocrystals via alternative routes: Nucleation and growth, *Journal of The American Chemical Society* 124 (13) (2002) 3343–3353.
- [9] M. Protiere, P. Reiss, Facile synthesis of monodisperse zns capped cds nanocrystals exhibiting efficient blue emission, *Nanoscale Research Letters* 1 (1) (2006) 62–67.
- [10] K. LaMer, Victor, R. H. Dinegar, Theory, production and mechanism of formation of monodisperse hydrosols, *Journal of the american Chemical Society* 72 (1950) 4847–4854.
- [11] E. Matijevic, Uniform inorganic colloid dispersions - achievements and challenges, *Langmuir* 10 (1) (1994) 8–16.
- [12] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals, *Angewandte Chemie-International Edition* 46 (25) (2007) 4630–4660.
- [13] W. Stober, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid And Interface Science* 26 (1968) 62–69.
- [14] G. Bogush, M. Tracy, C. Zukoski, Preparation of monodisperse silica particles: control of the size and mass fraction, *Journal of Non-Crystalline Solids* 104 (1988) 95–106.
- [15] A. Vanblaaderen, J. Peetermans, G. Maret, J. K. G. Dhont, Long-time self-diffusion of spherical colloidal particles measured with fluorescence recovery after photobleaching, *Journal of Chemical Physics* 96 (6) (1992) 4591–4603.
- [16] H. Giesche, Synthesis of monodispersed silica powders .2. controlled growth reaction and continuous production process, *Journal of the European Ceramic Society* 14 (3) (1994) 205–214.
- [17] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, Colloidal crystal films: Advances in universality and perfection, *Journal of the American Chemical Society* 125 (50) (2003) 15589–15598. doi:10.1021/ja0379969.
- [18] T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, Periodic arrangement of silica nanospheres assisted by amino acids, *Journal of The American Chemical Society* 128 (42) (2006) 13664–13665.
- [19] T. Yokoi, J. Wakabayashi, Y. Otsuka, W. Fan, M. Iwama, R. Watanabe, K. Aramaki, A. Shimoiima, T. Ttsumi, T. Okubo, Mechanism of formation of uniform-sized silica nanospheres catalyzed by basic amino acids, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 3719–3729.
- [20] K. D. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos, V. Kitaev, Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to  $\mu$  200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays, *Langmuir* 24 (5) (2008) 1714–1720.
- [21] S. Fouilloux, A. Desert, O. Tache, O. Spalla, J. Daillant, A. Thill, Saxe exploration of the synthesis of ultra monodisperse silica nanoparticles and quantitative nucleation growth modeling, *Journal of Colloid and Interface Science* 346 (1) (2010) 79–86. doi:10.1016/j.jcis.2010.02.052.
- [22] R. Bertholdo, F. dos Reis, S. Pulcinelli, S. C.V., Saxe study of monodispersed silica nanospheres obtained by an amino acid route, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (44-49) (2010) 2622–2625. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2010.05.011.
- [23] S. Fouilloux, O. Tach, O. Spalla, A. Thill, Nucleation of silica nanoparticles measured in situ during controlled supersaturation increase. restructuring toward a monodisperse nonspherical shape, *Langmuir* in press. doi:10.1021/la2013842.
- [24] T. Zemb, O. Tache, F. Ne, O. Spalla, Improving sensitivity of a small angle x-ray scattering camera with pinhole collimation using separated optical elements, *Review of Scientific Instruments* 74 (2003) 2456–2462.
- [25] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: Theoretical study, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (49) (2001) 12278–12285.
- [26] B. Abecassis, F. Testard, O. Spalla, Gold nanoparticle superlattice crystallization probed in situ, *Physical Review Letters* 100 (11). doi:10.1103/PhysRevLett.100.115504.
- [27] P. Lindner, T. Zemb (Eds.), *Neutrons, X-rays and Light: Scattering methods applied to soft condensed matter.*, Elsevier, 2002.
- [28] R. K. Iler, *The chemistry of silica*, Wiley-Interscience, 1979.

## Résumé

Les émulsions stabilisées par des particules solides sont connues et étudiées depuis le début du XXème siècle, dans le but de comprendre les propriétés originales qu'elles présentent. Afin de rationaliser ces systèmes, nous développons un système modèle basé sur l'utilisation de techniques microfluidiques pour la fabrication de gouttes et de nanoparticules de silice monodisperses pour les stabiliser. La première partie de ce travail porte sur l'optimisation et la compréhension de la synthèse diphasique des nanoparticules dans le cadre de la Théorie Classique de la Nucléation. Ces nanoparticules sont ensuite utilisées pour stabiliser des gouttes d'huiles formées dans une puce microfluidique, ce qui permet de découpler les différents phénomènes conduisant à l'obtention d'une émulsion : création de surface, adsorption des particules, coalescence des gouttes. Les émulsions collectées peuvent être déstabilisées par ajout d'un solvant dans la phase continue, provoquant la formation de gouttes non sphériques ou la séparation totale des deux phases. Enfin, nous examinons les mécanismes permettant d'expliquer la stabilisation ou la déstabilisation provoquée des gouttes par des nanoparticules.

## Summary

Emulsions stabilized by solid particles are known and studied since the beginning of the XXth century, to understand the original properties they display. In order to rationalize these systems, we develop a model system based on the use of microfluidic techniques to create droplets and monodisperse silica nanoparticles to stabilize them. The first part of this work deals with the optimization and understanding of the two-phase particle synthesis, in light of Classical Nucleation Theory. These nanoparticles are then used to stabilize oil droplets formed inside a microfluidic chip, which enables the decoupling of various phenomena allowing the formation of an emulsion: surface creation, adsorption of particles, coalescence of drops. Resulting emulsions can be destabilized by addition of a solvent in the continuous phase, resulting either in the formation of non-spherical droplets or in the total separation of the two phases. Finally, we investigate the mechanisms explaining the stabilization and triggered destabilization of drops by nanoparticles.