

# Table des matières

<b>Abréviations</b>	<b>iii</b>
<b>Introduction</b>	<b>v</b>
<b>I Dispersions aqueuses</b>	<b>1</b>
I.1 Synthèse et tri de nanoparticules de maghémite . . . . .	1
I.1.1 Synthèse de nanoparticules de maghémite . . . . .	1
I.1.2 Tri des nanoparticules . . . . .	2
I.1.3 Concentration . . . . .	3
I.2 Propriétés magnétiques . . . . .	5
I.3 Stabilité colloïdale des nanoparticules . . . . .	6
I.3.1 Particules nues . . . . .	8
I.3.2 Particules fonctionnalisées . . . . .	9
I.3.3 Domaines de stabilité colloïdale . . . . .	18
I.4 Conclusion . . . . .	18
<b>II Dispersions dans le NEA</b>	<b>19</b>
II.1 Dispersions de nanoparticules dans des liquides ioniques . . . . .	19
II.1.1 Liquides ioniques . . . . .	19
II.1.2 Structures dans les liquides ioniques . . . . .	20
II.1.3 Le NEA, un liquide ionique protique . . . . .	23
II.1.4 Dispersions de nanoparticules . . . . .	23
II.2 Expériences dans le NEA . . . . .	36
II.2.1 Synthèse . . . . .	36
II.2.2 Mesures et ajustement du pH . . . . .	36
II.3 Transfert de nanoparticules dans le NEA . . . . .	36
II.3.1 Procédé . . . . .	36
II.3.2 Rôle du pH . . . . .	37
II.4 Effet du pH sur la stabilité colloïdale . . . . .	38
II.4.1 Observations directes . . . . .	39
II.4.2 Courbes de dosage . . . . .	40
II.4.3 Étude par SAXS . . . . .	42
II.5 Stabilité colloïdale dans le NEA . . . . .	46
II.5.1 Fonctionnalisation à l'aide de PAA . . . . .	46
II.5.2 Fonctionnalisation à l'aide d'autres ligands . . . . .	51
II.6 Bilan et conclusion . . . . .	56

<b>III Dispersions dans le PDMS</b>	<b>59</b>
III.1 Polydiméthylsiloxane fonctionnalisé . . . . .	59
III.2 Dispositif expérimental . . . . .	60
III.2.1 Présentation . . . . .	60
III.2.2 Paramètres . . . . .	61
III.3 Structure des dispersions . . . . .	62
III.3.1 Premières observations . . . . .	62
III.3.2 Étude par diffusion dynamique de la lumière (DLS) . . . . .	63
III.3.3 Étude par microscopie électronique à transmission (TEM) . . . . .	64
III.3.4 Étude par diffusion de rayonnements à petits angles (SANS et SAXS)	65
III.3.5 Autres paramètres . . . . .	67
III.4 Cinétique et mécanisme d'évaporation . . . . .	71
III.4.1 Suivi temporel par SAXS . . . . .	71
III.4.2 Proposition d'un mécanisme . . . . .	73
III.5 Bilan et conclusion . . . . .	76
<b>IV Hyperthermie magnéto-induite</b>	<b>77</b>
IV.1 Applications médicales . . . . .	77
IV.1.1 Mode d'action . . . . .	78
IV.1.2 Paramètres cliniques . . . . .	79
IV.1.3 Bilan . . . . .	81
IV.2 Mécanisme . . . . .	81
IV.2.1 Relaxations . . . . .	82
IV.2.2 Pouvoir chauffant . . . . .	83
IV.2.3 Bilan . . . . .	87
IV.3 Techniques et dispositifs de mesures de SLP . . . . .	90
IV.3.1 Génération d'une excitation magnétique radiofréquence . . . . .	90
IV.3.2 Mesures calorimétriques . . . . .	90
IV.3.3 Mesures magnétiques . . . . .	93
IV.4 Premières mesures de SLP . . . . .	97
IV.4.1 Systèmes d'étude . . . . .	97
IV.4.2 Influence de l'amplitude et de la fréquence de l'excitation magnétique	98
IV.4.3 Influence de la viscosité . . . . .	101
IV.4.4 Influence de la fonctionnalisation . . . . .	105
IV.5 Influence de l'agrégation sur la SLP . . . . .	107
IV.5.1 Interactions dipolaires et champ démagnétisant . . . . .	108
IV.5.2 Rôle de la concentration . . . . .	111
IV.5.3 Agrégats dans l'eau . . . . .	113
IV.5.4 Étude des objets des chapitres précédents . . . . .	118
IV.6 Bilan et conclusion . . . . .	122
<b>V Conclusion &amp; perspectives</b>	<b>123</b>
<b>Annexes</b>	<b>125</b>

# Abréviations

<b>%m.</b> .....	pourcentage massique
<b>%vol.</b> .....	pourcentage volumique
$\phi$ .....	fraction volumique
<b>ABS</b> .....	acide benzènesulfonique
<b>AFM</b> .....	microscopie à force atomique
<b>ATG</b> .....	analyse thermogravimétrique
<b>CTAB</b> .....	bromure de cetyltriméthylammonium
<b>DLS</b> .....	diffusion dynamique de la lumière
<b>DLVO</b> .....	théorie nommée d'après Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
<b>EPR</b> .....	augmentation de la perméabilité et de la rétention
<b>FTIR-ATR</b> ....	spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier par réflexion totale at- ténuee
<b>ILP</b> .....	puissance intrinsèque de perte
<b>NP</b> .....	nanoparticule
<b>P(Q)</b> .....	facteur de forme
<b>PAA</b> .....	poly(acide acrylique) (indifféremment acide ou basique)
<b>PAA<sup>-</sup></b> .....	polyacrylate (forme basique)
<b>PAAH</b> .....	poly(acide acrylique) (forme acide)
<b>PAA<sub>2k</sub></b> .....	poly(acide acrylique) de masse molaire 2100 g mol <sup>-1</sup>
<b>PAA<sub>8k</sub></b> .....	poly(acide acrylique) de masse molaire 8000 g mol <sup>-1</sup>
<b>PAA-PAM</b> ....	poly(acide acrylique - bloc - acrylamide)
<b>PAAMA</b> .....	poly(acide acrylique-co-maléique)
<b>PCR</b> .....	amplification en chaîne par polymérase
<b>PEG</b> .....	polyéthylène glycol
<b>PMMA</b> .....	polyméthacrylate de méthyle
<b>PVA</b> .....	alcool polyvinylique
<b>PVP</b> .....	polyvinylepyrrolidone
<b>Q</b> .....	vecteur de diffusion
<b>S(Q)</b> .....	facteur de structure
<b>SANS</b> .....	diffraction de neutrons aux petits angles

<b>SAR</b> .....	vitesse spécifique d'absorption
<b>SAXS</b> .....	diffraction de rayons X aux petits angles
<b>SLP</b> .....	puissance spécifique de perte
<b>TEM</b> .....	microscopie électronique à transmission
<b>TEOS</b> .....	orthosilicate de tétraéthyle
<b>TMAOH</b> .....	hydroxyde de tétraméthylammonium
<b>w</b> .....	fraction massique
<b>XPS</b> .....	spectrométrie photoélectronique X
<b>XAS</b> .....	spectrométrie d'absorption de rayons X

### Liquides ioniques

<b>Ac</b> .....	acétate
<b>BF<sub>4</sub></b> .....	tétrafluoroborate
<b>BMPY</b> .....	N-butyl,N-méthylpyrrolidinium
<b>BMIM</b> .....	1-butyl-3-méthylimidazolium
<b>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub></b> .....	trifluorométhanesulfonate
<b>DMEAF</b> .....	méthanoate de diméthyléthylammonium
<b>EMIM</b> .....	1-éthyl-3-méthylimidazolium
<b>EtSO<sub>4</sub></b> .....	éthylsulfate
<b>FAP</b> .....	tris(pentafluoroéthylsulfonyle)imide
<b>HMIM</b> .....	1-hexyl-3-méthylimidazolium
<b>LI</b> .....	liquide ionique
<b>NEA</b> .....	nitrate d'éthylammonium
<b>NEAOH</b> .....	nitrate d'éthanolammonium
<b>NPA</b> .....	nitrate de propylammonium
<b>NTf<sub>2</sub></b> .....	bis(trifluoroéthyl)trifluorophosphate
<b>PF<sub>6</sub></b> .....	hexafluorophosphate
<b>SCN</b> .....	thiocyanate
<b>TFSI</b> .....	bis(trifluorométhylsulfonyle)imide
<b>TMPA</b> .....	N,N,N-triméthyl-N-propylammonium

# Introduction

Étudiées depuis plus de quarante ans, les nanoparticules magnétiques possèdent de nombreuses propriétés utilisées pour de nombreuses applications. Elles ont tout d'abord été utilisées pour les propriétés magnétiques qu'elles confèrent aux liquides où elles sont dispersées, les *ferrofluides*, par exemple comme encres ou encore comme joints magnétiques (notamment dans les disques durs). Puis, d'autres propriétés des particules individuelles ont été étudiées et exploitées. Parmi celles-ci, on peut citer leur utilisation comme agent de contraste en imagerie IRM, les nanoparticules magnétiques permettant, en modifiant à l'échelle nanométrique le champ magnétique appliqué, d'améliorer la résolution de ce type de technique.

Certaines propriétés des particules magnétiques demeurent néanmoins peu utilisées et encore assez mal connues. On s'intéressera dans cette thèse à la capacité d'échauffement de ces nanoparticules lorsqu'elles sont soumises à une excitation magnétique à haute fréquence. Comme cela sera détaillé par la suite, cette propriété de conversion d'énergie électromagnétique en énergie thermique à l'échelle nanométrique ouvre des perspectives d'applications médicales prometteuses, comme la destruction de cellules tumorales par hyperthermie.

Si les propriétés d'échauffement des nanoparticules magnétiques dans les conditions qui viennent d'être décrites sont relativement bien connues pour des dispersions modèles telles que des dispersions dans l'eau de nanoparticules d'interactions négligeables, elles le sont beaucoup moins dans des systèmes complexes tels que des dispersions dans des matrices polymères ou dans des liquides ioniques, voire même plus simplement lorsque les nanoparticules forment des agrégats.

Le but de ce travail sera donc de décrire et contrôler l'état de dispersion de nanoparticules dans différents milieux afin d'étudier dans un second temps les propriétés d'échauffement des particules dans ces systèmes complexes. Pour ce faire, après une présentation succincte des nanoparticules magnétiques mises en jeu dans les études présentées ici, nous nous intéresserons tout d'abord à l'obtention de dispersions de celles-ci dans un liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium, ainsi qu'à la compréhension des mécanismes responsables de la stabilité colloïdale de telles dispersions dans ce type de milieu.

Ensuite, sera décrit un mode de transfert de nanoparticules d'une dispersion aqueuse à une matrice polymère siliconée, le polydiméthylsiloxane. Ce procédé, consistant en la formation d'une émulsion suivie de l'évaporation de l'eau qu'elle contient, sera étudié en détails,

notamment à travers le rôle de plusieurs paramètres clefs dans sa mise en place.

Enfin, une dernière partie sera consacrée à l'étude de l'échauffement magnéto-induit des nanoparticules. Après une description de l'état des recherches actuelles au sujet de ce phénomène, une nouvelle méthode de mesure permettant le suivi de l'aimantation dynamique des particules sera proposée et plusieurs résultats traduisant l'évolution du pouvoir chauffant selon divers paramètres seront exposés, sur des systèmes modèles d'abord, puis sur les systèmes complexes caractérisés dans les premiers chapitres. L'analyse de ces différents résultats permettra notamment de souligner le rôle clef de la concentration locale en particules sur leurs propriétés d'hyperthermie magnétique.

# Chapitre I

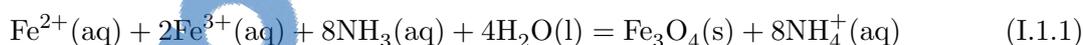
## Dispersions de nanoparticules dans l'eau

Dans cette partie seront présentées les dispersions de nanoparticules utilisées dans les chapitres suivants. Les différents aspects de la préparation de ces dispersions aqueuses seront donc détaillés ici, à savoir la synthèse et le tri en taille des particules, ainsi que leur fonctionnalisation. À chacun de ces systèmes seront associées, lorsqu'elles sont disponibles, les caractérisations correspondantes. Les propriétés magnétiques des différentes dispersions seront également abordées.

### I.1 Synthèse et tri de nanoparticules de maghémite

#### I.1.1 Synthèse de nanoparticules de maghémite

La synthèse des nanoparticules de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est réalisée selon le procédé Massart détaillé dans la littérature [1]. Tout d'abord, une population polydisperse de nanoparticules de magnétite est préparée en phase aqueuse par coprécipitation provoquée par ajout d'ammoniaque à une solution d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  introduits en proportions 0,9:1,0. L'équation-bilan de la transformation est la suivante :



Les particules de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtenues lors de cette transformation sont alors oxydées en maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  par ajout de nitrate ferrique au milieu porté à ébullition. Elles sont ensuite lavées par une solution d'acide nitrique puis à l'acétone et à l'éther. Après élimination des solvants organiques, les particules sont redispersées en phase aqueuse, à pH inférieur à 3. Les ferrofluides ainsi obtenus sont dits *acides*. Comme cela sera détaillé dans la partie I.3, la surface des nanoparticules est alors chargée positivement (*via* la protonation de groupes de surface en fonctions oxonium), avec des anions nitrate pour contre-ions.

Les nanoparticules de maghémite synthétisées par cette méthode sont polydisperses. Afin de réduire cette polydispersité, celles-ci sont triées selon un procédé détaillé plus bas. Ce-

pendant, à l'aide de cette méthode, on peut difficilement isoler de lot de nanoparticules de diamètre moyen supérieur à 12 nm. C'est pourquoi une autre méthode, dite *inverse*, a été utilisée pour synthétiser des nanoparticules plus grosses. Au cours de cette synthèse, non décrite dans la littérature, on ajoute la solution d'ions fer (II) et fer (III) (en proportion 1,0:0,6) goutte à goutte à la solution d'ammoniac. Cela a pour effet de modifier le mode de formation des particules et permet ainsi d'obtenir des nanoparticules plus grosses en moyenne. Lorsque les gouttes de la solution d'ions fer tombent dans l'ammoniaque, la nucléation survient plus rapidement que dans le cas de la synthèse décrite plus haut, la sursaturation définie par Lamer et Dinegar étant atteinte plus rapidement [2]. Il y a alors formation de nuclei plus gros ou plus nombreux (mais instables), ce qui provoque *in fine* la croissance en nanoparticules de plus grand diamètre.

### I.1.2 Tri des nanoparticules

À une solution-mère de nanoparticules polydisperses on ajoute une solution d'acide nitrique dont les ions écrantent les répulsions électrostatiques entre les particules chargées positivement. Une transition est alors observée et l'on obtient la formation de deux phases : l'une, le surnageant, est plus diluée et l'autre est plus concentrée et partiellement floculée. Les deux phases sont séparées après décantation sur plaque magnétique : le surnageant est constitué de particules plus petites et le floculat de particules plus grosses. Ces étapes sont répétées itérativement (figure I.1) pour obtenir un meilleur tri en taille [3].

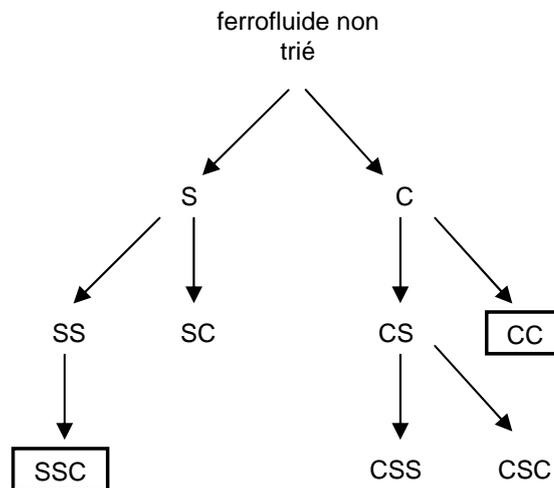


FIGURE I.1 : Diagramme résumant la procédure de tri employée pour obtenir les lots S (en réalité SSC sur la figure) et C1 (CC). Au cours du tri, chaque fraction est séparée en une fraction surnageante S (flèche de gauche) et un floculat ou culot C (flèche de droite).

De nombreuses techniques permettent de déterminer la distribution en taille des nanoparticules obtenues après leur tri. Pour une meilleure comparaison avec les valeurs présentées dans la littérature, les distributions en taille obtenues par analyse de clichés de microscopie

nom	$d_0$ (nm)	$\sigma$ /écart-type
S	6,1	0,33
C1	10,4	4,2 nm
C2	11,7	3,7 nm
iC	20,7	7,8 nm

Table I.1: Distributions en taille des nanoparticules utilisées (distribution log-normale lorsque la valeur de  $\sigma$  est donnée sans unité, distribution gaussienne lorsque la valeur de l'écart-type est exprimée en nanomètres).

électronique à transmission (TEM) sont présentées ici (figure I.2). Ces distributions ont été modélisées selon des distributions gaussiennes ou log-normale et seul le meilleur accord est présenté ici.

Pour les différentes études menées par la suite, quatre lots de nanoparticules ont été retenus. Leurs nom et paramètres de distribution en taille respectifs sont présentés dans le tableau I.1.

Les particules S et C1 sont issues d'une même synthèse classique, mais de fractions triées différentes. Les particules C2 ont été préparées de manière équivalente dans le but d'obtenir davantage de nanoparticules d'une taille de l'ordre de celle de C1. Les particules iC ont été préparées par une synthèse inverse suivie d'un tri.

### I.1.3 Concentration

La concentration en nanoparticules des différentes dispersions a été mesurée, selon les études, par deux méthodes différentes :

- par comparaison avec une courbe maîtresse en spectroscopie UV-visible entre 450 et 700 nm présentée en annexe (figure B.1). Cette méthode est valable pour des nanoparticules de diamètre inférieur à 15 nm environ et pour des dispersions aqueuses ou transférables dans l'eau,
- par spectroscopie d'absorption atomique des ions fer obtenus après dissolution des particules par attaque acide à l'aide d'acide chlorhydrique concentré.

Ces deux mesures souffrent d'une incertitude d'au moins 5 %, liée notamment aux faibles concentrations de travail (imposant des dilutions importantes et entraînant une grande sensibilité aux impuretés).

Elle a pu également être évaluée par deux autres méthodes :

- par mesure de la courbe d'aimantation statique de la dispersion (notamment à haut champ magnétique imposé où l'aimantation ne dépend que de l'aimantation à saturation  $m_s$  des particules et de la fraction volumique de celles-ci, *cf.* I.2),
- par calcul de l'invariant de diffusion en diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).

Ici, l'incertitude est encore plus importante. Pour les mesures magnétiques, l'appareil de mesure utilisé n'a pas été étalonné depuis de nombreuses années et la mesure est sensible au

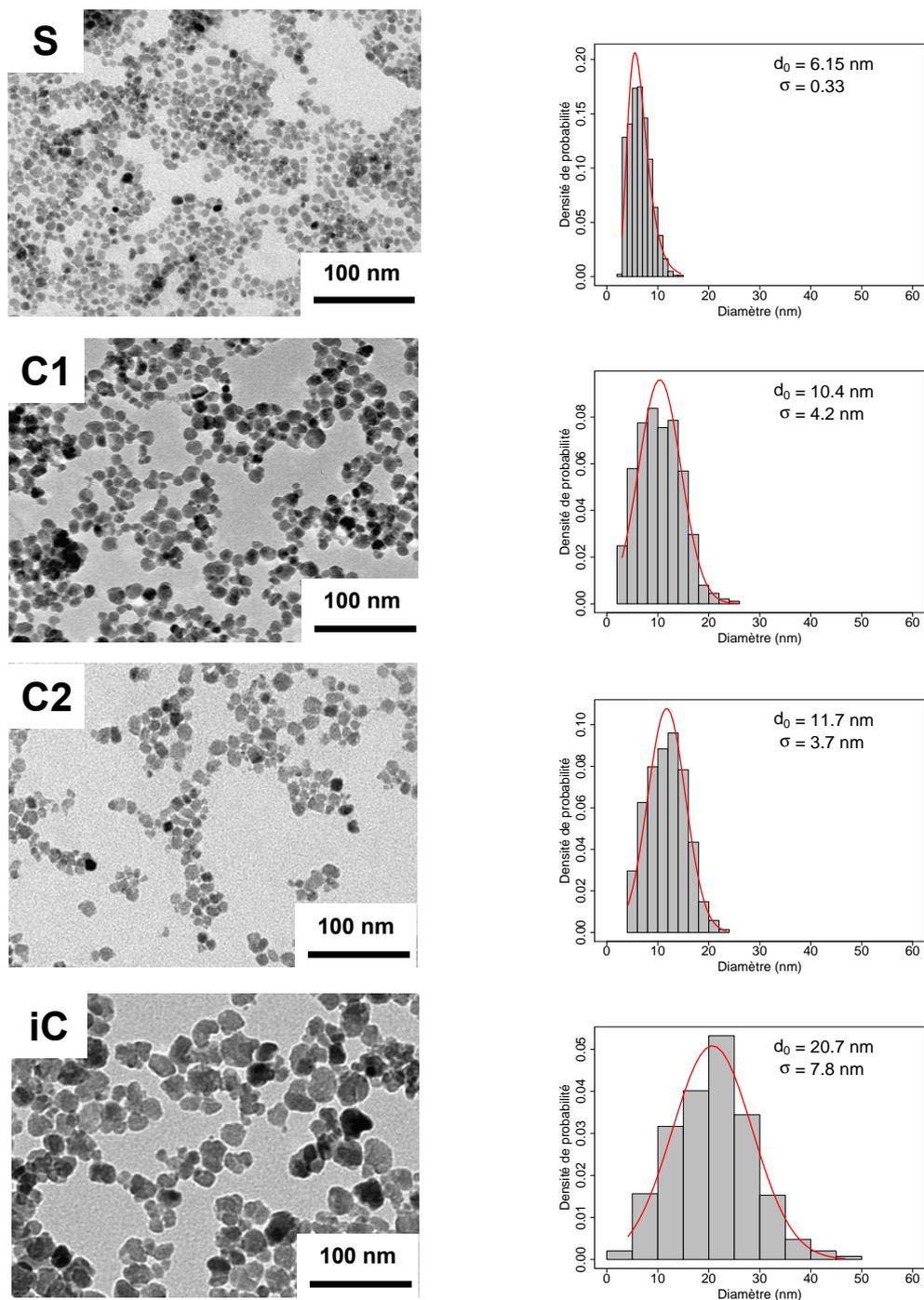


FIGURE I.2 : Distributions en taille déterminées par analyse des images de TEM. Les analyses ont été menées selon une procédure semi-automatique à l'aide du logiciel imageJ et d'une routine permettant de détourner automatiquement les objets d'intérêt après réglage des paramètres de traitement de l'image. En règle générale, près d'un millier de particules sont analysées au total sur trois ou quatre clichés TEM. Le rayon retenu correspond au rayon de giration calculé à partir de la surface analysée sur les clichés. Les classes des différents histogrammes de tailles ont été déterminées en suivant la formule de Sturges.

remplissage du pilulier contenant l'échantillon. Elle demande en outre de connaître au préalable la valeur de  $m_s$  qui dépend *a priori* des nanoparticules étudiées. Quant à la mesure par SAXS, elle est rendue imprécise par les limites inhérentes au traitement des données récoltées, par exemple lors de la soustraction du signal du solvant, ou encore lors de la conversion en unité absolue (et non plus arbitraire), ce qui est fait habituellement à l'aide d'une référence dont la diffusion est bien connue. Cela peut néanmoins être source d'incertitudes, notamment si les caractéristiques du faisceau fluctuent pendant la campagne de mesure.

## I.2 Propriétés magnétiques

Les nanoparticules de maghémite synthétisées ici sont dites *superparamagnétiques*. Il s'agit en effet, dans la gamme de tailles considérée, de monocristaux qui sont des monodomains ferrimagnétiques. On peut donc associer à chaque nanoparticule un moment magnétique, représenté par un dipôle orienté selon l'axe de facile aimantation de la particule (lié à sa structure cristalline) et de norme  $\mu$  proportionnelle au volume  $V_{NP}$  des nanoparticules *via* un coefficient dit d'*aimantation à saturation*  $m_s$  et telle que :  $\mu = m_s V_{NP}$ .

À température ambiante et en l'absence de champ magnétique appliqué, les moments des différentes particules sont orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres, l'énergie des interactions dipolaires magnétiques étant petite devant celle de l'agitation thermique. L'aimantation d'une dispersion de nanoparticules de maghémite dans de telles conditions est alors nulle. En revanche, soumis à l'application d'un champ magnétique, les moments des nanoparticules tendent à s'aligner selon la direction du champ appliqué et l'échantillon acquiert une aimantation bien plus grande que celle que prendrait un matériau paramagnétique, d'où sa qualification de *superparamagnétique*. On caractérise cette propriété sous la forme de courbes d'aimantation où l'on mesure, par exemple à l'aide d'un magnétomètre vibrant [4, 5], l'aimantation d'un échantillon de ferrofluide en fonction du champ magnétique appliqué (figure I.3). L'allure de ces courbes est liée à la taille, la polydispersité, au matériau et à la concentration des nanoparticules, comme cela est détaillé ci-dessous. Elle atteint à haut champ (*i.e.* autour de 1,0 T) une asymptote horizontale, correspondant à la configuration où les moments magnétiques de toutes les nanoparticules sont parallèles et orientés dans la direction du champ magnétique appliqué. L'aimantation de l'échantillon,  $M$ , est alors dite *à saturation* et vaut  $M_s = m_s \phi$ . La tangente à champ imposé nul correspond à la réponse linéaire des nanoparticules. On l'appelle susceptibilité magnétique,  $\chi_0$ .

Plus précisément, l'aimantation d'un ferrofluide est décrite à l'équilibre par la loi de Langevin, résultant du calcul de l'aimantation moyenne dans l'ensemble canonique :

$$M = m_s \phi \mathcal{L}(\xi) \tag{I.2.1}$$

avec  $m_s$  l'aimantation volumique à saturation du matériau,  $\phi$  la fraction volumique des par-

ticules,  $\mathcal{L}$  la fonction de Langevin et  $\xi$  le paramètre de Langevin.  $\mathcal{L}$  est telle que :

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x \quad (\text{I.2.2})$$

et  $\xi$  compare l'énergie d'un dipôle magnétique  $\mu$  soumis à une excitation magnétique  $H$  à l'énergie thermique :

$$\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \quad (\text{I.2.3})$$

Il est alors possible de calculer l'aimantation  $\langle M \rangle_r$  d'un échantillon polydisperse de distribution de rayon  $r$  suivant la densité de probabilité  $P(r)$  :

$$\begin{aligned} \langle M \rangle_r &= \int_r M(r) P(r) dr \\ &= m_s \int_r \phi(r) \mathcal{L}(\xi) P(r) dr \\ &= m_s \phi \int_r \frac{r^3}{\int_{r'} r'^3 P(r') dr'} \mathcal{L}\left(\frac{\mu_0 m_s \frac{4}{3} \pi r^3 H}{k_B T}\right) P(r) dr \end{aligned} \quad (\text{I.2.4})$$

où  $\phi(r) = \frac{r^3 \phi}{\int_{r'} r'^3 P(r') dr'}$  est la fraction volumique d'une nanoparticule de rayon  $r$  dans l'échantillon et  $\phi$  la fraction volumique totale de nanoparticules dispersées.

En outre, on peut calculer la susceptibilité  $\chi_0$  comme étant la dérivée à l'origine de la fonction de Langevin multipliée par  $m_s \phi$  :

$$\chi_0 = m_s \phi \frac{\xi}{3} = \frac{\mu_0 m_s^2 \phi V_{NP}}{3 k_B T} \quad (\text{I.2.5})$$

Les propriétés d'aimantation dynamique des particules seront analysées dans le chapitre IV consacré à l'hyperthermie (en IV.3.3).

### 1.3 Stabilité colloïdale des nanoparticules

La stabilité colloïdale de dispersions est un état généralement difficile à obtenir. En effet, pour disperser une phase finement divisée dans une autre, il est nécessaire de fournir une énergie libre grande devant l'énergie thermique et correspondant à l'énergie requise pour la création d'une surface totale importante. Cette énergie correspond microscopiquement à des interactions interparticulaires attractives de van der Waals auxquelles viennent s'ajouter ici des interactions magnétiques, attractives en moyenne. Il faut donc contrebalancer ces attractions interparticulaires par des interactions répulsives, classées habituellement en deux grandes catégories : électrostatique et stérique. Différentes stratégies sont proposées dans cette partie pour stabiliser des nanoparticules de maghémite dans diverses conditions. Elles font intervenir une modification de la surface des particules aussi appelée *fonctionnalisation*.

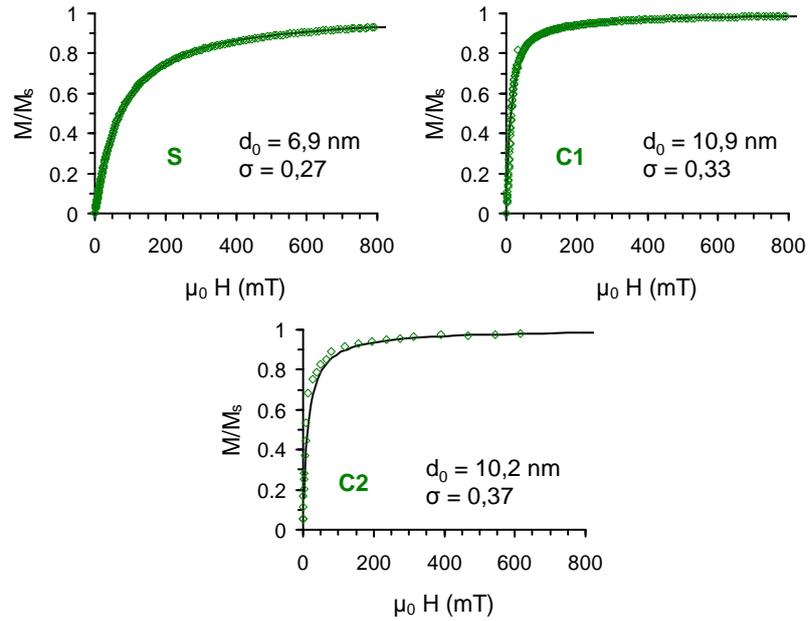


FIGURE I.3 : Courbes d'aimantation mesurées pour S, C1 et C2. Les losanges verts représentent les données expérimentales normalisées par  $M_s = m_s \phi$ , la ligne continue correspond à la valeur de l'aimantation calculée à partir de la formule de Langevin pour une distribution en taille log-normale (équation I.2) dont les caractéristiques sont indiquées en encart. Une valeur d'aimantation à saturation  $m_s = 3,1 \cdot 10^5$  A m<sup>-1</sup> a été utilisée pour normaliser ces courbes. La courbe d'aimantation n'a pas pu être mesurée pour les particules iC, un champ magnétique intense provoquant leur agrégation, faussant les mesures d'aimantation. La courbe d'aimantation des particules C2 présente moins de points expérimentaux à cause de problèmes d'équipement.

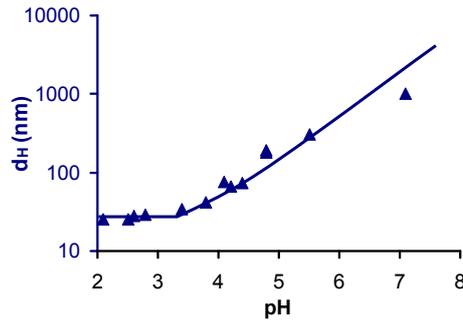


Fig. I.4 : Diamètre hydrodynamique obtenu par DLS pour une dispersion ( $\phi = 0,06$  à  $0,08$  %vol.) de nanoparticules C2 nues à différents pH (sans sel ajouté). La ligne continue est un guide pour l'œil.

Notons également que la stabilité colloïdale de dispersions de nanoparticules est un concept dont la définition fournie par l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) demeure floue. En effet, elle est définie comme un état où les particules ne s'agrègent pas *rapidement* (traduit de *at a significant rate*), l'acception de cet adverbe étant laissée à la libre interprétation du lecteur. Dans la suite de ce travail, la stabilité des dispersions sera généralement accompagnée d'une durée effectivement observée pour une technique donnée.

### I.3.1 Particules nues

Il a été montré que la charge surfacique des nanoparticules de maghémite à pH acide ou basique est suffisante pour garantir leur stabilité colloïdale dans l'eau [6]. À pH acide, les nanoparticules de maghémite possèdent en effet des charges surfaciques positives (du fait de la formation de groupements oxonium  $-\text{OH}^{2+}$ ) et les interactions électrostatiques répulsives interparticulaires qui en découlent sont à l'origine de la stabilisation colloïdale du ferrofluide. On peut suivre leur stabilité colloïdale en fonction du pH par diffusion dynamique de la lumière (DLS), technique qui permet de mesurer le diamètre hydrodynamique des objets dispersés. Ainsi, on observe une augmentation progressive de cette taille pour des nanoparticules C2 à partir d'un pH de l'ordre de 3,5 et une floculation des particules autour d'un pH valant 5 (figure I.4). Notons que le pH isoélectrique des nanoparticules est aux alentours de 7 [6] mais que les répulsions électrostatiques ne sont plus suffisantes bien en deçà de ce pH pour assurer la stabilité colloïdale des nanoparticules.

Le ferrofluide peut être redispersé à pH basique (*i.e.* supérieur à 10,0), à condition d'utiliser une base qui introduit des contre-ions qui ne restent pas condensés à la surface des nanoparticules. C'est le cas par exemple des contre-ions tétraméthylammonium de l'hydroxyde correspondant (figure I.5).

La stabilité colloïdale ainsi obtenue est donc sensible au pH, mais il est important de noter qu'elle est également sensible à la force ionique. En effet, l'ajout d'ions à l'eau augmente

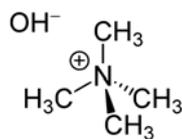


Fig. I.5 : Hydroxyde de tétraméthylammonium.

l'écrantage des charges de surface des particules, provoquant ainsi leur agrégation au-delà d'une certaine force ionique critique. On trouve comme valeur typique de ces conditions critiques  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  (les ions impliqués étant ici ceux de l'acide nitrique) [3]. Par ailleurs, la taille des nanoparticules est un paramètre important à prendre en compte pour évaluer les conditions critiques de pH et de force ionique de déstabilisation des dispersions. En effet, les interactions attractives interparticulaires d'origine magnétique sont proportionnelles au volume des nanoparticules alors que les interactions répulsives électrostatiques sont proportionnelles à leur surface. Ainsi, plus les nanoparticules sont grosses et plus elles sont difficiles à stabiliser. C'est précisément sur ces concepts que s'appuie la procédure de tri en taille décrite plus haut.

### I.3.2 Particules fonctionnalisées

Afin d'obtenir des dispersions de nanoparticules stables dans d'autres conditions de pH ou de force ionique, il est possible de fonctionnaliser la surface de celles-ci. Pour ce faire, différents ligands peuvent être employés pour changer les propriétés surfaciques des particules. De nombreuses stratégies ont été rapportées dans la littérature pour stabiliser des dispersions de nanoparticules d'oxyde de fer. Elles se déclinent principalement selon trois catégories.

Tout d'abord, citons la stabilisation par **adsorption de ligands moléculaires**, tels que des phosphonates [7] ou des carboxylates [8, 9]. Ces deux types de groupes fonctionnels sont effectivement privilégiés pour leur grande affinité avec les atomes de fer présents à la surface des nanoparticules. Si le mode précis d'adsorption de ces ligands est dans certains cas encore discuté, celle-ci est indéniablement favorisée. Une partie des ligands tels que les ligands citrate possèdent des groupes carboxylate libres porteurs de charges à la surface des nanoparticules et stabilisent les particules par répulsions interparticulaires électrostatiques. D'autres ligands comme l'acide oléique procurent aux nanoparticules une stabilisation par répulsions stériques, le groupement carboxylate qu'ils portent permettant uniquement l'adsorption des molécules par complexation à la surface des particules. Les particules sont alors rendues hydrophobes. Notons par ailleurs la possibilité de former une double couche de ligands acide oléique (ou d'un autre surfactant) [10] (figure I.6) où les groupements acide de la seconde couche sont dirigés vers le solvant, les ligands étant associés par interaction de van der Waals entre leurs chaînes carbonées. Cette *surfaction double* permet alors d'obtenir une fonctionnalisation hydrophile.

L'efficacité d'une fonctionnalisation à l'aide de ligands citrate dépend du pH selon l'équilibre de protonation des fonctions carboxylate libres du ligand et de la force ionique, les

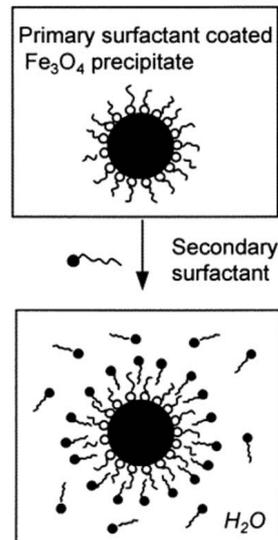


Fig. I.6 : Exemple de surfactation double de nanoparticules, reproduit de [11], avec autorisation.

ions du milieu pouvant écranter les répulsions interparticulaires si leur concentration est trop élevée, provoquant alors l'agrégation des nanoparticules.

Ensuite, on trouve également de nombreux travaux ayant recours à une stabilisation par **adsorption de ligands polymériques**, dont le polyéthylène glycol (PEG) [12], qui permet notamment d'améliorer la biocompatibilité des nanoparticules, tout comme le dextran [13]. D'autres polymères neutres sont également utilisés comme l'alcool polyvinylique (PVA) [14] ou le polyvinylpyrrolidone (PVP) [15]. Mis à part le ligand PEG utilisé par Zhang *et al.* qui possède une extrémité silane, les autres ligands énumérés ici ont été utilisés sans groupement spécifique pour favoriser le greffage à la surface des nanoparticules. Certains sont introduits dès la synthèse et prennent parfois part à ce processus, d'autres sont ajoutés une fois les nanoparticules formées. L'adsorption de ces polymères permet une répulsion stérique entre les particules. Cette stabilisation ne dépend pas *a priori* du pH dans l'eau mais peut être affectée par la force ionique du milieu puisque certains polymères comme le PEG voient leur solubilité dans l'eau chuter à haute force ionique, les liaisons hydrogène formées avec le solvant étant alors perturbées par l'écrantage causé par les ions [16]. Des polyélectrolytes peuvent également être utilisés, comme le polyacrylate ( $\text{PAA}^-$ ) [17]. Ils permettent d'augmenter grandement le nombre de charges dans la couche de polymère à la surface des particules mais, puisqu'ils présentent des fonctions carboxylate, la stabilité qu'ils garantissent dépend du pH et, comme il s'agit d'une stabilisation électrostatique, celle-ci dépend également de la force ionique du milieu.

Enfin, la **formation d'une coquille** d'un autre matériau est une fonctionnalisation également couramment utilisée. Citons par exemple la formation de coquilles de silice (figure I.7), en particulier par le procédé Stöber qui consiste à hydrolyser et condenser à la surface des particules un précurseur sol-gel comme l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) [18, 19]. Cette

stratégie est fréquemment mise en œuvre, notamment en raison de la richesse de la chimie de surface de la silice.

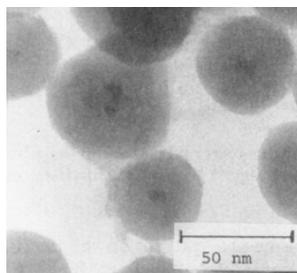


Fig. I.7 : Image TEM de nanoparticules de maghémite entourées d'une coquille de silice, reproduit de [18], avec autorisation.

Les études menées dans les chapitres suivants nécessitent que les ligands utilisés présentent de nombreuses propriétés qui seront explicitées en détails dans les parties correspondantes. Voici néanmoins un résumé rapide du choix des différents ligands.

Le ligand le plus employé au cours de cette thèse est le polyacide acrylique (PAA). Il permet aux nanoparticules qui en sont recouvertes de présenter une grande charge, ajustable avec le pH, ce qui rend notamment possible leur dispersion dans des milieux complexes dont la force ionique est pour certains très élevée. L'étude de dispersions stabilisées par le polyacide acrylique-*co*-maléique (PAAMA) a également été menée, en particulier pour comparer leurs propriétés à celles des dispersions stabilisées à l'aide de PAA. Les ions citrate ont aussi été utilisés pour mettre en évidence les similitudes et différences entre ces ligands monomériques et les ligands polymériques PAA et PAAMA présentant des fonctions analogues. En effet, le citrate permet une stabilisation purement électrostatique alors que le PAA et le PAAMA peuvent assurer à la fois une stabilisation par répulsions électrostatiques et stériques, parfois qualifiée d'*électrostérique* [20]. Enfin, le ligand PEG a été utilisé pour étudier une stabilisation purement stérique.

La synthèse de nanoparticules cœur-coquille maghémite-silice a également été entreprise puis abandonnée car il n'a pas été possible d'obtenir des dispersions stables pendant plusieurs jours de tels objets en employant une méthode qui minimise le nombre de cœurs magnétiques par particules [21].

### I.3.2.1 Citrate

Les ions citrate font partie des ligands les plus classiquement utilisés pour fonctionnaliser des nanoparticules de maghémite afin de les stabiliser sur des gammes de pH complémentaires par rapport aux nanoparticules nues [8, 9]. En effet, les molécules de citrate présentent une charge négative lorsque le pH est suffisamment basique pour que les fonctions acide carboxylique de l'acide citrique non complexées soient déprotonées.

Dans le cadre de cette étude, la fonctionnalisation à l'aide d'ions citrate a été faite à

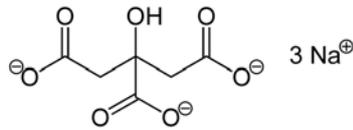


Fig. I.8 : Citrate de sodium

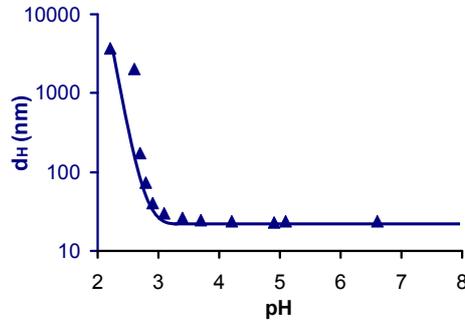


Fig. I.9 : Diamètre hydrodynamique obtenu par DLS pour une dispersion ( $\phi = 0,05$  à  $0,06$  %vol.) de nanoparticules C2 recouvertes de citrate à différents pH (sans sel ajouté). La ligne continue est un guide pour l'œil.

partir de sels de citrate de sodium (figure I.8). Les particules ont été fonctionnalisées selon un protocole détaillé dans la littérature [22]. Celui-ci consiste à ajouter le citrate au ferrofluide puis à laver à l'aide d'acétone et d'éther le mélange préalablement porté à ébullition puis refroidi. Au cours de la synthèse, les contre-ions de ces ligands demeurent ainsi des ions sodium. On observe par DLS que les nanoparticules C2 recouvertes de citrate commencent à former de petits agrégats en deçà d'un pH compris entre 2,8 et 3,2 (figure I.9). Par ailleurs, une désorption des ligands citrate peut être observée pour un pH supérieur à 11.

Il a été déterminé dans la littérature [22] qu'à saturation de la surface en ions citrate (obtenue pour une concentration en ions citrate libres supérieure ou égale à  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ) les nanoparticules présentent une charge surfacique de 2 charges élémentaires par nanomètre carré.

Il est à noter en outre que les ligands citrate sont les seuls ligands non polymériques utilisés ici. Les autres ligands sont des polymères de faibles masses molaires.

### I.3.2.2 Poly(acide acrylique) (PAA)

Les chaînes de poly(acide acrylique) font partie des principaux ligands utilisés au cours de ce travail. Elles présentent des fonctions acide carboxylique portant des charges négatives lorsqu'elles sont déprotonées, comme les ions citrate.

Cependant, deux différences notables peuvent être rapportées à propos de ces polymères par rapport aux ions citrate :

- la conformation du polyélectrolyte à la surface des nanoparticules confère une charge

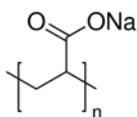


Fig. I.10 : Polyacrylate de sodium

- de valeur et de répartition (tridimensionnelle, notamment) différente de celle obtenue à l'aide du citrate (présence de groupes pendants, boucles...),
- le nombre de sites de complexation sur une chaîne de polymère est beaucoup plus important que sur un ion citrate. Ainsi, l'adsorption par complexation d'une chaîne sur plusieurs sites de la surface des particules est irréversible dans l'eau. En revanche, les ions citrate complexés sont en équilibre avec les ions libres en solution et peuvent donc se désorber. Une dilution à l'aide d'eau pure d'une dispersion de particules recouvertes de PAA est alors sans effet sur la stabilité colloïdale des dispersions, tandis qu'une telle opération déstabilise les dispersions de nanoparticules recouvertes de citrate par désorption de ces ligands résultant du déplacement de l'équilibre de complexation.

Des polymères commerciaux (Sigma-Aldrich) de polyacrylate de sodium (figure I.10) de masses molaires moyennes différentes ont été utilisés :  $2100 \text{ g mol}^{-1}$  et  $8000 \text{ g mol}^{-1}$  (les indices de polymolécularité sont en cours de caractérisation), respectivement notés PAA<sub>2k</sub> et PAA<sub>8k</sub>. Celles-ci correspondent respectivement à 22 et 85 unités de répétition. Des essais de fonctionnalisation avec du polyacrylate de sodium de masse molaire moyenne égale à  $15\,000 \text{ g mol}^{-1}$  ont également été effectués mais sans succès, probablement à cause de la formation de ponts entre les particules par une même chaîne de polymère complexée à plusieurs particules. La fonctionnalisation a été réalisée selon un protocole détaillé dans la littérature [23, 24]. Celui-ci consiste à ajouter une solution de nanoparticules nues à pH acide à une solution de poly(acide acrylique) préalablement ajustée au même pH. Le floculat obtenu est ensuite redispersé à l'aide d'une solution basique d'hydroxyde d'ammonium. Une fois les nanoparticules redispersées, la dispersion est dialysée contre de l'eau distillée à l'aide de membranes semi-perméables de seuil de coupure de 25 kDa pour éliminer les chaînes de polymère en excès. À l'issue de la synthèse, les contre-ions des ligands sont donc des ions ammonium. Les mesures de DLS montrent que les nanoparticules C2 recouvertes de chaînes de PAA<sub>2k</sub> commencent à former de petits agrégats à partir d'un pH de 4 et qu'elle flocculent totalement autour de 3,5 (figure I.11). On peut par ailleurs mettre en évidence une hystérésis dans le mécanisme de redispersion des nanoparticules : celles-ci doivent être ramenées à un pH supérieur à 6 pour se redisperser, à l'échelle de temps de la mesure (*i.e.* 5 à 10 minutes entre chaque point). Cette observation a déjà été rapportée dans la littérature pour ce type de système [23, 24] et peut être attribuée aux difficultés que présente la redispersion de particules floculées : dans cette configuration de proximité importante entre les nanoparticules, il est nécessaire de fournir une charge conséquente aux couches de polymère interparticulaires pour que la

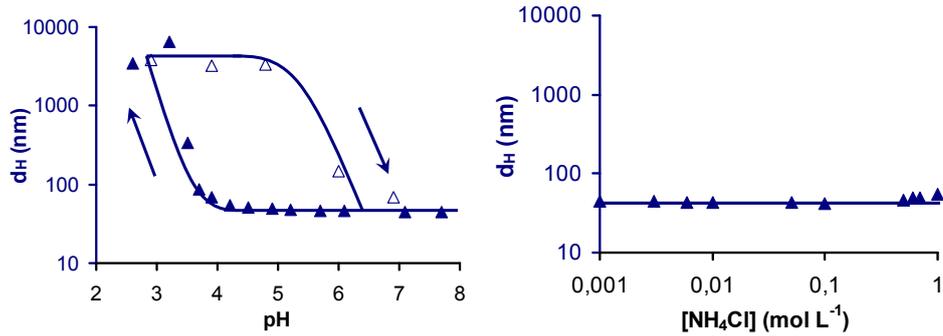


Fig. I.11 : Diamètre hydrodynamique obtenu par DLS pour une dispersion ( $\phi = 0,05$  à  $0,10$  %vol.) de nanoparticules C2 recouvertes de PAA<sub>2k</sub> à gauche : à différents pH (sans sel ajouté), à droite : à différentes forces ioniques (à pH compris entre 6,4 et 6,8). La ligne continue est un guide pour l'œil.

répulsion électrostatique ainsi engendrée puisse contrebalancer les forces attractives.

On remarque par ailleurs que la taille des objets redispersés mesurés en DLS est différente de celle des objets initiaux. Ce résultat sera discuté dans le chapitre 2. Les expériences menées à différentes forces ioniques (figure I.11) montre, quant à elles, que les nanoparticules C2 recouvertes de PAA<sub>2k</sub> restent bien dispersées à haute force ionique (elles sont stables à  $1 mol L^{-1}$  lors de l'ajout de chlorure d'ammonium).

Des études menées dans la littérature [24] sur des nanoparticules de maghémite de taille similaire aux nanoparticules S (resp. C1 ou C2) ont déterminé qu'en moyenne 2,0 (resp. 1,5) chaînes de PAA<sub>2k</sub> sont adsorbées par nanomètre carré de surface des nanoparticules, leur conférant 21 (resp. 23) groupes acide carboxylique par nanomètre carré pouvant être déprotonés par titrage. Ces chiffres montrent bien la charge importante que peuvent acquérir les nanoparticules recouvertes de PAA<sub>2k</sub> à pH basique. Par ailleurs, les auteurs évaluent l'épaisseur de la couche de polymère hydratée fonctionnalisant les particules à  $3 \pm 1$  nm.

Des mesures par analyse thermogravimétrique (ATG) ont permis de déterminer que la couche de polymère constitue  $21 \pm 3$  % de la masse des nanoparticules (après départ des molécules d'eau) pour des nanoparticules C2 recouvertes de PAA<sub>2k</sub>. Cela représente  $409 \pm 58$  chaînes par particule, soit l'équivalent de  $17,7 \pm 2,5$  monomères par nanomètre carré de surface de particule, ce qui est en bon accord avec les valeurs sus-citées.

On notera enfin que les nanoparticules iC n'ont pas pu être fonctionnalisées par le PAA. En effet, leur taille importante leur confère un plus grand moment dipolaire magnétique que les autres particules. Les particules iC sont alors fréquemment en contact d'autres particules, par interaction dipolaire magnétique attractive. La fonctionnalisation de ces particules peut ainsi entraîner la formation d'un pont interparticulaire par certaines chaînes qui s'adsorbent à la surface de plusieurs particules différentes, ce qui provoque la floculation des nanoparticules.

### I.3.2.3 Poly(acide acrylique-co-acide maléique) (PAAMA)

L'utilisation de chaînes du copolymère poly(acide acrylique-co-acide maléique) comme ligands est beaucoup moins fréquemment rapportée dans la littérature. En effet, en mai 2015, on trouve seulement une quarantaine d'articles scientifiques traitant de ce polymère et de nanoparticules alors que plus de trente-deux mille mentionnent à la fois les termes de poly(acide acrylique) et de nanoparticules (d'après le moteur de recherche Google Scholar). PAA et PAAMA sont deux polymères de structures assez proches puisqu'acides acrylique et maléique présentent les mêmes groupes fonctionnels ; seule la distance entre deux groupements diffère d'un polymère à l'autre.

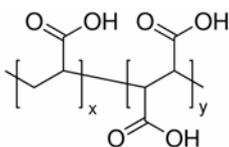


Fig. I.12 : Poly(acide acrylique-co-acide maléique)

Cependant, leurs propriétés ne sont pas totalement identiques et une comparaison des deux polymères a déjà été effectuée par Tombácz *et al.* [25, 26]. Les auteurs font deux observations expérimentales importantes permettant de distinguer les deux ligands :

1. leurs isothermes d'adsorption sont différentes : le PAA présente une isotherme de Langmuir, tandis que celle du PAAMA est de type H, caractérisant les ligands ayant une forte affinité pour la surface où ils s'adsorbent [27],
2. les spectres de spectroscopie FTIR-ATR obtenus pour les deux polymères montrent selon les auteurs que seul le PAAMA forme des complexes de coordination avec les atomes de fer de la surface, tandis que le PAA ne s'y lie que par liaisons hydrogène. Ils en déduisent que la présence de deux fonctions acide carboxylique vicinales est nécessaire pour observer cette complexation, s'appuyant sur des résultats similaires à ceux du PAAMA obtenus pour les ligands citrate.

Cette étude est très intéressante mais les résultats qui en sont tirés ne peuvent pas s'appliquer directement à l'étude présentée ici. En effet, les auteurs utilisent des conditions d'adsorption très différentes, notamment en terme de pH, et certaines observations qu'ils font de leurs systèmes diffèrent drastiquement des systèmes considérés ici (*e.g.* Tombácz *et al.* observent la désorption du PAA [28]). D'ailleurs, certains des résultats que les auteurs obtiennent entrent en contradiction avec de précédents travaux publiés dans la littérature [29, 30], ce qui pourrait montrer que les propriétés d'adsorption du PAAMA et du PAA dépendent fortement des systèmes étudiés.

Dans la suite de ce manuscrit, une solution commerciale de PAAMA de masse molaire moyenne égale à  $3000 \text{ g mol}^{-1}$  et de ratio équimolaire entre les deux acides a été utilisée, ce qui correspond à des chaînes longues d'environ 16 motifs acide acrylique et 16 motifs

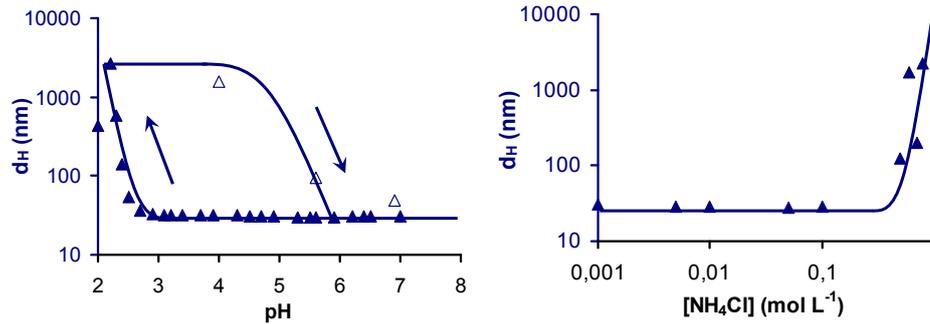


Fig. I.13 : Diamètre hydrodynamique obtenu par DLS pour une dispersion ( $\phi = 0,05$  à  $0,10$  %vol.) de nanoparticules C2 recouvertes de PAAMA à gauche : à différents pH (sans sel ajouté), à droite : à différentes forces ioniques (à pH compris entre 5,9 et 7,4). La ligne continue est un guide pour l'œil.

acide maléique répartis de manière statistique. La procédure suivie pour fonctionnaliser les particules est similaire à celle utilisée pour le PAA. À l'issue de la synthèse, les contre-ions des ligands sont donc également des ions ammonium. On observe par DLS que les nanoparticules C2 recouvertes de chaînes de PAAMA commencent à former de petits agrégats à partir d'un pH de 2,8 et qu'elle flocculent totalement autour de 2,4 (figure I.13). On remarque donc que le pH de floculation pour ce ligand est plus bas que celui observé pour le PAA<sub>2k</sub> d'environ une unité. Cela peut être lié à l'espacement différent entre fonctions acide carboxylique sur les deux chaînes de polymère ou aux nombres de charges différents portés par les deux ligands. On constate en outre que le diamètre hydrodynamique suit une évolution à hystérésis semblable à celle observée avec le PAA. Enfin, le comportement de la stabilité colloïdale en fonction de la force ionique présente une différence importante de celle observée avec le PAA puisqu'on observe une agrégation des nanoparticules au-dessus d'une force ionique de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (figure I.13).

Des mesures par ATG ont permis de déterminer que la couche de polymère constitue  $21 \pm 3$  % de la masse des nanoparticules (après départ des molécules d'eau) pour des nanoparticules C2 recouvertes de PAAMA. Cela représente  $200 \pm 29$  chaînes par particule, soit l'équivalent de  $13,2 \pm 1,9$  monomères par nanomètre carré de surface de particule, ce qui est légèrement moins que pour une fonctionnalisation à l'aide de PAA<sub>2k</sub> mais correspond à un nombre de fonctions acide carboxylique par nanomètre carré légèrement supérieur ( $19,8 \pm 2,9$  pour le PAAMA, à comparer à  $17,7 \pm 2,5$  pour le PAA<sub>2k</sub>).

#### I.3.2.4 Poly(éthylène glycol) (PEG)

Un dernier polymère a été utilisé pour stabiliser les nanoparticules. Il s'agit du poly-(éthylène glycol), dont chaque chaîne présente un groupe phosphonate terminal permettant de complexer le polymère à la particule (figure I.14).

Ce polymère possède deux différences notables par rapport aux précédents :

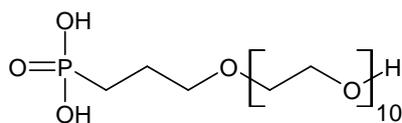


Fig. I.14 : Poly(éthylène glycol)-phosphonate

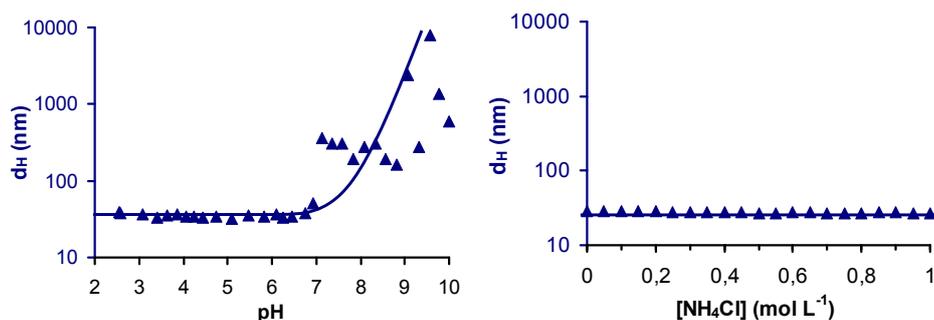


Fig. I.15 : Diamètre hydrodynamique obtenu par DLS pour une dispersion ( $\phi \approx 0,01$  %vol.) de nanoparticules C2 recouvertes de PEG. À gauche : à différents pH (sans sel ajouté) ; à droite : à différentes forces ioniques (à pH = 1,5). La ligne continue est un guide pour l'œil.

- il s'agit d'un polymère neutre dont les unités de répétitions ne présentent pas de charges dans l'eau et ce, quel que soit le pH. La seule stabilisation qui peut être apportée par ce polymère est donc liée aux répulsions stériques entre les couronnes de polymère qui entourent les particules,
- ce polymère ne possède qu'un site permettant la complexation à la surface des particules, le groupement phosphonate. Les chaînes de polymère sont donc fixées aux particules uniquement par une de leur extrémité, conférant à la couche de polymère une structure nettement différente de celles observées pour les autres polymères sus-cités.

Ce polymère n'est pas commercial mais provient d'un lot synthétisé au laboratoire Complex Fluid Laboratory (UMR CNRS/Rhodia 166) et dont l'utilisation a déjà été rapportée dans la littérature [31]. La procédure suivie pour fonctionnaliser les particules a simplement consisté en un mélange du polymère et des nanoparticules à pH acide. Une suspension stable est immédiatement obtenue. N'étant fixées que par un site d'adsorption, les chaînes adsorbées sont en équilibre avec leur forme libre en solution. Les dispersions de nanoparticules recouvertes de PEG contiennent donc également des chaînes PEG libres en solution.

On observe par DLS que les nanoparticules C2 recouvertes de chaînes de PEG sont stables à toute force ionique mais qu'elles s'agrègent irréversiblement au-delà d'un pH de 7,1, phénomène probablement lié à la dissociation des groupes phosphonate de la surface des nanoparticules (figure I.15) lorsque celle-ci se charge négativement.

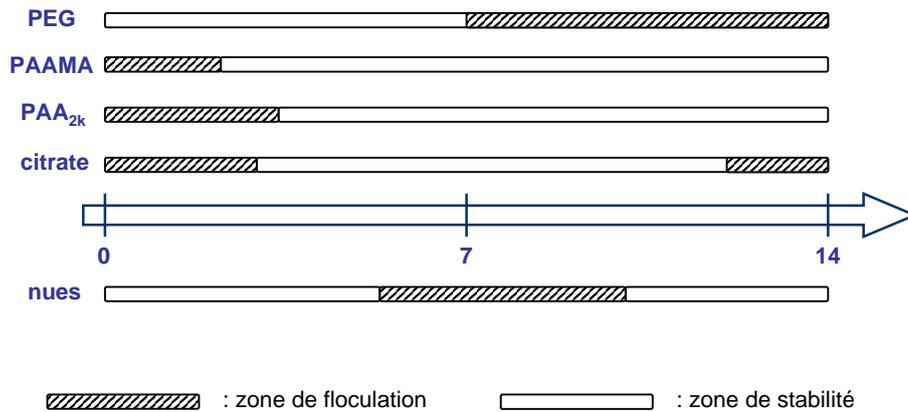


Fig. I.16 : Schéma résumant les zones de pH de stabilité et d'instabilité dans l'eau des particules recouvertes des différents ligands utilisés.

### I.3.3 Domaines de stabilité colloïdale

Les domaines de stabilité en pH des particules fonctionnalisées à l'aide des différentes molécules sont présentés sur la figure I.16). Il est à noter que les limites précises de ces domaines peuvent varier notablement en fonction de la taille et de la concentration en nanoparticules, ainsi que de la durée d'étude de la stabilité.

## I.4 Conclusion

Dans cette partie a été étudiée l'élaboration de dispersions de nanoparticules de maghémite dans l'eau. Différents lots de particules ont été préparés, **S**, **C1**, **C2** et **iC**, de distributions de taille différentes. Les propriétés magnétiques statiques de ces nanoparticules ont été expliquées et caractérisées. Enfin, le recours à différentes fonctionnalisations a été présenté afin d'obtenir des dispersions aqueuses de nanoparticules colloïdalement stables dans diverses conditions. Le choix des ligands **PAA**, **PAAMA**, **PEG** et **citrate** a été retenu.

Les dispersions aqueuses présentées dans cette partie seront utilisées comme points de départ ou systèmes de référence pour les études exposées dans les chapitres suivants. Les deux prochains chapitres porteront en effet sur le transfert de ces dispersions dans d'autres milieux, un liquide ionique et une matrice polymère. Enfin, nous reviendrons dans la dernière partie sur les propriétés d'aimantation dynamique de ces différents systèmes dans le cadre de l'étude de leurs propriétés d'hyperthermie magnéto-induite.

# Chapitre II

## Dispersions de nanoparticules dans le nitrate d'éthylammonium

Ce chapitre décrit l'étude de dispersions de nanoparticules de maghémite dans un liquide ionique particulier, le nitrate d'éthylammonium (NEA). Dans un premier temps seront résumés les principaux travaux publiés dans la littérature portant sur la dispersion de nanoparticules dans les liquides ioniques et permettant d'expliquer leur stabilité colloïdale. Puis, l'obtention et la caractérisation de telles dispersions dans le cas de nanoparticules de maghémite dans le NEA seront présentées dans un second temps, mettant notamment en lumière le rôle du pH sur la stabilité de ces dispersions.

### II.1 Dispersions de nanoparticules dans des liquides ioniques

#### II.1.1 Liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) sont des liquides constitués exclusivement d'ions. De par leur nature purement ionique, les LI présentent de nombreuses caractéristiques particulières qui les différencient radicalement des solvants moléculaires et leurs confèrent des applications spécifiques. Par exemple, ils possèdent une tension de vapeur saturante extrêmement basse et ne sont pas inflammables, ce qui peut rendre leur usage comme solvants très intéressant, notamment dans le cadre d'une utilisation à basse pression. Leur grande stabilité thermique permet de les recycler un grand nombre de fois. En outre, ils présentent une grande conductivité électrique, une bonne conductivité thermique et une large fenêtre électrochimique. Ils sont généralement de viscosité assez élevée (de 15 à 8000 mPa s). Enfin, les ions organiques dont les LI sont constitués peuvent facilement être modifiés, procurant ainsi un paramètre de choix pour influencer sur leurs propriétés de solvation ou encore de conductivité. On les qualifie d'ailleurs souvent de solvants sur-mesure (*designer solvent*). Voici quelques applications que l'on peut citer pour de tels liquides :

- solvants d'extraction [32],
- milieu réactionnel pour des réactions catalysées [33],
- électrolytes de batteries solaires [34], de supercapacités [35],
- fluide caloporteur [36].

Les principaux ions que l'on rencontre dans la littérature sont présentés dans les figures II.1 et II.2. Il existe de nombreuses abréviations pour ces différents ions. Celles qui seront utilisées par la suite sont explicitées dans la partie liminaire éponyme.

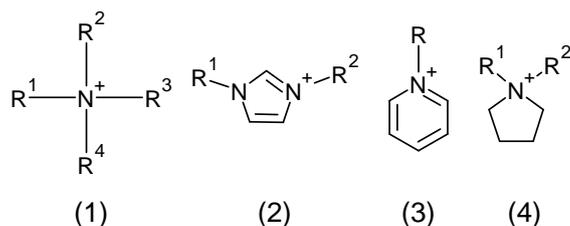


Fig. II.1 : Représentation semi-développée de cations constituant classiquement les LI : (1) ammonium quaternaire, (2) N,N-dialkylimidazolium, (3) N-alkylpyridinium, (4) N,N-dialkylpyrrolidinium.

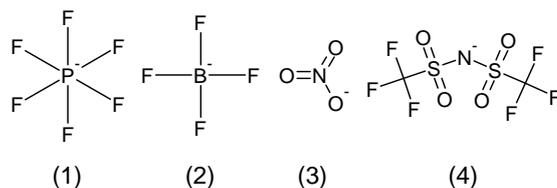


Fig. II.2 : Représentation semi-développée d'anions constituant classiquement les LI : (1) hexafluorophosphate, (2) tétrafluoroborate, (3) nitrate, (4) bis(trifluorométhylsulfonyl)imide.

Le travail présenté ici portera sur un seul liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium (NEA, figure II.3). Ce liquide ionique, constitué d'un anion nitrate et d'un cation ammonium primaire, est l'un des premiers liquides ioniques découverts. Il fut étudié par Paul Walden dont les premiers travaux à ce sujet ont été publiés en 1914 [37]. Il a été l'objet de nombreuses études depuis et ses différentes propriétés physico-chimiques ont été finement caractérisées, ce qui en fait un LI modèle particulièrement intéressant.

Quelques propriétés physiques du NEA sont rappelées dans le tableau II.1.

### II.1.2 Structures dans les liquides ioniques

Les liquides ioniques possèdent des propriétés de solvation particulières du fait de leur structure. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux organisations mises en évidence dans la littérature pour différents LI, puis pour le NEA en particulier.

température de fusion (°C) $T_{fus}$	masse molaire (g mol <sup>-1</sup> ) M	masse volumique (kg m <sup>-3</sup> ) $\rho$	viscosité (mPa s) $\eta$	indice de réfraction $n_D$	constante diélectrique $\epsilon$
14	108	1,21 10 <sup>3</sup> [38]	35,3 [39]	1,450 [40]	26,2 [40]

Table II.1: Quelques propriétés physiques du NEA à 25°C

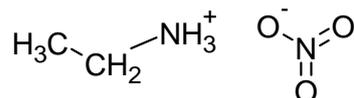


Fig. II.3 : Représentation semi-développée du NEA.

### II.1.2.1 Structure aux interfaces

La dispersion de nanoparticules dans un LI met en jeu la création d'interfaces solide-liquide. La structure qu'adoptent les liquides ioniques à la surface de solides a été étudiée dans de nombreux travaux. Ceux-ci portent généralement sur des interfaces planes et seront utilisés comme éléments de réflexion pour en extrapoler la structuration des LI aux interfaces courbes. Notons que les travaux de simulation de Feng *et al.* [41] s'intéressent spécifiquement aux interfaces courbes d'électrodes immergées dans des LI.

Ces études rapportent généralement la formation à l'interface d'une première couche d'ions dont la nature dépend de la charge de la surface étudiée. Ainsi, Endres *et al.* [42] ont observé par microscopie à force atomique (AFM) l'adsorption/désorption de l'anion du liquide ionique BMPY FAP en faisant varier le potentiel du métal. Des simulations de dynamique moléculaire [43] ont permis quant à elles de montrer que les cations (resp. les anions) de BMPY NTf2 migrent vers l'électrode négative (resp. positive) d'un condensateur en graphite, conformément à des expériences menées sur des systèmes similaires [44]. Des expériences de réflectivité de rayons X [45, 46] ont montré l'organisation de différents LI en couches d'ions à des interfaces de saphir chargées, mettant notamment en évidence le lien entre la structuration en solution des LI et leur organisation à la surface de solides chargés. À l'interface entre les plaques de silice d'une machine à force de surface et un LI, (BMIM NTf2 ou BMIM BF4), Ueno *et al.* [47] ont mesuré l'organisation en couches du solvant respectivement sur 13 et 10 plans moléculaires. Smith *et al.* ont, quant à eux, étudié plus finement la structuration entre ions [48], s'intéressant notamment à relier la structure des couches de solvation aux arrangements possibles entre ions du liquide ionique à l'aide d'une machine à force de surface à plaques de mica chargées négativement (figure II.4).

Plus spécifiquement dans le NEA, Horn *et al.* [49] ont mesuré entre les deux surfaces de mica chargées négativement d'une machine à force de surface l'adsorption préférentielle des cations aux interfaces jusqu'à former une couche de Stern protégeant stériquement les surfaces. Deux études par AFM [50, 51] ont ensuite mis en évidence l'organisation du NEA

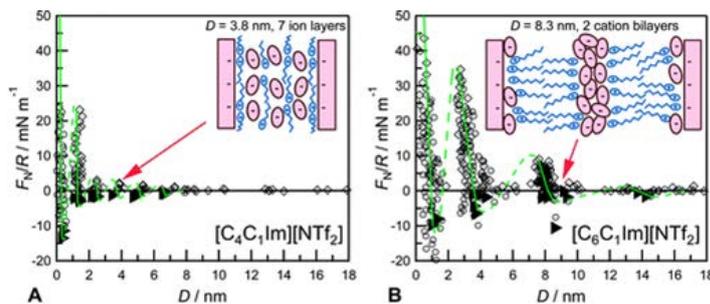


Fig. II.4 : Résultats expérimentaux obtenus entre deux surfaces de mica d'une machine à force de surface pour (A) BMIM NTf2 et (B) HMIM NTf2 et schéma de l'organisation probable en couches des ions du LI, reproduit de [48], avec autorisation.

en différentes couches de solvation qui se forment à différentes interfaces.

Toutes ces observations, obtenues par des méthodes différentes sur des systèmes variés, fournissent un cadre utile pour interpréter les résultats recueillis sur des dispersions de nanoparticules, mettant en lumière une organisation des ions constitutifs des LI en couches structurées à l'interface de solides chargés dont les caractéristiques varient selon la nature de la surface et les ions du LI.

### II.1.2.2 Liaisons hydrogène dans le NEA

Le NEA est souvent comparé à l'eau à laquelle il est miscible en toutes proportions, notamment en raison de sa capacité à former des liaisons hydrogène assez similaires à celles rencontrées dans l'eau. Des études [52] ont ainsi montré que les interactions entre les atomes d'hydrogène portés par les fonctions ammonium et les atomes d'oxygène du nitrate sont de force comparable à celles rencontrées dans l'eau. Cependant, le réseau formé par ces liaisons dans le NEA est différent de celui de l'eau : les auteurs dénombrent seulement trois liaisons hydrogène par ion (contre quatre par molécule d'eau) et ils estiment que les grandes différences de structures tridimensionnelles du cation et de l'anion sont probablement responsables d'une structuration très différente du NEA comparé à celle de l'eau (figure II.5).

Les anions et les cations suivent également une structuration bien particulière, comme cela a été rapporté dans [50, 53]. Hayes *et al.* ont montré que de nombreux liquides ioniques protiques présentent une structure bicontinue de type phase éponge dont chaque domaine est occupé exclusivement par des anions ou des cations. La structure de ces domaines est alors liée à la géométrie des ions et a ainsi une influence sur la géométrie et donc la force des liaisons hydrogène impliquées.

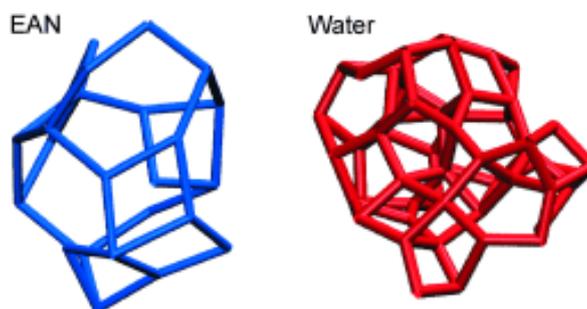


Fig. II.5 : Simulation par DFT de la structuration dans les solvants, à gauche, dans le NEA (réseau des atomes d'azote), à droite, dans l'eau (réseau des atomes d'oxygène), reproduit de [52], avec autorisation.

### II.1.3 Le NEA, un liquide ionique protique

Le NEA présente par ailleurs un équilibre d'autoprotolyse (équation II.1.1) de constante  $K_s = (\text{EtNH}_2)(\text{HNO}_3)$  telle que  $\text{p}K_s = 10 \pm 0,2$  à  $25^\circ\text{C}$  [54, 55].



Le pH dans le NEA est alors défini par  $\text{pH} = -\log((\text{HNO}_3))$  et il est compris entre 0 et 10. Les  $\text{p}K_a$  de certains couples acido-basiques dans le NEA sont rapportés dans la littérature [54, 56]. On voit, par comparaison avec l'eau, que ceux-ci valent environ une unité de plus dans le NEA que dans l'eau. Cela peut s'expliquer par la plus grande acidité de l'acide nitrique,  $\text{HNO}_3$ , *i.e.* le proton solvaté dans le NEA, par rapport à celle de l'ion hydronium,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , le proton solvaté dans l'eau [56]. Schématiquement, les échelles de pH dans l'eau et dans le NEA sont ainsi décalées l'une par rapport à l'autre (figure II.6).

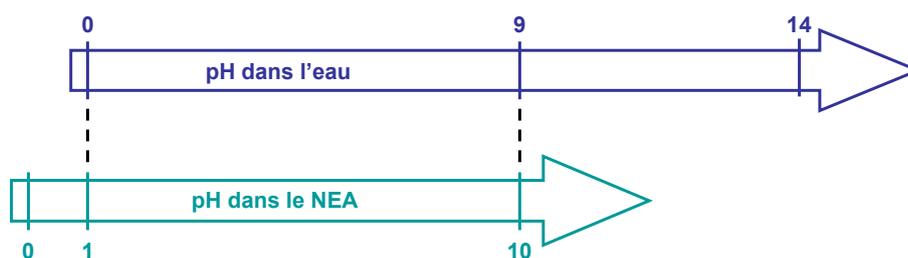


Fig. II.6 : Représentation schématique des échelles de pH dans l'eau et dans le NEA.

### II.1.4 Dispersion de nanoparticules

La dispersion de nanoparticules dans un liquide ionique est un problème abordé par de nombreux auteurs. En effet, obtenir de tels systèmes permet de combiner les propriétés des nanoparticules (catalyse hétérogène, formation de gels...) à celles des liquides ioniques (vola-

tilité négligeable, grande stabilité thermique, conductivités thermique et électrique élevées...). Les matériaux ainsi obtenus peuvent alors être utilisés pour des applications variées, *e.g.* en tant qu'électrolytes de panneaux solaires [57], pour former des ionogels [58, 59] ou en tant que systèmes catalytiques recyclables [60].

Deux défis importants doivent être surmontés pour obtenir des dispersions de nanoparticules dans un liquide ionique. Dans un premier temps, il s'agit d'amener la phase dispersée dans le milieu dispersant, soit par synthèse des nanoparticules dans le liquide ionique, soit par transfert de celles-ci d'une autre phase au liquide ionique. Dans un second temps, il convient de stabiliser les dispersions ainsi obtenues. Les principaux travaux déjà publiés sur ces deux points seront abordés dans les paragraphes suivants.

#### II.1.4.1 Synthèse de nanoparticules dans un liquide ionique

Les liquides ioniques possèdent des propriétés intéressantes qui peuvent en faire des solvants de choix pour la synthèse de nanoparticules [61]. Les LI sont notamment de bons solvants pour synthétiser de très petites nanoparticules (de l'ordre de 1,5 à 5 nm de diamètre) [62]. En effet, la faible tension de surface des LI favorise la nucléation de nouveaux solides. De telles particules maximisant le rapport surface sur volume sont particulièrement adaptées pour la catalyse et leur solvation spécifique par les liquides ioniques peut contribuer à optimiser leur efficacité [63]. En outre, le contrôle fin de la nature des ions du LI permet de mieux contrôler la synthèse des nanoparticules, notamment leur taille [64], leur forme [65, 66] et leur surface [67].

Il est à noter cependant que ces synthèses peuvent être très sensibles aux impuretés [68, 69] et être ainsi parfois peu reproductibles et particulièrement délicates à mettre en œuvre.

Outre la synthèse de nanoparticules dans les liquides ioniques, il est également possible de simplement les y transférer. Plusieurs voies sont alors possibles : la dispersion à partir de poudres [70, 71] ou encore par transfert de phase [72]. Le transfert peut également être réalisé par mélange d'un liquide ionique avec une autre phase contenant les nanoparticules puis élimination de cette première phase, par exemple par lyophilisation [73] ou par évaporation [74].

#### II.1.4.2 Dispersions colloïdales de nanoparticules dans un liquide ionique

De nombreux résultats expérimentaux ont été obtenus pour des systèmes variés de dispersions de nanoparticules dans un liquide ionique. Cette partie récapitule la plupart des travaux qui ont été publiés et où les auteurs se sont intéressés plus ou moins explicitement à la question de la stabilité colloïdale des dispersions. Quelques éléments de ces différentes études sont résumés dans le tableau II.2. Enfin, les paramètres retenus pour l'étude présentée ici seront exposés.

**II.1.4.2.1 Surface des particules.** Comme cela a déjà été discuté dans le chapitre précédent (I.3), l'état de surface des nanoparticules est un paramètre crucial à prendre en compte pour comprendre leur stabilité colloïdale. On trouve dans la littérature des états de surface assez variés permettant d'obtenir des dispersions stables, selon les nanoparticules considérées et les LI où elles sont dispersées :

- **nanoparticules nues :** certaines nanoparticules peuvent être dispersées sans ajout d'agent stabilisant. Cela peut être le cas des nanoparticules synthétisées directement dans le LI et dont la surface possède ainsi généralement une affinité particulière pour certains ions du solvant. C'est par exemple le cas des nanoparticules d'or synthétisées par Torimoto *et al.* [75].

Les particules peuvent néanmoins être synthétisées dans une autre phase et transférées ensuite, natives, comme le montrent les exemples de nanoparticules d'or transférées par extraction liquide-liquide [72] ou de nanoparticules d'oxyde de titane dispersées sous forme de poudre [70]. Plusieurs études notent par ailleurs la stabilité de nanoparticules de silice nues, notamment dans le NEA [51, 76]. Des nanoparticules magnétiques de ferrite de cobalt ont également pu être dispersées dans EMIM EtSO<sub>4</sub> [77] ainsi que des particules de maghémite [78, 74] dans EMIM BF<sub>4</sub> ou EMIM SCN/Ac. Cependant, Jain *et al.* ont observé qu'il n'était pas possible de disperser ces mêmes nanoparticules de maghémite dans le NEA sans fonctionnalisation préalable [74].

Enfin, certaines études notent l'importance des groupes de surface des nanoparticules. Par exemple, Wittmar *et al.* observent que des nanoparticules de silice sont bien dispersées dans le BMIM BF<sub>4</sub> lorsqu'elles sont hydrophiles alors qu'elles deviennent plus instables lorsque leur surface est rendue hydrophobe par silanisation [79].

- **nanoparticules fonctionnalisées à l'aide d'une petite molécule :** afin de surmonter l'agrégation des particules nues, certains auteurs ont eu recours à de petites molécules pour adapter la surface des nanoparticules au LI en les fonctionnalisant. Deux types d'approche sont discernables. D'une part, certains auteurs ont utilisé des ligands classiques, dont l'utilisation était déjà rapportée dans d'autres solvants. C'est le cas de Huang *et al.* [77], Oliveira *et al.* [80] ou encore Rodríguez-Arco *et al.* [71] qui ont utilisé l'acide oléique ou l'oléylamine pour stabiliser des dispersions de nanoparticules, notamment dans EMIM EtSO<sub>4</sub>. Ils notent d'ailleurs en général qu'il est nécessaire de former une couche double de surfactants pour obtenir une bonne dispersion des nanoparticules. On trouve également l'utilisation de ligands citrate par Mamusa *et al.* [73, 81, 82] pour disperser des nanoparticules de maghémite dans le NEA. On notera que les ligands citrate sont hydrophiles et peuvent être chargés, ce qui est également le cas de la fonctionnalisation obtenue lors de la formation d'une couche double d'oléylamine ou d'acide oléique. Enfin, l'utilisation d'une molécule fluorée, le fluorononanol, a été très récemment publiée [83] pour stabiliser des nanoparticules de

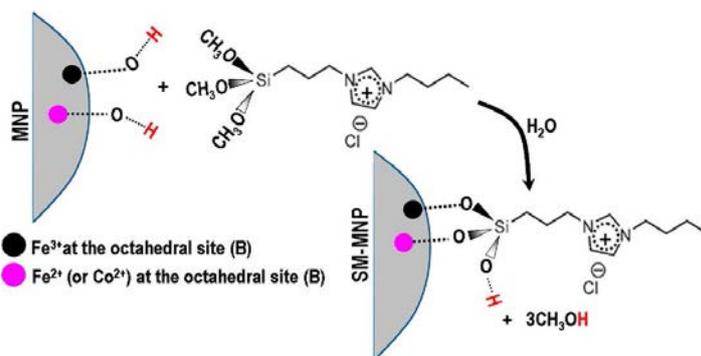


Fig. II.7 : Exemple de ligand de structure similaire à celle du liquide ionique (imidazolium), reproduit de [84], avec autorisation.

silice dans le BMIM BF<sub>4</sub>.

Une seconde approche est également rapportée : celle du greffage à la surface des nanoparticules de molécules chargées de structure proche ou identique à celle de l'un des ions du LI (figure II.7). Cette approche est notamment suivie par Medeiros *et al.* [84] dans le BMIM NTf<sub>2</sub> pour des oxydes magnétiques et par Tatumi *et al.* dans l'EMIM BF<sub>4</sub> pour des nanoparticules d'or [85]. Dans leur travail [86], Zhao *et al.* décrivent également ce type de stratégie, mais en ayant recours cette fois non pas à une petite molécule mais à un polymère dont le monomère comporte le groupe imidazolium porteur de la charge cationique dans le liquide ionique BMIM PF<sub>6</sub>.

- **nanoparticules fonctionnalisées à l'aide de chaînes de polymère** : le recours à d'autres chaînes de polymère, neutres cette fois, est également rapporté dans la littérature. Ainsi, le poly(N-vinyle-2-pyrrolidone), PVP, est utilisé pour stabiliser des nanoparticules de palladium [63, 87], de platine [87] ou encore de rhodium [87]. Ueno *et al.* observent également la stabilisation de nanoparticules de silice à l'aide de poly(méthacrylate de méthyle), PMMA, dans de nombreux liquides ioniques (figure II.8). Pour stabiliser des dispersions de maghémite, notamment dans le NEA, Jain *et al.* utilisent quant à eux un copolymère à blocs, le poly(acide acrylique)-bloc-polyacrylamide, PAA-PAM, la partie acide acrylique se complexant à la surface des particules tandis que la partie acrylamide demeure en solution.

De nombreuses approches et méthodes permettent donc de disperser des nanoparticules dans les liquides ioniques. Voyons maintenant quels modèles permettent de rationaliser ces résultats.

**II.1.4.2.2 Mécanismes de stabilisation.** Si aucun travail recensé ici ne présente la détermination expérimentale précise d'un mécanisme de stabilisation de nanoparticules dans un liquide ionique, plusieurs modèles sont avancés, parfois corroborés par des observations expérimentales. Ce paragraphe résume les principaux résultats sur ce sujet en recensant les



Fig. II.8 : Images de TEM mettant en évidence la stabilisation de nanoparticules de silice par le PMMA (droite) par rapport aux mêmes particules nues (gauche), dans EMIM NTF2, reproduit de [88], avec autorisation.

interactions envisageables entre nanoparticules dans un liquide ionique, selon la nature de la surface :

- **extension de DLVO** : La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek [89, 90]) permet de prédire la stabilité d'une dispersion de nanoparticules chargées dans les solvants moléculaires en combinant le calcul des interactions de van der Waals et celui des interactions électrostatiques dans le modèle de champ moyen de Debye-Hückel. De nombreux auteurs soulignent que cette théorie ne peut pas être utilisée pour comprendre la stabilité colloïdale des nanoparticules dans les liquides ioniques (figure II.9). En effet, le calcul de la longueur de Debye dans ces milieux fournit un résultat inférieur au diamètre d'un ion du solvant : les interactions électrostatiques à longue portée dans les solvants moléculaires sont donc totalement écrantées dans les liquides ioniques. Si certains auteurs [51, 91] envisagent que les interactions attractives de van der Waals sont également négligeables et l'agrégation des particules conséquemment peu favorisée, la quasi-totalité d'entre eux souligne surtout que l'écrantage des répulsions électrostatiques qui stabilisent les particules de surface chargée sont inopérantes dans les liquides ioniques. Ce constat se traduit par l'inefficacité du modèle de DLVO à prédire la stabilité de certaines dispersions, comme le mettent en évidence explicitement plusieurs articles [92, 93], certains travaux proposant d'ajouter de nouvelles composantes répulsives comme les interactions stériques au modèle DLVO [88, 94] pour expliquer les observations expérimentales.
- **répulsions stériques** entre couches de ligands adsorbés : puisque les interactions électrostatiques à longue portée semblent négligeables dans les LI, les répulsions stériques sont d'autant plus importantes. En effet, de très courtes portées, elles rationalisent le rôle des molécules qui stabilisent les nanoparticules par fonctionnalisation et permettent aux auteurs de justifier pourquoi deux nanoparticules ne sont pas attirées irréversiblement l'une au contact de l'autre lorsqu'elles sont couvertes d'une molécule

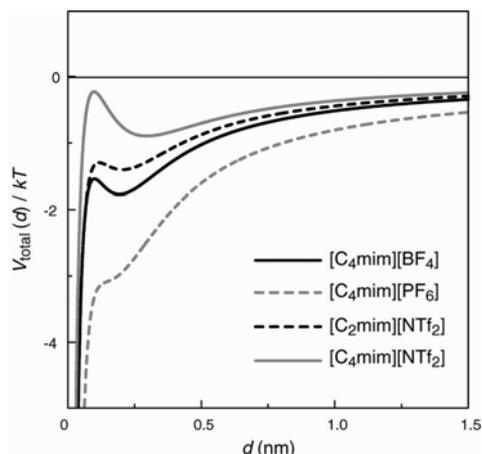


Fig. II.9 : Énergies potentielles d'interaction interparticulaire en fonction de la distance  $d$  entre deux nanoparticules de silice de 120 nm de diamètre dispersées dans différents LI, calculées par le modèle DLVO. On y lit que l'énergie à fournir pour atteindre le minimum d'énergie correspondant au contact interparticulaire et donc à l'agrégation est inférieur à  $kT$ , ce qui prédit qu'aucune des dispersions modélisées ici ne devrait être stable. Reproduit de [88], avec autorisation.

à chaîne plus ou moins longue. C'est le cas par exemple de Jain *et al.* qui expliquent la stabilisation de nanoparticules dans le NEA par la formation d'une barrière stérique à l'aide de chaînes de polymère [74]. De même, Huang *et al.* observent une stabilité plus grande pour des dispersions de nanoparticules recouvertes d'acide oléique, ce que les auteurs attribuent à la présence de répulsions stériques entre les couches formées par les chaînes d'acide oléique (figure II.10). On notera cependant que, tout comme dans [94], la stabilisation des dispersions par l'acide oléique est conditionnée, selon les auteurs, à la formation d'une double couche permettant d'obtenir une fonctionnalisation compatible avec le solvant polaire puisqu'alors ce sont des groupes polaires qui sont présents en surface de la double couche d'acide oléique (comme en phase aqueuse, voir chapitre I, figure I.6).

La **solubilité du ligand** semble jouer un rôle important dans la stabilité des nanoparticules. En effet, à défaut de pouvoir vraiment prédire quelles interactions intermoléculaires sont prépondérantes dans la stabilisation des nanoparticules, un lien est souvent effectué entre solubilité du ligand et stabilité des nanoparticules. Cela vient d'être évoqué pour les doubles couches d'acide oléique et c'est bien évidemment le cas lors de l'utilisation de ligands de structure proche de l'un des ions du liquide ionique [84, 85, 86], mais également pour le PVP [63] ou le PMMA [88]. Dans le cas de ce dernier polymère, les auteurs se proposent d'ailleurs de prédire la qualité du solvant en calculant le paramètre de solubilité de Flory-Huggins associé mais ils trouvent un résultat incohérent (le polymère serait en condition de mauvais solvant dans le liquide ionique mais la dispersion de nanoparticules est stable). Dans une étude plus récente,

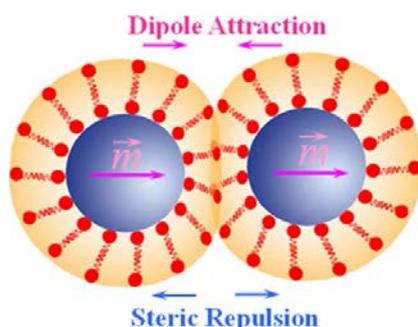


Fig. II.10 : Modèle de répulsion entre les doubles couches d'acide oléique de deux nanoparticules magnétiques, reproduit de [77], avec autorisation.

Ueno *et al.* adoptent un modèle différent, adapté aux LI, pour prédire la solubilité des polymères dans les liquides ioniques [95]. Ils s'appuient d'ailleurs sur la mesure du rayon hydrodynamique de nanoparticules auxquelles sont greffés ces polymères pour en déduire leurs propriétés de solvation.

- **formation de couches de solvation** : comme il a été montré en II.1.2, les ions composant les liquides ioniques présentent généralement une tendance marquée à s'organiser sous forme de couches de solvation à la surface de solides et ce, d'autant plus si elle est chargée ou peut être impliquée dans la formation de liaisons hydrogène. Le modèle proposé alors par la plupart des auteurs pour expliquer la stabilité colloïdale consiste à considérer que les couches de solvation structurées formées autour des nanoparticules (figure II.11) agissent comme des barrières stériques dont l'interpénétration est défavorable, repoussant ainsi les nanoparticules les unes des autres. De nombreux auteurs invoquent ce mécanisme pour justifier la stabilité colloïdale des dispersions de nanoparticules qu'ils étudient.

Ce modèle a été proposé pour la première fois par Fonseca *et al.* pour des nanoparticules d'iridium, en s'appuyant sur des expériences de spectrométrie photoélectronique X (XPS) et de spectrométrie d'absorption de rayons X (XAS) [96]. Cela fait notamment suite au travail de Ott *et al.* qui ont montré dans [97] que le cation BMIM réagissait à la surface de clusters d'iridium, contribuant probablement par une adsorption spécifique à la stabilité de ces petites particules. Le modèle de couches de solvation est particulièrement pertinent lors de l'étude de dispersions de particules nues [75] et certaines études de structuration d'interfaces ont d'ailleurs été menées en parallèle de l'étude des dispersions colloïdales correspondantes, comme dans le cadre du travail de Smith *et al.* [51]. Ce modèle permet également d'interpréter les travaux de Wittmar *et al.* [79] où seules les nanoparticules de silice dont la surface hydrophile rend possible l'organisation du solvant à l'interface permettent l'obtention de dispersions stables.

Une étude très récente [83] concernant des nanoparticules de silice dispersées dans

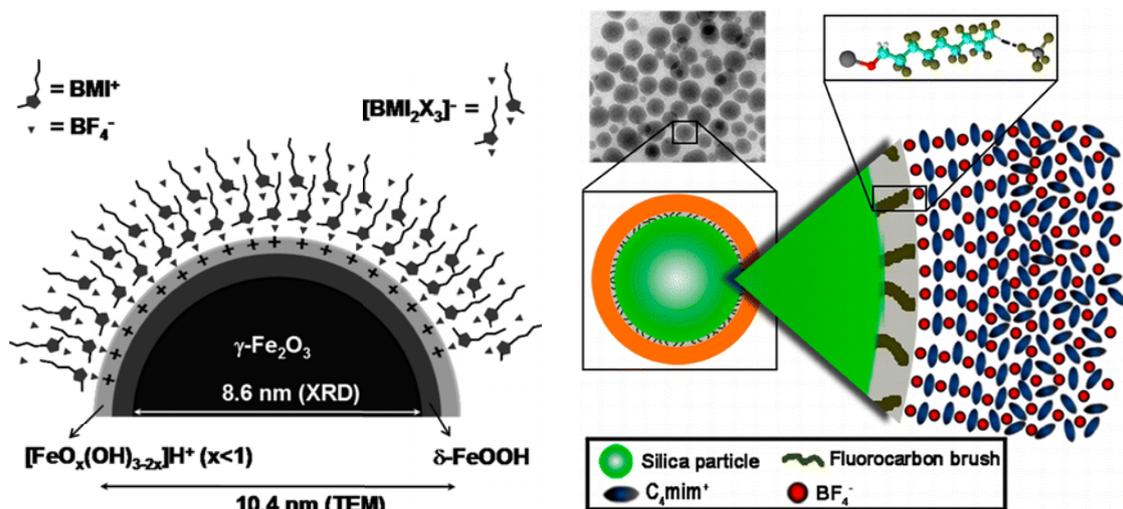


Fig. II.11 : Gauche : Modèle de la formation de couches de solvation de BMIM BF<sub>4</sub> à la surface d'une nanoparticule de maghémite, reproduit de [78], avec autorisation. Droite : Représentation schématique d'une particule, d'une partie de la couche de polymère la recouvrant et de la couche de solvation associée, reproduit de [83], avec autorisation.

du BMIM BF<sub>4</sub> par Gao *et al.* a montré par TEM, SAXS, DLS et rhéologie qu'une couche de solvation de l'ordre de 5 nm d'épaisseur entoure les nanoparticules dans les dispersions étudiées (figure II.11).

- **stabilisation visqueuse** : l'influence de la viscosité du LI, abordée d'abord dans [92], est longuement discutée dans l'article de Szilagyi *et al.* [93]. Les auteurs y comparent en effet les échelles de temps sur lesquelles la stabilité de dispersions de particules a été observée avec les temps caractéristiques d'agrégation calculés *via* le modèle de Smoluchovsky (figure II.12). En effet, les auteurs soulignent la nécessité de prendre en compte le ralentissement du mouvement des nanoparticules qui retarde leur agrégation dans le cas des liquides ioniques qui peuvent être de viscosité très élevée. Ainsi, ils distinguent parmi les particules de latex étudiées les deux types de stabilisation, par solvation ou par frottements visqueux, selon les liquides ioniques employés.

De nombreux modèles de stabilisation sont ainsi proposés par les auteurs, couvrant le large champ des différentes études présentées. Pour compléter ces éléments, un bref inventaire des principaux facteurs de déstabilisation observés par les auteurs dans leurs études est proposé dans le paragraphe suivant.

**II.1.4.2.3 Facteurs de déstabilisation.** Certains auteurs ont observé l'effet de différents paramètres sur la stabilité colloïdale dans les liquides ioniques. Les principaux facteurs sont rapportés ici :

- **ajout d'eau** : L'ajout d'eau est un paramètre important pour certaines dispersions. En effet, présente sous forme d'impuretés ou délibérément ajoutée à une dispersion

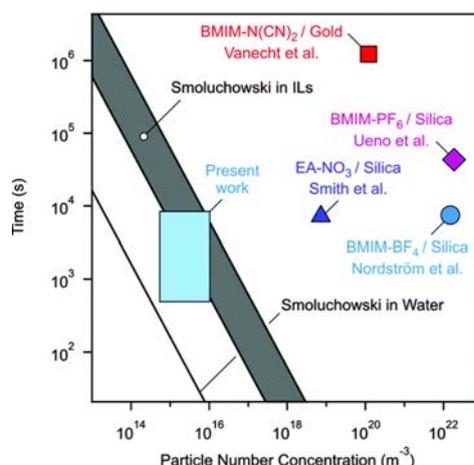


Fig. II.12 : Agrégation des particules dans les liquides ioniques : temps d'agrégation en fonction de la concentration de particules en nombre. Comparaison à des observations expérimentales rapportées dans la littérature [51, 76, 88, 92]. Reproduit de [93], avec autorisation.

dans un liquide ionique, l'eau peut provoquer l'agrégation de la dispersion. Mamusa *et al.* observent ainsi un rôle déstabilisant de celle-ci qui provoque l'agrégation de dispersions de nanoparticules de maghémite stabilisées par des ligands citrate lors de l'ajout d'eau (dès 5 ou 20 %vol., selon le contre-ion utilisé) [81]. Un phénomène similaire est également relevé par Rubim *et al.* [98] qui en proposent un modèle (Figure II.13). Selon les auteurs, les molécules d'eau ajoutées au milieu détruiraient la couche de solvation ionique en formant notamment des complexes avec ces ions. Les nanoparticules, n'étant plus protégées, précipiteraient alors. Des observations expérimentales similaires ont été effectuées sur d'autres systèmes [78, 74, 92]. Le recours à un traitement de surface à l'aide de molécules formant une barrière stérique rend les dispersions de nanoparticules moins sensibles à l'ajout d'eau [74, 77] puisque la structuration du solvant est alors moins déterminante.

Un effet stabilisant de la présence d'eau est rapporté dans une seule étude [70] par Wittmar *et al.*. Dans leur article, les auteurs dispersent des nanoparticules d'oxyde de titane sous forme de poudre dans EMIM BF<sub>4</sub> et EMIM NTf<sub>2</sub>, et ils observent que des poudres hydratées se dispersent mieux que des poudres plus sèches, ce qu'ils expliquent par une agrégation initiale de la poudre moins importante dans le cas des nanoparticules hydratées, des molécules d'eau s'intercalant entre les surfaces de nanoparticules voisines.

- **ajout d'un sel/rôle du contre-ion** : L'ajout d'ions supplémentaires aux dispersions dans les LI est étudié sous deux angles particuliers : l'étude de l'influence de la nature des contre-ions lors de l'emploi de ligands chargés et l'ajout d'ions (sous forme de sels) dans une dispersion. Le rôle des contre-ions a été particulièrement étudié par Mamusa

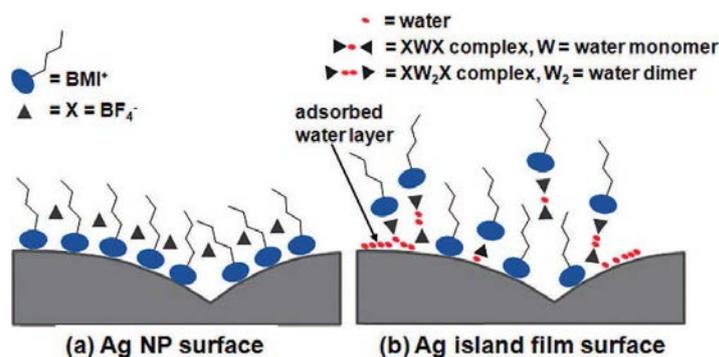


Fig. II.13 : Schéma des interactions de BMIM BF<sub>4</sub> avec (a) la surface de nanoparticules d'argent dans une dispersion colloïdale et (b) avec une structure de nanoparticules d'argent agrégées en îlots, reproduit de [98], avec autorisation.

*et al.* [73, 81, 82]. Dans ces travaux, les auteurs ont montré que le contre-ion des ligands citrate utilisés pour stabiliser des dispersions de nanoparticules de maghémite dans le NEA joue un rôle important dans la structure des dispersions. Ils ont mis en lumière le rôle particulier des contre-ions lithium, qui changent le signe du potentiel interparticulaire apparent, de répulsif pour des contre-ions sodium à attractif pour le lithium. Ce caractère particulier des ions lithium est également relevé dans le cadre de l'amélioration de la dispersion de nanoparticules transférées dans un liquide ionique, rapporté dans [76, 86]. Nordström *et al.* proposent un modèle où les cations lithium ajoutés s'intercalent entre la surface des nanoparticules et le liquide ionique, favorisant ainsi la formation de couches de solvatation telles qu'évoquées plus haut (figure II.14).

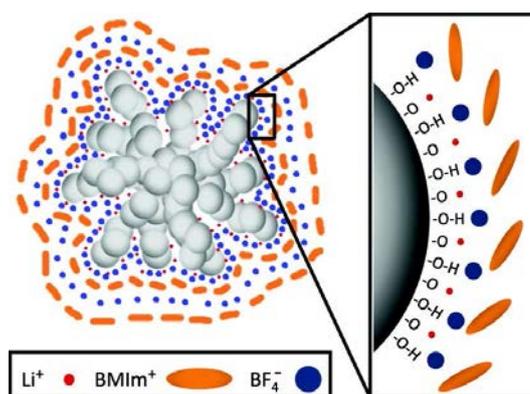


Fig. II.14 : Schéma de l'intercalation stabilisante de cations lithium à l'interface entre des nanoparticules de silice et les ions du solvant BMIM BF<sub>4</sub> [76], avec autorisation.

- **rôle de la température** : si la plupart des observations exposées ici sont effectuées à température ambiante sans étude particulière du rôle de la température, deux études s'y intéressent spécifiquement. Dans [91], Smith *et al.* mettent en évidence le rôle dé-

stabilisant de la température pour une dispersion de nanoparticules de silice dans des liquides ioniques à base d'ammoniums. Ils observent que les nanoparticules flocculent lorsque la température des dispersions est augmentée au-dessus de 30°C, mais se redispersent pour certaines dispersions au-dessus de 40°C ou 50°C, selon les solvants. Wittmar *et al.* montrent également la déstabilisation d'une dispersion de nanoparticules de silice dans HMIM NTf2 ou HMIM BF4 lorsque la température est augmentée de 25°C à 100°C [79].

- **rôle de la concentration** : ici encore, la fraction volumique ou massique de nanoparticules dispersées dans les liquides ioniques est souvent rapportée par les auteurs mais rarement discutée. Wittmar *et al.* rapportent une déstabilisation observée, selon les systèmes étudiés et la température de travail, à partir de fractions massiques de 1 à 2 %m. [79]. De bien plus grandes concentrations peuvent être obtenues pour d'autres systèmes sans observer de précipitation, comme par exemple Oliveira *et al.* qui obtiennent des dispersions de fractions massiques valant jusqu'à 30 %m. pour des nanoparticules nues [78] ou encore Medeiros *et al.* dont les dispersions peuvent atteindre 50 %m. pour des nanoparticules fonctionnalisées à l'aide d'un cation du solvant [84]. Notons enfin le très récent travail de Mamusa *et al.* qui ont obtenu des dispersions très concentrées (56 %m.) en exploitant des transitions de phase propres aux ferrofluides [81].
- **rôle de la taille des particules** : l'effet de la taille des nanoparticules a été étudié notamment dans l'article récent de Mamusa *et al.* sus-citée [81]. Dans ce travail, les auteurs ont montré des comportements distincts pour des dispersions de nanoparticules de maghémite de 7 et 11 nm de diamètre. En effet, les interactions dipolaires magnétiques interparticulaires sont proportionnelles au produit des moments, et donc au produit des volumes des particules. Les auteurs observent ainsi que la transition de phase évoquée plus haut n'apparaît que pour les plus grosses particules, les interactions entre particules de 7 nm de diamètre étant trop faibles pour établir cette transition.  
En particulier dans le cas des nanoparticules magnétiques, stabiliser les nanoparticules les plus grosses peut ainsi être plus difficile.

**II.1.4.2.4 Cadre de cette étude.** Dans l'étude présentée ici, on s'intéresse à l'étude de dispersions dans un seul liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium (NEA). Deux tailles de nanoparticules de maghémite sont principalement considérées, les particules S (6,1 nm de diamètre) et les particules C2 (11,7 nm de diamètre). Une attention particulière est portée à leur état de surface, non seulement en comparant diverses fonctionnalisations exposées dans la partie I.3, mais aussi en faisant varier le taux de charge de certaines d'entre elles, à travers un contrôle du pH du LI. Ces différentes expériences sont menées à température ambiante,

pour des fractions volumiques variables mais inférieures à 0,5 %vol. Enfin, si la quantité d'eau dans les dispersions n'est pas mesurée (elle est estimée à 2 %m. au maximum), le rôle de l'eau fait l'objet d'un paragraphe à part entière.

NP	Diamètre	Surface	Liquide ionique	Auteur et référence
Au	2,5-7 nm	nues	BMIM anions	Vanecht [92]
Au	50 nm	nues	BMIM PF6	Wei [72]
Os, Ru, Fe, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5-5 nm	nues	BMIM BF4	Krämer [99]
Ir	2,1 nm	nues	BMIM PF6, BF4, NTf <sub>2</sub>	Ott [97]
Ir	2,8-4 nm	nues	BMIM PF6, BF4, CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	Fonseca [96]
Ag	20-50 nm	nues	BMIM BF4	Rubim [98]
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10-15 nm	nues	BMIM BF4	Oliveira [78]
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-12 nm	nues	EMIM Ac/SCN	Jain [74]
TiO <sub>2</sub>	6 nm	nues	EMIM BF <sub>4</sub> /NTf <sub>2</sub>	Wittmar [70]
SiO <sub>2</sub>	12 nm	nues	BMIM BF4	Nordström [76]
SiO <sub>2</sub>	1 $\mu$ m	nues	NEA	Smith [51]
SiO <sub>2</sub>	1 $\mu$ m	nues	NEA, NEAOH, NPA, DMEAF	Smith [91]
Latex	20-265 nm	nues	nombreux LI	Szilagyi [93]
Au	2-6 nm	nues	EMIM BF <sub>4</sub> , TMPA TFSI	Torimoto [75]
SiO <sub>2</sub>	6 nm	fonctionnalisées	HMIM NTf <sub>2</sub> /BF <sub>4</sub>	Wittmar [79]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20 nm	nues, oléate	EMIM EtSO <sub>4</sub>	Huang [77]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7-9 nm	oléate	EMIM EtSO <sub>4</sub>	Rodríguez-Arco [71]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9-11 nm	oléate, citrate, acide humique	EMIM EtSO <sub>4</sub>	Rodríguez-Arco [94]
MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5-15 nm	oléylamine	BMIM NTf <sub>2</sub> /PF <sub>6</sub>	Oliveira [80]
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 nm	citrate	NEA	Mamusa [73, 82, 81]
SiO <sub>2</sub>	54 nm	fluorononanol	BMIM BF <sub>4</sub>	Gao [83]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 nm	ligand LI	BMIM NTf <sub>2</sub>	Medeiros [84]
Au	2,5 nm	ligand LI	EMIM BF <sub>4</sub>	Tatumi [85]
Au, Pt, Pd	8-12 nm	polymère LI	BMIM PF <sub>6</sub> /NTf <sub>2</sub>	Zhao [86]
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-12 nm	polymère	NEA, EMIM Ac/SCN	Jain [74]
SiO <sub>2</sub>	124 nm	PMMA	nombreux LI	Ueno [88]
Pd	2 nm	PVP	nombreux LI	Wojtków [63]
Pt, Pd, Rh	2-5 nm	PVP	BMIM PF <sub>6</sub>	Mu [87]

Table II.2: Principales études traitant de la stabilité colloïdale de dispersions dans des liquides ioniques.

## II.2 Expériences dans le NEA

### II.2.1 Synthèse

Le NEA utilisé au cours de ce travail a été synthétisé au laboratoire à l'aide de la réaction acido-basique entre l'éthylamine et l'acide nitrique qui lui est ajouté goutte à goutte à  $-10^{\circ}\text{C}$  [100]. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :



Une fois l'addition d'acide achevée, l'excès d'amine est distillé à l'aide d'un évaporateur rotatif et l'eau est ensuite éliminée par lyophilisation. L'eau restant dans le liquide ionique est dosée par la méthode de Karl-Fisher coulométrique [101] pour contrôler l'efficacité de la lyophilisation. On trouve généralement une fraction massique en eau inférieure à 0,3 %m.

### II.2.2 Mesures et ajustement du pH

Le NEA étant un liquide ionique protique, il est possible d'y définir un pH et de le mesurer à l'aide d'une électrode de verre dédiée (prévue pour travailler dans des milieux aqueux de haute alcalinité) et d'une électrode de référence au calomel saturé prolongée par un pont salin constitué d'agar-agar dans une solution de nitrate de potassium de concentration égale à  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . La mesure de pH dans le NEA est étalonnée à l'aide de solutions de pH connus. Trois solutions sont ainsi utilisées :

- une solution à  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  d'un acide fort dans le NEA, l'acide benzènesulfonique (ABS), de  $\text{pH} = 1,0$ ,
- une solution à  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  d'une base forte dans le NEA, l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH), de  $\text{pH} = 9,0$ ,
- un mélange équimolaire à  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  d'acide benzoïque et de benzoate de sodium dont le  $\text{pK}_a$  vaut 5,4 dans le NEA [54], de  $\text{pH} = 5,4$ .

Des solutions similaires d'ABS ou de TMAOH à  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  sont utilisées pour ajuster le pH dans les études présentées ci-dessous. Dans quelques cas particuliers, l'ajout direct de base ou d'acide solide a été utilisé pour réaliser un changement de pH rapide et sans trop diluer la dispersion étudiée.

## II.3 Transfert de nanoparticules dans le NEA

### II.3.1 Procédé

Pour obtenir des dispersions de nanoparticules dans le NEA, le procédé suivant a été utilisé :

1. les nanoparticules sont synthétisées dans l'eau, puis éventuellement fonctionnalisées (voir chapitre I, partie I.3),
2. la dispersion aqueuse est mélangée à un volume similaire de NEA (typiquement, de l'ordre d'un millilitre de chaque),
3. l'eau est éliminée du mélange par lyophilisation.

Le mélange de la dispersion aqueuse avec un volume égal de liquide ionique augmente considérablement la force ionique du milieu. Lorsqu'elles sont nues, les particules flocculent dès l'ajout du NEA et très peu sont redispersées après lyophilisation des échantillons (on constate la perte de près de 90% des particules qui demeurent flocculées). Avant d'être mélangées au NEA, les particules ont donc été fonctionnalisées à l'aide des différentes molécules présentées en I.3 pour leur garantir une meilleure stabilité dans des milieux riches en ions. Nous nous intéresserons tout d'abord au rôle d'une fonctionnalisation à l'aide de PAA.

### II.3.2 Rôle du pH

Nos études préliminaires ont montré que l'ajustement du pH de la dispersion aqueuse ainsi que celui du NEA qui lui est mélangé est crucial pour contrôler l'état de dispersion des nanoparticules après lyophilisation. Les principaux résultats de ces expériences sont présentés dans le tableau II.3, où sont rapportés les pH de la dispersion aqueuse de nanoparticules initiale, du NEA qui y est mélangé, l'aspect du mélange, le pH final mesuré dans le NEA après lyophilisation et le diamètre hydrodynamique des objets dispersés dans le NEA, mesuré par diffusion dynamique de la lumière (DLS). L'aspect du mélange correspond à des observations directes des échantillons effectuées à l'issue de l'ajout de NEA au ferrofluide aqueux pour obtenir une première information sur l'état de dispersion des nanoparticules. En effet, lorsque celles-ci sont bien dispersées, la dispersion est translucide et de couleur plus sombre que lorsque des agrégats de particules sont formés et diffusent alors la lumière au sein de l'échantillon. Des images typiques de ces différents états sont présentées en figure II.15 dans le cadre d'une autre étude.

Si le pH des différents constituants avant leur mélange a une influence certaine sur le pH final dans le NEA de la dispersion obtenue après lyophilisation, il ne s'agit pas du seul effet permettant de comprendre le rôle de ce paramètre sur la stabilité des dispersions obtenues. En effet, on peut lire dans le tableau II.3 que le pH final est peu sensible au pH de la dispersion aqueuse alors que l'état de dispersion final dans le NEA l'est (lignes 4 à 6). Les conditions optimales de transfert se trouvent alors définies par un pH neutre voire légèrement acide pour la dispersion aqueuse (de l'ordre de 6) et un pH très basique (de l'ordre de 9) dans le NEA. Dans ces conditions, le transfert des nanoparticules de l'eau au NEA est quantitatif et des dispersions de fractions volumiques typiques de l'ordre de 0,1 - 0,2 %vol. sont obtenues dans le NEA. L'utilisation de différentes bases (TMAOH, hydroxyde de sodium, éthylamine) dans l'eau a également été étudiée sans qu'un effet clair n'ait pu être élucidé.

$\text{pH}_{aq}$	$\text{pH}_{NEA}$	aspect du mélange	$\text{pH}_{final}$	$d_H$ (nm)
5,0	8,9	dispersé	7,8	84,3
5,7	8,9	dispersé	8,0	74,2
6,0	8,9	dispersé	7,9	74,8
8,7	6,1	plutôt floculé	7,3	136,7
8,7	7,3	plutôt dispersé	7,4	123,4
8,7	8,2	plutôt dispersé	7,5	127,7
8,7	8,9	dispersé	7,6	79,1
9,6	9,6	dispersé	7,8	93,1
10,1	9,6	dispersé	7,7	90,2
11,6	9,6	floculé	8,1	212,5

Table II.3: Expériences préliminaires de transfert de particules réalisées à partir de nanoparticules C1 recouvertes de PAA<sub>8k</sub>.

## II.4 Effet du pH sur la stabilité colloïdale

Les études les plus complètes ayant été menées pour une fonctionnalisation de nanoparticules provenant du lot S (6,1 nm) à l'aide de PAA<sub>2k</sub>, ce sont essentiellement les résultats portant sur ce système, publiés dans [102], qui seront tout d'abord détaillés dans la suite de ce chapitre. Les effets de la taille des particules et de la longueur des chaînes de PAA seront abordés ensuite.

L'effet du pH sur la stabilité colloïdale de dispersions aqueuses de nanoparticules recouvertes de PAA a déjà été étudié [24, 23, 103]. Il a été montré que, dans l'eau, les particules fonctionnalisées par le PAA floculent à pH acide alors qu'elles forment une dispersion colloïdale stable à pH basique. En effet, lorsque les chaînes de polyacrylate (PAA<sup>-</sup>) entourant les particules sont neutralisées par abaissement du pH en poly(acide acrylique) (PAAH) les répulsions électrostatiques prévenant leur agrégation disparaissent. Les particules s'agrègent alors, les répulsions stériques n'étant pas suffisantes dans l'eau pour contrebalancer les attractions de van der Waals et magnétiques interparticulaires. Les interactions électrostatiques ne pouvant pas s'exercer à longue portée dans le NEA du fait de la nature ionique de ce solvant, le rôle du pH et de la charge des particules sur la stabilité colloïdale des particules dans le NEA, par comparaison avec l'eau, soulève donc d'intéressantes questions qui permettront de mieux comprendre les mécanismes de stabilisation de nanoparticules dans ce LI.

Deux dispersions de nanoparticules, l'une dans l'eau et l'autre dans le NEA ( $\phi = 0,13$  %vol.), ont été titrées par une solution d'ABS à 0,10 mol L<sup>-1</sup>, ainsi que des solutions dans les deux solvants de chaînes de PAA<sup>-</sup> libres. Ces dernières solutions ont été préparées par dissolution du sel commercial de polyacrylate de sodium dans l'eau puis de son transfert dans le NEA par ajout de NEA de pH = 9,0 suivi d'une lyophilisation. La formation d'un précipité n'a été observée dans aucune des deux solutions lors de leur préparation.

### II.4.1 Observations directes

Les premières observations qui peuvent être faites quant à l'évolution de la stabilité colloïdale avec le pH sont visuelles. En effet, comme le montre la figure II.15, on constate immédiatement des similarités et des différences entre les dispersions dans l'eau et dans le NEA.

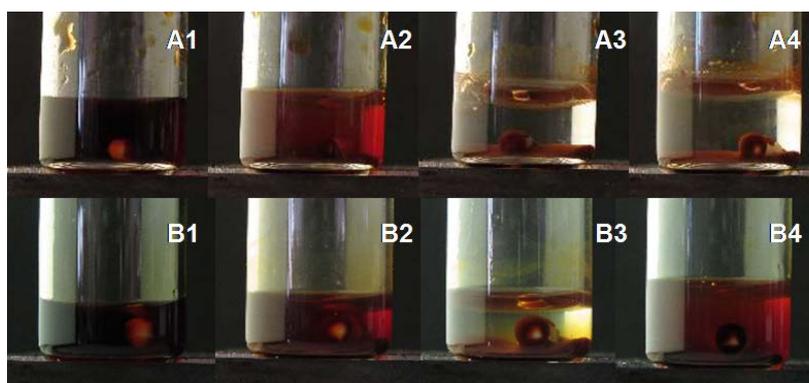


Fig. II.15 : Photographies de dispersions disposées sur un aimant au cours du dosage. Au-dessus (A) : dosage dans l'eau, pH = 8,0 - 4,0 - 3,5 - 2,0, en-dessous (B) : dosage dans le NEA, pH = 8,0 - 7,4 - 5,0 - 1,6.

La dispersion aqueuse demeure stable de pH = 8,0 (A1) à 4,0 (A2) où commence une floculation progressive jusqu'à pH = 3,5 et en-deçà (A3 et A4). Dans le NEA, la dispersion est également stable de pH = 8,0 (B1) à 7,4 (B2). L'échantillon flocule ensuite jusqu'à agrégation complète (B3), atteinte à partir de pH = 7,0. En revanche, contrairement à ce qui est observé dans l'eau, les particules se redispersent dans le NEA à pH très acide (de l'ordre de 2, B4). Cette redispersion est plus ou moins complète selon le temps passé par les particules à l'état agrégé. Sur la figure II.15, on peut voir en effet que la redispersion des particules qui ont été laissées agrégées sur un aimant pendant plusieurs dizaines de minutes est partielle. Cependant, si l'acidification est réalisée très rapidement par un ajout d'acide dans la solution initiale, la dispersion à pH acide peut être quasi-totale, comme le montre la figure II.16.

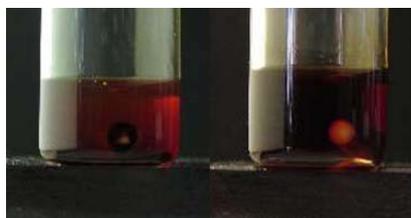


Fig. II.16 : Photographies de dispersions dans le NEA acidifiées à des vitesses différentes. À gauche : acidification lente (au cours du dosage), à droite : acidification rapide.

Dans l'eau comme dans le NEA, la précipitation à pH acide ou intermédiaire est réversible et les particules sont redispersées quand le pH est remonté à sa valeur originale de 8,0 ou

au-dessus.

En ce qui concerne les chaînes de polymère libres, celles-ci sont solubles à tout pH dans l'eau, alors qu'elles précipitent à pH intermédiaire (entre  $\text{pH} = 6,5$  et  $2,0$ ) dans le NEA, comme le montre la figure II.17.

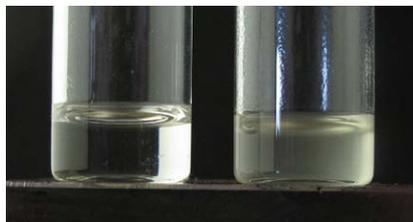


Fig. II.17 : Photographies de solutions de PAA dans le NEA (de concentration en monomère égale à  $(2,4 \pm 0,2) 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ). À gauche :  $\text{pH} = 8,0$ , à droite :  $\text{pH} = 6,0$ .

#### II.4.2 Courbes de dosage

Afin de mieux caractériser la charge des chaînes de polymère en fonction du pH, des titrages ont été réalisés, dans l'eau et dans le NEA, pour des dispersions de particules fonctionnalisées et des solutions de chaînes de polymère libres. Les images présentées en figure II.15 correspondent aux points de même pH des courbes de dosage de particules présentées en figure II.18.

Une solution acide a été ajoutée à une dispersion basique dans l'eau ou dans le NEA (resp. A1 et B1). Un délai suffisant a été respecté entre chaque ajout pour laisser le temps à la force électromotrice de se stabiliser à  $\pm 2 \text{ mV}$  dans l'eau (c'est-à-dire durant une période typiquement de une à cinq minutes), et à  $\pm 10 \text{ mV}$  dans le NEA (cinq à dix minutes).

Dans l'eau, la courbe de titrage obtenue pour les chaînes de  $\text{PAA}^-$  libres en solution est la même que celle présentée dans la littérature pour des polymères de masse molaire similaire [104] : elle présente une décroissance du pH presque linéaire en fonction du volume ajouté, le saut de pH qui caractérise l'équivalence étant très peu marqué. Ceci est typique du comportement des polybases car le  $\text{pK}_a$  de celles-ci varie avec le taux de protonation [105], la charge de chaque monomère influant sur le  $\text{pK}_a$  des groupes voisins. Lorsque les chaînes de polymère dosées se trouvent adsorbées à la surface des nanoparticules, la courbe de dosage associée est plus proche de celle de monobases faibles, caractérisées par une pente plus faible dans le domaine de Henderson et un saut de pH plus abrupt au volume équivalent. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'environnement des groupes acrylates titrables est modifié par la complexation de certains des monomères de la chaîne à la surface des particules, modifiant ainsi leur  $\text{pK}_a$  apparent.

Les courbes dans le NEA ne sont pas semblables à celles établies dans l'eau. En particulier, les chaînes de  $\text{PAA}^-$  libres dans le NEA ne présentent pas une courbe de dosage de polybase, mais plutôt d'allure semblable à celle d'une monobase, avec un saut de pH assez marqué.

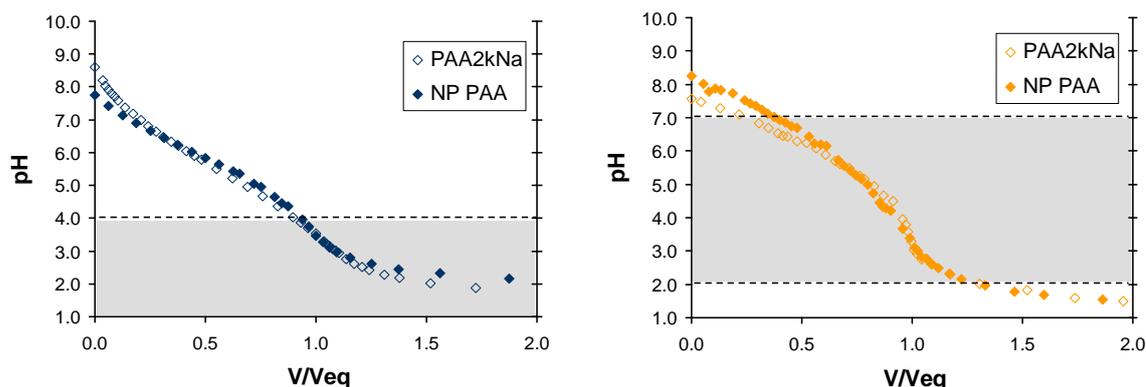


Fig. II.18 : Courbes de dosage du  $\text{PAA}^-$  (losanges vides; concentration en monomères :  $(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) et des nanoparticules recouvertes de PAA (losanges pleins, fraction volumique :  $\phi = 0,13 \text{ \%vol.}$ ),  $V/V_{\text{eq}}$  est le rapport du volume de la solution d'ABS à  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  ajoutée, divisé par le volume équivalent de chaque titrage. Le volume initial de chaque solution titrée est de  $800 \mu\text{L}$ . La zone grisée correspond à la zone de floculation des nanoparticules. À gauche : solution aqueuse, à droite : solution dans le NEA.

Cela est sûrement dû à l'écrantage des répulsions intramoléculaires entre les carboxylates voisins lié à la force ionique très élevée dans le liquide ionique. La protonation des groupes carboxylates est alors indépendante de celles des groupes voisins et le dosage d'une chaîne de polymère devient similaire à celui de chacun de ses monomères.

Étant donné le taux d'hydratation indéterminé du polyacrylate de sodium commercial (estimé entre 5 et 15 %m. par le fabricant) et l'incertitude sur le taux de protonation au pH initial des dosages dans l'eau et dans le NEA des chaînes libres, la concentration exacte de groupements carboxylates protonables est impossible à estimer précisément *a priori*. La détermination du volume équivalent au point d'inflexion des courbes de dosage permet de déterminer une concentration de  $(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dans le NEA et de  $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dans l'eau. Cependant, le pH de la solution de NEA ayant été ajusté à l'aide d'une base forte avant le transfert du PAA dans le NEA, cette base, présente en solution initialement, est également dosée au cours du titrage. Cela conduit donc à une surestimation de la concentration en monomères protonables présents initialement en solution. D'après la valeur initiale du pH, la concentration initiale en base forte peut être estimée à  $(4 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , et ainsi la concentration en monomères vaut environ  $(2,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Ces valeurs sont cohérentes avec la concentration en monomères qui peut être déduite des données du fabricant ( $(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ). Pour le PAA titrable dans les dispersions de nanoparticules, en utilisant le même raisonnement, on trouve des concentrations de  $(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dans le NEA et  $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dans l'eau. Cela correspond à environ 12 monomères protonables par nanomètre carré (les particules présentent en moyenne une surface de  $145 \text{ nm}^2$  d'après un calcul de moment d'ordre 2 effectué à partir des paramètres de distribution log-normale des nanoparticules S), ce qui est en accord avec les mesures déjà rapportées

dans la littérature [24].

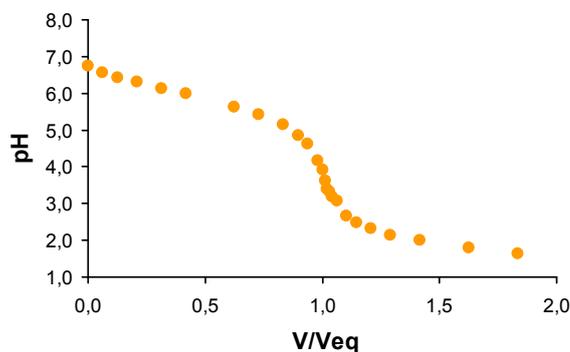


Fig. II.19 : Courbe de dosage d'une solution d'acrylate de sodium (de concentration égale à  $(2,1 \pm 0,1) 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) dans le NEA.  $V/V_{\text{eq}}$  est le rapport du volume de la solution d'ABS à  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  ajoutée, divisé par le volume équivalent du titrage. Le volume initial de la solution titrée est de  $800 \mu\text{L}$ .

Le pH à la demi-équivalence du titrage de la solution aqueuse de chaînes de  $\text{PAA}^-$  libres vaut  $5,8 \pm 0,2$  (ce qui est en bon accord avec la valeur 5,9, rapportée dans la littérature pour une chaîne de longueur similaire [104]). Cette valeur est différente du pKa du monomère seul (*e.g.* le pKa de l'acide éthanoïque dans l'eau vaut 4,8 dans l'eau, celui de l'acide acrylique 4,3) à cause des interactions électrostatiques dans l'eau entre groupes voisins sur la chaîne [105]. Dans le NEA, le pH à demi-équivalence du dosage des chaînes de  $\text{PAA}^-$  vaut  $6,1 \pm 0,4$ . Cette valeur peut être expliquée par le raisonnement suivant. Comme cela a été discuté plus haut, le titrage du PAA dans le NEA a un comportement proche du titrage d'un monoacide. Le pH de demi-équivalence doit donc correspondre au pKa du monomère, qui est bien de 6,0 dans le NEA pour l'acide éthanoïque [54]. En effet, comme cela a été abordé en II.1.3 (figure II.6), un décalage positif d'environ une unité de pH est attendu pour le pKa dans le NEA par rapport à celui déterminé dans l'eau. À titre de comparaison, le pKa de l'acide acrylique a été mesuré dans le NEA et une valeur de  $5,9 \pm 0,2$  a été trouvée pour celui-ci (figure II.19).

### II.4.3 Étude par SAXS

L'état de dispersion des particules dans le NEA peut, comme on l'a vu dans les paragraphes précédents, être évalué à l'œil, tout d'abord, mais également par DLS, comme lors des études préliminaires présentées en tableau II.3. Cette dernière technique, évidemment plus précise et quantitative, présente néanmoins l'inconvénient d'être sensible au taux d'hydratation du liquide ionique (*via* l'évaluation de la viscosité et de l'indice de réfraction du milieu). En outre, si elle permet de mettre en évidence efficacement l'agrégation des particules, elle ne permet pas de caractériser finement la structure des agrégats formés. C'est dans ce but que des études de diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS) ont été menées sur

différentes dispersions de nanoparticules, dans l'eau et dans le NEA. Une brève description des expériences de diffusion de rayonnement aux petits angles ainsi que quelques résultats principaux obtenus à l'aide de ces techniques sont exposés en annexe, dans le chapitre C.

### II.4.3.1 Vieillessement

Une première information peut être obtenue par SAXS. Il s'agit de caractériser la stabilité dans le temps de dispersions dans le NEA par comparaison de diffractogrammes d'une même dispersion avant et après 14 mois de vieillissement. En effet, le NEA est un solvant assez visqueux (35,3 mPa s à 25°C [39]) et l'évolution de dispersions dans ce type de milieu est considérablement ralentie par rapport au cas de solvants de viscosité moindre comme l'eau. Or, comme le montre la figure II.20, la dispersion présentée ici n'a pas évoluée en 14 mois, ce qui montre que l'état de stabilité colloïdale étudiée dans le NEA est un état durable sur un intervalle de temps conséquent et n'est donc pas lié uniquement à l'effet de la viscosité [93].

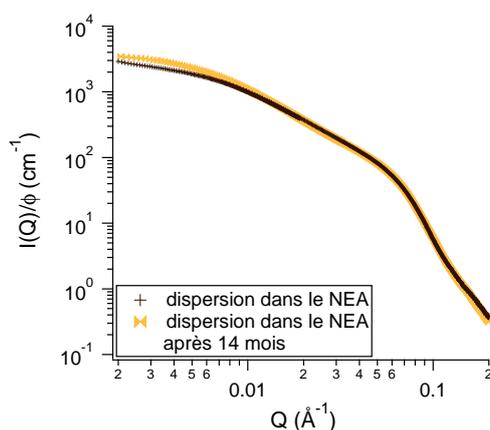


Fig. II.20 : Diffractogrammes obtenus par SAXS d'une dispersion ( $\phi = 0,1$  %vol. de particules S recouvertes de PAA<sub>2k</sub> dans le NEA à pH = 7,9, à deux âges différents.

### II.4.3.2 Dépendance en pH

Dans l'optique de caractériser les mécanismes en jeu lors de la floculation/redispersion des nanoparticules recouvertes de PAA avec le pH dans l'eau et dans le NEA, des dispersions ( $\phi = 0,05 - 0,10$  %vol.) ont été analysées par SAXS à différents pH caractéristiques identifiés à partir des courbes de dosage de la figure II.18. Elles ont été préparées à partir de dispersions basiques auxquelles a été ajoutée une solution d'ABS, excepté les dispersions qualifiées de redispersées qui ont quant à elles été obtenues à partir de dispersions floculées à pH intermédiaire (pH = 3,9 dans l'eau, 6,8 dans le NEA) auxquelles a été ajoutée une solution de TMAOH. Leurs diffractogrammes (figure II.21) présentent l'intensité diffusée normalisée par la fraction volumique des particules,  $I/\phi$ , en fonction du vecteur de diffusion,  $Q$ .

Ceux-ci seront notamment comparés à un facteur de forme,  $P(Q)$ , obtenu à partir de la modélisation par une distribution log-normale de paramètres ( $d_0 = 6,2$  nm et  $\sigma = 0,30$ ) d'une dispersion aqueuse de nanoparticules nues ( $\phi = 0,10$  %vol.) à  $\text{pH} = 1,5$ .

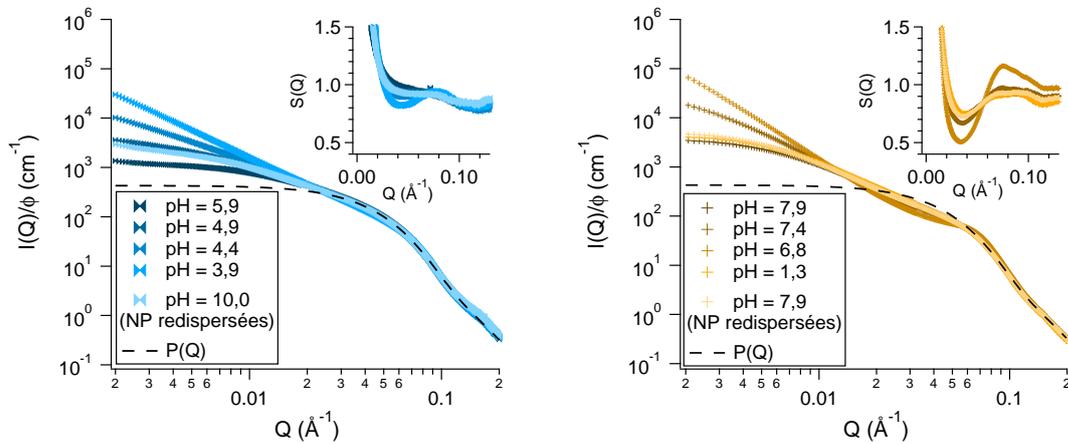


Fig. II.21 : Diffractogrammes obtenus par SAXS pour des échantillons de nanoparticules S recouvertes de PAA à différents pH et normalisés par leur fraction volumique. Encarts : facteurs de structure expérimentaux obtenus en divisant l'intensité normalisée par  $P(Q)$ . Gauche : dispersions aqueuses ; droite : dispersions dans le NEA.

**II.4.3.2.1 Dispersions aqueuses.** Dans l'eau, les diffractogrammes sont semblables de  $\text{pH} = 7,5$  à  $5,9$  (non représentés sur la figure II.21). Ils présentent une légère agrégation par rapport au facteur de forme  $P(Q)$ . Cette agrégation est caractérisée par une augmentation de l'intensité à bas  $Q$  qui, extrapolée à  $Q = 0$ , permet de calculer un nombre d'agrégation par comparaison avec  $P(0)$ . Une valeur d'environ 3 est ainsi obtenue, ce qui correspond à des agrégats contenant seulement quelques particules et qui seront appelés *oligomères* par la suite. La présence de ces oligomères est également décelée par DLS avec une augmentation sensible du diamètre hydrodynamique par rapport aux particules nues. Leur agrégation initiale peut être attribuée à des interactions entre chaînes de polymères recouvrant des particules différentes, ces chaînes étant entremêlées ou bien étant fixées à la surface de plusieurs particules.

Ensuite, à  $\text{pH}$  inférieurs, l'augmentation de l'intensité diffusée à bas  $Q$  est révélatrice de la formation d'agrégats plus volumineux. On note la disparition du plateau dit de Guinier à bas  $Q$  au-delà de  $\text{pH} = 4,9$ . Or, on observe un tel plateau lorsque l'on a atteint le vecteur de diffusion réciproque de la distance correspondant à la taille caractéristique des objets diffractants les plus gros. Cela signifie donc ici que les agrégats formés sont de diamètre supérieur à 315 nm qui est la distance réciproque du vecteur de diffusion minimal,  $Q_{min} = 0,002$  Å<sup>-1</sup>. On observe en outre qu'à bas  $Q$ , l'intensité diffusée est proportionnelle à  $q^{-d}$  (droite de pente  $-d$  en échelle logarithmique), où  $d$  peut être interprétée comme la dimension fractale de l'objet. L'exposant  $d$  augmente lorsque le  $\text{pH}$  baisse : il vaut 1,3 à  $\text{pH} = 4,4$ , puis 1,9 à  $\text{pH} = 3,9$ . Cela correspond à la formation d'agrégats de plus en plus denses, ce qui s'explique par le fait

que, les nanoparticules étant de moins en moins chargées, elles peuvent s'agréger de manière de plus en plus compacte.

En outre, les dispersions obtenues par retour à pH basique et redispersion des particules floculées ne sont pas exactement similaires aux dispersions initiales. En effet, le diffractogramme obtenu pour une dispersion de nanoparticules redispersées, bien qu'à pH = 10, n'est pas semblable à ceux obtenus précédemment de pH = 7,5 à 5,9. L'état de redispersion est plutôt similaire à celui obtenu à pH = 4,9, où les particules sont davantage agrégées qu'à pH = 5,9. Cela est probablement lié au fait que l'enchevêtrement entre chaînes recouvrant des particules différentes se poursuit et forme des agrégats légèrement plus volumineux lorsque les particules se trouvent floculées à pH acide.

Des facteurs de structure expérimentaux ont été calculés pour ces différentes dispersions et seront discutés plus bas, par comparaison avec les dispersions dans le NEA.

**II.4.3.2 Dispersions dans le NEA.** Dans le NEA, la dispersion initiale obtenue après lyophilisation présente un diffractogramme caractéristique d'une agrégation plus importante qu'initialement dans l'eau à pH supérieur ou égal à 5,9, comme l'indique la remontée de  $I/\phi$  à bas  $Q$ . Cela correspond à un nombre d'agrégation de l'ordre de 8 supérieur à celui déterminé dans l'eau (de l'ordre de 3). On note que ce diffractogramme est proche de celui obtenu dans l'eau à pH = 4,9, ce qui peut s'expliquer en considérant que les transformations subies par la dispersion de nanoparticules pour être transférée de l'eau au NEA sont probablement du même ordre que celles subies par la dispersion aqueuse lors de sa précipitation/redispersion, puisqu'elles aboutissent au même diffractogramme. Les oligomères observés durant ces deux processus sont vraisemblablement des structures assez stables formées par les nanoparticules recouvertes de PAA<sub>2k</sub> lorsque celles-ci sont placées dans des conditions où leur concentration locale augmente drastiquement, ce qui permet alors à leurs chaînes de s'entremêler.

Lorsque le pH est abaissé, des agrégats beaucoup plus importants sont formés (disparition du plateau de Guinier), comme on peut le voir à pH = 7,4 puis à pH = 6,8. On observe ici encore une augmentation de la dimension fractale de 1,6 à 2,3 et donc de la compacité des agrégats lorsque le pH diminue.

On peut en outre noter que ces larges agrégats sont détruits pour redonner les oligomères initiaux par diminution ou augmentation du pH. En effet, les diffractogrammes obtenus à pH = 1,3 et à pH = 7,9 sont identiques à ceux obtenus initialement dans le NEA, *i.e.* juste après lyophilisation. Cette redispersion à pH très acide est vraiment spécifique au NEA et n'a jamais été observée dans l'eau.

### II.4.3.3 Autres paramètres

Les effets de la taille des nanoparticules ou encore de la longueur de la chaîne de PAA ont également été étudiés. Des études par SAXS de nanoparticules S recouvertes de PAA<sub>8k</sub> ou

C1 (10,4 nm de diamètre) recouvertes de PAA<sub>2k</sub> et de PAA<sub>8k</sub> ont été menées pour différents pH et des comportements similaires à ceux rapportés ici ont été obtenus.

En outre, les nanoparticules iC (20,7 nm de diamètre) sont trop grosses pour être recouvertes de polymère comme cela a été mentionné au chapitre précédent (I.3). Ces expériences n'ont donc pas pu être menées pour les particules iC.

## II.5 Stabilité colloïdale dans le NEA

Les résultats qui viennent d'être présentés offrent un cadre intéressant pour étudier les mécanismes mis en jeu dans la stabilisation de dispersions colloïdales dans le NEA, notamment par leur comparaison avec les mécanismes connus pour l'eau. Dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons donc, dans un premier temps, aux conclusions qui peuvent être tirées de l'étude des dispersions de nanoparticules recouvertes de PAA. Puis, quelques résultats obtenus pour d'autres ligands seront présentés et discutés à la lumière de comparaisons pouvant être faites avec le PAA.

### II.5.1 Fonctionnalisation à l'aide de PAA

#### II.5.1.1 Charge surfacique

Dans l'eau, la stabilité colloïdale et l'agrégation progressive des nanoparticules recouvertes de PAA lors d'une diminution du pH s'expliquent en considérant les interactions électrostatiques à longue portée. À pH élevé, la couche de polymère entourant chaque nanoparticule est sous forme polyacrylate et présente alors une charge négative importante qui exerce des interactions répulsives avec les couches de polymère entourant les particules voisines. En abaissant le pH, les groupes carboxylate sont neutralisés par protonation. La répulsion interparticulaire est alors affaiblie jusqu'à ce que les attractions liées aux interactions de van der Waals et magnétiques prédominent, ce qui déclenche alors la floculation des nanoparticules. D'après les titrages, cette agrégation survient lorsque la plupart des groupements carboxylates ont été neutralisés (environ 90% par comparaison à l'équivalence). La charge surfacique est alors d'environ 1,2 charge par nanomètre carré de surface native. Notons par ailleurs que cette charge est répartie dans le volume de la couronne formée par la couche de PAA et est donc en réalité plus faible que la valeur donnée ici. Cette valeur relativement faible de la charge atteinte à la floculation peut être appréhendée à l'aide du concept de charge effective,  $Z_{eff}$  [106, 107, 108], c'est-à-dire la charge apparente au-delà de la couche où les contre-ions sont condensés électriquement. Il s'agit en effet d'un paramètre plus pertinent à prendre en compte pour estimer les répulsions interparticulaires que la charge structurale,  $Z_{str}$ , qui est, quant à elle, modifiée directement lors du titrage.

Lors du titrage, la charge structurale  $Z_{str}$  diminue, mais la condensation des contre-ions également.  $Z_{eff}$  reste donc à peu près constante (figure II.22). Or, il s'agit précisément

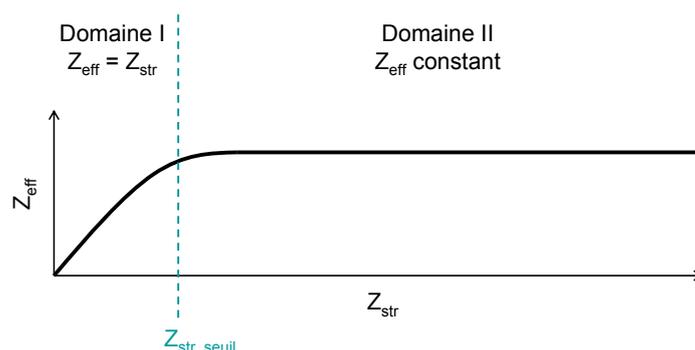


Fig. II.22 : Schéma des deux domaines d'évolution de  $Z_{eff}$  en fonction de  $Z_{str}$ , inspiré de [106].

du paramètre qui rend compte de la charge engagée dans répulsions électrostatiques : la dispersion reste donc stable. À partir d'une certaine valeur de  $Z_{str}$  seuil, la condensation est bien moindre car la particule est trop peu chargée pour attirer efficacement les contre-ions. Il y a alors égalité entre  $Z_{str}$  et  $Z_{eff}$ . Lorsque la charge  $Z_{str}$  (et donc  $Z_{eff}$ ) devient trop faible, il y a alors floculation des nanoparticules.

Pour les particules fonctionnalisées par des chaînes de  $PAA^-$ , la charge  $Z_{str}$  maximale est très importante (environ 12 charges par nanomètre carré) et le domaine II est très étendu : il est nécessaire de neutraliser 90 % des groupes carboxylate pour passer outre le domaine de condensation des contre-ions et atteindre le domaine I où  $Z_{str} = Z_{eff}$ .

Dans le NEA, les dosages montrent que la floculation des nanoparticules se produit lorsque moins de 40% des charges ont été protonées. La charge surfacique critique de floculation est donc significativement différente par rapport aux dispersions aqueuses (7,2 charges environ par nanomètre carré de surface native).

En outre, dans le NEA, les résultats des dosages montrent que, comme dans l'eau, chaque monomère du polyacrylate ne peut être protoné qu'une seule fois. À pH très acide, la surface des nanoparticules est donc totalement neutralisée. Or, les dispersions acides sont stables et le diffractogramme de la dispersion à  $pH = 1,3$  est identique à celui obtenu à  $pH = 7,9$ , ce qui montre que les dispersions sont similaires dans ces deux conditions.

Ces deux observations permettent de déduire que le mécanisme de stabilisation est totalement différent dans le NEA. En particulier, la charge n'est pas un paramètre clef. Un mécanisme sera proposé et discuté dans la partie II.5.1.3, après analyse de la structure des agrégats.

### II.5.1.2 Structure des agrégats

Les facteurs de structure expérimentaux des différentes dispersions ont été calculés (encarts, figure II.21) en utilisant  $P(Q)$  comme référence de facteur de forme.

En ce qui concerne les dispersions aqueuses, la présence initiale d'oligomères à pH basique est caractérisée par la remontée à bas  $Q$  du facteur de structure. La formation d'agrégats de

plus en plus volumineux peut également être clairement observée par une remontée de plus en plus importante de  $S(Q)$  à bas  $Q$ . Un pic de structure très peu marqué apparaît lors de la floculation, ce qui est la signature d'agrégats lâches. En effet, un pic de structure dans l'espace réciproque des vecteurs de diffusion correspond à une distance de corrélation dans l'espace direct. La valeur réciproque de l'abscisse de la position du pic peut être assimilée à la distance la plus probable entre une particule et sa plus proche voisine. Comme le pic est ici peu marqué, c'est le signe que les positions des particules sont peu corrélées dans les agrégats formés, ce qui correspond bien à des agrégats relativement lâches.

Dans le NEA, la présence d'oligomères et la formation d'agrégats peuvent également être relevées, ainsi que l'émergence d'un pic de structure, à  $\text{pH} = 6,8$  autour de  $Q = 0,075 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui correspond à une distance réciproque de  $2\pi/Q = 8,4 \text{ nm}$ . Cette distance est proche de la distance de contact entre deux nanoparticules  $S$  recouvertes d'une couche de  $\text{PAA}_{2k}$ . Les agrégats formés dans le NEA sont donc plus denses que ceux formés dans l'eau. En outre, on a observé pour l'intensité diffusée de ceux-ci une pente d'exposant plus important en valeur absolue (en  $Q^{-2,3}$ ), ce qui est cohérent avec cette analyse.

Ces observations illustrent une fois encore les différences entre dispersions dans l'eau et dans le NEA, où la stabilité colloïdale (et donc la formation des agrégats lorsqu'elle est rompue) n'est pas assurée par les mêmes mécanismes.

### II.5.1.3 Qualité du solvant et stabilité colloïdale

Dans l'eau, les chaînes de PAA sont solubles à tout  $\text{pH}$ . Dans le NEA, il a été rapporté plus haut (II.4.1) que les chaînes de polymère précipitent de  $\text{pH} = 6,5$  à 2. Ceci montre que le NEA est un mauvais solvant pour le PAA lorsque celui-ci est partiellement chargé et un bon solvant sinon. Un point important est donc le lien entre la qualité du solvant pour le polymère recouvrant des nanoparticules et leur stabilité colloïdale, comme cela a déjà été abordé dans la littérature [88, 95].

Ce lien peut être interprété à l'aide de deux modèles, déjà décrits dans la partie bibliographique II.1.4.2.2 : la stabilisation par répulsions stériques et la formation de couches de solvation organisées.

Dans le premier, on considère qu'en condition de bon solvant, les chaînes de polymère établissent une barrière de répulsion stérique suffisante pour empêcher deux particules de s'agréger irréversiblement.

Dans le second, on interprète que, lorsque le NEA est un bon solvant pour le polymère, cela crée une sphère de solvation autour des nanoparticules. Ces sphères sont très certainement bien structurées en couches d'ions et jouent alors le rôle de couches de protection stérique qui empêchent les particules de s'agréger. Au contraire, lorsque le NEA est un mauvais solvant pour le polymère, la solvation des nanoparticules est moins favorable que leur agrégation, ce qui entraîne la floculation de la dispersion.

L'évolution de la qualité du NEA pour les chaînes de PAA avec le  $\text{pH}$  pourrait être liée à

l'établissement préférentiel de liaisons hydrogène, soit entre deux chaînes de PAA, soit entre une chaîne et un ion du solvant, selon le pH et donc le taux de protonation des chaînes de polyélectrolyte. À pH basique, lorsque les chaînes sont totalement déprotonées, les groupes carboxylates sont uniquement des groupes accepteurs qui peuvent alors former des liaisons hydrogène avec les ions éthylammonium qui sont les seuls donneurs d'hydrogènes en solution (figure II.23). Lorsque les chaînes sont partiellement protonées, entre pH = 6,5 et 2, les liaisons hydrogène entre acide carboxylique et carboxylate pourraient être plus favorables que les interactions de ces groupes avec les ions du solvant (figure II.23). Le NEA est alors un mauvais solvant pour le PAA. Enfin, à pH acide, lorsque tous les groupes sont protonés, les liaisons hydrogène s'établissent entre un hydrogène porté par un acide carboxylique et un ion nitrate (figure II.23). En effet, les ions nitrates sont de meilleurs accepteurs d'hydrogène que les acides carboxyliques puisque ces derniers ne sont pas chargés. Des phénomènes de ralentissement de la cinétique de ces mécanismes peuvent également intervenir lors de la progression des protons dans la couche de polymère si celle-ci est en conditions de mauvais solvant.

En outre, on peut expliquer la légère différence de plage de pH entre celle où l'on observe la floculation des chaînes de PAA libres (qui commence à pH = 6,5) et celle des particules recouvertes de PAA (qui commence à pH = 7,0) dans le NEA, qui pourrait être liée à la légère différence de pKa entre le PAA libre et adsorbé. En effet, ces pH de début de précipitation correspondent au même taux de protonation ( $V/V_{eq} = 0,4$ ), que le PAA soit libre ou adsorbé, comme le montre la comparaison des courbes de dosage correspondantes (figure II.18).

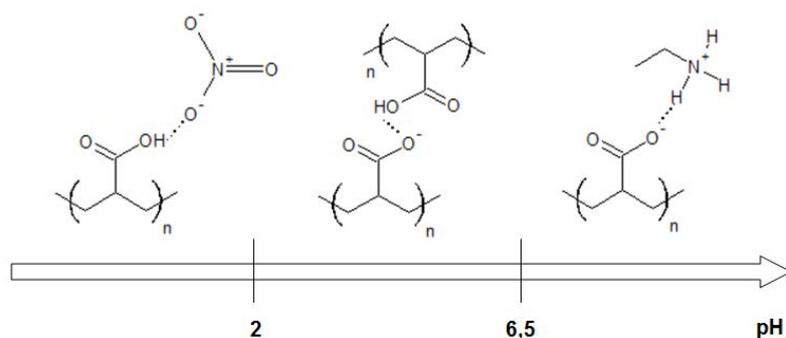


Fig. II.23 : Liaisons hydrogène les plus favorables en fonction du pH.

#### II.5.1.4 Rôle de l'eau

Dans toutes les dispersions étudiées, la quantité d'eau n'a pas été dosée. En effet, en raison de la présence de particules dans les dispersions, les titrages de Karl Fischer n'ont pas pu être effectués. Cependant, au regard des résultats obtenus par lyophilisation du NEA pur et par pesées avant et après lyophilisation, il est possible d'évaluer à 2 %m. la fraction

massique maximale en eau contenue dans les dispersions de nanoparticules. Par ailleurs, si l'ajout d'eau n'a pas été étudié de manière systématique, des expériences menées sur des nanoparticules S recouvertes de PAA<sub>2k</sub> ont montré que l'ajout d'eau ne provoque pas de déstabilisation significative de la dispersion de nanoparticules. On note néanmoins que les dispersions obtenues pour des mélanges en proportions volumiques de 66:34 et 76:24 (NEA : eau) présentent une agrégation légèrement supérieure à celle atteinte dans le NEA pur, caractérisée par un nombre d'agrégation d'environ 2 par rapport au NEA pur (figure II.24).

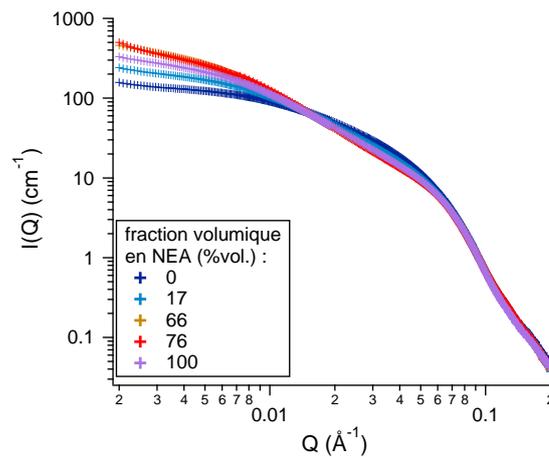


Fig. II.24 : Diffractogrammes obtenus par SAXS pour des échantillons de nanoparticules S recouvertes de PAA<sub>2k</sub> pour différentes compositions de solvant NEA : eau. Les échantillons ont été obtenus par mélange d'une dispersion aqueuse à pH = 7,5 et d'une dispersion dans le NEA à pH = 8,2, toutes deux de fraction volumique égale à 0,1 %vol. en nanoparticules. Les courbes obtenues pour 66 et 76 %vol. apparaissent superposées.

Comme proposé plus haut (II.1.4.2.3), ce résultat peut être compris en considérant que le rôle destructurant des molécules d'eau suit probablement un modèle similaire à celui exposé par Rubim *et al.* dans [98] où les molécules d'eau s'adsorbent à l'interface solide-LI, empêchant l'établissement de couches de solvations bien organisées, nécessaires par ailleurs pour stabiliser les dispersions. Dans le cas de nanoparticules recouvertes de polymère, l'organisation des ions du solvant en couches de solvation doit être moins régulière et les répulsions stériques induites par les chaînes jouent un rôle important dans la stabilisation des dispersions. Cette stabilisation est alors moins perturbée par l'ajout d'eau, car procédant d'une moindre structuration des ions à l'interface. Notons par ailleurs qu'elle est tout à fait spécifique du ligand PAA, une fonctionnalisation à l'aide de ligands citrate de nanoparticules similaires donnant lieu à un comportement opposé, comme cela a été rapporté en [81]. Cela pourrait s'expliquer par la nature polymérique du PAA comparée à celle, monomérique, des ligands citrate, ces derniers étant d'extension négligeable dans le solvant et provoquant une structuration en couches de solvation mieux organisées mais par conséquent davantage sensibles à un effet destructurant des molécules d'eau.

## II.5.2 Fonctionnalisation à l'aide d'autres ligands

Afin de confronter le modèle exposé en II.5.1.3 à d'autres systèmes, une étude succincte de dispersions de nanoparticules fonctionnalisées par différents ligands a été menée. Dans un premier paragraphe seront présentés les principaux résultats obtenus pour un polyélectrolyte proche du PAA, le PAAMA. Puis, un ligand déjà étudié au laboratoire dans de précédents travaux [109], le citrate, sera également abordé. Enfin, le cas d'un polymère neutre, le PEG, ainsi qu'une comparaison récapitulative de ces différentes fonctionnalisations seront exposés.

Pour l'étude de ces différentes fonctionnalisations, des nanoparticules C2 (11,7 nm de diamètre) ont été étudiées. Elles ont été transférées dans le NEA, après leur fonctionnalisation, à l'aide d'un procédé tel que celui décrit en II.3.1, en utilisant du NEA contenant  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de TMAOH.

### II.5.2.1 Ligand PAAMA

Dans l'eau, on observe à pH basique que les nanoparticules C2 fonctionnalisées à l'aide de PAAMA sont parfaitement dispersées, comme le montre leur diffractogramme, superposable à celui du facteur de forme. Les nanoparticules flocculent ensuite à pH acide (à partir de  $\text{pH} = 4$ ) et ne se redispersent pas à pH très acide.

Cette fonctionnalisation permet également d'obtenir des dispersions de nanoparticules stables dans le NEA. De manière très intéressante, on observe un comportement de ces particules en tous points similaire à celui des nanoparticules recouvertes de PAA :

- les nanoparticules recouvertes de PAAMA précipitent à  $\text{pH} = 7$  et se redispersent à pH très acide (de l'ordre de 2),
- les chaînes de PAAMA précipitent également, à pH intermédiaire (entre  $\text{pH} = 4,5$  et  $\text{pH} = 6,6$ ).

Les courbes correspondantes obtenues par SAXS pour différents pH sont présentées en figure II.25. On peut en tirer plusieurs observations. Tout d'abord, les nanoparticules dans le NEA sont agrégées initialement en petits oligomères (caractérisés par un nombre d'agrégation de l'ordre de 2). Les particules précipitent à pH intermédiaires (entre 7 et 2) pour former de plus gros agrégats qui peuvent être eux-mêmes redispersés à pH plus acide (inférieur ou égal à 2) ou à nouveau basique ( $\text{pH} = 9,5$ ). Lorsque les nanoparticules sont redispersées à pH basique ( $\text{pH} = 9,5$ ), leur état de dispersion est identique à celui obtenu juste après redispersion ( $\text{pH} = 7,8$ ), alors qu'à pH acide, on note une agrégation un peu plus importante de celles-ci, en oligomères caractérisés par un nombre d'agrégation de 3 voire 4.

En ce qui concerne les facteurs de structure, on peut remarquer ici que les gros agrégats formés dans le NEA et dans l'eau présentent à peu près la même structure, avec notamment un pic de structure nettement marqué autour de  $0,048 \text{ \AA}^{-1}$  dans le NEA et  $0,051 \text{ \AA}^{-1}$  dans l'eau, soit respectivement des distances réciproques de 13,1 nm et 12,2 nm, ce qui correspond à la distance de contact pour ces particules recouvertes d'une couche de PAAMA.

De même, les pentes à bas  $Q$  des diffractogrammes des agrégats présentent des valeurs importantes, tant pour les dispersions aqueuses (où la pente à l'origine est proportionnelle à  $Q^{-2,3}$  à  $\text{pH} = 3,0$  et  $Q^{-2,6}$  à  $\text{pH} = 2,0$ ) que pour celles dans le NEA (où la pente à l'origine est proportionnelle à  $Q^{-2,1}$  à  $\text{pH} = 6,4$  et  $\text{pH} = 5,1$ ).

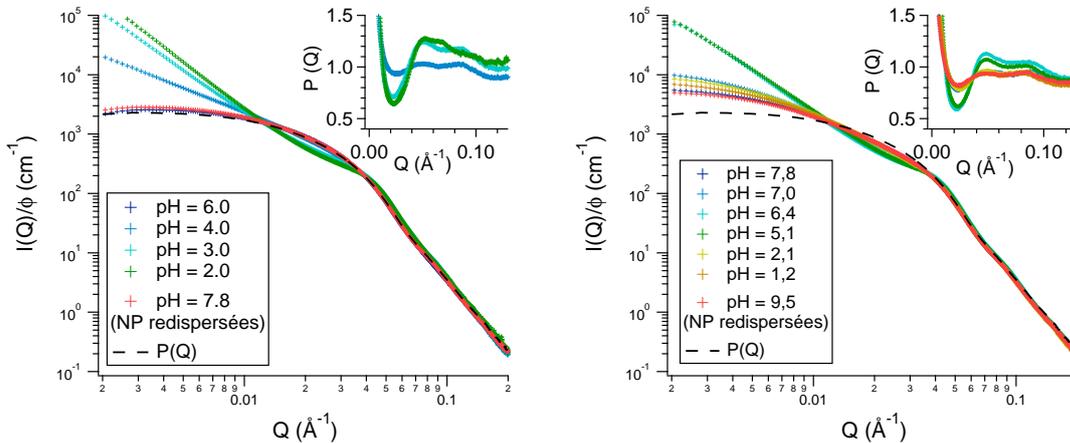


Fig. II.25 : Diffractogrammes obtenus par SAXS pour des échantillons de nanoparticules C2 recouvertes de PAAMA à différents pH et normalisés par leur fraction volumique. Encarts : facteurs de structure expérimentaux obtenus en divisant l'intensité normalisée par  $P(Q)$ . Gauche : dispersions aqueuses ( $\phi = 0,2$  à  $0,5$  %vol.); droite : dispersions dans le NEA ( $\phi = 0,5$  à  $0,7$  %vol.).

On note donc de grandes similarités entre les dispersions stabilisées dans le NEA à l'aide du PAA ou du PAAMA. Il est notamment très intéressant de constater pour le PAAMA également le rôle de la qualité du solvant pour le polymère sur la stabilité colloïdale des particules qui en sont recouvertes. Bien que les nanoparticules recouvertes de PAAMA flocculent à haute force ionique dans l'eau, obtenir des résultats similaires au PAA ne semble pas surprenant au vu de la structure apparemment très proche des deux polyélectrolytes. Cependant, force est de constater que ces deux polymères ne donnent pas lieu à des stabilisations de dispersions rigoureusement identiques. En effet, les dispersions aqueuses obtenues pour des particules recouvertes de PAAMA présentent des structures sensiblement différentes, tant à pH basique où elles sont mieux dispersées (pas de formation d'oligomères) qu'à pH acide où elles forment des agrégats plus denses (caractérisés par un pic de structure marqué et une pente à bas  $Q$  plus importante). Des diffractogrammes de particules C1 couvertes de  $\text{PAA}_{2k}$  et de particules S couvertes de PAAMA dispersées dans le NEA sont présentées en annexe D pour comparaison. On peut notamment vérifier sur ces diffractogrammes que l'augmentation de la compacité des agrégats observée pour ce système à pH intermédiaire ( $\text{pH} = 6,4$  et  $5,2$  sur la figure II.25) par rapport aux particules recouvertes de  $\text{PAA}_{2k}$  n'est pas due à un effet de taille des particules mais bien à un effet de ligand. On peut également observer la formation d'oligomères similaires pour les deux tailles de nanoparticules à pH basique.

Un argument permettant d'expliquer cette différence peut être que les couches de PAA

et de PAAMA ne posséderaient pas la même structure à la surface des nanoparticules. Dans le cas du PAA, les chaînes de polymères seraient peu adsorbées à la surface de celles-ci, présentant des chaînes pendantes dans le solvant qui peuvent s'enchevêtrer et former des liens entre plusieurs particules. Ceci est en accord avec le nombre important de 12 monomères titrables par nanomètre carré de surface de nanoparticule déterminé en II.4.2. À l'inverse, bien qu'aucun dosage n'ait été effectué pour le moment pour étayer cette hypothèse, on peut supposer que les chaînes de PAAMA sont davantage adsorbées à la surface des nanoparticules, notamment grâce à la présence statistique de la succession de trois groupements acide carboxylique. Les expériences d'ATG exposées dans le chapitre I ne confortent cependant pas cette hypothèse, puisque des nombres assez proches de monomères sont apportés par les chaînes de PAA ( $17,7 \pm 2,5$  par nanomètre carré) et les chaînes de PAAMA ( $13,2 \pm 1,9$  par nanomètre carré) à la surface de nanoparticules S.

Comme cela a été abordé en I.3, les travaux de Tombácz *et al.* qui ont comparé ces ligands mais dans des conditions d'adsorption différentes de celles utilisées ici [25, 26] ont également montré une différence importante entre les fonctionnalisations de nanoparticules de magnétite à l'aide de PAAMA et à l'aide de PAA. Les auteurs mettent notamment en lumière une différence dans la nature de l'adsorption de ces polymères à la surface des nanoparticules, cela pourrait étayer l'hypothèse exposée ici :

- les couches de PAA s'entremêlent plus facilement que celle de PAAMA, rendant ainsi plus facile la formation d'oligomères, même dans l'eau, pour les particules recouvertes de PAA,
- les couches de PAAMA sont moins épaisses et favorisent l'agrégation des particules en agrégats denses lorsque les chaînes sont neutralisées, justifiant ainsi l'apparition d'un pic de structure pour les dispersions aqueuses qui n'est pas observé pour le PAA.

### II.5.2.2 Ligand citrate

Des expériences préliminaires ont également été réalisées pour des nanoparticules recouvertes de citrate dispersées dans le NEA. En effet, ce type de dispersions a déjà été longuement étudié au cours de la thèse de Marianna Mamusa [109], en particulier en ce qui concerne le rôle du contre-ion du citrate sur l'état de dispersion [82, 73], comme cela a déjà été évoqué plus haut, en II.1.4.2.3. Cependant, l'effet du pH sur ces dispersions dans le NEA n'a pas été étudié, les dispersions étant toutes de pH supérieur ou égal à 7.

Les principaux résultats de premières expériences sont donc rapportés ici. Après avoir recouvert des nanoparticules C2 de ligands citrate (ayant pour contre-ions des ions sodium (I)), celles-ci sont transférées dans du NEA à pH = 9,0 selon la même procédure que celle détaillée en II.3.1. Lors de l'ajout du NEA au ferrofluide, une première différence survient par rapport aux deux fonctionnalisations précédentes. En effet, on observe alors l'apparition d'un précipité. Puis, juste après lyophilisation, on obtient une solution limpide mais présentant une partie des nanoparticules floculées au fond du pilulier (II.26). Le surnageant est prélevé et

son pH est modifié selon le même protocole que précédemment. On observe que la dispersion est stable dans le NEA sur la gamme de pH étudiée (*i.e.* entre  $\text{pH} = 1,2$  et  $7,8$ ). En outre, les diffractogrammes de ces dispersions obtenus en SAXS (normalisés par la fraction volumique en nanoparticules) sont tous superposables. Seuls deux d'entre eux sont représentés, à titre d'exemple, en figure II.27 (ils correspondent aux échantillons regroupés sous le nom de *transfert direct*).

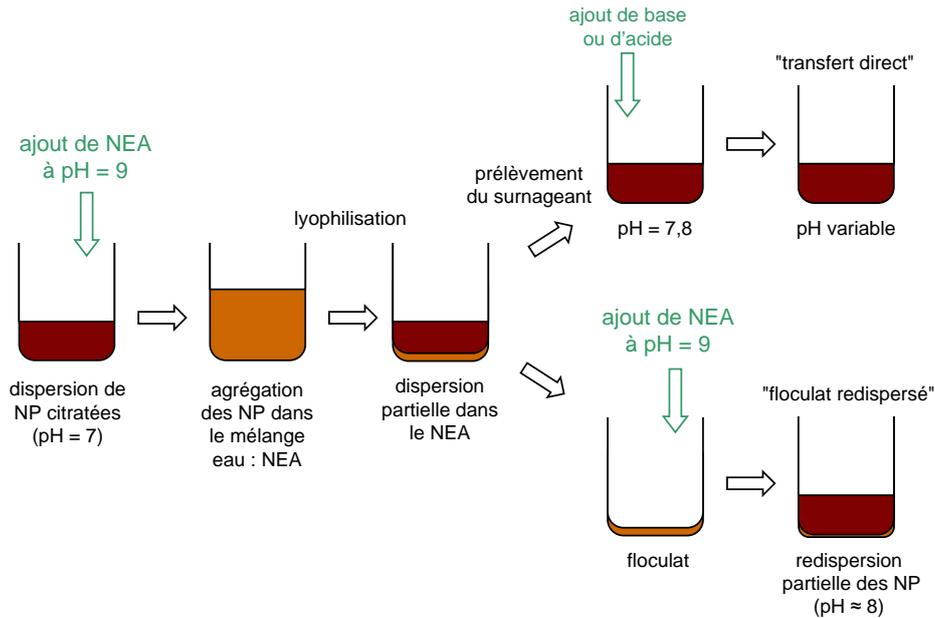


Fig. II.26 : Schéma du procédé permettant de transférer les nanoparticules recouvertes de citrate de l'eau au NEA.

Par ailleurs, au floculat obtenu après lyophilisation est ajoutée une solution de NEA à  $\text{pH} = 9,0$ . Après agitation vigoureuse et application d'ultra-sons au mélange, on observe la redispersion de la plupart des nanoparticules dans le NEA (voir schéma en figure II.26). Le diffractogramme obtenu par SAXS de cette dispersion est également présenté sur la figure II.27, en tant que *floculat redispersé*.

Ces différentes observations permettent de tirer plusieurs conclusions et ouvrent des perspectives intéressantes.

Tout d'abord, on observe que, contrairement aux cas des particules recouvertes de PAA ou de PAAMA, celles qui sont recouvertes de citrate sont stables à tout pH dans le NEA alors qu'elles ne le sont pas dans l'eau. On en déduit qu'ici à nouveau et de façon plus marquée, la stabilité colloïdale des nanoparticules n'est pas directement liée à leur charge de surface. Ceci est parfaitement cohérent avec les résultats obtenus par Mamusa *et al.* [73, 82]. En effet, si la charge n'est pas déterminante en soi dans la stabilisation colloïdale des particules, c'est probablement plutôt l'organisation du solvant à la surface des particules qui joue un rôle dans la stabilisation obtenue grâce aux ligands, cette organisation étant probablement

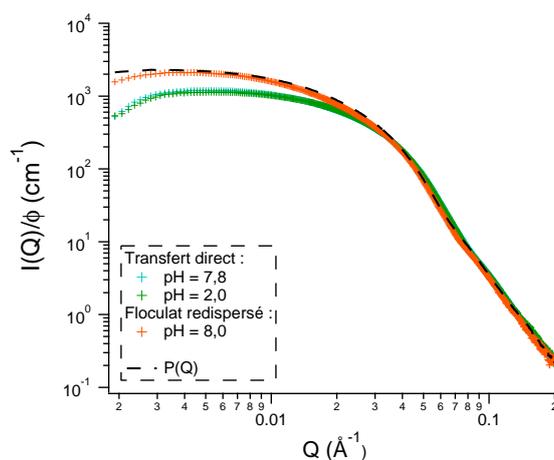


Fig. II.27 : Diffractogrammes obtenus par SAXS pour des échantillons de nanoparticules C2 recouvertes de citrate ( $\phi = 0,03$  %vol.), issus d'un transfert direct à deux pH différents (courbes superposées) ou redispersées à partir du floculat (voir figure II.26,  $\phi = 0,02$  %vol.).

perturbée par la présence de contre-ions différents. On note par ailleurs qu'ici le rôle des ligands citrate de sodium est similaire à celui de l'acide citrique puisque les dispersions alors obtenues sont similaires à  $\text{pH} = 1,2$  et  $7,8$ . Il serait intéressant de réaliser une expérience équivalente d'abaissement du pH en partant de nanoparticules stabilisées par du citrate de lithium, dont Mamusa *et al.* ont montré que la structure différait de celle obtenue pour le contre-ion sodium. On peut par ailleurs justifier l'absence de floculation des nanoparticules à pH intermédiaires dans le NEA en observant que l'acide citrique est soluble à tout pH dans le NEA, ce qui n'était pas le cas du PAA ou du PAAMA.

En outre, on remarque que le diffractogramme obtenu est différent de ceux présentés jusqu'ici. En effet, celui-ci présente un plateau de Guinier d'intensité inférieure à celle du facteur de forme, signature d'interactions répulsives. De telles interactions ont par ailleurs déjà été observées par Mamusa *et al.*, pour des nanoparticules plus petites (6 nm de diamètre) mais de concentration bien plus importante (plus de 7 %vol.) [109]. Cette interaction apparaît aussi, mais avec une amplitude moindre, pour l'échantillon obtenu par redispersion du floculat. La différence majeure entre cet échantillon et celui issu du transfert direct serait la quantité plus réduite d'ions citrate qui y est présente. En effet, lors du transfert direct, la plupart des ions de citrate libres en solution aqueuse en équilibre avec les ligands complexés à la surface des particules seraient probablement transférés dans le NEA. Cette source de molécules ne serait alors pas présente lors de la redispersion du floculat et ce paramètre est peut-être à l'origine des différents diffractogrammes observés.

Des expériences complémentaires devront être menées pour clarifier ces hypothèses.

### II.5.2.3 Ligand PEG

La stabilisation à l'aide d'un dernier ligand a été étudiée. Il s'agit des chaînes de PEG. L'utilisation de ce ligand, neutre et indifférent en terme d'acido-basicité de Brønsted dans le NEA, permet d'obtenir des nanoparticules bien dispersées à tout pH, dans l'eau comme dans le NEA, comme en témoignent les diffractogrammes obtenus par SAXS pour ces dispersions. L'un d'entre eux est représenté en figure II.28. Ce résultat montre que des répulsions purement stériques permettent d'obtenir une bonne dispersion de nanoparticules dans le NEA. Il permet par ailleurs d'estimer que les chaînes PEG sont en conditions de bon solvant dans le NEA, ce qui n'est pas un résultat trivial, les chaînes de PEG passant de bon à mauvais solvant lorsqu'on ajoute du sel à une solution aqueuse d'après la littérature [16].

## II.6 Bilan et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord passé en revue les principaux travaux traitant des dispersions colloïdales de nanoparticules dans des liquides ioniques. Parmi la grande variété de systèmes présentés et d'études les caractérisant, les principaux mécanismes de stabilisation des nanoparticules dans ces solvants ont été mis en lumière. Ceux-ci font intervenir, selon la plupart des auteurs, une barrière stérique s'opposant à l'agrégation des particules et engendrée soit par la présence de molécules volumineuses adsorbées à la surface des nanoparticules (comme dans l'eau), soit à une structuration du solvant autour des particules en couches d'ions constitutifs du liquide ionique. Ces couches seraient par ailleurs d'autant mieux organisées que la surface des particules est chargée et présente une affinité particulière pour certains ions du solvant.

Expérimentalement, de nombreuses fonctionnalisations permettant de réaliser des dispersions stables dans le NEA ont été mises en évidence. L'une d'elles en particulier, obtenue à l'aide de chaînes de PAA, a été étudiée à différents pH, révélant ainsi un comportement qui, s'il semble similaire au premier abord à celui observé en solution aqueuse, est en fait bien différent. En effet, des études de structure effectuées par SAXS, combinées au dosage pH-métrique de ces dispersions, ont mis en lumière le **rôle crucial de la qualité du NEA comme solvant** pour les chaînes de PAA dans la stabilité des nanoparticules recouvertes de ce polymère. Celle-ci est probablement liée à l'établissement ou non de liaisons hydrogène avec le solvant selon le pH, responsable de l'agrégation ou non des particules et expliquant ainsi l'existence d'un domaine de stabilité des nanoparticules à pH très acide dans le NEA, ce qui n'est pas observé dans l'eau. Ces analyses, renforcées par des études complémentaires pour d'autres ligands, permettent d'obtenir des informations qui corroborent les résultats déjà publiés dans la littérature et apportent un nouvel éclairage sur le contrôle de la stabilité colloïdale dans les liquides ioniques protiques comme le NEA.

La figure II.28 résume les différents résultats obtenus en présentant les diffractogrammes

obtenus à pH basique pour les dispersions faisant intervenir les différents ligands étudiés. En comparaison avec les dispersions aqueuses (figure II.28), on y voit que les dispersions dans le NEA sont très variées et que, bien que présentant des caractéristiques proches de l'eau, les mécanismes de stabilisation de dispersions colloïdales sont bien différents dans le NEA. En outre, les différents domaines de stabilité des nanoparticules dans l'eau et dans le NEA en fonction du pH sont résumés sur le diagramme présenté en figure II.29

À l'aide de ces éléments de compréhension, il est possible de mieux contrôler l'état de dispersion des nanoparticules dans le NEA et les propriétés d'hyperthermie magnétique des dispersions ainsi obtenues seront étudiées dans le dernier chapitre.

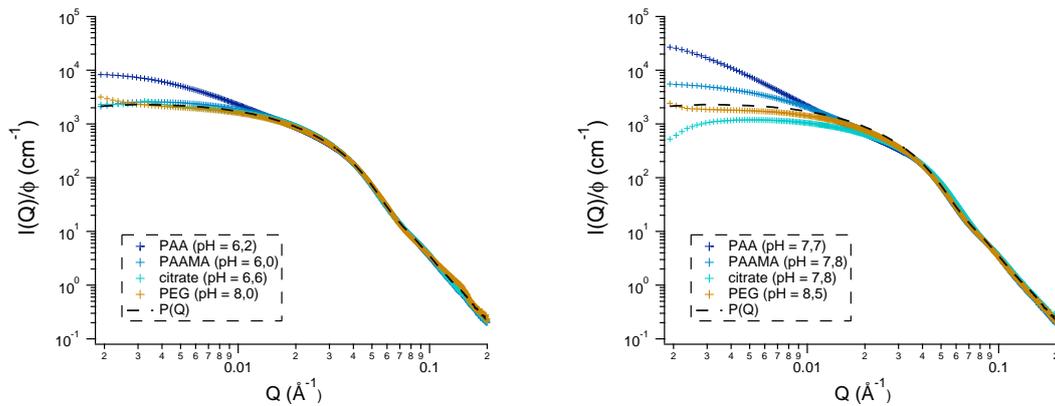


Fig. II.28 : Diffractogrammes obtenus par SAXS pour des échantillons de nanoparticules C2 recouvertes de différents ligands à pH basique et normalisés par leur fraction volumique ( $\phi = 0,03$  à  $0,07$  %vol.). À gauche : dispersions aqueuses ; à droite : dispersions dans le NEA.

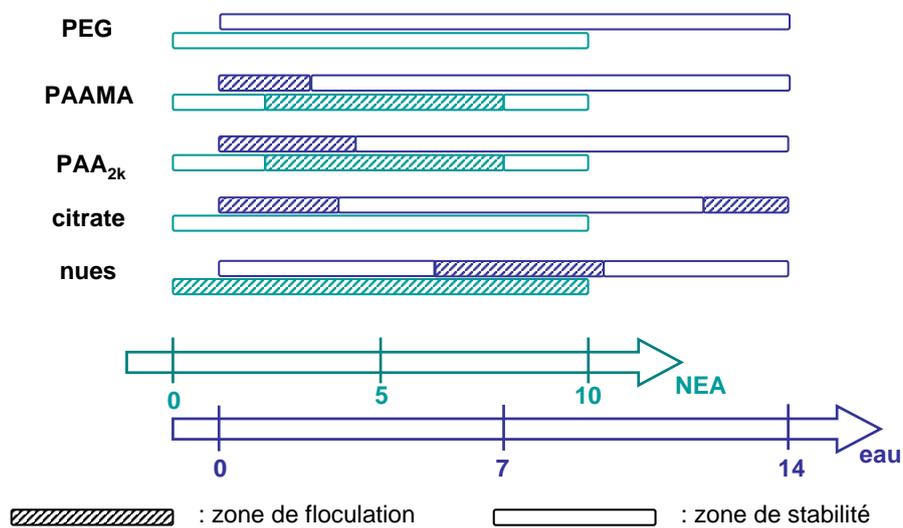


Fig. II.29 : Schéma résumant les zones de pH de stabilité et d'instabilité dans l'eau et dans le NEA des particules recouvertes des différents ligands utilisés.

# Chapitre III

## Dispersions de nanoparticules dans le polydiméthylsyloxane

Ce chapitre décrit l'étude du transfert de nanoparticules hydrophiles dispersées dans l'eau à une matrice siliconée hydrophobe. Après une introduction sur les applications et les méthodes de préparation de ce type de matériau fonctionnalisé rapportées dans la littérature, une nouvelle voie de synthèse de ces mélanges sera présentée et l'influence de différents paramètres expérimentaux sur l'état de dispersion final des nanoparticules sera étudiée. Enfin, un modèle s'appuyant sur ces observations ainsi que sur un suivi cinétique de la formation de ces dispersions sera proposé afin de rendre compte du mécanisme de transfert des nanoparticules à la matrice polymère.

### III.1 Polydiméthylsiloxane fonctionnalisé

Le polydiméthylsiloxane (PDMS) est un élastomère siliconé couramment utilisé, notamment pour concevoir des circuits microfluidiques en laboratoire, lorsque les fluides porteurs sont aqueux [110]. Il s'agit d'un fluide très visqueux ( $\eta = 5,5 \text{ Pa s}$ ) qui peut être réticulé par adjonction d'un agent réticulant (*e.g.* un complexe de platine [111] ou un peroxyde [112]). Le mélange commercial Sylgard® 184 de Dow Corning a été utilisé pour cette étude. Il s'agit d'un mélange d'au moins huit composants introduits en proportions variables selon les lots et les lieux de fabrication [113]. Pour plus de commodités, ce mélange sera néanmoins désigné par l'acronyme PDMS par la suite. Un mélange réticulant commercialisé également sous le nom de Sylgard® 184 peut être adjoint en proportions massiques 1/10 pour réticuler le mélange de base en 35 minutes à 100°C.

La synthèse de PDMS fonctionnalisé fait l'objet de nombreuses recherches [114, 115, 116] et l'apport de nouvelles propriétés au PDMS à l'aide de nanoparticules magnétiques ouvre de nombreuses perspectives d'applications dans des dispositifs microfluidiques. On peut citer celle d'une utilisation pour exercer un chauffage local par conversion d'un champ magnétique

en chaleur, mis à profit pour contrôler des cycles d'amplification en chaîne par polymérase (PCR) [117]. Ce type de matériau peut aussi être utilisé pour effectuer le collage magnétique d'un circuit sur un support par attraction magnétique à l'aide d'un aimant [118] ou pour réaliser des valves magnétiques [119]. En outre, la formation de ces objets est également intéressante car elle permet d'étudier le comportement de nanoparticules magnétiques dans un milieu extrêmement visqueux voire figé si le PDMS est réticulé.

Pour ces applications, il est important de disposer d'un procédé de transfert des nanoparticules de leur solvant au PDMS qui soit reproductible et qui permette d'obtenir une dispersion aussi fine que possible pour former un matériau homogène aux propriétés proches de celles des autres dispersions étudiées, telle que les dispersions aqueuses. Les nanoparticules de maghémite utilisées ici étant hydrophiles, conserver une dispersion colloïdale lors de leur transfert dans le PDMS, hydrophobe, s'avère délicat.

Plusieurs stratégies ont déjà été développées dans la littérature comme l'ajout des particules sous forme de poudres à la matrice [115]. Ce procédé ne permet pas un contrôle précis de la dispersion des nanoparticules et le matériau obtenu présente alors de grandes hétérogénéités à l'échelle micrométrique. Une autre stratégie consiste à synthétiser les nanoparticules directement dans la matrice de PDMS. Cela a notamment été mis en œuvre pour des particules d'or [120]. Ce procédé permet alors de former des dispersions de particules très fines mais à basse concentration. De plus, il est difficile d'extraire les molécules de précurseurs qui n'ont pas réagi et il reste alors de nombreuses impuretés dans la matrice de PDMS. Enfin, des fonctionnalisations des nanoparticules ont également été utilisées, par exemple par des ligands PEG-thiol sur des nanoparticules d'or [121], dans le but d'obtenir des particules d'énergie de surface voisine de celle du PDMS.

Dans la suite de ce chapitre sera décrite une méthode originale de transfert de nanoparticules dans le PDMS, ainsi que l'influence de certains paramètres sur la structure finale des dispersions obtenues.

## III.2 Dispositif expérimental

### III.2.1 Présentation

La méthode présentée ici consiste à transférer des nanoparticules de maghémite, fonctionnalisées ou non, d'une solution aqueuse au PDMS par formation d'une émulsion suivie de l'évaporation de celle-ci. Ce procédé est déjà décrit dans la littérature pour préparer des billes ou des agrégats de forme et de composition contrôlées [122, 123, 124], mais, à notre connaissance, pas pour obtenir des matrices fonctionnalisées. Pour ce faire, au fur et à mesure que le ferrofluide aqueux est ajouté au PDMS, une émulsion inverse ferrofluide-dans-PDMS est formée par agitation mécanique à l'aide d'une pale de mélange (généralement à 2200 tours par minute), puis l'eau s'évapore ensuite naturellement, les frottements visqueux induits par

l'agitation entraînant la production de chaleur au sein de l'échantillon. Le ferrofluide est introduit au PDMS maintenu sous agitation mécanique constante à l'aide d'un pousse-seringue dont la vitesse d'ajout est contrôlée (de 10 à 200  $\mu\text{L min}^{-1}$ ). Le volume introduit est de 5 à 10 mL par ajout, la masse de PDMS sous agitation est de 5 à 10 g. Le montage est résumé en figure III.1.

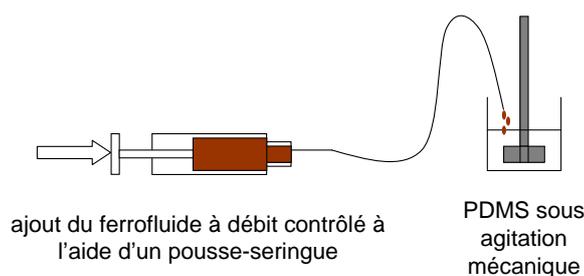


Fig. III.1 : Schéma du montage permettant de transférer le ferrofluide au PDMS.

Une fois que l'intégralité du ferrofluide a été ajoutée au PDMS, celui-ci est maintenu sous agitation pendant quelques dizaines de minutes puis placé dans une étuve à 70°C sous vide pour évaporer les dernières traces d'eau. Le matériau obtenu peut être réticulé en film mince de manière similaire au PDMS non fonctionnalisé. Un protocole consistant en l'ajout du mélange réticulant en proportion 1/5 suivi d'une activation de la réaction à 60°C pendant 60 minutes a été généralement appliqué pour réticuler les échantillons obtenus.

### III.2.2 Paramètres

L'influence de différents paramètres sur l'état de dispersion final des nanoparticules dans le PDMS a été étudiée, afin de comprendre les mécanismes à l'œuvre dans le transfert des nanoparticules au PDMS et dans le but d'obtenir une dispersion concentrée, fine et contrôlée. Les paramètres suivants ont été étudiés :

- vitesse d'addition des nanoparticules,
- concentration initiale en nanoparticules du ferrofluide,
- concentration finale en nanoparticules dans le PDMS,
- état de surface des particules (fonctionnalisation, charge surfacique ajustée à l'aide du pH).

Le rôle de la vitesse d'addition sera l'objet principal des prochains paragraphes. Le rôle des autres paramètres sera résumé ensuite, puis un mécanisme sera proposé pour essayer de rendre compte au mieux de ces différentes observations empiriques.

### III.3 Structure des dispersions

Les quatre premières sous-parties de ce paragraphe sont consacrées à l'étude de la dispersion de nanoparticules C1 (10,4 nm) recouvertes de PAA<sub>8k</sub>, à pH = 8 et à **différentes vitesses d'ajout**. 5 mL d'une solution de nanoparticules de fraction massique de l'ordre de 0,8 %m. sont ajoutés à 5 g de PDMS, formant ainsi une dispersion finale de concentration massique de 0,8 %m.

#### III.3.1 Premières observations

Plusieurs cas peuvent être discernés à l'aide d'observations simples pour différentes vitesses d'addition du ferrofluide au PDMS. Lors d'un ajout lent (quelques dizaines de  $\mu\text{L min}^{-1}$ ), la température de l'échantillon reste continûment élevée (de l'ordre de 50 à 70°C), ce qui s'explique par l'existence de frottements visqueux liés à l'agitation mécanique qui provoquent une augmentation de la température de l'échantillon. En revanche, lorsque l'ajout de ferrofluide est relativement rapide (une centaine de  $\mu\text{L min}^{-1}$ ), la température de l'échantillon demeure dans un premier temps relativement basse. Cela peut être interprété par le fait que l'énergie dissipée par les frottements est essentiellement consommée par l'évaporation de l'eau, présente en plus grande proportion que dans le cas précédent, et peu d'énergie contribue alors à l'élévation de la température du milieu. Une fois toute l'eau du ferrofluide ajouté évaporée, on observe une augmentation de la température. Les conditions d'**ajout lent** favorisent ainsi une **évaporation rapide** et celles d'**ajout rapide**, une **évaporation lente**.

Une fois les échantillons obtenus à différentes vitesses d'addition, une première comparaison visuelle permet aisément de les distinguer (figure III.2). Ainsi, les échantillons préparés à vitesse d'ajout de ferrofluide plus lente sont opaques et de couleur brun clair, ce qui est caractéristique d'agrégats d'au moins quelques centaines de nanomètres de diamètre diffusant la lumière visible. Les échantillons préparés à vitesse d'ajout plus importante sont, quant à eux, translucides et de couleur plus sombre. Les objets qui y sont dispersés sont donc de taille sensiblement inférieure. On distingue ainsi ici deux classes de vitesses : 10, 50 et 70  $\mu\text{L min}^{-1}$  d'une part, et 90 et 130  $\mu\text{L min}^{-1}$  d'autre part.

Enfin, on peut noter que les dispersions obtenues pour les vitesses les plus lentes sont instables à l'échelle de trois à six mois. En effet, on observe une décantation des agrégats sur cette échelle de temps. Cette évolution se caractérise par la formation d'un dépôt brun au fond du pilulier contenant la dispersion concomitamment à la décoloration progressive du PDMS. Cette instabilité, très lente du fait de la grande viscosité du PDMS, n'est pas observée sur plusieurs années pour les échantillons réticulés ni pour les échantillons obtenus pour des vitesses d'addition plus grandes.

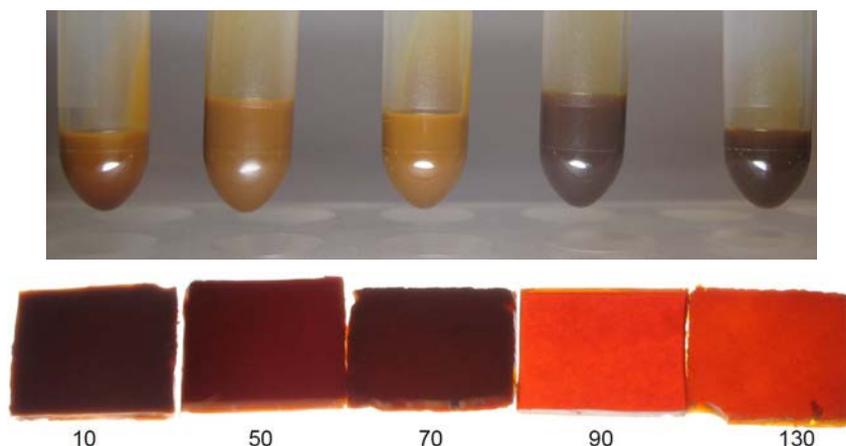


Fig. III.2 : Photographies de dispersions de concentrations identiques en nanoparticules obtenues à différentes vitesses d'ajout du ferrofluide. En haut : échantillons non réticulés. En bas : échantillons réticulés vus par transparence et vitesses d'ajout correspondantes, en  $\mu\text{L min}^{-1}$ .

### III.3.2 Étude par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Afin d'obtenir des informations plus quantitatives sur les agrégats présents dans les deux types de dispersion, une étude par diffusion dynamique de la lumière (DLS) des différents échantillons a été menée. Le PDMS est malheureusement trop visqueux pour permettre l'usage de cette technique dans cette matrice, même lorsqu'elle n'est pas réticulée. C'est pourquoi les dispersions dans le PDMS sont préalablement dissoutes dans l'éther avant leur analyse en DLS. Il est ici nécessaire de faire l'hypothèse que les agrégats ne sont pas détruits ou altérés lors de leur passage dans l'éther pour pouvoir tirer directement de ces mesures des informations sur les dispersions dans le PDMS. Cette hypothèse sera confirmée dans la partie III.3.4. Les mesures de DLS permettent ainsi de quantifier les premières observations visuelles (figure III.3). On note, ici encore, la présence de deux régimes de vitesses d'addition donnant des agrégats de tailles très différentes. On observe en outre l'existence d'un régime intermédiaire, l'ensemble de ces valeurs suivant une tendance sigmoïdale illustrée sur la figure par le trait plein.

Au cours de la dissolution des échantillons de PDMS fonctionnalisé dans l'éther, les agrégats de nanoparticules apparaissent très robustes et stables. En effet, en solution dans l'éther, les nanoparticules demeurent agrégées pendant plusieurs semaines au moins, comme le montrent par exemple les mesures de DLS. Par ailleurs, il est assez surprenant de constater que ces agrégats, composés de nanoparticules hydrophiles, forment des suspensions colloïdales relativement stables dans l'éther. Cette stabilisation des agrégats peut être expliquée par la présence de petites molécules portant la fonction silane dans la composition complexe et inconnue précisément du Sylgard® 184 [113] et qui agiraient comme tensioactifs, stabilisant ainsi les agrégats. Des mélanges modèles à partir des principaux constituants du Sylgard® 184

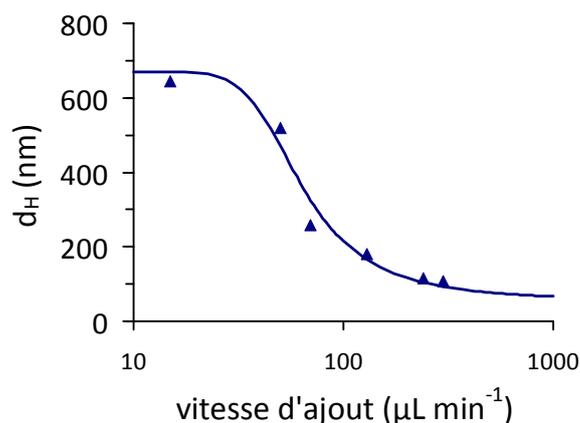


Fig. III.3 : Diamètre hydrodynamique des agrégats en fonction de la vitesse d'addition dans le PDMS. Trait plein : guide pour l'œil décrivant une sigmoïde.

ont été réalisés pour rendre compte de ces propriétés et mettre en évidence le rôle de chacune des molécules composant le mélange mais aucun résultat concluant n'a été obtenu en suivant cette démarche.

### III.3.3 Étude par microscopie électronique à transmission (TEM)

Dans l'optique de caractériser la structure des agrégats observés par DLS, une étude par TEM des échantillons préalablement dissous dans l'éther a été menée. Les images obtenues montrent la présence d'agrégats sphériques de tailles cohérentes avec celles obtenues par DLS. Deux images caractéristiques de dispersions préparées à faible et haute vitesses d'addition sont présentées en figure III.4.

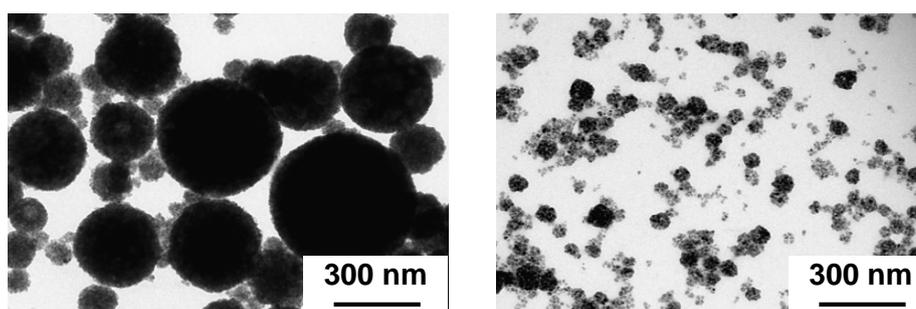


Fig. III.4 : Images TEM d'agrégats provenant de dispersions dans le PDMS dissoutes dans de l'éther. À gauche : agrégats formés par ajout à  $10 \mu\text{L min}^{-1}$  ; à droite : agrégats formés par ajout à  $130 \mu\text{L min}^{-1}$ .

On peut voir sur ces images que les agrégats formés sont de géométrie sphérique pour les plus gros, et très polydisperses. Il est en revanche difficile de savoir s'ils sont pleins ou creux. Par ailleurs, les agrégats formés à plus haute vitesse d'ajout semblent de formes plus

irrégulières et de nombreuses particules isolées sont présentes sur la grille de TEM. Il est impossible de savoir si ces particules étaient effectivement libres dans le PDMS ou bien si elles sont issues d'agrégats détruits lors de la dissolution de l'échantillon dans l'éther. Afin d'obtenir des informations plus proches des dispersions dans le PDMS, quelques échantillons ont également été étudiés par TEM après avoir été réticulés et découpés par ultracryomicrotomie. En effet, cette technique de découpe à basse température de lamelles très fines réalisée à l'ICMPE-CMTR (Thiais) par Éric Leroy et son équipe a permis de préparer un échantillon d'une dispersion dans le PDMS suffisamment fin (une centaine de nanomètres d'épaisseur) pour pouvoir l'observer par TEM. Des objets semblables à ceux observés dans les échantillons dissous dans l'éther ont ainsi pu être caractérisés, montrant que la structure des agrégats formés dans le PDMS est, au moins pour certains d'entre eux, conservée dans l'éther. Une analyse de tomographie par TEM a également été effectuée pour reconstruire le modèle d'un agrégat sphérique en trois dimensions. Celui-ci semble creux, comme on peut le voir en figure III.5.

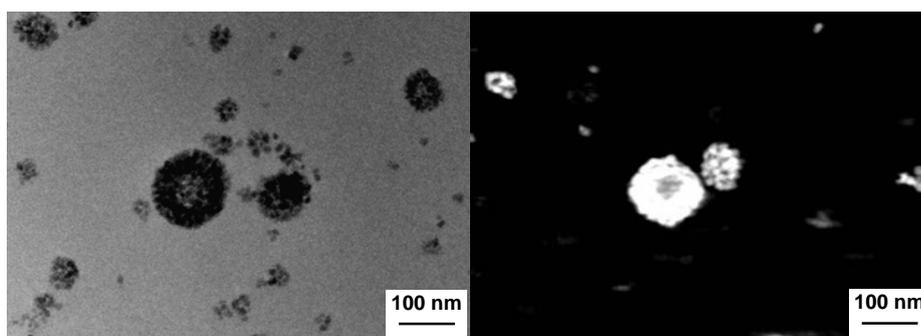


Fig. III.5 : Image TEM d'un agrégat (à gauche) et coupe d'une reconstitution de cet objet par tomographie (à droite).

#### III.3.4 Étude par diffusion de rayonnements à petits angles (SANS et SAXS)

Dans le but de caractériser plus finement la structure des agrégats obtenus dans le PDMS, des mesures de diffusion de rayonnements aux petits angles ont été effectuées sur différentes dispersions. Dans un premier temps, quelques mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ont d'abord été réalisées. Elles ont notamment permis de montrer que les dispersions dans le PDMS visqueux, dans le PDMS réticulé et dissoutes dans l'éther ont des structures similaires puisqu'elles présentent des diffractogrammes similaires, à leur concentration près (figure III.6).

Des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont également été menées pour caractériser des dispersions de nanoparticules préparées à différentes vitesses d'ajout (figure III.7).

On peut voir sur les différents diffractogrammes deux régimes de vitesse bien distincts.

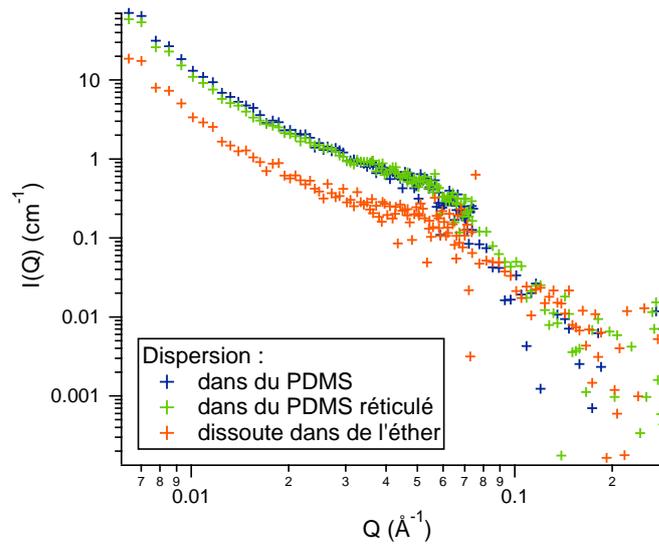


Fig. III.6 : Diffractogrammes obtenus par SANS d'une même dispersion dans du PDMS, du PDMS réticulé ou dissoute dans l'éther.

Le premier, de 10 à 70  $\mu\text{L min}^{-1}$ , correspond à la formation d'agrégats plus grands que la résolution maximale de cette expérience, caractérisée par la remontée de l'intensité à bas vecteur de diffusion  $Q$ , sans atteindre un plateau de Guinier. En revanche, pour les agrégats obtenus à 90 et 130  $\mu\text{L min}^{-1}$ , le diffractogramme semble tendre vers un tel plateau à bas  $Q$ . Par comparaison aux particules nues diluées en phase aqueuse ( $\phi = 0,1 \text{ \%vol.}$ ), on voit l'apparition pour ces différents agrégats d'un pic de structure. Le calcul des facteurs de structure expérimentaux correspondants  $S(Q)$  en utilisant le diffractogramme de la dispersion aqueuse de particules nues comme facteur de forme  $P(Q)$  permet de mieux visualiser cette information (figure III.7). On y voit en effet que le pic de structure est nettement plus marqué pour les basses vitesses d'ajout que pour les grandes. Excepté pour l'échantillon réalisé à 50  $\mu\text{L min}^{-1}$ , on peut voir que l'intensité de ce pic et sa position sont croissantes avec la vitesse d'ajout. Comme cela a été expliqué au cours du chapitre précédent, la valeur réciproque de l'abscisse de ce pic correspond à la distance la plus probable entre une particule et sa plus proche voisine. Par exemple, à la vitesse d'ajout de 10  $\mu\text{L min}^{-1}$ , on trouve une abscisse  $Q$  de 0,058  $\text{\AA}^{-1}$ , ce qui correspond à une distance égale à  $2\pi/Q$ , soit 10,8 nm. Le tableau III.1 résume les valeurs calculées pour les différentes vitesses. S'il est impossible d'y lire une réelle tendance, monotone avec la vitesse d'ajout, on constate ici encore une différence entre les deux régimes de vitesse d'ajout : à grandes vitesses d'ajout, les agrégats formés sont moins denses qu'à basses vitesses, où la distance interparticulaire correspond à une distance de contact entre les particules.

La pente de l'intensité diffusée à bas  $Q$  suit une évolution en  $Q^{-3,8}$  (précédée par un plateau de Guinier pour les plus petits agrégats), ce qui correspond à une structure très dense pour les agrégats. En effet, on considère ici la diffusion de fractals de surface et on observe

vitesse ( $\mu\text{L min}^{-1}$ )	10	30	50	70	90	130
$Q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0,058	0,066	0,056	0,060	0,052	0,053
$d^*$ (nm)	10,8	9,5	11,2	10,4	12,0	11,8

Table III.1: Position du pic de structure  $Q$  pour différentes vitesses d'ajout et distances réciproques correspondantes  $d^*$ .

alors une loi proche de la loi de Porod ( $I(Q) \propto Q^{-4}$ ) qui est elle obtenue pour des objets de surface lisse. Notons d'ailleurs que la loi de Porod est vérifiée pour tous les diffractogrammes présentés dans cette thèse à grands  $Q$  ( $Q \geq 0,06 \text{ \AA}^{-1}$ ), cette échelle correspondant à la diffusion de la surface des nanoparticules.

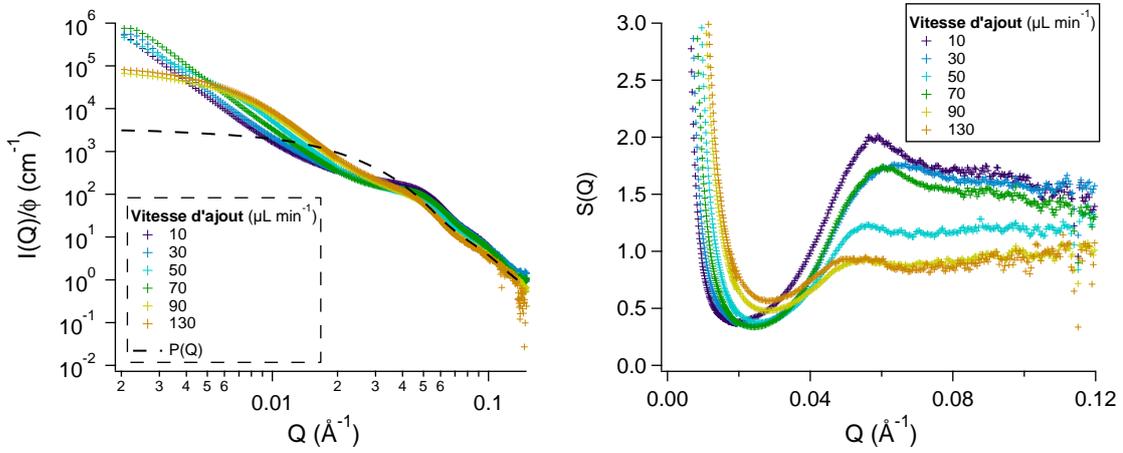


Fig. III.7 : À gauche : diffractogrammes obtenus par SAXS pour des dispersions de nanoparticules préparées à différentes vitesses d'ajout ; à droite : facteurs de structure expérimentaux correspondants.

Un mécanisme permettant de rendre compte de ces observations sera proposé dans la partie III.4.2, mais voyons dans un premier temps l'influence d'autres paramètres sur l'état de dispersion des nanoparticules dans le PDMS.

### III.3.5 Autres paramètres

D'autres paramètres ont également été étudiés pour mieux contrôler les dispersions obtenues dans le PDMS. Trois d'entre eux seront présentés ici : la concentration initiale en particules dans le ferrofluide, la concentration dans le PDMS à la fin de l'évaporation et la fonctionnalisation des nanoparticules.

#### III.3.5.1 Concentration du ferrofluide

L'effet de la concentration initiale de maghémite dans le ferrofluide,  $w_i$ , a été étudié pour des matériaux obtenus à partir de dispersions aqueuses de nanoparticules C1 recouvertes de PAA<sub>2k</sub> à pH = 8 ajoutées à 90  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Un volume variable de ferrofluide a été utilisé

selon la concentration afin d'obtenir des dispersions dans le PDMS de concentration massique constante finale de 0,25 %m. Les agrégats obtenus dans le PDMS après dispersion ont été analysés par DLS après dissolution dans l'éther. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau III.2.

$w_i$ (%m.)	0,13	0,26	0,38	0,44	0,53	1,32
$d_H$ (nm)	75	77	99	145	130	120

Table III.2:  $d_H$  mesuré (analyse CONTIN) pour différentes concentrations massiques de magnérite dans le ferrofluide  $w_i$ .

On peut remarquer ici une nette corrélation entre le diamètre hydrodynamique mesuré et la concentration du ferrofluide ajouté : plus celui-ci est concentré, plus les particules ajoutées s'organisent en agglomérats de taille importante. Il semble que cet effet soit beaucoup moins sensible en deçà d'une concentration massique du ferrofluide d'environ 0,3 %m. L'étude de l'effet de la vitesse d'ajout n'a pas été réalisée dans ces conditions, notamment en raison des trop faibles concentrations en particules atteintes dans les dispersions finales en un temps raisonnable.

### III.3.5.2 Concentration finale dans le PDMS

L'effet de la concentration finale de nanoparticules dans le PDMS,  $w_f$ , a été étudié pour des dispersions obtenues à partir d'une dispersion aqueuse à 0,26 %m. de nanoparticules C1 recouvertes de PAA<sub>2k</sub> à pH = 8 et ajoutées à 90  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Des ajouts progressifs de ferrofluide ont été effectués afin d'obtenir des dispersions dans le PDMS de concentration massique finale croissante. Les agrégats obtenus dans le PDMS après dispersion ont été analysés par DLS après dissolution dans l'éther. Les résultats de ces mesures sont présentés en figure III.8.

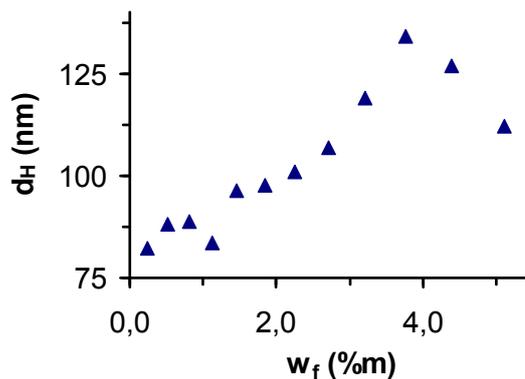


Fig. III.8 : Diamètre hydrodynamique ( $d_H$ ) mesuré par DLS pour différentes concentrations finales de nanoparticules dans le PDMS,  $w_f$ .

On note ici que plus la quantité de nanoparticules ajoutées est grande, plus celles-ci

s'organisent en agglomérats de taille importante, avec néanmoins un abaissement du diamètre hydrodynamique lors des derniers ajouts. En outre, on peut remarquer que cet effet n'est pas sensible en deçà d'une concentration massique finale d'environ 1,1 %m., ce qui permet de considérer que la formation d'agrégats lors de l'étude de l'effet de la vitesse d'ajout n'est pas perturbée par ce paramètre.

Une analyse plus fine des différents agrégats et de leur répartition en taille permettant de compléter les analyses faites par DLS a été réalisée à partir de clichés TEM d'échantillons de concentration croissante (figure III.9). On constate sur cette figure une évolution de la distribution en taille des agrégats qui tend à s'élargir lorsque la concentration finale croît. On peut en particulier observer qu'il n'y a pas disparition totale des petits agrégats au profit des gros à forte concentration finale. Ce point sera à nouveau discuté dans la partie III.4.2.

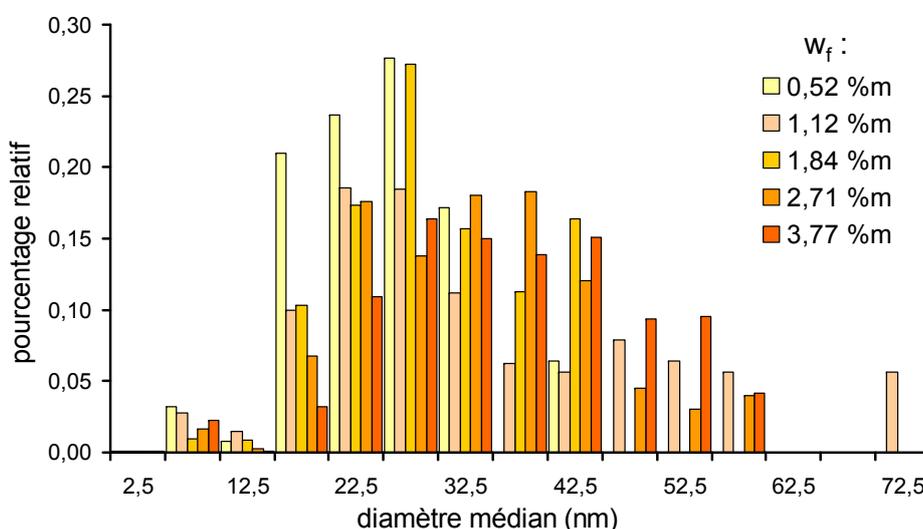


Fig. III.9 : Évolution des diamètres des agrégats mesurés par analyse manuelle des images de TEM pour différentes concentrations finales de nanoparticules dans le PDMS,  $w_f$ .

### III.3.5.3 Surface des nanoparticules

L'effet de différentes fonctionnalisations des nanoparticules sur les dispersions obtenues dans le PDMS a été étudié à partir de nanoparticules C2 fonctionnalisées à l'aide des molécules présentées en I.3. Différentes dispersions ont ainsi été préparées, à deux vitesses d'ajout différentes et à des concentrations massiques de l'ordre de 0,8 %m. Ces dispersions ont ensuite été analysées par SAXS et les diffractogrammes associés sont présentés en figures III.10.

Le premier constat que l'on peut tirer de ces diffractogrammes est qu'ils semblent assez similaires pour une vitesse d'ajout donnée quelle que soit la fonctionnalisation des particules, caractérisant des états de dispersion semblables. Une étude plus attentive permet de constater que la fonctionnalisation conférant aux particules une surface neutre, obtenue à l'aide de PEG, présente un diffractogramme qui diffère davantage des autres. Cette observation peut

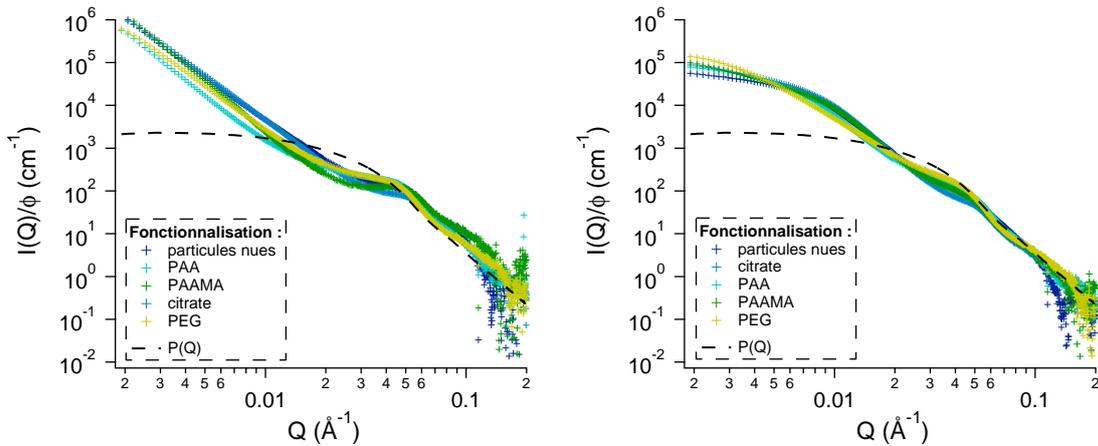


Fig. III.10 : Diffractogrammes obtenus par ajout de nanoparticules de fonctionnalisations différentes. À gauche, pour un ajout à  $20 \mu\text{L min}^{-1}$  ; à droite, à  $130 \mu\text{L min}^{-1}$ .

être confirmée par une analyse par TEM des agrégats dissous dans de l'éther. Sur les images présentées en figure III.11, on peut ainsi voir que pour deux échantillons préparés à la même vitesse ( $20 \mu\text{L min}^{-1}$ ) à partir des mêmes particules portant des ligands différents, la structure des agrégats obtenus est différente. En effet, les agrégats observés pour les particules couvertes de PEG sont plus petits et paraissent plus fragiles. Les frictions mécaniques dans le PDMS lors de la préparation du matériau ou sa dissolution dans l'éther puis le séchage sur la grille de TEM semblent en effet avoir provoqué la déformation de certains agrégats présents sur le cliché. Ceci peut être lié soit à la nature du polymère, soit à la méthode de fonctionnalisation des particules. En effet, lors de la fonctionnalisation à l'aide de PEG, les échantillons obtenus après adsorption des chaînes à la surface des particules n'ont pas été dialysés contre de l'eau distillée et présentent alors une concentration importante de chaînes libres en solution. Par ailleurs, au cours du traitement des dispersions dans le PDMS, celles contenant des dispersions de nanoparticules couvertes de PEG étaient plus difficiles à réticuler (l'échantillon reste liquide plus longtemps, il nécessite une plus grande quantité d'agent réticulant pour prendre en masse...), ce qui tend à montrer également que la nature chimique de la matrice est modifiée, peut-être à cause de chaînes libres de polymère qui s'immiscent dans sa structure.

D'autres modifications de la surface ont également été testées, notamment :

- l'ajustement du pH de la phase aqueuses de particules recouvertes de PAA pour faire varier leur taux de charge. Aucun effet n'a été observé par SAXS,
- l'utilisation de nanoparticules cœur-coquille avec un cœur de maghémite et une coquille de silice. La dispersion aqueuse initiale étant instable et plusieurs cœurs de maghémite étant présents dans une particule, la dispersion finale dans le PDMS présente un diffractogramme délicat à analyser,
- l'utilisation de fonctionnalisations hydrophobes a également été étudiée. Dans un premier temps, le mélange au PDMS de particules fonctionnalisées par un ligand acide

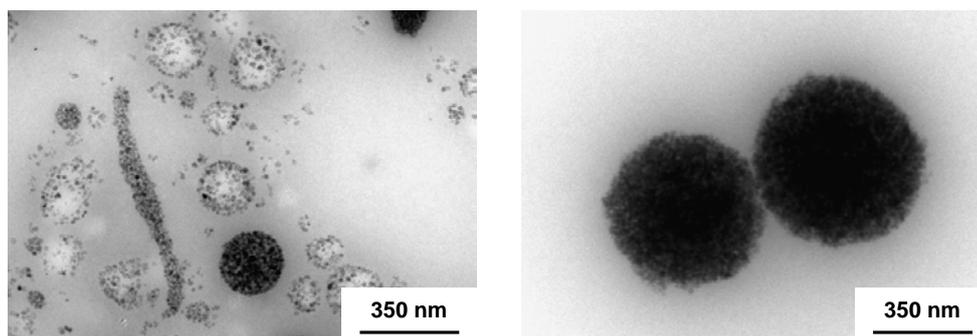


Fig. III.11 : Images TEM d'agrégats dissous dans l'éther. À gauche : agrégats obtenus à partir de particules recouvertes de PEG ; à droite : agrégats obtenus à partir de particules recouvertes de PAAMA.

oléique et dispersées dans l'éther a permis d'obtenir des dispersions dans le PDMS. Cependant, le diffractogramme de SAXS montre une agrégation encore plus importante pour ces particules. La dispersion de nanoparticules fonctionnalisées à l'aide d'un ligand présentant des chaînes polydiméthylsiloxane [125] en solution dans l'éther a également été étudiée mais seules des émulsions dans le PDMS de très grande viscosité et non réticulables ont été obtenues. En effet, ces particules n'ont pas pu être véritablement mélangées aux PDMS, probablement à cause de la trop grande différence de longueur de chaînes entre celles greffées à la surface des nanoparticules, de longueur réduite (estimée à une centaine de monomères) et celles de la matrice de PDMS, plus longues (de l'ordre de 450 monomères).

## III.4 Cinétique et mécanisme d'évaporation

### III.4.1 Suivi temporel par SAXS

Afin de mieux comprendre le procédé de dispersion des nanoparticules dans le PDMS et la formation des agrégats caractérisés dans la partie précédente, un suivi cinétique de l'évaporation de l'eau dans une émulsion de ferrofluide dans le PDMS a été réalisé par SAXS. On notera que le contraste entre l'eau et le PDMS en SAXS est nul. Le procédé étudié est nécessairement légèrement différent de celui utilisé dans la partie précédente. En effet, la concentration en maghémite est trop faible lors de l'ajout des premières gouttes de ferrofluide pour avoir un signal de SAXS exploitable. Le procédé utilisé a donc consisté en la préparation initiale d'une émulsion de ferrofluide (3,0 g à environ 0,8 %m. en nanoparticules C2 nues) dans le PDMS (6,9 g), à basse vitesse d'agitation pour éviter toute évaporation d'eau à ce stade. Puis, la vitesse d'agitation a été augmentée pour permettre l'évaporation par transfert de l'énergie mécanique à la matrice par frottements visqueux. Ce procédé permet ainsi d'étudier le cas où la vitesse d'ajout du ferrofluide est grande devant celle de son

évaporation puisqu'ici l'intégralité du ferrofluide est ajoutée au PDMS avant d'être évaporée. Au cours de l'évaporation, des prélèvements de 200 à 300 mg sont réalisés et analysés par SAXS 5 à 10 minutes plus tard (figure III.13), la structure de l'échantillon étant conservée durant cet intervalle grâce à la grande viscosité de la matrice PDMS. Le reste de l'échantillon prélevé est séché dans une étuve jusqu'à masse constante. La différence de masse avant et après déshydratation permet alors de calculer la quantité d'eau présente dans l'échantillon à l'instant du prélèvement (figure III.13).

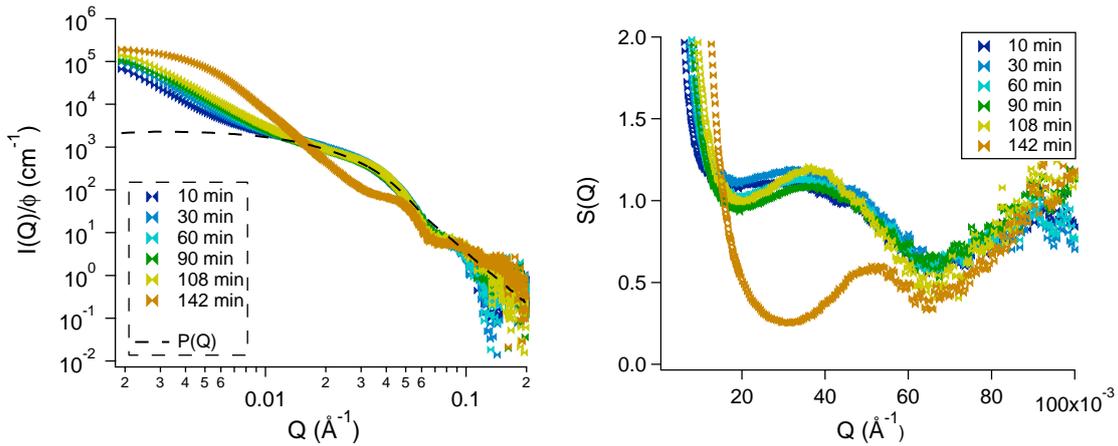


Fig. III.12 : À gauche : diffractogrammes obtenus au cours de l'évaporation d'une émulsion de ferrofluide dans le PDMS ; à droite : facteur de structures expérimentaux correspondants.

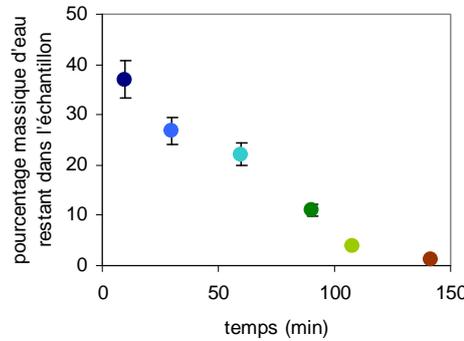


Fig. III.13 : Pourcentage massique d'eau restant dans le PDMS au cours de l'évaporation.

Comme on peut le voir sur la figure III.13, l'évaporation de l'eau est progressive et a lieu en un peu moins de 150 minutes. Les points expérimentaux sont répartis assez uniformément au fil de cette évaporation et les analyses des échantillons par SAXS permettent ainsi un suivi complet de l'évolution de la dispersion de nanoparticules C2 nues (de fraction massique finale de l'ordre de 0,3 %m.) pendant toute la durée de sa formation. On peut voir sur la figure III.13 que la dispersion étudiée présente initialement des particules agrégées, comme le montre la remontée de l'intensité  $I_0$  du signal initial à bas  $Q$ . Les agrégats formés sont lâches

(on ne voit pas de pic de structure marqué) et étendus (on n'atteint pas de plateau de Guinier sur la gamme de  $Q$  étudiée). On observe ensuite que ce signal évolue progressivement avec une remontée progressive de  $I_0$  jusqu'à  $t = 110$  min environ. Puis, durant l'évaporation des dernières traces d'eau encore présentes dans l'échantillon, entre 110 minutes et 140 minutes, le diffractogramme change brutalement, adoptant alors une allure tout à fait similaire à celle obtenue pour des ajouts des mêmes particules à 90 ou 130  $\mu\text{L min}^{-1}$ , ce qui valide par ailleurs le procédé utilisé ici. Cette évolution peut également être visualisée en étudiant les facteurs de structure expérimentaux calculés en prenant une dispersion aqueuse de nanoparticules nues comme facteur de forme,  $P(Q)$ . On observe sur cette figure des facteurs de structure relativement similaires de 10 à 90 minutes, puis l'apparition d'un léger pic d'interaction à environ 110 minutes, à  $Q = 0,037 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui correspond à une distance réciproque de 17,0 nm. Enfin, à 140 minutes, le pic observé devient plus marqué et est sensiblement décalé à  $Q = 0,051 \text{ \AA}^{-1}$ , soit une distance réciproque de 12,3 nm.

Une modélisation du diffractogramme obtenu à la fin de l'évaporation a été réalisée à l'aide de facteurs très simples, calculés à l'aide de la base de données du National Institute of Standards and Technology (NIST, centre de recherche neutronique américain) [126]. Cette modélisation est présentée en figure III.14. Pour construire ce modèle, deux éléments ont été utilisés. Le premier est un facteur de forme de grosses sphères suivant une distribution de taille log-normale très polydisperse qui correspond aux agrégats sphériques observés par TEM. Le second est un facteur de forme de petites sphères suivant une distribution de taille log-normale qui correspond aux nanoparticules. Celui-ci est ensuite multiplié par un facteur de structure de sphères dures (qui s'appuie sur la relation de fermeture de Percus-Yevick [127]) pour rendre compte des interactions interparticulaires observées dans ces agrégats denses, selon l'approximation de découplage de l'intensité diffusée par ces objets en le produit de leur facteur de forme multiplié par un facteur de structure décrivant leur état de dispersion [128]. La somme des intensités diffusées par ces deux types d'objet (comme dans le cas de distributions d'objets bimodales, voir par exemple [129], chapitre 4) permet de modéliser les données expérimentales. Le bon accord entre ce modèle et le diffractogramme expérimental permet de vérifier que la représentation des dispersions des nanoparticules issues des observations expérimentales précédentes est correcte.

Les différentes observations de cette partie mènent à l'élaboration du mécanisme proposé dans la partie suivante.

## III.4.2 Proposition d'un mécanisme

### III.4.2.1 Mécanisme

Au cours de l'ajout de ferrofluide au PDMS sous agitation, il y a tout d'abord établissement d'une émulsion du ferrofluide dans le PDMS. Cette émulsion est vraisemblablement stabilisée par la formation d'une émulsion de Pickering (telle que dans [130], par exemple) et

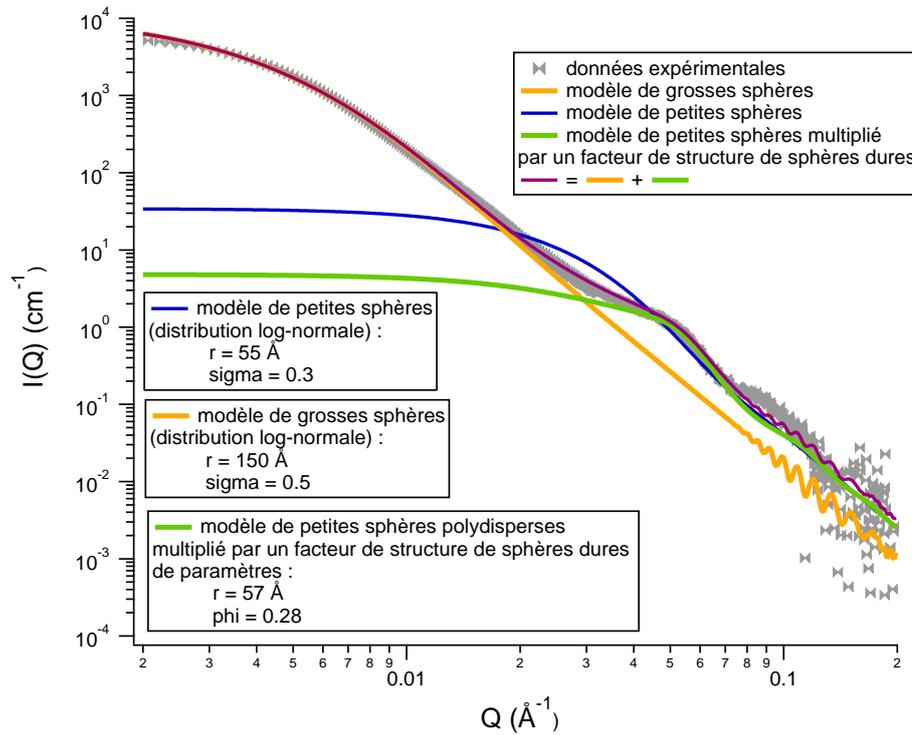


Fig. III.14 : Modèle permettant de reconstruire le diffractogramme obtenu à la fin de l'évaporation.

les particules se placent alors préférentiellement à l'interface de la gouttelette avec la matrice PDMS, ce qui apparaît effectivement sur les diffractogrammes de SAXS qui montrent une accumulation des nanoparticules dès l'établissement de l'émulsion à l'interface eau-PDMS. La présence de silanes dans le mélange Sylgard 184 pourrait favoriser ce phénomène en jouant le rôle d'agents de fonctionnalisation à la surface des nanoparticules, comme évoqué dans la partie III.3.2. L'eau est ensuite évaporée progressivement. Les particules se trouvent alors confinées dans un espace plus réduit et leur densité augmente peu à peu, provoquant alors la remontée progressive de  $I_0$  observée par SAXS puis, finalement, l'émergence d'un pic d'interaction au bout d'une centaine de minutes. Enfin, lorsque les dernières gouttes d'eau sont évaporées, la structure des agrégats est brutalement modifiée, l'ensemble des particules présentes à la surface de la gouttelette s'effondrant en un agrégat dense et complètement déshydraté. Ce mécanisme est schématisé en figure III.15.

### III.4.2.2 Retour sur les expériences

Le modèle présenté ici permet de rendre compte des principales observations expérimentales détaillées précédemment. Reprenons les principaux résultats point par point :

- **Rôle de la vitesse.** Lors de l'étude du rôle de la vitesse, il a été montré qu'il existe deux régimes pour la vitesse d'ajout. Aux grandes vitesses d'ajout, les dispersions

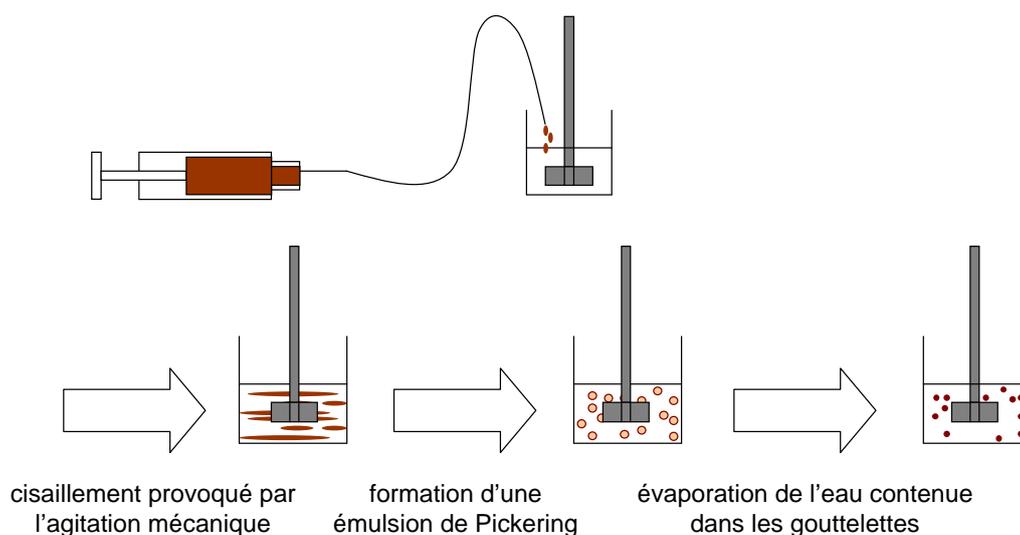


Fig. III.15 : Mécanisme proposé pour expliquer la dispersion de nanoparticules dans le PDMS et la formation d'agrégats sphériques.

obtenues sont similaires à celle issue de l'évaporation d'émulsion où tout le ferrofluide a été ajouté en une seule fois, ce qui montre que l'ajout est plus rapide à ces vitesses que l'évaporation de l'eau de l'émulsion. En revanche, lorsque la vitesse d'ajout est plus lente (*i.e.* inférieure à  $90 \mu\text{L min}^{-1}$ ), l'eau introduite avec le ferrofluide a le temps de s'évaporer avant l'ajout de la totalité du ferrofluide. L'émulsion est donc moins cisailée avant l'évaporation de la totalité de l'eau des gouttelettes et les agrégats qui en résultent contiennent par conséquent davantage de nanoparticules. Ils sont alors plus volumineux.

- **Rôle de la concentration du ferrofluide.** L'étude de ce paramètre a montré que plus le ferrofluide ajouté est concentré et plus les agrégats obtenus sont gros. Ceci peut s'expliquer aisément à l'aide du mécanisme proposé puisque, une fois l'émulsion formée, à taille égale, ses gouttelettes contiennent davantage de nanoparticules, ce qui est donc également le cas des agrégats obtenus après évaporation de l'eau des gouttelettes.
- **Rôle de la concentration finale de la dispersion dans le PDMS.** Ce paramètre est un peu plus délicat à analyser à l'aune du mécanisme proposé ici. Une analyse qui peut être proposée à son sujet serait que, au fur et à mesure que des nanoparticules sont dispersées dans le PDMS, elles accaparent tous les silanes présents dans le mélange Sylgard 184 évoqués plus haut. Dès lors que toutes ces molécules sont adsorbées à la surface de nanoparticules, augmenter encore la concentration du mélange n'est possible qu'en formant de gros agrégats, qui minimisent le rapport surface/volume et ainsi la quantité de surface non stabilisée créée pour un nombre de nanoparticules donné.
- **Rôle de la fonctionnalisation des nanoparticules.** L'état de surface des nano-

particules semble avoir peu d'effet sur la structure des dispersions obtenues finalement dans le PDMS. Il pourrait pourtant avoir un effet lors de la formation des émulsions de Pickering, mais celle-ci semble favorable quelle que soit la charge ou la nature de la surface des nanoparticules. Enfin, les interactions interparticulaires semblent peu importer lors de la formation des agrégats, la force motrice à l'œuvre alors mettant en jeu le confinement croissant des particules dans les gouttelettes lorsque la quantité d'eau présente dans l'émulsion diminue.

Bien que simple, ce modèle semble donc en accord avec les différentes observations expérimentales effectuées sur ces systèmes.

### III.5 Bilan et conclusion

Cette partie a permis de résumer les principaux résultats obtenus dans l'étude et la compréhension d'une méthode nouvelle de dispersions de nanoparticules dans une matrice élastomère siliconée. Plusieurs paramètres tels que la vitesse d'ajout du ferrofluide au PDMS, la concentration initiale en nanoparticules de celui-ci ou encore la concentration finale obtenue dans le PDMS ont ainsi été analysés et la conception d'un modèle du mécanisme impliqué a permis de rationaliser leurs effets. Cette étude fournit ainsi des éléments de compréhension permettant d'optimiser les conditions expérimentales pour élaborer un matériau le plus concentré possible pour une finesse de dispersion donnée. Au terme de ce travail, il est désormais possible de préparer des objets de structure contrôlée et bien caractérisée, qui présentent des intérêts variés et dont les propriétés d'hyperthermie magnétique seront étudiées dans le prochain chapitre.

# Chapitre IV

## Hyperthermie magnéto-induite

On appelle couramment hyperthermie magnétique ou magnéto-induite la conversion à l'échelle nanométrique d'une énergie électromagnétique en énergie thermique par des particules magnétiques soumises à une excitation magnétique oscillant à haute fréquence (généralement à radiofréquence). Cette dénomination d'*hyperthermie* n'est en fait pas appropriée puisqu'elle correspond à l'une des applications médicales qui peut être faite de ce phénomène. Cependant, comme l'étude de l'échauffement de nanoparticules magnétiques dans ces conditions est principalement motivée par le développement de nouveaux traitements thérapeutiques, ce terme demeure communément employé. Bien que cette thèse ne traite pas de l'étude de systèmes biologiques, les questions qui y sont soulevées en terme d'hyperthermie magnétique sont liées à des problèmes fréquemment rencontrés lors des applications médicales, où les nanoparticules sont dispersées dans des milieux très complexes. Dans ce chapitre, nous passerons donc tout d'abord en revue les stratégies thérapeutiques ainsi que les principaux défis techniques de ce nouveau type de traitement clinique. Un modèle physique du phénomène d'échauffement des particules à l'échelle microscopique sera ensuite décrit. Enfin, deux méthodes de mesure seront exposées ainsi que les principaux résultats obtenus à l'aide de celles-ci, pour différents systèmes plus ou moins complexes. Nous reviendrons notamment sur la mesure des propriétés d'échauffement des objets caractérisés dans les chapitres précédents et considérerons en particulier le rôle de l'agrégation, rencontré fréquemment par ailleurs dans les études *in vivo* rapportées dans la littérature.

### IV.1 Applications médicales

L'usage de nanoparticules magnétiques à des fins thérapeutiques de traitement contre le cancer par génération de chaleur à proximité de cellules cancéreuses a été proposé dès 1993 par Jordan *et al.* [131]. De nombreuses études ont été menées depuis, tant sur le plan purement théorique qu'expérimental, *in vitro* ou *in vivo*. Moultes revues ont été publiées à ce sujet, notamment celles de Dutz et Hergt [132], de Kumar *et al.* [133] ou encore de Kozissnik *et al.*

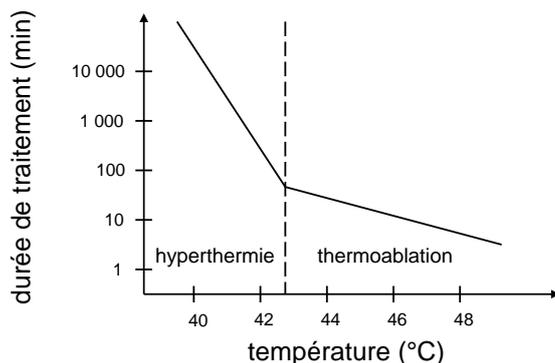


Fig. IV.1 : Lien empirique entre la durée de traitement et la température nécessaires pour obtenir la destruction cellulaire, par hyperthermie ou thermoablation, d'après [132].

[134], sur lesquelles nous nous appuyerons principalement dans cette partie pour présenter un bref état de l'art en la matière.

#### IV.1.1 Mode d'action

Les nanoparticules magnétiques ont tout d'abord été introduites dans les thérapies anticancéreuses pour la destruction de tumeurs par *hyperthermie*. Ce type de traitement, qui peut par ailleurs être activé par diverses sources de chaleur (ultra-sons focalisés, micro-ondes, nanoparticules excitées optiquement ou magnétiquement...) consiste à provoquer une élévation de température au-dessus de la température physiologique, déclenchant alors la mort cellulaire par apoptose [135]. Si le seuil de température à atteindre dépend de nombreux paramètres tels que l'acidité du milieu cellulaire ou encore la durée du traitement, on trouve des ordres de grandeurs de l'ordre de 41 à 43°C dans la littérature [136]. Des températures plus élevées entraînent une destruction immédiate des cellules ; on parle alors de *thermoablation*. Ici encore, différents seuils de température sont rapportés dans la littérature. Ceux-ci sont plus élevés que pour l'hyperthermie et on note par exemple une température de 46°C selon Johannsen *et al.* [137]. Afin de prendre en compte davantage de paramètres, le concept de *dose thermique* a été proposé et utilisé dans plusieurs études [137, 138]. S'appuyant sur plusieurs résultats concordants [139, 140], Dutz et Hergt proposent un lien exponentiel empirique entre la température et la durée de traitement nécessaire, ce qui est résumé dans la figure IV.1. Notons enfin que l'élévation de température peut également être couplée à d'autres techniques telles que l'irradiation ou encore l'administration de médicaments pour détruire plus efficacement les cellules cancéreuses [141, 142, 143].

Une dernière utilisation thérapeutique des nanoparticules magnétiques actuellement en pleine expansion concerne le relargage contrôlé de substances médicamenteuses. Une première étude mettant en jeu des particules millimétriques de samarium-cobalt excitées magnétiquement pour contrôler le relargage d'insuline a été publiée en 1987 par Kost *et al.* [144], mais

c'est seulement à partir des années 2000 que ce type de stratégie a été mis en place en faisant intervenir des nanoparticules, avec notamment l'utilisation par Lu *et al.* de nanoparticules de cobalt recouvertes d'or de 3 nm de diamètre pour contrôler la perméabilité de membranes formées à l'aide de couches de polyélectrolytes [145]. La libération de chaleur par les nanoparticules est alors utilisées dans deux types de mécanismes : le relargage par destruction de liaisons comme illustré par N'Guyen *et al.* [146] ou par augmentation de perméabilité de membrane encapsulant les principes actifs [147].

Notons enfin que le caractère magnétique des nanoparticules peut également être exploité pour d'autres applications médicales, conjuguant ainsi les atouts des objets obtenus. Par exemple, outre leurs propriétés d'échauffement, les nanoparticules magnétiques peuvent être utilisées comme agents de contraste en IRM permettant d'améliorer la visualisation des zones où elles sont accumulées (on parle alors de *théranostique*, néologisme obtenu par contraction des termes de thérapie et de diagnostique) [148, 149].

#### IV.1.2 Paramètres cliniques

De nombreux paramètres doivent être pris en compte pour pouvoir appliquer les traitements proposés ici à des patients. En 2003, Dewhirst et Sneed [150] écrivaient à propos de l'hyperthermie en général que *l'utilisation de nouvelles technologies à des fins thérapeutiques se heurte à de nombreuses difficultés lors des essais cliniques de Phase III* et qu'il peut être *délicat à ce stade d'arriver à démontrer des bénéfices thérapeutiques certains*. Notons néanmoins que des résultats encourageants dans la lutte contre le glioblastome multiforme (une tumeur primitive du cerveau) ont été apportés en 2010 par Jordan *et al.* [143] grâce à la thérapie Nanotherm<sup>TM</sup> développée par la société allemande Magforce, créée en 1997 par Jordan et ses collaborateurs. Comme nous allons le voir dans cette partie, la mise en œuvre de l'hyperthermie induite par des nanoparticules excitées magnétiquement souffre de nombreuses contraintes cliniques qui doivent être surmontées avant d'envisager une généralisation de ce type de traitement.

##### IV.1.2.1 Nature des nanoparticules

Tout d'abord, les nanoparticules utilisées doivent être inoffensives pour le patient et stables chimiquement en conditions physiologiques. Pour cette raison, on relève dans la littérature l'emploi de nanoparticules d'oxyde de fer, biocompatibles, ou encore le recours à des nanoparticules cœur-coquille comme par exemple Villanueva *et al.* qui démontrent que des nanoparticules d'oxyde de manganèse sont rendues biocompatibles par un enrobage d'une coquille de silice [151]. D'autres études [152, 153] ont également montré l'importance de la fonctionnalisation de surface des nanoparticules magnétiques utilisées, mettant en avant en particulier l'intérêt du dextran par rapport à d'autres traitements comme une couche d'aminosilane ou encore d'acide laurique, moins appropriés. Notons que cette notion de biocompatibilité

étudiée dans la littérature concerne généralement les interactions des nanoparticules avec des cellules et que la question de la voie d'élimination des particules par l'organisme est en revanche rarement traitée. Il a néanmoins été montré dans plusieurs articles que les nanoparticules d'oxyde de fer sont dégradées *in vitro* par des lysosomes [154], *in vivo* lorsqu'elles sont injectées à des souris [155, 156].

#### IV.1.2.2 Mode d'administration

Deux modes d'administration des nanoparticules sont principalement recensés dans la littérature. Le premier consiste à injecter directement les nanoparticules dans la tumeur. Les difficultés rencontrées sont alors nombreuses : inhomogénéité de la répartition des particules, insolubilité de la dispersion dans les tissus, etc. [157]. Des travaux plus récents [139] s'orientent vers des injections à plusieurs endroits pour pallier ces problèmes.

L'autre stratégie également développée consiste à injecter des nanoparticules dans la circulation sanguine et à les laisser atteindre les cellules cancéreuses pour y être incorporées par effet dit *EPR* (en anglais, *enhanced permeability and retention*), c'est-à-dire par effet d'augmentation de la perméabilité liée à l'angiogénèse et de la rétention d'objet nanométriques dans les cellules cancéreuses. Deux contraintes s'ajoutent alors pour les nanoparticules pouvant être utilisées pour ce type d'injection :

- **une contrainte de taille** : si elles sont de diamètre inférieur à 10 nm, les nanoparticules peuvent s'échapper des vaisseaux sanguins et passer dans le liquide extracellulaire. En revanche, si elles sont de taille supérieure à 50 nm, elles sont généralement éliminées par phagocytose,
- **une contrainte de stabilité colloïdale** : soumises aux contraintes des fluides biologiques, les nanoparticules s'agrègent si elles ne sont pas recouvertes d'une fonctionnalisation idoine, ce qui nuit à leur circulation et peut diminuer leur efficacité thérapeutique.

Notons par ailleurs qu'une fonctionnalisation *ad hoc* peut être effectuée en recouvrant les particules de molécules permettant un ciblage des cellules cancéreuses telles que des anticorps, par exemple.

#### IV.1.2.3 Champs magnétiques employés

Comme cela va être décrit dans la suite de ce chapitre, la puissance dissipée sous forme de chaleur par les nanoparticules dépend des caractéristiques d'amplitude et de fréquence du champ magnétique appliqué. Ces champs magnétiques pouvant par ailleurs avoir des effets sur le reste du corps par induction de courants de Foucault, les valeurs retenues habituellement correspondent à celles utilisées par Johannsen *et al.* dans [137], à savoir  $10 \text{ kA m}^{-1}$  à 100 kHz et présentées un peu plus tôt par Jordan *et al.* [158]. Ceci est en accord avec des calculs sur des modèles théoriques publiés en 1984 et qui préconisent d'effectuer les traitements à une

fréquence inférieure à 200 kHz [159].

Il existe également des contraintes technologiques importantes concernant la génération des champs magnétiques permettant les traitements envisagés. Un développement important de cette instrumentation impliquant des électroaimants soumis à des courants intenses de fréquence élevée doit être mené de paire pour permettre une thérapie optimale [160].

### IV.1.3 Bilan

Comme nous avons pu le voir au cours des paragraphes précédents, la mise en place de traitements thérapeutiques contre le cancer par hyperthermie à l'aide de nanoparticules stimulées par un champ magnétique radiofréquence est difficile et présente encore de nombreux défis. Au cours de ce chapitre, on s'attachera dans un premier temps à décrire l'effet de paramètres classiques tels que la taille des particules ou encore les caractéristiques du champ magnétique sur les propriétés d'échauffement des nanoparticules. De nombreux articles de la littérature semblent tournés vers la quête de la particule entéléchique, celle qui produira l'échauffement adéquat dans la gamme de fréquence et d'amplitude appropriée pour une taille et une cytotoxicité adaptées. Cependant, comme certains auteurs le soulignent [161, 132], les nanoparticules se comportent très différemment *in vitro* et *in vivo*. Les expériences décrites dans ce chapitre porteront sur des nanoparticules déjà bien caractérisées et une attention particulière sera portée à leur stabilisation colloïdale. Leurs propriétés d'échauffement seront ainsi étudiées dans des conditions spécifiques d'agrégation et/ou de viscosité.

## IV.2 Mécanisme

Comme cela a été expliqué dans le premier chapitre (en I.2), les propriétés magnétiques de nanoparticules monodomaines peuvent être décrites par un moment dipolaire magnétique orienté selon l'axe de facile aimantation de la particule. Plongé dans un champ magnétique, le moment dipolaire des nanoparticules tend à suivre le sens et la direction du champ magnétique imposé, minimisant ainsi son énergie magnétique. Celui-ci variant à haute fréquence dans le cadre que nous étudions ici, les nanoparticules ne peuvent changer d'aimantation instantanément et le mouvement du moment magnétique est soumis à des forces de friction qui seront décrites par la suite. Ce sont ces forces dissipatives qui causent la conversion d'énergie électromagnétique en chaleur. Une vision macroscopique de ce phénomène consiste à considérer l'évolution de l'aimantation  $\vec{M}$  des nanoparticules en fonction de l'excitation magnétique  $\mu_0 \vec{H}$  à laquelle elles sont soumises. Lorsque la période d'excitation,  $T$ , est grande devant le temps caractéristique de réorientation du moment dipolaire,  $\tau$ , on observe une courbe d'aimantation réversible similaire à celles exposées en I.2 et aucune chaleur n'est produite. En revanche, lorsque  $T$  et  $\tau$  sont du même ordre de grandeur, un cycle d'hystérésis apparaît et son aire est égale à l'énergie volumique dissipée par les nanoparticules sous forme de chaleur en une période  $T$ . Le rôle clef de ce cycle d'hystérésis dynamique a été postulé dès 1998 par

Hergt *et al.* [162] et les mécanismes microscopiques à l'origine de celui-ci ont été modélisés par Rosensweig dans deux articles de 2000 et 2002 [163, 164] et dont sont résumés ici les principaux résultats.

### IV.2.1 Relaxations

Le modèle de Rosensweig s'appuie sur la description de deux modes de relaxation de nanoparticules plongées dans un champ magnétique oscillant. Il fait intervenir deux types de mouvement du moment dipolaire, se référant aux travaux de Shliomis [165] :

1. un mouvement de rotation interne à la particule du moment magnétique (figure IV.2), appelé *relaxation de Néel*, et dont le temps caractéristique  $\tau_N$  est égal à :

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_v V_{NP}}{k_B T}\right) \quad (\text{IV.2.1})$$

où  $K_v$  est l'anisotropie magnétique volumique du matériau,  $V_{NP}$  le volume des nanoparticules,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $\tau_0$  une constante de temps qui sera prise égale à 1 ns (on trouve dans la littérature des valeurs s'échelonnant de  $1 \cdot 10^{-13}$  à  $1 \cdot 10^{-8}$  s [166, 167]),

2. un mouvement de rotation de la particule elle-même (figure IV.2), appelé *relaxation de Brown*, et dont le temps caractéristique  $\tau_B$  est égal à :

$$\tau_B = \left(\frac{3\eta V_h}{k_B T}\right) \quad (\text{IV.2.2})$$

où  $\eta$  est la viscosité du milieu dispersant et  $V_h$  le volume hydrodynamique des nanoparticules.

On considère alors le temps caractéristique global  $\tau$  de ces deux processus se déroulant en parallèle comme étant égal à la moyenne harmonique des deux temps caractéristiques :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (\text{IV.2.3})$$

Comme le montre la figure IV.3, dans la plupart des cas, le temps  $\tau$  est assimilable au temps caractéristique de relaxation du mécanisme le plus rapide.

Trois grandeurs sont prépondérantes pour déterminer si les nanoparticules suivent essentiellement une relaxation brownienne ou néelienne :

- **l'anisotropie magnétique**,  $K_v$  : cette grandeur correspond à l'énergie volumique à fournir pour retourner le moment magnétique d'une particule sur son axe de facile aimantation. Il permet de distinguer deux types de matériaux magnétiques : ceux dits *durs* lorsque  $K_v$  est élevée et pour lesquels il est nécessaire de fournir une grande énergie pour retourner leur aimantation et ceux dits *doux*, de constante  $K_v$  faible et dont l'aimantation peut être retournée facilement. Les nanoparticules faites de matériaux

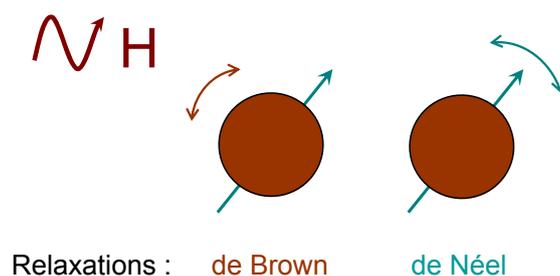


Fig. IV.2 : Représentation schématique des deux modes de relaxation de nanoparticules soumises à un champ magnétique radiofréquence.

durs comme le ferrite de cobalt ( $K_v \sim 100 \text{ kJ m}^{-3}$ ) présentent une relaxation néelienne très lente : leur relaxation est donc généralement purement brownienne. À l'inverse, les matériaux doux comme la maghémite ( $K_v \sim 10 \text{ kJ m}^{-3}$ ) suivent plutôt une relaxation néelienne.

- comme on peut le voir sur la figure IV.3, **la taille des nanoparticules** joue également un rôle prépondérant sur le mode de relaxation, à travers  $V_{NP}$  (et  $V_h$ , lié à  $V_{NP}$ ). Ainsi, selon la figure IV.3, des nanoparticules de maghémite de 5 nm de diamètre dans l'eau ont un comportement néelien, tandis que celles de 20 nm suivent plutôt une relaxation brownienne. Les deux temps de relaxation sont croissants avec la taille des nanoparticules, mais la dépendance pour la relaxation brownienne est linéaire tandis qu'elle est exponentielle pour la relaxation néelienne.
- enfin, **la viscosité du milieu dispersant** joue également un rôle sur le mode de relaxation impliqué. Plus la viscosité du milieu est importante, plus la relaxation brownienne sera lente. Par exemple, comme on peut le lire sur la figure IV.3, des nanoparticules de ferrite de cobalt de 8 nm de diamètre ont une relaxation brownienne dans l'eau, néelienne dans le glycérol.

Ces deux mécanismes présentés ici offrent une vision microscopique des mécanismes à l'origine de la dissipation d'énergie électromagnétique sous forme de chaleur par des nanoparticules magnétiques monodomaines. Il s'agit maintenant de faire le lien entre ces propriétés et l'élévation de température macroscopique observée.

## IV.2.2 Pouvoir chauffant

### IV.2.2.1 Susceptibilité dynamique

Ce paragraphe reprend pour partie le raisonnement développé par Fortin dans sa thèse [169] et la démonstration menée par Rosensweig dans [164]. Il propose une brève démonstration du calcul de l'énergie dissipée thermiquement par des nanoparticules magnétiques **monodisperses** soumises à une excitation sinusoïdale  $H(t) = H_0 \cos(\omega t)$  en considérant

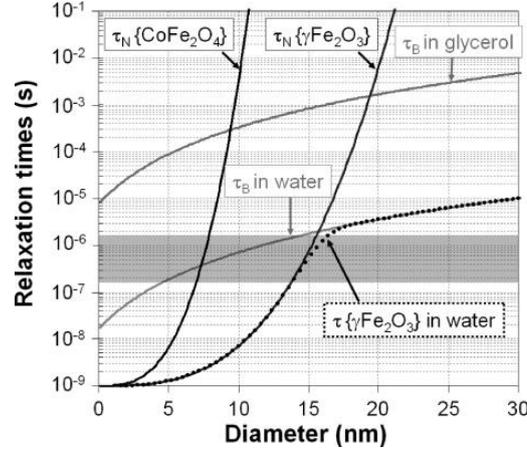


Fig. IV.3 : Temps caractéristiques de relaxation en fonction du diamètre des nanoparticules pour deux matériaux (ferrite de cobalt et maghémite) et deux milieux dispersant (eau et glycérol), reproduit de [168], avec autorisation.

l'aimantation  $\vec{M}$  et l'excitation magnétique  $\vec{H}$  comme colinéaires. L'évolution temporelle de l'aimantation  $M(t)$  peut être décrite par l'équation suivante (reprenant le modèle proposé par Shliomis pour un fluide au repos [170]) :

$$\frac{dM(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(M_0(t) - M(t)) \quad (\text{IV.2.4})$$

où  $M_0(t)$  est l'aimantation donnée par la loi de Langevin pour une excitation  $H(t)$  (voir I.2) et qui correspond donc à l'aimantation que prendrait l'échantillon soumis à l'excitation  $H(t)$  si la relaxation était instantanée :

$$M_0(t) = m_s \phi \mathcal{L}(\xi(t)) \quad (\text{IV.2.5})$$

Or, en se plaçant dans le cadre **d'une réponse linéaire** de l'aimantation à l'excitation magnétique *via* une susceptibilité  $\chi'$  en phase et  $\chi''$  en quadrature de phase (cette hypothèse est qualifiée de *modèle linéaire*), il vient :

$$M(t) = \chi H(t) = \chi' H_0 \cos(\omega t) + \chi'' H_0 \sin(\omega t) \quad (\text{IV.2.6})$$

*Remarque* : cela revient à poser, en notation complexe (avec  $j$  tel que  $j^2 = -1$ ) :

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - j\chi''(\omega)$$

On fera également l'hypothèse que l'excitation magnétique est telle que l'aimantation à l'équilibre  $M_0$  est proportionnelle à l'excitation magnétique *via* la susceptibilité statique  $\chi_0$  dont

l'expression est donnée par l'équation I.2.5 :

$$M_0(t) = \chi_0 H(t) = \chi_0 H_0 \cos(\omega t) \quad (\text{IV.2.7})$$

Dans ce cadre, on peut alors réécrire l'équation IV.2.4 :

$$\frac{d}{dt}(\chi H(t)) = \frac{1}{\tau}(\chi_0 H(t) - M(t)) \quad (\text{IV.2.8})$$

$$i.e. \quad -\chi' \omega \sin(\omega t) + \chi'' \omega \cos(\omega t) = \frac{1}{\tau}(\chi_0 \cos(\omega t) - \chi' \cos(\omega t) - \chi'' \sin(\omega t)) \quad (\text{IV.2.9})$$

et il vient alors, la relation IV.2.9 étant valable à tout instant  $t$  :

$$\chi' = \chi_0 \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{et} \quad \chi'' = \chi_0 \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{IV.2.10})$$

Ces relations correspondent à une relaxation décrite par la théorie de Debye, qui s'applique également à la polarisation dans les diélectriques. On remarque que le terme  $\chi'(\omega)$ , qui correspond au terme en phase, a un comportement de fonction de transfert de filtre passe-bas (figure IV.4) :

- il est égal à  $\chi_0$  lorsque la fréquence d'excitation (à laquelle  $\omega$  est proportionnelle) est telle que  $\omega\tau \ll 1$ , ce qui correspond alors au cas statique abordé en I.2,
- il tend vers 0 pour une période du champ magnétique très petite (*i.e.* une fréquence excitatrice très grande) devant le temps de relaxation des dipôles, ce qui correspond à des oscillations de champ trop rapides pour que le système en soit affecté. L'aimantation n'est alors pas modifiée.

Le terme  $\chi''(\omega)$ , qui correspond au terme en quadrature de phase, c'est-à-dire de dissipation, a, quant à lui, un comportement de fonction de transfert de filtre passe-bande (figure IV.4) :

- il tend vers 0 pour une fréquence basse ou très grande (correspondant à une période d'oscillation très petite devant  $\tau$ ). Cela correspond aux deux situations limites analysées pour  $\chi'$  où l'excitation magnétique ne peut effectivement pas provoquer de dissipation d'énergie sous forme de chaleur.
- il est maximal et égal à  $\chi_0/2$  à la résonance, caractérisée par la condition  $\omega\tau = 1$ .

#### IV.2.2.2 Puissance dissipée et cycles d'hystérésis

Comme cela a été dit plus haut, la puissance dissipée par un ferrofluide est proportionnelle à l'aire du cycle d'hystérésis décrit par son aimantation  $M$  en fonction de l'excitation magnétique appliquée  $\mu_0 H$ . On peut démontrer ce résultat par le raisonnement suivant, développé par Rosensweig [164] et détaillé par Fortin dans [169]. Considérons le système d'étude constitué du ferrofluide soumis à une excitation par un champ magnétique radiofréquence comme étant adiabatique. D'après le premier principe de la thermodynamique, sa variation

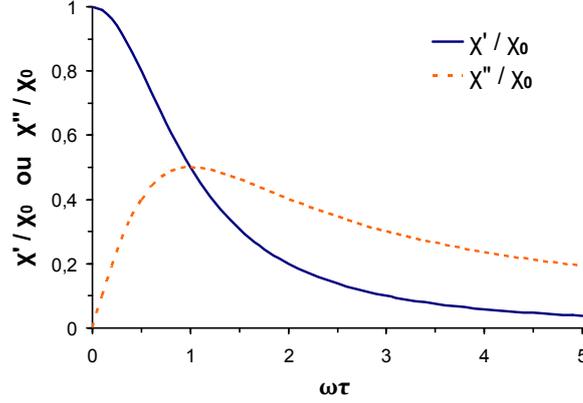


Fig. IV.4 : Évolutions des susceptibilités  $\chi'$  et  $\chi''$  normalisées par  $\chi_0$  en fonction de  $\omega\tau$ , calculées à l'aide des équations IV.2.10.

d'énergie interne volumique est donc égale à :

$$\begin{aligned}
 du &= \delta q + \delta w \\
 &= \delta w && \text{(le système étant adiabatique : } \delta q = 0) \\
 &= \vec{H} \cdot d\vec{B} && \text{(expression générale du travail des forces magnétiques)} \\
 &= HdB && \vec{H} \text{ et } \vec{B} \text{ étant colinéaires} \quad \text{(IV.2.11)}
 \end{aligned}$$

Il est ensuite possible de calculer la variation d'énergie interne volumique moyenne sur une période  $T$ ,  $\langle \Delta u \rangle_T$ , :

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta u \rangle_T &= \oint_T HdB \\
 &= \int_0^T \left( \frac{B}{\mu_0} \frac{\partial B}{\partial t} - \mu_0 M \frac{\partial H}{\partial t} - \mu_0 M \frac{\partial M}{\partial t} \right) dt \\
 &= \mu_0 \oint_T (MdH) \quad \text{car } \left\langle B \frac{\partial B}{\partial t} \right\rangle_T = 0 \text{ et } \left\langle M \frac{\partial M}{\partial t} \right\rangle_T = 0 \quad \text{(IV.2.12)}
 \end{aligned}$$

L'équation IV.2.12 montre bien que l'énergie communiquée au ferrofluide est égale à l'aire du cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction de l'excitation magnétique,  $M = f(\mu_0 H)$ .

Or, la grandeur qu'il est important de calculer ici est celle qui permet de mettre en lumière l'échauffement dynamique de l'échantillon, c'est-à-dire la puissance volumique dissipée par l'échantillon sous forme de chaleur,  $\langle p \rangle_T$ . Normalisée par la masse de nanoparticules présentes dans le milieu, elle est appelée puissance spécifique de perte, SLP (en anglais, *Specific Loss Power*), ou vitesse spécifique d'absorption, SAR (*Specific Absorption Rate*) qui qualifie exactement la même grandeur mais par un terme hérité de l'application médicale pour l'hyperthermie [171, 131].

On peut donc calculer :

$$\begin{aligned}
\langle p \rangle_T &= \left\langle \frac{\partial u}{\partial t} \right\rangle_T \\
&= -\frac{\mu_0}{T} \int_0^T M \frac{\partial H}{\partial t} dt \\
&= -\frac{\mu_0}{T} \int_0^T (\chi' H_0 \cos(\omega t) + \chi'' H_0 \sin(\omega t)) (-\omega H_0 \sin(\omega t)) dt \quad \text{d'après IV.2.6} \\
&= \frac{\mu_0 \omega H_0^2}{T} \left( \int_0^T \chi' \cos(\omega t) \sin(\omega t) dt + \int_0^T \chi'' \sin^2(\omega t) dt \right) \\
&= \frac{1}{2} \mu_0 \omega H_0^2 \chi'' \quad \text{(IV.2.13)}
\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \mu_0 \omega H_0^2 \chi_0 \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad \text{d'après IV.2.9} \quad \text{(IV.2.14)}$$

On peut alors proposer, dans le cadre du modèle développé dans les parties précédentes, une expression analytique de la SLP (avec  $\phi$  la fraction volumique des nanoparticules dispersées et  $\rho$  leur masse volumique) :

$$\text{SLP} = \frac{\langle p \rangle_T}{\rho \phi} \quad \text{(IV.2.15)}$$

$$= \frac{\mu_0 H_0^2 \chi_0}{2 \rho \phi} \frac{\omega^2 \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad \text{(IV.2.16)}$$

$$= \frac{(\mu_0 m_s H_0)^2 V_{NP}}{6 \rho k_B T} \frac{\omega^2 \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad \text{d'après I.2.5} \quad \text{(IV.2.17)}$$

L'expression IV.2.17 définit ainsi la SLP de dispersions de nanoparticules à partir de grandeurs expérimentales connues ou rapportées dans la littérature. Voyons maintenant l'influence sur la valeur de la SLP des différents paramètres qui viennent d'être mis en lumière.

## IV.2.3 Bilan

### IV.2.3.1 Facteurs influençant la SLP

Les expressions présentées en IV.2.16 et en IV.2.17 permettent de prédire l'évolution de la SLP avec divers paramètres. Tout d'abord, en ce qui concerne le champ magnétique radiofréquence appliqué :

- **l'amplitude**  $H_0$  : la SLP suit une évolution croissante quadratique avec l'amplitude de l'excitation magnétique. Notons que cette dépendance est une conséquence directe de l'hypothèse de linéarité qui, comme cela sera discuté plus bas, n'est pas vérifiée à haut champ.
- **la fréquence**  $f = \omega/2\pi$  : on voit que cette grandeur intervient dans un terme de type passe-haut (et non plus passe-bande comme pour la susceptibilité  $\chi''$ ). Si  $\omega \ll 1/\tau$ ,

la SLP suit une croissance en quadrature avec  $\omega$ . La plupart des auteurs considèrent pourtant que cette croissance est linéaire car, sur la gamme de fréquences étudiées, l'évolution quadratique est linéarisable. À l'inverse, si  $\omega \gg 1/\tau$ , la SLP est indépendante de la fréquence d'excitation.

On voit que la SLP dépend fortement des caractéristiques d'excitation magnétique. Chaque mesure de SLP doit donc être assortie de ces paramètres pour pouvoir la comparer à d'autres expériences. Kallumadil *et al.* ont introduit une nouvelle grandeur dans [172], nommé pouvoir intrinsèque de perte ou ILP (*Intrinsic loss power*) et qui consiste à normaliser la SLP par l'amplitude du champ  $H_0$  au carré et par la fréquence  $f$  de l'excitation magnétique exercée sur le ferrofluide. Cette grandeur permet en effet de comparer des expériences réalisées dans des conditions différentes [173] mais est malheureusement fréquemment employée dans la littérature hors du cadre de validité des hypothèses permettant d'utiliser cette normalisation.

Ensuite, la SLP dépend également de certaines propriétés des nanoparticules :

- **le volume** des nanoparticules  $V_{NP}$ , directement lié à leur volume hydrodynamique  $V_h$  : comme on l'a vu en IV.2.1, la taille peut jouer un rôle important sur la valeur de  $\tau$ , et donc celle de  $\omega\tau$ . Par ailleurs, comme on le voit dans l'expression de la SLP (équation IV.2.17), celle-ci est proportionnelle à  $V_{NP}$ , ce qui montre l'importance jouée par cette grandeur, comme cela sera d'ailleurs mis en évidence expérimentalement dans la suite de ce chapitre.
- **l'anisotropie magnétique**  $K_v$  : si elle n'apparaît pas directement dans l'expression de la SLP, on a vu en IV.2.1 qu'elle jouait un rôle déterminant sur la valeur de  $\tau$ .

Deux principaux facteurs sont donc importants dans le choix des nanoparticules : leur taille et le matériau dont elles sont constituées. Notons par ailleurs que leur forme joue également un rôle dans leur capacité d'échauffement [174, 175] mais qu'elle n'est ici prise en compte que *via* l'anisotropie magnétique des nanoparticules (contenant un terme d'anisotropie de forme). Les grandeurs caractéristiques des nanoparticules que sont leur masse volumique  $\rho$  et leur aimantation à saturation  $m_s$  rentrent également dans l'expression de la SLP mais sont peu discutées dans la littérature. Étant moins caractéristiques et variant moins d'un matériau à un autre, elles sont en effet moins déterminantes que l'anisotropie magnétique.

### IV.2.3.2 Limites du modèle

Comme cela a été annoncé en introduction de cette partie, le modèle développé par Rosensweig ne s'applique qu'à des nanoparticules **monodomains**. En effet, pour des particules plus volumineuses, deux modes de dissipation supplémentaires ont été mis en évidence : l'induction de courants de Foucault dans les nanoparticules métalliques ainsi que les mécanismes de déplacement des parois de Bloch délimitant les différents domaines magnétiques de Weiss impliqués également dans les cycles d'hystérésis statique [176]. Les nanoparticules étudiées dans le cadre de cette thèse sont monodomains et peuvent être simplement décrites dans le cadre du modèle de Rosensweig.

Par ailleurs, il est important de noter que ces calculs s'appliquent à une population **monodisperse** de nanoparticules. Comme cela a été discuté dans le chapitre I (en I.1.2), cette hypothèse n'est pas adaptée aux particules utilisées expérimentalement et il conviendra donc d'intégrer les relations développées précédemment sur les distributions de tailles mesurées. Notons que, dans l'expression IV.2.16, deux grandeurs dépendent de la taille des nanoparticules :  $\chi_0$  d'une part (essentiellement *via*  $V_{NP}$ ) et  $\tau$ , d'autre part (essentiellement *via*  $V_{NP}$  et  $V_h$ ). Cependant, il est nécessaire de calculer tout d'abord la puissance volumique moyenne dissipée,  $\langle p \rangle_{T,r}$ , avant de la normaliser par la fraction massique en nanoparticules (équation IV.2.15). En effet, cette normalisation permet d'éliminer le terme en  $\phi$  dans l'expression de la SLP dans l'équation IV.2.17 pour des particules monodisperses mais il est nécessaire de tenir compte de ce terme dans l'intégration sur une distribution polydisperse car il quantifie une pondération volumique sur la distribution en taille des nanoparticules. Notons d'ailleurs que ce point est trop souvent ignoré par les auteurs qui sous-estiment alors le rôle joué par les nanoparticules les plus volumineuses. En notant  $P(r)$  la densité de probabilité pour un rayon  $r$ , il vient :

$$\langle \text{SLP} \rangle_r = \int_r \text{SLP}(r) P(r) dr \quad (\text{IV.2.18})$$

$$\begin{aligned} &= \int_r \frac{\langle p(r) \rangle_T}{\rho \phi} P(r) dr \\ &= \frac{\mu_0 H_0^2}{2\rho \phi} \int_r \frac{\omega^2 \tau(r) \chi_0(r)}{1 + (\omega \tau(r))^2} P(r) dr \\ &= \frac{(\mu_0 m_s H_0)^2}{6\rho \phi k_B T} \int_r \phi(r) V_{NP}(r) \frac{\omega^2 \tau(r)}{1 + (\omega \tau(r))^2} P(r) dr \\ &= \frac{(\mu_0 m_s H_0)^2}{6\rho \phi k_B T} \int_r \frac{r^3 \phi}{\int_{r'} r'^3 P(r') dr'} V_{NP}(r) \frac{\omega^2 \tau(r)}{1 + (\omega \tau(r))^2} P(r) dr \\ &= \frac{(\mu_0 m_s H_0)^2}{6\rho k_B T} \int_r \frac{r^3}{\int_{r'} r'^3 P(r') dr'} V_{NP}(r) \frac{\omega^2 \tau(r)}{1 + (\omega \tau(r))^2} P(r) dr \end{aligned} \quad (\text{IV.2.19})$$

On utilise ici le rayon  $r$  plutôt que le diamètre  $d$  par simple souci de clarté dans les expressions des intégrales et on note  $\phi$  la fraction volumique totale de maghémite dans l'échantillon et  $\phi(r) = \frac{r^3 \phi}{\int_{r'} r'^3 P(r') dr'}$  la fraction volumique occupée par une nanoparticule de rayon  $r$  dans l'échantillon.

Par ailleurs, une seconde hypothèse, faite lors de l'écriture de l'équation IV.2.7, présente également des limites qui peuvent être rencontrées lors de mesures expérimentales. Il s'agit de l'hypothèse consistant à considérer que l'aimantation est **toujours proportionnelle** à l'excitation  $H$ , ce qui n'est vérifié en réalité qu'à basse valeur de  $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$  (*i.e.* à bas champ), une condition dont la limite en amplitude de champ  $H_0$  est d'autant plus basse que les particules sont volumineuses.

Enfin, comme cela a été abordé au cours du paragraphe précédent, la SLP ne dépend pas

explicitement de la fraction volumique  $\phi$  en nanoparticules : cela n'est vérifié que lorsque les interactions magnétiques interparticulaires sont négligeables. Nous reviendrons sur le cadre de validité de cette hypothèse par la suite.

### IV.3 Techniques et dispositifs de mesures de SLP

Dans cette partie seront abordées les premiers aspects expérimentaux de l'étude du pouvoir chauffant des nanoparticules magnétiques, avec tout d'abord la génération d'un champ magnétique permettant leur échauffement puis la mesure de l'énergie dissipée par deux techniques, calorimétrique tout d'abord et magnétique ensuite.

#### IV.3.1 Génération d'une excitation magnétique radiofréquence

La génération d'une excitation magnétique à haute fréquence constitue un défi technique qui est encore problématique lorsqu'il s'agit de générer un champ magnétique homogène sur une large région de l'espace, comme cela a été souligné plus haut pour la mise en place de traitements cliniques. Les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées à l'aide d'un dispositif commercial, l'appareil Magnetherm de la compagnie Nanotherics. Cet appareil est constitué principalement d'un circuit LC excité à sa fréquence de résonance et dont on exploite le champ magnétique induit au centre de la bobine. Une cartographie de ce champ par simulation par éléments finis (à l'aide du logiciel FEMM, figure IV.5) montre que celui-ci est assez homogène dans les échantillons étudiés, contenus dans des eppendorfs de 1,0 cm de diamètre ou des piluliers en verre de 0,7 cm de diamètre. Différentes bobines et condensateurs permettent d'accéder à des fréquences d'excitation allant de 100 à 1000 kHz pour des amplitudes pouvant atteindre 21 mT à certaines fréquences. Les caractéristiques de ces champs ont été déterminées à l'aide d'un magnétomètre constitué d'une simple spire de dimensions connues et aux bornes de laquelle la tension induite a été mesurée à l'aide d'un oscilloscope.

La bobine excitatrice est constituée d'un tube creux en cuivre au milieu duquel circule un flux d'eau. Le fabricant a conçu cette circulation comme un circuit de refroidissement mais il est utilisé ici également comme thermostat, l'eau étant prélevée d'un bain dont la température est contrôlée.

#### IV.3.2 Mesures calorimétriques

##### IV.3.2.1 Principe

Les mesures calorimétriques sont des mesures adaptées aux applications évoquées dans la première partie de ce chapitre puisqu'elles sont fondées sur le suivi de la température d'un échantillon subissant un échauffement dû à l'excitation magnétique des nanoparticules qui le

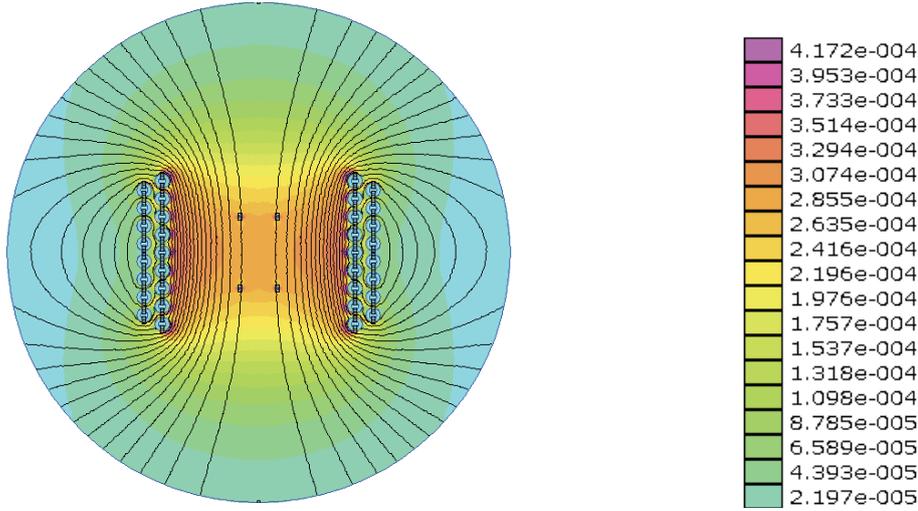


Fig. IV.5 : Cartographie du champ dans le dispositif d'excitation magnétique (pour un courant imposé de 1 A). La bobine d'excitation est vue ici en coupe, les quatre points représentés au centre figurent deux spires et sont distants de 2,0 cm. L'échantillon est placé au centre de la bobine (entre les deux spires), pour une mesure calorimétrique, au centre de la spire supérieure uniquement pour une mesure magnétique. L'échelle du champ magnétique est exprimée en teslas, seules les bornes inférieures des différentes plages de couleur sont reportées ici.

composent. C'est d'ailleurs de la communauté des groupes de recherche étudiant l'hyperthermie que ces mesures sont issues [171, 131] et elles ont été les premières déterminations de SLP mises en place. Elles s'appuient simplement sur la mesure cinétique de l'échauffement  $\frac{\partial \theta}{\partial t}$  provoqué par des dispersions de nanoparticules soumises à une excitation magnétique. En effet, en reprenant l'équation IV.2.15, on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 \text{SLP} &= \frac{\langle p \rangle_T}{\rho \phi} \\
 &= \frac{1}{\rho \phi} \left\langle \frac{\partial u}{\partial t} \right\rangle_T \\
 &= \frac{c_v}{\rho \phi} \left\langle \frac{\partial \theta}{\partial t} \right\rangle_T \quad \text{d'après la première loi de Joule} \quad (\text{IV.3.1})
 \end{aligned}$$

Avec  $c_v$ , capacité calorifique volumique isochore du milieu étudié. Étant donné la faible concentration en nanoparticules dans la plupart des échantillons, on considérera généralement que cette grandeur est égale à la capacité calorifique du milieu dispersant pur.

La formule donnée ici pour la SLP s'appuie sur une hypothèse d'adiabaticité pour le système constitué de l'échantillon. Cette hypothèse sera considérée comme valable aux temps courts, les transferts thermiques étant supposés plus lents que l'échauffement de l'échantillon provoqué par la dissipation thermique d'énergie électromagnétique des nanoparticules.

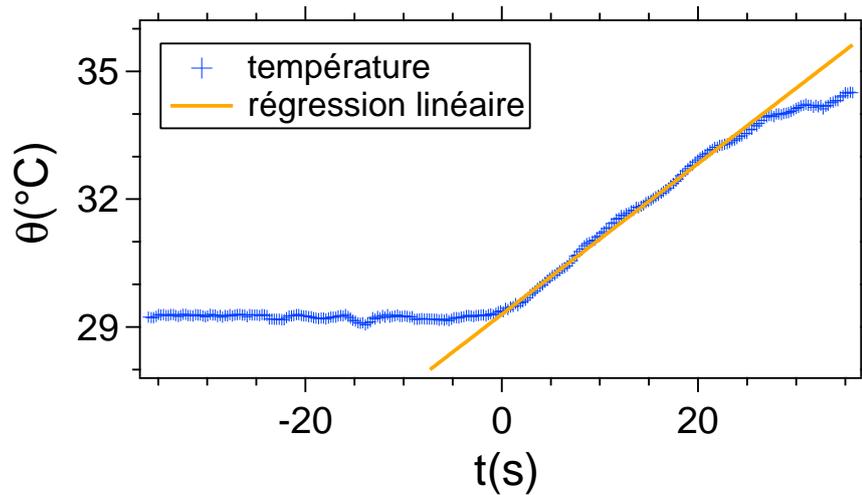


Fig. IV.6 : Détermination de la vitesse d'échauffement pour calculer une SLP. Dans cet exemple, une excitation magnétique est appliquée au bout de 36 secondes, à l'instant  $t = 0$  sur la figure. Une régression linéaire (ligne continue orange) effectuée sur les 150 premiers points expérimentaux (croix bleues) de l'élévation de la température permettent de déterminer la vitesse d'échauffement  $\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right)_{t=0}$ .

### IV.3.2.2 Dispositif expérimental

Suivant le cadre exposé au paragraphe précédent, la procédure suivante est donc appliquée à toutes les mesures effectuées par calorimétrie :

- l'échantillon à mesurer est placé dans la bobine, à champ nul,
- on attend que la température de l'échantillon se soit stabilisée autour de la température du thermostat,
- on applique un champ magnétique radiofréquence à l'échantillon et on mesure concomitamment l'élévation de température de l'échantillon ,
- on détermine la vitesse d'échauffement lors du déclenchement de l'excitation magnétique  $\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right)_{t=0}$  (figure IV.6) et on calcule la SLP à l'aide de l'équation IV.3.1.

La mesure de température est effectuée à l'aide d'un thermomètre à sonde fluorescente (Fluoroptic, Luxtron). En effet, le recours à une sonde de température constituée d'un thermocouple n'est pas adaptée en raison de sa nature métallique sur laquelle pourrait influencer l'excitation magnétique (en induisant des courants de Foucault), perturbant alors la mesure.

### IV.3.2.3 Précision

La principale source d'imprécision dans les mesures de SLP en général est la détermination de la fraction volumique en nanoparticules. En effet, comme cela a été évoqué dans le premier chapitre, la détermination de la concentration en nanoparticules dans un milieu souffre d'une imprécision de l'ordre de 5 à 10 %. En outre, la détermination précise de la pente à l'origine

de l'élévation de température est également délicate à effectuer, notamment lorsque la SLP est faible ou lorsque les nanoparticules sont peu concentrées. Selon le nombre de points sur laquelle elle est calculée, elle peut en effet varier de manière sensible. L'estimation de la capacité calorifique du milieu peut également s'avérer difficile : selon la composition précise du milieu et la température, cette grandeur peut varier de manière importante.

Enfin, la validité de l'hypothèse d'adiabaticité est souvent remise en cause [177, 178] et des modèles plus complexes que la détermination de la pente à l'origine de l'échauffement sont proposés dans la littérature, comme le recours à une modélisation par un polynôme du second degré [177] ou encore une modélisation de l'évolution temporelle de la température par une loi exponentielle [179].

### IV.3.3 Mesures magnétiques

#### IV.3.3.1 Principe

La mesure des cycles d'hystérésis dynamique de l'aimantation des dispersions de nanoparticules en fonction de l'excitation magnétique imposée,  $M = f(\mu_0 H)$ , est celle qui semble la plus intrinsèquement liée au phénomène mesuré comme on l'a montré dans la partie précédente, puisqu'elle permet une mesure directe de l'énergie dissipée. Il s'agit de mesurer l'aimantation des échantillons étudiés en fonction de l'excitation magnétique oscillante appliquée au cours du temps et de calculer ensuite l'aire du cycle d'hystérésis ainsi obtenu. Ce type de mesure est encore peu répandu dans la littérature mais quelques équipes commencent à publier des résultats obtenus à l'aide de déterminations magnétiques de la SLP. Citons notamment les travaux de Beković *et al.* qui ont comparé des mesures calorimétriques à des mesures magnétiques menées à 100 kHz [179], ceux de Carrey *et al.* dont le dispositif de mesure travaillant autour de 50 kHz est décrit en détails dans [180] et qui ont étudié l'influence d'un champ magnétique permanent sur la SLP de nanoparticules [181], ceux de Garaio *et al.*, très récents, qui comparent également des mesures magnétiques (réalisées à l'aide d'un gradiomètre décrit dans [182]) et calorimétriques faites à haute fréquence (de 75 à 1000 kHz) [183] et étudient le rôle de la température sur les cycles d'hystérésis [184] ou encore l'article d'Ota *et al.* qui étudient le rôle de la concentration sur la SLP entre 1 et 500 kHz [185].

#### IV.3.3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif de mesure décrit dans ce chapitre a été développé dans le cadre de cette thèse, aussi bien instrumentalement que pour le traitement du signal. Après de multiples essais infructueux, un instrument très simple, inspiré de [169], a été mis en place. Il s'agit d'un gradiomètre constitué de deux spires coaxiales de 1,0 cm de diamètre et aux bornes desquelles on peut mesurer la tension, individuellement ou conjointement (figure IV.7). L'échantillon est placé au centre de l'une des deux spires uniquement (la spire supérieure). Il est contenu dans un pilulier en verre cylindrique de diamètre 0,7 cm et de longueur 3,1 cm (soit un volume

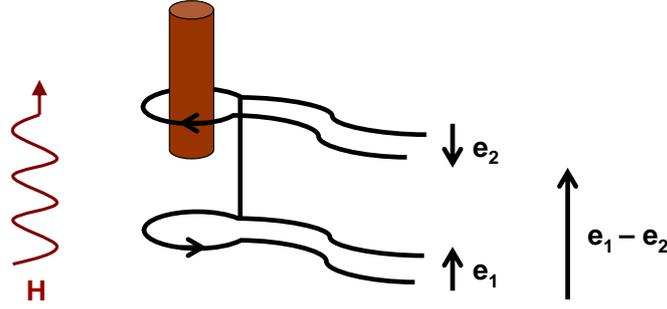


Fig. IV.7 : Schéma de principe du gradiomètre permettant de mesurer l'aimantation dynamique des échantillons.

de 1,2 mL), de tel rapport de forme que l'influence du champ démagnétisant associé sur les mesures effectuées peut être négligée (on trouve dans la littérature un coefficient de champ démagnétisant de l'ordre de 0,04 pour une telle géométrie [186]).

Durant les expériences, deux tensions sont mesurées au cours du temps :

- $e_1$ , la tension aux bornes de la spire inférieure, vide,
- $e_2 - e_1$ , où  $e_2$  est la tension aux bornes de la spire supérieure.

La loi d'induction de Lenz lie ces tensions  $e_i$  au flux magnétique  $\Phi_{B,i}$  traversant les spires d'aire  $S_i$  :

$$e_i = -\frac{d\Phi_{B,i}}{dt} \quad \text{avec} \quad \Phi_{B,i} = \int_{S_i} B_i dS \quad (\text{IV.3.2})$$

En considérant le champ magnétique homogène, on peut écrire :

$$\Phi_{B,1}(t) = \mu_0 H_0(t) S_{spi} \quad (\text{IV.3.3})$$

$$\Phi_{B,2}(t) = \mu_0 (H_0(t) S_{spi} + M(t) S_{éch}) \quad (\text{IV.3.4})$$

où  $\mu_0 H_0$  est le champ magnétique créé par le générateur,  $M$  est l'aimantation induite dans l'échantillon,  $S_{spi}$  la surface de la spire et  $S_{éch}$  celle de l'échantillon, orthogonales au champ. En utilisant les équations IV.3.2, IV.3.3 et IV.3.4, le champ magnétique  $\mu_0 H_0(t)$  et l'aimantation de l'échantillon  $M(t)$  peuvent être calculés :

$$\mu_0 H_0(t) = -\int_0^t \frac{e_1(u)}{S_{spi}} du \quad (\text{IV.3.5})$$

$$M(t) = \int_0^t \frac{e_2(u) - e_1(u)}{\mu_0 S_{éch}} du \quad (\text{IV.3.6})$$

En comparaison avec les dispositifs de mesures présentés dans la littérature, l'une des

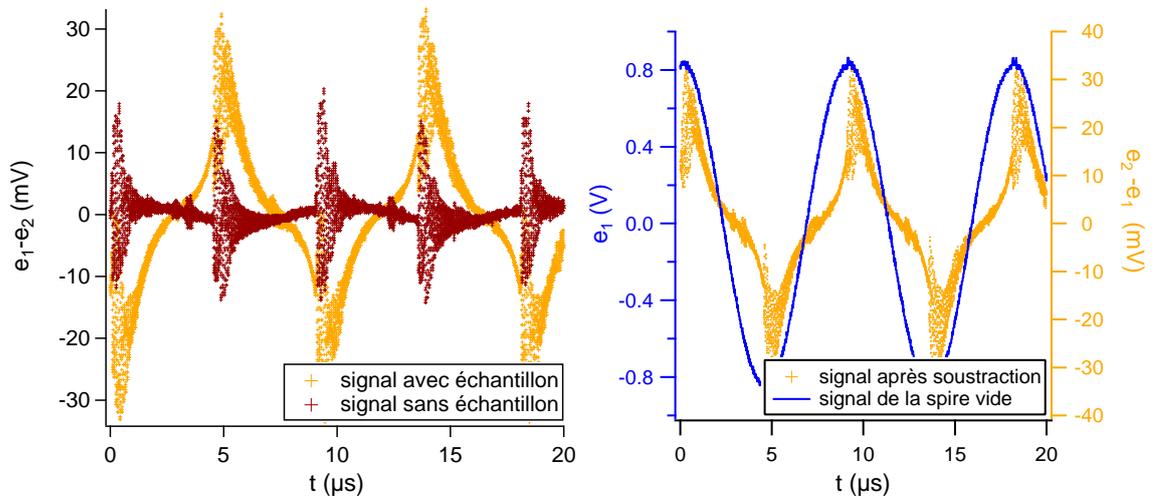


Fig. IV.8 : Traitement du signal expérimental dans le cas d'une dispersion de nanoparticules iC (de diamètre 20,7 nm, dispersées ici nues à pH = 2 dans l'eau et à une fraction volumique  $\phi = 0,3$  %vol.) soumise à une excitation magnétique de fréquence 111 kHz et d'amplitude 12,8 mT. Gauche : signal  $e_1 - e_2$  avant tout traitement, avec (orange) ou sans (rouge) échantillon dans la spire de mesure supérieure. Droite : signal  $e_2 - e_1$  obtenu par soustraction du signal sans échantillon au signal avec échantillon de la figure de gauche et permettant de calculer l'aimantation de l'échantillon (orange), signal  $e_1$  de la spire inférieure, permettant de mesurer l'excitation magnétique imposée (bleu).

spécificités de celui-ci est qu'il ne présente que deux spires simples. Cela permet de calculer directement l'aimantation et le champ magnétique sans avoir recours à l'utilisation d'un facteur géométrique, nécessaire lorsque des bobines (composées de plusieurs spires identiques) sont utilisées, comme c'est le cas dans les autres études publiées, et où les auteurs font l'hypothèse que le facteur géométrique est négligeable [180] ou bien le calculent par simulation numérique [182, 183].

La géométrie du système de mesure n'étant pas parfaite, le signal  $e_2 - e_1$  sans échantillon est non nul et non constant (figure IV.8). Pour chaque mesure, on enregistre donc d'abord un signal sans échantillon qui est ensuite soustrait au signal où un échantillon a été introduit dans la bobine supérieure.

Le bruit de fond est ensuite éliminé par application d'un filtre passe-bande numérique dont les fréquences de coupure sont ajustées en fonction de la fréquence d'excitation utilisée. Le signal obtenu est enfin intégré numériquement en fonction du temps (figure IV.9).

### IV.3.3.3 Précision

Outre les imprécisions sur la concentration en nanoparticules déjà relevées plus haut, les limites de cette méthode de mesure sont illustrées par la figure IV.8. En effet, on peut y lire que le signal mesuré pour un échantillon est du même ordre de grandeur ( $\sim 30$  mV) que le

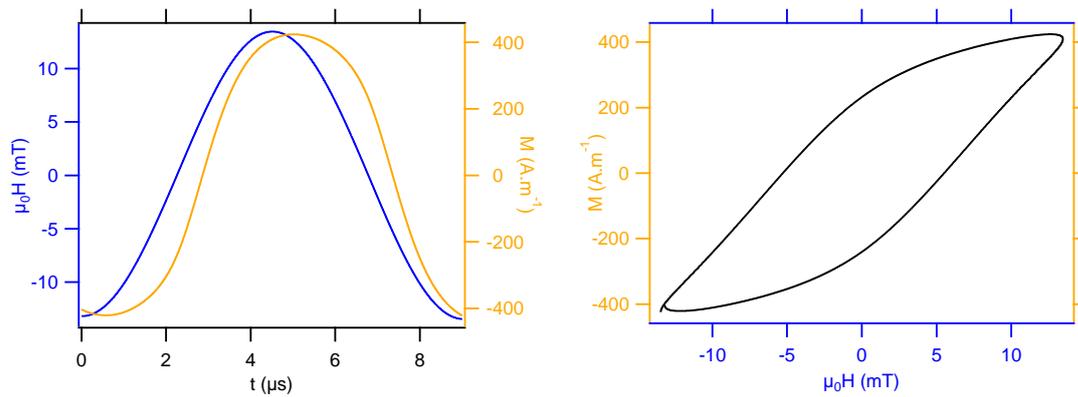


Fig. IV.9 : Traitement du signal expérimental dans le cas d'une dispersion de nanoparticules iC ( $\phi = 0,3 \text{ \%vol.}$ ) dans l'eau soumise à une excitation magnétique de fréquence 111 kHz et d'amplitude 12,8 mT. À gauche : excitation magnétique (bleu) et aimantation (orange) en fonction du temps. Ces signaux ont été obtenus par filtrage et intégration temporelle des signaux correspondants représentés en figure de droite IV.8. À droite : représentation sous forme de cycles des signaux de la figure de gauche.

bruit mesuré sans échantillon ( $\sim 10$  mV). Il sera donc délicat de mesurer des cycles d'hystérésis pour des dispersions dont la réponse est significativement moins intense que celle montrée en exemple en figure IV.8 (*e.g.* de concentration en nanoparticules moindre ou soumises à une excitation magnétique moins forte).

Telle qu'elle est mise en place ici, cette technique est donc peu adaptée pour mesurer de trop faibles pouvoirs chauffants. Le système utilisé a déjà été optimisé pour limiter les bruits parasites (fils de cuivre torsadés, utilisation de fil blindé pour le transport du signal jusqu'à l'oscilloscope...) mais il est probablement possible d'atténuer encore le bruit mesuré. En outre, le recours à un magnétomètre formé de plusieurs spires pourrait permettre d'améliorer la sensibilité (à condition que le bruit ne soit pas amplifié d'autant), mais cette piste a été abandonnée lors de ce travail car l'utilisation d'un tel magnétomètre entraîne plusieurs problèmes dont la nécessité d'estimer le facteur géométrique des bobines de détection, introduisant une imprécision supplémentaire. En outre, on note alors également la perte d'une partie conséquente de l'énergie d'excitation, dissipée par la bobine de détection et provoquant notamment un échauffement local important pouvant perturber les mesures ainsi qu'un abaissement significatif de l'amplitude maximale d'excitation accessible.

Cette méthode présente un grand avantage par rapport à la méthode de mesure calorimétrique de la SLP. En effet, elle en permet une mesure très rapide (quelques secondes) par rapport à la méthode calorimétrique, où une mesure dure quelques minutes, après avoir attendu que l'échantillon ait atteint un équilibre thermique.

Notons enfin que cette méthode de mesure magnétique de la SLP fait partie des méthodes privilégiées par une revue récente comparant la précision et la pertinence de différents types de mesures du pouvoir chauffant de nanoparticules [187]. Les auteurs, Andreu et Natividad

distinguent par ailleurs bien ce type de mesure de celles de cycles d'hystérésis *quasi-statiques*, obtenus à très basse fréquence et utilisés parfois dans la littérature [188, 189] pour extrapoler de ces mesures statiques le comportement des nanoparticules à haute fréquence. L'erreur commise dans l'approximation d'une indépendance de l'hystérésis avec la fréquence de l'excitation employée est d'autant plus flagrante lors de l'étude de dispersions de nanoparticules superparamagnétiques comme celles étudiées ici, puisque ces particules ne présentent pas d'hystérésis à basse fréquence, comme on l'a montré dans le premier chapitre (en I.2).

Une autre méthode de mesure magnétique existe également. Il s'agit de la mesure de la susceptibilité magnétique  $\chi''$  en fonction de la fréquence, développée notamment par Fannin *et al.* [190, 191]. Hergt *et al.* [192, 193] ainsi que d'autres groupes [194, 195] ont utilisé ces mesures pour en déduire la SLP en utilisant l'équation IV.2.13. Le problème de cette méthode réside dans le recours nécessaire à une extrapolation des conditions de mesure de la susceptibilité (généralement à basse amplitude d'excitation magnétique, *i.e.* de l'ordre de 0,5 à 1,5 mT) à celles véritablement utilisées dans le cadre de leur application en hyperthermie. En effet, comme le notent Andreu et Natividad dans [187], reprenant les arguments de Carrey *et al.* [196], cette approximation n'est valable que si le modèle linéaire demeure valable dans les conditions d'extrapolation, ce qui est rarement le cas.

## IV.4 Premières mesures de SLP

Dans cette partie seront présentés quelques systèmes modèles avant d'étudier des systèmes plus complexes dans une seconde partie, introduisant notamment des interactions interparticulaires qui seront tout d'abord négligées.

### IV.4.1 Systèmes d'étude

Les SLP mesurées ici ont été obtenues pour des nanoparticules de maghémite, principalement issues des lots C2 (11,7 nm) et iC (20,7 nm) décrits dans le premier chapitre en I.1.2. Aucune SLP n'a pu être mesurée pour les nanoparticules S (6,1 nm) : celles-ci sont trop petites pour pouvoir donner lieu à une réponse mesurable lorsqu'elles sont soumises à une excitation magnétique telle que celles accessibles avec le générateur utilisé.

Lorsque cela a été possible, la SLP des nanoparticules a été mesurée concomitamment par méthodes calorimétrique et magnétique. Cette dernière méthode ayant été développée plus tardivement, certaines des études présentées ici n'ont malheureusement pas pu en bénéficier.

Dans les paragraphes suivants seront examinées tout d'abord l'influence des caractéristiques de l'excitation magnétique, puis celle de la taille des nanoparticules, celle de la viscosité du milieu dispersant et enfin l'influence de la fonctionnalisation de ces particules sur leur pouvoir chauffant.

#### IV.4.2 Influence de l'amplitude et de la fréquence de l'excitation magnétique

Les nanoparticules C2 (11,7 nm de diamètre) et iC (20,7 nm de diamètre) nues dispersées dans l'eau à pH acide à une concentration de l'ordre de 0,3 %vol. ont été soumises à des excitations magnétiques d'amplitudes variables (de 2,8 à 15,6 mT lorsque la fréquence le permet) pour trois fréquences différentes (111, 333 et 628 kHz). Les résultats obtenus par calorimétrie ainsi que par mesure des cycles d'hystérésis dynamique sont présentés sur la figure IV.10.

Les valeurs obtenues à l'aide d'une modélisation selon le modèle linéaire pour un échantillon polydisperse (*i.e.* suivant l'équation IV.2.19) sont également représentées. Cette modélisation a été réalisée en utilisant les grandeurs physiques fournies dans la littérature pour les propriétés de la maghémite et la distribution de taille obtenue par mesure d'aimantation statique pour les différents lots de nanoparticules. Seule la constante d'anisotropie volumique,  $K_v$ , a été utilisée comme paramètre d'ajustement, contrôlé par comparaison des cycles d'hystérésis modélisés et expérimentaux (figure IV.13).

Le calcul à l'aide du modèle linéaire montre que la relaxation de certaines nanoparticules du lot iC (les plus volumineuses dans la distribution de taille) suivent un mécanisme de relaxation brownien dans l'eau. Or, pour obtenir un bon accord entre calculs et expérience pour les nanoparticules iC (notamment par comparaison des cycles d'hystérésis), il est nécessaire d'augmenter artificiellement la constante de temps de la relaxation brownienne (tous les paramètres étant *a priori* fixés indépendamment dans l'expression  $\tau_B = \left(\frac{3\eta V_p}{k_B T}\right)$ ), par exemple en augmentant la viscosité du milieu ou le volume hydrodynamique des nanoparticules. Ce résultat surprenant peut être interprété en considérant que les particules iC sont de taille telle qu'elles interagissent fortement avec les nanoparticules voisines, formant momentanément des chapelets de quelques nanoparticules dont les propriétés de relaxation brownienne sont alors modifiées par rapport à des particules isolées. En effet, les interactions dipolaires magnétiques sont proportionnelles au produit des moments magnétiques, eux-mêmes proportionnels au volume des particules. On notera néanmoins que la formation de tels objets n'est pas très marquée puisqu'elle n'apparaît pas en SAXS (figure IV.11) où la dispersion aqueuse de nanoparticules iC présente un diffractogramme très proche de celui d'un facteur de forme d'une distribution log-normale de sphères. Il se peut cependant que ces chaînes de nanoparticules apparaissent uniquement lorsque celles-ci sont soumises à un champ magnétique, ce qui n'était pas le cas lors de l'étude par SAXS. Ce phénomène a été mis en évidence à une échelle plus grande par Connord *et al.* qui observent, sous excitation magnétique, un alignement de lysosomes ayant internalisé des nanoparticules magnétiques [197].

De nombreuses observations peuvent être faites à partir de ces données. Tout d'abord, on remarque aisément que les valeurs de SLP déterminées expérimentalement suivent effectivement une dépendance quadratique avec l'amplitude de l'excitation. Des expériences complémentaires (figure IV.12), réalisées par la méthode calorimétrique sur des particules

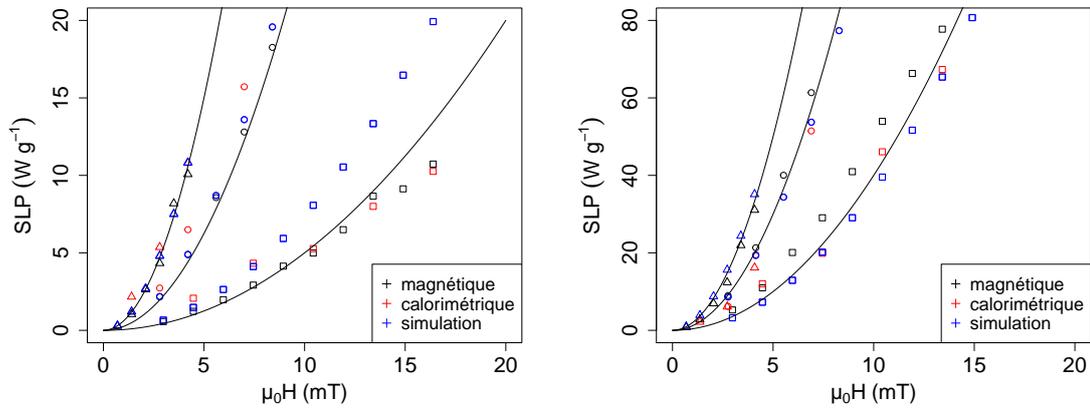


Fig. IV.10 : SLP obtenues par mesures calorimétriques (en noir), magnétiques (en rouge) et par modélisation (en bleu) pour trois fréquences : 111 kHz (carrés), 333 kHz (cercles) et 628 kHz (triangles). Les lignes continues sont des guides pour l'œil décrivant des paraboles. Nanoparticules nues à pH acide en dispersion aqueuse,  $\phi = 0,3$  %vol. Gauche : nanoparticules C2, droite : iC. Les caractéristiques suivantes ont été retenues pour modéliser les distributions de nanoparticules :  $m_s = 3,1 \cdot 10^5 \text{ A m}^{-1}$ , pour C2 : distribution log-normale de paramètres  $d_0 = 10,6 \text{ nm}$  et  $\sigma = 0,26$ ,  $K_v = 6,0 \text{ kJ m}^{-3}$  et pour iC : distribution log-normale de paramètres  $d_0 = 17,7 \text{ nm}$  et  $\sigma = 0,23$ ,  $K_v = 5,0 \text{ kJ m}^{-3}$  (distributions de tailles déterminées par mesures d'aimantation statique).

C1 nues dans l'eau, montrent également bien la dépendance linéaire avec la fréquence de l'excitation magnétique comme annoncé plus haut.

Par ailleurs, on remarque que, comme analysé dans la partie précédente, la taille des nanoparticules joue un rôle prépondérant sur leur pouvoir chauffant. Ainsi, les nanoparticules iC, plus volumineuses, présentent des SLP beaucoup plus importantes que les nanoparticules C2 dans des conditions d'excitation magnétique identiques. En revanche, les nanoparticules C1 (10,4 nm de diamètre), de distribution de taille très proche des nanoparticules C2, présentent quant à elles des SLP comparables dans des conditions d'excitation magnétique similaires.

En outre, la comparaison des deux méthodes de mesure montre un bon accord entre ces deux types de détermination de la SLP. On note également que les valeurs obtenues par calcul modélisent bien les données expérimentales, à l'exception notable des résultats obtenus à haut champ à 111 kHz. On remarque cependant que cet accord est moins bon pour les nanoparticules iC que pour les nanoparticules C2 (figure IV.13). On comprend mieux les limites du modèle en comparant les cycles d'hystérésis dynamique mesurés et calculés. Ainsi, on peut voir qu'à 333 kHz les cycles modélisés sont en excellent accord avec les cycles expérimentaux pour les nanoparticules C2, et un peu moins pour les nanoparticules iC (figure IV.13). Une tendance similaire est observée pour les cycles obtenus à 628 kHz, non représentés ici. En revanche, à 111 kHz, les courbes d'hystérésis dynamique expérimentales (figure IV.14) pré-

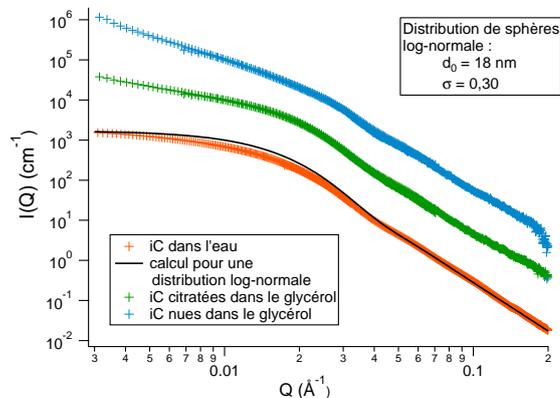


Fig. IV.11 : Diffractogrammes obtenus par SAXS pour des dispersions de nanoparticules iC dans l'eau et dans le glycérol et intensité diffusée calculée pour une dispersion log-normale de sphères. Les deux diffractogrammes obtenus dans le glycérol ont été décalés de celui obtenu dans l'eau par multiplication par un facteur 10 ou 100 pour une meilleure lisibilité des données.

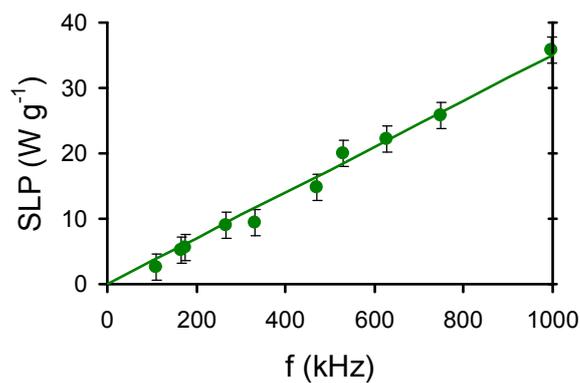


Fig. IV.12 : Évolution linéaire de la SLP en fonction de la fréquence de l'excitation magnétique. Valeurs mesurées par la méthode calorimétrique pour une dispersion aqueuse (à pH acide) de nanoparticules C1 nues ( $\phi = 0,35 \text{ \%vol.}$ ) pour une excitation d'amplitude égale à 6,0 mT et de fréquence variable.

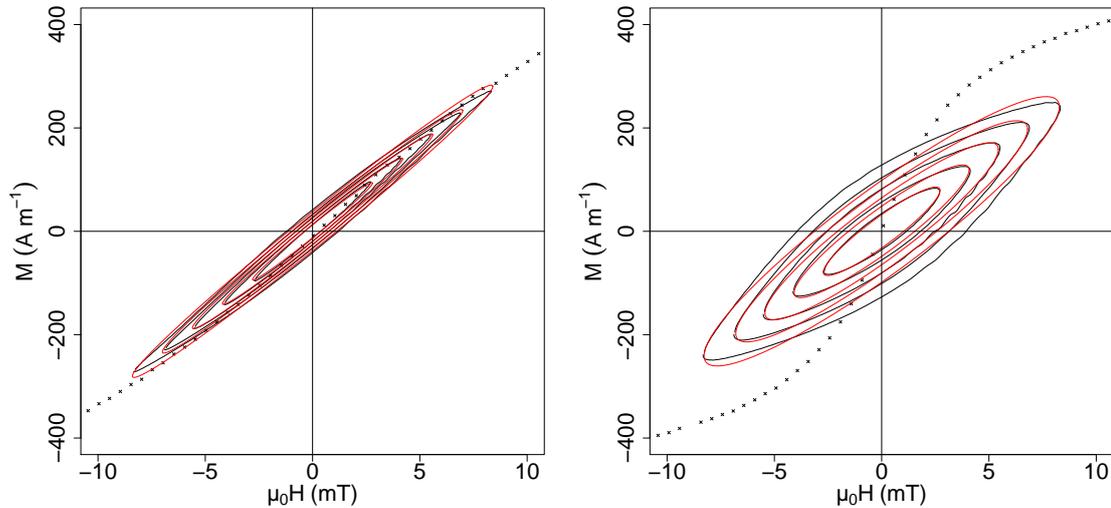


Fig. IV.13 : Cycles d'hystérésis dynamique obtenus par mesure magnétique (ligne noire) et par modélisation (ligne rouge), pour une fréquence d'excitation de 333 kHz et pour différentes amplitudes d'excitation magnétique. La courbe d'aimantation statique a également été représentée pour comparaison (croix). Gauche : nanoparticules C2, droite : iC. Nanoparticules nues à pH acide en solution aqueuse,  $\phi = 0,3$  %vol.

sentent des formes qui diffèrent beaucoup de formes elliptiques même pour des amplitudes de champ magnétique relativement faibles (autour de 6 mT). Par construction, le modèle linéaire utilisé pour modéliser ces courbes ne permet de tracer que des ellipses et il est donc évident qu'il est impossible de modéliser correctement de telles courbes avec les hypothèses développées dans ce chapitre. Il serait nécessaire d'avoir recours au modèle de Stoner-Wolfarth [198] pour pouvoir mieux modéliser ces cycles.

#### IV.4.3 Influence de la viscosité

Connaître et comprendre l'influence de la viscosité sur le pouvoir chauffant de nanoparticules est un enjeu important pour les applications, notamment médicales, des nanoparticules. En effet, comme cela a été souligné dans les études de Chen *et al.* [199], lorsqu'elles sont injectées dans un organisme vivant, les nanoparticules peuvent être véhiculées dans des milieux de haute viscosité et parfois même être immobilisées, par exemple à la surface de membranes cellulaires. Di Corato *et al.* ont d'ailleurs observé dans [200] un effondrement du pouvoir chauffant de nanoparticules dès qu'elles sont internalisées ou simplement associées à la surface de cellules. Les auteurs arguent notamment qu'il y aurait alors blocage de la relaxation brownienne, observant que ce sont les nanoparticules présentant ce type de relaxation qui subissent les baisses de SLP les plus significatives. Fortin *et al.* observent également ce type de comportement pour des particules de ferrite de cobalt, dont la relaxation est essentiellement

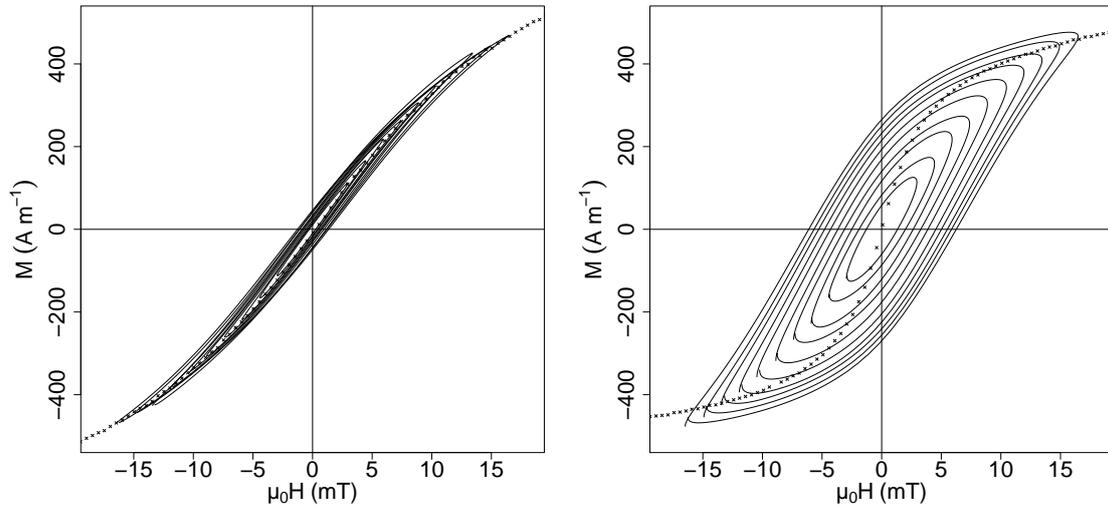


Fig. IV.14 : Cycles d'hystérésis dynamique obtenus par mesure magnétique, pour une fréquence d'excitation de 111 kHz et pour différentes amplitudes d'excitation magnétique. La courbe d'aimantation statique a également été représentée pour comparaison (croix). Gauche : nanoparticules C2, droite : iC.

brownienne, lorsqu'elles sont internalisées par des cellules [201].

Notons en outre que l'influence de la viscosité est un paramètre important à appréhender dans notre cas pour l'étude de la SLP de nanoparticules dispersées dans des systèmes plus complexes comme le NEA ou le PDMS, dont la viscosité est bien plus importante que celle de l'eau.

On trouve dans la littérature quelques études s'attachant à décrire l'effet de la viscosité sur la SLP de nanoparticules. Des systèmes assez variées y sont présentés. Dans [202], Wang *et al.* n'observent aucun effet de la viscosité de 0,5 à 38,8 mPa s sur la SLP pour des nanoparticules de magnétite de 10 nm de diamètre excitées à 63 kHz.

En revanche, Serantes *et al.* rapportent dans [203] une baisse de la SLP pour des chaînes de quelques nanoparticules de magnétite de 44 nm de diamètre lorsque la viscosité du milieu est augmentée par ajout d'agarose, pour une excitation magnétique à 205 et 765 kHz. De même, Shah *et al.* ont présenté dans un article récent [204] des résultats établissant une baisse de la SLP de nanoparticules de magnétite de 8 nm de diamètre et de maghémite de 16 nm de diamètre lorsqu'elles sont excitées à 430 kHz, pour un milieu de viscosité croissante par ajout d'alginate de 1 à 3000 mPa s. Piñeiro-Redondo *et al.* ont également montré que la SLP de nanoparticules de magnétite de 10 nm de diamètre recouvertes de PAA diminue lorsque la viscosité du solvant augmente, de 1 à 90 mPa s, pour une excitation à 308 kHz [205]. Fortin *et al.* [168] ont observé une légère diminution de la SLP lorsque la viscosité augmente de 0,7 à 335 mPa s, pour des nanoparticules de maghémite non triées en taille, soumises à une excitation de fréquence égale à 700 kHz.

Zhang *et al.* ont rapporté quant à eux dans [206] que des nanoparticules de magnétite agrégées (d'une vingtaine de nanomètres de diamètre) couvertes de dextran voient leur SLP augmenter puis baisser à nouveau lorsque la viscosité du milieu évolue de 1 à 6 mPa s, sous une fréquence d'excitation de 55 kHz.

Enfin, Salas *et al.* montrent que, lorsqu'elles sont excitées à 77 kHz, des nanoparticules de magnétite de 14 et 18 nm de diamètre conservent la même SLP lorsque de l'agar-agar est ajouté à la dispersion, alors que celles de 22 nm de diamètre voient leur SLP baisser drastiquement lors de l'ajout de l'agent épaississant, mais seulement pour une concentration suffisamment importante en nanoparticules (*i.e.* de l'ordre de 1 %m.).

Devant ces résultats assez différents et difficilement généralisables, il a semblé utile de réaliser des expériences sur des dispersions de nanoparticules bien caractérisées, à l'aide notamment de mesures magnétiques de leurs propriétés d'hyperthermie.

Comme cela a été présenté dans la description des mécanismes de relaxation en IV.2.1, la viscosité joue un rôle prépondérant sur le temps caractéristique de relaxation brownien. Selon ce modèle, une augmentation de la viscosité du milieu dispersant peut avoir deux effets : changer le temps caractéristique de relaxation brownien ou changer le mode de relaxation de nanoparticules de brownien à néelien. En revanche, si le mode de relaxation des nanoparticules est purement néelien, un changement de viscosité ne devrait pas influencer sur leur SLP, cette grandeur n'apparaissant alors pas dans l'expression analytique de la SLP exposée dans l'équation IV.2.17 (puisque  $1/\tau \approx 1/\tau_N$ ).

Afin de mettre en lumière différents comportements, des nanoparticules de maghémite C2 et iC ont été dispersées dans le glycérol, permettant ainsi de comparer des dispersions de nanoparticules dans des milieux de viscosité égale à 30°C à 0,8 mPa s dans l'eau et 612 mPa s dans le glycérol [207]. Ces dispersions ont été transférées de l'eau au glycérol à l'aide d'une méthode similaire au transfert dans le NEA, c'est-à-dire par mélange d'une dispersion aqueuse avec un volume équivalent de glycérol suivi d'une lyophilisation pour éliminer l'eau de l'échantillon. Il a été constaté que, sans fonctionnalisation, les dispersions de nanoparticules iC flocculent en l'espace d'une semaine. Elles ont par conséquent été stabilisées à l'aide de ligands citrate. Comme on peut le voir sur les diffractogrammes de SAXS présentés en figure IV.11, les nanoparticules citratées présentent un diffractogramme similaire à celui des nanoparticules dispersées dans l'eau, à une légère agrégation près, marquée par une faible remontée de l'intensité à bas Q, tandis que les nanoparticules nues sont davantage agrégées, comme le montre leur diffractogramme présentant une remontée plus prononcée de l'intensité à faible vecteur de diffusion Q.

Des mesures calorimétriques et magnétiques de la SLP ont été effectuées pour les dispersions dans le glycérol, à des excitations semblables à celles utilisées dans la partie précédente, d'amplitude comprise entre 2,8 et 15,6 mT (lorsque la fréquence le permet) pour trois fréquences différentes (111, 333 et 628 kHz). Les résultats sont présentés en figure IV.15, par comparaison avec les résultats obtenus pour les dispersions aqueuses. On notera qu'ici, les

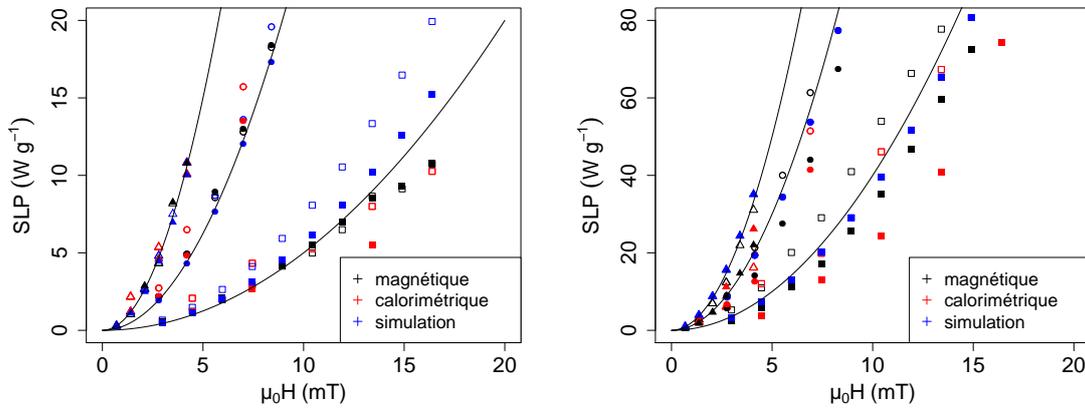


Fig. IV.15 : SLP de dispersions dans l'eau (symboles vides,  $\phi = 0,3$  %vol.) et le glycérol (symboles pleins,  $\phi = 0,4$  %vol.), obtenues par mesures calorimétriques (en noir), magnétiques (en rouge) et par modélisation (en bleu) pour trois fréquences : 111 kHz (carrés), 333 kHz (cercles) et 628 kHz (triangles). Les lignes continues sont des guides pour l'œil décrivant des paraboles. Gauche : nanoparticules C2, droite : iC. Les caractéristiques suivantes ont été retenues pour modéliser les distributions de nanoparticules :  $m_s = 3,1 \cdot 10^5$  A m<sup>-1</sup>, pour C2 : distribution log-normale de paramètres  $d_0 = 10,6$  nm et  $\sigma = 0,26$ ,  $K_v = 6,0$  kJ m<sup>-3</sup> et pour iC : distribution log-normale de paramètres  $d_0 = 17,7$  nm et  $\sigma = 0,23$ ,  $K_v = 5,0$  kJ m<sup>-3</sup> (distributions de tailles déterminées par mesures d'aimantation statique).

calculs suivant le modèle linéaire permettent de reproduire les valeurs trouvées expérimentalement même pour les particules iC sans avoir à augmenter artificiellement la constante de temps de relaxation brownienne. En effet, celle-ci est déjà très grande devant la relaxation néelienne. On peut voir que les cycles d'hystérésis obtenus dans le glycérol (figure IV.16) sont comparables à ceux obtenus dans l'eau (figure IV.14). D'ailleurs, comme on peut le lire sur la figure IV.15, les valeurs de SLP déterminées sont similaires : il n'y a donc pas d'effet de la viscosité mesurable expérimentalement sur la SLP des deux types de nanoparticules, C2 et iC, bien que les valeurs calculées à l'aide du modèle linéaire le prédisent.

Ce résultat est surprenant, notamment par comparaison avec la plupart des travaux présentés au début de cette partie. Il peut néanmoins être rationalisé à l'aide de deux arguments. Tout d'abord, comme cela sera discuté plus longuement dans la partie suivante, l'agrégation des nanoparticules peut jouer un rôle important sur l'évolution de leur SLP. Or, peu de caractérisations de cette stabilité sont rapportées dans les différentes études citées plus haut, mais certains auteurs comme Salas *et al.* notent la formation d'agrégats lors d'ajout d'agar-agar pour augmenter la viscosité des dispersions étudiées [208], ce qui a également été observé dans le cas présenté pour les particules iC, où il est nécessaire de fonctionnaliser les nanoparticules pour obtenir des dispersions stables dans le glycérol. Ce serait alors la formation d'agrégats et non la viscosité du milieu de dispersion qui serait à l'origine de la baisse de SLP, ou bien

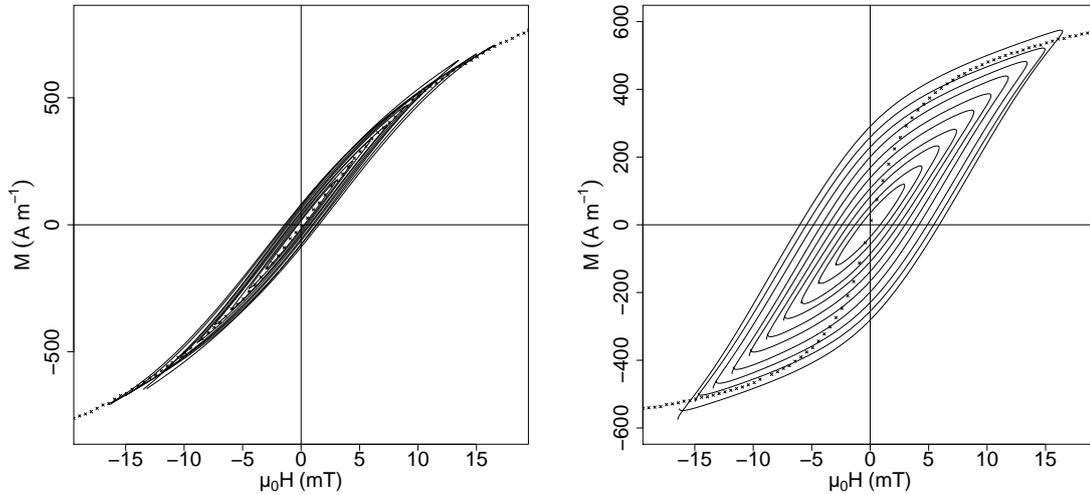


Fig. IV.16 : Cycles d'hystérésis dynamique obtenus par mesure magnétique, pour une fréquence d'excitation de 111 kHz. La courbe d'aimantation statique a également été représentée pour comparaison (ligne noire discontinue). Gauche : nanoparticules C2, droite : iC. Nanoparticules dispersées dans le glycérol,  $\phi = 0,4$  %vol.

l'effet de la viscosité du milieu sur ces agrégats et non sur des particules isolées.

De plus, la constante d'anisotropie magnétique utilisée ici pour reproduire par le calcul les cycles d'hystérésis dynamiques expérimentaux est bien plus faible ( $5$  ou  $6 \text{ kJ m}^{-3}$ ) que celle utilisée par Fortin *et al.* ( $16 \text{ kJ m}^{-3}$ ) et déterminée à partir de la modélisation des SLP mesurées par les auteurs [168]. Une valeur de  $6 \text{ kJ m}^{-3}$  est rarement rencontrée dans la littérature, mais la plupart des articles utilisent des valeurs déterminées à basse température qui devraient être corrigées pour modéliser les mesures de SLP effectuées à température ambiante [209, 210, 211], comme le font d'ailleurs Garaio *et al.* dans [184]. Le basculement d'une population de nanoparticules de relaxation essentiellement néelienne à une relaxation essentiellement brownienne a donc lieu dans l'eau pour des tailles plus grandes, comme le montre la figure IV.17. L'absence de relaxation brownienne est alors plus cohérente en retenant une constante d'anisotropie faible ( $5$  ou  $6 \text{ kJ m}^{-3}$ ), puisqu'alors tant des nanoparticules de diamètre  $11,7 \text{ nm}$  que  $20,7 \text{ nm}$  suivent un mode de relaxation essentiellement brownien, comme l'indique leur temps global de relaxation (figure IV.17).

#### IV.4.4 Influence de la fonctionnalisation

Le rôle de la fonctionnalisation des nanoparticules est assez peu discuté dans la littérature et seules quelques études s'attachent à discuter de son importance. Comme cela a été abordé dans la partie précédente, le recours à l'emploi de ligands pour stabiliser des dispersions est pourtant très courant. Parmi les quelques résultats publiés, on peut citer ceux de Filippousi *et al.* qui ont montré dans [212] que l'emploi de différents ligands pouvait affecter les propriétés

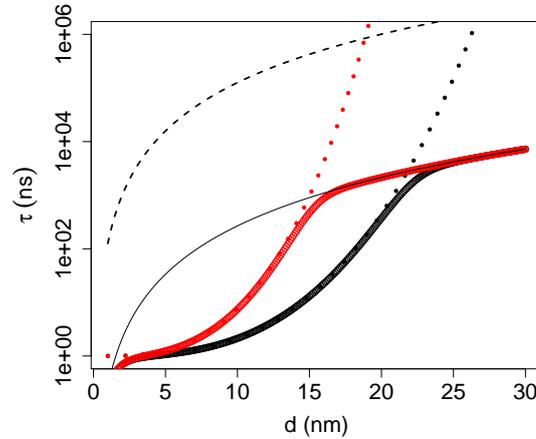


Fig. IV.17 : Temps caractéristiques de relaxation en fonction du diamètre moyen des nanoparticules. Le temps caractéristique de relaxation brownien est calculé pour deux solvants : l'eau (traits pleins) et le glycérol (trait discontinu), à partir de l'équation IV.2.3. Le temps caractéristique de relaxation néelien est calculé pour deux constantes d'anisotropie :  $K_v = 16 \text{ kJ m}^{-3}$  (ligne pointillée rouge) et  $K_v = 6 \text{ kJ m}^{-3}$  (ligne pointillée noire). Le temps global de relaxation est également représenté, dans l'eau, pour ces deux constantes d'anisotropie :  $K_v = 16 \text{ kJ m}^{-3}$  (cercles rouges) et  $K_v = 6 \text{ kJ m}^{-3}$  (cercles noirs).

magnétiques des nanoparticules étudiées, notamment en terme d'hyperthermie magnétique. Ainsi, par exemple, des nanoparticules recouvertes de PVP présentent une SLP plus importante que des nanoparticules recouvertes de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). Cependant, il est important de noter que, dans cette étude, les ligands ont été introduits dès la synthèse des particules et il est probable qu'ils jouent un rôle plus complexe qu'une simple fonctionnalisation de la surface des nanoparticules. Thomas *et al.* ont également présenté une étude du même type pour des ligands présentant des fonctions acide carboxylique impliqués dans la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer [213]. Ils observent dans leur étude que les nanoparticules synthétisées en présence de tiopronine présentent un meilleur pouvoir chauffant que celles formées dans un milieu contenant des ligands acide succinique.

Par ailleurs, de Sousa *et al.* ont montré dans [214] que l'adsorption de ligands citrate à la surface de nanoparticules dispersées dans l'eau provoque une baisse de la SLP de celles-ci. Les auteurs l'interprètent de la façon suivante : lorsque les nanoparticules ne sont pas fonctionnalisées à l'aide de citrate, elles s'agrègent et interagissent alors fortement (par interaction dipolaire magnétique). Ces interactions permettent, selon les auteurs, d'obtenir un système de plus grande SLP. En revanche, lorsque les nanoparticules sont recouvertes de ligands, elles n'interagiraient plus aussi intensément magnétiquement, les répulsions électrostatiques dues aux ligands maintenant les nanoparticules à une distance trop importante les unes des autres, ce qui, d'après de Sousa *et al.*, justifierait que leur SLP soit alors plus faible. Nous reviendrons sur l'effet des interactions dipolaires dans la suite de ce chapitre.

Notons que cette interaction est également invoquée par Saville *et al.* pour justifier que, lors de l'emploi de ligands polymériques de basse masse molaire, les nanoparticules peuvent entrer en interaction en formant des chaînes de particules linéaires, présentant alors une SLP plus forte que dans le cas de l'emploi de ligands plus grands, qui maintiennent les particules suffisamment éloignées pour qu'elles n'interagissent pas [215].

Citons enfin le travail de Piñeiro-Redondo *et al.* qui observent une SLP plus importante pour des nanoparticules nues comparées aux mêmes particules recouvertes de PAA [205]. Les auteurs mettent en évidence dans leur étude une influence d'autant plus importante de la fonctionnalisation des particules qu'ils observent une augmentation de la SLP lorsque la fraction volumique en particules nues augmente et une évolution opposée pour les nanoparticules recouvertes de PAA.

Comme on le voit dans ces quelques exemples, l'influence de la fonctionnalisation n'est pas totalement claire et peut être perturbée par une éventuelle agrégation des particules. Ce point particulier sera développé dans la partie suivante.

Dans le cadre du travail présenté ici, des nanoparticules C2 ont été fonctionnalisées à l'aide de ligands citrate, PAA et PAAMA et dispersées dans l'eau, puis leur SLP a été mesurée dans des conditions d'excitation magnétique identiques (333 kHz, 9,0 mT). Lorsque ces nanoparticules sont bien dispersées (ce qui est caractérisé par mesure de rayon hydrodynamique en DLS), leur pouvoir chauffant est identique à celui des nanoparticules nues et égal à  $19 \pm 2 \text{ W g}^{-1}$ . Dans le cas de ces ligands, la fonctionnalisation n'influe donc pas sur le pouvoir chauffant des nanoparticules. Nous allons voir dans la partie suivante qu'en revanche la stabilité colloïdale et l'état de dispersion peuvent jouer un rôle clef sur la SLP des nanoparticules. C'est probablement parce que la fonctionnalisation est inextricablement liée aux conditions de stabilisation des particules que les résultats publiés par les uns et les autres semblent difficiles à concilier.

## IV.5 Influence de l'agrégation sur la SLP

Plusieurs études du pouvoir chauffant de nanoparticules, notamment *in vivo*, font état de l'agrégation des particules étudiées dans les conditions de leurs expériences. Ainsi, comme il a déjà été rapporté plus haut, Di Corato *et al.* ont observé dans [200] une baisse brutale de la SLP de nanoparticules dès qu'elles sont internalisées ou simplement associées à la surface de cellules. Outre la hausse de la viscosité du milieu faisant augmenter drastiquement le temps de relaxation brownien, l'agrégation des nanoparticules doit également contribuer à faire chuter la SLP, notamment pour les nanoparticules dont la relaxation est purement néelienne. Fortin *et al.* notent également la possible contribution d'interactions dipolaires magnétiques interparticulaires faisant baisser la SLP de nanoparticules concentrées dans des cellules [201].

Afin d'étudier l'influence de l'agrégation de nanoparticules sur leur SLP, les concepts physiques permettant de rendre compte des effets de leur agrégation sur la SLP seront tout

d'abord décrits puis plusieurs études expérimentales permettant de les mettre en évidence seront ensuite présentées et analysées.

### IV.5.1 Interactions dipolaires et champ démagnétisant

#### IV.5.1.1 Interactions dipolaires

Tout comme de nombreuses revues le soulignent (*e.g.* [161, 216]), l'effet des interactions dipolaires magnétiques interparticulaires est encore très mal connu et difficile à modéliser.

Sans avoir pour but l'étude de leur impact sur le pouvoir chauffant de nanoparticules, les interactions dipolaires font l'objet de nombreux articles depuis près de trente ans, notamment écrits par Dormann, Mørup et Tronc. En effet, dans un article de 1988 [217], Dormann *et al.* proposent un mécanisme qui suit la théorie des verres de spins et décrit les interactions dipolaires entre nanoparticules, prédisant une augmentation de la barrière énergétique d'anisotropie magnétique des objets avec l'accroissement de la concentration en nanoparticules et entraînant alors sur un allongement du temps de relaxation de Néel. Tronc et Mørup proposent ensuite en 1994 un mécanisme débouchant sur les conclusions opposées [218], résultat qui sera ensuite remis en question par Tronc et Dormann [219, 220], mais défendu par Mørup [221], qui, finalement, dans un article de 2010, essaie de concilier les deux théories [222]. Cette dispute scientifique illustre le fait que la modélisation des interactions dipolaires demeure délicate et qu'il est nécessaire de fournir les résultats expérimentaux les plus clairs possibles pour bien les étayer.

Les études dédiées à la modélisation de l'influence des interactions dipolaires sur la SLP sont également multiples. On peut citer, entre autres, les travaux conséquents de Carrey *et al.* [223, 224], ceux de Nowak et Haase [225] ou encore de Landi [226, 227]. Ces différentes études présentent par des modélisations différentes des conclusions généralement cohérentes les unes avec les autres, résumées par Landi dans son article de 2014 [227]. En effet, ces travaux montrent tous que le temps de relaxation de Néel augmente avec la concentration en nanoparticules. Dès lors, si les nanoparticules présentent une faible anisotropie (caractéristique des matériaux doux et des petites nanoparticules, telles que  $\omega\tau \ll 1$ ), cette augmentation du temps de relaxation aura pour effet de rapprocher le système des conditions de résonance ( $\omega\tau = 1$ ) dans la gamme de fréquences d'excitation utilisées en hyperthermie, augmentant alors la SLP des particules. En revanche, si ces nanoparticules sont constituées d'un matériau dur (forte anisotropie magnétique, telles que  $\omega\tau \gg 1$ ), les interactions dipolaires, en augmentant davantage l'énergie de barrière du matériau, auront pour conséquence d'éloigner le système des conditions de résonance en fréquence, abaissant ainsi sa SLP.

Cependant, on peut relever comme limite de ces modèles le fait qu'ils proposent rarement un mécanisme d'interaction simple et facilement quantifiable, car ils s'appuient généralement sur des simulations numériques ou des approches de champ moyen. Ces modèles regroupent ainsi les interactions dipolaires discrètes en un terme qui décrit leur effet global, ce qui

empêche l'établissement d'un mécanisme microscopique schématique permettant d'expliquer les effets observés.

Une petite proportion des articles publiés sur l'étude de la SLP s'attache à étudier l'effet des interactions dipolaires, la plupart du temps par variation de la concentration en particules dans les échantillons considérés. Certains d'entre eux ont été résumés par Deatsch et Evans dans leur revue [161] sous la forme d'un tableau dont certaines colonnes sont reprises et complétées dans le tableau IV.1, qui se veut aussi exhaustif que possible.

Divers résultats sont ainsi disponibles, traitant de systèmes assez variés. Certains auteurs mettent en évidence des tendances claires d'augmentation, de diminution ou d'absence d'effet de la concentration sur la SLP, mais d'autres résultats semblent plus compliqués à analyser. Citons par exemple les travaux de Piñeiro-Redondo *et al.* déjà évoqués plus haut et qui observent, lorsque leur concentration augmente, une diminution du pouvoir chauffant de nanoparticules recouvertes de PAA alors que ces mêmes nanoparticules, lorsqu'elles sont nues, voient leur SLP augmenter dans les mêmes conditions.

Quelques études particulières présentent des systèmes déjà confinés, soit par agrégation (généralement peu contrôlée) [228, 229, 203], soit par une matrice *ad hoc* comme des nanosphères de polystyrène [230] ou des liposomes [231]. Leurs conclusions sont convergentes dans le cas de grosses nanoparticules (la SLP augmente) [229, 203] mais pas dans le cas de plus petites nanoparticules [231, 230].

Si l'on considère l'évolution du pouvoir chauffant de nanoparticules de magnétite de diamètre moyen 10 nm, comparable aux particules C1 ou C2, on constate que toutes les évolutions possibles de la SLP ont été observées sur la gamme de fractions massiques 0,1-1,0 %m (à des fréquences différentes, cependant) [232, 230, 202, 233, 185]. On peut noter que la stabilité colloïdale des nanoparticules n'est que trop rarement caractérisée dans ces études. Ce paramètre clef permettrait peut-être de mieux interpréter les différents résultats observés.

Notons par ailleurs que la plupart des modélisations publiées s'attachent uniquement à décrire l'évolution de la SLP de dispersions de nanoparticules de concentration croissante. Seuls quelques articles comme celui de Lévy *et al.* [241], s'intéressent au pouvoir chauffant de nanoparticules confinées, mettant en exergue le rôle de la concentration locale en nanoparticules. Dans leur article, les auteurs se placent explicitement dans un cadre où l'influence du champ démagnétisant peut être négligée, ce qui n'est pas le cas dans la plupart des expériences présentées ici.

#### IV.5.1.2 Champ démagnétisant

À notre connaissance, l'influence du champ démagnétisant n'est traitée en tant que telle dans aucun article s'intéressant à la SLP de nanoparticules en interaction. Un champ démagnétisant,  $H_{dmg}$ , apparaît lorsqu'un échantillon de taille finie est plongé dans un champ magnétique. Il correspond à une excitation magnétique qui s'oppose à l'intérieur de l'échantillon au champ et qui peut être modélisée comme créée par l'apparition de "pôles magné-

NP	Diamètre	Fraction massique	Fréquence (kHz)	Évolution de la SLP	Référence
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7-9 nm	0,1 - 1,0 %m	104	augmentation	Salas, 2014 [208]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8 nm	0,4 - 0,9 %m	63	aucun effet	Shah, 2015 [204]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10 nm	0,01 - 0,12 %m	765	aucun effet	Bakoglidis, 2012 [232]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10 nm	0,3 - 1,0 %m	13 560	diminution	Sadat, 2014 [230]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10 nm	0,1 - 2,0 %m	308	diminution (NP PAA)	Piñeiro-Redondo, 2011 [205]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10 nm	0,1 - 2,0 %m	308	augmentation (NP nues)	Piñeiro-Redondo, 2011 [205]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10 nm	0,1 - 32 %m	63	aucun effet	Wang, 2005 [202]
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,5 nm	0,5 - 3,0 %m	140	aucun effet	Eggeman, 2007 [233]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11 nm	3,7 - 37 %m	500	diminution	Ota, 2015 [185]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12 nm	0,2 - 0,8 %m	63	diminution	Urtizberrea, 2010 [234]
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13 nm	0,5-2,0 %m	110	diminution	de la Presa, 2012 [228]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15 nm	0,4 - 0,9 %m	600	aucun effet	Murase, 2011 [235]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15-17 nm	0,3 - 1,5 %m	184	diminution	Linh, 2009 [236]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	18 nm	0,01 - 0,12 %m	765	diminution	Bakoglidis, 2012 [232]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	19 nm	0,5 - 4,5 %m	500	diminution	Branquinho, 2013 [237]
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 - 9 nm	confinées	765	augmentation	Béalle, 2012 [231]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10 nm	confinées	13 560	diminution	Sadat, 2014 [230]
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13 nm	agrégées	110	diminution	de la Presa, 2012 [228]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	44 nm	agrégées	150	augmentation	Dennis, 2008 [229]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	44 nm	agrégées	205-765	augmentation	Serantes, 2014 [203]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (cubes)	20 - 40 nm	0,05 - 0,2 %m	765	diminution	Martinez-Boubeta, 2013 [175]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (cube)	30 nm	0,3-1,0 %m	249	augmentation	Vergés, 2008 [238]
Fe@MgO (cœur-coquille)	37 - 65 nm	0,5 - 4,0 %m	765	dépend de H <sub>0</sub>	Martinez-Boubeta, 2012 [239]
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12 nm	0,5 - 4,5 %m	500	diminution	Branquinho, 2013 [237]
MZF	12 nm	0,2 - 1,0 %m	265	diminution	Khot, 2015 [240]
NZF	14 nm	0,2 - 1,0 %m	265	diminution	Khot, 2015 [240]
CZF	8 nm	0,2 - 1,0 %m	265	diminution	Khot, 2015 [240]

Table IV.1: Principales études traitant de l'effet des interactions dipolaires sur la SLP. MZF : Mn<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NZF : Ni<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CZF : Co<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

tiques" à la surface du matériau. Il est proportionnel *via* un coefficient  $N$ , dit *coefficient de champ démagnétisant*, à l'aimantation  $M$  du matériau. Ce coefficient dépend de la forme de l'échantillon.

Afin d'évaluer l'influence du champ démagnétisant sur l'excitation magnétique perçue par des nanoparticules agrégées, les agrégats ont été modélisés par des sphères (de coefficient de champ démagnétisant égal à 0,33 [186]) de concentration variable en nanoparticules. On notera que la taille de ces agrégats n'a pas d'influence sur le coefficient de champ démagnétisant.

En notant  $H_{eff}$  l'excitation magnétique ressentie par les nanoparticules et  $H_0$  l'excitation imposée, on peut alors écrire :

$$\begin{aligned} H_{eff} &= H_0 - H_{dmg} \\ &= H_0 - NM \\ &= H_0 - N\chi H_{eff} \end{aligned}$$

On peut alors déterminer le lien entre l'aimantation et l'excitation magnétique imposée :

$$M = \frac{\chi}{1 + N\chi} H_0$$

Il vient alors :

$$H_{eff} = H_0 \frac{1}{1 + N\chi} \quad (\text{IV.5.1})$$

En utilisant l'évolution de  $\chi$  avec la concentration proposée par Gazeau *et al.* [242], on peut alors représenter  $\frac{H_{eff}}{H_0}$  en fonction de la concentration en nanoparticules (figure IV.18). Cette grandeur représente l'excitation magnétique réellement perçue par les nanoparticules au sein de l'agrégat. On observe qu'elle chute quasi-linéairement pour devenir égale à seulement la moitié du champ appliqué  $H_0$  pour une fraction volumique dans l'agrégat de l'ordre de 35 %vol. Cette baisse significative de l'excitation magnétique effective est d'autant plus importante pour le pouvoir chauffant des particules qu'on a vu plus haut que la SLP présente généralement une dépendance quadratique en l'excitation magnétique. Une baisse de 50 % de celle-ci correspond ainsi à une baisse de 75 % de la SLP.

Ce modèle simple permet donc de montrer qu'un terme de champ démagnétisant pourrait causer une diminution significative du pouvoir chauffant de nanoparticules agrégées.

### IV.5.2 Rôle de la concentration

L'effet de la concentration sur la SLP d'une dispersion de nanoparticules permet d'obtenir un premier modèle pour interpréter le comportement magnétique de nanoparticules dans des agrégats, où la concentration peut atteindre localement des valeurs très élevées (supérieures à une fraction volumique de 10 %).

Comme on l'a vu dans l'étude de la bibliographie présentée dans le tableau IV.1, l'effet

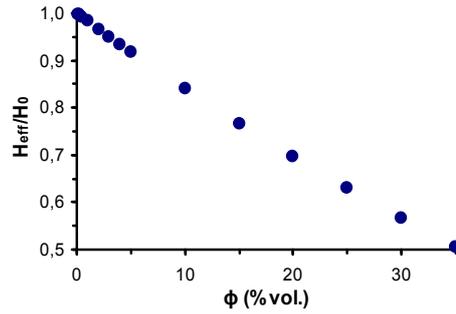


Fig. IV.18 : Effet du champ démagnétisant sur l'excitation magnétique perçue  $H_{eff}$  par des nanoparticules, agrégées à une fraction volumique  $\phi$  dans les agrégats, par rapport à l'excitation appliquée  $H_0$ .

de la concentration sur la SLP est encore assez mal caractérisé. En outre, les gammes de concentration sur lesquelles la SLP est mesurée sont souvent très réduites et peu transposables au cas d'agrégats où la fraction volumique en nanoparticules est souvent supérieure à 10 %vol.

Des expériences ont donc été réalisées pour des dispersions de nanoparticules C2 nues, dispersées dans l'eau à pH acide et de fractions volumiques comprises entre 0,2 et 9,2 %vol., soit entre 1 et 32 %m. La mesure de SLP a été effectuée à l'aide de la mesure des cycles d'hystérésis dynamique. En effet, la mesure calorimétrique est moins adaptée ici, les capacités calorifiques des dispersions concentrées étant délicates à déterminer et l'échauffement très rapide de ces échantillons soulevant divers problèmes lors de mesures calorimétriques (durée de l'acquisition pour déterminer la pente à l'origine, dégradation possible de l'échantillon par la chaleur dissipée...).

Les résultats obtenus sont représentés pour différentes amplitudes d'excitation magnétique et les cycles d'hystérésis dynamique associés à une amplitude de champ de 7,1 mT pour différentes concentrations sont présentés en figure IV.19. On note ici une baisse importante de la SLP à partir d'une concentration comprise d'environ 2 %vol. Aucune augmentation de la SLP lorsque la concentration augmente n'est mesurable sur la gamme de concentrations étudiée, contredisant apparemment les conclusions des travaux de modélisation résumés dans la partie précédente, les nanoparticules utilisées ici étant telles que  $\omega\tau \ll 1$ . On note enfin que la baisse de SLP est graduelle et monotone jusqu'à la fraction volumique maximale étudiée, montrant un abaissement de la SLP de près de 35 % de sa valeur initiale d'une fraction volumique de 2 à 9,2 %vol. (c'est-à-dire des concentrations massiques de 9 à 32 %m.). Ces résultats complètent la gamme des résultats rapportés dans la littérature et montrent que les interactions dipolaires ont pour effet de faire chuter la SLP au-dessus d'une fraction volumique seuil de l'ordre de 2 %vol. à partir de laquelle les interactions dipolaires ne sont plus négligeables (on notera qu'une fraction volumique de l'ordre de 2 %vol. correspond à une distance moyenne interparticulaire de l'ordre de 30 nm pour des nanoparticules de 10 nm de diamètre en moyenne).

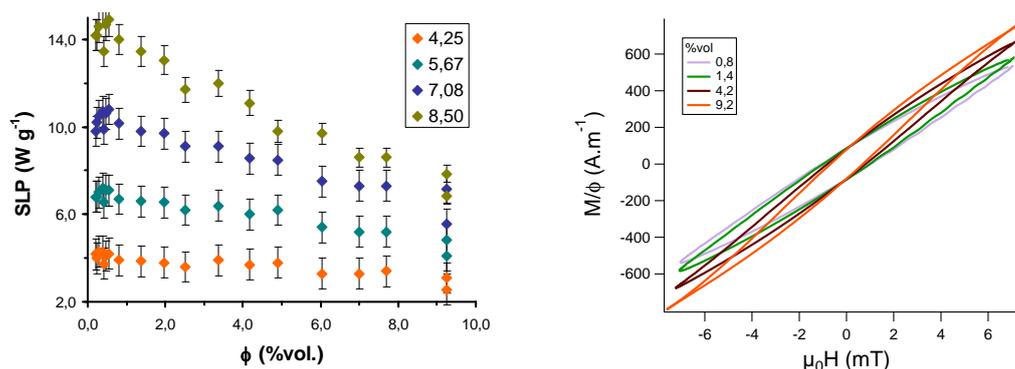


Fig. IV.19 : Gauche : SLP de nanoparticules C2 nues, dispersées dans l'eau à pH acide, en fonction de la fraction volumique, pour une excitation magnétique à 333 kHz et à différentes amplitudes. Droite : cycles d'hystérésis dynamique pour des échantillons de fraction volumique variable soumis à une excitation magnétique à 333 kHz et d'amplitude égale à 7,1 mT.

L'évolution de l'allure des cycles d'hystérésis dynamique lorsque la concentration en nanoparticules augmente fournit des informations précieuses sur les mécanismes pouvant être à l'origine de la baisse de SLP observée. On observe en effet que ceux-ci pivotent autour de l'origine et s'aplatissent aux extrémités. La rotation des cycles peut être interprétée comme une augmentation de la susceptibilité magnétique  $\chi_0$  et l'aplatissement de l'ellipse, à l'origine de la baisse de la SLP, peut être attribuée au premier ordre à une diminution du temps de relaxation du moment magnétique des particules, ce qui est contraire aux prévisions théoriques pour ce type de particule. Il est néanmoins important de noter que les cycles obtenus ici ne sont plus elliptiques et qu'une modélisation plus fine doit être apportée pour rendre compte plus précisément de l'effet de la concentration des dispersions sur la SLP des nanoparticules.

Après avoir tout d'abord montré que la SLP diminue lorsque la fraction volumique en nanoparticules augmente, intéressons-nous maintenant au phénomène de concentration locale, lorsque les particules forment des agrégats.

### IV.5.3 Agrégats dans l'eau

Comme cela a été montré dans le premier chapitre en I.3, certaines dispersions aqueuses de nanoparticules s'agrègent dans des conditions de pH ou de force ionique particulières selon les fonctionnalisations employées. Dans cette partie seront présentées les évolutions de la SLP de certaines dispersions, en fonction de la force ionique ou du pH du solvant de dispersion. Pour obtenir ces corrélations entre diamètre hydrodynamique et pouvoir chauffant, les mesures de DLS et de SLP ont été couplées expérimentalement à l'aide de l'appareil présenté en figure IV.20. Cet appareil a été mis en place spécifiquement pour ces expériences, en assemblant l'appareil de mesure de DLS au générateur de l'excitation magnétique radiofréquence grâce à une circulation assurée par un module de l'appareil de DLS présentant une pompe péristaltique. Afin d'assurer une bonne homogénéité de l'échantillon dans la totalité de la

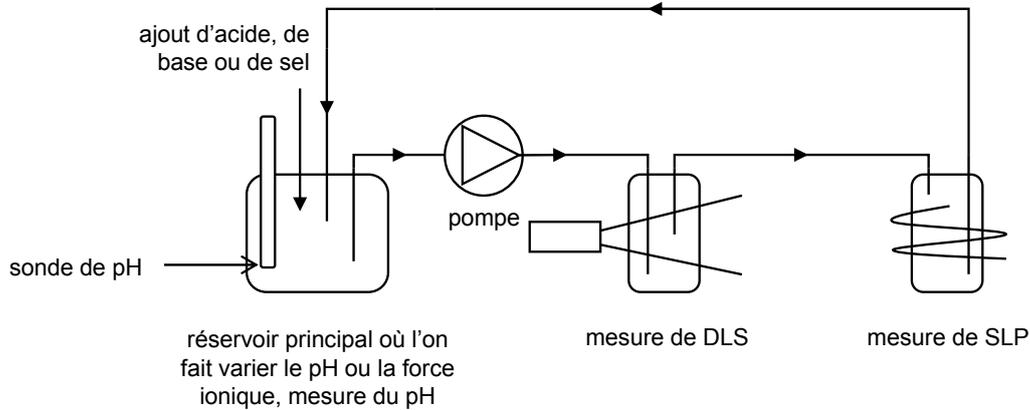


Fig. IV.20 : Schéma de fonctionnement des mesures de DLS et de SLP couplées.

boucle de mesure, on fait circuler la dispersion pendant environ cinq minutes avant de réaliser toute mesure. Les ajouts d'acide, de base ou de solution saline sont réalisés à l'aide d'une pompe à piston dont on contrôle précisément le volume d'injection, ce qui permet de calculer la concentration massique en nanoparticules magnétiques au fil de leur dilution. Les mesures de SLP ont été réalisées par la méthode calorimétrique.

#### IV.5.3.1 Variations de la force ionique

##### — Nanoparticules recouvertes de PAA

Il a été montré en I.3 que les nanoparticules recouvertes de PAA ne s'agrègent pas à haute force ionique. Par ailleurs, on note en DLS que le diamètre hydrodynamique des objets dispersés (45 nm) est supérieur à celui de nanoparticules nues bien dispersées (25 nm). Cette augmentation de taille entre les deux systèmes peut être attribuée à la formation de très petits agrégats composés de quelques particules recouvertes de PAA : il s'agit d'oligomères tels que ceux décrits dans le chapitre II (en II.4.3). La formation de ces petits agrégats n'a visiblement pas d'influence mesurable sur la valeur de la SLP, puisqu'on trouve une valeur similaire à celle des nanoparticules nues pour ces oligomères (*i.e.*  $19 \pm 2 \text{ W g}^{-1}$ , comme présenté en IV.4.4). On vérifie expérimentalement (figure IV.21) que la concentration en chlorure d'ammonium n'a pas non plus d'influence sur la SLP des nanoparticules, ce qui est bien en accord avec le modèle présenté jusqu'ici pour rendre compte du pouvoir chauffant des nanoparticules.

##### — Nanoparticules recouvertes de PAAMA

À l'inverse, les nanoparticules recouvertes de PAAMA s'agrègent à partir d'une force ionique comprise entre 0,1 et 0,5 mol L<sup>-1</sup>. On constate une baisse concomitante de la SLP de près de 45 %. Cette baisse met ici en lumière le rôle de l'agrégation, qui entraîne une diminution significative de la SLP dans ce cas.

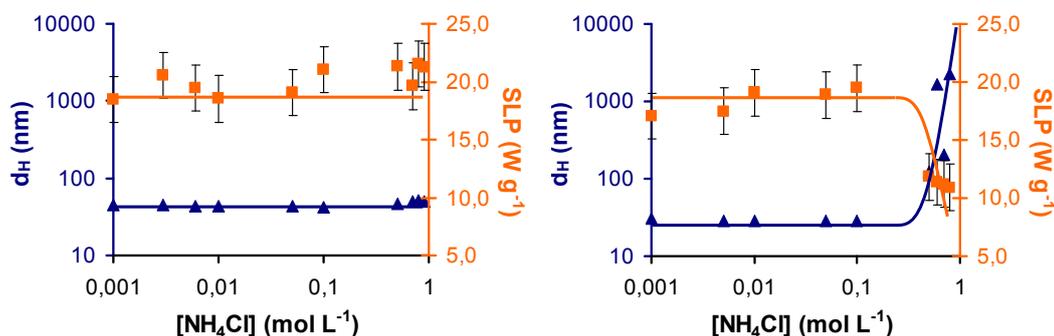


Fig. IV.21 : SLP (carrés orange) et diamètre hydrodynamique (triangles bleus) en fonction de la concentration en chlorure d'ammonium du milieu (pour un pH compris entre 5,9 et 7,4), pour une excitation magnétique à 333 kHz, à 9 mT. Gauche : nanoparticules C2 fonctionnalisées à l'aide de PAA ; droite : nanoparticules C2 fonctionnalisées à l'aide de PAAMA. Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

#### IV.5.3.2 Variations du pH

L'influence du pH sur l'agrégation et la SLP a été étudiée pour des nanoparticules C2 nues, recouvertes de citrate, de PAA et de PAAMA. Des ajouts de solutions à 0,10 mol L<sup>-1</sup> en acide nitrique ou en TMAOH ont été utilisés pour ajuster le pH des dispersions. Les résultats obtenus sont présentés en figure IV.22. De prime abord, on peut voir une nette corrélation pour ces quatre systèmes entre agrégation et baisse de la SLP. Certaines différences peuvent néanmoins être relevées entre ces systèmes.

Tout d'abord, en ce qui concerne les nanoparticules nues, nonobstant une agrégation progressive des nanoparticules lors de l'augmentation du pH, une baisse de la SLP n'est pas observée avant la formation d'agrégats très volumineux. Ainsi, à pH = 5,5, pour des objets dispersés dont le diamètre hydrodynamique est, en moyenne en intensité, égal à 300 nm, la SLP vaut toujours  $19 \pm 2 \text{ W g}^{-1}$  et on ne mesure une baisse de celle-ci que pour des agrégats obtenus à pH = 7.

On note une tendance assez proche pour les nanoparticules recouvertes de ligands citrate, mais sur une plage de pH beaucoup plus réduite. En effet, la formation d'agrégats de 175 nm de diamètre hydrodynamique à pH = 2,7 ne provoque pas de baisse de SLP mesurable tandis qu'une baisse significative de celle-ci est observée pour des agrégats de taille supérieure (non mesurable en DLS), formés à pH = 2,6.

En ce qui concerne les nanoparticules recouvertes de PAA ou de PAAMA, on mesure en revanche une baisse de la SLP dès la formation d'agrégats de diamètre hydrodynamique supérieur à une centaine de nanomètres. Après floculation des nanoparticules en milieu acide, le pH des solutions est remonté et les particules redispersées à pH basique. Comme on l'a vu dans le premier chapitre (en I.3), le diamètre hydrodynamique des nanoparticules en fonction du pH présente une hystérésis. Celle-ci apparaît également pour l'évolution de la SLP en

fonction du pH.

La comparaison du pouvoir chauffant des nanoparticules dans les agrégats formés à partir de fonctionnalisations différentes fournit des SLP finales similaires de l'ordre de  $11 \pm 2 \text{ W g}^{-1}$  lorsque les nanoparticules ont totalement floculé. Des études complémentaires effectuées sur une plage de pH plus importante sur les nanoparticules recouvertes de PAAMA (figure IV.23) montrent que les agrégats formés provoquent une baisse plus importante de la SLP des nanoparticules qui les composent jusqu'à des pouvoirs chauffants de  $5 \pm 2 \text{ W g}^{-1}$ .

La corrélation plus ou moins marquée entre taille des agrégats et évolution de la SLP ainsi que les différences de SLP observées pour les différents agrégats pourraient s'expliquer par des différences entre les compacités de ces objets, lesquelles ne sont par ailleurs pas mesurées en DLS. En effet, comme cela a été abordé plus haut, les interactions dipolaires magnétiques dépendent des distances interparticulaires liées à la fraction volumique dans les agrégats et à la taille des nanoparticules. En outre, on a également montré que le champ démagnétisant régnant à l'intérieur de ces assemblées de particules dépend fortement de la compacité de leur agrégation (figure IV.18).

Une explication de ces différents résultats pourrait être apportée par l'étude par SAXS de l'agrégation des nanoparticules dans ces systèmes (figure IV.24). Malheureusement, les études par SAXS des agrégats obtenus à pH intermédiaires n'a pas été concluante pour la plupart des fonctionnalisations étudiées, les dispersions ayant probablement évolué entre le moment où les échantillons ont été préparés et le moment où ils ont été étudiés par SAXS. En effet, on observe pour presque tous les pH intermédiaires la même structure qu'au pH de floculation. Seuls les diffractogrammes permettant de différencier plusieurs états de dispersion sont présentés ici. Par ailleurs, on peut noter que le diffractogramme réalisé pour des nanoparticules recouvertes de citrate à pH = 2 présente une allure anormale, notamment à grands Q (où il devrait suivre une dépendance en  $Q^{-4}$ , conformément à la loi de Porod), ce qui peut également être observé dans la représentation du facteur de structure expérimental en encart. Ces données ne seront pas discutées par la suite.

La distinction majeure qui peut être faite à partir de ces diffractogrammes est que les agrégats formés par des nanoparticules recouvertes de PAAMA à pH = 2,0 sont plus denses que ceux formés par les particules nues à pH = 1,9 ou recouvertes de PAA à pH = 2,0. En effet, on peut voir pour ces dernières particules une pente de l'intensité à bas Q de l'ordre de  $Q^{-1,9}$ , alors qu'elle est de  $Q^{-2,6}$  pour les particules fonctionnalisées par le PAAMA. Enfin, celles-ci sont les seules à présenter un pic d'interaction marqué, qui apparaît dès un pH égal à 3,0 et dont l'abscisse à pH = 2,0 vaut  $0,051 \text{ \AA}^{-1}$ , soit une distance réciproque de 12,2 nm, correspondant au contact interparticulaire. Ceci pourrait expliquer pourquoi, dans le cas de ces agrégats plus concentrés en nanoparticules recouvertes de PAAMA, le pouvoir chauffant est davantage abaissé par rapport aux agrégats formés à partir de nanoparticules nues ou recouvertes de PAA.

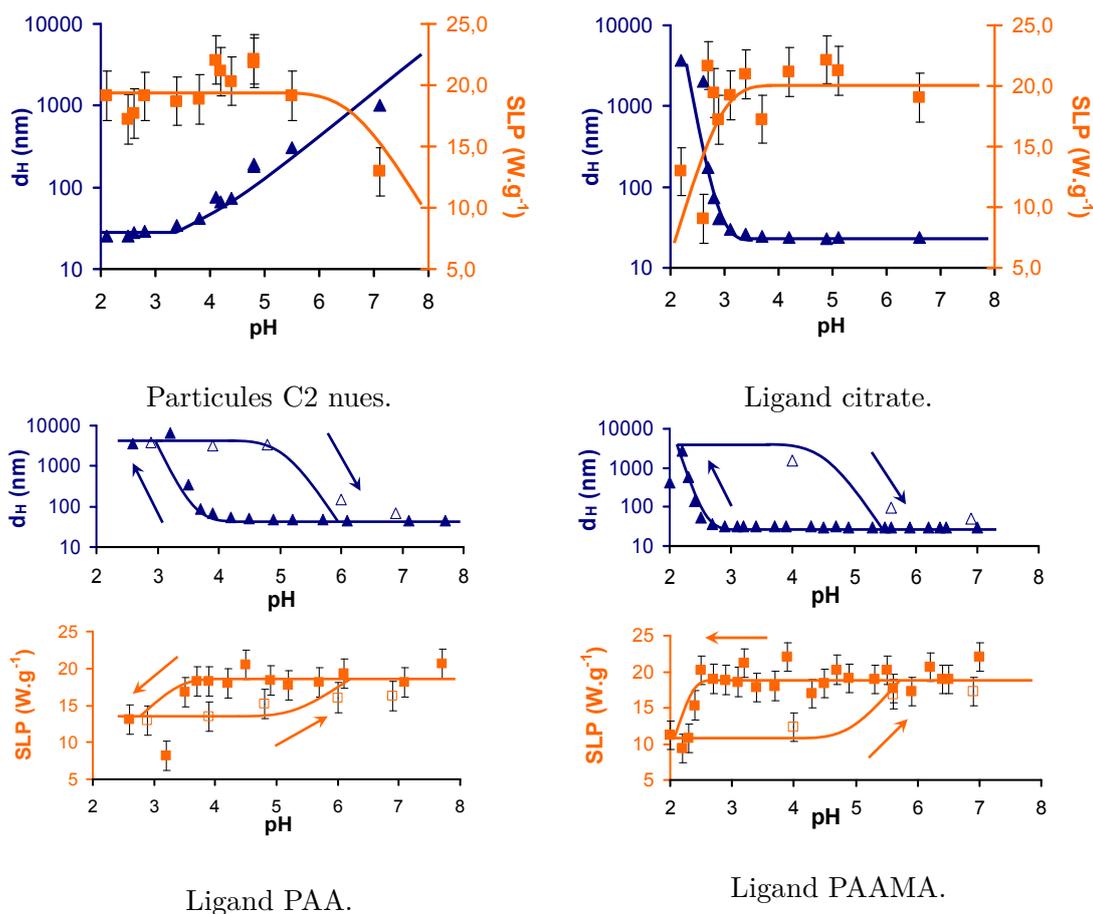


Fig. IV.22 : SLP (carrés orange) et diamètre hydrodynamique (triangles bleus) en fonction du pH (sans sel ajouté), pour des nanoparticules C2 présentant différentes fonctionnalisations ( $\phi$  compris entre 0,05 et 0,10 %vol.), soumises à une excitation magnétique de 9 mT d'amplitude et 333 kHz de fréquence. Les lignes continues sont des guides pour l'œil, les flèches indiquent la chronologie.

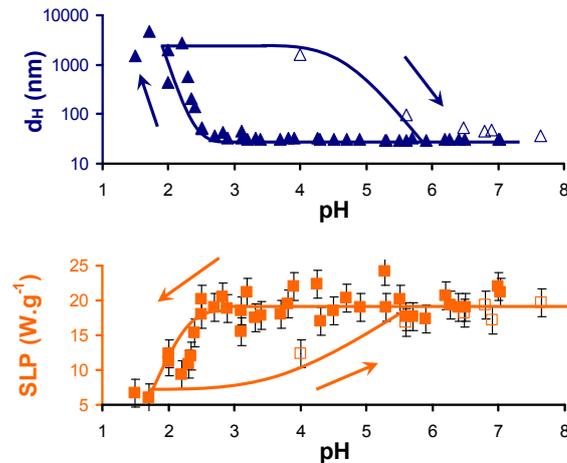


Fig. IV.23 : SLP (carrés orange) et diamètre hydrodynamique (triangles bleus) en fonction du pH (sans sel ajouté), pour des nanoparticules C2 recouvertes de PAAMA ( $\phi$  compris entre 0,05 et 0,10 %vol.), soumises à une excitation magnétique de 9 mT d'amplitude et 333 kHz de fréquence. Les données de plusieurs cycles issus de plusieurs expériences sont présentées sur cette figure. Les lignes continues sont des guides pour l'œil, les flèches indiquent la chronologie.

## IV.5.4 Étude des objets des chapitres précédents

### IV.5.4.1 Dispersions dans le NEA

À notre connaissance, les propriétés d'échauffement de nanoparticules excitées magnétiquement n'ont jamais été mesurées dans un liquide ionique. Bien que ce type de système n'ait pas d'application directe à l'heure actuelle, la combinaison de nanoparticules permettant de produire de la chaleur et du NEA qui appartient à une classe de liquides généralement bons conducteurs thermiques et non volatils peut ouvrir des perspectives à des utilisations futures. Enfin, l'étude de la SLP pour de telles dispersions peut également apporter un éclairage intéressant sur les mécanismes microscopiques de la conversion d'énergie électromagnétique en chaleur, en particulier par comparaison avec des dispersions aqueuses équivalentes.

Des mesures de pouvoir chauffant ont été réalisées par calorimétrie sur différentes dispersions de nanoparticules C1 (10,4 nm de diamètre) et C2 (11,7 nm de diamètre) dans le NEA pour plusieurs fonctionnalisations et différents pH. Une valeur de  $1900 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$  a été utilisée pour la capacité calorifique du NEA [243]. Lorsqu'elles sont bien dispersées, à pH basique, les nanoparticules recouvertes de citrate, de PEG, de PAAMA et de PAA présentent sensiblement le même pouvoir chauffant dans l'eau et dans le NEA. En outre, une étude de nanoparticules recouvertes de PAA agrégées à  $\text{pH} = 6,7$  a montré une baisse de pouvoir chauffant de  $17 \pm 3 \text{ W g}^{-1}$  à  $9 \pm 3 \text{ W g}^{-1}$ , alors que, lors de leur redispersion à pH basique, ces nanoparticules présentent à nouveau une SLP de  $17 \pm 3 \text{ W g}^{-1}$ .

Il est à noter que les difficultés rencontrées pour mesurer précisément la concentration en nanoparticules dans ces échantillons ainsi que l'incertitude relative sur la capacité calorifique

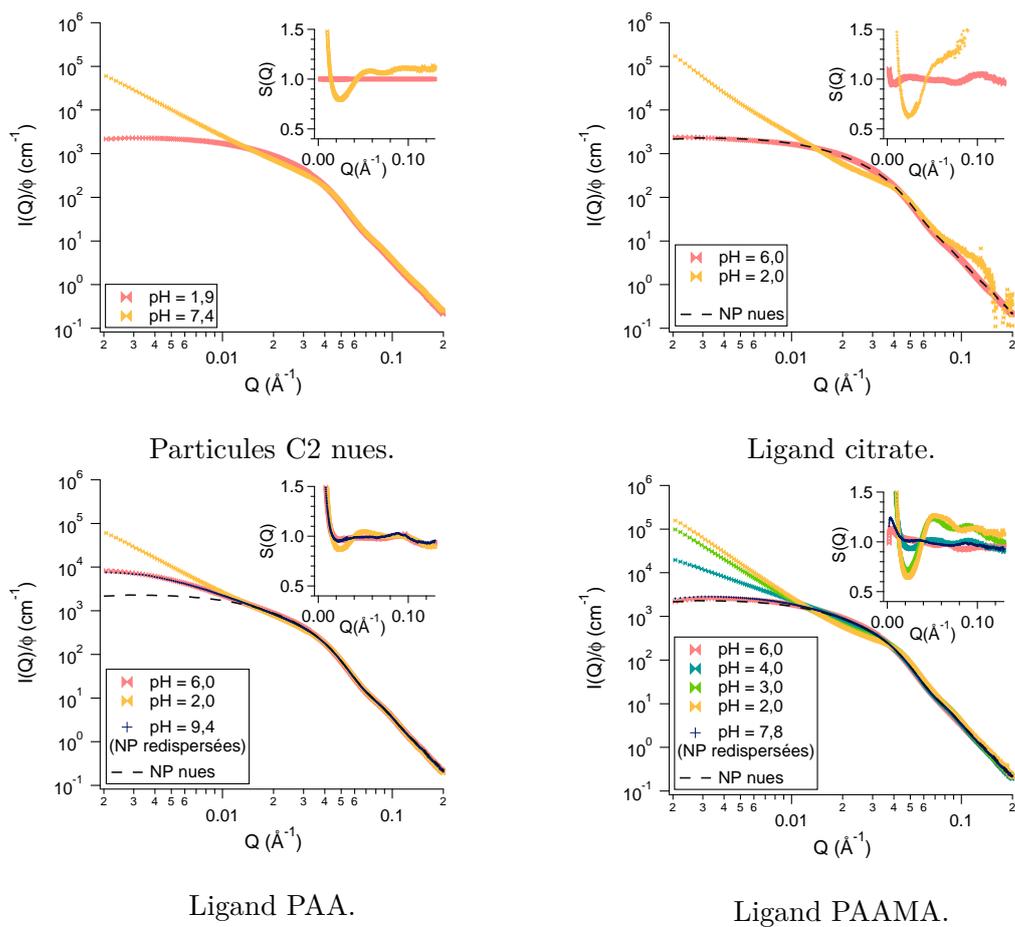


Fig. IV.24 : Diffractogrammes obtenus par SAXS pour des nanoparticules C2 présentant différentes fonctionnalisations, à différents pH. Encarts : facteurs de structure expérimentaux, calculés par division par l'intensité normalisée diffractée par des nanoparticules nues à pH acide.

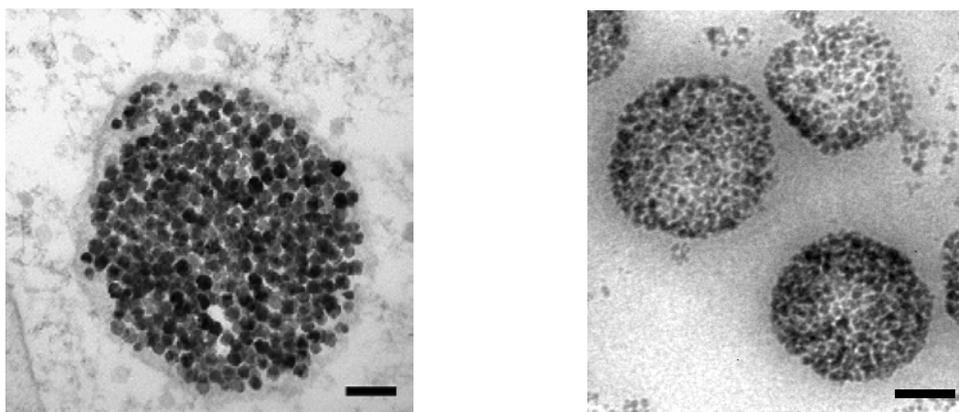


Fig. IV.25 : Gauche : nanoparticules (en forme de fleurs) internalisées dans une cellule, d'après [200], avec autorisation. Droite : nanoparticules recouvertes de PEG agrégées dans le PDMS après un ajout à  $20 \mu\text{L min}^{-1}$ . Les barres d'échelle représentent 100 nm.

du NEA (variant sensiblement s'il contient de l'eau) rendent délicate la détermination précise de la SLP dans de tels systèmes. L'utilisation de la méthode de mesure magnétique permet de s'affranchir de cette seconde source d'incertitude mais elle n'a pas pu être mise en place pour l'instant, le volume des échantillons déjà préparés étant trop faible pour effectuer de telles mesures. De nouvelles expériences sont donc prévues pour compléter ces premiers résultats.

#### IV.5.4.2 Dispersions dans le PDMS

Le pouvoir chauffant de dispersions obtenues dans le PDMS a également été mesuré. L'étude de tels systèmes peut être intéressante pour deux raisons. Tout d'abord, en tant que matériau, comme cela a déjà été abordé en introduction du chapitre III. En effet, il peut être intéressant de développer des systèmes de chauffage localisés, activables à distance et intégrables à des puces micro- voire nanofluidiques, par exemple pour développer des puces de PCR [117]. En outre, les nanoparticules dispersées dans le PDMS constituent un système d'étude intéressant car on y forme des agrégats sphériques de diamètre contrôlé, dispersés dans une matrice très visqueuse voire réticulée, comme cela a été décrit dans le chapitre III. On peut remarquer l'analogie de structure visualisée en TEM entre ces agrégats et des clichés de nanoparticules internalisées par des cellules (figure IV.25).

L'étude du pouvoir chauffant de dispersions de nanoparticules C1 obtenues à différentes vitesses d'ajout (voir partie III.3) a été réalisée par calorimétrie, pour des échantillons non réticulés. Les résultats obtenus ont été reportés en figure IV.26. On peut voir sur cette figure que, tout comme pour la taille des agrégats formés lors de l'évaporation de l'émulsion du ferrofluide dans le PDMS, deux régimes semblent décrire le pouvoir chauffant des nanoparticules. En effet, la SLP est plus basse pour les nanoparticules composant les gros agrégats, formés à basse vitesse d'ajout, tandis qu'elle est deux fois plus grande pour les nanoparticules des petits agrégats formés à grande vitesse d'ajout. Cependant, le régime intermédiaire

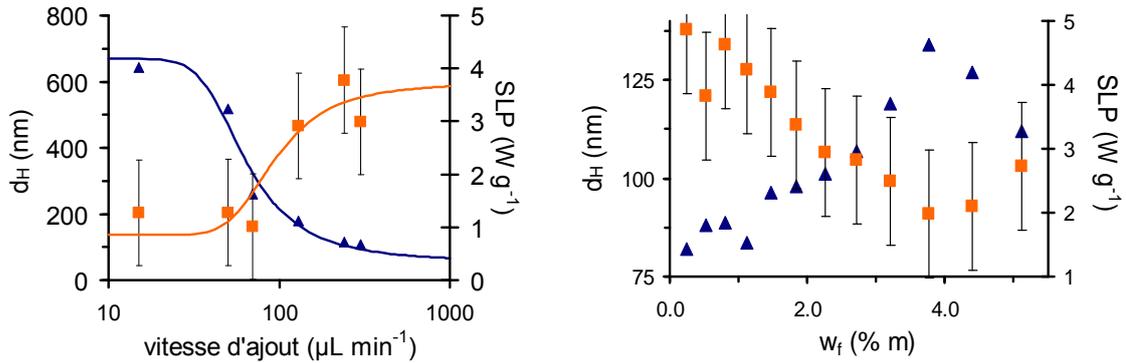


Fig. IV.26 : Diamètre hydrodynamique des agrégats obtenus par dissolution des échantillons de PDMS dans l'éther (triangles bleus) et SLP des échantillons dans le PDMS non réticulé (carrés orange), soumis à une excitation magnétique de 9 mT d'amplitude et 333 kHz de fréquence. Gauche : en fonction de la vitesse d'addition dans le PDMS (pour une concentration massique finale de l'ordre de 0,8 %m). Traits pleins : guides pour l'œil décrivant une sigmoïde. Droite : en fonction de la concentration massique finale en nanoparticules,  $w_f$ , dans le PDMS (ajout à  $90 \mu L \cdot min^{-1}$ ).

semble un peu différent pour la SLP par rapport à la taille des agrégats, puisque, pour l'ajout réalisé à  $90 \mu L \cdot min^{-1}$ , les agrégats formés font partie des petits agrégats mais leur SLP est encore basse. Ceci s'explique peut-être par une évolution de la distance interparticulaire un peu différente de celle de la taille des agrégats, comme évoqué en IV.5.3.2, mais, malheureusement, cet échantillon n'a pas été étudié en SAXS pour pouvoir confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Une évolution similaire de la SLP, qui diminue lorsque la taille des agrégats augmente, est également observée par comparaison d'échantillons de fractions massiques en particules C1 croissantes (présentés en III.3.5.2). Ce résultat est particulièrement marquant aux fractions massiques les plus élevées, où tant le pouvoir chauffant que la SLP ne suivent plus une évolution monotone en fonction de  $w$ , ce qui souligne une corrélation forte entre ces deux propriétés.

Outre les liens mis en lumière ici entre pouvoir chauffant et taille des agrégats formés dans le PDMS, le principal résultat observé est l'effondrement du pouvoir chauffant des nanoparticules. En effet, on observe une baisse drastique du pouvoir chauffant qui chute à  $5 \pm 1 W \cdot g^{-1}$  pour les plus petits agrégats et jusqu'à  $1 \pm 1 W \cdot g^{-1}$  pour les plus gros agrégats (alors qu'il vaut environ  $19 \pm 2 W \cdot g^{-1}$  pour les mêmes nanoparticules, bien dispersées dans l'eau).

Cette chute brutale est probablement liée à la formation d'agrégats très compacts dans le PDMS. En effet, les expériences de SAXS détaillées dans le chapitre III (partie III.3.4) montrent une structure compacte des agrégats avec l'émergence d'un pic de structure marqué, caractéristique d'une fraction volumique élevée de nanoparticules dans les agrégats, qui est par ailleurs corroborée par une pente en  $Q^{-3,8}$  à bas vecteurs de diffusion  $Q$ . Cette chute peut

être liée tant à des interactions magnétiques interparticulaires fortes qu'à l'influence d'un champ démagnétisant élevé. Elle constitue une nette limite à l'utilisation de tels matériaux mais permet de souligner l'importance du contrôle des paramètres d'ajout du ferrofluide au PDMS pour obtenir des dispersions de nanoparticules les plus efficaces possible pour convertir l'énergie magnétique en chaleur au sein du matériau.

## IV.6 Bilan et conclusion

Cette partie a été consacrée à l'étude du phénomène d'échauffement de nanoparticules excitées par un champ magnétique radiofréquence. Deux méthodes de mesures de ces propriétés d'échauffement ont été décrites, l'une d'elles ayant été développée spécifiquement dans le cadre de cette thèse. Plusieurs résultats expérimentaux issus de ces mesures ont été présentés, permettant tout d'abord de distinguer l'influence de divers paramètres généraux puis se focalisant sur l'influence de l'agrégation des nanoparticules dans diverses conditions sur leur SLP. Les propriétés d'échauffement de nanoparticules dispersées dans le NEA et dans le PDMS ont notamment été mesurées.

Cette étude souligne le rôle conséquent de l'agrégation sur la SLP des nanoparticules. Dans tous les cas abordés ici, **l'agrégation des nanoparticules provoque la chute de leur pouvoir chauffant**. Il a par ailleurs été mis en évidence que **la compacité des agrégats** formés joue probablement un rôle important sur **l'ampleur de la baisse de la SLP**. Le champ démagnétisant, non étudié dans la littérature abordant le sujet, pourrait jouer un rôle important sur cette baisse. L'influence des interactions dipolaires magnétiques interparticulaires demeure incertaine car les résultats expérimentaux et leur modalisation sont pour l'instant en apparente contradiction. Une comparaison avec des nanoparticules composées d'un matériau magnétique dur comme le ferrite de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) pourrait permettre d'éclairer certaines prédictions issues de modélisations.

Par ailleurs, si, dans ce chapitre, on s'est intéressé à décrire les conditions permettant d'obtenir le chauffage macroscopique le plus efficace possible par conversion d'énergie magnétique en énergie thermique, une exploitation du phénomène d'échauffement à l'échelle microscopique semble également être une piste prometteuse d'utilisation de l'hyperthermie magnéto-induite, comme dans le cadre de l'étude effectuée en collaboration avec l'équipe de Laurent Fontaine à l'IMMM [146] où nous avons montré qu'il était possible de libérer des molécules greffées sur des nanoparticules magnétiques par rupture d'une liaison thermoréversible grâce à une libération d'énergie par hyperthermie sans élévation de la température du milieu.

# Chapitre V

## Conclusion & perspectives

Au cours de cette thèse, la stabilité colloïdale et l'agrégation de nanoparticules ont été étudiées et caractérisées dans différents milieux. Dans l'eau, tout d'abord, où l'effet du pH et de la force ionique sur diverses fonctionnalisations a été observé. Des comportements sensiblement différents ont ensuite été découverts dans le nitrate d'éthylammonium, mettant en lumière les caractéristiques de solvatation spécifiques liées à la nature ionique de ce liquide. Enfin, la formation d'agrégats sphériques denses de taille contrôlée a été décrite lors du transfert de nanoparticules dans une matrice de polydiméthylsiloxane et un mécanisme a été proposé pour expliquer cet assemblage.

Si l'étude de l'état de dispersions des nanoparticules dans ces divers systèmes plus ou moins complexes est importante pour les caractériser en général, il a été montré qu'il s'agissait d'un critère clef dans l'optique de cette thèse, l'agrégation jouant un rôle primordial sur le pouvoir chauffant de nanoparticules magnétiques soumises à une excitation magnétique radiofréquence. Afin de mieux mettre en évidence et de comprendre ces phénomènes, plusieurs dispositifs ont été développés dans le cadre de ce travail, le premier permettant une mesure magnétique du pouvoir chauffant des particules et le second associant une mesure de l'échauffement des particules et de la taille hydrodynamique des objets dispersés. Ces études permettent de mieux comprendre les relations entre la structure des dispersions et leurs propriétés d'hyperthermie magnétique, généralement peu caractérisées dans la littérature.

Ces travaux ouvrent des perspectives dans les différents thèmes abordés. Tout d'abord, concernant les dispersions obtenues dans le nitrate d'éthylammonium, de nombreuses questions ont été soulevées. Il a notamment été montré que les nanoparticules recouvertes de divers ligands dont la charge est ajustable avec le pH sont dispersées en milieu acide dans le liquide ionique étudié alors qu'elles précipitent dans l'eau, leur charge étant nulle. Une étude fine des dispersions en mélanges eau-nitrate d'éthylammonium à pH acide pourrait mettre en lumière la transition entre un solvant permettant de disperser les nanoparticules recouvertes de ces ligands neutralisés et un solvant ne le permettant pas. Le rôle de l'eau et les mécanismes de stabilisation de dispersions colloïdales pourraient ainsi être mieux com-

pris. Par ailleurs, les études préliminaires mettant en évidence la stabilité de nanoparticules recouvertes de citrate à tout pH soulèvent de nombreuses questions sur le rôle du contre-ion des anions citrate, qui ne devrait pas avoir d'influence lorsque les groupements citrates sont neutralisés, à pH acide. Enfin, des études complémentaires dans d'autres liquides ioniques protiques permettraient d'évaluer le caractère singulier ou général des observations effectuées dans le nitrate d'éthylammonium.

Ensuite, en ce qui concerne les dispersions dans le polydiméthylsiloxane, plusieurs axes pourraient être suivis pour obtenir des matériaux fonctionnalisés aux propriétés d'échauffement améliorées. Par exemple, la structuration de dispersions en utilisant un champ magnétique permanent lors de l'évaporation de l'émulsion eau-dans-polymère pourrait conférer des propriétés magnétiques originales au matériau. L'utilisation de fonctionnalisations différentes de celles exposées dans le chapitre III pourrait permettre quant à elles d'augmenter le pouvoir chauffant des matériaux obtenus, par exemple en réalisant de meilleures dispersions à l'aide de fonctionnalisations par des chaînes de polydiméthylsiloxane plus longues que celles utilisées dans ce travail ou encore en accroissant l'épaisseur occupée par la couche de fonctionnalisation, augmentant ainsi la distance séparant les cœurs magnétiques, ce qui permettrait de réduire les interactions dipolaires ainsi que le champ démagnétisant.

Enfin, la mesure des cycles d'hystérésis dynamique pour déterminer le pouvoir chauffant des nanoparticules donne accès à une caractérisation plus fine de la dissipation d'énergie électromagnétique par les nanoparticules. Cette meilleure description du phénomène ouvre des perspectives intéressantes pour la compréhension des phénomènes en jeu, notamment pour des dispersions concentrées ou lors de la formation d'agrégats, et de nouveaux modèles pourront être proposés pour reproduire les données issues de l'expérience.

# Chapitre A

## Références expérimentales

Les appareils suivants ont été utilisés pour réaliser les différentes mesures dont les résultats sont présentés dans cette thèse :

- **DLS** : deux appareils de diffusion dynamique de la lumière ont été utilisés, l'appareil Zetasizer NanoZS (Malvern) muni du titrateur automatique MPT2 (dont la pompe péristaltique a été utilisée pour coupler l'appareil aux mesures de SLP) et l'appareil Vasco<sup>γ</sup> (Cordouan). Dans le cas de l'utilisation du Zetasizer NanoZS, la valeur donnée pour le pic le plus intense obtenu par analyse CONTIN a été retenue. Pour l'autre appareil, ce sont les valeurs moyennes déterminées par la méthode des cumulants qui sont rapportées ici.
- **TEM** : les clichés de TEM ont été réalisés à l'aide d'un microscope JEOL 100CX2, à l'exception des clichés d'échantillons préparés par cryomicrotomie, observés à l'Institut de chimie et des matériaux de Paris-Est à l'aide d'un microscope FEI Tecnai F20 ST,
- **spectroscopie d'absorption atomique** : un spectromètre d'absorption Aanalyst 100 (Perkin-Elmer) a été utilisé pour déterminer la concentration d'ions fer dans différentes solutions,
- **lyophilisation** : la lyophilisation des échantillons a été menée à l'aide d'un lyophilisateur Christ Alpha 2-4 LD,
- **titrages de Karl Fischer** : les titrages coulométriques de Karl Fischer ont été réalisés à l'aide d'un appareil TitroLine KF Trace (Schott),
- les expériences de **SAXS** ont été menées sur la ligne SWING du synchrotron Soleil et celles de **SANS**, sur la ligne PAXY du Laboratoire Léon Brillouin. Le traitement des données (regroupement des intensités mesurées dans différentes configurations, soustraction du signal de la cuve, conversion du signal en unité absolue, calcul de l'invariant de diffusion, modélisation des diffractogrammes...) a été effectué à l'aide du logiciel Igor Pro, en utilisant les bases de données du NIST [126],
- **spectroscopie UV-visible** : le spectromètre utilisé est le spectromètre Avaspec 2048 - Avalight DHC (Avantes),

- **ATG** : les expériences d'ATG ont été menées à l'aide de l'appareil SDT Q600 (TA instruments),
- **magnétomètre** : le magnétomètre vibrant utilisé pour les mesures d'aimantation statique est un appareil qui a été fabriqué au laboratoire [5],
- **mesures de SLP** : le générateur de champ magnétique radiofréquence utilisé pour les mesures de SLP est l'appareil Magnetherm (Nanozerics). Les mesures de température pour la méthode de mesure calorimétrique de la SLP ont été effectuées à l'aide d'un thermomètre à sonde fluorescente (Fluoroptic, Luxtron).

# Chapitre B

## Spectroscopie UV-visible

La concentration en nanoparticules des dispersions aqueuses a été déterminée par spectroscopie UV-visible en utilisant comme référence la courbe maîtresse présentée en figure B.1.

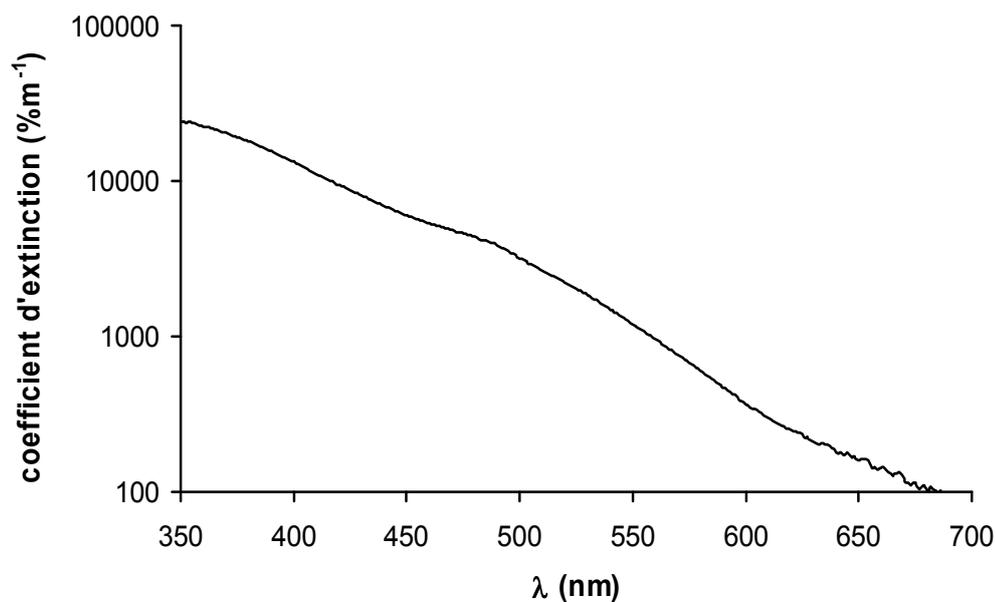


Fig. B.1 : Courbe maîtresse représentant le coefficient d'absorption de nanoparticules de taille inférieure à 15 nm dans l'eau.



# Chapitre C

## Diffusion de rayonnement aux petits angles

Ce bref chapitre expose quelques-unes des bases des techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles sur lesquelles s'appuient le traitement et l'analyse des diffractogrammes présentés dans cette thèse. Il reprend des résultats présentés dans [129] ou encore dans [244].

Qu'elles mettent en œuvre un faisceau de neutrons ou de rayons X, les techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles consistent à étudier la façon dont un échantillon interagit avec ce rayonnement, selon un dispositif schématisé sur la figure C.1.

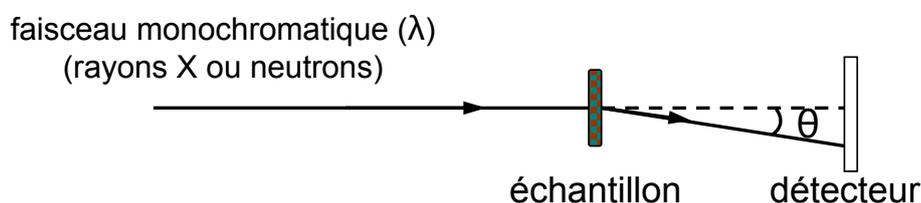


Fig. C.1 : Schéma d'une expérience de diffusion aux petits angles.

À partir des paramètres expérimentaux, on peut ainsi définir le vecteur de diffusion  $Q$ , dont la norme vaut :  $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ . Les différents systèmes étudiés par diffusion de rayonnement aux petits angles dans cette thèse présentent une structure isotrope : l'intensité mesurée pour une valeur d'angle  $\theta$  donnée est identique dans toutes les directions. Il est alors possible de rendre compte de l'information mesurée par le détecteur bidimensionnel en présentant la valeur de l'intensité mesurée  $I$  en fonction du vecteur de diffusion  $Q$ . On nomme un tel graphe *diffractogramme* (et non spectre, l'énergie du rayonnement étant constante).

Diverses grandeurs caractéristiques accessibles par l'étude de ces diffractogrammes (nombre d'agrégation, pic de structure...) sont définies dans le corps des chapitres de ce travail lorsqu'il y est fait référence. Elles ne seront donc pas détaillées ici. Voyons cependant deux résultats importants qui sous-tendent la plupart des analyses présentées ici.

**Facteurs de forme et de structure.** Il a été montré [128] qu'il est possible, sous certaines hypothèses, de décrire l'intensité diffusée comme étant le produit du facteur de forme des objets diffusant,  $P(Q)$ , multiplié par un facteur de structure décrivant leur état de dispersion,  $S(Q)$ , selon l'équation C.0.1.  $(\Delta\rho)^2$  correspond au contraste entre les objets diffusants et le milieu dans lequel ils sont dispersés (calculé à partir de leur différence de densités de longueur de diffusion,  $\rho$ ),  $\phi$  est la fraction volumique des objets et  $V$  le volume de l'un de ces objets.

$$I(Q) = (\Delta\rho)^2 \phi V P(Q) S(Q) \quad (\text{C.0.1})$$

Le terme  $P(Q)$  peut être calculé pour des systèmes modèles simples comme par exemple une distribution polydisperse de particules sphériques. Il peut également être obtenu expérimentalement en mesurant le diffractogramme des objets dans des conditions telles qu'ils présentent un facteur de structure égal à 1, signature de l'absence d'interactions entre eux. On peut obtenir de telles dispersions en diluant le système et/ou en augmentant la force ionique du milieu, ce qui permet alors d'écranter les interactions électrostatiques interparticulaires. Le terme  $S(Q)$ , quant à lui, contient de nombreuses informations très précieuses sur le système puisqu'il s'agit de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire des objets diffusants.

**Invariant de diffusion.** On peut montrer que l'intégrale de la fonction  $IQ^2$  est égale à :

$$\int_0^\infty I(Q)Q^2 dQ = \phi(1 - \phi)2\pi^2(\Delta\rho)^2 \quad (\text{C.0.2})$$

Il est alors possible, à l'aide de certaines approximations permettant d'extrapoler le calcul de l'intégrale du signal de la fenêtre expérimentale à l'ensemble des vecteurs de diffusion, de calculer la fraction volumique  $\phi$  des objets diffusants. C'est cette méthode qui est utilisée ici pour normaliser l'intensité diffusée par la fraction volumique des nanoparticules dans les différents diffractogrammes présentés dans cette thèse.

# Chapitre D

## Courbes de SAXS complémentaires

Quelques spectres complémentaires à ceux discutés dans le chapitre II sont rapportés ici.

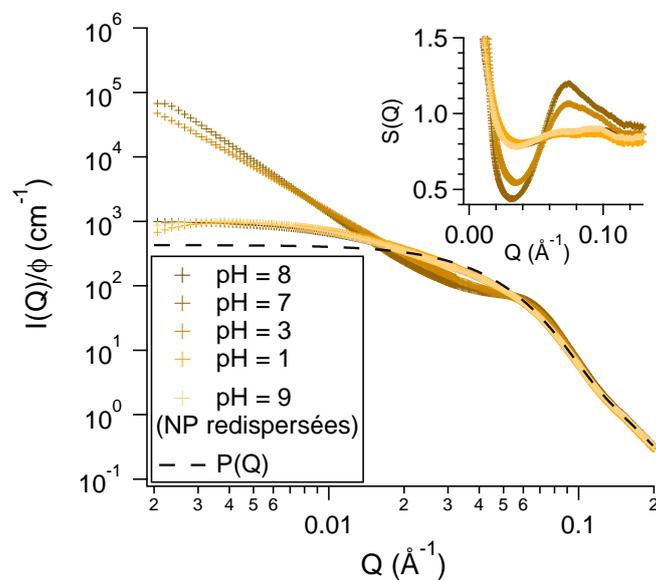


Fig. D.1 : Diffractogrammes obtenus par SAXS pour des échantillons de nanoparticules S recouvertes de PAAMA à différents pH dans le NEA et normalisés par leur fraction volumique. Encarts : facteurs de structure expérimentaux obtenus en divisant l'intensité normalisée par  $P(Q)$ .

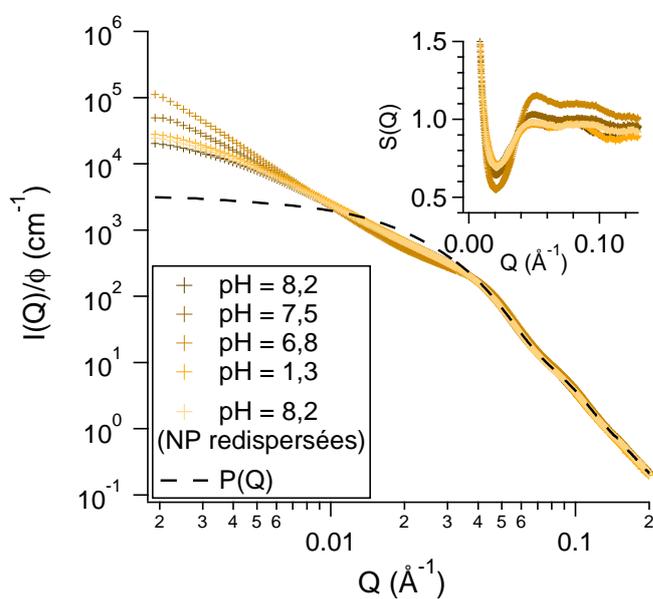


Fig. D.2 : Diffractogrammes obtenus par SAXS pour des échantillons de nanoparticules C1 recouvertes de PAA<sub>2k</sub> à différents pH dans le NEA et normalisés par leur fraction volumique. Encarts : facteurs de structure expérimentaux obtenus en divisant l'intensité normalisée par  $P(Q)$ .

# Bibliographie

- [1] R. MASSART : Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 17(2):1247–1248, 1981.
- [2] Victor K. LAMER et Robert H. DINEGAR : Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11):4847–4854, novembre 1950.
- [3] S. LEFEBURE, E. DUBOIS, V. CABUIL, S. NEVEU et R. MASSART : Monodisperse magnetic nanoparticles : Preparation and dispersion in water and oils. *Journal of Materials Research*, 13(10):2975–2981, 1998.
- [4] S. FONER : Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7):548–557, 1959.
- [5] J. C. BACRI, R. PERZYNSKI, D. SALIN, V. CABUIL et R. MASSART : Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 62(1):36–46, novembre 1986.
- [6] I. T. LUCAS, S. DURAND-VIDAL, E. DUBOIS, J. CHEVALET et P. TURQ : Surface Charge Density of Maghemite Nanoparticles : Role of Electrostatics in the Proton Exchange. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(50):18568–18576, décembre 2007.
- [7] C. YEE, G. KATABY, A. ULMAN, T. PROZOROV, H. WHITE, A. KING, M. RAFILOVICH, J. SOKOLOV et A. GEDANKEN : Self-Assembled Monolayers of Alkanesulfonic and -phosphonic Acids on Amorphous Iron Oxide Nanoparticles. *Langmuir*, 15(21):7111–7115, octobre 1999.
- [8] N. FAUCONNIER, A. BEE, J. ROGER et J. N. PONS : Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium. In C. SOLANS, M. R. INFANTE et M. J. GARCIA-CELMA, éditeurs : *Trends in Colloid and Interface Science X*, numéro 100 de Progress in Colloid & Polymer Science, pages 212–216. Steinkopff, janvier 1996.
- [9] N. FAUCONNIER, A. BÉE, J. ROGER et J. N. PONS : Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 83(1–3):233–242, décembre 1999.
- [10] J. SHIMOIZAKA, K. NAKATSUKA, T. FUJITA et A. KOUNOSU : Sink-float separators using permanent magnets and water based magnetic fluid. *IEEE Transactions on Magnetics*, 16(2):368–371, mars 1980.
- [11] Lifan SHEN, Paul E. LAIBINIS et T. Alan HATTON : Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids : Synthesis and Interactions at Interfaces. *Langmuir*, 15(2):447–453, janvier 1999.

- [12] Yong ZHANG, Nathan KOHLER et Miqin ZHANG : Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake. *Biomaterials*, 23(7):1553–1561, avril 2002.
- [13] Robert S. MOLDAY et Donald MACKENZIE : Immunospecific ferromagnetic iron-dextran reagents for the labeling and magnetic separation of cells. *Journal of Immunological Methods*, 52(3):353–367, août 1982.
- [14] Jiwon LEE, Tetsuhiko ISOBE et Mamoru SENNA : Preparation of Ultrafine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles by Precipitation in the Presence of PVA at High pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177(2):490–494, février 1996.
- [15] Hong-Ling LIU, Seung Pil KO, Jun-Hua WU, Myung-Hwa JUNG, Ji Hyun MIN, Ju Hun LEE, Boo Hyun AN et Young Keun KIM : One-pot polyol synthesis of monosize PVP-coated sub 5nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 3):e815–e817, mars 2007.
- [16] F. E. BAILEY et R. W. CALLARD : Some properties of poly(ethylene oxide)1 in aqueous solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 1(1):56–62, janvier 1959.
- [17] Angéla HAJDÚ, Márta SZEKERES, Ildikó Y. TÓTH, Rita A. BAUER, Judith MIHÁLY, István ZUPKÓ et Etelka TOMBÁ CZ : Enhanced stability of polyacrylate-coated magnetite nanoparticles in biorelevant media. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 94:242–249, juin 2012.
- [18] Albert P. PHILIPSE, Michel P. B. van BRUGGEN et Chellapah PATHMAMANO HARAN : Magnetic silica dispersions : preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core. *Langmuir*, 10(1):92–99, janvier 1994.
- [19] Sang Hyuk IM, Thurston HERRICKS, Yun Tack LEE et Younan XIA : Synthesis and characterization of monodisperse silica colloids loaded with superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 401(1–3):19–23, janvier 2005.
- [20] Simon BIGGS et Thomas W. HEALY : Electrosteric stabilisation of colloidal zirconia with low-molecular-weight polyacrylic acid. An atomic force microscopy study. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(22):3415–3421, janvier 1994.
- [21] Ruth OTERO-LORENZO, Ana B. DÁVILA-IBÁÑEZ, Miguel COMESAÑA-HERMO, Miguel A. CORREA-DUARTE et Verónica SALGUEIRIÑO : Synergy effects of magnetic silica nanostructures for drug delivery applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(18):2645–2653, avril 2014.
- [22] E. DUBOIS, V. CABUIL, F. BOUÉ et R. PERZYNSKI : Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 111(15):7147–7160, octobre 1999.
- [23] A. SEHGAL, Y. LALATONNE, J.-F. BERRET et M. MORVAN : Precipitation-Redispersion of Cerium Oxide Nanoparticles with Poly(acrylic acid) : Toward Stable Dispersions. *Langmuir*, 21(20):9359–9364, septembre 2005.
- [24] J. FRESNAIS, M. YAN, J. COURTOIS, T. BOSTELMANN, A. BÉE et J.-F. BERRET : Poly(acrylic acid)-coated iron oxide nanoparticles : Quantitative evaluation of the coating properties and applications for the removal of a pollutant dye. *Journal of Colloid and Interface Science*, 395:24–30, avril 2013.
- [25] Ildikó Y. TÓTH, Erzsébet ILLÉS, Rita A. BAUER, Dániel NESZTOR, Márta SZEKERES, István ZUPKÓ et Etelka TOMBÁ CZ : Designed Polyelectrolyte Shell on Magnetite Nano-

- core for Dilution-Resistant Biocompatible Magnetic Fluids. *Langmuir*, 28(48):16638–16646, décembre 2012.
- [26] E. TOMBÁ CZ, I. Y. TÓ TH, D. NESZTOR, E. ILLÉS, A. HAJDÚ, M. SZEKERES et L. VÉ KÁS : Adsorption of organic acids on magnetite nanoparticles, pH-dependent colloidal stability and salt tolerance. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 435:91–96, octobre 2013.
- [27] Johannes LYKLEMA et Louise DESCHÊNES : The first step in layer-by-layer deposition : Electrostatics and/or non-electrostatics? *Advances in Colloid and Interface Science*, 168(1–2):135–148, octobre 2011.
- [28] Márta SZEKERES, Ildikó Y. TÓ TH, Erzsébet ILLÉS, Angéla HAJDÚ, István ZUPKÓ, Katalin FARKAS, Gábor OSZLÁNCZI, László TISZLAVICZ et Etelka TOMBÁ CZ : Chemical and Colloidal Stability of Carboxylated Core-Shell Magnetite Nanoparticles Designed for Biomedical Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(7):14550–14574, juillet 2013.
- [29] Nirmesh JAIN, Yanjun WANG, Stephen K. JONES, Brian S. HAWKETT et Gregory G. WARR : Optimized Steric Stabilization of Aqueous Ferrofluids and Magnetic Nanoparticles. *Langmuir*, 26(6):4465–4472, mars 2010.
- [30] L. A. HARRIS, J. D. GOFF, A. Y. CARMICHAEL, J. S. RIFFLE, J. J. HARBURN, T. G. ST. PIERRE et M. SAUNDERS : Magnetite Nanoparticle Dispersions Stabilized with Triblock Copolymers. *Chemistry of Materials*, 15(6):1367–1377, mars 2003.
- [31] Ling QI, Amit SEHGAL, Jean-Christophe CASTAING, Jean-Paul CHAPEL, Jérôme FRESNAIS, Jean-François BERRET et Fabrice COUSIN : Redispersible Hybrid Nanopowders : Cerium Oxide Nanoparticle Complexes with Phosphonated-PEG Oligomers. *ACS Nano*, 2(5):879–888, mai 2008.
- [32] A. BÖSMANN, L. DATSEVICH, A. JESS, A. LAUTER, C. SCHMITZ et P. WASSERSCHIED : Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. *Chemical Communications*, (23):2494–2495, novembre 2001.
- [33] Thomas WELTON : Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews*, 99(8):2071–2084, août 1999.
- [34] Daibin KUANG, Peng WANG, Seigo ITO, Shaik. M. ZAKEERUDDIN et Michael GRÄTZEL : Stable Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Tetracyanoborate Ionic Liquid Electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24):7732–7733, juin 2006.
- [35] A. BRANDT, S. POHLMANN, A. VARZI, A. BALDUCCI et S. PASSERINI : Ionic liquids in supercapacitors. *MRS Bulletin*, 38(07):554–559, juillet 2013.
- [36] Michael E. Van VALKENBURG, Robert L. VAUGHN, Margaret WILLIAMS et John S. WILKES : Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. *Thermochimica Acta*, 425(1–2):181–188, janvier 2005.
- [37] P WALDEN : Molecular Weights and Electrical Conductivity of Several Fused Salts. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*, pages 405–422, 1914.
- [38] Gérald PERRON, Alain HARDY, Jean-Claude JUSTICE et Jacques E. DESNOYERS : Model system for concentrated electrolyte solutions : Thermodynamic and transport properties of ethylammonium nitrate in acetonitrile and in water. *Journal of Solution Chemistry*, 22(12):1159–1178, décembre 1993.

- [39] N. BENHLIMA, M. TURMINE, P. LETELLIER, R. NAEJUS et D. LEMORDANT : Étude électrochimique du nitrate d'éthylammonium fondu à 298 K : établissement d'une échelle de potentiel redox. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 95(1):25–44, janvier 1998.
- [40] H. WEINGÄRTNER, A. KNOCKS, W. SCHRADER et U. KAATZE : Dielectric Spectroscopy of the Room Temperature Molten Salt Ethylammonium Nitrate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(38):8646–8650, septembre 2001.
- [41] Guang FENG, Rui QIAO, Jingsong HUANG, Sheng DAI, Bobby G. SUMPTER et Vincent MEUNIER : The importance of ion size and electrode curvature on electrical double layers in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(3):1152–1161, décembre 2010.
- [42] Frank ENDRES, Natalia BORISENKO, Sherif Zein El ABEDIN, Robert HAYES et Rob ATKIN : The interface ionic liquid(s)/electrode(s) : In situ STM and AFM measurements. *Faraday Discussions*, 154(0):221–233, novembre 2011.
- [43] Jenel VATAMANU, Oleg BORODIN et Grant D. SMITH : Molecular Insights into the Potential and Temperature Dependences of the Differential Capacitance of a Room-Temperature Ionic Liquid at Graphite Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 132(42):14825–14833, octobre 2010.
- [44] Steven BALDELLI : Surface Structure at the Ionic Liquid-Electrified Metal Interface. *Accounts of Chemical Research*, 41(3):421–431, mars 2008.
- [45] Markus MEZGER, Heiko SCHRÖDER, Harald REICHERT, Sebastian SCHRAMM, John S. OKASINSKI, Sebastian SCHÖDER, Veijo HONKIMÄKI, Moshe DEUTSCH, Benjamin M. OCKO, John RALSTON, Michael ROHWERDER, Martin STRATMANN et Helmut DOSCH : Molecular Layering of Fluorinated Ionic Liquids at a Charged Sapphire (0001) Surface. *Science*, 322(5900):424–428, octobre 2008.
- [46] Markus MEZGER, Sebastian SCHRAMM, Heiko SCHRÖDER, Harald REICHERT, Moshe DEUTSCH, Emerson J. De SOUZA, John S. OKASINSKI, Benjamin M. OCKO, Veijo HONKIMÄKI et Helmut DOSCH : Layering of [BMIM]<sup>+</sup>-based ionic liquids at a charged sapphire interface. *The Journal of Chemical Physics*, 131(9):094701, septembre 2009.
- [47] Kazuhide UENO, Motohiro KASUYA, Masayoshi WATANABE, Masashi MIZUKAMI et Kazue KURIHARA : Resonance shear measurement of nanoconfined ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(16):4066–4071, avril 2010.
- [48] Alexander M. SMITH, Kevin R. J. LOVELOCK et Susan PERKIN : Monolayer and bilayer structures in ionic liquids and their mixtures confined to nano-films. *Faraday Discussions*, 167(0):279–292, janvier 2014.
- [49] R. G. HORN, D. F. EVANS et B. W. NINHAM : Double-layer and solvation forces measured in a molten salt and its mixtures with water. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(12):3531–3537, 1988.
- [50] Robert HAYES, Gregory G. WARR et Rob ATKIN : At the interface : solvation and designing ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(8):1709–1723, février 2010.
- [51] Jacob A. SMITH, Oliver WERZER, Grant B. WEBBER, Gregory G. WARR et Rob ATKIN : Surprising Particle Stability and Rapid Sedimentation Rates in an Ionic Liquid. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(1):64–68, janvier 2010.

- [52] Koichi FUMINO, Alexander WULF et Ralf LUDWIG : Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids : Reminiscent of Water. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(17): 3184–3186, 2009.
- [53] Robert HAYES, Silvia IMBERTI, Gregory G. WARR et Rob ATKIN : The Nature of Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids. *Angewandte Chemie*, 125(17):4721–4725, avril 2013.
- [54] N. BENLHIMA, D. LEMORDANT et P. LETELLIER : Propriétés physicochimiques des mélanges eau-nitrate d'éthylammonium fondu, à 298 K échelles d'acidité-solubilités. *Journal de chimie physique*, 86(9):1919–1939, 1989.
- [55] Ryo KANZAKI, Kuniaki UCHIDA, Shota HARA, Yasuhiro UMEBAYASHI, Shin-ichi ISHIGURO et Satoshi NOMURA : Acid-Base Property of Ethylammonium Nitrate Ionic Liquid Directly Obtained Using Ion-selective Field Effect Transistor Electrode. *Chemistry Letters*, 36(5):684–685, 2007.
- [56] Ryo KANZAKI, Kuniaki UCHIDA, Xuedan SONG, Yasuhiro UMEBAYASHI et Shin-ichi ISHIGURO : Acidity and Basicity of Aqueous Mixtures of a Protic Ionic Liquid, Ethylammonium Nitrate. *Analytical Sciences*, 24(10):1347–1349, 2008.
- [57] Peng WANG, Shaik M. ZAKEERUDDIN, Pascal COMTE, Ivan EXNAR et Michael GRÄTZEL : Gelation of Ionic Liquid-Based Electrolytes with Silica Nanoparticles for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 125(5):1166–1167, février 2003.
- [58] Marie-Alexandra NÉOUZE, Jean Le BIDEAU, Philippe GAVEAU, Séverine BELLAYER et André VIOUX : Ionogels, New Materials Arising from the Confinement of Ionic Liquids within Silica-Derived Networks. *Chemistry of Materials*, 18(17):3931–3936, 2006.
- [59] Jean Le BIDEAU, Lydie VIAU et André VIOUX : Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chemical Society Reviews*, 40(2):907–925, janvier 2011.
- [60] Jairton DUPONT, Gledison S. FONSECA, Alexandre P. UMPIERRE, Paulo F. P. FICHTNER et Sergio R. TEIXEIRA : Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids : Recyclable Catalysts for Biphasic Hydrogenation Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 124(16):4228–4229, avril 2002.
- [61] Markus ANTONIETTI, Daibin KUANG, Bernd SMARSLY et Yong ZHOU : Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(38):4988–4992, septembre 2004.
- [62] Yong ZHOU et Markus ANTONIETTI : Synthesis of Very Small TiO<sub>2</sub> Nanocrystals in a Room-Temperature Ionic Liquid and Their Self-Assembly toward Mesoporous Spherical Aggregates. *Journal of the American Chemical Society*, 125(49):14960–14961, 2003.
- [63] W. WOJTKÓW, A. M. TRZECIAK, R. CHOUKROUN et J. L. PELLEGATTA : Pd colloid-catalyzed methoxycarbonylation of iodobenzene in ionic liquids. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 224(1–2):81–86, 2004.
- [64] Engelbert REDEL, Ralf THOMANN et Christoph JANIAC : First Correlation of Nanoparticle Size-Dependent Formation with the Ionic Liquid Anion Molecular Volume. *Inorganic Chemistry*, 47(1):14–16, janvier 2008.
- [65] Lanzheng REN, Lingjie MENG, Qinghua LU, Zhaofu FEI et Paul J. DYSON : Fabrication of gold nano- and microstructures in ionic liquids—A remarkable anion effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 323(2):260–266, juillet 2008.

- [66] Li WANG, Lixian CHANG, Bin ZHAO, Zhongyong YUAN, Gaosong SHAO et Wenjun ZHENG : Systematic Investigation on Morphologies, Forming Mechanism, Photocatalytic and Photoluminescent Properties of ZnO Nanostructures Constructed in Ionic Liquids. *Inorganic Chemistry*, 47(5):1443–1452, mars 2008.
- [67] Hideaki ITOH, Kensuke NAKA et Yoshiki CHUJO : Synthesis of Gold Nanoparticles Modified with Ionic Liquid Based on the Imidazolium Cation. *Journal of the American Chemical Society*, 126(10):3026–3027, mars 2004.
- [68] Jairton DUPONT et Jackson D. SCHOLTEN : On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 39(5):1780–1804, avril 2010.
- [69] Laura L. LAZARUS, Carson T. RICHE, Noah MALMSTADT et Richard L. BRUTCHEY : Effect of Ionic Liquid Impurities on the Synthesis of Silver Nanoparticles. *Langmuir*, 28(45):15987–15993, novembre 2012.
- [70] Alexandra WITTMAR et Mathias ULBRICHT : Dispersions of Various Titania Nanoparticles in Two Different Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(25):8425–8433, 2012.
- [71] Laura RODRÍGUEZ-ARCO, Modesto T. LÓPEZ-LÓPEZ, Fernando GONZÁLEZ-CABALLERO et Juan D. G. DURÁN : Steric repulsion as a way to achieve the required stability for the preparation of ionic liquid-based ferrofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357(1):252–254, 2011.
- [72] Guor-Tzo WEI, Zusing YANG, Chia-Ying LEE, Hsiao-Yen YANG et C. R. Chris WANG : Aqueous-Organic Phase Transfer of Gold Nanoparticles and Gold Nanorods Using an Ionic Liquid. *Journal of the American Chemical Society*, 126(16):5036–5037, 2004.
- [73] M. MAMUSA, J. SIRIEX-PLÉNET, F. COUSIN, E. DUBOIS et V. PEYRE : Tuning the colloidal stability in ionic liquids by controlling the nanoparticles/liquid interface. *Soft Matter*, 10(8):1097–1101, janvier 2014.
- [74] Nirmesh JAIN, Xiaoli ZHANG, Brian S. HAWKETT et Gregory G. WARR : Stable and Water-Tolerant Ionic Liquid Ferrofluids. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(3):662–667, mars 2011.
- [75] Tsukasa TORIMOTO, Ken-ichi OKAZAKI, Tomonori KIYAMA, Kaori HIRAHARA, Nobuo TANAKA et Susumu KUWABATA : Sputter deposition onto ionic liquids : Simple and clean synthesis of highly dispersed ultrafine metal nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 89(24):243117, décembre 2006.
- [76] Jonas NORDSTRÖM, Luis AGUILERA et Aleksandar MATIC : Effect of Lithium Salt on the Stability of Dispersions of Fumed Silica in the Ionic Liquid BMImBF<sub>4</sub>. *Langmuir*, 28(9):4080–4085, mars 2012.
- [77] Wei HUANG et Xiaolei WANG : Study on the properties and stability of ionic liquid-based ferrofluids. *Colloid and Polymer Science*, 290(16):1695–1702, août 2012.
- [78] Flavia C. C. OLIVEIRA, Liane M. ROSSI, Renato F. JARDIM et Joel C. RUBIM : Magnetic Fluids Based on gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Dispersed in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(20):8566–8572, 2009.
- [79] Alexandra WITTMAR, David RUIZ-ABAD et Mathias ULBRICHT : Dispersions of silica nanoparticles in ionic liquids investigated with advanced rheology. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(2):1–10, janvier 2012.

- [80] Flavia C. C. OLIVEIRA, Fernando B. EFFENBERGER, Marcelo H. SOUSA, Renato F. JARDIM, Pedro K. KIYOHARA, Jairton DUPONT, Joel C. RUBIM et Liane M. ROSSI : Ionic liquids as recycling solvents for the synthesis of magnetic nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(30):13558–13564, juillet 2011.
- [81] Marianna MAMUSA, Juliette Sirieix PLENET, Regine PERZYNSKI, Fabrice COUSIN, Emmanuelle DUBOIS et Véronique PEYRE : Concentrated assemblies of magnetic nanoparticles in Ionic Liquids. *Faraday Discussions*, février 2015.
- [82] M. MAMUSA, J. SIRIEIX-PLÉNET, F. COUSIN, R. PERZYNSKI, E. DUBOIS et V. PEYRE : Microstructure of colloidal dispersions in the ionic liquid ethylammonium nitrate : influence of the nature of the nanoparticles' counterion. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(28):284113, juillet 2014.
- [83] Jingsi GAO, Rose S. NDONG, Mark B. SHIFLETT et Norman J. WAGNER : Creating Nanoparticle Stability in Ionic Liquid [C4mim][BF4] by Inducing Solvation Layering. *ACS Nano*, 9(3):3243–3253, mars 2015.
- [84] Anderson M. M. S. MEDEIROS, Alexandre L. PARIZE, Vanda M. OLIVEIRA, Brenno A.D. NETO, Andris F. BAKUZIS, Marcelo H. SOUSA, Liane M. ROSSI et Joel C. RUBIM : Magnetic Ionic Liquids Produced by the Dispersion of Magnetic Nanoparticles in 1-n-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (BMI.NTf2). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(10):5458–5465, octobre 2012.
- [85] Ryouta TATUMI et Hisashi FUJIHARA : Remarkably stable gold nanoparticles functionalized with a zwitterionic liquid based on imidazolium sulfonate in a high concentration of aqueous electrolyte and ionic liquid. *Chemical Communications*, (1):83–85, décembre 2005.
- [86] Dongbin ZHAO, Zhaofu FEI, WeeHan ANG et Paul DYSON : A Strategy for the Synthesis of Transition Metal Nanoparticles and their Transfer between Liquid Phases. *Small*, 2(7):879–883, 2006.
- [87] Xin-dong MU, David G. EVANS et Yuan KOU : A General Method for Preparation of PVP-Stabilized Noble Metal Nanoparticles in Room Temperature Ionic Liquids. *Catalysis Letters*, 97(3-4):151–154, septembre 2004.
- [88] Kazuhide UENO, Aya INABA, Masashi KONDOH et Masayoshi WATANABE : Colloidal Stability of Bare and Polymer-Grafted Silica Nanoparticles in Ionic Liquids. *Langmuir*, 24(10):5253–5259, 2008.
- [89] BV DERJAGUIN et L LANDAU : The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions. *Acta Physicochim. URSS*, 14:633–52, 1941.
- [90] EJW VERWEY et J Th G OVERBEEK : Theory of the stability of lyophobic colloids, 1948.
- [91] Jacob SMITH, Grant Bruce WEBBER, Gregory G. WARR et Rob ATKIN : Silica Particle Stability and Settling in Protic Ionic Liquids. *Langmuir*, 30(6):1506–1513, 2014.
- [92] Evert VANECHT, Koen BINNEMANS, Sergiy PATSKOVSKY, Michel MEUNIER, Jin Won SEO, Linda STAPPERS et Jan FRANSAER : Stability of sputter-deposited gold nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(16):5662–5671, mars 2012.

- [93] Istvan SZILAGYI, Tamas SZABO, Anthony DESERT, Gregor TREFALT, Tamas ONCSIK et Michal BORKOVEC : Particle aggregation mechanisms in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(20):9515–9524, avril 2014.
- [94] Laura RODRÍGUEZ-ARCO, Modesto T. LÓPEZ-LÓPEZ, Juan D. G. DURÁN, Andrey ZUBAREV et Dmitrij CHIRIKOV : Stability and magnetorheological behaviour of magnetic fluids based on ionic liquids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(45):455101, novembre 2011.
- [95] Kazuhide UENO, Toshimichi FUKAI, Tomomi NAGATSUKA, Tomohiro YASUDA et Masayoshi WATANABE : Solubility of Poly(methyl methacrylate) in Ionic Liquids in Relation to Solvent Parameters. *Langmuir*, 30(11):3228–3235, mars 2014.
- [96] Gledison S. FONSECA, Giovanna MACHADO, Sergio R. TEIXEIRA, Gerhard H. FECHER, Jonder MORAIS, Maria C. M. ALVES et Jairton DUPONT : Synthesis and characterization of catalytic iridium nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(1):193–204, septembre 2006.
- [97] Lisa Starkey OTT, Morgan L. CLINE, Maggel DEETLEFS, Kenneth R. SEDDON et Richard G. FINKE : Nanoclusters in Ionic Liquids : Evidence for N-Heterocyclic Carbene Formation from Imidazolium-based Ionic Liquids Detected by  $^2\text{H}$  NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 127(16):5758–5759, avril 2005.
- [98] Joel C. RUBIM, Flavio A. TRINDADE, Marcos A. GELESKY, Ricardo F. AROCA et Jairton DUPONT : Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy of Tetrafluoroborate 1-n-Butyl-3-methylimidazolium (BMIBF<sub>4</sub>) Ionic Liquid on Silver Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(49):19670–19675, décembre 2008.
- [99] Jérôme KRÄMER, Engelbert REDEL, Ralf THOMANN et Christoph JANIÁK : Use of Ionic Liquids for the Synthesis of Iron, Ruthenium, and Osmium Nanoparticles from Their Metal Carbonyl Precursors. *Organometallics*, 27(9):1976–1978, mai 2008.
- [100] D. Fennell EVANS, Akira YAMAUCHI, Ronald ROMAN et Ethel Z CASASSA : Micelle formation in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt. *Journal of Colloid and Interface Science*, 88(1):89–96, juillet 1982.
- [101] K. FISCHER : Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern. *Angewandte Chemie*, 48(26):394–396, 1935.
- [102] Clément GUIBERT, Vincent DUPUIS, Jérôme FRESNAIS et Véronique PEYRE : Controlling nanoparticles dispersion in ionic liquids by tuning the pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454:105–111, septembre 2015.
- [103] A. HAJDÚ, E. ILLÉS, E. TOMBÁČZ et I. BORBÁTH : Surface charging, polyanionic coating and colloid stability of magnetite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 347(1–3):104–108, septembre 2009.
- [104] Abohachem LAGUECIR, Serge ULRICH, Jérôme LABILLE, Nicolas FATIN-ROUGE, Serge STOLL et Jacques BUFFLE : Size and pH effect on electrical and conformational behavior of poly(acrylic acid) : Simulation and experiment. *European Polymer Journal*, 42(5):1135–1144, mai 2006.
- [105] J. Th. G. OVERBEEK : The Dissociation and Titration Constants of Polybasic Acids. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 57(4-6):252–261, janvier 1948.
- [106] Luc BELLONI : Ionic condensation and charge renormalization in colloidal suspensions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 140(1–3):227–243, septembre 1998.

- [107] Fumio OOSAWA : Polyelectrolytes, 1971.
- [108] Gerald S. MANNING : Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties. *The Journal of Chemical Physics*, 51(3):924–933, août 1969.
- [109] Marianna MAMUSA : *Colloidal interactions in ionic liquids*. Paris 6, février 2014.
- [110] A. DODGE, A. HOUNTONDI, M. C. JULLIEN et P. TABELING : Spatiotemporal resonances in a microfluidic system. *Physical Review E*, 72(5):056312, novembre 2005.
- [111] T. R. E. SIMPSON, Z. TABATABAIAN, C. JEYNES, B. PARBHOO et J. L. KEDDIE : Influence of interfaces on the rates of crosslinking in poly(dimethyl siloxane) coatings. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 42(6):1421–1431, mars 2004.
- [112] Skander MANI, Philippe CASSAGNAU, Mosto BOUSMINA et Philippe CHAUMONT : Rheological modelling of the free-radical crosslinking of PDMS rubber in the presence of TEMPO nitroxide. *Polymer*, 51(17):3918–3925, août 2010.
- [113] Dow Corning CORPORATION : Sylgard 184 Material Safety Data Sheet, 2007.
- [114] Heather DENVER, Timothy HEIMAN, Elizabeth MARTIN, Amit GUPTA et Diana-Andra BORCA-TASCIUC : Fabrication of polydimethylsiloxane composites with nickel nanoparticle and nanowire fillers and study of their mechanical and magnetic properties. *Journal of Applied Physics*, 106(6):064909, septembre 2009.
- [115] P. Soledad ANTONEL, Guillermo JORGE, Oscar E. PEREZ, Alejandro BUTERA, A. Gabriela LEYVA et R. Martín NEGRI : Magnetic and elastic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- polydimethylsiloxane magnetically oriented elastomer nanocomposites. *Journal of Applied Physics*, 110(4):043920, août 2011.
- [116] Lei LI, Zeyi XIAO, Shujuan TAN, Liang PU et Zhibing ZHANG : Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 243(1–2):177–187, novembre 2004.
- [117] Jeong Ah KIM, Seung Hwan LEE, Hongsuk PARK, Jong Hyo KIM et Tai Hyun PARK : Microheater based on magnetic nanoparticle embedded PDMS. *Nanotechnology*, 21(16):165102, avril 2010.
- [118] Marjan RAFAT, Danielle R. RAAD, Amy C. ROWAT et Debra T. AUGUSTE : Fabrication of reversibly adhesive fluidic devices using magnetism. *Lab on a Chip*, 9(20):3016–3019, octobre 2009.
- [119] Attila GASPARI, Menake E. PIYASENA, Lajos DAROCZI et Frank A. GOMEZ : Magnetically controlled valve for flow manipulation in polymer microfluidic devices. *Microfluidics and Nanofluidics*, 4(6):525–531, août 2007.
- [120] Anubha GOYAL, Melinda MOHL, Ashavani KUMAR, Robert PUSKAS, Akos KUKOVECZ, Zoltan KONYA, Imre KIRICSI et Pulickel M. AJAYAN : In situ synthesis of catalytic metal nanoparticle-PDMS membranes by thermal decomposition process. *Composites Science and Technology*, 71(2):129–133, janvier 2011.
- [121] Caihong FANG, Lei SHAO, Yihua ZHAO, Jianfang WANG et Hongkai WU : A Gold Nanocrystal/Poly(dimethylsiloxane) Composite for Plasmonic Heating on Microfluidic Chips. *Advanced Materials*, 24(1):94–98, janvier 2012.
- [122] Patrick B O'DONNELL et James W MCGINITY : Preparation of microspheres by the solvent evaporation technique. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 28(1):25–42, octobre 1997.

- [123] Sergio FREITAS, Hans P. MERKLE et Bruno GANDER : Microencapsulation by solvent extraction/evaporation : reviewing the state of the art of microsphere preparation process technology. *Journal of Controlled Release*, 102(2):313–332, février 2005.
- [124] Suchada NILKUMHANG et Abdul W. BASIT : The robustness and flexibility of an emulsion solvent evaporation method to prepare pH-responsive microparticles. *International Journal of Pharmaceutics*, 377(1–2):135–141, juillet 2009.
- [125] Carina SÖTEBIER, Aude MICHEL et Jérôme FRESNAIS : Polydimethylsiloxane (PDMS) Coating onto Magnetic Nanoparticles Induced by Attractive Electrostatic Interaction. *Applied Sciences*, 2(2):485–495, mai 2012.
- [126] Steven R. KLINE : Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Pro. *Journal of Applied Crystallography*, 39(6):895–900, décembre 2006.
- [127] Jerome K. PERCUS et George J. YEVICK : Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates. *Physical Review*, 110(1):1–13, avril 1958.
- [128] Michael KOTLARCHYK et Sow-Hsin CHEN : Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids. *The Journal of Chemical Physics*, 79(5):2461–2469, septembre 1983.
- [129] Thomas ZEMB et Peter LINDNER : *Neutrons, X-rays and light : scattering methods applied to soft condensed matter*. North-Holland, 2002.
- [130] Lydiane BÉCU et Lazhar BENYAHIA : Strain-Induced Droplet Retraction Memory in a Pickering Emulsion. *Langmuir*, 25(12):6678–6682, juin 2009.
- [131] A. JORDAN, P. WUST, H. FÄHLING, W. JOHN, A. HINZ et R. FELIX : Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids : physical evaluation of their potential for hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia : The Official Journal of European Society for Hyperthermic Oncology, North American Hyperthermia Group*, 9(1):51–68, février 1993.
- [132] Silvio DUTZ et Rudolf HERGT : Magnetic particle hyperthermia—a promising tumour therapy? *Nanotechnology*, 25(45):452001, novembre 2014.
- [133] Challa S. S. R. KUMAR et Faruq MOHAMMAD : Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63(9):789–808, août 2011.
- [134] Bettina KOZISSNIK, Ana C. BOHORQUEZ, Jon DOBSON et Carlos RINALDI : Magnetic fluid hyperthermia : Advances, challenges, and opportunity. *International Journal of Hyperthermia*, 29(8):706–714, octobre 2013.
- [135] J. F. R. KERR, A. H. WYLLIE et A. R. CURRIE : Apoptosis : A Basic Biological Phenomenon with Wide-ranging Implications in Tissue Kinetics. *British Journal of Cancer*, 26(4):239–257, août 1972.
- [136] Stephen A. SAPARETO et William C. DEWEY : Thermal dose determination in cancer therapy. *International Journal of Radiation Oncology\*Biology\*Physics*, 10(6):787–800, avril 1984.
- [137] M. JOHANNSEN, U. GNEVECKOW, K. TAYMOORIAN, B. THIESEN, N. WALDÖFNER, R. SCHOLZ, K. JUNG, A. JORDAN, P. WUST et S. A. LOENING : Morbidity and quality of life during thermotherapy using magnetic nanoparticles in locally recurrent prostate cancer : Results of a prospective phase I trial. *International Journal of Hyperthermia*, 23(3):315–323, janvier 2007.

- [138] INGRID HILGER, ROBERT HIERGEIST, RUDOLF HERGT, KLAUS WINNEFELD, HARALD SCHUBERT et WERNER A. MD KAISER : Thermal Ablation of Tumors Using Magnetic Nanoparticles : An In Vivo Feasibility Study. *Investigative Radiology*, 37(10):580–586, octobre 2002.
- [139] Manfred JOHANNSEN, Uwe GNEVECKOW, Burghard THIESEN, Kasra TAYMOORIAN, Chie Hee CHO, Norbert WALDÖFNER, Regina SCHOLZ, Andreas JORDAN, Stefan A. LOENING et Peter WUST : Thermotherapy of Prostate Cancer Using Magnetic Nanoparticles : Feasibility, Imaging, and Three-Dimensional Temperature Distribution. *European Urology*, 52(6):1653–1662, décembre 2007.
- [140] M. W. DEWHIRST, B. L. VIGLIANTI, M. LORA-MICHIELS, M. HANSON et P. J. HOOPES : Basic principles of thermal dosimetry and thermal thresholds for tissue damage from hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia*, 19(3):267–294, janvier 2003.
- [141] Hui WANG, Xiao LI, Xuping XI, Bingqiang HU, Lingyun ZHAO, Yuping LIAO et Jintian TANG : Effects of magnetic induction hyperthermia and radiotherapy alone or combined on a murine 4t1 metastatic breast cancer model. *International Journal of Hyperthermia*, 27(6):563–572, août 2011.
- [142] Madeline TORRES-LUGO, CASTILLO, Janet MENDEZ, Carlos RINALDI, Orlando SOTO et Merlis P. ALVAREZ-BERRIOS : Hyperthermic potentiation of cisplatin by magnetic nanoparticle heaters is correlated with an increase in cell membrane fluidity. *International Journal of Nanomedicine*, page 1003, mars 2013.
- [143] Klaus MAIER-HAUFF, Frank ULRICH, Dirk NESTLER, Hendrik NIEHOFF, Peter WUST, Burghard THIESEN, Helmut ORAWA, Volker BUDACH et Andreas JORDAN : Efficacy and safety of intratumoral thermotherapy using magnetic iron-oxide nanoparticles combined with external beam radiotherapy on patients with recurrent glioblastoma multiforme. *Journal of Neuro-Oncology*, 103(2):317–324, septembre 2010.
- [144] Joseph KOST, Jackie WOLFRUM et Robert LANGER : Magnetically enhanced insulin release in diabetic rats. *Journal of Biomedical Materials Research*, 21(12):1367–1373, décembre 1987.
- [145] Zonghuan LU, Malcolm D. PROUTY, Zhanhu GUO, Vladimir O. GOLUB, Challa S. S. R. KUMAR et Yuri M. LVOV : Magnetic Switch of Permeability for Polyelectrolyte Microcapsules Embedded with Co at Au Nanoparticles. *Langmuir*, 21(5):2042–2050, mars 2005.
- [146] Thuy T. T. N’GUYEN, Hien T. T. DUONG, Johan BASUKI, Véronique MONTEBAULT, Sagrario PASCUAL, Clément GUIBERT, Jérôme FRESNAIS, Cyrille BOYER, Michael R. WHITTAKER, Thomas P. DAVIS et Laurent FONTAINE : Functional Iron Oxide Magnetic Nanoparticles with Hyperthermia-Induced Drug Release Ability by Using a Combination of Orthogonal Click Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(52):14152–14156, 2013.
- [147] G. BÉALLE, L. LARTIGUE, C. WILHELM, J. RAVAUX, F. GAZEAU, R. PODOR, D. CARRIÈRE et C. MÉNAGER : Surface decoration of cationic vesicles with superparamagnetic iron oxide nanoparticles : a model system for triggered release under moderate temperature conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(9):4077–4081, février 2014.
- [148] A. M. DERFUS, G. von MALTZAHN, T. J. HARRIS, T. DUZA, K. S. VECCHIO, E. RUOSLAHTI et S. N. BHATIA : Remotely Triggered Release from Magnetic Nanoparticles. *Advanced Materials*, 19(22):3932–3936, novembre 2007.

- [149] Costas G. HADJIPANAYIS, Michael J. BONDER, Srinivasan BALAKRISHNAN, Xiaoxia WANG, Hui MAO et George C. HADJIPANAYIS : Metallic Iron Nanoparticles for MRI Contrast Enhancement and Local Hyperthermia. *Small*, 4(11):1925–1929, novembre 2008.
- [150] Mark W. DEWHIRST et Penny K. SNEED : Those in gene therapy should pay closer attention to lessons from hyperthermia. *International Journal of Radiation Oncology\*Biological\*Physics*, 57(2):597–599, octobre 2003.
- [151] A. VILLANUEVA, P. de la PRESA, J. M. ALONSO, T. RUEDA, A. MARTÍNEZ, P. CRESPO, M. P. MORALES, M. A. GONZALEZ-FERNANDEZ, J. VALDÉS et G. RIVERO : Hyperthermia HeLa Cell Treatment with Silica-Coated Manganese Oxide Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(5):1976–1981, février 2010.
- [152] Andreas JORDAN, Regina SCHOLZ, Peter WUST, Hermann SCHIRRA, Thomas SCHIESTEL, Helmut SCHMIDT et Roland FELIX : Endocytosis of dextran and silan-coated magnetite nanoparticles and the effect of intracellular hyperthermia on human mammary carcinoma cells in vitro. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 194(1–3):185–196, avril 1999.
- [153] Pallab PRADHAN, Jyotsnendu GIRI, Rinti BANERJEE, Jayesh BELLARE et Dharendra BAHADUR : Cellular interactions of lauric acid and dextran-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311(1):282–287, avril 2007.
- [154] Yasir JAVED, Lénaïc LARTIGUE, Pierre HUGOUNENQ, Quoc Lam VUONG, Yves GOSUIN, Rana BAZZI, Claire WILHELM, Christian RICOLLEAU, Florence GAZEAU et Damien ALLOYEAU : Biodegradation Mechanisms of Iron Oxide Monocrystalline Nanoflowers and Tunable Shield Effect of Gold Coating. *Small*, 10(16):3325–3337, août 2014.
- [155] Lénaïc LARTIGUE, Damien ALLOYEAU, Jelena KOLOSNAJ-TABI, Yasir JAVED, Pablo GUARDIA, Andreas RIEDINGER, Christine PÉCHOUX, Teresa PELLEGRINO, Claire WILHELM et Florence GAZEAU : Biodegradation of Iron Oxide Nanocubes : High-Resolution In Situ Monitoring. *ACS Nano*, 7(5):3939–3952, mai 2013.
- [156] Michael LEVY, Nathalie LUCIANI, Damien ALLOYEAU, Dan ELGRABLI, Vanessa DEVEAUX, Christine PECHOUX, Sophie CHAT, Guillaume WANG, Nidhi VATS, François GENDRON, Cécile FACTOR, Sophie LOTERSZTAJN, Alain LUCIANI, Claire WILHELM et Florence GAZEAU : Long term in vivo biotransformation of iron oxide nanoparticles. *Biomaterials*, 32(16):3988–3999, juin 2011.
- [157] I. HILGER, R. HERGT et W. A. KAISER : Effects of magnetic thermoablation in muscle tissue using iron oxide particles : an in vitro study. *Investigative Radiology*, 35(3):170–179, mars 2000.
- [158] Andreas JORDAN, Regina SCHOLZ, Klaus MAIER-HAUFF, Manfred JOHANNSEN, Peter WUST, Jacek NADOBNY, Hermann SCHIRRA, Helmut SCHMIDT, Serdar DEGER, Stefan LOENING, Wolfgang LANKSCH et Roland FELIX : Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225(1–2):118–126, 2001.
- [159] William J. ATKINSON, Ivan A. BREZOVICH et Dev P. CHAKRABORTY : Usable Frequencies in Hyperthermia with Thermal Seeds. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, BME-31(1):70–75, janvier 1984.

- [160] L.-M. LACROIX, J. CARREY et M. RESPAUD : A frequency-adjustable electromagnet for hyperthermia measurements on magnetic nanoparticles. *Review of Scientific Instruments*, 79(9):093909, septembre 2008.
- [161] Alison E. DEATSCH et Benjamin A. EVANS : Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, novembre 2013.
- [162] R. HERGT, W. ANDRA, C.G. D'AMBLY, I. HILGER, W.A. KAISER, U. RICHTER et H.-G. SCHMIDT : Physical limits of hyperthermia using magnetite fine particles. *IEEE Transactions on Magnetism*, 34(5):3745–3754, septembre 1998.
- [163] RE ROSENSWEIG : Role of internal rotations in selected magnetic fluid applications. *Magneto hydrodynamics*, 36(4):241–253, 2000.
- [164] R.E. ROSENSWEIG : Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252:370–374, 2002.
- [165] M. I. SHLIOMIS : Magnetic fluids. *Soviet Physics Uspekhi*, 17(2):153, février 1974.
- [166] J.L. DORMANN : Le phénomène de superparamagnétisme. *Revue de Physique Appliquée*, 16(6):275–301, 1981.
- [167] E. P. WOHLFARTH : Magnetic properties of single domain ferromagnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 39(1–2):39–44, novembre 1983.
- [168] Jean-Paul FORTIN, Claire WILHELM, Jacques SERVAIS, Christine MÉNAGER, Jean-Claude BACRI et Florence GAZEAU : Size-Sorted Anionic Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia. *Journal of the American Chemical Society*, 129(9):2628–2635, mars 2007.
- [169] Jean-Paul FORTIN-RIPOCHE : *Utilisation biomédicale des nanoparticules magnétiques : application à la vectorisation et à l'hyperthermie*. Paris 7, janvier 2007.
- [170] M. I. SHLIOMIS : Effective Viscosity of Magnetic Suspensions. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 34:1291, 1972.
- [171] C. K. CHOU : Use of heating rate and specific absorption rate in the hyperthermia clinic. *International Journal of Hyperthermia : The Official Journal of European Society for Hyperthermic Oncology, North American Hyperthermia Group*, 6(2):367–370, avril 1990.
- [172] Mathew KALLUMADIL, Masaru TADA, Takashi NAKAGAWA, Masanori ABE, Paul SOUTHERN et Quentin A. PANKHURST : Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(10):1509–1513, mai 2009.
- [173] Behshid BEHDADFAR, Ahmad KERMANPUR, Hojjat SADEGHI-ALIABADI, Maria del Puerto MORALES et Morteza MOZAFFARI : Synthesis of high intrinsic loss power aqueous ferrofluids of iron oxide nanoparticles by citric acid-assisted hydrothermal-reduction route. *Journal of Solid State Chemistry*, 187:20–26, mars 2012.
- [174] Leisha M. ARMIJO, Yekaterina I. BRANDT, Dimple MATHEW, Surabhi YADAV, Salomon MAESTAS, Antonio C. RIVERA, Nathaniel C. COOK, Nathan J. WITHERS, Gennady A. SMOLYAKOV, Natalie ADOLPHI, Todd C. MONSON, Dale L. HUBER, Hugh D. C. SMYTH et Marek OSIŃSKI : Iron Oxide Nanocrystals for Magnetic Hyperthermia Applications. *Nanomaterials*, 2(2):134–146, mai 2012.
- [175] Carlos MARTINEZ-BOUBETA, Konstantinos SIMEONIDIS, Antonios MAKRIDIS, Makis ANGELAKERIS, Oscar IGLESIAS, Pablo GUARDIA, Andreu CABOT, Lluís YEDRA, Sonia

- ESTRADÉ, Francesca PEIRÓ, Zineb SAGHI, Paul A. MIDGLEY, Iván CONDE-LEBORÁN, David SERANTES et Daniel BALDOMIR : Learning from Nature to Improve the Heat Generation of Iron-Oxide Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia Applications. *Scientific Reports*, 3, avril 2013.
- [176] Zhixia LI, Masakazu KAWASHITA, Norio ARAKI, Michihide MITSUMORI, Masahiro HIRAKA et Masaaki DOI : Magnetite nanoparticles with high heating efficiencies for application in the hyperthermia of cancer. *Materials Science and Engineering : C*, 30(7):990–996, août 2010.
- [177] Shu-Yi WANG, Shujuan HUANG et D. BORCA-TASCIUC : Potential Sources of Errors in Measuring and Evaluating the Specific Loss Power of Magnetic Nanoparticles in an Alternating Magnetic Field. *IEEE Transactions on Magnetics*, 49(1):255–262, 2013.
- [178] S. HUANG, S.-Y. WANG, A. GUPTA, D.-A. BORCA-TASCIUC et S. J. SALON : On the measurement technique for specific absorption rate of nanoparticles in an alternating electromagnetic field. *Measurement Science and Technology*, 23(3):035701, mars 2012.
- [179] M. BEKOVIĆ et A. HAMLER : Determination of the Heating Effect of Magnetic Fluid in Alternating Magnetic Field. *IEEE Transactions on Magnetics*, 46(2):552–555, février 2010.
- [180] V. CONNORD, B. MEHDAOUI, R. P. TAN, J. CARREY et M. RESPAUD : An air-cooled Litz wire coil for measuring the high frequency hysteresis loops of magnetic samples—A useful setup for magnetic hyperthermia applications. *Review of Scientific Instruments*, 85(9):093904, septembre 2014.
- [181] B. MEHDAOUI, J. CARREY, M. STADLER, A. CORNEJO, C. NAYRAL, F. DELPECH, B. CHAUDRET et M. RESPAUD : Influence of a transverse static magnetic field on the magnetic hyperthermia properties and high-frequency hysteresis loops of ferromagnetic FeCo nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 100(5):052403, janvier 2012.
- [182] E. GARAIO, J. COLLANTES, F. PLAZAOLA, J. GARCIA et I. CASTELLANOS-RUBIO : A multifrequency electromagnetic applicator with an integrated AC magnetometer for magnetic hyperthermia experiments. *Measurement Science and Technology*, 25(11):115702, novembre 2014.
- [183] E. GARAIO, J. M. COLLANTES, J. A. GARCIA, F. PLAZAOLA, S. MORNET, F. COULLAUD et O. SANDRE : A wide-frequency range AC magnetometer to measure the specific absorption rate in nanoparticles for magnetic hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368:432–437, novembre 2014.
- [184] Eneko GARAIO, Olivier SANDRE, Juan-Mari COLLANTES, Jose Angel GARCIA, Stéphane MORNET et Fernando PLAZAOLA : Specific absorption rate dependence on temperature in magnetic field hyperthermia measured by dynamic hysteresis losses (ac magnetometry). *Nanotechnology*, 26(1):015704, janvier 2015.
- [185] Satoshi OTA, Tsutomu YAMADA et Yasushi TAKEMURA : Dipole-dipole interaction and its concentration dependence of magnetic fluid evaluated by alternating current hysteresis measurement. *Journal of Applied Physics*, 117(17):17D713, mai 2015.
- [186] David C. JILES : *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. CRC Press, 1991.
- [187] Irene ANDREU et Eva NATIVIDAD : Accuracy of available methods for quantifying the heat power generation of nanoparticles for magnetic hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia*, 29(8):739–751, septembre 2013.

- [188] E. KITA, H. YANAGIHARA, S. HASHIMOTO, K. YAMADA, T. ODA, M. KISHIMOTO et A. TASAKI : Hysteresis Power-Loss Heating of Ferromagnetic Nanoparticles Designed for Magnetic Thermoablation. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44(11):4452–4455, novembre 2008.
- [189] Robert MÜLLER, Rudolf HERGT, Matthias ZEISBERGER et Wolfgang GAWALEK : Preparation of magnetic nanoparticles with large specific loss power for heating applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289:13–16, mars 2005.
- [190] P. C. FANNIN, T. RELIHAN et S. W. CHARLES : Investigation of ferromagnetic resonance in magnetic fluids by means of the short-circuited coaxial line technique. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 28(10):2003, octobre 1995.
- [191] Paul C. FANNIN, Iosif MALAESCU, Nicoleta STEFU et Catalin N. MARIN : Polarizing Field and Particle Concentration Dependence of the Magnetic Loss Power in Ferrofluids. *AIP Conference Proceedings*, 1131(1):81–85, mai 2009.
- [192] R. HERGT, R. HIERGEIST, I. HILGER, W.A. KAISER, Y. LAPATNIKOV, S. MARGEL et U. RICHTER : Maghemite nanoparticles with very high AC-losses for application in RF-magnetic hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 270(3):345–357, 2004.
- [193] R. HERGT, R. HIERGEIST, M. ZEISBERGER, G. GLÖCKL, W. WEITSCHIES, L.P. RAMIREZ, I. HILGER et W.A. KAISER : Enhancement of AC-losses of magnetic nanoparticles for heating applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 280(2–3):358–368, septembre 2004.
- [194] Gunnar GLÖCKL, Rudolf HERGT, Matthias ZEISBERGER, Silvio DUTZ, Stefan NAGEL et Werner WEITSCHIES : The effect of field parameters, nanoparticle properties and immobilization on the specific heating power in magnetic particle hyperthermia. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(38):S2935, septembre 2006.
- [195] P. COBOS, M. MAICAS, M. SANZ et C. AROCA : High Resolution System for Nanoparticles Hyperthermia Efficiency Evaluation. *IEEE Transactions on Magnetics*, 47(10):2360–2363, octobre 2011.
- [196] J. CARREY, B. MEHDAOUI et M. RESPAUD : Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles : Application to magnetic hyperthermia optimization. *Journal of Applied Physics*, 109(8):083921–083921–17, avril 2011.
- [197] Vincent CONNORD, Pascal CLERC, Nicolas HALLALI, Darine EL HAJJ DIAB, Daniel FOURMY, Véronique GIGOUX et Julian CARREY : Real-Time Analysis of Magnetic Hyperthermia Experiments on Living Cells under a Confocal Microscope. *Small*, pages n/a–n/a, janvier 2015.
- [198] E. C. STONER et E. P. WOHLFARTH : A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 240(826):599–642, mai 1948.
- [199] Shihwei CHEN, Chen-li CHIANG et Shuchen HSIEH : Simulating physiological conditions to evaluate nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia (MFH) therapy applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(2):247–252, janvier 2010.
- [200] Riccardo DI CORATO, Ana ESPINOSA, Lenaic LARTIGUE, Mickael THARAUD, Sophie CHAT, Teresa PELLEGRINO, Christine MÉNAGER, Florence GAZEAU et Claire WIL-

- HELM : Magnetic hyperthermia efficiency in the cellular environment for different nanoparticle designs. *Biomaterials*, 35(24):6400–6411, août 2014.
- [201] Jean-Paul FORTIN, Florence GAZEAU et Claire WILHELM : Intracellular heating of living cells through Néel relaxation of magnetic nanoparticles. *European Biophysics Journal*, 37(2):223–228, juillet 2007.
- [202] Xuman WANG, Hongchen GU et Zhengqiang YANG : The heating effect of magnetic fluids in an alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1):334–340, mai 2005.
- [203] David SERANTES, Konstantinos SIMEONIDIS, Mavroeidis ANGELAKERIS, Oksana CHUBYKALO-FESENKO, Marzia MARCIELLO, Maria Del Puerto MORALES, Daniel BALDOMIR et Carlos MARTINEZ-BOUBETA : Multiplying Magnetic Hyperthermia Response by Nanoparticle Assembling. *The Journal of Physical Chemistry C*, février 2014.
- [204] Rhythm R. SHAH, Todd P. DAVIS, Amanda L. GLOVER, David E. NIKLES et Christopher S. BRAZEL : Impact of magnetic field parameters and iron oxide nanoparticle properties on heat generation for use in magnetic hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, mars 2015.
- [205] Yolanda PINEIRO-REDONDO, Manuel BANOBRE-LOPEZ, Ivan PARDINAS-BLANCO, Gerardo GOYA, M Arturo LOPEZ-QUINTELA et Jose RIVAS : The influence of colloidal parameters on the specific power absorption of PAA-coated magnetite nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):383, mai 2011.
- [206] Li-Ying ZHANG, Hong-Chen GU et Xu-Man WANG : Magnetite ferrofluid with high specific absorption rate for application in hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311(1):228–233, avril 2007.
- [207] N. Ernest DORSEY : *Properties of ordinary water-substance in all its phases : water vapor, water, and all the ices ;*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1940.
- [208] Gorka SALAS, Julio CAMARERO, David CABRERA, Hélène TAKACS, María VARELA, Robert LUDWIG, Heidi DÄHRING, Ingrid HILGER, Rodolfo MIRANDA, María del Puerto MORALES et Francisco José TERAN : Modulation of Magnetic Heating via Dipolar Magnetic Interactions in Monodisperse and Crystalline Iron Oxide Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(34):19985–19994, août 2014.
- [209] Jun WANG, Hongyan DUAN, Xiong LIN, Victor AGUILAR, Aaron MOSQUEDA et Guomeng ZHAO : Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in iron chalcogenide Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> : Excellent agreement with theories. *Journal of Applied Physics*, 112(10):103905, novembre 2012.
- [210] N. RANVAH, Y. MELIKHOV, D. C. JILES, J. E. SNYDER, A. J. MOSES, P. I. WILLIAMS et S. H. SONG : Temperature dependence of magnetic anisotropy of Ga-substituted cobalt ferrite. *Journal of Applied Physics*, 103(7):07E506, avril 2008.
- [211] Soshin CHIKAZUMI : *Physics of Ferromagnetism 2e*. Numéro 94. Oxford University Press, 2009.
- [212] Maria FILIPPOUSI, Mavroeidis ANGELAKERIS, Maria KATSIKINI, Eleni PALOURA, Ilias EFTHIMIOPOULOS, Yuejian WANG, Demetris ZAMBOULIS et Gustaaf VAN TENDELOO : Surfactant Effects on the Structural and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(29):16209–16217, juillet 2014.

- [213] Luanne A. THOMAS, Linda DEKKER, Mathew KALLUMADIL, Paul SOUTHERN, Michael WILSON, Sean P. NAIR, Quentin A. PANKHURST et Ivan P. PARKIN : Carboxylic acid-stabilised iron oxide nanoparticles for use in magnetic hyperthermia. *Journal of Materials Chemistry*, 19(36):6529–6535, septembre 2009.
- [214] María Elisa de SOUSA, Marcela Beatriz Fernandez van RAAP, Patricia Claudia RIVAS, Pedro MENDOZA ZÉLIS, Pablo GIRARDIN, Gustavo A. PASQUEVICH, Jose L. ALESSANDRINI, Diego MURACA et Francisco H SÁNCHEZ : Stability and Relaxation Mechanisms of Citric Acid Coated Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia. *The Journal of Physical Chemistry C*, février 2013.
- [215] Steven L. SAVILLE, Bin QI, Jonathon BAKER, Roland STONE, Robert E. CAMLEY, Karen L. LIVESEY, Longfei YE, Thomas M. CRAWFORD et O. THOMPSON MEFFORD : The formation of linear aggregates in magnetic hyperthermia : Implications on specific absorption rate and magnetic anisotropy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 424:141–151, juin 2014.
- [216] Ihab M. OBAIDAT, Bashar ISSA et Yousef HAIK : Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia. *Nanomaterials*, 5(1):63–89, janvier 2015.
- [217] J. L. DORMANN, L. BESSAIS et D. FIORANI : A dynamic study of small interacting particles : superparamagnetic model and spin-glass laws. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 21(10):2015, avril 1988.
- [218] Steen MØRUP et Elisabeth TRONC : Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles. *Physical Review Letters*, 72(20):3278–3281, mai 1994.
- [219] J. L. DORMANN, F. D’ORAZIO, F. LUCARI, E. TRONC, P. PRENÉ, J. P. JOLIVET, D. FIORANI, R. CHERKAOUI et M. NOGUÈS : Thermal variation of the relaxation time of the magnetic moment of gamma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with interparticle interactions of various strengths. *Physical Review B*, 53(21):14291–14297, juin 1996.
- [220] J. L. DORMANN, D. FIORANI et E. TRONC : On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies : comparison with experimental results. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 202(1):251–267, juin 1999.
- [221] M. F. HANSEN et S. MØRUP : Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 184(3):L262–274, mai 1998.
- [222] Steen MØRUP, Mikkel Fougth HANSEN et Cathrine FRANSEN : Magnetic interactions between nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1:182–190, 2010.
- [223] B. MEHDAOUI, R. P. TAN, A. MEFFRE, J. CARREY, S. LACHAIZE, B. CHAUDRET et M. RESPAUD : Increase of magnetic hyperthermia efficiency due to dipolar interactions in low-anisotropy magnetic nanoparticles : Theoretical and experimental results. *Physical Review B*, 87(17):174419, mai 2013.
- [224] R. P. TAN, J. CARREY et M. RESPAUD : Magnetic hyperthermia properties of nanoparticles inside lysosomes using kinetic Monte Carlo simulations : Influence of key parameters and dipolar interactions, and evidence for strong spatial variation of heating power. *Physical Review B*, 90(21):214421, décembre 2014.
- [225] C. HAASE et U. NOWAK : Role of dipole-dipole interactions for hyperthermia heating of magnetic nanoparticle ensembles. *Physical Review B*, 85(4):045435, janvier 2012.
- [226] Gabriel T. LANDI : The random dipolar-field approximation for systems of interacting magnetic particles. *Journal of Applied Physics*, 113(16):163908, avril 2013.

- [227] Gabriel T. LANDI : Role of dipolar interaction in magnetic hyperthermia. *Physical Review B*, 89(1):014403, janvier 2014.
- [228] P. de la PRESA, Y. LUENGO, M. MULTIGNER, R. COSTO, M. P. MORALES, G. RIVERO et A. HERNANDO : Study of Heating Efficiency as a Function of Concentration, Size, and Applied Field in gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(48):25602–25610, décembre 2012.
- [229] C. L. DENNIS, A. J. JACKSON, J. A. BORCHERS, R. IVKOV, A. R. FOREMAN, J. W. LAU, E. GOERNITZ et C. GRUETTNER : The influence of collective behavior on the magnetic and heating properties of iron oxide nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 103(7):07A319, avril 2008.
- [230] M. E. SADAT, Ronak PATEL, Jason SOOKOOR, Sergey L. BUD'KO, Rodney C. EWING, Jiaming ZHANG, Hong XU, Yilong WANG, Giovanni M. PAULETTI, David B. MAST et Donglu SHI : Effect of spatial confinement on magnetic hyperthermia via dipolar interactions in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for biomedical applications. *Materials Science and Engineering : C*, 42:52–63, septembre 2014.
- [231] Gaëlle BÉALLE, Riccardo DI CORATO, Jelena KOLOSNAJ-TABI, Vincent DUPUIS, Olivier CLÉMENT, Florence GAZEAU, Claire WILHELM et Christine MÉNAGER : Ultra Magnetic Liposomes for MR Imaging, Targeting, and Hyperthermia. *Langmuir*, 28(32):11834–11842, août 2012.
- [232] K.D. BAKOGLIDIS, K. SIMEONIDIS, D. SAKELLARI, G. STEFANOUE et M. ANGELAKERIS : Size-Dependent Mechanisms in AC Magnetic Hyperthermia Response of Iron-Oxide Nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics*, 48(4):1320–1323, avril 2012.
- [233] Alexander S. EGGEMAN, Sara A. MAJETICH, D. FARRELL et Q.A. PANKHURST : Size and Concentration Effects on High Frequency Hysteresis of Iron Oxide Nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics*, 43(6):2451–2453, juin 2007.
- [234] Ainhoa URTIZBEREA, Eva NATIVIDAD, Ana ARIZAGA, Miguel CASTRO et Arturo MEDIANO : Specific Absorption Rates and Magnetic Properties of Ferrofluids with Interaction Effects at Low Concentrations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(11):4916–4922, mars 2010.
- [235] Kenya MURASE, Junko OONOKI, Hiroshige TAKATA, Ruixiao SONG, Anggia ANGRAINI, Prapan AUSANAI et Taro MATSUSHITA : Simulation and experimental studies on magnetic hyperthermia with use of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Radiological Physics and Technology*, 4(2):194–202, juin 2011.
- [236] Pham Hoai LINH, Pham Van THACH, Nguyen Anh TUAN, Nguyen Chi THUAN, Do Hung MANH, Nguyen Xuan PHUC et Le Van HONG : Magnetic fluid based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles : Preparation and hyperthermia application. *Journal of Physics : Conference Series*, 187(1):012069, septembre 2009.
- [237] Luis C. BRANQUINHO, Marcus S. CARRIÃO, Anderson S. COSTA, Nicholas ZUFELATO, Marcelo H. SOUSA, Ronei MIOTTO, Robert IVKOV et Andris F. BAKUZIS : Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency : Implications for cancer hyperthermia. *Scientific Reports*, 3, octobre 2013.
- [238] M. Andrés VERGÉS, R. COSTO, A. G. ROCA, J. F. MARCO, G. F. GOYA, C. J. SERNA et M. P. MORALES : Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain–multidomain limit. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(13):134003, juillet 2008.

- [239] Carlos MARTINEZ-BOUBETA, Konstantinos SIMEONIDIS, David SERANTES, Iván CONDE-LEBORÁN, Ioannis KAZAKIS, George STEFANOÛ, Luis PEÑA, Regina GALCERAN, Lluís BALCELLS, Claude MONTY, Daniel BALDOMIR, Manassis MITRAKAS et Makis ANGELAKERIS : Adjustable Hyperthermia Response of Self-Assembled Ferromagnetic Fe-MgO Core-Shell Nanoparticles by Tuning Dipole-Dipole Interactions. *Advanced Functional Materials*, 22(17):3737–3744, septembre 2012.
- [240] V. M. KHOT, A. B. SALUNKHE, J. M. RUSO et S. H. PAWAR : Improved magnetic induction heating of nanoferrites for hyperthermia applications : Correlation with colloidal stability and magneto-structural properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, mars 2015.
- [241] Michael LÉVY, Florence GAZEAU, Jean-Claude BACRI, Claire WILHELM et Martin DEVAUD : Modeling magnetic nanoparticle dipole-dipole interactions inside living cells. *Physical Review B*, 84(7):075480, août 2011.
- [242] F. GAZEAU, F. BOUÉ, E. DUBOIS et R. PERZYNSKI : Static and quasi-elastic small angle neutron scattering on biocompatible ionic ferrofluids : magnetic and hydrodynamic interactions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(15):S1305, avril 2003.
- [243] Martin ALLEN, D. Fennell EVANS et Rufus LUMRY : Thermodynamic properties of the ethylammonium nitrate + water system : Partial molar volumes, heat capacities, and expansivities. *Journal of Solution Chemistry*, 14(8):549–560, août 1985.
- [244] Didier ESPINAT : *Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux*. Editions TECHNIP, 1992.

---

## Sujet : Étude des propriétés d'hyperthermie de nanoparticules dispersées dans des systèmes complexes

---

**Résumé :** *L'hyperthermie magnétique* est une technique de traitement de cancers en plein essor. Cette conversion d'une énergie électromagnétique en énergie thermique par des nanoparticules soumises à une excitation magnétique oscillant à haute fréquence est étudiée depuis près de deux décennies mais elle est encore mal décrite pour des systèmes complexes. Le travail présenté ici s'attache à compléter la connaissance de ce phénomène en reliant l'état de dispersion de nanoparticules à leurs propriétés d'hyperthermie. Tout d'abord sont présentés la caractérisation et le contrôle de dispersions dans des milieux complexes tels qu'un liquide ionique ou une matrice polymère. En effet, l'obtention d'une dispersion colloïdalement stable dans un liquide ionique soulève de nombreux défis. Une étude approfondie du rôle de la charge de surface des particules, contrôlée à l'aide du pH dans un liquide ionique protique, a permis de mieux comprendre le rôle du solvant et la nature des interactions dans ce type de milieu. En outre, disperser finement des nanoparticules hydrophiles dans une matrice hydrophobe telle qu'une matrice siliconée est également une tâche délicate et une méthode nouvelle d'évaporation d'émulsion ferrofluide-dans-matrice polymère est présentée ici, ainsi que l'étude des dispersions ainsi obtenues. Enfin est exposée une étude du pouvoir chauffant de nanoparticules dans des états de dispersion variés, faisant notamment intervenir une méthode de mesure développée dans le cadre de cette thèse. Ces résultats soulignent l'influence de l'agrégation des particules qui provoque une baisse significative de leur échauffement ainsi que le rôle clef de la compacité des agrégats formés.

**Mots clés :** nanoparticules magnétiques, hyperthermie, stabilité colloïdale, liquide ionique, polydiméthylsiloxane, SLP

---

## Subject : Study of hyperthermia properties of nanoparticles dispersed in complex systems

---

**Abstract :** Magnetic hyperthermia is a promising therapeutic technique against cancer. It consists in turning electromagnetic energy into heat thanks to nanoparticles that are excited by a radiofrequency oscillating magnetic field. Although this phenomenon has been studied for more than two decades, it remains poorly described. This work aims at filling the gap of knowledge about magnetic hyperthermia through the study of the correlations between the dispersion state and the heating efficiency of the particles. The characterisation and the control of dispersions in complex media such as ionic liquids or a polymer matrix is dealt with in the first part. Obtaining a colloiddally stable dispersion in an ionic liquid proves indeed a challenging task. The particles surface charge can be controlled in a protic ionic liquid by tuning the pH. A thorough study of the influence of this parameter allowed a better insight into the role of the solvent and the nature of the interactions. Furthermore, the formation of a fine dispersion of hydrophilic nanoparticles in a hydrophobic silicon matrix is also a ticklish task. A new method is presented here, that consists in the evaporation of a ferrofluid-in-polymer matrix emulsion. The dispersion state of the resulting materials is then characterised. The heating efficiency of particles showing different dispersion states is studied in the last part. It includes results obtained with a new measurement method developed in the scope of this thesis. These results highlight that the particles aggregation causes a decrease of their heating properties. They also evidence the key role of the aggregates compactness in this respect.

---

**Keywords :** magnetic nanoparticles, hyperthermia, colloidal stability, ionic liquid, polydimethylsiloxan, SLP