
*Caractérisation de nanosondes
fluorescentes développées à partir
de nanotubes de nitrure de bore*

Rédigé par Carolane David

Sous la direction du Professeur Richard Martel

Département de Chimie

Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.) en chimie

Décembre 2021

Ce mémoire intitulé

Caractérisation de nanosondes fluorescentes développées à partir de nanotubes de nitrure de bore

Présenté par

Carolane David

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Antonella Badia
Président-rapporteur

Richard Martel
Directeur de recherche

Suzanne Giasson
Membre du jury

Résumé

La structure spécifique des nanotubes rend ce matériau très intéressant dans l'élaboration de nano-hybrides. La cavité interne des nanotubes permet l'encapsulation de molécule laissant la paroi externe libre pour une fonctionnalisation. Les nanotubes de carbone sont déjà bien connus pour l'élaboration de nanosondes Raman. Les molécules de colorants encapsulé dans leurs cavité interne sont protégées de l'irradiation du laser. Les propriétés électroniques de cette structure en carbone permettent le transfert d'énergie entre le colorant et le nanotube engendrant ainsi une extinction de la fluorescence du colorant. La surface du nanotube de carbone est libre pour réaliser des fonctionnalisations permettant de modifier certaines propriétés de la nanosonde. L'élaboration de nano-hybride à partir de cette structure permet les analyses de « multiplexage » en changeant simplement le colorant encapsulé dans la cavité interne du nanotube et la fonctionnalisation en surface.

La structure des nanotubes de nitrure de bore (BNNTs) est très similaire à celle de leurs homologues en carbone. La cavité interne permet également l'encapsulation de colorant cependant les propriétés électroniques résultantes de cette structure ne permet pas le transfert d'énergie. Les molécules de colorant encapsulé dans les BNNTs conservent donc leurs fluorescences. Des études précédentes démontrent qu'après encapsulation, le spectre de fluorescence du colorant α -sexithiophène (6T) est élargi et décalé vers les longueurs d'ondes plus grandes, c.-à-d. vers le rouge. L'hypothèse la plus probable, quant à la raison de ce phénomène, est que la grande distribution de taille de diamètre de l'échantillon de BNNTs permet différentes agglomérations de 6T. Les nanosondes résultantes sont composées d'un mélange d'agglomération de colorant absorbant à différentes longueurs d'onde. Afin de confirmer cette hypothèse, nous allons procéder au triage en taille de diamètre des BNNTs. Pour cela, plusieurs étapes sont nécessaires, comme la fonctionnalisation de la surface des BNNTs pour les rendre dispersible dans l'eau, l'encapsulation du colorant de 6T selon un protocole déjà connus dans la littérature et enfin le test d'une méthode de triage de nanotubes en fonction de leurs diamètres et donc de leurs densités. La méthode de triage sélectionnée parmi les méthodes découvertes dans la littérature, a démontré son efficacité sur les nanotubes de carbone mais n'a cependant jamais été testée sur les BNNTs. Ce mémoire présente les premiers résultats d'une séparation de nanosondes fluorescentes en fonction de leurs tailles de diamètre.

Mots clés : nanotubes de nitrure de bore, encapsulation, agrégation, centrifugation par gradient de densité, spectroscopie de fluorescence.

Abstract

The specific structure of nanotubes is interesting for the synthesis of nanohybrides. Molecules are encapsulated in the internal cavity of the tube while the external wall remain free for further manipulation. Carbon nanotubes are already known for synthesizing Raman nanoprobe. Dyes encapsulated inside the nanotube are protected from irradiation. The electronic properties of the carbon structure lead to energy transfer between the dyes and the nanotubes, this result by the the extinction of the dye's fluorescence. The carbon nanotube's surface is free for functionalisation that can add some properties to the nanoprobe. The preparation process of nanohybrides with that structures permit some analyse in « multiplexing » by easily change the dye encapsulated or the functionalisation on the surface of the nanotube.

The structure of boron nitride nanotubes (BNNTs) is similar to the carbon one. The internal cavity can encapsulate dyes but the electronic properties don't permit the energy exchange. Encapsulated dyes inside BNNTs emit some fluorescence. Previous studies show some changes in the fluorescence spectrum of α -sexithiophene (6T) after encapsulation inside BNNTs. The spectrum shows larger bands and a red shift. This characteristic can come from a large distribution of diameter sizes in the BNNT sample. Different diameter sizes of nanotubes results in different agglomeration of dyes inside their internal cavities, and these differents nanoprobe are absorbing at different wavelengths. To confirm this hypothesis, we will separate BNNTs into their diameter sizes. Before that some manipulation is necessary, like the fonctionnalisation of the nanotubes' surfaces for a better dispersion in water, the encapsulation of 6T realized with the process already known and the experience of a new method to separate nanotubes by size. This separating method is chose from all the method of separating carbon nanotubes but has never been tested on BNNTs. This document shows the first results of separating fluorescents nanoprobe by diameter size.

Keywords : Boron nitride nanotubes, encapsulation, aggregation, density gradient centrifugation, fluorescence spectroscopy.

Table des matières

Résumé.....	3
Abstract	4
Table des matières	5
Abréviations	6
Liste des figures.....	7
Remerciements	9
1. Introduction.....	10
1.1. Contexte	10
1.2. Défis et problématique de recherche	14
1.3. Objectifs de ce mémoire	15
1.4. Plan du mémoire	15
2. Revue de littérature	16
2.1. Méthodes de fonctionnalisation	16
2.1.1. Fonctionnalisation covalente	16
2.1.2. Fonctionnalisation non-covalente.....	17
2.1.3. Surfactants.....	20
2.2. Méthodes de tri des nanotubes en fonction du diamètre.....	23
2.2.1. Triage par séquence d'ADN sélective et chromatographie à échange d'ions.....	24
2.2.2. Chromatographie de gels	26
2.2.3. Extraction par la phase aqueuse	27
2.2.4. Centrifugation par gradient de densité.....	28
2.3. Nanohybrides fluorescente	32
2.3.1. Phénomène d'encapsulation et d'agrégation interne	32
2.3.2. Phénomène d'encapsulation dans un nanotube de nitrure de bore	34
3. Méthodologie proposée.....	35
3.1. Encapsulation de colorant dans la cavité interne des BNNTs	35
3.2. Solubilisation des BNNTs dans l'eau.....	36
3.3. Séparation des BNNTs en taille de diamètre et en nombre de couches.....	36
3.4. Caractérisation	37
4. Résultats et discussion	38
4.1. Encapsulation du sexithiophène dans les BNNTs.....	38
4.2. Solubilisation des BNNTs.....	40
4.3. Lavage du gradient de densité	43
4.4. Tri en taille de diamètre par ultracentrifugation avec un gradient de densité.....	44
5. Conclusion	50
Bibliographie.....	Erreur ! Signet non défini.

Abréviations

CNTs : Nanotubes de carbone (angl : **carbon nanotubes**)

SWCNTs : Nanotubes de carbone à simple paroi (angl : **single walled carbon nanotubes**)

BNNTs : Nanotubes de nitrure de bore (angl : **boron nitride nanotubes**)

eV : électron volt

DMAA : **Dimethylacetamide**

THF : **tétrahydrofurane**

DMF : **N,N-diméthylformamide**

APTES : **3-aminopropyl-triethoxysilane**

DMSO : **diméthyle sulfoxyde**

PEG : **polyéthylène glycol**

IEC : chromatographie à échange d'ions (angl : **Ion Exchange Chromatography**)

SC : cholate de sodium (angl : **sodium cholate**)

SDS : dodecyl sulfate de sodium (angl : **sodium dedecyl sulfate**)

SDBS : Dodécylbenzènesulfonate de sodium (angl : **sodium dodecylbenzenesulfonate**)

SD : deoxycholate de sodium (angl : **sodium deoxycholate**)

AND : **acide désoxyribonucléique**

(N)IR : (proche) infra-rouge (angl : **(near) infra red**)

MET : **microscopie électronique en transmission** (angl. **Transmission Electron Microscopy**)

DPP2 et DPP3 : colorants dérivés du **dicétopyrrolpoyrroles**

AFM : microscopie à force atomique (angl : **atomic force microscopy**)

Rpm : rotations **par minutes**

APTS : **3-Aminopropyltriethoxysilane**

6T : **alpha--sexithiophène**

6T@BNNTs : **alpha-sexithiophène encapsulé dans des nanotubes de nitrure de bore**

Liste des figures

FIGURE 1 : SCHEMAS DE L'ENROULEMENT D'UN FEUILLET POUR DONNER LA FORME D'UN NANOTUBE.....	10
FIGURE 2 : SCHEMAS DE L'ENROULEMENT D'UN FEUILLET POUR DONNER LA FORME D'UN NANOTUBE [1]	11
FIGURE 3 : EXEMPLE DE MULTIPLEXAGE RAMAN AVEC DIFFERENTS COLORANTS ENCAPSULES DANS LES NANOTUBES ET SPECTRES RAMAN DE NANOSONDES AVEC DIFFERENTS COLORANTS. TIRE DE [1]	11
FIGURE 4 : SIGNAL RAMAN AU COURS DU TEMPS LORS DE L'IRRADIATION D'UNE NANOSONDE RAMAN A DIFFERENTES INTENSITES. TIRE DE [1]	12
FIGURE 5 : SCHEMAS D'UN NANOTUBE DE CARBONE (A) ET D'UN NANOTUBE DE NITRURE DE BORE (B). TIRE DE [2]	12
FIGURE 6 : SCHEMAS DES BANDES ET DES NIVEAUX D'ENERGIE D'UN CNT (GRIS), D'UN COLORANT (ORANGE) ET D'UN BNNT (BLEU).	13
FIGURE 7 : IMAGE OPTIQUE ET FLUORESCENTE DE DAPHNIA (PUCE D'EAU) AYANT INGURGITE DIVERSES NANOSONDES BNNTS DANS LEURS ESTOMACS. TIRE DE [3]	13
FIGURE 8 : SCHEMAS DE L'ENCAPSULATION DU COLORANT DPP2 DANS UN BNNT ET IMAGES DES SOLUTIONS AVEC LE DPP2 DANS LE DMF. EN BAS, SPECTRE D'ABSORPTION (EN POINTILLE) ET D'EMISSION (BANDE PLEINE) DE LA FLUORESCENCE DE CE COLORANT ENCAPSULE ET LIBRE EN SOLUTION. TIRE DE [3].....	14
FIGURE 9 : IMAGES AFM ET CRYO-MET DES DISPERSIONS DE BNNTS AVEC LE SDS (A,D), LE CTAB (B,E) ET LE PF108 (C,F). TIRE DE [26]	21
FIGURE 10 : CARTE DE CHIRALITE (N,M) D'UN SWCNT CREE A PARTIR D'UNE FEUILLE DE GRAPHENE. TIRE DE [29]	23
FIGURE 11 : A GAUCHE, SPECTRE D'ABSORBANCE DES NANOTUBES DE CARBONE EN FONCTION DE LEURS CHIRALITES OBTENUE PAR UN TRIAGE IEX ET A DROITE, UNE LIBRAIRIE REGROUPANT LES SEQUENCES ADN QUI ONT SERVI A LA SEPARATION. TIRE DE [31]	25
FIGURE 12 : A) SCHEMA DE LA METHODE DE SEPARATION PAR SOLUTION AQUEUSE AVEC DEUX PHASES B) SPECTRES D'ABSORPTION DES FRACTIONS OBTENUES AVEC LES CNTS A PETITS DIAMETRES C) SPECTRE D'ABSORPTION DES FRACTIONS OBTENUES AVEC LES CNTS A LARGES DIAMETRES. TIRE DE [38]	28
FIGURE 13 : PHOTO ET ABSORBANCE OPTIQUE APRES SEPARATION PAR ULTRACENTRIFUGATION DES SWCNTS AVEC DENSITE DE GRADIENT. TIRE DE [43]	29
FIGURE 14 : (A-D) CARTE DES SPECTRES DE PHOTOLUMINESCENCE DES CNTS DISPERSES DANS SDBS/D2O (A), PFO/TOLUENE (B), PFH-A/TOLUENE (C) ET PFO-BT/TOLUENE (D) APRES CENTRIFUGATION. (E) SCHEMA DE SELECTIVITE DES POLYMERES EN FONCTION DE LA CHIRALITE DES CNTS. TIRE DE [44].....	31
FIGURE 15 : IMAGE RAMAN ET SCHEMA DE L'ISOTHERME D'AGREGATION DU A-SEXITHIOPHENE LORS DE SON ENCAPSULATION A L'INTERIEUR DE CNTS MONOPAROI. TIRE DE [7]	33
FIGURE 16 : A) SCHEMAS DE L'ENCAPSULATION DU DPP2, B) SPECTRES D'ABSORBANCE (TRAIT POINTILLE) ET DE FLUORESCENCE (TRAIT CONTINUE) DU DPP2, DU DPP3 ET DU 6T AVANT ET APRES ENCAPSULATION (@BNNTs) ET C) PHOTOS DES SOLUTIONS DE COLORANTS AVANT ET APRES ENCAPSULATION DANS LES BNNTs. TIRE DE [8]	34
FIGURE 17 : IMAGES OPTIQUES ET DE LUMINESCENCES DANS LE VIS-NIR RECONSTITUEES DE DAPHNIA PULEX APRES INCUBATION DANS UNE SOLUTION AQUEUSE SANS NANOSONDE (1), AVEC NANOSONDES SANS COLORANT (2), ET AVEC DES NANOSONDES CONTENANT DU 6T (3), DU DPP2 (4) ET DU DPP3 (5). TIRE DE [8]	35
FIGURE 18 : IMAGES MET DE 6T ENCAPSULE DANS DES BNNTS AVEC PLUSIEURS NOMBRES DE COUCHE ET PLUSIEURS TAILLES DE DIAMETRE INTERNE. TIRE DE [1].....	38
FIGURE 19 : PHOTOGRAPHIE D'UNE SOLUTION DE 6T@BNNTs DANS LE DMF (A) ET DU 6T DANS LE DMF (B). .	39
FIGURE 20 : SPECTRE DE FLUORESCENCE MESURE AUX LONGUEURS D'ONDE D'EXCITATION A 400 (BLEU), 430 (VERT), (480 (ROSE) ET 500 NM (ROUGE) DU 6T ET DU 6T@BNNTs AVANT SEPARATION DANS LE DMF. ...	40
FIGURE 21 : PHOTOGRAPHIE DES SOLUTIONS DE BNNTs DANS L'EAU (A) ET DANS LE DMF (B). SOLUTIONS DE BNNTs ENROBEES DE SC DANS L'EAU JUSTE APRES LA DISPERSION (C) ET APRES 30 JOURS (D).	40

FIGURE 22 : PHOTOGRAPHIE DES SOLUTIONS DE 6T@BNNTS DANS LE DMF (A) ET DE 6T@SC-BNNTS DANS L'EAU (B).....	41
FIGURE 23 : IMAGES AFM ET HISTOGRAMMES CORRESPONDANT AUX SOLUTIONS DE BNNTS DANS LE DMF (A), DE SC-BNNTS DANS L'EAU AVANT (B) ET APRES UNE ETAPE DE PURIFICATION (C).....	42
FIGURE 24 : IMAGES AFM D'UN ECHANTILLON DE 6T@BNNTS AVEC DU IODIXANOL (A) ET APRES PURIFICATION PAR HCL 3M (B).....	43
FIGURE 25 : IMAGE AFM DU 6T@BNNTS APRES PURIFICATION PAR HCL 3M ET UNE DISPERSION DANS LE DMF.	44
FIGURE 26 : SPECTRES DE FLUORESCENCE DU 6T@BNNTS DANS LE DMF APRES SEPARATION PAR ULTRACENTRIFUGATION AVEC UN GRADIENT DE DENSITE.....	45
FIGURE 27 : SPECTRES DE FLUORESCENCE DU 6T (EN ROUGE), DU 6T@BNNT AVANT SEPARATION (EN BLEU) ET DU 6T@BNNTS APRES SEPARATION (EN NOIR) DANS LE DMF EXCITE A 430 NM.	46
FIGURE 28 : SPECTRES DE FLUORESCENCE DU 6T (EN ROUGE), DU 6T@BNNT AVANT SEPARATION (EN BLEU) ET DU 6T@BNNTS APRES SEPARATION (EN NOIR) DANS LE DMF EXCITE A 480 NM.	46
FIGURE 29 : IMAGE AFM DU 6T@BNNTS APRES SEPARATION ET HISTOGRAMME DES TAILLES DE NANOTUBES CORRESPONDANT.	48
FIGURE 30 : CARTES DES INTENSITES DE FLUORESCENCE DU 6T, DU 6T@BNNTS AVANT SEPARATION ET DU 6T@BNNTS APRES SEPARATION DANS LE DMF.	49

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mon directeur de recherche, le professeur Richard Martel pour m'avoir permis de réaliser ce travail de recherche dans son groupe. C'est grâce à lui que j'ai pu traverser l'océan pour découvrir la recherche dans une université québécoise. Je souhaite le remercier pour ses enseignements et ses conseils qui m'ont permis d'arriver au bout de cette étude.

Je souhaite aussi remercier tous les membres du groupe de recherche pour leurs soutiens et leurs aides. J'ai pu expérimenter les avantages de la cohésion de ce groupe composé de personnes issues de formations de recherche variées. Je souhaite notamment remercier Charlotte Allard, Valérie Lefebvre, Katarzyna Drzazgowska, Natasha Shoghi, Amira Bencherif, Nathalie Tang, Monique Tie, Léonard Schue, Suraj Mal et Mohamed Mezour Amine. Un grand merci aussi pour tous ces bons moments passés ensemble qui m'ont permis de rester motivée pendant ce travail.

Je souhaite à nouveau remercier Charlotte Allard pour m'avoir accompagnée et conseillée sur ce sujet de recherche.

Je souhaite surtout remercier Valérie Lefebvre et Katarzyna Drzazgowska avec qui j'ai partagé mon bureau lors de cette étude, pour leurs soutiens en toutes circonstances.

Enfin, je souhaite remercier ma famille qui m'a soutenu même de l'autre côté de l'océan.

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons le contexte et les propriétés générales des nanotubes de carbone et des nanotubes de nitrure de bore. Nous expliquons leurs intérêts en tant que base pour la production de nouveaux matériaux hybrides comme des nanosondes de fluorescence. Les objectifs de ce mémoire seront présentés par la suite.

1.1.Contexte

Les matériaux hybrides résultent de l'assemblage de deux matériaux ou plus dans l'objectif de créer un autre matériau combinant les différentes propriétés des matériaux initiaux ou présentant des propriétés différentes. L'utilisation des nanotubes pour la création de nouveaux matériaux hybrides est particulièrement intéressante. La forme des nanotubes peut être décrite comme celle d'un feuillet enroulé pour donner la forme d'un tube (*Figure 1*).

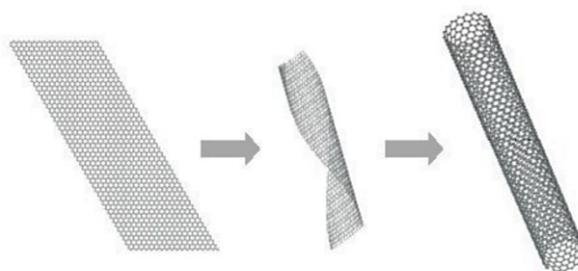


Figure 1 : Schémas de l'enroulement d'un feuillet pour donner la forme d'un nanotube

Cette forme caractéristique présente des avantages pour la création de matériaux hybrides. La cavité interne du nanotube peut contenir des molécules. Les molécules ainsi encapsulées laissent la surface externe du nanotube libre pour une éventuelle fonctionnalisation. Cette utilisation pour créer des nanomatériaux est déjà connue dans le cas des nanotubes de carbone.

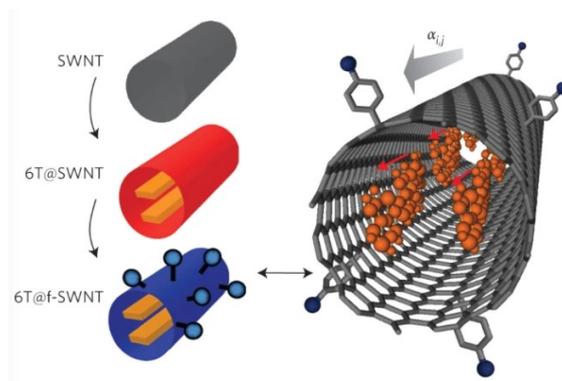


Figure 2 : Schémas de l'encapsulation de molécules dans un nanotube puis de la fonctionnalisation de surface. Tiré de [1]

Dans l'article de Gauffrès et coll. [1], des molécules de colorant encapsulées dans la cavité de nanotubes de carbone changent les propriétés optiques des molécules. La paroi externe des nanotubes de carbone peut ensuite être fonctionnalisée avec des groupements permettant des liaisons covalentes, avec par exemple des anticorps spécifiques (Figure 2). Ce nouveau matériau devient une nanosonde spécifique à certains anticorps ou antigènes avec une signature spectrale contrôlée. Il a été démontré que ces nanohybrides permettent de réaliser des analyses de « multiplexing » (Figure 3), c.-à-d. à plusieurs couleurs. Ces expériences multiplexées spectralement sont réalisées en incorporant des nanosondes avec différents colorants encapsulés dans un même échantillon.

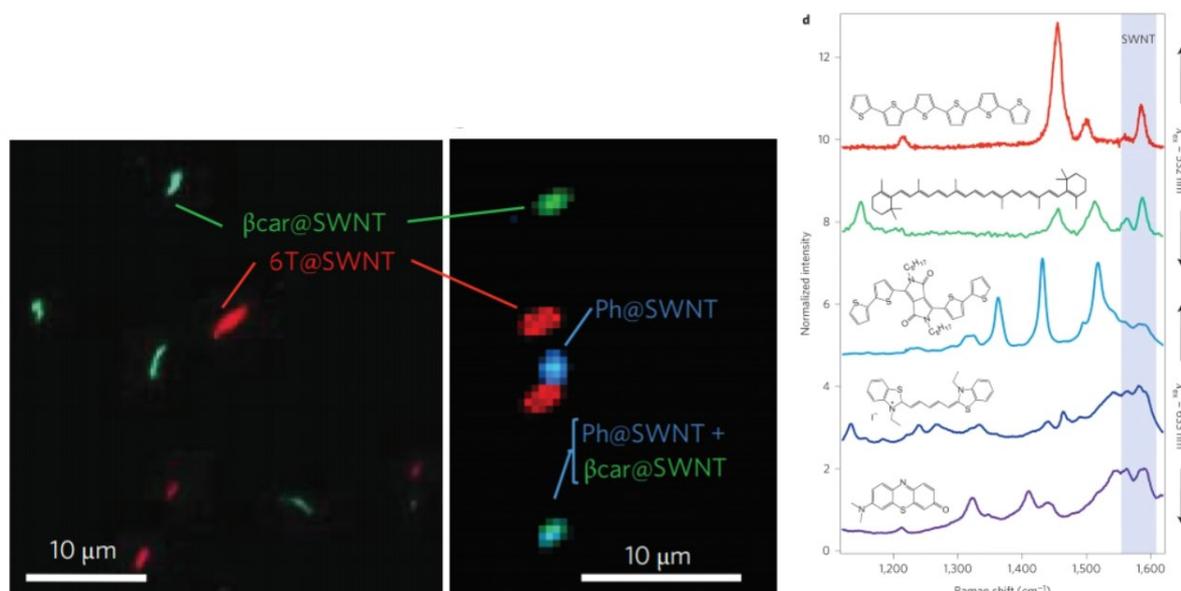


Figure 3 : Exemple de multiplexage Raman avec différents colorants encapsulés dans les nanotubes et spectres Raman de nanosondes avec différents colorants. Tiré de [1]

Dans leurs expériences de création, les auteurs ont pu prouver que l'encapsulation des molécules de colorant dans la cavité des nanotubes de carbone permettait de protéger les molécules du phénomène de photoblanchiment (*Figure 4*).

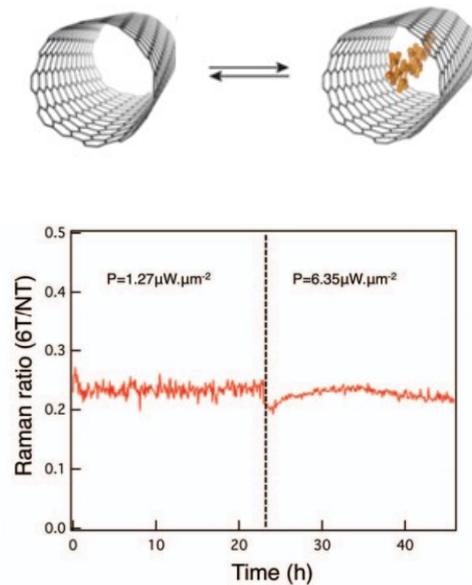


Figure 4 : Signal Raman au cours du temps lors de l'irradiation d'une nanosonde Raman avec 6T à $1,27 \mu W \cdot \mu m^{-2}$ à droite et $6,35 \mu W \cdot \mu m^{-2}$ à gauche des pointillés. Tiré de [1]

L'encapsulation de colorants dans des nanotubes de carbone permet aussi un transfert d'énergie entre les colorants et le nanotube, ce qui résulte en une extinction de la fluorescence du colorant. [1] Ce transfert d'énergie rend donc les nanohybrides avec les nanotubes de carbone peu sinon pas fluorescents et ils sont donc idéaux pour l'imagerie hyperspectrale en mode Raman qui permet les analyses de multiplexage comme présenté en *figure 3*. Dans ce mémoire, nous nous intéressons à un nanomatériau très similaire au nanotube de carbone (CNTs), mais constitué d'une paroi de nitrure de bore.

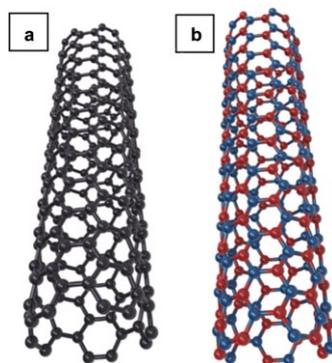


Figure 5 : Schémas d'un nanotube de carbone (a) et d'un nanotube de nitrure de bore (b). Tiré de [2]

Comme le montre la *figure 5*, la structure des nanotubes de nitrure de bore (BNNTs) est très similaire à celle des nanotubes de carbone (en gris). En lieu des atomes de carbone (en gris), celle-ci est composée d'atomes d'azote (en rouge) et de bore (en bleu) dans un réseau hexagonal. La structure des BNNTs est donc composée de liaisons ioniques, ce qui en fait une structure inerte et résistante à l'oxydation. Sa structure ionique en fait un matériau isolant puisque sa bande interdite est de 5,5 eV (*Figure 6*).

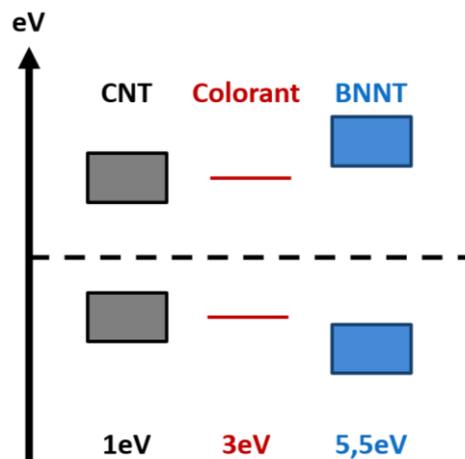


Figure 6 : Schémas des bandes et des niveaux d'énergie d'un CNT (gris), d'un colorant (orange) et d'un BNNT (bleu).

Contrairement aux propriétés métalliques et semi-conductrices des CNTs, la propriété isolante du BNNT empêche le transfert d'énergie des molécules encapsulées vers le nanotube, ce qui permet au colorant encapsulé de conserver leurs propriétés de fluorescence. Les BNNTs sont donc une alternative intéressante aux CNT pour réaliser des sondes fluorescentes.

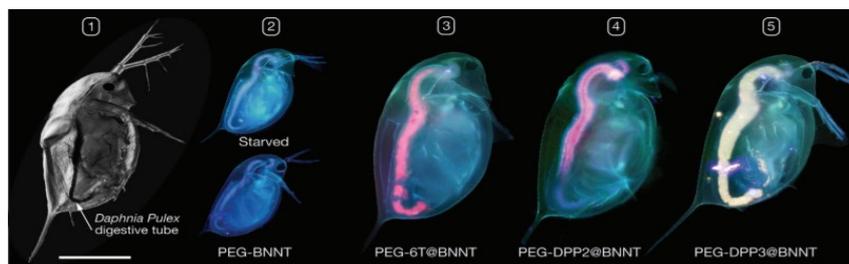


Figure 7 : Image optique et fluorescente de Daphnia (puce d'eau) ayant ingurgité diverses nanosondes BNNTs dans leurs estomacs. Tiré de [3]

Les premières études sur des nanohybrides composés de BNNTs et de colorants ont été réalisées dans le laboratoire du Professeur Martel sur des organismes vivants : les Daphnias (*Figure 7*). Les résultats de ces études, dont certains sont extraits à la figure 8 avec le DPP2

(colorant dérivé du 3,6-Bis [2,2'] bithiophenyl-5-yl-2,5-di-noc-tylpyrrolo[3,4-c] pyrrole-1,4-dione) [3], démontrent un grand changement entre le spectre de fluorescence des molécules de colorant libres en solution et celui des molécules encapsulées dans les BNNTs. L'augmentation de la largeur du spectre de fluorescence et le changement de forme du spectre à différentes longueurs d'onde semblent indiquer que le matériau est constitué d'un mélange avec différentes agrégations de colorant. Les BNNTs utilisés dans ces expériences sont constitués d'un mélange de différentes tailles en diamètre, et cette dispersité en taille peut favoriser différents agrégats de différentes espèces. Comme nous le verrons plus loin, l'approche proposée pour vérifier cette hypothèse est de séparer les BNNTs en taille de diamètre. En observant l'impact d'un triage en diamètre sur les spectres de fluorescences, il sera possible de confirmer ou infirmer cette hypothèse.

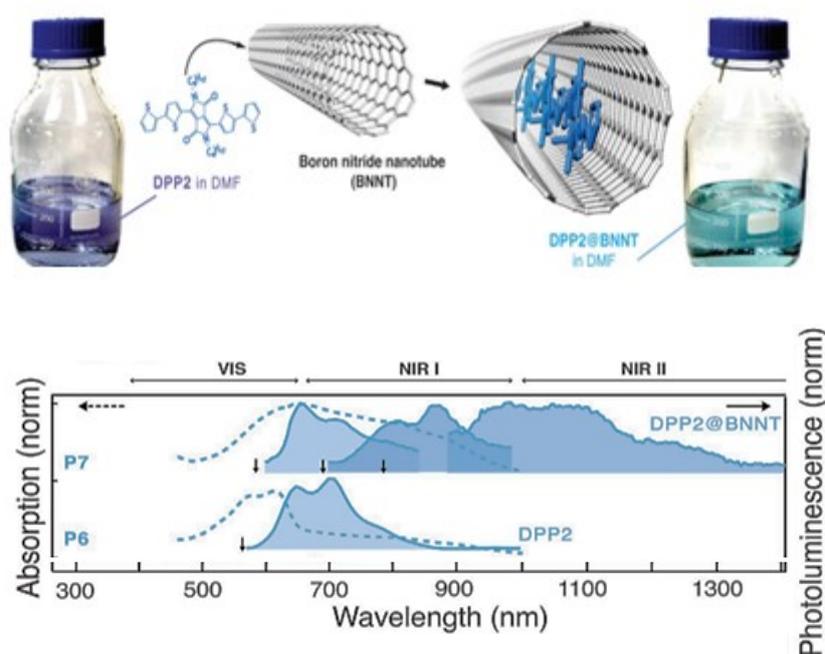


Figure 8 : Schémas de l'encapsulation du colorant DPP2 dans un BNNT et images des solutions avec le DPP2 dans le DMF. En bas, spectre d'absorption (en pointillé) et d'émission (bande pleine) de la fluorescence de ce colorant encapsulé et libre en solution. Tiré de [3]

1.2. Défis et problématique de recherche

Plusieurs étapes sont nécessaires afin d'étudier les propriétés optiques des nanohybrides en fonction de leurs tailles de diamètre. Il faut pour cela procéder à :

- a) L'encapsulation des molécules de colorant dans la cavité interne des BNNTs ;

- b) Solubilisation des BNNTs ;
- c) Séparation des BNNTs par nombre de parois et par diamètre ;
- d) Caractérisation des nanosondes séparées.

L'encapsulation (a) des molécules de colorants dans les BNNTs sera réalisée avec la même méthode que celle déjà utilisée dans les études précédentes. [3] La solubilisation (b) des BNNTs est une étape essentielle pour obtenir des nanotubes individuels et elle doit se faire avant la séparation par diamètre. Les BNNTs tels que produits sont caractérisés par la présence de simple-paroi, double-parois et multi-parois, chacun est défini par une distribution de diamètres élargie. Les BNNTs devront donc être séparés (c) dans un premier temps par nombre de parois, suivi par une séparation par diamètre. Finalement, la dernière étape (d) consiste à caractériser les nano-hybrides ainsi obtenues, afin d'explicitier l'impact du diamètre du BNNT sur les propriétés des molécules encapsulées.

Les méthodes utilisées dans cette étude ont été choisies après avoir procédé à une revue de littérature décrite au chapitre 2 du présent mémoire. Les problèmes techniques et les solutions apportés sont discutés dans la partie résultats et discussions.

1.3.Objectifs de ce mémoire

L'objectif de ce mémoire est d'étudier la corrélation entre la taille des nanotubes de nitrure de bore et les agrégats formés par les molécules de colorants encapsulées dans leurs cavités internes. Pour cela, nous avons encapsulé des molécules de colorants dans la cavité interne de BNNTs selon la méthode générale du laboratoire du Professeur Martel. Nous avons ensuite fonctionnalisé les surfaces des BNNTs avec des surfactants afin de suspendre le nanomatériau dans l'eau. Cette fonctionnalisation est réalisée selon la méthode de McWilliams et coll. [2], qui ont démontré de bons résultats. Enfin, les BNNTs sont triés en taille selon le diamètre et le nombre de paroi à l'aide d'une centrifugation dans un gradient de densité. A notre connaissance, cette méthode n'a jamais été réalisée auparavant sur des BNNTs, quoiqu'elle ait déjà démontré de bons résultats avec les CNTs. [4]

1.4.Plan du mémoire

Ce mémoire est divisé en six chapitres, incluant l'introduction et la bibliographie. Le premier chapitre fait l'introduction des matériaux nanohybrides réalisés avec des nanotubes de nitrure de bore. Le deuxième chapitre présente la revue de littérature sur les différentes méthodes de fonctionnalisation et de tri en taille de diamètre des nanotubes de nitrure de bore. Le troisième

chapitre concerne la méthodologie expérimentale poursuivie dans le cadre de ce mémoire. Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats obtenus pendant les expériences menées au cours de cette recherche et nous discutons aussi de ces résultats. Le cinquième chapitre présente les conclusions tirées de nos expériences, suivis d'un dernier chapitre des références citées dans ce mémoire.

2. Revue de littérature

2.1.Méthodes de fonctionnalisation

La fonctionnalisation de surface des nanotubes permet d'améliorer leur dispersion en structures individuelles. Cette étape impacte grandement l'efficacité de la méthode de tri qui sera sélectionnée. Due aux interactions de van der Waals, les nanotubes ont tendance à former des agrégats compacts lorsqu'ils sont en solution. Une méthode efficace pour palier à ce problème est de modifier la chimie de surface pour atteindre une dispersion stable de nanotubes individuels. Pour cela, la fonctionnalisation à la surface doit permettre la répulsion des autres particules dans la solution via un encombrement stérique ou des répulsions électrostatiques. Pour que ces répulsions soient compétitives avec les interactions de van der Waals entre tubes, il est important que les BNNTs soient entièrement recouverts. Dans cette section, nous faisons le répertoire des différentes fonctionnalisations de surface réalisées sur les BNNTs puis nous discutons du procédé qui nous semble le plus cohérent et que nous allons tester subséquemment avant de tenter une séparation en diamètre des BNNTs.

2.1.1. Fonctionnalisation covalente

Une première approche de fonctionnalisation consiste à attacher un groupement chimique aux groupes -NH et/ou NH₂ qui correspondent aux défauts sur la surface du nanotube et peuvent donc se trouver sur les parois ainsi qu'aux extrémités. En exemple, Zhi et coll., ont rapporté une fonctionnalisation basée sur la réaction entre le groupement COCl du stearyl chloride et les groupes amine présents sur les BNNTs. [5] Cette fonctionnalisation permet de solubiliser les BNNTs dans des solvants organiques tel que le chloroforme, le DMA, THF, DMF, acétone, toluène et éthanol avec une concentration supérieure à 0,5 g/L. Des analyses par cathodoluminescence et absorption UV-visible indiquent que l'adsorption de la chaîne alkyle

le long du nanotube induit un changement dans la structure de bandes des BNNTs. Gianni Ciofani et coll. ont réalisé une oxydation des BNNTs avec une solution d'acide nitrique. [6] Ils ont ensuite fait réagir la couche d'oxydation avec du 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES) qui a formé une liaison covalente. Les résultats obtenus par ce groupe ont par la suite prouvé la cytocompatibilité in vitro des BNNTs ainsi fonctionnalisés. Lau et coll. ont plutôt utilisé de la glycine. [7] D'après leurs calculs théoriques, le groupement amine interagit avec les atomes de bore sur la paroi du BNNT et forment une liaison covalente. Les nanotubes ainsi fonctionnalisés sont facilement dispersés dans l'eau. Ces auteurs ont aussi utilisé le groupement carboxylique de la glycine pour adsorber avec succès différents polysaccharides à la surface des nanotubes : l'acide hyaluronique, le chitosane et un dérivé du chitosane possédant un groupement phosphorylcholine.

Une autre approche consiste à créer une liaison covalente en utilisant la charge partielle induite par la différence d'électronégativité des atomes de bore et d'azote. Huang et coll., ont démontré la possibilité d'exfolier les agrégats de BNNTs en utilisant le diméthyle sulfoxyde. [8] La liaison B-O est fragilisée par un traitement cyclique de DMSO. Les molécules de DMSO se lient à la surface avec une attaque nucléophile de l'atome d'oxygène sur l'atome de bore et une attaque électrophile de l'atome de soufre sur l'atome d'azote favorisant ensuite le processus d'hydrolyse. Cette méthode résulte en la destruction du nanotube.

L'avantage des méthodes covalentes est que les liaisons ainsi formées sont stables dans différents milieux et dans le temps. Cependant, ces approches entraînent une modification importante de la structure des BNNTs et donc de leurs propriétés. Comme indiqué, cela peut aussi entraîner la destruction partielle ou totale du nanotube.

2.1.2. Fonctionnalisation non-covalente

De nombreuses fonctionnalisations non-covalente utilisent les interactions d'empilement π - π qui sont propices à la fonctionnalisation non-covalente due à la structure spécifique des BNNTs. Cet empilement π - π est notamment investigué lors du recouvrement de certains polymères à la surface du nanotube. C'est le cas pour Zhi et coll., qui ont réussi à solubiliser des BNNTs dans des solvants organiques en enveloppant les nanotubes dans un polymère conjugué (poly[m-phenylenevinylene-co-(2,5-dioctoxyp-phenylenevinylene)] (PmPV)), dont la forme tend à se rapprocher d'une hélice. [9] Des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) confirment que les BNNTs conservent leurs structures cristallines. Des analyses par spectroscopie de luminescence démontrent aussi une importante interaction π - π

entre les polymères et la surface des nanotubes. Le spectre de luminescence du matériau composite montre un décalage vers le bleu comparé au spectre des BNNTs pure, ce qui semble démontrer un transfert de charge entre le polymère et le tube. Velayudham et coll., ont fonctionnalisé et dispersé avec succès des BNNTs en utilisant le poly(p-phénylène-éthynylène) (PPE) et le polythiophène (PT). [10] Les fortes interactions via les empilements π - π entre les BNNTs et les polymères ont permis de solubiliser les nanotubes dans le chloroforme sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau. Gao et coll. ont testé le potentiel de différents polymères solubles dans l'eau pour disperser les BNNTs (un dérivé du poly (p-phenylene) ((-) PPP), le poly (xylydiene tetrahydrothiophene) (PXT), le poly (sodium styrene sulfo-nate) (PSS), le poly (sodium vinyl sulfonate) (PVS), et le poly (sodium acrylate) (PAA)). [11] Ils ont trouvé que le (-) PPP donnait les meilleurs résultats pour disperser les BNNTs dans l'eau due à une conjugaison d'électrons π plus étendue, ce qui permet une plus grande interaction avec la surface du nanotube. Nasrabadi et Foroutan ont réalisé une étude théorique par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) pour déterminer les interactions liant la surface des BNNTs avec différents polymères dont le PmPV, le polystyrene (PS) et polythiophene (PT). [12] Ils ont démontré que la force de l'interaction entre le polymère et la surface des BNNTs dépend du monomère et que le PT possède la plus forte interaction. Ils ont aussi démontré que les interactions avec les différents polymères étaient plus fortes avec les BNNTs qu'avec les CNTs. Wang et coll. ont réalisé une fonctionnalisation de la surface des BNNTs avec un sel de tetrapotassium et d'acide perylene-3,4,9,10-tetracarboxylique (PTCDA) via interactions d'empilement π - π . [13] Ce dérivé anionique de perylène permet une meilleure solubilisation des BNNTs dans l'eau. De plus, le contrôle de la dégradation thermique des molécules de PTCDA fonctionnalisées permet la génération d'espèces carbonées graphitiques qui viennent doper la surface des BNNTs par le procédé de réaction de substitution C/BN. [14]

Les interactions d'empilement π - π permettent aussi le recouvrement de certaines biomolécules à la surface des BNNTs. Ainsi, Zhi et coll., ont expérimenté avec la dispersion des BNNTs utilisant de l'ADN. [15] Ils ont montré que le brin d'ADN s'enroulait autour du nanotube via les interactions d'empilement π - π des acides aminés. Les BNNTs ainsi fonctionnalisés étaient alors solubles dans l'eau. De même, Gao et coll. ont démontré la possibilité de disperser de manière individuelle les BNNTs en les sonicant avec des peptides. [16] Le décalage du spectre de fluorescence du nanotube après fonctionnalisation confirme la présence d'interactions d'empilement π - π avec le peptide. Les BNNTs ainsi fonctionnalisés sont solubles

dans l'eau. Ce même groupe de chercheurs ont fonctionnalisé des BNNTs avec des flavines mononucléotides (FMN) qui jouent le rôle de coenzyme et de photorécepteurs dans de nombreuses espèces biologiques. [17] Les FMN sont composés d'un cycle aromatique isoalloxazine et d'une fonction phosphate. Les BNNTs ainsi fonctionnalisés ont une bonne dispersibilité en solution aqueuse et une fluorescence dont l'intensité dépend du pH. Gao et coll. ont aussi testé la fonctionnalisation des BNNTs avec des polysaccharides. [17] Ils ont notamment utilisé la gum arabic (GA) pour disperser les BNNTs dans l'eau. Cette fonctionnalisation permet l'ajout par interaction électrostatique de différentes protéines à la surface des BNNTs comme la streptavidine (SAv), la lysozyme (Lyz), le sérum bovin albumine (BSA) et l'immunoglobuline G (IgG). Mukhopadhyay et coll. ont comparé l'interaction entre la surface des BNNTs et différentes biomolécules en fonction de leurs polarités. [18] Ils ont calculé par DFT l'interaction de trois acides aminés : le tryptophane (Trp), l'acide aspartique (Asp) et l'arginine (Arg). Ils ont démontré que le Trp, un acide aminé aromatique non-polaire était physisorbé à la surface du nanotube alors que l'Asp et l'Arg polaires étaient liés par des forces électrostatiques. Ils ont prédit un attachement plus fort de l'Arg qui possède une charge positive.

Plusieurs études montrent de fortes interactions entre les BNNTs et des nanostructures dues toujours aux interactions d'empilement π - π . Chen et coll. ont utilisé des structures dendritiques amphipatiques pour fonctionnaliser les BNNTs afin de les rendre plus solubles dans l'eau. [19] Les glyco-dendrites possèdent des groupements pyrènes en cœur afin de se lier à la surface de BNNTs via des interactions d'empilement π - π et des ligands carbohydrates en bout de chaîne pouvant créer des interactions ligands/récepteurs spécifiques à certaines protéines et autres biomolécules pour des applications de biocapteurs en nanomédecine. Les BNNTs fonctionnalisés sont stables dans l'eau et dans les solutions physiologiques pendant plusieurs jours. Par ailleurs, Gao et coll. ont démontré que la guanosine 5'-monophosphate (GMP) fixait le point quantique de sulfure de cadmium (CdS QDs) via la pyrimidine et/ou la purine. [11] Ils ont estimé que les électrons π libres à la surface des GMP-capped CdS QDs pouvaient interagir avec la surface des BNNTs. Ils ont aussi démontré que les BNNTs après décoration de leurs surfaces avec les CdS QDs présente une nouvelle fluorescence dans le visible.

Une méthode alternative se base sur la charge partielle induite entre les atomes de bore et d'azote pour créer des liaisons ioniques. Wu et coll. ont réalisé une étude théorique sur l'adsorption de différents groupes fonctionnels amine sur les BNNTs. [20] Ils ont pu

démontrer que l'adsorption chimique de NH_3 à la surface des nanotubes entraîne un transfert de charge ayant peu d'impact sur les propriétés électroniques des BNNTs. Cependant, l'énergie impliquée dans ce transfert de charge est dépendante de l'attraction ou de la répulsion électronique du groupement amine et cela peut impacter la réactivité chimique des BNNTs dans le cas des groupements amines liés à un groupement carboxylique par exemple. Xie et coll. ont utilisé le poly (éthylène glycol) (PEG) pour fonctionnaliser les BNNTs. [21] Etant terminé par une fonction amine, le PEG forme une liaison ionique avec les atomes de bore sur la surface de BNNTs lorsqu'il est chauffé à 100 °C pendant plusieurs heures. Les nanotubes obtenus sont solubles dans l'eau et les milieux organiques compatibles avec le PEG utilisé. Alors que les BNNTs sont blancs, la solution obtenue après fonctionnalisation devient brune, une couleur qui provient de l'interaction entre les groupes aminés du PEG et les atomes de bore du nanotube. Les auteurs ont démontré que cette fonctionnalisation ainsi que la couleur qui en résulte étaient réversibles.

Il existe donc de nombreuses fonctionnalisations impliquant les interactions d'empilements π - π . Ces méthodes permettent l'amélioration de la solubilisation des BNNTs dans différents solvants, mais elles sont souvent peu reproductibles et peuvent donc affecter les expériences de trie en taille. De plus, nombres d'entre elles sont irréversibles et peuvent poser des difficultés pour passer à l'étape de fabrication des nanosondes de fluorescence.

2.1.3. Surfactants

Une méthode efficace pour disperser des nanoparticules dans une solution propice à la formation d'agrégats est l'utilisation de surfactant. Cette méthode est une sous-catégorie de fonctionnalisation non-covalente et désigne le cas où les molécules sont composées d'un amphiphile avec une tête polaire et d'une chaîne lipidique. Ces molécules se placent à la surface de la nanoparticule et forment une micelle autour de celle-ci. Leur rôle est de diminuer les interactions de van der Waals entre nanoparticules qui causent leur agrégation et leurs protocoles d'utilisation sont simple comparé aux fonctionnalisations des polymères et des biomolécules.

McWilliams et coll. ont étudié l'impact de différents surfactants sur la dispersion des BNNTs dans l'eau. [22] Pour cela, ils ont appliqué des ultrasons à une solution de BNNTs avec des surfactants non-ioniques, tel que le Pluronic F108 (PF108) (composé de copolymère triblock : poly (éthylène oxide) –poly (propylène oxide) –poly (éthylène oxide) (PEO–PPO–PEO)). Le PF108 démontre une plus grande efficacité à disperser les CNTs que les autres surfactants

qu'ils ont étudiés. Cette efficacité diminue avec un changement de la masse moléculaire et de la composition en PEO des surfactants. Pour les surfactants ioniques, le dodécyl sulfate de sodium (SDS) anionique donne une plus faible conversion en masse de BNNTs que les surfactants cationiques comme le cetyltriméthylammonium bromide (CTAB), le dodécyltriméthylammonium bromide (DTAB) et le cetyltriméthylammonium chloride (CTAC). Ce comportement peut provenir de la charge partielle négative sur les atomes d'azote qui augmente l'interaction entre les surfactants cationiques et la surface des BNNTs. Il n'y a pas de changement important avec la diminution de la longueur de chaîne ni avec le changement de contre ions du surfactant. Ces résultats sont confirmés par des analyses de potentiel Zeta dans le cas des surfactants ioniques.

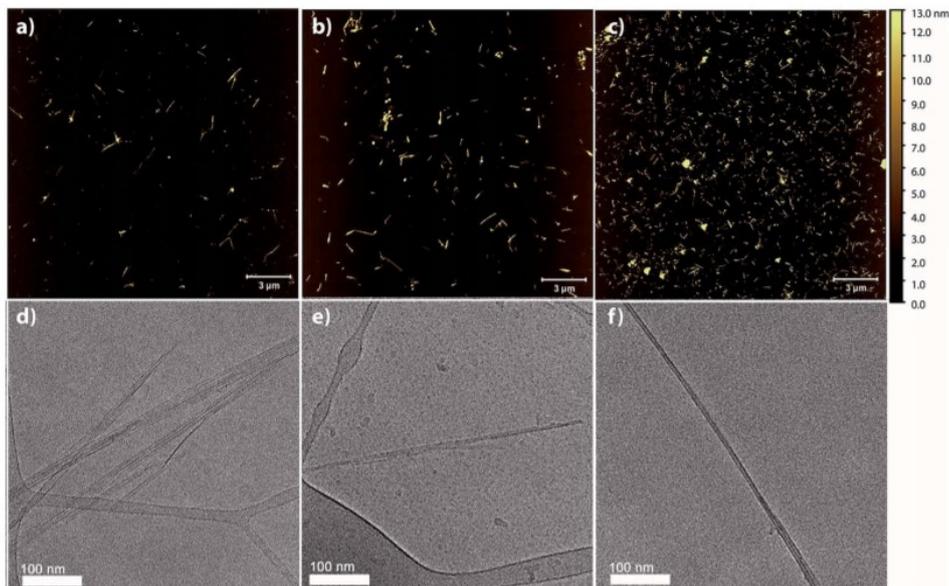


Figure 9 : Images AFM et Cryo-MET des dispersions de BNNTs avec le SDS (a,d), le CTAB (b,e) et le PF108 (c,f). Tiré de [22]

Des images AFM des BNNTs avec le SDS, le CTAB et le PF108 (voir figure 9) ont permis de déterminer lequel de ces surfactants permettent une meilleure purification des nanotubes. [22] Les trois échantillons montrent des nanotubes individualisés et de petits bundles, Dans le cas de la SDS et du CTAB, les résultats montrent des échantillons avec peu d'impuretés significatives, ce qui contraste avec le PF108 qui montre une plus grande proportion d'impureté. En étudiant la conversion en masse des BNNTs en fonction de la concentration en SDS, les chercheurs ont montré que celle-ci n'était pas dépendante de la concentration micellaire critique (CMC), et qu'elle était optimale au-dessus de celle-ci. En conclusion, le PF108 permet une meilleure dispersion des nanotubes mais, ce surfactant non-ionique n'est

pas spécifique aux nanotubes et forme des micelles autour des impuretés contenant du nitrure de bore. Voilà pourquoi la CMC est indépendante de la masse de nanotube. Bien que montrant la plus petite conversion en masse, le SDS est également transparent dans l'UV et le visible, ce qui est idéal pour les études spectroscopiques. Le CTAB montre aussi les meilleurs résultats, qui sont de permettre de disperser une plus grande quantité de BNNTs en solution et d'éliminer les impuretés.

Par ailleurs, Jeon et coll. ont utilisé des copolymères tri-block pluronique amphiphiliques, le PF 127 et le PP85 et leurs résultats ont confirmé la dispersion des BNNTs en solution aqueuse. [23] Pour cela les BNNTs ont été mélangés avec les polymères dans l'eau puis les BNNTs ainsi fonctionnalisés ont été séparés de l'excès de surfactant par centrifugation. Les BNNTs ainsi fonctionnalisés semblent dispersés et séparés individuellement dans l'eau.

Alternativement, Lee et coll. ont fonctionnalisé des BNNTs avec du 1,2-distearoyl-*sn*-glycero-3-phosphoethanolamine-N-[methoxy(polyethylene glycol)] (mPEG-DSPE). [24] Les BNNTs forment initialement des agrégats dans l'éthanol et cette solution devient laiteuse après ajout de mPEG-DSPE suivi de sonication. Ils ont pu observer par microscopie électronique que les chaînes alkyles s'adsorbent ou s'enroulent autour des nanotubes et que la fonction hydrophile mPEG aidait plus particulièrement la dispersion des BNNTs dans l'eau en rendant la solution stable pendant plusieurs mois. Ils ont aussi démontré que les BNNTs avec une grande dispersion en solution pouvaient être coupés, passant de 10 000 nm à 500 nm après 20h de traitement aux ultrasons.

Dans la présente section, plusieurs méthodes de fonctionnalisation de surface des BNNTs ont été présentées. Il est clair que certaines de ces méthodes ne sont pas applicables pour la fabrication de nanosonde fluorescente avec des BNNTs. Par exemple, la fonctionnalisation covalente semble impacter la structure même des nanotubes et l'utilisation de molécules trop grandes, tel que les nanostructures (dendrimères, quantum dots, polymères...) ou les biomolécules (ADN, acides aminés...) peut introduire des différences importantes de la densité étant donné la grande surface d'hydratation inhérente à la fonctionnalisation, ce qui réduit les effets de chiralité et de diamètre. On s'attend dans ces cas à peu de reproductibilité lors des expériences de tri en taille des nanotubes.

A la lumière de cette revue de littérature, le meilleur choix de fonctionnalisation doit être réversible et devrait permettre de stabiliser les BNNTs de façon individuelle dans l'eau. Le choix est donc d'utiliser des surfactants ou polymères non spécifiques à la chiralité, ce qui

devrait rendre possible le triage selon différents diamètres en une seule étape. Les méthodes utilisant les surfactants ont aussi l'avantage, comme le démontre McWilliams et coll. de purifier les BNNTs des feuillets de nitrure de bore et autres impuretés de même composition puisque certains surfactants sont sélectifs aux nanotubes. Afin de pouvoir reproduire les nanosondes déjà réalisées dans le laboratoire Martel après tri et purification, cette fonctionnalisation doit être réversible et reproductible. Il est donc préférable de se pencher plus particulièrement sur les méthodes avec des surfactants dans l'eau. De plus, les surfactants en surface des nanotubes pourront être facilement enlevé par chauffage des nanotubes.

2.2.Méthodes de tri des nanotubes en fonction du diamètre

Les propriétés d'un nanomatériau découlent principalement de sa structure. Dans le cadre des nanotubes, l'étude de la structure est affectée à la chiralité. Cette chiralité est expliquée dans le cas des nanotubes de carbone par la construction d'un nanotube à partir d'une feuille de graphène. Les vecteur chiraux (n,m) qui mènent à la construction du nanotube définissent la géométrie du tube comme le diamètre ou les propriétés électroniques (voir figure 3).

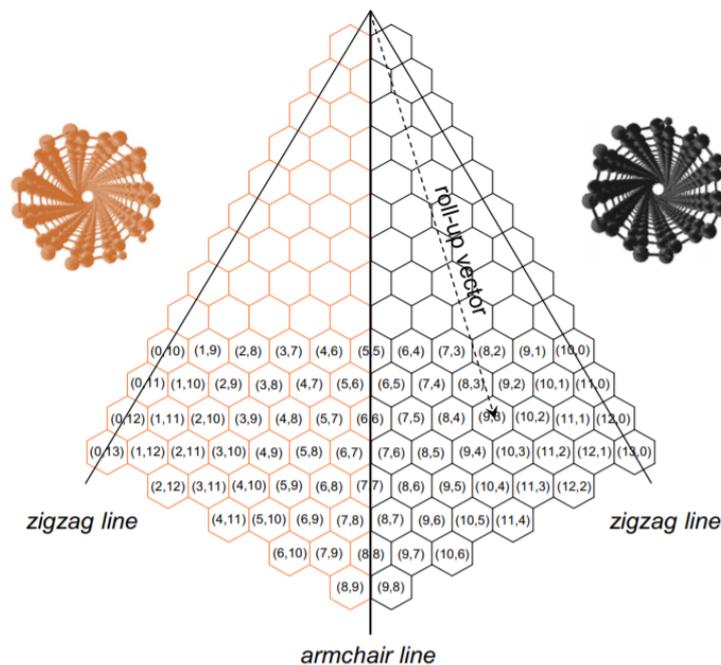


Figure 10 : Carte de chiralité (n,m) d'un SWCNT créé à partir d'une feuille de graphène. Tiré de [25]

Dans le cas des nanotubes de carbone, les différentes chiralités entraînent des différences dans les propriétés électroniques des nanotubes. Les nanotubes avec une structure dite « chaise » qui correspondent aux chiralités où $m = n$ possèdent des propriétés électroniques métalliques. Les nanotubes de structures « zig-zag » ($m = 0$) et « chiral » (toutes les autres chiralités) ont

des propriétés de semi-conducteurs. Due à cette différence de propriétés, les méthodes de triage des CNTs en fonction de la chiralité se basent soit sur la chiralité, soit sur le caractère électronique. Les différents caractères électroniques peuvent en effet modifier la fonctionnalisation ou l'interaction des nanotubes avec leur environnement, ce qui permet une séparation subséquente.

Nous verrons donc ici que les expériences de triage des nanotubes de carbone ont parfois différents objectifs, soit de séparer les CNTs métalliques des semi-conducteurs, soit d'isoler une chiralité spécifique parmi les CNTs, soit de séparer plusieurs chiralités. La fonctionnalisation est un facteur important pour ces différents objectifs. En exemple, le caractère métallique de certains nanotubes va permettre la fonctionnalisation de ceux-ci alors que les CNTs semi-conducteurs vont précipiter, ce qui permet la séparation de ces deux types de nanotubes. Les BNNTs sont différents puisque la chiralité de leur structure n'entraîne pas de différence au niveau de leurs propriétés électroniques. [2] Notre objectif est de s'inspirer des méthodes de triage établies pour les CNTs et de les adapter à la séparation des BNNTs, ce qui n'a encore jamais été investigué. Afin d'obtenir un tri de plusieurs chiralités en une seule étape, il est important d'avoir une fonctionnalisation non spécifique à la structure sur les BNNTs et il a donc été décidé d'utiliser des surfactants.

Comme mentionné dans l'introduction, le diamètre du nanotube doit impacter de façon importante l'organisation des colorants encapsulés et donc les propriétés photo-physiques correspondantes. Pour l'obtention d'une structure contrôlée, le triage des BNNTs en diamètre et en chiralité est crucial. La section suivante présente un tour d'horizon des principales méthodes utilisées pour la séparation des CNTs et conclura sur les méthodes les plus prometteuses pour la séparation en chiralité des BNNTs.

2.2.1. Triage par séquence d'ADN sélective et chromatographie à échange d'ions.

La technique de chromatographie à échange d'ions (IEX) consiste à séparer des groupes de molécules en fonction de leurs charges. Les particules avec une charge plus importante induisent un plus grand nombre d'interactions ioniques avec la phase stationnaire constituée de contre ions, retardant ainsi leurs sorties de la colonne chromatographique. Ainsi les particules sont séparées en fonction de leurs nombres de charge.

Zheng et coll. ont mené de nombreuses études sur le tri spécifique des nanotubes de carbone en fonction de leurs chiralités. [26] Ils ont pu étudier et découvrir que l'interaction entre l'ADN et la surface d'un nanotube était dépendante de la séquence d'ADN et de la structure du nanotube. Ils ont donc estimé qu'il était possible de trier efficacement les nanotubes de carbone en les fonctionnalisant avec une séquence d'ADN spécifique à la chiralité des nanotubes qu'ils souhaitent obtenir. Ils ont d'abord utilisé la fonctionnalisation des nanotubes avec l'ADN pour solubiliser ceux-ci et ont ensuite fractionné les dispersions par IEX (voir *figure 11*).

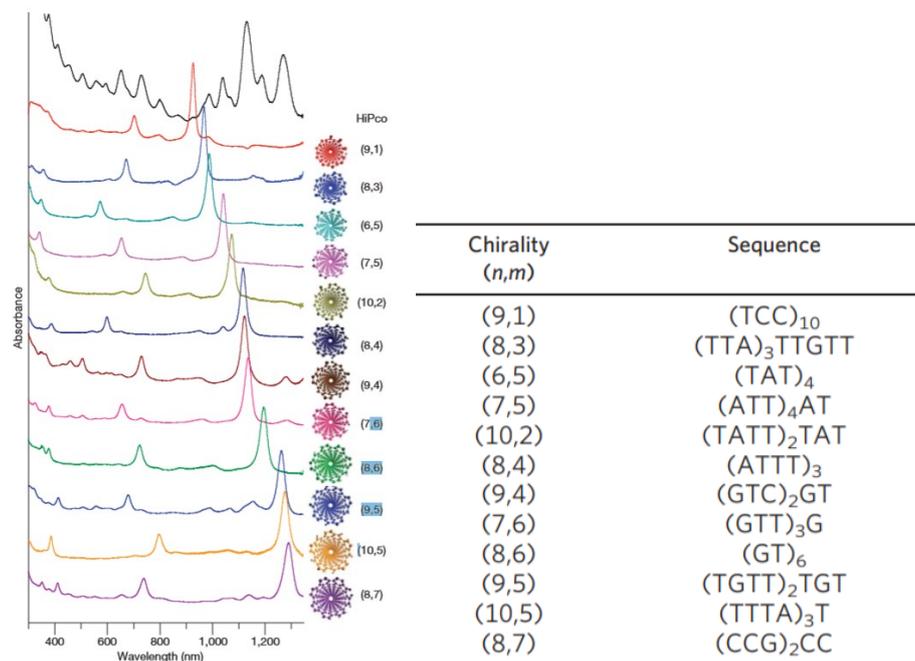


Figure 11 : A gauche, spectre d'absorbance des nanotubes de carbone en fonction de leurs chiralités obtenue par un triage IEX et à droite, une librairie regroupant les séquences ADN qui ont servi à la séparation. Tiré de [26]

Les différentes études ont ainsi permis à Zheng et coll. de définir une librairie de séquences d'ADN sélective à la chiralité des nanotubes. Bien que le mécanisme de sélectivité des séquences d'ADN sur la chiralité des nanostructures ne soit pas encore clairement identifié, ce groupe de recherche indique que les séquences d'ADN utilisées sont des dérivés de pyrimidine simple avec des insertions de purine périodique. [27] Ce type de séquence forme facilement une structure ordonnée en deux dimensions comme une feuille via des liaisons hydrogènes. Leur hypothèse est que cette feuille en 2D peut s'enrouler autour d'un nanotube pour former un tonneau plus structuré pour une chiralité de nanotube spécifique. Le nanomatériau hybride et bien ordonné ainsi obtenu (désigné par ADN-SWCNTs) a peu

d'interactions hydrogènes ou de van der Waals avec la résine utilisée lors de l'analyse par IEX et est donc facilement isolé des autres chiralités. Chaque séquence ADN permet une structure de tonneau pour une chiralité spécifique des SWCNT, ce qui permet un triage efficace et spécifique à une chiralité à chaque analyse. [28]

Cette technique a pour avantage de trier spécifiquement et efficacement chaque chiralité de CNTs. Cependant, il est difficile de prévoir si la fonctionnalisation spécifique par des séquences d'ADN sur les CNTs est applicable au BNNTs. De plus, le recensement d'une grande gamme de chiralité de nanotubes, comme il est nécessaire pour notre étude, demande un grand nombre d'expériences.

2.2.2. Chromatographie sur gel

Cette partie regroupe les différentes études menées pour trier les nanotubes par la méthode de chromatographie sur gel. Cette technique se base sur le même principe que toutes les techniques chromatographiques en phase liquide, c'est-à-dire, l'échantillon contenu dans la phase liquide passe à travers une colonne contenant la phase stationnaire. Les différents composants de l'échantillon migrent dans la phase stationnaire à des vitesses différentes dépendamment des différentes interactions entre les divers composants et la phase stationnaire. Dans le cas de la chromatographie sur gel, la phase stationnaire utilisée est un gel dont la nature est définie selon les caractéristiques ou interactions que l'on va utiliser pour séparer les composants de l'échantillon. [29]

Kataura et coll. ont présenté plusieurs autres méthodes de séparation des nanotubes en fonction de leurs caractères électroniques en utilisant des gels de chromatographie. [29] Leur première expérience est de disperser les CNTs avec du SDS et un polysaccharide pour en faire un gel. Le produit obtenu est ensuite compressé mécaniquement. Les nanotubes métalliques sont alors extraits du gel par la solution résultante de la compression alors que les nanotubes semi-conducteurs restent, eux, piégés dans le gel.

Ce même groupe de recherche a réalisé des séparations de CNTs isomères d'une même chiralité. [30] Pour cela, ils ont utilisé une colonne chromatographique avec un gel à base d'allyles dextran, le gel Sephacryl. Ils ont pu ainsi séparer les isomères d'une même chiralité de nanotube due aux différences d'interactions de ceux-ci avec le gel et non avec le SDS utilisé comme surfactant. Pour expliquer ce phénomène, ils ont réalisé des simulations qui ont démontré que les énergies d'absorption entre les deux isomères et l'allyl dextran sont différentes. Ce groupe de recherche a aussi utilisé des systèmes composés de mélange de

surfactant pour obtenir des nanotubes avec différents angles/chiralité (SC/SDS) ou différents diamètres (SC/SDS/DOC) dans une colonne chromatographique. [31] Leurs expériences se basent sur l'affinité sélective de la chiralité entre le SDS entourant les CNTs et le gel à base de dextran, en ajoutant cette fois le paramètre de désorption du SDS induit par l'ajout de nouveau surfactant avec différentes concentrations.

Kataura et coll. ont aussi expérimenté avec des méthodes de séparation de CNTs par diffusion et perméation. [29] Pour la première méthode, un gel contenant les CNTs est trempé dans une solution contenant du SDS. Cette méthode a permis une séparation partielle des CNTs métalliques et semi-conducteurs. Dans le procédé de perméation, un gel est plongé dans une solution de CNTs dispersés. Les semi-conducteurs sont alors sélectivement adsorbés sur le gel. Ces procédés du groupe de Kataura mettent en évidence l'interaction sélective entre les CNTs semi-conducteurs et le gel d'Agarose alors que les CNTs métalliques restent dans les micelles de SDS.

Ces techniques de triage possèdent certains avantages et inconvénients inhérents à la méthode par IEX. La séparation est spécifique pour chaque chiralité de nanotubes et le rassemblement d'une large gamme de chiralité est nécessaire à l'étude. L'impact donc du diamètre sur le spectre fluorescence de colorants encapsulé nécessitera avec cette approche un très grand nombre d'expériences. Ces techniques ont aussi le désavantage de dépendre de l'interaction entre les surfactants des nanotubes et le gel utilisé, ce qui rend les expériences peu reproductibles. Cependant, ces études démontrent l'intérêt d'utiliser des surfactants dans les procédés de dispersion et de triage des nanotubes.

2.2.3. Extraction par la phase aqueuse

L'extraction par phase aqueuse se base sur la non-miscibilité de deux solvant et la solubilisation spécifique des composés d'intérêt. Le résultat attendu lors de cette méthode de séparation est que le composé que l'on veut isoler se retrouve seul dans un des solvants et les impuretés ou autres composantes de l'échantillon restent dans l'autre phase.

Zheng et coll. ont étudié la répartition des CNTs entre deux phases aqueuses non miscibles et formées après l'addition de polyéthylène glycol (PEG) et de dextran. [32] Cette répartition spontanée est dépendante de la chiralité et de l'hydrophobicité intrinsèque des nanotubes. Leurs analyses thermodynamiques ont révélé deux modèles différents dans la relation entre la chiralité et l'hydrophobicité des nanotubes (*voir figure 12*). Pour les petits diamètres de nanotubes (<1nm), l'effet de courbe rend les nanotubes de diamètres larges plus

hydrophobiques que ceux de petits diamètres. Pour les nanotubes avec un diamètre plus large (>1.2nm) la polarisabilité des nanotubes semi-conducteurs les rend en effet plus hydrophobes que les nanotubes métalliques. Leurs observations ont été confirmées par d'autres expériences avec différents systèmes de polymères solubles dans l'eau et les auteurs montrent des résultats similaires.

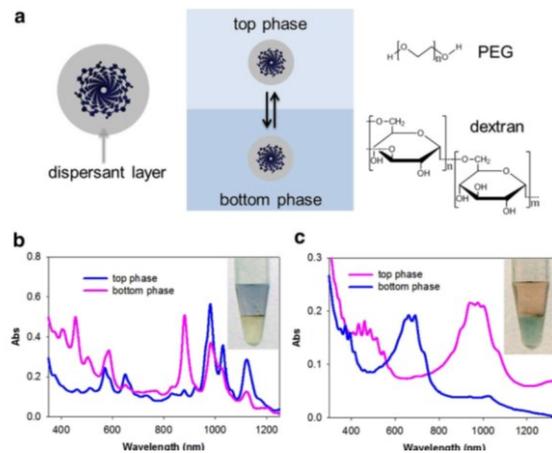


Figure 12 : a) Schéma de la méthode de séparation par solution aqueuse avec deux phases b) Spectres d'absorption des fractions obtenues avec les CNTs à petits diamètres c) Spectre d'absorption des fractions obtenues avec les CNTs à larges diamètres. Tiré de [25]

L'avantage de cette séparation des nanotubes par une solution aqueuse à deux phases est de palier aux difficultés imposées par les méthodes chromatographiques. Les phases statiques et mobiles sont remplacées par deux solutions aqueuses qui sont homogènes, ce qui réduit les différences d'interactions moléculaires. La répartition dépend des différences d'énergie de solvation entre les deux phases similaires et cela permet d'exclure des facteurs intrinsèques, tel que la longueur. Il en résulte donc une meilleure reproductibilité. Bien que cette technique ne soit pas spécifique à une chiralité comme c'est le cas pour les méthodes par chromatographie, de nombreuses expériences sont nécessaires pour obtenir une distribution fine de diamètre dans un choix de gamme suffisamment large afin d'étudier l'impact de ce facteur lors de nos expériences.

2.2.4. Centrifugation par gradient de densité

Dans le cas de l'utilisation de la centrifugation, les nanotubes migrent grâce à la force centripète et sédimentent en fonction de leurs densités. Les tubes sont alors spatialement séparés en fonction de leurs densités. [33] Cette méthode permet donc de séparer les tubes en fonction de la chiralité des tubes. L'avantage d'utiliser un gradient de densité est de pouvoir

affiner cette séparation en modifiant la densité du solvant, ce qui change la vitesse de sédimentation des particules. Les études récentes réalisées sur le sujet démontrent que la séparation des tubes peut être contrôlée en exploitant la fonctionnalisation sélective des nanotubes de carbone, permettant une sélectivité basée sur le caractère électronique, et non-seulement sur le diamètre. [34] Cette méthode repose sur l'exagération des différences de densité entre les nanotubes de différents types et dépend ainsi du recouvrement ou de la fonctionnalisation de la surface des nanotubes. La structure de la couche de surfactant est aussi dépendante de la structure atomique et électronique des nanotubes.

Par exemple, dans le cas de la séparation par caractère électronique, Arnold et coll. ont réalisé différentes expériences pour trier les nanotubes. [4] Ils ont observé une séparation en fonction des propriétés électroniques avec le Dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) et le dodécylsulfate de sodium (SDS). Dans le cas du mélange SDBS-SDS, les fractions obtenues sont regroupées en fines bandes et les spectres d'absorption montrent une différence en gap d'énergie. Les surfactants sont en plus dépendants de la charge de la particule et séparent les nanotubes en fonction de leur caractère métallique ou semi-conducteur.

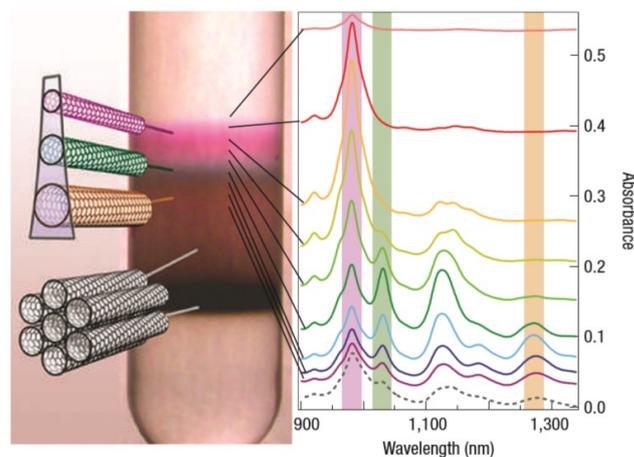


Figure 13 : Photo et absorbance optique après séparation par ultracentrifugation des SWCNTs avec densité de gradient. Tiré de [4]

Cependant, dans le cadre de notre étude, il est plus intéressant pour nous de pouvoir séparer les nanotubes en fonction de leurs diamètres.

Weisman et coll. ont utilisé des CNTs à simple-paroi (SWCNTs) produits par la méthode HiPco, c'est-à-dire des tubes à petit diamètre (entre 0.69 et 1.2 nm). [35] Ils ont réussi à séparer ces nanotubes par diamètres en utilisant du sodium cholate (SC) comme surfactant avec un gradient de densité non linéaire. Doorn et coll. ont quant à eux réalisé que les

chiralités des surfactants utilisés permettaient la sélection de nanotubes selon leurs chiralités. [36] Ainsi, les surfactants chiraux tel que le SC ou deoxycholate de sodium (SD) permettent la sélection de nanotubes de structure « zig-zag ou chiral » alors que l'utilisation du surfactant SDS achiral permet la sélection des nanotubes avec uniquement une structure chaise, ce qui correspond aux CNTs ayant un caractère métallique. Arnold et coll. ont utilisé différents surfactants pour comparer leur impact sur la densité des SWCNTs. [4] Ils ont observé une corrélation entre la densité et le diamètre des nanotubes en utilisant du SC, du SD et du taurodeoxycholate de sodium. Ces auteurs relient ces différences à l'impact des surfactants sur la densité des nanotubes. Dans le cas du SC, les fractions obtenues sont plus étendues et ils proposent que la séparation en diamètres et en chiralités soit due à la quantité de surfactant qui recouvre les nanotubes. Ils ont aussi utilisé des changements de pH et des mélanges de surfactant pour mieux séparer les nanotubes. Imposer des changements de pH ou jouer sur la compétitivité des surfactants a permis de contrôler la densité des différentes chiralités de nanotubes. Arnold et coll. ont testés différentes expériences pour séparer précisément et facilement certaines chiralités spécifiques de nanotubes.

Li et coll. ont utilisé des polymères pour sélectivement trier les nanotubes par ultracentrifugation. [37] Dépendamment de leurs structures chimiques, ils ont démontré que certains polymères s'enroulaient sélectivement autour des nanotubes avec un certain angle chirale ou un certain diamètre. Ils ont utilisé le poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO), le poly[(9,9-dihexylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(9,10-anthracene)] (PFH-A) et le poly[9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)- co-1,4-benzo-{2,1'-3}-thiadiazole)] (PFO-BT) et ils ont comparé leurs résultats avec le dodecylbenzene sulfate de sodium (SDBS). Les solutions obtenues et analysées par photoluminescence montrent des préférences de chiralités des polymères reportées dans un schéma de la *Figure 14*. [37]

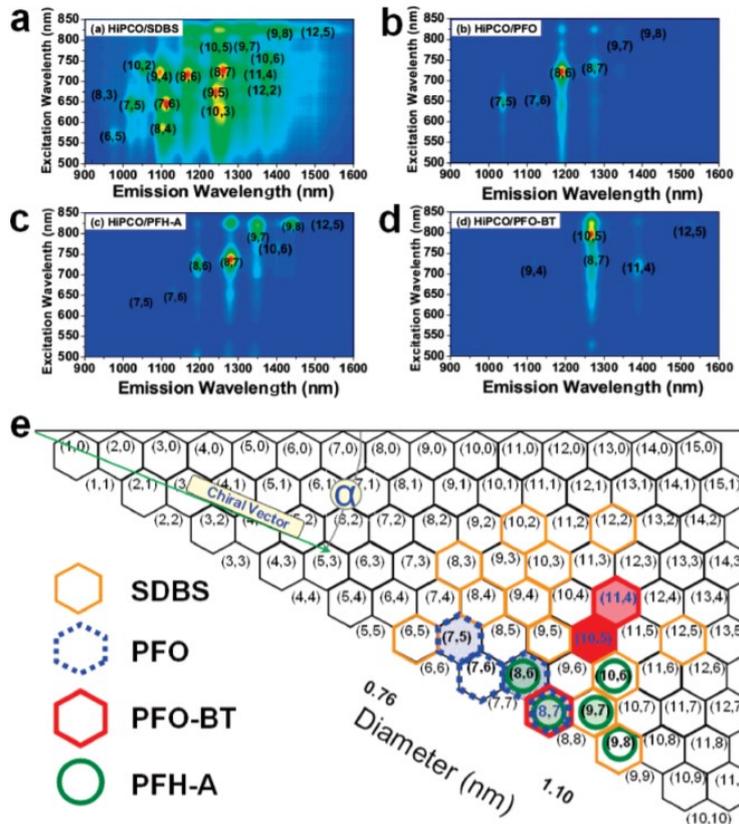


Figure 14 : (a-d) Carte des spectres de photoluminescence des CNTs dispersés dans SDBS/D2O (a), PFO/Toluene (b), PFH-A/Toluene (c) et PFO-BT/Toluene (d) après centrifugation. (e) Schéma de sélectivité des polymères en fonction de la chiralité des CNTs. Tiré de [37]

Comme démontré dans la section précédente, de nombreuses techniques ont été évaluées pour trier les nanotubes de carbone. La méthode de chromatographie à échange d'ions permet de séparer les nanotubes selon leurs chiralités en utilisant la sélectivité des séquences d'ADN. Elle est très précise et elle permet l'extraction d'une seule chiralité à chaque expérience. Cette technique nécessiterait donc autant d'expériences que de chiralités que l'on souhaite exploiter, ce qui s'écarte de notre objectif qui est de trier en diamètre. De plus, cette méthode nécessite une recherche supplémentaire sur la fonctionnalisation spécifique des séquences d'ADN avec les structures de BNNTs, ce qui n'a pas encore été fait. La technique utilisée par l'équipe de Kataura avec la chromatographie par gel possède, cette fois encore, le même problème qu'avec les méthodes de séparation par diffusion et perméation. Ces techniques ont pour désavantage de dépendre de l'interaction peu contrôlable entre les surfactants des nanotubes et le gel utilisé, rendant les expériences peu reproductibles. Comme mentionné précédemment, l'avantage de la séparation des nanotubes par solution aqueuse à deux phases est de palier aux difficultés posées par les méthodes chromatographiques.[25] Cependant, elle

possède aussi le même inconvénient, car plusieurs expériences sont nécessaires pour obtenir une gamme de chiralité variée.

La technique de tri par centrifugation avec un gradient de densité, bien que moins spécifique, permet en revanche une séparation de plusieurs chiralités en une seule étape. L'objectif de ce projet étant d'étudier l'impact du diamètre sur les propriétés des molécules encapsulées, il est plus avantageux d'obtenir différents diamètres en une étape que d'isoler une chiralité en particulier. Cette technique de séparation par centrifugation est donc la plus prometteuse pour notre projet. Cependant, l'efficacité de cette méthode dépend de la dispersion en nanotubes individuels et il faut donc réaliser une étude de la fonctionnalisation de la surface. Pour effectuer le triage de plusieurs chiralités, il est important que la fonctionnalisation soit non-spécifique à la structure, ce qui a été discuté dans cette section du mémoire. Pour cela l'utilisation de surfactants semble idéale pour notre étude ; cela nous permet en plus d'avoir une fonctionnalisation réversible ce qui nous facilitera la fabrication de nanosondes après la phase de triage.

2.3. Nanohybrides fluorescente

Après avoir effectué la séparation des nanotubes en différents diamètres, l'objectif de cette étude est de réaliser une caractérisation des nanosondes comportant un colorant encapsulé dans un BNNT. Les caractéristiques de ces nanohybrides peuvent dépendre de facteurs structuraux reliés aux nanotubes ou de l'organisation du colorant à l'intérieur. Dans cette section, nous allons présenter comment l'agrégation à l'intérieur des nanotubes influence les propriétés des molécules encapsulées.

2.3.1. Phénomène d'encapsulation et d'agrégation interne

L'encapsulation à l'intérieur d'un nanotube apporte des contraintes spatiales et énergétiques à l'organisation moléculaire. Les molécules peuvent être encapsulées à l'intérieur d'un nanomatériau soit lors de la synthèse de ce dernier, [38] soit par capillarité ou sublimation dans le cas de petites molécules [39] [40], soit par un procédé d'encapsulation en solution, entre autres.[41] [3]

Dans la majorité des encapsulations, les molécules sont adsorbées à la surface interne des nanotubes via des interactions de van der Waals ou par empilement π - π , formant alors une ou plusieurs couches internes. [42][43] Le groupe Martel a récemment étudié l'agrégation spécifique du sexithiophène à l'intérieur des SWCNTs. [3] Les agrégations observées peuvent

être de type J ou H selon le changement qu'entraîne l'agrégation dans le spectre photoluminescent de la molécule. L'agrégation de type J entraîne un déplacement bathochrome du spectre, c'est-à-dire vers les longueurs d'ondes plus élevées, alors que l'agrégation de type H entraîne un déplacement hypsochrome, c'est-à-dire vers les longueurs d'ondes plus courtes. [44] Dans notre cas, les agrégations de type J nous intéressent plus particulièrement pour l'élaboration de nanosondes fluorescentes.

Dans leur étude, Martel et son équipe démontrent la possibilité de contrôler le type d'agrégation du α -sexithiophène (6T) à l'intérieur des nanotubes via la concentration et la température (voir Figure 15). Ainsi, les molécules encapsulées dans les CNTs passent d'une formation unidimensionnelle simple à une agrégation double de type J lorsque ces deux facteurs sont augmentés. Cette agrégation plane, où deux molécules sont appariées pour former un dimère, entraîne un décalage du spectre d'absorption de la molécule vers des longueurs d'onde plus longues (rouge).

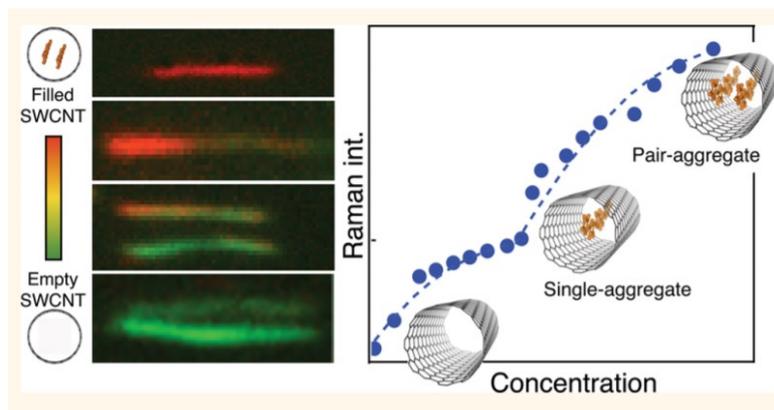


Figure 15 : Image Raman et schéma de l'isotherme d'agrégation du α -sexithiophène lors de son encapsulation à l'intérieur de CNTs monoparoi. Tiré de [1]

Kishida et coll. ont aussi étudié l'arrangement moléculaire à l'intérieur des CNTs. [45] Ils ont démontré avec des images MET et des analyses Raman que le pérylène s'arrange de deux façons différentes dans un nanotube selon la polarisabilité le long du tube. Ainsi, dans les CNTs métalliques, le pérylène s'organise en dimère de type H, ce qui entraîne un déplacement du spectre d'absorption dans les longueurs d'onde plus courtes. Dans les CNTs semi-conducteur, ils forment un empilement unidimensionnel.

Ces études nous démontrent l'importance du phénomène d'agrégation de colorants dans des nanotubes vis-à-vis de notre objectif, puisque ce phénomène impacte directement les propriétés photo-physiques du nanohybride obtenu.

2.3.2. Phénomène d'encapsulation dans un nanotube de nitrure de bore

Etant donné l'aggrégation des molécules de colorants à l'intérieur des nanotubes, le procédé d'encapsulation dans les BNNTs impact les spectres d'absorbance et de luminescence des colorants.

Le groupe du professeur Martel a déjà obtenu des résultats intéressants sur l'encapsulation de différents colorants dans des BNNTs. [8] Par exemple, en utilisant l' α -sexithiophène (6T) et deux dérivés du 3,6-Bis[2,2'] bithiophenyl-5-yl-2,5-di-noc-tylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP2 et DPP3), ils ont démontrés que l'encapsulation modifie considérablement les spectres de luminescence et d'absorption des molécules libres en solution (voir Figure 16). Le procédé d'encapsulation entraine un décalage du signal luminescent vers le rouge et occasionne aussi un élargissement du spectre. Bien que des hypothèses cohérentes soient proposées pour expliquer ces changements, l'explication précise des phénomènes photo-physiques est encore à investiguer.

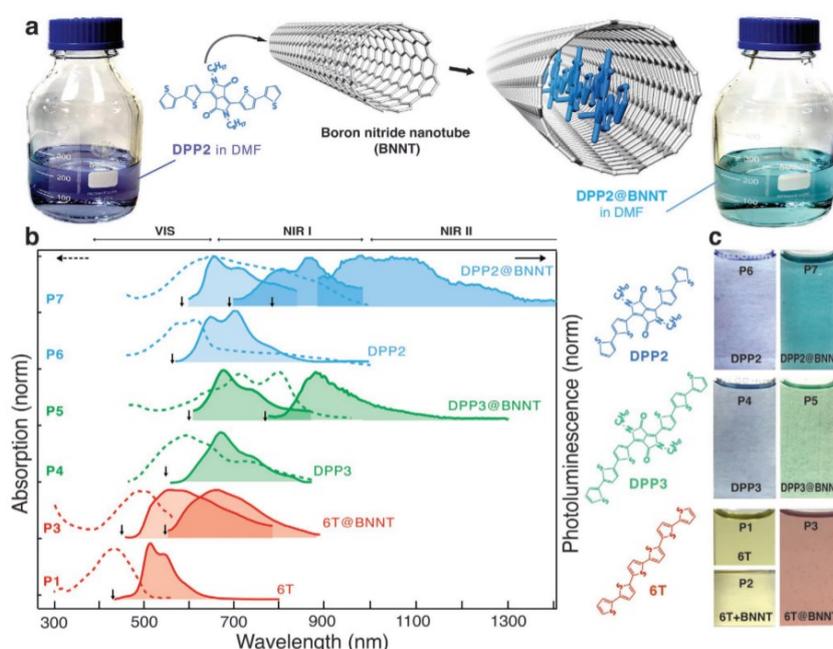


Figure 16 : a) Schémas de l'encapsulation du DPP2, b) Spectres d'absorbance (trait pointillé) et de fluorescence (trait continu) du DPP2, du DPP3 et du 6T avant et après encapsulation (@BNNTs) et c) Photos des solutions de colorants avant et après encapsulation dans les BNNTs. Tiré de [46]

Les analyses menées ont cependant permis de prouver que l'encapsulation permettait la stabilisation et la protection des colorants contre l'irradiation d'une lumière laser intense ou lors d'expositions à des conditions chimiques et environnementales extrêmes. Ils ont aussi

constaté la diminution de la cytotoxicité des colorants due à l'encapsulation sur des tissus vivants et sur un microorganisme nommé *Daphnia Pulex* (voir *Figure 17*). [46]

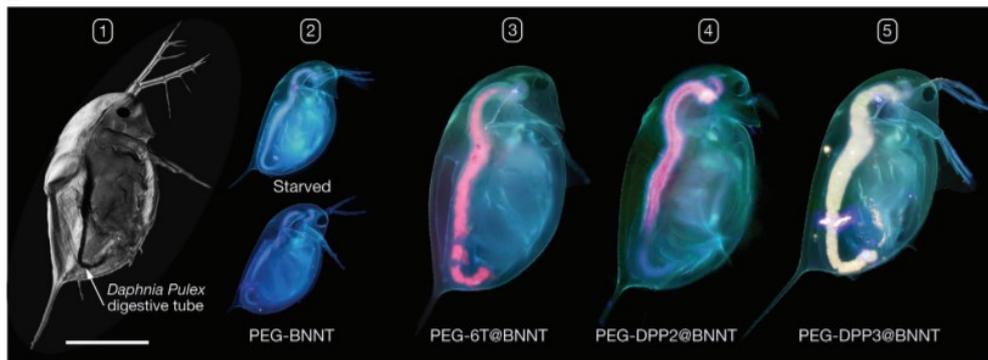


Figure 17 : Images optiques et de luminescences dans le Vis-NIR reconstituées de Daphnia Pulex après incubation dans une solution aqueuse sans nanosonde (1), avec nanosondes sans colorant (2), et avec des nanosondes contenant du 6T (3), du DPP2 (4) et du DPP3 (5). Tiré de [46]

Ces résultats démontrent que les BNNTs sont des matériaux propices à l'élaboration de nanosondes fluorescentes. Bien que certains paramètres soient encore à explorer, tel que l'impact d'un changement de structure ou de taille de nanotubes sur les spectres photoluminescent des sondes, il demeure que ces nanohybrides sont déjà très intéressants pour des études biologiques comme on peut le constater grâce à la *figure 17*.

3. Méthodologie proposée

Dans ce chapitre, nous présentons les étapes de synthèse des nanohybrides et nous présentons ensuite la méthode de séparation adoptée pour trier en taille de diamètre. Ensuite, les méthodes utilisées pour analyser les échantillons sont présentées, soit la microscopie AFM et la spectroscopie de fluorescence.

3.1. Encapsulation de colorant dans la cavité interne des BNNTs

La première étape de fabrication des nanohybrides consiste à l'encapsulation du colorant dans la cavité interne du BNNTs. Cette méthode reprend un protocole déjà réalisé dans nos laboratoires et déjà publié par Allard et coll. [46] Les échantillons de BNNTs sont issus des laboratoire Raymor. Ces échantillons sont d'abord soniqués dans une solution de DMF avec

une concentration de $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$, afin de réduire les bundles et de les distribuer de façon individuelle. Le protocole débute par une purification de l'échantillon de BNNTs via une centrifugation à 10 000 rpm pendant 1h, ce qui permet d'éliminer les éventuelles bundles restant et d'autres impuretés. Le surnageant est ensuite mélangé avec le colorant. Dans les expériences réalisées, nous utilisons du 6T avec une concentration de $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$. La solution est ensuite soniquée pendant 1h avant d'être mis à reflux à 120°C pendant 12h. Les matériaux hybrides ainsi obtenus sont séchés sur un filtre en téflons, puis lavés à plusieurs reprises dans des solutions propres de DMF, puis de chloroforme, ce qui permet d'éliminer le surplus de colorant libre en solution. Les nanohybrides sont ensuite redispersés dans une solution de DMF.

3.2.Solubilisation des BNNTs dans l'eau

La méthode de séparation en taille de diamètre nécessite la dispersion des nanohybrides dans une solution aqueuse. Les BNNTs sont reconnus pour être hydrophobes ; ils forment rapidement des bundles dans l'eau. L'étape de fonctionnalisation des nanohybrides est donc importante pour la suite de cette étude. Elle est réalisée selon un protocole décrit par McWilliams et coll. [22] Les nanohybrides sont soniqués en présence de sodium cholate (SC) avec une concentration de 10 mg/mL . L'excès de surfactant est ensuite éliminé par une centrifugation à 10 000 rpm pendant 1h. Le centre de la solution est finalement filtré et séché sur un filtre en téflon avec une porosité de $0,2 \mu\text{m}$, puis redispersé dans l'eau à plusieurs reprises.

3.3.Séparation des BNNTs en taille de diamètre et en nombre de couches

La prochaine étape consiste à séparer les BNNTs en fonction de leur densité, ce qui est lié au diamètre et au nombre de couches. La technique choisie, la centrifugation par gradient de densité, permet la séparation de différents diamètres dans une même expérience. La séparation des nanotubes sera effectuée en deux parties ; la première permet d'isoler seulement des nanotubes double-parois (les plus présents dans un échantillon de BNNTs) [47], et la deuxième permet de trier les BNNTs double-parois en taille de diamètre.

Le gradient de densité utilisé dans cette étude est l'OptiPrep qui est une solution aqueuse non ionique de iodixanol ayant une densité de 1.320 g/mL . [48] La solution est diluée par trois fois pour obtenir un tube à essai avec 4 parties de densités différentes. On trouve donc en partant du fond la partie la plus dense avec 1.320 g/mL , ensuite vient une partie à 1.240 g/mL

puis vient une partie à 1.160 g/mL. La partie suivante est la dernière dilution de iodixanol avec une densité de 1.080 g/mL et enfin, la dernière partie sera composé du solvant comportant l'échantillon dispersé dans l'eau à ~1 g/mL.

3.4. Caractérisation

L'analyse du diamètre des BNNTs peut être réalisée par microscopie à force atomique (AFM). L'AFM est une technique d'analyse qui est basé sur l'attraction et la répulsion entre les atomes. Pour cela, une pointe placée sur un cantilever va s'approcher de l'échantillon posé sur une surface. Lorsque les atomes du bout de la pointe se trouvent à une certaine distance des atomes présents sur l'échantillon, celle-ci va être attirée vers l'échantillon. Lorsque la pointe est trop proche, les forces vont repousser la pointe. Le mouvement de la pointe, mesuré par la réflexion d'un laser sur le levier, permet de tracer le profil topographique de l'échantillon. En mesurant la différence de taille entre le support et le sommet d'un nanotube, on peut obtenir la taille de diamètre du nanotube. Cette technique permet aussi de voir facilement la présence d'impuretés dans notre échantillon. Dans cette étude, les analyses AFM se font en mode tapping, c'est-à-dire que la pointe va faire un mouvement de haut en bas au lieu de rester proche de l'échantillon, cela permet notamment d'éviter les dégradations possibles au niveau de l'échantillon. Les nanotubes pour être analysés sont déposés par dépôt à la tournette (spin coating) sur une surface de silicium préalablement nettoyée par une solution de piranha et fonctionnalisée par APTS. Le protocole de fonctionnalisation par APTS consiste à placer les surfaces propres de silicium dans un dessiccateur sous vide en présence d'une solution d'APTS.

La spectroscopie de fluorescence est une technique d'analyse basée sur l'interaction entre la lumière et les molécules. La composition des molécules, la concentration, l'agrégation et l'environnement ont un impact sur le spectre de fluorescence d'un matériau. Dans notre étude, les spectres d'absorbance et de fluorescence des nanohybrides nous donneront un aperçu de l'impact de la taille de diamètre interne des nanotubes sur l'agrégation des colorants encapsulés. Les appareils d'analyses utilisés pour réaliser les spectres d'émission et d'absorbance sont le spectrofluoromètre Horiba Jobin Yvon, Fluoromax 4 et l'Agilent 8453. Les spectres d'émission sont réalisés à partir de la longueur d'onde d'excitation déterminée par le maximum d'absorption du colorant de 6T dans le DMF, c'est-à-dire à 430 nm.

L'isolation des BNNTs en double-parois pourra également être caractérisée par microscope électronique à transmission (MET), puisque l'AFM permet seulement une mesure du diamètre

externe et ne permet pas la discrimination du nombre de parois. L'analyse par MET consiste à focaliser un faisceau d'électrons sous haute tension sur un échantillon avec des lentilles magnétiques. Les électrons interagissent avec l'échantillon et entraînent la diffraction d'électrons de cœur des atomes de l'échantillon. La mesure de l'énergie des électrons et le traitement du patron de diffraction par la transformée de Fourier nous donne des renseignements sur la composition ainsi que des images des structures des BNNTs. Les images de MET sur des 6T@BNNTs ont déjà été réalisées sur des échantillons comprenant un mélange de taille de diamètre et de nombre de couche (voir Figure 18). [46]

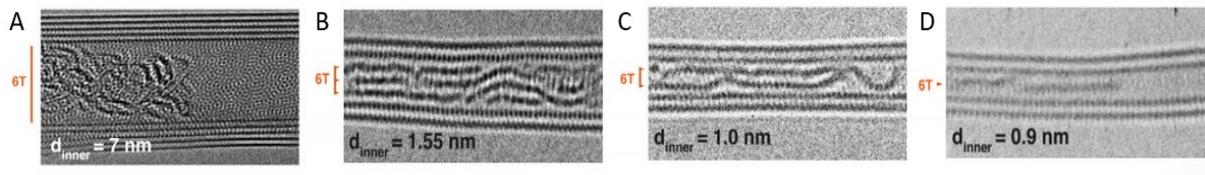


Figure 18 : Images MET de 6T encapsulé dans des BNNTs avec plusieurs nombres de couche et plusieurs tailles de diamètre interne. Tiré de [46]

Dans les images MET de la Figure 18, on peut voir l'agrégat que forme le 6T dans des BNNTs de différentes tailles de diamètre interne. L'image A correspond à un BNNT possédant 5 parois et un diamètre interne de 7 nm. On constate que le 6T forme dans ce cas un mélange, un peu comme une pelote. L'image B montre un BNNT double paroi avec un diamètre interne de 1,55 nm ; on constate que le 6T forme trois lignes de colorants dans le nanotube. Dans l'image C, le nanotube possède un diamètre interne de 1,0 nm et permet au 6T de former que deux lignes de molécules de colorants. Enfin, la dernière image montre que dans un nanotube avec un diamètre interne de 0,9 nm, le 6T se retrouve placé en ligne dans le nanotube. On peut déjà constater sur ces images que la taille du diamètre interne des nanotubes impacte la forme de l'agrégat que forme les molécules de colorants encapsulées.

4. Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre étude ainsi que les problématiques rencontrées pendant cette recherche.

4.1. Encapsulation du sexithiophène dans les BNNTs

La première étape de fabrication du nanohybride est l'encapsulation de molécules d' α -sexithiophène dans les nanotubes de nitrure de bore (6T@BNNTs). La Figure 19 présente une photographie montrant l'aspect de la solution après l'étape d'encapsulation ; celle-ci peut être comparée avec la solution contenant les molécules de 6T libre dans le DMF. On constate déjà que l'encapsulation du 6T dans les BNNTs impacte fortement les propriétés optiques du nanohybride obtenu. La solution du 6T dans le DMF avant encapsulation est jaune ; après encapsulation dans les BNNTs la solution devient rose.

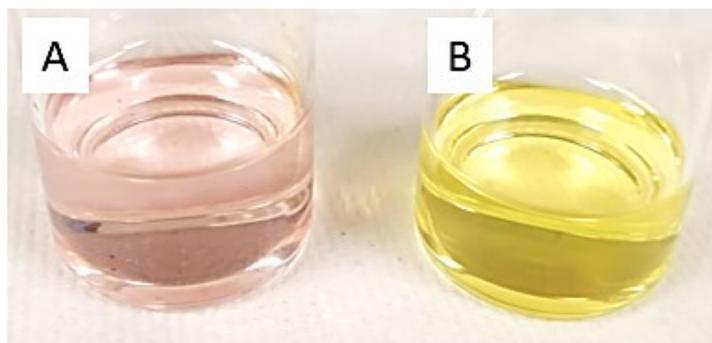


Figure 19 : Photographie d'une solution de 6T@BNNTs dans le DMF (A) et du 6T dans le DMF (B).

Des spectres de fluorescence présentés à la Figure 20 ci-dessous ont été obtenus. On peut voir la longueur d'onde d'émission maximum du colorant de 6T libre qui est à 510 nm et cette valeur ne change pas lorsque l'on augmente la longueur d'onde d'excitation. Après encapsulation dans les BNNTs, la solution présente une fluorescence plus étendue avec un maximum qui se décale avec la longueur d'onde d'excitation. Ce changement peut provenir du fait que des nanohybrides différents sont excités à différentes longueurs d'onde. Ce comportement peut provenir de l'échantillon de BNNTs qui contient un mélange de plusieurs tailles et de nanotubes avec différents diamètres et nombres de parois. Les molécules de 6T encapsulées dans les BNNTs peuvent être contraintes par la taille de diamètre interne des nanotubes de former différents agrégats pouvant être excités à différentes longueurs d'onde. En comparant la longueur d'onde maximum du 6T et du 6T@BNNTs, on constate que le 6T encapsulé présente un maximum qui se décale vers le rouge. Les interactions intermoléculaires sont probablement au cœur de ce décalage des longueurs d'onde de fluorescence. Cela rejoint aussi l'hypothèse de la présence de plusieurs sous-ensembles de matériaux avec différents agglomérats de 6T.

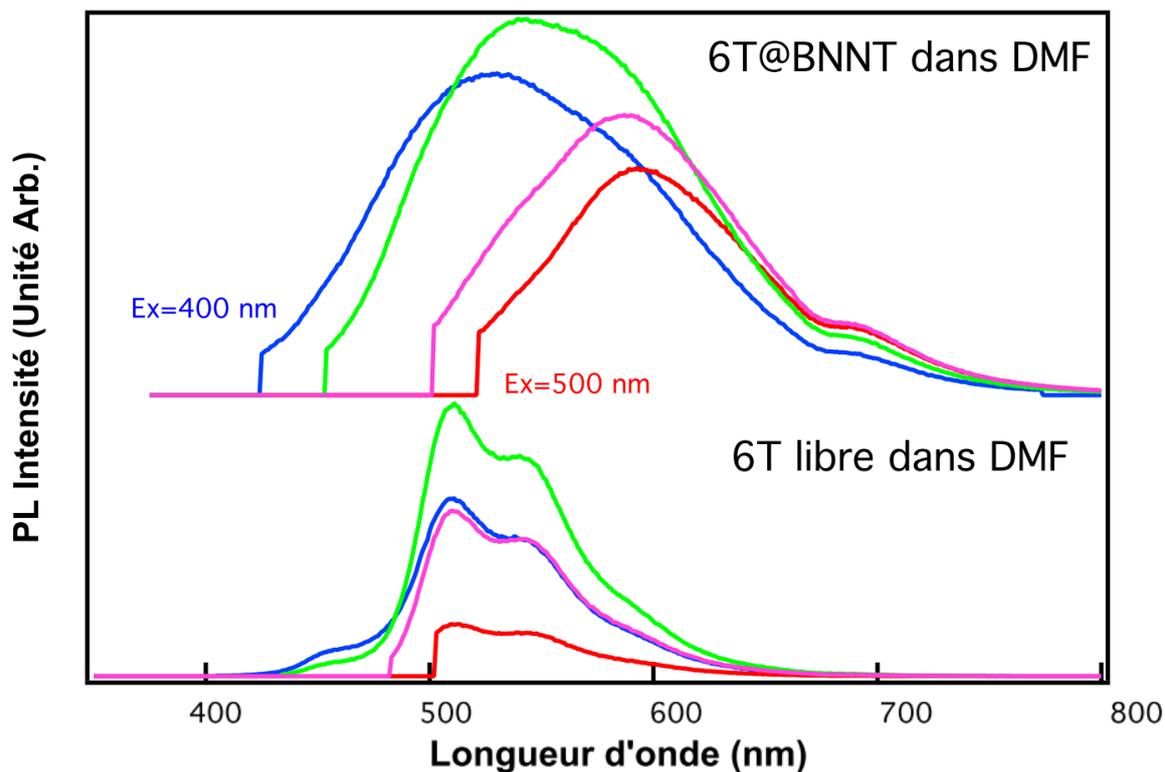


Figure 20 : Spectre de fluorescence mesuré aux longueurs d'onde d'excitation à 400 (bleu), 430 (vert), (480 (rose) et 500 nm (rouge) du 6T et du 6T@BNNTs avant séparation dans le DMF.

4.2. Solubilisation des BNNTs

Comme nous avons pu le voir précédemment, la dispersion est une partie importante pour la suite de cette étude. Nous avons choisi pour disperser les BNNTs dans de l'eau en utilisant du SC selon un protocole décrit par McWilliams et coll. [22] Nous présentons à la *Figure 21* les résultats des images de solutions obtenues à la suite de ce protocole.

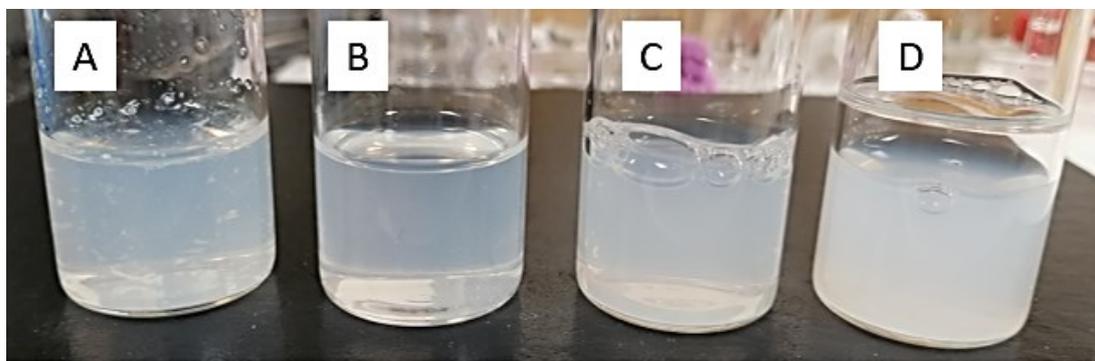


Figure 21 : Photographie des solutions de BNNTs dans l'eau (A) et dans le DMF (B). Solutions de BNNTs enrobées de SC dans l'eau juste après la dispersion (C) et après 30 jours (D).

Dans la photographie de la *Figure 21*, on peut voir que la solution de BNNTs sans surfactant contient un précipité blanc ; ce résultat indique clairement que les BNNTs ne sont pas solubles dans l'eau et forment des agrégats, probablement en fagots. Dans le cas des BNNTs dans le DMF, la solution est plus claire et blanche mais ne contient pas de précipité. Les BNNTs sont donc mieux dispersés dans le DMF. La troisième solution contient des BNNTs fonctionnalisés avec le SC et dispersés dans l'eau. On peut voir qu'il n'y a pas de précipité blanc et que l'effet du surfactant permet de suspendre assez bien les BNNTs. Il est difficile par cette mesure de confirmer si les BNNTs sont individuellement dispersés dans la solution, mais ce résultat est un bon indice. La dernière solution présente les nanotubes fonctionnalisés avec le SC dans l'eau, mais cette solution a été réalisée un mois auparavant. Comme il ne semble pas y avoir de changement, on peut donc en conclure que la solution est stable dans le temps.

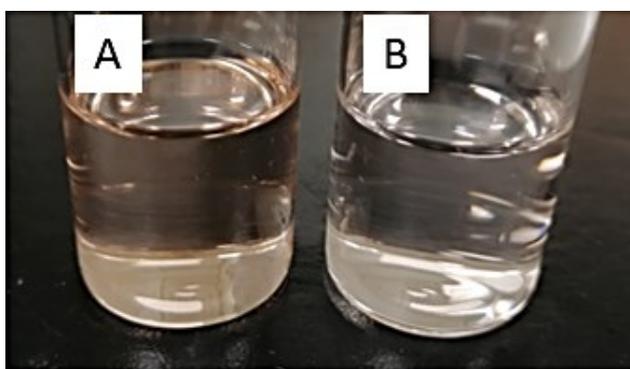


Figure 22 : Photographie des solutions de 6T@BNNTs dans le DMF (A) et de 6T@sc-BNNTs dans l'eau (B).

La fonctionnalisation avec le SC et la solubilisation dans l'eau ont été réitérées avec les nano-hybrides composés des BNNTs et du sexithiophène et les résultats des solutions sont présentés à la *Figure 22*. On peut voir sur la photographie que les solutions de 6T@BNNTs dans le DMF et de 6T@sc-BNNTs dans l'eau ne présentent pas de précipité ; les solutions sont donc stables et limpides.

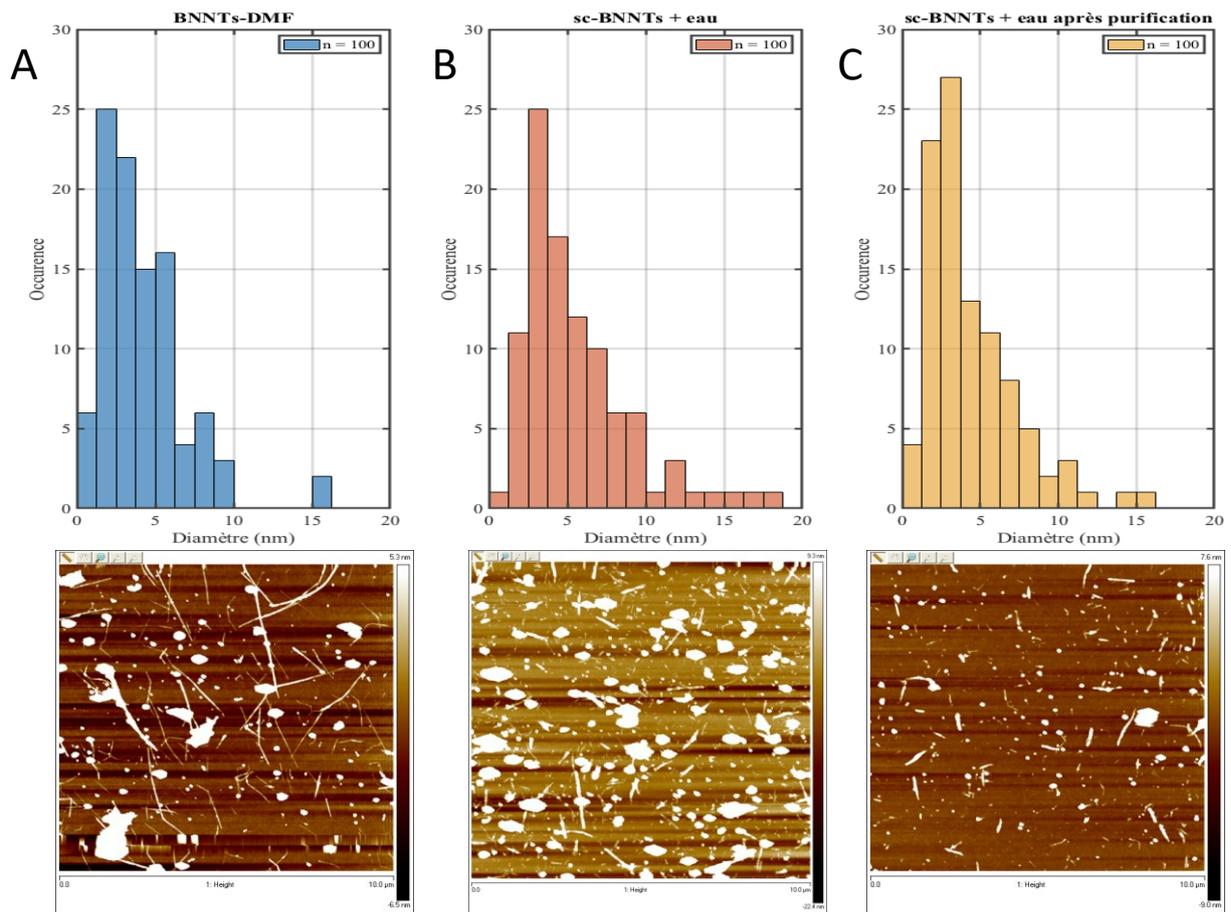


Figure 23 : Images AFM et histogrammes correspondant aux solutions de BNNTs dans le DMF (A), de sc-BNNTs dans l'eau avant (B) et après une étape de purification (C).

La figure 20 regroupe les images AFM et les histogrammes montrant la répartition en hauteurs des nanotubes visibles sur les images AFM. La première colonne correspond à une dispersion des BNNTs dans le DMF, on peut voir sur l'image AFM, des nanotubes longs et courts avec quelques impuretés. Les histogrammes avant nettoyage démontrent qu'il y a une grande répartition en taille de diamètre dans ces nanotubes : les hauteurs varient entre 1 et 10 nm avec une majorité entre 2 et 3 nm pour la dispersion dans le DMF. La deuxième colonne correspond au même échantillon de BNNTs après fonctionnalisation au SC suivi d'une dispersion dans l'eau. Les images AFM montrent des nanotubes sont plus courts et on y trouve également plus d'impuretés. L'histogramme montre une répartition similaire ou plus grande, entre 2 et 12 nm avec une majorité de nanotubes avec une taille de 3 nm. Cette majorité augmente donc légèrement entre l'échantillon dans le DMF par rapport à celui dans l'eau, ce qui peut s'expliquer par la présence du SC en surface des nanotubes. Le SC forme une couche augmentant leurs tailles, ce qui est attendu. La troisième colonne reprend l'échantillon de BNNTs fonctionnalisés avec le SC mais après une purification par

centrifugation selon le protocole décrit dans la section méthode. On peut voir sur l'image que la purification a enlevé une grande partie des impuretés et que des nanotubes sont maintenant plus longs ou en fagots puisque les nanotubes individuels que l'on observe semblent très courts. L'histogramme révèle que cette étape de purification est efficace et que la majorité des nanotubes ont une taille entre 2 et 3 nm. On peut donc voir dans ces images que les nanotubes plus longs et plus gros ou sous forme de gros fagots ont été enlevés efficacement par ce protocole de purification.

4.3. Lavage du gradient de densité

La centrifugation par gradient de densité est réalisée avec de l'iodixanol. Il est nécessaire pour cette étape de laver l'iodixanol des solutions obtenues avant d'analyser les échantillons obtenus, notamment pour les mesures AFM qui sont sensibles aux impuretés. Dans la littérature, cette purification des échantillons biologiques est réalisée par ultracentrifugation [49], ultrafiltration [50] ou encore séparation par chromatographie. [51] Ces articles utilisent la centrifugation à gradient de densité sur des composés biologiques sensibles à l'environnement. Pour notre étude, les échantillons résistent bien aux conditions plus difficiles, ce qui facilite ce lavage de l'iodixanol. Nous avons donc décidé d'essayer une nouvelle méthode de purification des échantillons de BNNTs en lavant l'iodixanol à l'aide d'acide hydrochlorique à 3M en suspension suivi d'une filtration et de lavage à l'eau. On peut déjà observer à la Figure 24 en microscopie AFM que cette méthode permet d'éliminer en grande partie les impuretés d'iodixanol qui se distinguent des nanotubes par leurs formes de points lorsque les nanotubes forment des fils.

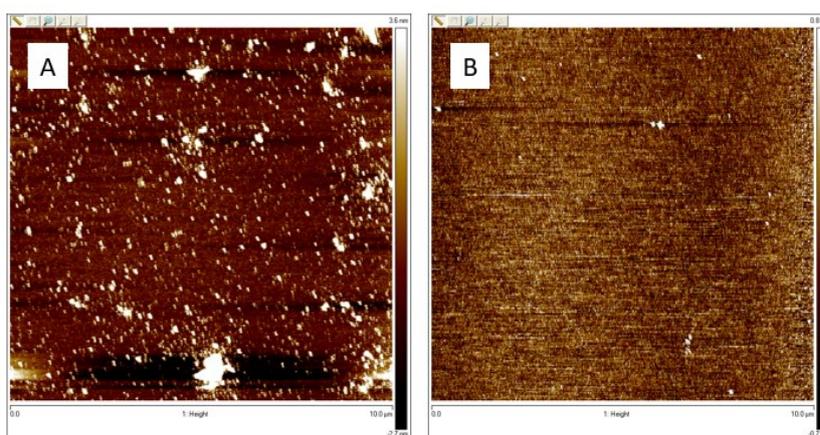


Figure 24 : Images AFM d'un échantillon de 6T@BNNTs avec du iodixanol (A) et après purification par HCl 3M (B).

Sur ces images, on peut voir que l'iodixanol est bien éliminé par la purification à l'acide chloridrique. Cependant, on constate aussi qu'il n'y a pas de nanotube présent sur l'image. Après plusieurs tests et expériences, nous avons remarqué que la solution aqueuse après purification présentait un léger précipité coloré. Ce précipité est alors filtré puis dispersé dans une solution de DMF, ce qui a rendu la solution colorée de couleur rose caractéristique des 6T@BNNTs. Une analyse AFM a ensuite été réalisée avec la solution obtenus et le résultat est présenté à la Figure 25. On peut voir de toutes petites structures longilignes qui sont probablement des BNNTs. Un gros fagot de nanotubes est également observé. L'hypothèse la plus probable est que l'acide hydrochlorique a enlevé l'iodixanol mais aussi le surfactant de la surface des 6T@BNNTs. L'échantillon est donc redevenu peu stable dans l'eau.

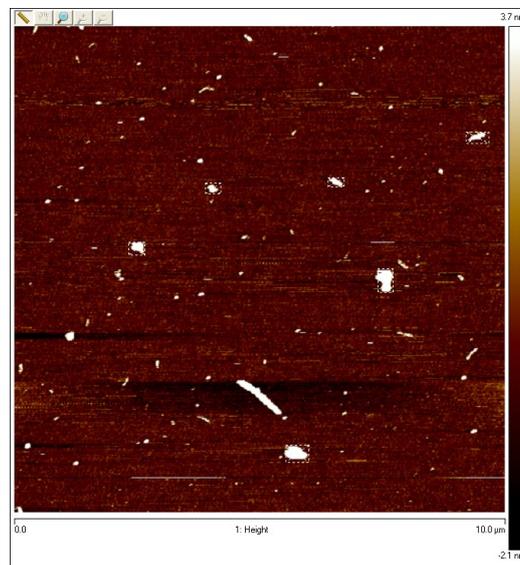


Figure 25 : Image AFM du 6T@BNNTs après purification par HCl 3M et une dispersion dans le DMF.

4.4. Tri en taille de diamètre par ultracentrifugation avec un gradient de densité

Deux tests de centrifugation par gradient de densité ont été réalisés. Les échantillons de 6T@BNNTs ont été centrifugés dans des tubes avec 4 zones de densités différentes à 5 000 rpm entre 5 et 10 heures (voir méthode). Les solutions résultantes ont été séparées en trois fractions ; la première est prélevée sur la partie la plus élevée et la dernière sur la partie la plus dense. Les solutions ont ensuite été lavées en utilisant la méthode décrite précédemment pour enlever le iodixanol et le filtra est ensuite redispersé dans le DMF. Un seul de ces deux tests a montré que la troisième fraction de la solution centrifugée pendant 5 heures à 5 000 rpm

présente une coloration rose pâle après redispersions dans le DMF. Des tests supplémentaires sont nécessaires pour déterminer si ces différences de résultats proviennent d'un manque de reproductibilité ou d'une erreur de manipulation. Nous avons analysé cette fraction et les résultats sont présentés dans les Figures 26-29. L'autre test n'a pas donné ce résultat, ce qui indique que la coloration provient probablement de la zone juste en dessous de la fraction et donc de densité plus grande que cette fraction. Néanmoins, les analyses ont été faites sur cette fraction afin de déterminer si une séparation en taille a bien lieu.

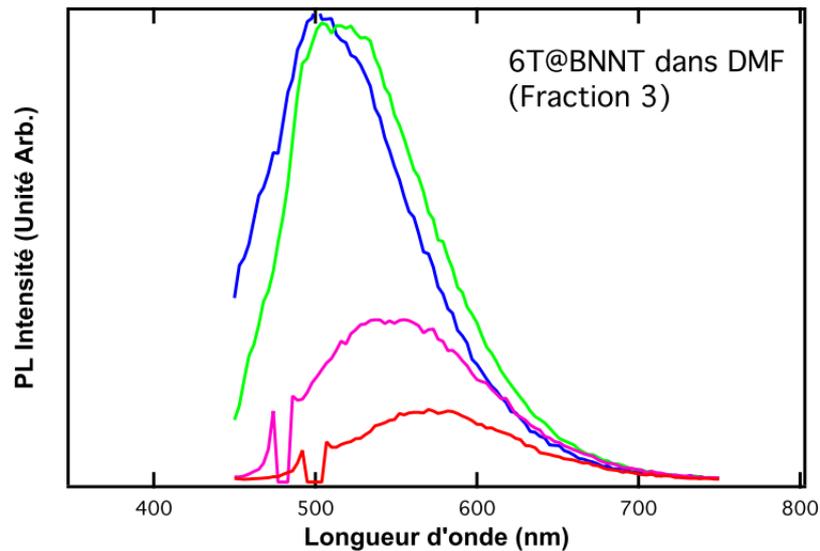


Figure 26 : Spectres de fluorescence du 6T@BNNTs dans le DMF après séparation par ultracentrifugation avec un gradient de densité.

On peut voir dans la *Figure 26* que le maximum de fluorescence évolue clairement avec la longueur d'onde d'excitation, ce qui est typique pour les 6T@BNNTs. [46] Cependant la solution émet une fluorescence plus intense lorsqu'elle est excitée à 400 et à 430 nm ; on peut donc supposer que cette fraction contient une plus grande proportion de nanosondes absorbant dans ces longueurs d'onde que l'échantillon initial. La comparaison des spectres du 6T@BNNTs avant et après cette séparation est présentée dans la *Figure 20*. Cette figure compare aussi les spectres avec le 6T libre dans le DMF. On voit bien que le maximum d'émission se décale vers le rouge. Par contre, la fraction séparée est similaire en position à celle du 6T libre. Bien que ce spectre montre par son élargissement qu'il y a toujours un mélange de matériaux dans la solution triée, une séparation partielle a été réussie.

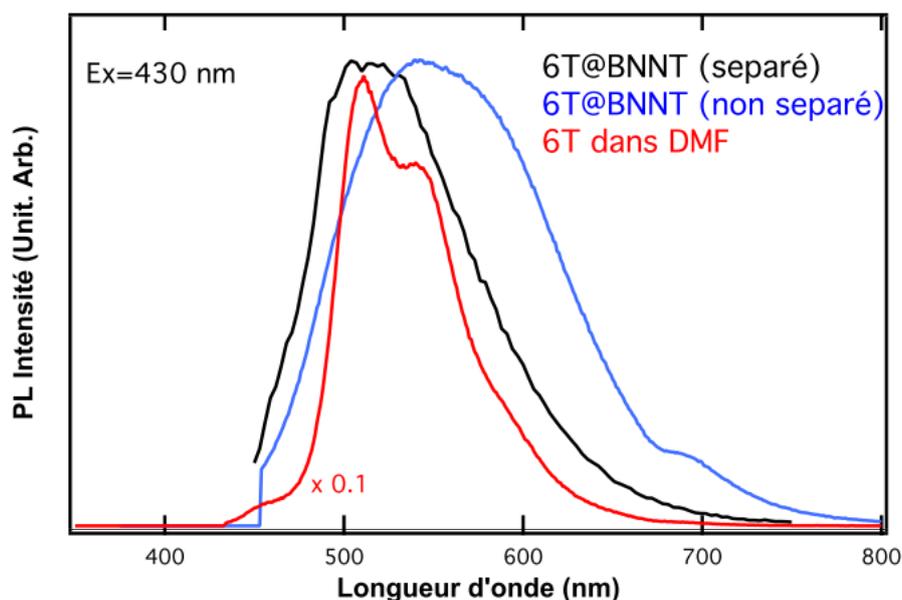


Figure 27 : Spectres de fluorescence du 6T (en rouge), du 6T@BNNT avant séparation (en bleu) et du 6T@BNNTs après séparation (en noir) dans le DMF excité à 430 nm.

Dans les spectres de la Figure 28, on peut plus clairement voir qu'il y a une différence de longueur d'onde du maximum du 6T@BNNTs avant et après séparation. Avec une longueur d'onde d'excitation de 480 nm, la longueur d'onde du 6T@BNNTs après séparation demeure proche de celle du 6T libre en solution. Dans ces spectres de fluorescence ci-dessous, la fraction de 6T@BNNTs présente un maximum d'émission clairement décalé entre les maximums d'émission du 6T libre et du 6T@BNNTs avant séparation. Ce résultat confirme donc que la séparation a bien eu lieu.

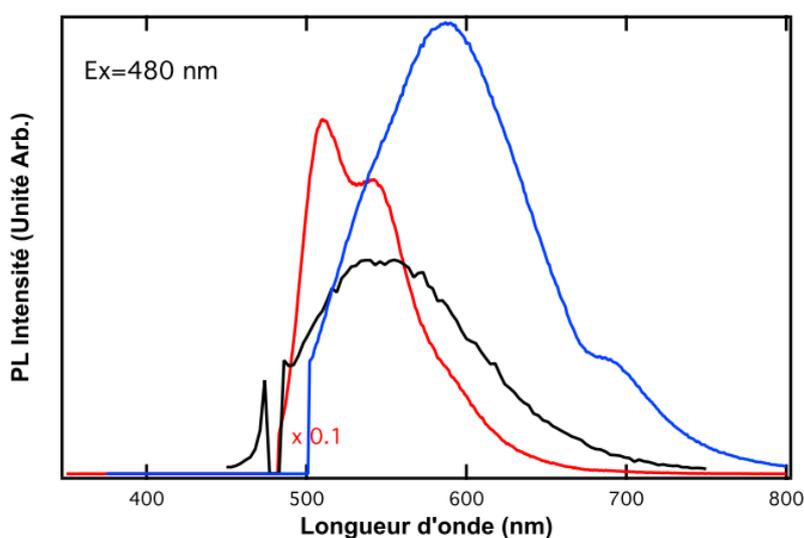


Figure 28 : Spectres de fluorescence du 6T (en rouge), du 6T@BNNT avant séparation (en bleu) et du 6T@BNNTs après séparation (en noir) dans le DMF excité à 480 nm.

Au vu de ces résultats, la fraction de 6T@BNNTs après séparation ne semble pas contenir de 6T libre en solution, sinon elle présenterait un maximum de luminescence à 500 nm après excitation à 480 nm, ce qui n'est pas le cas. Le lavage à l'acide est d'ailleurs connu pour être efficace pour détruire toute trace de 6T libre.

Cependant, le spectre de fluorescence mesuré à 430 nm montre que la majorité des nanosondes de la fraction séparée montre une fluorescence assez similaire à la molécule de 6T libre en solution. On peut expliquer ce phénomène via la théorie des agrégations de colorant dans les nanotubes. L'hypothèse initiale est que le décalage vers le rouge des spectres de fluorescence des 6T@BNNTs provient de l'agrégation des colorants encapsulés dans les nanotubes et des interactions intermoléculaires qui en résulte. Dans cette fraction, on observe très peu de décalage, ce qui permet de supposer que la fraction contient des nanotubes dont le diamètre interne est trop petit pour permettre aux molécules de 6T de s'agréger entre eux. Les molécules de colorant seraient alors encapsulées dans la forme d'une ligne dans les BNNTs. Ce serait alors un peu comme le cas de la structure observée par MET à la Figure 18D, mais à travers tout l'échantillon.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons procédé à des images AFM avec la solution de 6T@BNNTs après séparation et les résultats sont présentés à la Figure 29. L'histogramme correspondant démontre que les nanotubes ont une taille comprise entre 1 et 7 nm avec une majorité comprise entre 3 et 5 nm. Si l'on compare avec les images MET de la figure 18D, ces tailles correspondent aux nanotubes qui devrait permettre l'encapsulation de doubles molécules de colorant. Ce résultat viendrait alors contredire notre hypothèse de l'encapsulation en ligne du 6T établie selon les spectres de fluorescence. Cependant, les nanotubes utilisés dans cette étude sont un mélange de double et de multi-parois. Il est alors possible que la taille externe des nanotubes mesuré grâce aux images AFM ne permet pas d'avoir une estimation adéquate des diamètres internes des nanotubes. Des images MET seront nécessaire pour confirmer ou infirmer les hypothèses des tailles de diamètre interne ainsi que de l'encapsulation en ligne des molécules de 6T.

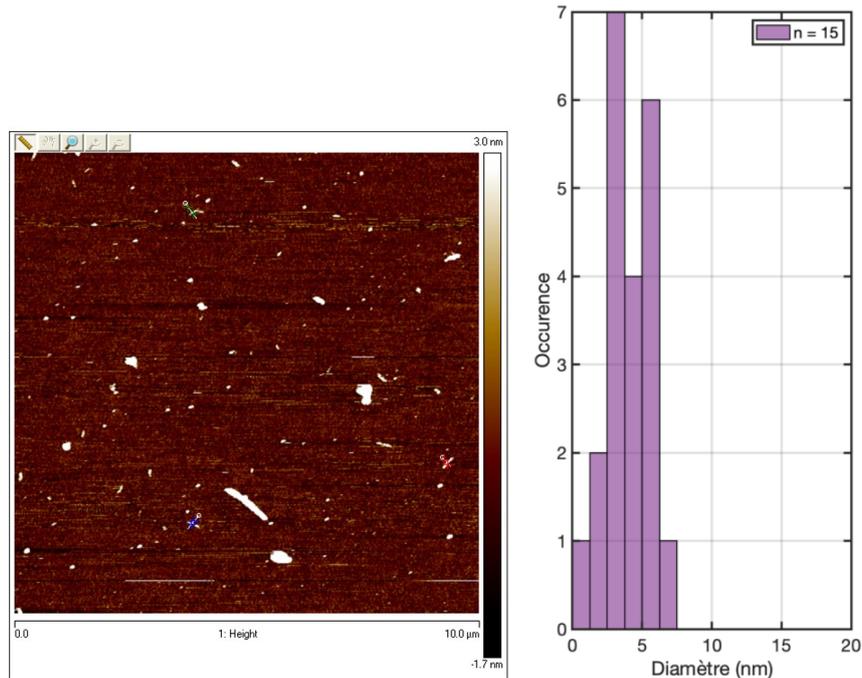


Figure 29 : Image AFM du 6T@BNNTs après séparation et histogramme des tailles de nanotubes correspondant.

La Figure 30 expose finalement les cartes complètes de fluorescence en fonction de l'excitation et de l'émission du 6T libre et des 6T@BNNTs avant et après séparation. On peut voir que le colorant libre en solution émet entre 500 et 550 nm et ne change pas en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Pour le 6T@BNNTs, la solution émet entre 500 et 600 nm et la fluorescence se décale vers le rouge lorsque la longueur d'onde d'excitation augmente. La fluorescence du 6T@BNNTs après séparation est entre 500 et 550 nm et se décale vers le rouge lorsque la longueur d'onde d'excitation augmente. Le décalage de la fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation traduit que cette fraction est composée de nanosondes absorbantes à différentes longueurs d'onde. On observe donc un changement très clair des cartes de fluorescence du 6T@BNNTs avant et après séparation.

Ce résultat appuie donc notre hypothèse et confirme qu'une séparation partielle a été réussie avec cette technique de centrifugation. Il demeure que cette séparation n'a pas encore été reproduite avec le deuxième essai, ce qui indique que la densité obtenue est probablement plus dense que celle de la fraction 3. Il est en effet concevable que la convection de la solution lors de la prise de la fraction 3 ait raclé le fond du tube pour soulever une partie plus basse dans le tube. Des expériences supplémentaires permettront de valider cette possibilité et d'affiner le protocole pour cette séparation.

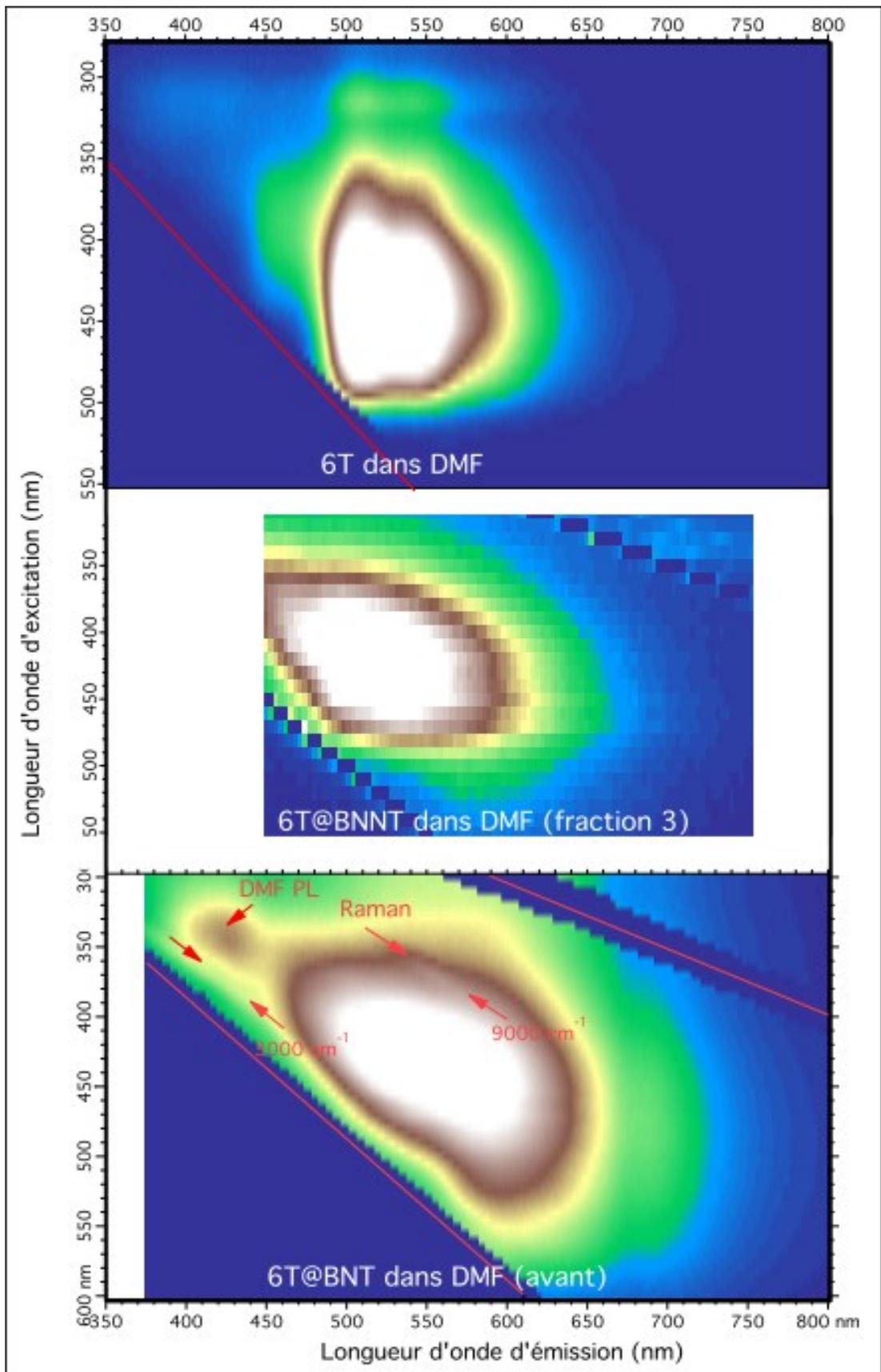


Figure 30 : Cartes des intensités de fluorescence du 6T, du 6T@BNNTs avant séparation et du 6T@BNNTs après séparation dans le DMF.

5. Conclusion

L'objectif de cette étude était de déterminer l'impact de la taille du diamètre interne des BNNTs sur le spectre de fluorescence des nanohybrides formulés avec un colorant encapsulé dans le nanotube. Pour atteindre cet objectif, il a été nécessaire de réaliser plusieurs sous-étapes : encapsuler les molécules de α -sexithiophène (6T) dans les nanotubes, améliorer la solubilisation des BNNTs dans l'eau, trier les nanotubes par taille de diamètre et enfin, caractériser les nano hybrides.

Le premier chapitre de ce document regroupe les différentes méthodes et techniques de la littérature pour fonctionnaliser les nanotubes et les trier en taille de diamètre. L'encapsulation du 6T est réalisée selon le protocole déjà connus dans le laboratoire du professeur Martel. [46] La fonctionnalisation de la surface des nanotubes suit le protocole de McWilliams et coll. qui est tiré de la littérature. [22] La technique de triage des BNNTs par chiralité ou diamètre n'avait jusqu'ici encore jamais été tentée. Parmi toutes les méthodes répertoriées dans la littérature pour trier les nanotubes de carbone, celle de la centrifugation par gradient de densité a été sélectionnée selon plusieurs critères pour tenter l'expérience avec les BNNTs. Aux différentes étapes de formulation des nanohybrides, les échantillons ont été analysés avec différentes méthodes. L'AFM a permis d'avoir une idée rapide de la distribution en taille de diamètre de l'échantillon ainsi que des impuretés présentes. La fluorescence nous a fourni des informations sur le changement des spectres optiques au cours des différentes manipulations. Et enfin, le MET nous a permis d'avoir des images plus précises quant à l'agrégation des molécules à l'intérieur des nanotubes et à la présence de surfactant en surface des nanotubes.

Lors de cette étude, le colorant 6T a été encapsulé avec succès dans les nanotubes de nitrure de bore, étant donné le changement dans les spectres d'absorbances et d'émission de la molécule avant et après encapsulation. Un déplacement vers le rouge des longueurs d'onde d'absorption et d'émission maximales est noté. Les photos prises lors de l'expériences de dispersion des BNNTs dans l'eau ont démontrées que le sodium cholate est un bon surfactant à cet effet. Cette conclusion est en accord avec les analyses AFM et les histogrammes obtenus avec les échantillons. Des images AFM nous ont également permis de démontrer la possibilité d'utiliser un acide pour purifier les échantillons après le gradient de densité en retirant le iodixanol. Les analyses semblent démontrer que l'acide enlève à la fois l'iodixanol mais aussi le surfactant de la surface des nanotubes. Suite à quelques tests

d'ultracentrifugation avec un gradient de densité, de premier résultat de séparation ont été obtenus. Les spectres et les cartes de fluorescence permettent de constater qu'il y a une différence entre le 6T@BNNTs avant et après séparation. On constate aussi qu'il ne s'agit pas du 6T libre en solution, mais d'une forme similaire. Il est trop tôt pour conclure à une séparation en diamètre, mais ce résultat constitue une première étape assez convaincante de la séparation, probablement en taille de diamètre des nanotubes de nitrure de bore.

D'autres expériences seront nécessaires pour établir une corrélation entre la taille de diamètre interne des nanotubes et l'agrégation des molécules de 6T et pour comprendre leur impact sur les spectres de luminescence des nanohybrides produits. Notamment, des images MET peuvent nous donner plus d'information quant au nombre de couches et la taille exacte du diamètre interne des nanotubes. Elles pourraient aussi nous donner un aperçu plus direct de l'agrégation de 6T dans les BNNTs.

Enfin, les expériences de séparation par ultracentrifugation montrent de premiers résultats prometteurs, ce qui est encourageant pour poursuivre les expériences et pouvoir établir une étude plus complète sur l'agglomération de colorants dans des espaces confinés comme la cavité d'un nanotube. Ces connaissances peuvent ouvrir la voie à des procédés de fabrication d'autres nanohybrides impliquant un contenant et un composant encapsulé et de mieux comprendre les phénomènes photo-physique sous-jacent.

Bibliographie

- [1] Gaufres E, Tang N Y, Lapointe F, Cabana J, Nadon M, Cottenye N, Raymond F, Szkopek T, Martel R, «Giant Raman scattering from J-aggregated dyes inside carbon nanotubes for multispectral imaging,» *Natural Photonics*, vol. 8, n° 11, pp. 72-78, 2013.
- [2] Wanlin Guo, Yitao Dai, Zhuhua Zhang, «Stability and electronic properties of small boron nitride nanotubes,» *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n°1084312, pp. 1-8, 2009.
- [3] Etienne Gaufres, Nathalie Y.-W Tang, Alexandre Favron, Charlotte Allard, François Lapointe, Vincent Jourdain, Saïd Tahir, Colin-Nadeau Brosseau, Richard Leonelli, Richard Martel, «Aggregation Control of Sexithiophene via isothermal Encapsulation Inside Single Wall Carbon Nanotubes,» *ACS Nano*, vol. 10, pp. 10222-10226, 2016.
- [4] Michael S. Arnold, Alexander A Green, James F. Hulvat, Samuel I. Stupp, Mark C. Hersam, «Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation,» vol. Vol 1, 2006.
- [5] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, S. Honda, K. Sato, H. Kuwahara et D. Golberg, «Covalent functionalization: towards soluble multiwalled boron nitride nanotubes,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, pp. 7932-7935, 2005.
- [6] Gianni Ciofani, Giada Graziana Genchi, Ioannid Liakos, Athanassia Athanassiou, Dinuccio Dinucci, Federica Chiellini, Virgilio Mattoli «A simple approach to covalent functionalization of boron nitride nanotubes,» *J Colloid Interface Sci*, vol. 374, pp. 308-314, 2012.
- [7] Yiu-Ting R. Lau, Maho Yamaguchi, Xia Li, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, Françoise M. Winnik, «Facile and Mild Strategy Toward Bio-polymer-Coated Boron Nitride Nanotubes via a Glycine-Assisted Interfacial Process,» *J. Phys. Chem. C.*, vol. 117, pp. 19568-19576, 2013.
- [8] Qing Huang, Y. Bando, C. Zhi, D. Golerg, K. Kurashima, Fangfang Xu, L. Gao, «Chemical peeling and branching of boron nitride nanotubes in dimethyl sulfoxide,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, pp. 2044-2047, 2006.
- [9] Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Chengchun Tang, Rongguo Xie, Takashi Sekiguchi, Dmitri Golberg, «Perfectly Dissolved Boron Nitride Nanotubes Due to Polymer Wrapping,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 15996-15997, 2005.
- [10] Singaravelu Velayudham, Chee Huei Lee, Ming Xie, Dominique Blair, Nicholas Bauman, Yoke Khin Yap, Sarah A Green, Haiying Liu, «Noncovalent Functionalization of Boron Nitride Nanotubes with Poly(p-phenylene-ethynylene)s and Polythiophene,» *ACS AMI*, vol. 2, n° 11, pp. 104-110, 2010.
- [11] Zhenghong Gao, Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, Takeshi Serizawa, «Noncovalent functionalisation of Boron Nitride Nanotubes in Aqueous Media opens application Roads in Nanobiomedicine,» *Nanobiomedicine*, pp. 1-7, 2014.

- [12] Amir Taghavi Nasrabadi, Masumeh Foroutan, «Interactions between Polymers and Single-Walled Boron Nitride Nanotubes: A Molecular,» *J. Phys. Chem.*, vol. 114, pp. 15429-15436, 2010.
- [13] Wenlong Wang, Yoshio Bando, Chunyi Zhi, Wangyan Fu, Enge Wang, Dmitri Golberg, «Aqueous Noncovalent functionalization and Controlled Near-Surface Carbon Doping of Multiwalled Boron Nitride Nanotubes,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 8144-8145, 2008.
- [14] Bicaï Pan, Lei Shi, Gaoyang Gou, «Noncovalent Functionalization of BN Nanotubes with Perylene Derivative Molecules : An ab initio Study,» *ACS Nano*, vol. 4, n°13, pp. 1313-1320, 2010.
- [15] Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Wenlong Wang, Chengchun Tang, H Kuwahara, Dmitri Golberg, «DNA-Mediated Assembly of Boron Nitride Nanotubes,» *Chem. Asian. J.*, vol. 2, pp. 1581-1585, 2007.
- [16] Zhenghong Gao, Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, Takeshi Serizawa «Isolation of individual Boron Nitride Nanotubes via Peptide Wrapping,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 4976-7977, 2010.
- [17] Zhenghong Gao, Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, Takeshi Serizawa, «Noncovalent Functionalization of Disentangled Boron Nitride Nanotubes with Flavin Mononucleotides for Strong and Stable Visible-light Emission in Aqueous Solution,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, pp. 627-632, 2011.
- [18] Saikat Mukhopadhyay, Ralph H. Scheicher, Ravindra Pandey, Shashi P. Karna, «Sensitivity of Boron Nitride Nanotubes toward Biomolecules of Different Polarities,» *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, pp. 2442-2447, 2011.
- [19] Xing Chen, Peng Wu, Michael Rousseas, David Okawa, Zev Gartner, Alex Zettl, Caroly, R. Bertozzi, «Boron Nitride Nanotubes are Noncytotoxic and can be Functionalized for interaction with Proteins and Cells,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 890-891, 2009.
- [20] Xiaojun Wu, Wei An, Xiao Cheng Zeng, «Chemical Functionalization of Boron-Nitride Nanotubes with NH₃ and Amino Functional Groups,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, pp. 12001-12006, 2006.
- [21] S. Y. Xie, W. Wang, K. A. S. Fernando, X. Wang, Y. Lin et Y. P. Sun, «Solubilization of boron nitride nanotubes,» *Chem. Commun.*, pp. 3670-3672, 2005.
- [22] Ashleigh D. Smith McWilliams, Carlos A. de los Reyes, Lucy Liberman, Selin Ergülen, Yeshayahu Talmon, Matteo Pasquali, Angel A. Marti, «Surfactant-assisted individualization and dispersion of boron nitride nanotubes,» *Nanoscale Adv.*, vol. 1, p. 1096, 2019.
- [23] Sang-Woo Jeon, Shin-Hyun Kang, Jung Chul Choi, Tae-Hwan Kim, «Dispersion of Boron Nitride Nanotubes by Pluronic Triblock Copolymer in Aqueous Solution,» *Polymers*, vol. 11, n° 1582, pp. 1-9, 2019.
- [24] Chee Huei Lee, Dongyan Zhang, Yoke Khin Yap «Functionalization, Dispersion, and Cutting of Boron Nitride Nanotubes in Water,» *J. Phys. Chem.*, vol. 116, pp. 1798-1804, 2012.
- [25] M. Zheng, «Sorting Carbon Nanotubes,» *Top Curr Chem*, vol. 375, n° 113, pp. 1-36, 2017.
- [26] Xiaomin Tu, Suresh Manohar, Anand Jagota, Ming Zheng, «DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotube,» *Nature Letters*, vol. 460, pp. 250-253,

2009.

- [27] Xiaomin Tu, Angela R. Hight Walker, Constantine Y. Khripin, Ming Zheng, «Evolution of DNA Sequences Toward Recognition of Metallic Armchair Carbon nanotubes,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 12998-13001, 2011.
- [28] Anand Jagota, Constantine Khripin, Ming Zeng, Steven Raymond Lustig, «Theory of Structure-Based Carbon Nanotube Separations by Ion-Exchange Chromatography of DNA/CNT Hybrids,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 2559-2566, 2005.
- [29] Takeshi Tanaka, Hehua Jin, Yasumitsu Miyata, Shunjiro Fuji, Hiroshi Suga, Yasuhisa Naitoh, Takeo Minari, Tetsuhiko Miyadera, Kazuhito Tsukagoshi, Hiromichi Kataura, «Simple and Scalable Gel-Based Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes,» *Nano Letters*, vol. 9, n° 14, pp. 1497-1500, 2009.
- [30] Huaping Liu, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura, «Optical Isomer Separation of Single-Chirality Carbon Nanotubes Using Gel Column Chromatographie,» *Nano Letters*, vol. 14, pp. 6237-6243, 2014.
- [31] Yohei Yomogida, Takeshi Tanaka, Minfang Zhang, Masako Yudasaka, Xiaojun Wei, Hiromichi Kataura, «Industrial-scale separation of high-purity single-chirality single-wall carbon nanotubes for biological imaging,» *Nature communications*, vol. 7, n° 112056, pp. 1-8, 2016.
- [32] Constantine Y Khripin, Jeffrey A. Fagan, Ming Zheng, «Spontanéous Partition of Carbon Nanotubes in Polymer-Modified Aqueous Phases,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 6822-6825, 2013.
- [33] Jeffrey A. Fagan, Ming Zheng, Vinayak Rastogi, Jeffrey R. Simpson, Constantine Y. Khripin, Carlos A. Silvera Batista, Angela R. Hight Walker, «Analyzing surfactant structures on length and chirality resolved (6, 5) single-wall carbon nanotubes by analytical ultracentrifugation,» *ACS Nano*, vol. 7, n° 14, pp. 3373-3387, 2013.
- [34] Stephanie Lam, Ming Zheng, Jeffrey A Fagan, « Characterizing the effect of salt and surfactant concentration on the counterion atmosphere around surfactant stabilized SWCNTs using analytical ultracentrifugation,» *Langmuir*, vol. 32, n° 116, pp. 3926-3936, 2016.
- [35] Saunab Ghosh, Sergei M. Bachilo, R. Bruce Weisman, «Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation,» *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 443-450, 2010.
- [36] Sandip Niyogi, Crystal G. Densmore, Stephen K. Doorn, «Electrolyte tuning of surfactant interfacial behavior for enhanced density-based separations of single-walled carbon nanotubes,» *J Am Chem Soc*, vol. 131, n° 13, pp. 1144-1153, 2008.
- [37] Fuming Chen, Bo Wang, Yuan Chen, Lain-Jong Li, «Toward the Extraction of Single Species of Single-Walled Carbon anotubes Using Fluorene-based Polymers,» *Nano Letters*, vol. 7, n° 110, pp. 3013-3017, 2007.
- [38] Fang-Fang Xu, Y. Bando, D. Golberg, M. Hasegawa, M. Mitome, «Phases and crystallization of encapsulated cobalt nanorods inside BN nanotubes,» *Elsevier*, vol. 52, n° 13, pp. 601-606, 2004.

- [39] Jianwen Jiang, Stanley I. Sandler, Berend Smit, «Capillary Phase Transition of n-Alkanes in a carbon nanotube,» *Nano Letters*, vol. 4, n° 12, pp. 241-244, 2004.
- [40] Benoit Simard, Zygmunt J. Jakubek, «Two confined Phases of Argon Adsorbed Inside Open Single Walled Carbon Nanotubes,» *Langmuir*, vol. 20, pp. 5940-5945, 2004.
- [41] Kazuhiro Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, «Highly Stabilized B-Carotene in Carbon Nanotubes,» *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 437-441, 2018.
- [42] Jianwen Jiang, Stanley I. Sandler, Berend Smit, «Capillary Phase Transition of n-Alkanes in a carbon nanotube,» *Nano Letters*, vol. 4, no. 2, pp. 241-244, 2004.
- [43] Taishi Takenobu, Takumi Takano, Masashi Shiraishi, Yousuke Murakami, Masafumi Ata, Hiromichi Kataura, Yohji Achiba, Yoshihiro Iwasa, «Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes,» *Nature Materials*, vol. 2, pp. 683-688, 2003.
- [44] Tian-yi Li, Johannes Benduhn, Zhi Qiao, Yuan Liu, Yue Li, Rishi Shivhare, Frank Jaiser, Pei Wang, Jie Ma, Olaf Zeika, Dieter Neher, Stefan C. B. Mannsfeld, Zaifei Ma, Koen Vandewal, Karl Leo, «Effect of H- and J-Aggregation on the Photophysical and Voltage Loss of Boron Dipyrromethene Small Molecules in Vacuum Deposited Organic Solar Cells,» *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, pp. 2684-2691, 2019.
- [45] Takeshi Koyama, Kazuma Fujiki, Yuya Nagasawa, Susumu Okada, Koji Asaka, Yahachi Saito, Hideo Kishida, «Different Molecular Arrangement of Perylene in Metallic and Semiconduction Carbon Nanotubes : impact of Van Der Walls Interaction,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, pp. 5805-5812, 2018.
- [46] Charlotte Allard, Léonard Schué, Frédéric Fossar, Gaëlle Recher, Rafaella Nasximento, Emmanuel Flahaut, Annick Loiseau, Patrick Desjardins, Richard Martel, Etienne Gaufrès, «Confinement of Dyes inside Boron Nitride Nanotubes: Photostable and Shifted Fluorescence down to the Near Infrared,» *Adv. Mater.*, vol. 2001429, pp. 1-10, 2020.
- [47] Dmitri Golberg, Yoshio Bando, Yang Huang, Takeshi Terao, Masanori Mitome, Chengchun Tang, Chunyi Zhi, «Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets,» *ACS Nano*, vol. 4, n° 16, pp. 2979-2993, 2010.
- [48] Axis-Shield, «Subcellular Membrane Analysis of Tumor Cells Using Optiprep,» *News Bulletin For Axis-Shield Density Gradient Media*, pp. 1-8, 2011.
- [49] Zsafia Onodi, Csilla Pelyhe, Csilla Terézia Nagy, Gabor B Brenner, Laura Almasi, Agnès Kittel, Mateja Mancak-Keber, Péter Ferdinandy, Edit I Buzas, Zoltan Giricz, «Isolation of High-Purity Extracellular Vesicles by the combination of iodixanol Density Gradient Ultracentrifugation and Bind-Elute Chromatography From Blood Plasma,» *Front. Physiol.*, 2018.
- [50] Benjamin Strobel, Felix D Miller, Wolfgang Rist, Thorsten Lamla, «Comparative Analysis of Cesium Chloride- and Iodixanol-Based Purification of recombinant Adeno-Associated Viral Vectors for Preclinical Applications,» *Human Gene Therapy Methods*, vol. 26, n° 14, pp. 147-156, 2015.

[51] Henry H Peng, Shuhong Wu, John J Davis, Li Wang, Jack A Roth, Frank C Marini 3rd, Bingliang Fang, «A rapid and efficient method for purification of recombinant adenovirus with arginine-glycine-aspartic acid-modified fibers,» *Anal. Biochem*, vol. 354, pp. 140-147, 2006.