

Université du Québec
Institut National de la recherche scientifique
Centre Énergie Matériaux et Télécommunication
– Varennes –

Fonctionnalisation de couches minces de dioxyde de titane et de la cellulose nanocristalline, sous forme de couches minces et de poudre, au moyen d'une décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique

Par
Zineb Matouk

Thèse présentée pour l'obtention du grade
De Philosophiae Doctor (Ph.D.)
En sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury
et examinateur interne

Prof. Émile Carbone
Centre Énergie Matériaux télécommunications
Institut National de la Recherche Scientifique

Examineur externe

Prof. Ahmad Hamdan
Université de Montréal
Département de physique

Examineur externe

Dr. Nicolas Naudé
Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie
Université Paul Sabatier – Toulouse

Directeur de recherche

Prof. Mohamed Chaker
Centre Énergie Matériaux Télécommunication
Institut National de la Recherche Scientifique

REMERCIEMENTS

Toute cette expérience a été une épreuve de longue haleine. C'était à la fois un engagement personnel, une satisfaction intellectuelle amusante, enrichissante, stimulante. Cependant la face cachée, dont on parle que rarement, est qu'elle est souvent accompagnée d'embûches, pétrie d'angoisses et décorée d'épreuves. Même si cette thèse est un travail personnel, je souhaite néanmoins ici exprimer ma profonde gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation et à son aboutissement.

En premier, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de recherche, le **professeur Mohamed Chaker** qui m'a donné une carte blanche pour réaliser mes propres initiatives. Je le remercie pour la confiance, la liberté et les encouragements qui m'avaient accordée. Avec son leadership et perspicacité scientifiques, j'ai beaucoup grandi, en tant que scientifique et en tant que personne. Merci!

Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail. J'adresse mes sincères remerciements au **Dr. Nicolas Naudé**, maître de conférences à l'Université de Toulouse III et au **Prof. Ahmad Hamdan**, professeur à l'Université de Montréal. J'associe à ces remerciements le **Prof. Émile Carbone**, de l'INRS-EMT pour avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi à la **Prof. Joëlle Margot**, pour sa contribution à ce travail de thèse et ses conseils instructifs. Des remerciements très spéciaux aux **Dr. Rocio Rincon** et **Dr. Badr Torriss** avec qui j'ai passé de longues heures de discussions fructueuses en face de la DBD. Merci pour votre soutien incalculable qui restera toujours parmi les meilleurs souvenirs de ma thèse. Rocio : " I never ever give up "

Je tiens également à remercier tous mes collègues du LMN et du Laboratoire 2038. Travailler avec vous et apprendre de vous a été un privilège. Merci **Étienne**, **Amine** et **Boris**.

Mes sincères remerciements vont également au **Prof. Mohamed Mohammedi**, **Dr. Ali Hendaoui**, **Dr. Riad Nechache**, **Dr. Amir Mirzaei**, **Christophe Chabanier**, **Dr. Catalin Harnagea**, **Patrick Soucy**, **David Aubut**, **Joël Leblanc-Lavoie** qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réussite de ce travail .

Je remercie sincèrement le personnel administratif et technique de l'INRS. Ils étaient très gentils et serviables, en particulier **Hélène Tanguay**, **Hélène Sabourin**, **Louise Hudon**, **Tatiana Brahimi**, **Sylvain Gingras**, **Georges Lamoureux**, **Claude Sirois** et **Soraya Bouachma**. Je remercie également les membres de l'association étudiante (CEISME) ainsi que les tous les comités avec qui j'ai pu travailler.

Merci aussi aux amoureux du café avec qui j'ai partagé mes pauses et qui ont su régler mon ascenseur émotionnel lorsque ça n'allait pas : **Jérémie, Romain, Nicolas, Nidal, Ahlem.Z, Ahlem.M, Hela, Daniele, Cybelle, Astou, Aminat, Sabeur, Simon**. Les deux amies que l'INRS m'a offertes : **Zouina** et **Azza**, j'ai une dette énorme envers vous, vous étiez de véritables moteurs de motivation.

Du plus profond de mon cœur, je remercie ma famille et ma belle-famille qui m'ont toujours encouragée je dédie ce document à :

À la mémoire de mon grand-père qui, très jeune, m'a appris la débrouillardise et le savoir-vivre.

À mes parents, qui m'ont doté d'une éducation digne, pour le goût à l'effort et l'acharnement qui ont suscité en moi, pour leur amour qui a fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Des remerciements ne sont jamais assez pour exprimer ma gratitude. Tu vois Papa je suis allé jusqu'au bout de mes rêves : J'espère que tu es fière de moi maintenant ! Maman : Merci pour ton amour inconditionnel et pour tes prières.

À ma mère et à ma belle-mère : vous êtes mon modèle de la femme combattante. Merci d'avoir veillé sur ma fille lorsque je devais m'absenter. À ma belle-mère « effectivement, la nourriture cuite à petit feu a un meilleur goût »

À mon frère, mes sœurs, mes belles-sœurs et mes beaux-frères : vous savez à quoi vous attendre si vous voulez que vos enfants fassent un doctorat !

À ma voisine et amie intergénérationnelle « Jeanne », je te remercie infiniment pour tout ce que tu as fait pour moi et pour ma fille. Tu étais là à m'écouter pendant des heures sans te tanner et à m'apporter les petits conseils si précieux dont tu as le secret. Tu es mon amie d'âme, tu es ma passion pour la lecture et mon amour pour les voyages.

Enfin, un grand merci à mon mari qui a véritablement vécu l'expérience avec moi du début jusqu'à la fin, qui a dû me supporter au quotidien et qui a joué un rôle si important dans la réussite de cette thèse. Son aide, sa générosité, son soutien ont été pour moi une source de courage et de confiance. Il était l'épaule sur laquelle j'ai pu m'appuyer. Merci d'être toujours prêt à partir loin vers de nouveaux horizons. Je ne saurais finir sans exprimer mon affection et mon amour éternel à ma princesse « Louisa » je vivrais, dans le seul but de t'aimer. JE T'AIME MA Loulou.

RÉSUMÉ

La mouillabilité d'un matériau est un facteur clé dans diverses applications comme les peintures, l'emballage, le collage ou même en biologie. Cela justifie l'importance du rôle des techniques de modification et traitement des surfaces, notamment au moyen de plasmas pour le nettoyage fin, l'activation simultanée ou le revêtement fonctionnel des surfaces. Les espèces produites dans le plasma réagissent avec la surface et l'activent de sorte que des fonctionnalités hydrophiles ou hydrophobes peuvent s'y attacher. Contrairement aux techniques complexes et coûteuses de traitement par plasma à basse pression, les plasmas à pression atmosphérique présentent l'avantage de permettre un traitement en continu mieux adapté aux applications industrielles plutôt que par lots. Parmi ces procédés, les décharges à barrières diélectriques à la pression atmosphérique permettent de mettre en place des procédés verts pouvant facilement être intégrés sur une chaîne de production industrielle. Dans ce contexte, ce travail de thèse s'inscrit dans cette thématique de fonctionnalisation des matériaux par décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique.

Dans la première partie de ce travail, la décharge à barrière diélectrique a été utilisée comme outil pour le dépôt et la fonctionnalisation simultanée de nanocomposites superhydrophiles TiO_2 @carbone. Les nanocomposites sont synthétisés en injectant des nanoparticules de TiO_2 en suspension dans de l'isopropanol dans une décharge à barrière diélectrique générée dans un mélange gazeux $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$. L'influence de la tension de la décharge sur la mouillabilité des nanocomposites TiO_2 @C a été examinée. L'angle de contact a été considérablement réduit de 93° pour la poudre de référence à moins de 5° pour les nanocomposites déposés à plus fort voltage. Ainsi, le procédé que nous avons mis au point a permis de modifier la surface du matériau en la rendant hydrophile, ce qui présente un intérêt pour l'élaboration de surfaces autonettoyantes.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de films de nanocellulose. Des plasmas formés de mélanges d'argon et de méthane, d'ammoniac et de silane ont été utilisés pour favoriser la fonctionnalisation de la surface hydrophile de ces films en modifiant leur composition chimique et/ou leur rugosité. Nos résultats montrent que l'utilisation de plasmas avec la chimie appropriée, à savoir Ar/CH_4 , Ar/NH_3 et Ar/SiH_4 , peut favoriser l'hydrophobicité ou l'hydrophilicité des films de nanocellulose sans toutefois affecter leur cristallinité.

Enfin, nous avons étudié la fonctionnalisation de poudres de nanocellulose. Des plasmas formés dans des mélanges d'argon avec du méthane (Ar/CH_4) ou du silane (Ar/SiH_4) et une combinaison successive de ces deux mélanges (Ar/CH_4 suivi par Ar/SiH_4) ont été utilisés afin de favoriser la dispersion de la poudre.

nanocellulose dans les solvants organiques. Les résultats montrent que selon la composition du gaz plasmagène, différentes fonctionnalités peuvent être favorisées à la surface de la nanocellulose. Tous les traitements ont conduit à l'hydrophobicité de la nanocellulose initialement hydrophile, l'hydrophobie la plus élevée étant obtenue avec les mélanges gazeux Ar/SiH₄ et Ar/CH₄-SiH₄. Comme dans le cas des films de nanocellulose, la cristallinité de la nanocellulose demeure inchangée. Par conséquent, le procédé que nous avons développé peut modifier la surface hydrophile de la nanocellulose en la rendant superhydrophobe, ce qui est crucial pour des applications telles que des barrières à l'humidité et aux gaz.

Enfin, ces résultats montrent que la décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique est une méthode efficace et peu coûteuse pour des traitements de surface uniformes qui peuvent ultérieurement être utilisés comme des matériaux à haute valeur ajoutée dans diverses applications pour créer des surfaces autonettoyantes, pour la décontamination de l'air ou de l'eau ou même comme barrière à l'humidité et aux gaz. Leur intégration envisageable dans les lignes de production pourrait procurer un avenir intéressant à ce type de procédés dans un futur rapproché.

Mots-clés : décharge à barrière diélectrique; plasma atmosphérique; TiO₂@C; nanocomposites; hydrophile; hydrophobe; film de nanocellulose; poudre de nanocellulose; traitement de surface.

ABSTRACT

The wettability of a material is of paramount importance in various applications such as painting, packaging, bonding or even biology. This justifies the importance of the role of surface modification and treatment techniques by practical means such as plasmas for fine cleaning, simultaneous activation, or functional coating of surfaces. The species produced in the plasma react with the surface and activate it so that hydrophilic or hydrophobic functionalities can attach to it. Unlike complex and expensive low-pressure plasma processing techniques, atmospheric pressure plasmas offer the advantage of allowing continuous processing better suited to industrial applications rather than batches. Moreover, as a green process, the possibility of integrating it into an industrial production chain makes the dielectric barrier discharges at atmospheric pressure attractive. In this context, this thesis deals with this theme of functionalization of materials by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure.

In the first part of this work, the dielectric barrier discharge was used as a tool for the simultaneous deposition and functionalization of superhydrophilic TiO₂@carbon nanocomposites. Accordingly, nanocomposites were synthesized by injecting TiO₂ nanoparticles suspended in isopropanol into a dielectric barrier discharge generated in a N₂/N₂O gas mixture. The influence of discharge voltage on the wettability of TiO₂@carbon nanocomposites was examined. The contact angle was significantly reduced from 93 ° for the reference powder to less than 5 ° for the nanocomposites deposited at high voltage. Thus, the process developed in this study effectively modified the surface of the material by increasing its hydrophilicity, which is of interest for the development of self-cleaning surfaces.

In the second part, a special interest was devoted to the functionalization of nanocellulose films. Plasmas formed of mixtures of argon and methane, ammonia and silane were used to promote the functionalization of the hydrophilic surface of these films by modifying their chemical composition and/or roughness. Our results show that the use of plasmas with the appropriate chemistry, namely Ar/CH₄, Ar/NH₃ and Ar/SiH₄, can alter the hydrophobicity or hydrophilicity of nanocellulose films without affecting their crystallinity.

Finally, we studied the functionalization of nanocellulose powders. Plasmas formed in mixtures of argon with methane (Ar/CH₄) or silane (Ar/SiH₄) and a successive combination of these two mixtures (Ar/CH₄ followed by Ar/SiH₄) were used to promote the dispersion of the nanocellulose powder in organic solvents. The results show that depending on the composition of the plasma gas, different functionalities can be formed on the surface of the nanocellulose. All treatments led to the hydrophobicity of the initially hydrophilic nanocellulose, the highest hydrophobicity being obtained with the Ar/SiH₄ and Ar/CH₄-SiH₄

gas mixtures. In the case of nanocellulose films, the crystallinity of nanocellulose remained unchanged. Therefore, the developed process can modify the hydrophilic surface of nanocellulose by making it superhydrophobic, which is of importance for applications such as moisture and gas barrier.

In conclusion, the obtained results show that dielectric barrier discharge at atmospheric pressure is an effective and inexpensive method for uniform surface treatments that can be used as high added-materials in various applications to create self-cleaning surfaces, for air or water decontamination or even as a barrier to moisture and gases. Their possible integration into production lines could open new avenues for these kinds of processes in the future.

Keywords: dielectric barrier discharge; atmospheric plasma; TiO₂@C; nanocomposites; hydrophilic; hydrophobic; nanocellulose film; nanocellulose powder; surface treatment.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	I
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES FIGURES	XI
LISTE DES TABLEAUX	XVI
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XVII
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 2 : REVUE DE LA LITTÉRATURE	5
2.1. DECHARGES A BARRIERE DIELECTRIQUES : PRINCIPE ET FONCTIONNEMENT	5
2.1.1. <i>Diminution du produit p.d.</i>	6
2.1.2. <i>Utilisation de l'effet couronne</i>	7
2.1.3. <i>Insertion d'une barrière diélectrique</i>	7
2.2. LES TYPES DE DECHARGES A BARRIERES DIELECTRIQUES	8
2.2.1. <i>Les décharges contrôlées par barrière diélectrique (DBD)</i>	8
2.2.2. <i>Les types de DBD à la pression atmosphérique</i>	9
2.3. TRAITEMENTS DE SURFACE REALISABLES AVEC UN PLASMA FROID ?	16
2.3.1. <i>Quels sont les traitements de surface réalisables avec un plasma froid?</i>	16
2.3.2. <i>Interactions plasma-surface et modifications de surface de polymère :</i>	18
2.3.3. <i>Revue de littérature sur la fonctionnalisation de surface par plasma</i>	22
2.4. ÉTAT DE L'ART SUR LE DIOXYDE DE TITANE ET LA NANOCELLULOSE.....	29
2.4.1. <i>Généralités sur le dioxyde de titane</i>	29
2.4.2. <i>L'activité du TiO₂ : modification et dopage</i>	34
2.4.3. <i>Généralités sur la nanocellulose (NCC)</i>	36
2.4.4. <i>Fonctionnalisation des nanocristaux de cellulose</i>	44
CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE	55
3.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	55
3.1.1. <i>Enceinte et cellule de décharge</i>	55
3.1.2. <i>Système de pompage et d'injection de gaz</i>	57
3.1.3. <i>Système d'alimentation électrique</i>	58
3.2. OUTILS DE CARACTERISATION D'UNE DBD :	58
3.2.1. <i>Caractérisation électrique</i>	58
3.2.2. <i>Mesures optiques</i>	59
3.3. CARACTERISATION DES MATERIAUX.....	60
3.3.1. <i>Analyses morphologiques</i>	60
3.3.2. <i>Analyses structurales</i>	61

3.3.3.	<i>Analyse chimique</i>	62
3.3.4.	<i>Test de mouillabilité</i>	63
CHAPITRE 4: ATMOSPHERIC PLASMA DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE: A SIMPLE ROUTE TO PRODUCE SUPERHYDROPHILIC TiO₂@CARBON NANOSTRUCTURE		64
4.1.	INTRODUCTION	66
4.2.	EXPERIMENTAL SECTION	67
4.2.1.	<i>Precursor preparation and injection</i>	67
4.2.2.	<i>Experimental setup and methods</i>	69
4.3.	RESULTS AND DISCUSSION	71
4.3.1.	<i>Discharge characterization</i>	71
4.3.2.	<i>Morphology and structure of deposited films</i>	74
4.4.	WETTING PROPERTIES OF DEPOSITED TiO ₂ @C FILMS	81
4.5.	CONCLUSION	82
CHAPITRE 5: FUNCTIONALIZATION OF CELLULOSE NANOCRYSTAL FILMS USING NON-THERMAL ATMOSPHERIC –PRESSURE PLASMAS		84
5.1.	INTRODUCTION	86
5.2.	EXPERIMENTAL SECTION	87
5.3.	RESULTS AND DISCUSSION	90
5.3.1.	<i>Functionalization Using Ar/CH₄ plasma</i>	93
5.3.2.	<i>Functionalization using Ar/NH₃</i>	97
5.3.3.	<i>Functionalization Using Ar/SiH₄</i>	99
5.4.	CONCLUSION	102
CHAPITRE 6: FUNCTIONALIZATION OF CELLULOSE NANOCRYSTAL POWDER BY NON-THERMAL ATMOSPHERIC-PRESSURE PLASMAS		103
6.1.	INTRODUCTION	105
6.2.	EXPERIMENTAL SETUP AND METHODOLOGY	107
6.2.1.	<i>Material</i>	107
6.2.2.	<i>Plasma Processing and Characterization</i>	107
6.2.3.	<i>Materials characterization</i>	109
6.3.	RESULTS AND DISCUSSION	109
6.3.1.	<i>Physicochemical properties of AP-DBD: effect of CNC introduction</i>	109
6.3.2.	<i>Modification of CNC powders by the AP-DBD process, CNC characterization</i>	111
6.4.	CONCLUSION	120
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		121
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		136

LISTE DES FIGURES

FIGURE 2-1. TEMPERATURE ELECTRONIQUE DES TYPES DE PLASMA EN FONCTION DE LEURS DENSITES ELECTRONIQUES. ADAPTEE DE [1]	5
FIGURE 2-2. ÉVOLUTION D’UN CANAL DE DECHARGE : (A) STREAMER (B) EVOLUTION DU STREAMER ET (C) MICRODECHARGE. ADAPTEE DE [4].	7
FIGURE 2-3. TYPES DE CONFIGURATION DE BARRIERE DIELECTRIQUE [10].	8
FIGURE 2-4. ANALOGIE ELECTRIQUE D’UNE DBD.	9
FIGURE 2-5. OSCILLOGRAMME D’UNE DECHARGE FILAMENTAIRE DANS L’AZOTE (F=10 kHz) [28].	10
FIGURE 2-6. PHOTOGRAPHIE RAPIDE D’UNE DECHARGE FILAMENTAIRE [18].	11
FIGURE 2-7. OSCILLOGRAMME D’UNE DECHARGE HOMOGENE DANS L’AZOTE (V=15 kVCC , F=2 kHz) [27].	12
FIGURE 2-8. PHOTOGRAPHIE RAPIDE D’UNE DECHARGE HOMOGENE DANS L’AZOTE A PRESSION ATMOSPHERIQUE PRISE AU MAXIMUM DU COURANT AVEC UN TEMPS DE POSE DE 1MS (V=15 kVCC , F=2 kHz) [18].	13
FIGURE 2-9. CARACTERISTIQUE COURANT-TENSION DES DIFFERENTS REGIMES DE DECHARGE EN COURANT CONTINU [27].	14
FIGURE 2-10. MECANISMES GLOBAUX INTERVENANT DANS UNE POLYMERISATION PAR PLASMA ADAPTEE DE [28].	18
FIGURE 2-11. SCHEMA DES INTERACTIONS IONS POSITIFS/SURFACE.	20
FIGURE 2-12. SCHEMA DES PENETRATIONS RELATIVES DES DIFFERENTES ESPECES PLASMA, ADAPTEE DE [50].	21
FIGURE 2-13. SCHEMA RESUMANT LES DIFFERENTES MODIFICATIONS D’UN PLASMA A LA SURFACE D’UN POLYMERE (A : REPRESENTE LES GROUPEMENTS LATERAUX DU POLYMERE INITIAL. X : REPRESENTE LES NOUVELLES FONCTIONS CHIMIQUES) [60].	24
FIGURE 2-14. LE NOMBRE DE CITATIONS POUR LA PUBLICATION DE FUJISHIMA ET HONDA EN 1972 ET LE NOMBRE DE PUBLICATIONS AYANT LES MOTS-CLES « TiO ₂ » & « PHOTOCATALYSE » DANS LEUR TITRE POUR LA PERIODE 1975-2019 (SOURCE : WWW.WEBOFKNOWLEDGE.COM, JUIN 2020, LANGUE DE LA RECHERCHE : ANGLAIS).	30
FIGURE 2-15. BANDE INTERDITE DE CERTAINS PHOTOCATALYSEURS PAR RAPPORT AU POTENTIEL REDOX DE DIFFERENTES ESPECES CHIMIQUES MESURE A UN pH DE 7. ADAPTEE DE [90].	31
FIGURE 2-16. (A) SEMI-CONDUCTEUR A GAP DIRECT ET (B) SEMI-CONDUCTEUR A GAP INDIRECT.	32
FIGURE 2-17 . LES STRUCTURES CRISTALLINES DE TiO ₂	34

FIGURE 2-18. GAP ENERGETIQUE DU (A) TiO_2 NON DOPE, (B) TiO_2 DOPE N PAR INSERTION (C) TiO_2 DOPE N PAR SUBSTITUTION.....	35
FIGURE 2-19. (A) EVOLUTION NON CUMULATIVE DU NOMBRE DE PUBLICATIONS TRAITANT LE SUJET DE LA NCC POUR LA PERIODE 1998-2019 (SOURCE : WWW.SCOPUS.COM, JUIN 2020 — AVEC LES MOTS-CLES : CELLULOSE NANOCRYSTAL, CELLULOSE CRYSTALLITE, CELLULOSE NANOPARTICLE, NANOCRYSTALLINE CELLULOSE (LANGUE DE LA RECHERCHE, ANGLAIS). (B) LE NOMBRE DE PUBLICATIONS PAR PAYS DE 1998-2019.....	36
FIGURE 2-20. SCHEMA SIMPLIFIE DU PASSAGE DES FIBRES DE BOIS L'EXTRACTION DE LA NANOCELLULOSE.	37
FIGURE 2-21. STRUCTURE CHIMIQUE DE LA CELLULOSE AVEC SES EXTREMITES REDUCTRICE ET NON REDUCTRICE.	38
FIGURE 2-22. REPRESENTATION DE L'ORGANISATION CRISTALLINE AU SEIN D'UNE FIBRE DE CELLULOSE. ADAPTEE DE [141].	39
FIGURE 2-23. IMAGES DE MICROSCOPIE PAR TRANSMISSION D'UNE DISPERSION SECHEE DE NANOCRISTAUX DE CELLULOSE DERIVEE DE (A) TUNICIER (B) BACTERIENNE (C) RAMIE (D) SISAL. [146]	41
FIGURE 2-24 . ÉVOLUTION DU DEGRE DE POLYMERISATION ET DE LA CRISTALLINITE DES NCC OBTENUS PAR HYDROLYSE ACIDE DE LA PATE DE BOIS RESINEUX A DIFFERENTES CONCENTRATIONS, D'APRES BÖRJESSON, 2015 [141].	44
FIGURE 2-25. MODIFICATIONS COURANTES UTILISEES POUR FONCTIONNALISER LES NCC (SENS HORAIRE), D'APRES MOON, 2011 ; SULFATATION PAR H_2SO_4 , ESTERIFICATION PAR UN HALOGENURE, ESTERIFICATION PAR L'ANHYDRIDE MALEIQUE, ETHERIFICATION PAR LES EPOXYDES, CARBAMATION PAR LES ISOCYANATES, ACIDE CARBOXYLIQUE FORME PAR OXYDATION TEMPO, CARBOXYMETHYLATION PAR DES ACIDES ACETIQUES HALOGENES ET SILYLATION PAR DES CHLOROSILANES. (IMPRIME AVEC PERMISSION DE ELSEVIER AVEC NUMERO D'AUTORISATION 4857790716124) [49].	46
FIGURE 2-26. ESTERIFICATION ENTRE UN ACIDE CARBOXYLIQUE ET UN ALCOOL.....	47
FIGURE 2-27. MODIFICATIONS COURANTES UTILISEES POUR FONCTIONNALISER LES CNC SELON LES SITES PRIVILEGES. [146].	48
FIGURE 2-28.ÉTHERIFICATION ENTRE UN ALCOOL ET 2,3- EPOXYPROPYL) TRIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE, CATALYSEE PAR NaOH.....	49
FIGURE 2-29. SILYLATION DE LA CNC PAR UN COMPOSE ORGANOSILICATE DE LA FORME $\text{RR}'\text{R}''\text{SiX}_3$ A LA SURFACE DE LA CNC.	49
FIGURE 3-1. ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DU REACTEUR DBD	56

FIGURE 3-2 : LES ENCEINTES DBD LORSQUE LE PLASMA EST ALLUME. SUR LA GAUCHE : UNE CONFIGURATION DBD PLAN-PLAN. SUR LA DROITE : UNE CONFIGURATION CYLINDRIQUE.....	57
FIGURE 3-3. OSCILLOGRAMME D'UNE DECHARGE N ₂ /N ₂ O (V=7V _{PP} , F=2 KHZ).....	58
FIGURE 3-4. EXEMPLE D'UN SPECTRE TOTAL MESURE DANS LE CAS D'UNE DBD DANS L'ARGON ENTRE 250 ET 850 NM	59
FIGURE 4-1. DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE (DBD) REACTOR SCHEME. THE FIGURE IS NOT AT THE REAL SCALE.	70
FIGURE 4-2. CURRENT CURVES OF N ₂ /N ₂ O PLASMAS (WITHOUT TiO ₂ SUSPENSION) OBTAINED AT DIFFERENT VOLTAGES.	72
FIGURE 4-3. OPTICAL EMISSION SPECTRA IN ATMOSPHERIC N ₂ /N ₂ O DBD WITH AND WITHOUT INTRODUCTION OF TiO ₂ NANOPARTICLES DISPERSED IN ISOPROPANOL.	73
FIGURE 4-4. TOP VIEW OF SEM IMAGES OF DEPOSITED FILMS AT: (A) 3.2 kV, (B) 4.2 kV, (C) 6 kV (D) 8 kV AND (E) ZOOM OF THE FORMED AGGLOMERATED PARTICLES AT 8 kV.	74
FIGURE 4-5. SURFACE COVERAGE AS A FUNCTION OF APPLIED VOLTAGE.	75
FIGURE 4-6. (A) HRTEM IMAGES OF TiO ₂ NANOPARTICLE POWDER BEFORE PLASMA TREATMENT, (B) CORE@SHELL TiO ₂ NANOPARTICLES IN TiO ₂ BASED-NANOCOMPOSITE DEPOSITED WITH AP-DBD AT 8 kV, INSET: ENLARGED IMAGE OF THE TREATED TiO ₂ (8 kV) WITH CORE-SHELL STRUCTURE.....	76
FIGURE 4-7. XRD PATTERNS OF TiO ₂ POWDER AND OF AS DEPOSITED TiO ₂ BASED NANOCOMPOSITES TREATED AT 3.2, 5.2 AND 8 kV.....	77
FIGURE 4-8. (A) XPS SURVEY SPECTRA OF TiO ₂ AND OF AS DEPOSITED TiO ₂ @C NANOCOMPOSITES AND (B) ATOMIC CONCENTRATION OF ELEMENTS ON THE SURFACE AT DIFFERENT APPLIED VOLTAGES (FULL SYMBOLS CORRESPOND TO TiO ₂ POWDER).	78
FIGURE 4-9. DECONVOLUTED CORE-LEVEL XPS SPECTRA SHOWING C (1S) PEAKS OF (A) TiO ₂ NPS POWDER, (B) AS DEPOSITED TiO ₂ @C NANOCOMPOSITE DEPOSITED AT 8 kV AND (C) ATOMIC CONCENTRATION OF C (1S) COMPONENTS VS. APPLIED VOLTAGE.....	79
FIGURE 4-10. DECONVOLUTED CORE-LEVEL XPS SPECTRA SHOWING THE Ti (2P) PEAKS OF (A) TiO ₂ NPS POWDER, (B) TiO ₂ @C NANOCOMPOSITE AT 8 kV; (C) ATOMIC CONCENTRATION OF Ti (2P) COMPONENTS VS. APPLIED VOLTAGE.....	80
FIGURE 4-11. WCA (SQUARES) AND ROUGHNESS FACTOR (CIRCLES) OF TiO ₂ NPS POWDER (FULL SYMBOLS, REF.) AND TiO ₂ @C NANOCOMPOSITES (OPEN SYMBOLS). (WCA ERROR BAR IS 1-1.5°).....	81
FIGURE 5-1. SCHEMATIC DRAWING OF THE DBD PLASMA REACTOR USED FOR CNC FILM FUNCTIONALIZATION.	88
FIGURE 5-2. XRD PATTERNS OBTAINED FOR THE UNEXPOSED CNC FILM (REF) AND THOSE EXPOSED TO AR/CH ₄ , AR/NH ₃ AND AR/SiH ₄ PLASMAS.	90

FIGURE 5-3. PHOTOS OF WATER DROPLETS AND WCA MEASUREMENTS ON CNC FILMS EXPOSED TO AR/CH ₄ PLASMA [(A) AND (B)], AR/NH ₃ PLASMA [(C) AND (D)] AND AR/SiH ₄ PLASMA [(E) AND (F)] FOR VARIOUS EXPOSURE TIMES. THE WATER DROPLET ON AN UNTREATED CNC FILM IS ALSO SHOWN FOR COMPARISON (REF).	92
FIGURE 5-4. (A) XPS SPECTRA OF UNEXPOSED (REF) AND AR/CH ₄ PLASMA-EXPOSED CNC FILMS FOR 1-, 8-, 18- AND 30-MIN EXPOSURE TIMES. (B) ATOMIC CONCENTRATION (C, O) OF AR/CH ₄ PLASMA-EXPOSED CNC FILMS AS A FUNCTION OF THE EXPOSURE TIME.	93
FIGURE 5-5. DECONVOLUTED C 1S PEAK OF XPS SPECTRA FOR (A) UNEXPOSED CNC FILM (REF) AND CNC FILMS EXPOSED TO AR/CH ₄ PLASMA DURING (B) 1 MIN, (C) 8 MIN AND (D) 30 MIN EXPOSURE TIMES. THE CHI (χ) SQUARE OF THE FIT IS INDICATED IN EACH FIGURE.	94
FIGURE 5-6. PERCENTAGE OF BONDS OBTAINED FROM THE DECONVOLUTED C 1S PEAK AS A FUNCTION OF AR/CH ₄ PLASMA EXPOSURE TIME.	95
FIGURE 5-7. AFM IMAGES (5 × 5 μm^2) OF CNC FILMS: (A) UNEXPOSED SURFACE (REF) AND (B-E) AR/CH ₄ PLASMA-EXPOSED SURFACE (1, 8, 18 AND 30MIN EXPOSURE TIMES, RESPECTIVELY).	96
FIGURE 5-8. ATOMIC CONCENTRATION (C, O, N, Na, S) OF AR/NH ₃ PLASMA-EXPOSED CNC FILMS AS A FUNCTION OF THE EXPOSURE TIME.	97
FIGURE 5-9. PERCENTAGE OF BONDS OBTAINED FROM THE DECONVOLUTED C 1S PEAK AS A FUNCTION OF AR/NH ₃ PLASMA EXPOSURE TIME.	98
FIGURE 5-10. AFM IMAGES (5 × 5 μm^2) OF THE SURFACE MORPHOLOGY OF AR/NH ₃ PLASMA-EXPOSED CNC FILMS FOR (A) 1, (B) 30, AND (C) 60 MIN.	99
FIGURE 5-11. ATOMIC CONCENTRATION (C, O, Si) OF AR/SiH ₄ PLASMA-EXPOSED CNC FILMS AS A FUNCTION OF THE EXPOSURE TIME.	100
FIGURE 5-12. DECONVOLUTED Si 2P PEAK OF XPS SPECTRA FOR AR/SiH ₄ PLASMA-EXPOSED CNC FILMS FOR (A) 1, (B) 2, AND (C) 3 MIN. THE CHI (χ) SQUARE OF THE FIT IS INDICATED IN EACH FIGURE. (D) PERCENTAGE OF BONDS OBTAINED FROM THE DECONVOLUTED Si 2P PEAK AS A FUNCTION OF AR/SiH ₄ PLASMA EXPOSURE TIME.	101
FIGURE 6-1. SCHEME OF THE EXPERIMENTAL SETUP.	108
FIGURE 6-2. EMISSION SPECTRA OF AN AR/CH ₄ AND B AR/SiH ₄ PLASMAS IN THE PRESENCE AND ABSENCE OF CNCs.	110
FIGURE 6-3. XRD PATTERNS OF THE UNTREATED POWDER (REF.) AND PLASMA TREATED CNCs.	112
FIGURE 6-4. FTIR SIGNAL OF REFERENCE CNCs, CNC-METHANE, CNC-SILANE AND CNC-METHANE/SILANE TREATED POWDER.	114

FIGURE 6-5. XPS SURVEY OF REFERENCE CNCs, CNC-METHANE, CNC-SILANE AND CNC-METHANE/SILANE TREATED CNC POWDER.	115
FIGURE 6-6. XPS FITTED SPECTRA OF C(1S) PEAK OF A) REFERENCE CNCs AND B) CNC-METHANE C) CNC-SILANE AND D) CNC-METHANE/SILANE TREATED POWDER.	116
FIGURE 6-7. WCA MEASUREMENTS ON A POWDER BED FORMED WITH THE UNTREATED (REFERENCE), AND CNC-METHANE, CNC-SILANE AND CNC-METHANE/SILANE TREATED POWDER.	117
FIGURE 6-8. DISPERSION TESTS OF THE UNTREATED (REF.) AND PLASMA-TREATED CNC-METHANE, -SILANE IN A WATER, B DMSO AND C DCM.	119
FIGURE 6-9. SEM IMAGE OF UNTREATED CNCs.	119

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : ORDRES DES GRANDEURS DES CARACTERISTIQUES D'UN CANAL DE DECHARGE FILAMENTAIRE	11
TABLEAU 2 : PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE LA DECHARGE DE TOWNSEND A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE POUR UNE DISTANCE INTERELECTRODES DE 1 MM DANS L'AZOTE. [18]	14
TABLEAU 3 : CONCENTRATION CRITIQUE DES CONTAMINANTS POUR LA TRANSITION DBDT-DBDF DANS L'AZOTE.	15
TABLEAU 4 : QUELQUES REACTIONS AU SEIN D'UN PLASMA [46].....	18
TABLEAU 5 : QUELQUES EXEMPLES DES GAZ PLASMAGENES A UTILISER VERSUS DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS SOUHAITES.	25
TABLEAU 6 : COMPARAISON ENTRE LES TECHNIQUES DE MESURE DE FACTEUR DE FORME DES NCC.....	42
TABLEAU 7 : CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES DES NCC ISSUS DE DIFFERENTS SUBSTRATS CELLULOSIQUES.	43
TABLEAU 8 : EXPERIMENTAL CONDITIONS USED FOR PLASMA FUNCTIONALIZATION OF CNC FILMS IN AR/CH ₄ , AR/NH ₃ AND AR/SiH ₄ DBD PLASMAS. PREMIXED GASES WERE USED.	89
TABLEAU 9: CRYSTALLINITY INDEX AND CRYSTALLITE SIZE FOR THE UNEXPOSED CNC FILM (REF) AND THOSE EXPOSED TO AR/CH ₄ , AR/NH ₃ AND AR/SiH ₄ PLASMAS.....	91
TABLEAU 10 : CRYSTALLINITY INDEX AND CRYSTALLITE SIZE FOR UNTREATED AND TREATED CNC POWDER.	113
TABLEAU 11 : PERCENTAGE OF C, O, AND SI IN UNTREATED CNC POWDER AND IN CNCs TREATED IN METHANE, SILANE AND METHANE/SILANE.....	115

LISTE DES ABRÉVIATIONS

NCC : Nanocristaux de cellulose

CNF : Nanofibrilles de cellulose

DBD : Décharge à Barrière Diélectrique

DBDT: Décharge à Barrière Diélectrique Townsend

DBDF: Décharge à Barrière Diélectrique filamentaire

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique à transmission

DRX : Diffraction des rayons X

AFM : Microscope à force atomique (Atomic force microscopy)

XPS : Spectrométrie photoélectronique X (X-ray photoelectron spectroscopy)

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

DLS : Dynamic light scattering

RMN : Résonance magnétique nucléaire

PVD : Dépôt physique par phase vapeur (Physical vapor deposition)

IPA : Isopropyl alcohol ou isopropanol

HMDSO : Hexaméthylsiloxane

TTIP : Titanium tetraisopropoxide

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

IC : Indice de cristallinité

UV : Ultra-Violet

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE

La notion de fonctionnalisation des surfaces recouvre, dans le milieu académique ou industriel, un grand nombre de procédés ou gammes de traitement dont l'objectif est de conférer à la surface traitée soit des propriétés physico-chimiques particulières (composition, adhérence, mouillabilité ...), soit des propriétés mécaniques ou géométriques spécifiques (rugosité, contraintes superficielles, caractéristiques tribologiques...).

Le secteur des fonctionnalisations et traitements de surface connaît depuis deux ou trois décennies une évolution technologique remarquable provoquée par de nouvelles revendications techniques et/ou réglementaires ou par de récents développements industriels.

L'importance de ce secteur résulte non seulement de ses vastes domaines d'applications, mais aussi de son interdisciplinarité ; celle-ci concerne en effet la plupart des domaines scientifiques et technologiques. Il permet de concevoir et d'effectuer de nouveaux concepts de traitement des surfaces tout en améliorant la durabilité, la qualité et la fiabilité des produits existants déjà. Les revêtements et traitements de surface sont donc générateurs de progrès et, à ce titre, ils doivent être intégrés dans tout processus d'élaboration, dès les premiers stades de la conception d'un projet.

L'objet de l'ensemble des publications (articles scientifiques, livres, chapitres de livres, brevets) traitant ce sujet, à partir des différents types de surface et dans un esprit scientifique et technologique, est :

- de définir les principales propriétés de la surface initiale ;
- de décrire brièvement les méthodes possibles pour la caractériser et quantifier ses propriétés ;
- de déterminer les procédés de revêtements et de traitements qui rendent possible la modification ou la fonctionnalisation, afin que la surface du matériau puisse répondre aux nouvelles exigences fonctionnelles et satisfaire à la demande de durabilité du matériau.

La surface peut être observée différemment, suivant qu'on s'y intéresse du point de vue soit théorique, soit pratique. Nous tenons compte de ces deux approches, d'autant plus qu'elles sont très souvent complémentaires. La surface peut être définie comme une discontinuité dans l'arrangement des atomes du solide, ce qui confère à ceux situés sur la couche externe une énergie intrinsèque supérieure à ceux disposés dans le volume ; ceci va avoir pour résultat une très grande réactivité des atomes de la couche externe et/ou un réarrangement de leur distribution ou liaison. En ne changeant que les propriétés de surface d'un matériau, il sera donc possible de réaliser des matériaux uniques. Pour ces raisons, les procédés de modification de surface pouvant changer les propriétés de ces matériaux avec des coûts compétitifs en

produits à grande valeur ajoutée pour des utilisations de haute technologie sont devenus une partie importante de l'industrie. Pour changer les propriétés de surface, plusieurs techniques ont été développées afin de modifier la chimie de surface de manière sélective. Parmi ces procédés, on trouve :

- Les traitements par chimie humide (tel que : la gravure chimique, , le traitement acide ...)
- Les traitements par procédés physiques (comme la pulvérisation réactive, procédés de traitement à l'oxygène, traitement par plasma)
- Les traitements de nature biologique (conjugaison de biomolécules)
- Les méthodes mécaniques (c.-à-d., rugosité mécanique de la surface).

Ces traitements peuvent être appliqués pour atteindre différents objectifs :

- Produire des groupements fonctionnels spécifiques à la surface
- Accroître l'énergie de surface
- Changer la mouillabilité de surface
- Éliminer les contaminants de surface
- Augmenter ou réduire la rugosité de la surface
- Rendre les surfaces imperméables aux gaz et aux liquides

Les techniques de modification de surface par plasma permettent de modifier les propriétés de surface sans changer les propriétés du matériau en volume. Cette approche est idéale notamment pour les matériaux thermosensibles comme les polymères. Un autre intérêt des traitements plasma est qu'ils sont facilement contrôlables en changeant les conditions opératoires qui modifient les propriétés du plasma.

Les applications des traitements plasma sont nombreuses et incluent notamment

- (1) le nettoyage/stérilisation
- (2) la création d'une nouvelle chimie de surface
- (3) le dépôt d'un film mince sur la surface
- (4) la création de sites réactionnels.

Cependant, beaucoup de procédés plasmas utilisés actuellement pour traiter ou modifier les propriétés de surfaces des matériaux se réalisent à basse pression. Ces méthodes fonctionnent très bien, mais nécessitent incontestablement des enceintes sous vide poussé qui font grimper les coûts des traitements et par

conséquent peu pratique : des temps de pompages pour atteindre le vide voulu qui peuvent atteindre des heures afin de traiter un seul échantillon, ce qui les empêche d'être étendus comme technique à une échelle industrielle. Ce travail vise à déterminer le potentiel des plasmas à pression atmosphérique pour le traitement de surface à grande échelle, en continu, avec un faible coût.

Dans ce projet de thèse, nous nous intéressons au développement de nanocomposites de différentes natures (organiques ou inorganiques) en fonctionnalisant leur surface au moyen d'un plasma froid à la pression atmosphérique. Ce type de plasma nous a permis à la fois de modifier la surface sans toucher au volume, soit en créant des fonctions de surface sur le matériau ou en réalisant une coquille autour de celui-ci.

Un plasma constitue une source de particules propice à la transformation de surface, due à la grande variété de ses composants (ions, électrons, photons, radicaux, espèces excitées) qui peuvent induire des réactions chimiques dans le volume du plasma et à l'interface avec les surfaces solides. On s'est basé principalement sur deux façons pour modifier les propriétés de la surface par plasma : la modification de la chimie de surface qui induit les fonctionnalités voulues sur du matériau et le dépôt par plasma qui consiste à recouvrir le matériau d'une couche mince dotée de la fonctionnalité désirée. Dans le premier cas, la composition chimique initiale de la surface va jouer un rôle important sur l'efficacité du traitement, alors que dans le cas du dépôt, on peut espérer s'affranchir des effets du substrat pour obtenir un procédé à peu près indépendant du substrat traité. Nous avons travaillé avec des matériaux organiques dont la température de fusion est peu élevée (150-300°C) comme les nanocristaux de cellulose (NCC), ainsi qu'avec un semi-conducteur, le dioxyde de titane (TiO_2). La tendance actuelle étant la mise en place d'une filière industrielle de création compétitive et durable de nanocomposites de nouvelle génération, l'innovation est par conséquent dirigée sur le développement de nouveaux matériaux performants. Ce travail consiste à élaborer de nouveaux revêtements composites en utilisant différents types de matériaux sous différentes formes. Dans ce contexte, des procédés simples basés sur une décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique (AP-DBD) ont été développés pour fonctionnaliser la surface de dioxyde de titane (TiO_2) et la nanocellulose (NCC). Le manuscrit se subdivise en 4 chapitres.

Le chapitre **2** est une revue critique de la littérature. Le but étant de positionner nos travaux par rapport à ceux déjà traités dans la littérature et de définir les notions fondamentales nécessaires à une bonne compréhension des mécanismes mis en jeu. Entre autres, le principe de fonctionnement des AP-DBD et les différentes configurations existantes sont abordés. Les traitements de surface par DBD sur des surfaces polymères et sur des poudres seront aussi exposés.

Le chapitre **3** est dédié à la méthodologie suivie pour mener ce travail de thèse. Il se subdivise en trois parties. La première vise à décrire les deux réacteurs DBD (plan-plan et cylindrique) utilisés pour mener à

bien ce projet incluant le dispositif électrique et le système d'introduction des précurseurs et des gaz. Par la suite, les méthodes utilisées pour la caractérisation du plasma (optique et électrique) seront exposées. Les techniques de caractérisation des matériaux : morphologiques (microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET)), structurales (Diffraction des rayons X(DRX), microscopie à force atomique (AFM)), chimiques (spectroscopie à photoélectron X (XPS), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)), ainsi que les tests de mouillabilité (WCA) et de dispersion seront détaillés.

Dans le chapitre 4, la formation de nanocomposites superhydrophiles à base de dioxyde de titane (TiO_2) a été étudiée. Nous avons démontré qu'en utilisant un plasma AP-DBD avec un mélange gazeux $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ sur un aérosol de TiO_2 dans l'isopropanol (IPA), nous créons des coquilles de $\text{TiO}_2 @ \text{C}$ qui dotent la surface d'un caractère superhydrophile. Les résultats de ce travail ont fait l'objet de l'article N°1 intitulé : **Atmospheric plasma dielectric barrier discharge: a simple route to produce superhydrophilic $\text{TiO}_2 @ \text{carbon nanostructures}$.**

Dans le cadre d'une collaboration avec le consortium «FPInnovation» et le leader mondial de la nanocellulose «Cellulforce », nous nous penchons sur le traitement de surface hydrophile de la nanocellulose dans le but de l'incorporer ultérieurement dans des matrices polymères afin d'améliorer leurs propriétés. Les résultats sont présentés dans le chapitre 5 où nous avons étudié l'influence des paramètres du plasma sur les propriétés des NCC sous forme de films, incluant la cristallinité, la chimie de surface ainsi que la topographie et, enfin, la mouillabilité des surfaces. Les résultats de ces expériences seront présentés sous la forme de l'article N°2 sur : « **Functionalization of Cellulose Nanocrystal Films Using Non-Thermal Atmospheric—Pressure Plasmas** ».

Dans le chapitre 6, les mélanges gazeux qui permettent l'hydrophobisation de surface de NCC films ont été appliqués aux NCC sous forme de granules (poudres) pour vérifier l'efficacité de la fonctionnalisation. De plus, les NCC non modifiés et fonctionnalisés ont été insérés dans des matrices non polaires afin d'étudier leur dispersion. Les résultats de cette étude sont présentés sous forme de l'article N°3 : « **Functionalization of Cellulose Nanocrystal powder using Non-Thermal Atmospheric—Pressure Plasmas** ».

En somme, l'alliance des compétences et des moyens offerts à l'INRS m'a permis d'aborder les problèmes reliés aux modifications de surfaces de façon originale et efficace. Ce projet de recherche a donc permis de faire avancer les connaissances sur la fonctionnalisation de surface par plasma à la pression atmosphérique, plus précisément par des décharges à barrières diélectriques qui s'avèrent une option très prometteuse, peu coûteuse, rapide et contrôlable en temps réel.

CHAPITRE 2 : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Le but de ce travail est l'étude d'une décharge à barrière diélectrique (DBD) homogène à pression atmosphérique dans l'optique de développer un procédé de fonctionnalisation de surface. Ce chapitre a donc pour objectif de définir le contexte global d'un plasma froid. Nous décrivons les différentes applications de traitements de surface pour lesquelles un plasma froid peut être utilisé, et nous continuerons avec la description des spécificités engendrées par l'utilisation de la pression atmosphérique. Par la suite une brève revue de la littérature sur les deux matériaux utilisés lors de ce travail, soit le dioxyde de titane (TiO_2) et la nanocellulose (NCC), sera présentée.

2.1. Décharges à barrière diélectriques : principe et fonctionnement

En 1928, le physicien américain Langmuir proposa le terme « plasma » pour désigner un gaz ionisé macroscopiquement neutre, c'est-à-dire constitué de particules chargées (ions et électrons) en nombre à peu près égal. Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière faisant suite à l'état solide, liquide et gazeux. On estime que les plasmas constituent la plus grande partie de la matière visible de l'univers (99 %). On les classe généralement en deux catégories : les plasmas naturels (étoiles, éclairs, aurores boréales, ionosphère...) et les plasmas artificiels (écrans de télévision, tubes fluorescents pour l'éclairage, soudure à l'arc...). La *Figure 2.1* présente les différents types de plasma en fonction de leurs températures électroniques et de leurs densités respectives.

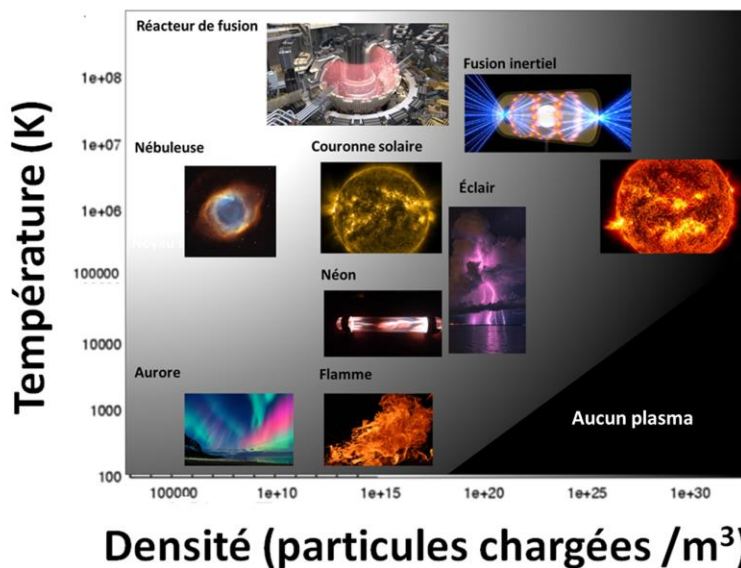


Figure 2-1. Température électronique des types de plasma en fonction de leurs densités électroniques. Adaptée de [1]

Les plasmas peuvent être classés en fonction de leur densité, leur degré d'ionisation et la température électronique. Le degré d'ionisation α se définit comme :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n}$$

n_e : nombre d'électrons libres par unité de volume, n_n : nombre de neutres par unité de volume.

En laboratoire, l'ionisation peut être obtenue par exemple en soumettant le gaz à un champ électromagnétique. Si ce champ est d'intensité suffisante, quelques électrons sont alors accélérés. Lorsque leur énergie dépasse le seuil d'ionisation des atomes et molécules du gaz, une avalanche électronique s'ensuit, entraînant ainsi la formation d'un plasma. Les « **plasmas chauds** » tels que ceux rencontrés en fusion thermonucléaire par confinement magnétique sont fortement ionisés, avec des ions et des électrons dont la température peut atteindre plusieurs dizaines de millions de degrés. À l'inverse, les « **plasmas froids** » tels que les décharges dans les gaz ne sont généralement pas en équilibre thermodynamique. Les particules neutres du plasma ont typiquement des températures qui vont de la température ambiante jusqu'à quelques centaines (voire quelques milliers) de degrés alors que les électrons sont beaucoup plus chauds (jusqu'à une dizaine 10^5 °C typiquement). Le plasma est très faiblement ionisé (10^{-7} à 10^{-2} électrons).

Comment éviter le passage à l'arc à la pression atmosphérique ?

Soumis à un champ électrique adéquat, un gaz entre deux électrodes peut s'ioniser créant ainsi un plasma. L'exemple que nous connaissons tous est le tube fluorescent d'éclairage qui est en fait une décharge à basse pression contenant de l'argon dans lequel on introduit une trace de mercure. Lorsque le plasma est allumé, le mercure émet un rayonnement dans l'ultra-violet (UV) lointain qui interagit avec les parois recouvertes d'un matériau fluorescent et est alors converti en un spectre quasi continu.

À pression atmosphérique, la décharge peut résulter en la formation locale d'arcs électriques que l'on souhaite éviter, car non seulement ils introduisent des inhomogénéités spatiales, mais ils sont également dommageables pour les matériaux thermosensibles à cause de la température élevée localement du gaz. De nombreuses solutions existent pour éviter cette transition vers l'arc et ainsi garder la température de la décharge proche de la température ambiante. Parmi lesquelles on peut citer :

2.1.1. Diminution du produit p.d.

On définit p.d. comme le produit de pression de travail (p) et la distance interélectrodes ou le gap gazeux (**d**). Pour de faibles valeurs p.d. (quelques dizaines de Torr.cm), le claquage est de type Townsend. La durée de claquage est de l'ordre de la μ s, et la surface de la décharge est égale à celle des électrodes. [2] Pour des valeurs du produit p.d. plus élevés, le claquage observé est de type streamer ce qui conduit à une décharge

de faible rayon très localisée et non homogène. L'échelle de temps de ce claquage est de l'ordre de la nanoseconde (ns) [3].

Dans ce dernier cas, le mécanisme de création est dû à l'avalanche électronique (avalanche primaire) générée lorsque le gaz est placé dans un champ électrique (*Figure 2.2-a*). Ces électrons primaires peuvent accumuler de l'énergie et entrer en collision avec d'autres atomes, qui s'ionisent alors à leur tour. Cette avalanche a pour effet l'augmentation du champ électrique en tête et en queue de l'avalanche, qui se répand d'autant plus rapidement vers l'anode (*Figure 2.2-b*). Ainsi, le canal se disperse vers la cathode et l'anode jusqu'à relier les deux surfaces par un canal légèrement ionisé transformant le streamer en microdécharge (*Figure 2.2-c*). De la sorte, la réduction de la distance interélectrodes à pression atmosphérique permet d'éviter la transition de l'arc.

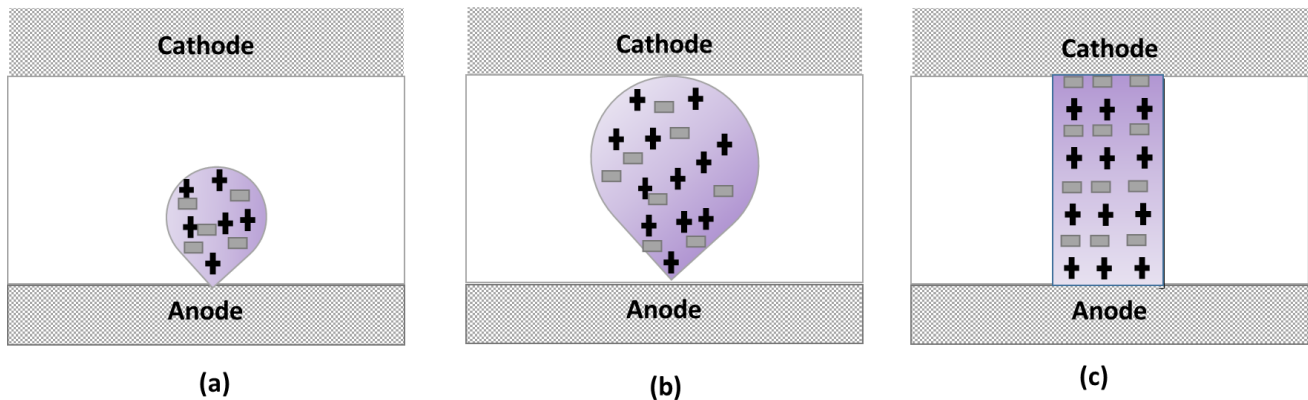


Figure 2-2. Évolution d'un canal de décharge : (a) streamer (b) évolution du streamer et (c) microdécharge. Adaptée de [4].

2.1.2. Utilisation de l'effet couronne

Les décharges par effet couronne, aussi appelées corona, se manifestent lorsque la tension appliquée entre deux électrodes séparées par un isolant est assez élevée pour provoquer un courant de fuite, mais pas assez pour causer un claquage de l'isolant. Cette technique est réalisable lorsque le rayon de courbure d'une électrode est très faible devant la distance interélectrodes. De cette manière, une répartition non homogène du champ électrique est obtenue. Différentes configurations de décharges couronnes existent, à savoir pointe-plan ou fil-cylindre [5] [3].

2.1.3. Insertion d'une barrière diélectrique

Pour remédier au problème de passage à l'arc, les électrodes peuvent être recouvertes d'un diélectrique ce qui donne lieu à une décharge contrôlée par barrière diélectrique [6] [7]. Les premiers travaux sur ces décharges datent de plus d'un siècle. En 1857, Siemens publie ces travaux de génération d'ozone avec la

DBD [8]. Lors de l'application d'une tension, le rôle des barrières diélectriques est de répartir les charges accumulées sur leurs surfaces. Ceci permet de générer un champ électrique inverse à celui appliqué, ce qui permettra l'extinction de la décharge avant le passage à l'arc. Par conséquent, on obtient une décharge stable bien distribuée sur la surface.

Dans la littérature, on trouve une multitude de matériaux utilisés comme diélectriques, les plus couramment utilisés sont le verre, le quartz, l'alumine, les couches de polymères et certaines céramiques. Afin d'initier une décharge dans un espace interélectrodes de plusieurs centaines de microns à plusieurs centimètres, une différence de potentiel de dizaines de kV est nécessaire. Puisqu'à haute fréquence, la limitation du courant par la barrière diélectrique devient de moins en moins efficace, la DBD est normalement utilisée entre des fréquences de 50 Hz et 500 kHz [9] [8].

Toutes décharges pour lesquelles un courant passe entre deux électrodes métalliques, dont au moins un est couvert par un diélectrique, sont appelées DBD. Sur la *Figure 2-3*, nous exposons les configurations les plus connues.

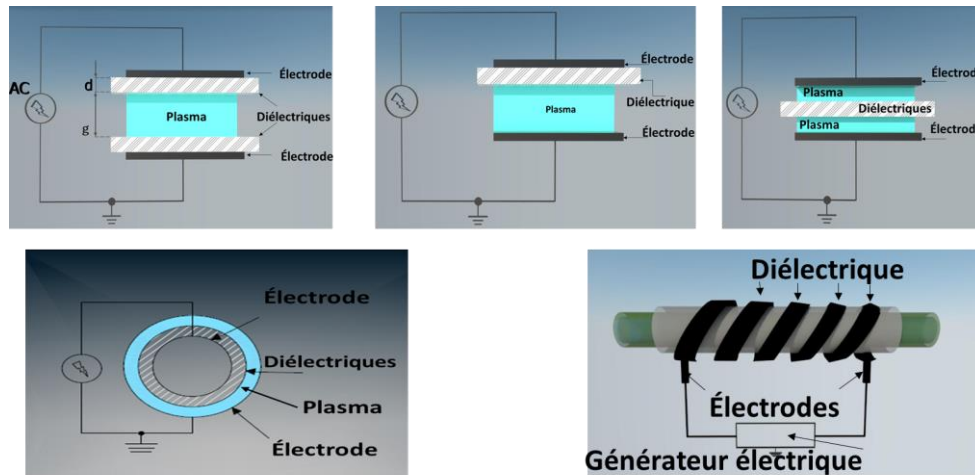


Figure 2-3. Types de configuration de barrière diélectrique [10].

2.2. Les types de décharges à barrières diélectriques

2.2.1. Les décharges contrôlées par barrière diélectrique (DBD)

Le phénomène d'amorçage d'une décharge à barrière diélectrique est illustré étape par étape sur la *Figure 2-2.2*. La première étape consiste en la formation d'un canal conducteur lorsque la tension appliquée entre les deux électrodes devient égale à la tension de claquage du gaz (*Figure 2.2*). [11] [8]. Or, à la pression atmosphérique et en raison du faible libre parcours moyen, l'augmentation du courant entre ces deux électrodes métalliques entraîne généralement la formation d'une avalanche électronique qui se développe en arc, synonyme de plasma en équilibre thermodynamique [12]. Grâce à la présence du diélectrique, une

chute du potentiel entraîne l'extinction de la décharge. On considère souvent la DBD comme une capacité en série avec l'espace du gaz. L'analogie électrique est schématisée sur la *Figure 2-4*. Le diélectrique est considéré comme l'isolant d'un condensateur C_{ds} , dont les armatures sont d'un côté la décharge et de l'autre l'électrode.

Une augmentation de la tension V_{ds} sur le diélectrique solide est induite par l'accumulation des charges à sa surface. Toutefois, si cette tension devient plus élevée que la tension appliquée V_a , cela entraîne l'amorçage d'une microdécharge. L'apparition de cette dernière permet une diminution brusque de la tension appliquée sur le gaz V_g , induisant ainsi l'extinction de la décharge. L'utilisation de ce diélectrique permet alors d'empêcher la transition à l'arc.

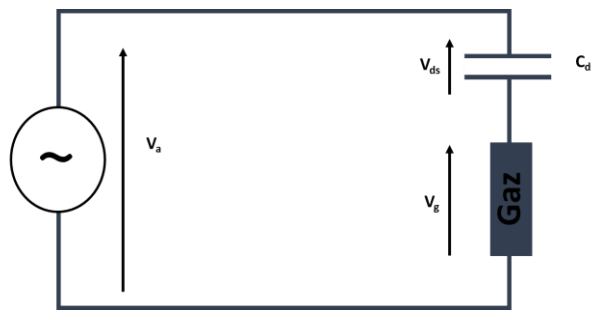


Figure 2-4. Analogie électrique d'une DBD.

2.2.2. Les types de DBD à la pression atmosphérique

Deux conditions doivent être satisfaites pour assurer l'existence d'une décharge, à savoir la présence d'espèces chargées dans le gaz et l'application d'une tension suffisamment élevée entre les électrodes. Selon le mécanisme de claquage de gaz mis en œuvre, les DBDs peuvent être classées en deux différentes catégories (détaillées ci-dessous). Tout claquage implique la formation d'avalanche électronique. Celle-ci est créée lorsqu'un gaz est mis sous un champ électrique suffisamment élevé pour permettre l'ionisation de ses molécules [12]. Ce mécanisme dépend principalement du produit p.d. (défini précédemment)

2.2.2.1. Décharge par barrière diélectrique de type streamer ou filamentaire

Des électrons libres, ou électrons germes, sont des particules chargées naturellement, présentes dans un gaz et qui se dirigent vers l'anode lors de l'application d'un champ extérieur. Ces électrons rentrent en collisions inélastiques (excitation, dissociation et ionisation du gaz) avec les molécules de gaz et perdent de leurs énergies. Chaque collision ionisante provoque la formation d'un nouvel électron qui est accéléré à son tour et vient impacter les molécules. Ce processus répétitif permet une amplification exponentielle du nombre d'électrons et d'ions positifs. C'est le phénomène de l'avalanche électronique (*Figure 2.2-a*). La

masse des électrons est beaucoup plus faible que celle des molécules de gaz. Ainsi, la mobilité des électrons est beaucoup plus grande que celle des ions générés lors d'une avalanche. En raison de cette différence de masse et sous l'action d'un champ extérieur, les électrons dérivent beaucoup plus vite que les ions. Les charges positives et négatives seront séparées en générant un champ d'espace (*Figure 2.2-b*). Afin de rendre possible une avalanche d'électrons lors de l'application d'un champ électrique, l'électron doit pouvoir obtenir une énergie au moins égale à l'énergie d'ionisation du gaz sur sa longueur moyenne de libre parcours (distance moyenne sur laquelle un électron ne rencontre pas de molécules). Lorsque le nombre de paires d'ions-électrons formés près de l'anode atteint une valeur critique (environ 10^8 , critère de Raether [13] ou Meek [14]), le champ électrique induit par la séparation des charges devient du même ordre de grandeur que le champ électrique appliqué. Dans ces conditions, la zone de séparation des charges pourra se propager vers l'anode, générant ainsi une ionisation, appelée **streamer**. Sur le plan électrique, ceci se traduit par une impulsion de courant multiple ou chaque streamer se traduit par un pic de courant. Ce phénomène amène à une décharge, appelée décharge filamentaire, dont les caractéristiques sont résumées dans le *Tableau 1* [8] [15],[16]. L'oscillogramme du courant et de la tension d'une décharge filamentaire est présenté sur la *Figure 2.5*, ainsi qu'une photographie rapide d'une décharge filamentaire sur la *Figure 2.6*.

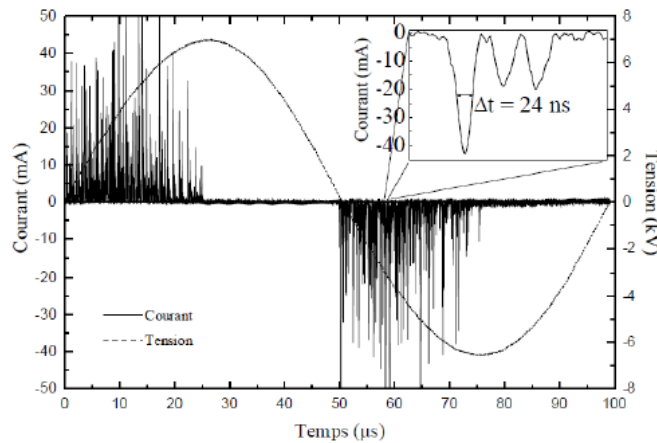


Figure 2-5. Oscillogramme d'une décharge filamentaire dans l'azote (f=10 kHz) [28].

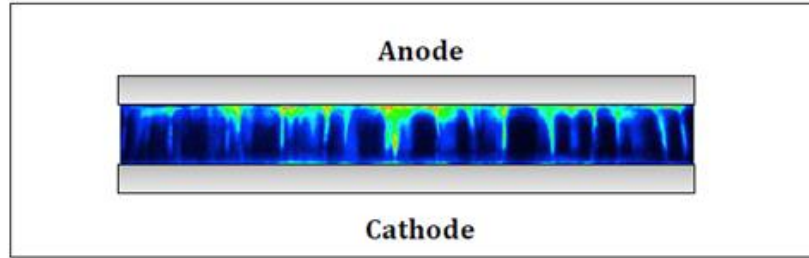


Figure 2-6. Photographie rapide d'une décharge filamentaire [18].

Durée (ns)	1-10
Vitesse de propagation (cm.s ⁻¹)	10 ⁸
Rayon d'un filament (mm)	0.1
Densité de courant (A.cm ⁻²)	100-1000
Densité électronique (cm ⁻³)	10 ¹⁴ -10 ¹⁵
Énergie électronique moyenne (eV)	1-10

Tableau 1 : Ordres des grandeurs des caractéristiques d'un canal de décharge filamentaire

2.2.2.2. Décharge par barrière diélectrique de type Townsend

L'un des avantages de travailler avec des DBDs est de pouvoir œuvrer à des pressions atmosphériques. Les DBDs permettent ainsi la fonctionnalisation des surfaces à grande échelle (en ligne de production) sans devoir utiliser des systèmes de pompage, qui sont généralement très coûteux. En revanche, travailler avec de telles pressions implique un régime filamentaire, comme nous venons de voir plus haut. De plus, ceci se traduit par des traitements très localisés et non homogènes au niveau des surfaces. Bien que cela soit souhaitable pour certaines applications, son utilisation pour des traitements nécessitant une grande homogénéité et/ou pour un dépôt de couches minces reste sujette à un meilleur contrôle de son énergie ainsi qu'à la bonne répartition surfacique de ses espèces actives.

Dès les années 1930, des chercheurs réalisèrent des observations qui les menèrent à supposer l'existence de décharges luminescentes à la pression atmosphérique [19][20][21]. En effet, en 1988, le groupe de recherche d'Okazaki démontrait la possibilité d'obtenir une DBD **homogène dans l'hélium** avec une fréquence d'excitation de 1 kHz, en utilisant un diélectrique entre deux électrodes de métal [22], [23]. Contrairement à la décharge filamentaire, cette décharge était homogène, mais localisée près d'une électrode. Par similitude avec les plasmas « luminescents » obtenus à faible valeur de **pression * distance**

interélectrodes, le terme « glow discharge », ou décharge homogène à la pression atmosphérique, a été largement employé par les chercheurs.

Dès 1992, les équipes du Dr Ségur et Dre Massines ont porté leurs intérêts sur l'étude du comportement des DBD dans l'hélium [24][25], puis dans l'azote [2], [26]. L'homogénéité de la DBD est liée directement à la concentration des électrons germes [25]. D'une part, elle doit être assez conséquente pour la création de l'avalanche électronique et, d'autre part, elle doit opérer sous faible champ électrique pour mener à un claquage de type « Townsend » et non filamentaire.

Les *Figure 2-7* et *Figure 2-8* montrent respectivement un oscillogramme courant-tension et une photographie de l'espace interélectrodes d'une décharge homogène obtenue dans l'azote à pression atmosphérique. Comme on peut l'observer, l'aspect obtenu est tout à fait différent de celui observé dans le cas d'une décharge filamentaire. En effet, le courant ne présente pas d'alternance de pics de tension (présence d'un seul pic contrairement aux multitudes de pics observés dans le cas d'une décharge filamentaire), et la photographie indique une homogénéité de la lumière sur toute la superficie de la décharge (9 cm² dans ce cas).

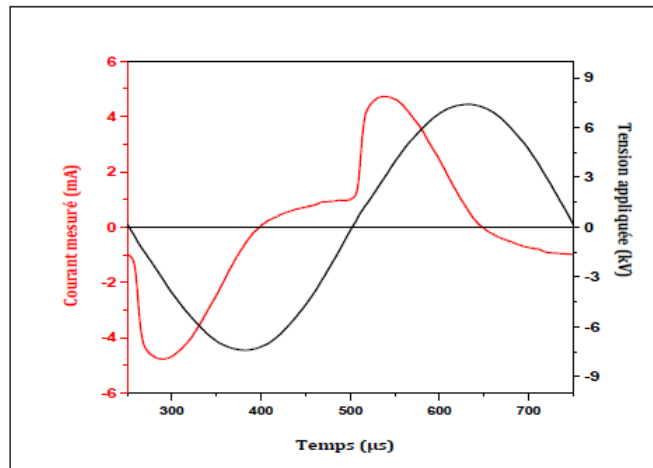


Figure 2-7. Oscillogramme d'une décharge homogène dans l'azote (V=15 kVCC , f=2 kHz) [27].

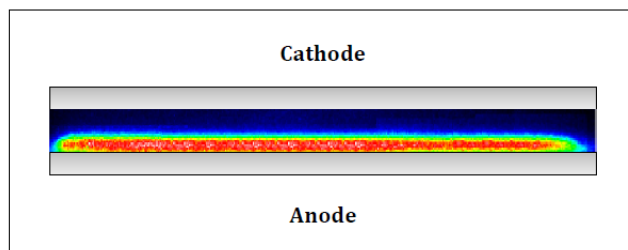


Figure 2-8. Photographie rapide d'une décharge homogène dans l'azote à pression atmosphérique prise au maximum du courant avec un temps de pose de 1µs (V=15 kVCC , f=2 kHz) [18].

Dans ce type de décharge, le claquage a lieu si les électrons secondaires émis par la cathode (γ) sont favorisés par rapport à l'ionisation dans le gaz (α). Comme les DBD se produisent généralement sous un courant alternatif, il y a un effet mémoire qui se reproduit d'une pulsation à l'autre, durant lequel le piégeage des ions et/ou l'accumulation des états excités auront lieu. Ces derniers induiront l'émission d'électrons secondaires, qui se dirigeront à leur tour vers la cathode avant l'amorçage de la décharge suivante. Étant donné, que les DBD opèrent à l'aide d'un courant alternatif, la polarité des diélectriques peut changer à son tour, passant du pôle négatif à positif et vice versa. Lorsque cette surface devient cathode, cela indique qu'elle a été chargée en électrons, augmentant ainsi son coefficient d'émission secondaire. De ce fait, avant le début de la décharge, il est possible d'atteindre une densité d'électrons germes de $10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-3}$ sans préioniser le gaz avec une source extérieure. Avec l'augmentation du champ électrique, les électrons commencent par exciter le gaz vecteur avant de l'ioniser. La *Figure 2.9* représente les caractéristiques courant-tension associées à différents types de décharge, et qui peuvent avoir lieu lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes dans un gaz sous pression réduite. Entre A et B, de faibles valeurs de courant, une source extérieure de génération d'électrons est requise afin d'assurer le passage de courant entre les deux électrodes. Sans cette source, il n'y a pas de décharge. À partir de B, la décharge devient de plus en plus autoentretenu : on est donc dans le type Townsend. Ceci s'explique par une densité de charge d'espace très faible avec un champ électrique très proche du champ géométrique. En se déplaçant vers la droite de la courbe, de B vers C, le courant augmente, induisant ainsi une chute au niveau du champ électrique à proximité de l'anode, et ce, jusqu'à s'accumuler pour donner naissance aux prémices d'un plasma (le point C). Pour des valeurs de courants plus importantes, une chute cathodique est observée (décharge luminescente subnormale). Au point D, une décharge luminescente normale a lieu lorsque la chute cathodique se rétrécit jusqu'à ce que sa largeur prenne celle, homologue, au minimum de la courbe de Paschen. Dans ce dernier type, c'est la section de la décharge qui augmente, mais la densité de courant

demeure constante. Une augmentation significative de la tension permet d'atteindre une décharge luminescente anormale

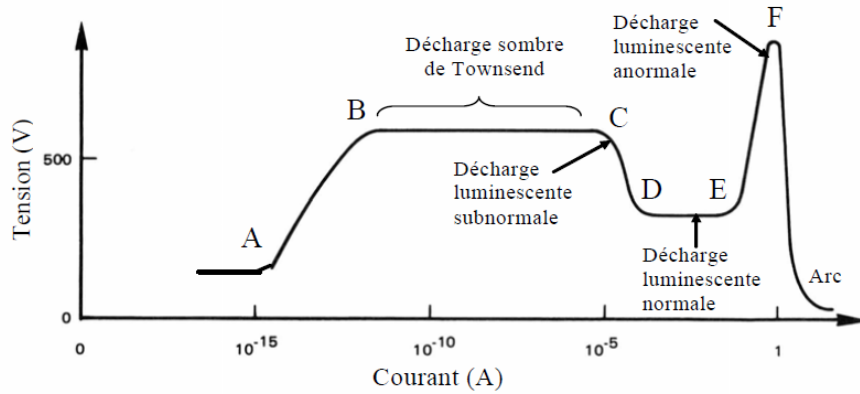


Figure 2-9. Caractéristique courant-tension des différents régimes de décharge en courant continu [27].

En bref, la décharge de Townsend se distingue de la décharge filamentaire par la formation d'un seul canal de décharge, qui couvre toute la surface des électrodes. Ce canal est caractérisé par un seul et unique pic de courant par demi-période de la tension appliquée. À titre d'exemple, les caractéristiques d'un plasma résultant d'une décharge Townsend dans l'azote à la pression atmosphérique sont données dans le *Tableau 2*.

Durée du pulse	~ ¼ de période
Densité de courant (A. cm ⁻²)	~ 0,4-4
Énergie moyenne électronique (eV)	< 1
Densité électronique (cm ⁻³)	10 ⁷ -10 ⁸
Densité ionique (cm ⁻³)	10 ⁹ -10 ¹⁰
Densité de N atomique (cm ⁻³)	~ 10 ¹⁴
Densité des métastables (cm ⁻³)	~ 10 ¹³

Tableau 2 : Paramètres caractéristiques de la décharge de Townsend à la pression atmosphérique pour une distance interélectrodes de 1 mm dans l'azote. [18]

2.2.2.3. Facteurs contrôlant la transition entre DBDT et DBDF dans l'azote :

Le plasma d'azote est l'un des mélanges gazeux utilisés durant cette thèse. La partie ci-dessous traitera des conditions opératoires optimales pour obtenir une DBD homogène de type Townsend (DBDT) en utilisant l'azote comme gaz plasmagène. En effet, plusieurs facteurs peuvent faire basculer la décharge d'un régime homogène à un régime filamentaire (DBDF). Les facteurs limitant cette transition sont directement liés à la tension appliquée aux bornes des électrodes, le gap gazeux et la nature des diélectriques. Évidemment, il existe une tension minimale à partir de laquelle le claquage de gaz est effectué, mais elle permet aussi une décharge homogène répartie sur toute la surface des électrodes. Dans ses travaux de recherche, Naudé a démontré qu'il existe une limite supérieure de tension, qui déstabilise cette homogénéité et favorise plutôt un régime filamentaire ou, parfois, l'extinction de la décharge [28]. Gherardi et al. ont observé une transition en mode couplage de « streamers » pour des tensions appliquées trop élevées [26]. Golubovskii et al. ont démontré qu'un plus large éventail de tension et de gap gazeux donnent une décharge homogène si le diélectrique utilisé a une faible permittivité [29]. Un autre facteur doit être pris en considération lorsque la pression de travail est atmosphérique : la présence des impuretés provenant du décapage, sous l'effet du plasma, des électrodes ou des surfaces des diélectriques. Ces impuretés détruisent les espèces réactives dans le plasma (les métastables $N_2 [A]$ dans le cas de l'azote) avec des collisions Penning. Cet effet convertit la décharge homogène en décharge filamentaire. Dans la même thématique, Gherardi et al. ont estimé que la densité des métastables $N_2(A)$ est plus grande entre deux diélectriques en alumine (production des espèces oxygénées) que dans le cas de films polymères (production des espèces hydrogénées). Il en résulte que l'oxygène et l'hydrogène atomique sont deux espèces générées in situ par le plasma, et qu'ils sont de bons piègeurs des métastables de N_2 . Toutefois, l'hydrogène est un ordre de grandeur plus élevé en matière de taux d'extinction par rapport à l'oxygène [26]. En revanche, le flux laminaire entre les électrodes permet de maintenir la concentration des « quenchers » relativement basse tout en limitant la destruction des métastables par les impuretés.

Contaminant	Concentration critique(ppm)	Références
O ₂	500	[30], [31], [32]
H ₂	2500	[32]
NH ₃	100	[33]
C ₂ H ₄	15	[17]

Tableau 3 : Concentration critique des contaminants pour la transition DBDT-DBDF dans l'azote à la pression atmosphérique.

2.3. Traitements de surface réalisables avec un plasma froid ?

2.3.1. Quels sont les traitements de surface réalisables avec un plasma froid?

La modification des surfaces par procédés plasmas est une méthode très bien établie pour une large gamme de matériaux. Elle présente un fort potentiel pour le traitement des surfaces polymères.

Cela est dû aux divers avantages que présentent les procédés plasma comparativement aux techniques classiques de traitement. Assurément, en quelques millisecondes, de nouveaux groupements fonctionnels (amine, aldéhyde, carboxyle...) peuvent être introduits [34] [35]. En plus de la rapidité, les processus plasma sont reproductibles avec une très faible consommation de réactifs [36] [37]. Au vu de l'absence d'utilisation des solvants lors de ces processus, cette technologie est dite sèche, propre et écologique [38]. Les avantages des procédés plasma sont nombreux. Pour n'en nommer que quelques-uns, nous citons ci-dessous les principaux [39] :

- La rapidité du processus (de quelques secondes à quelques minutes)
- Possibilité d'utilisation à grande échelle
- Reproductibilité
- Équipement non encombrant qui facilite son utilisation
- La non-utilisation des réactifs chimiques qui rend le procédé eco-friendly
- Différentes fonctionnalités : dépôt de couches minces, fonctionnalisation, gravure
- Le traitement de la surface sans toucher au volume

En effet, les espèces actives dans le plasma (photons, ions, molécules ou atomes excités) permettent de casser des liaisons chimiques à la surface, mais leur profondeur de pénétration dans la plupart des matériaux polymères n'est que de l'ordre de quelque 100 nm. De plus, ces mêmes espèces énergétiques peuvent réagir entre elles et/ou avec les radicaux libres des surfaces pour donner lieu à une nouvelle couche surfacique d'une composition chimique différente de la précédente. À contrario, ils peuvent conduire à la formation d'espèces volatiles, permettant ainsi d'enlever une fine couche du matériau initial ou, autrement dit, de rafraichir la surface.

La fonctionnalisation des surfaces peut englober les domaines suivants : 1. la gravure ou le nettoyage ; 2. l'activation de surface ; 3. les dépôts de couches minces ; 4. la stérilisation. Nous décrirons brièvement les principes de chacun de ces traitements.

Dans certaines situations, les radicaux libres de la surface du polymère réagissent avec les ions positifs en donnant lieu à des composés volatils. Si la totalité de la couche superficielle est retirée, on parle alors de **surfaces fraîches, décontaminées ou stérilisées**. Si cette opération s'effectue dans quelques points de surfaces, on parle dans ce cas-là de **la gravure**. Ce phénomène est, dans la plupart des cas, voulu (ou provoqué) pour des fins d'utilisation de la nouvelle surface, mais il peut être parfois involontaire lors de conditions opératoires extrêmes, ou s'il arrive qu'on dégrade la surface [40].

Dans le cas de **fonctionnalisation ou d'activation de la surface** par plasma, les espèces énergétiques du plasma réagissent, par des réactions d'additions ou de substitution, avec la surface sans toucher aux couches sous-jacentes. De ce fait, la composition chimique globale ne change pas de manière significative. Dans cette catégorie, on regroupe tout ce qui touche à la modification de l'énergie de surface. Prenons, par exemple, l'hydrophobisation/l'hydrophilisation des surfaces.

Le revêtement, ou le dépôt de couches minces consiste à la réaction entre les espèces du plasma afin de former une couche mince (10-100 nm) sur la surface du matériau exposé. Les monomères se polymérisent, ce qui donne lieu à une couche qui, soit se dépose sur le matériau, soit a lieu sur le matériau lui-même en réagissant avec les radicaux libres de surfaces. Cette technique donne des propriétés physicochimiques à la nouvelle surface, ce qui lui confère de nouvelles fonctionnalités.

Parmi celles-ci, citons le durcissement pour des applications mécaniques, l'anti réflectivité pour des applications optiques, l'isolation pour des applications électriques, la conduction pour limiter les effets électrostatiques [41]. Naudé et al. ont récapitulé l'ensemble des mécanismes possibles qui peuvent gérer le phénomène de dépôt par plasma (Figure 2-10). Ils en ont déduit que les phénomènes de gravure et de dépôt peuvent être en compétition si les espèces formées dans la phase gazeuse interagissent avec la surface pour composer des espèces volatiles. Ce phénomène a été observé au cours de mes travaux de recherche, lorsque la surface des films de nanocellulose a été exposée à un plasma Ar/NH₃ [42]. Seules les conditions expérimentales peuvent basculer d'un mécanisme à l'autre [42].

Quant à la stérilisation, elle consiste en la décomposition de tous les microorganismes (bactéries, virus et spores) présents sur une surface. Les surfaces dont il est question sont surtout les objets en lien avec la médecine où une grande prudence est demandée (par exemple : instruments chirurgicaux, aiguilles, cathéters...). Les techniques usuelles de stérilisation se font parfois sur des matériaux thermosensibles (endoscopes, fibroscopes, polymères, matériel électronique...). Les plasmas froids sont des alternatives pour la stérilisation de ces objets [43]. Dans les systèmes plasma présentement testés, on utilise les photons et les UV présents dans le flux de post-décharge. La température de post décharge n'excédant pas les 50 °C, elle ne dégrade donc pas les matériaux en question

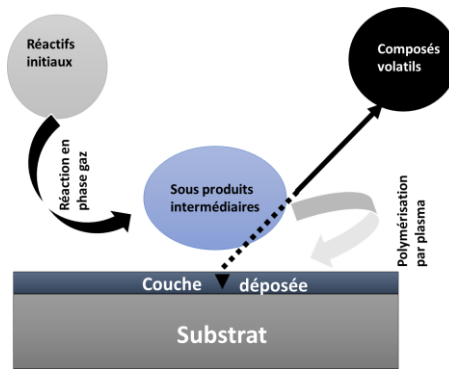


Figure 2-10. Mécanismes globaux intervenant dans une polymérisation par plasma adaptée de [28].

2.3.2. Interactions plasma-surface et modifications de surface de polymère :

La compréhension des mécanismes entre les espèces réactives du plasma et les surfaces des matériaux lors d'un traitement de surface ont fait l'objet de travaux de plusieurs groupes de recherches. Un plasma est composé de radicaux, d'ions et de photons. Ces espèces énergétiques jouent un rôle primordial de transfert d'énergie vers la surface de matériau [44]. Chaque espèce réagit différemment. C'est pour cela que, dans cette partie, nous évoquerons l'interaction de chaque composante séparément. Un plasma étant un milieu très réactif, une multitude de réactions peuvent avoir lieu grâce à sa composition très riche : des électrons peuvent être éjectés ou capturés ; des atomes peuvent être excités, ionisés, recombinaison ; des radicaux sont créés, etc. [45]. Les principales réactions rencontrées sont rassemblées dans le *Tableau 4* [46].

Type de réaction	Réaction	Effet macroscopique
Collision élastique	$e^- + A \rightarrow e^- + A$	Mobilité électronique
Ionisation	$e^- + A \rightarrow 2e^- + A^+$	Multiplication des électrons
Recombinaison	$e^- + A^+ \rightarrow A$	Déionisation du plasma
Excitation	$e^- + A \rightarrow e^- + A^*$	Production de métastable
Dissociation	$e^- + AB \rightarrow e^- + A^* + B^*$	Production de métastable
Ionisation dissociative	$e^- + AB \rightarrow e^- + A^+ + B^-$	Production d'ions atomiques
Ionisation associative	$A^* + B \rightarrow e^- + AB^+$	Formation d'ions moléculaires
Transfert de charge	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	Mobilité ionique

Tableau 4 : Quelques réactions au sein d'un plasma [46].

a) Interactions des ions positifs avec la surface

En raison de leurs énergies élevées, les ions positifs sont les particules énergétiques les plus utilisées pour le traitement de surface. En effet, leurs énergies lors d'un bombardement peuvent varier entre 10-1000 eV [47]. À l'état normal, ils doivent avoir des énergies proches de la température ambiante du gaz, mais, grâce à la grande accélération qu'ils subissent dans la gaine, ils arrivent à atteindre ces énergies élevées. Des ions avec de telles énergies causent des changements considérables à la surface, qui peuvent aller jusqu'à abimer la surface. Dans cette gamme d'énergie, la pulvérisation physique est le résultat le plus courant de la collision ion-matière. Lorsqu'un ion entre en collision avec une surface solide, son énergie est transférée aux atomes du réseau, créant ainsi une cascade d'atomes en mouvement de très courte durée de vie (10^{-11} - 10^{-12} s). Ces atomes avec une énergie suffisante pour casser l'énergie de liaison ont une trajectoire bien définie pour être éjectée de la surface sous forme de particules pulvérisées (le plus souvent sous forme d'atomes). Les rendements de pulvérisation s'accroissent avec l'augmentation de l'énergie dans le traitement au plasma (de quelques KeV maximum). Aux énergies plus élevées, les rendements diminuent en raison de la dissipation trop profonde de leurs énergies à l'intérieur du substrat : c'est l'implantation ionique. Les énergies auxquelles le rendement de pulvérisation est maximisé dépendent de la masse ionique, et une estimation grossière peut être obtenue en utilisant la masse ionique en keV (c.-à-d. 4 keV pour He, 40 keV pour Ar, etc.). La pulvérisation physique et l'implantation ionique sont probablement les deux conséquences les plus distinctes pour les interactions ion-matière qui jouent un rôle très important dans la fonctionnalisation des surfaces. La Figure 2-11 montre un schéma récapitulatif des interactions ions positifs/matière.

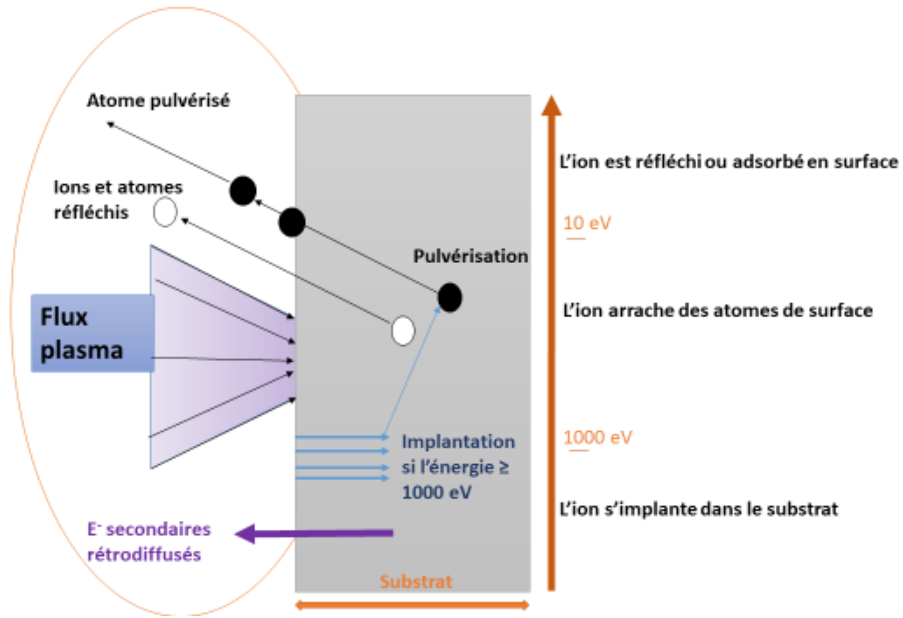


Figure 2-11. Schéma des interactions ions positifs/surface.

b) Interactions des radicaux et des neutres avec la surface

Dans un plasma, des espèces neutres et des radicaux peuvent être générés avec une densité assez importante. Les radicaux peuvent interagir avec la surface en formant des sites préférentiels où des réactions chimiques peuvent avoir lieu [48]. Tout comme le traitement de surface par bombardement ionique, ces espèces permettent une interaction contrôlée avec la surface en fonction des gaz utilisés en assurant un traitement de surface adéquat. Contrairement au traitement par bombardement ionique, qui est directionnel en fonction du champ électrique, les neutres et les radicaux libres s'orientent vers la surface d'une façon très aléatoire et assurent un traitement chimique très sélectif.

c) Interactions ions négatifs et électrons avec la surface

La portée des ions négatifs et des électrons est souvent insignifiante dans la fonctionnalisation des surfaces par plasma puisque le potentiel de la décharge est souvent plus positif. En raison des forces électrostatiques élevées, ces espèces chargées négativement ne peuvent atteindre la surface. Quoique cette théorie soit vraie pour la majorité des cas, il a toutefois été rapporté que, dans certaines décharges à basse fréquence dans des gaz électronégatifs, un effet des ions négatifs a été considérablement observé [47].

d) Interactions des photons avec la surface

Des photons doivent être produits en masse lors des nombreuses collisions ayant lieu dans le plasma. Leurs énergies peuvent aller des UV à l'infrarouge lointain. Grâce à leur surface solide, l'impact des photons sur les surfaces métalliques est vraiment négligeable. En revanche, sur des surfaces polymères, et dépendamment de la longueur d'onde, ces photons font un effet remarquable. À titre d'exemple, les radiations UV entraînent une rupture des liens chimiques dans un polymère [49]. Par ailleurs, l'utilisation d'un plasma à base d'un gaz de monomère peut entraîner l'absorption de radiations UV et, par conséquent, amorcer des réactions de polymérisation dans le plasma. Ceci peut donner lieu à un recouvrement ou à un dépôt d'une couche mince sur la surface du polymère, qui a de nouvelles propriétés physicochimiques. La Figure 2-12 ci-dessous est adaptée de la référence [50].

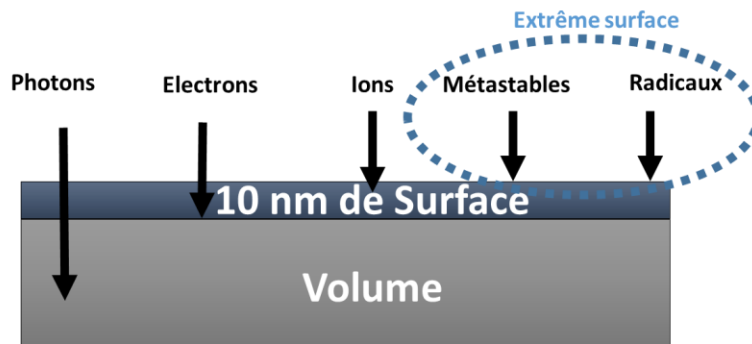


Figure 2-12. Schéma des pénétrations relatives des différentes espèces plasma, adaptée de [50].

e) Caractéristiques des interactions plasma-surface pour les DBD

Dans une DBD, comme dans tous les autres systèmes plasmagènes, les phénomènes cités ci-dessus sont présents. En revanche, et à cause de la densité élevée du gaz dans la gaine, elle ne peut plus être constatée comme étant un milieu non collisionnel. De ce fait, à la suite des nombreuses collisions, les ions qui tentent de traverser la gaine sont ralentis ou neutralisés. Du coup, ils sont freinés et ne peuvent pas atteindre la surface. Le bombardement ionique existe toujours, et pourtant, il ne peut pas être considéré comme le facteur primordial des modifications de surface causées par un plasma à pression atmosphérique. Dans ce cas de figure, il est plus adéquat de parler d'un mécanisme de traitement de surface par plasma à la pression atmosphérique dominé par les neutres, radicaux et espèces excitées. Pareillement, les radiations UV sont aussi présentes en grande quantité à pression atmosphérique, et constituent donc la clé essentielle des modifications observées pour les traitements de surface [51].

2.3.3. Revue de littérature sur la fonctionnalisation de surface par plasma

Toutes les espèces présentes dans un plasma transportent une énergie importante pour induire des réactions chimiques, à la fois dans le volume du plasma et à son interface avec les solides. En outre, parmi divers types de plasmas, les plasmas froids ont l'avantage de ne pas causer de dommages thermiques aux surfaces avec lesquelles ils peuvent entrer en contact. Cette caractéristique leur permet le traitement des matériaux thermosensibles, y compris les polymères et les tissus biologiques [52], [53]. Dans la littérature, on trouve largement de recherches qui portent sur le traitement des surfaces plates comme des couches minces [54], [55], [40], [56].

Malgré l'intérêt que présentent les poudres, leur fonctionnalisation par des plasmas est très peu reportée. Ceci est certainement lié à la nature de ces dernières, qui a une tendance à s'agglomérer en entraînant une compréhension plus complexe du processus ayant lieu lors de la fonctionnalisation. Il y a aussi l'aspect de faible surface exposée, de faible énergie de surface et de leur mauvaise mouillabilité, qui sont vraiment des paramètres à prendre en compte lors du traitement des poudres, ce qui rend leur traitement incomplet ou inefficace.

a) Problématique de la fonctionnalisation de surface de polymère par plasma

En raison de la complexité de la composition chimique des plasmas, et des divers paramètres opératoires mis en jeu, il est parfois difficile d'analyser séparément leurs effets sur la fonctionnalisation de surface. En effet, les plasmas sont riches en composition. La formation de ces espèces excitées et leurs mécanismes de production dépendent fortement, de manière directe ou indirecte, des paramètres expérimentaux externes. De plus, même si les applications industrielles des plasmas dans le traitement des surfaces sont très répandues de nos jours, les mécanismes ayant lieu entre l'interface traitée et le plasma demeurent un sujet à débattre. Quelques interrogations restent toujours à poser. Par exemple :

- Quelles sont les espèces plasma ou de la surface qui sont responsables du traitement souhaité ?
- Quelle proportion de ces espèces rentre dans le mécanisme de fonctionnalisation ?
- Quel est le rôle des paramètres opératoires sur la modification des surfaces ?
- Sur quels paramètres doit-on s'appuyer pour avoir une efficacité maximale du traitement ?
- Comment améliorer la sélectivité ?
- Comment s'assurer que le traitement est définitif et que le vieillissement de la surface traitée est négligeable ?

De ce fait, un contrôle adéquat et une bonne optimisation des paramètres expérimentaux sont primordiaux pour la compréhension des points cités ci-dessus.

b) Fonctionnalisation de surface de polymère par plasma

Afin de modifier juste une fine couche de surface et de conserver les propriétés de volume (), la fonctionnalisation doit consister en l'attachement avec des liaisons covalentes, des groupements chimiques ou des groupements fonctionnels. Cela donnera de nouvelles propriétés de surface, uniques, au matériau désigné. Parmi ces fonctionnalisations, on cite, à titre d'exemple, la modification de la mouillabilité afin de rendre les surfaces plus hydrophiles ou hydrophobes. Les surfaces hydrophiles sont des surfaces dont l'angle de contact apparent est $\leq 90^\circ$. À contrario, les surfaces hydrophobes sont des surfaces où l'angle de contact est $\geq 90^\circ$. Le mécanisme lié à cette dernière est illustré sur la Figure 2-13. Afin d'avoir la fonction de surface désirée, il faudra utiliser un gaz plasmagène avec les groupements fonctionnels de la même famille qu'on souhaite greffer. Par exemple, si on souhaite avoir des surfaces aminées, il est évident d'utiliser un gaz ou un mélange gazeux contenant de l'azote dans sa composition (N_2 , NH_3 , $NH_2\dots$). La deuxième étape est donc l'interaction des espèces énergétiques du plasma ainsi excitées, ionisées ou bien fragmentées, avec l'interface imminente du matériau. Cette interaction consiste à briser des liaisons chimiques existantes afin d'en créer d'autres, permettant ainsi le greffage des groupements fonctionnels à la surface polymérique [56], [57], [58]. D'autres phénomènes peuvent avoir lieu d'une manière souhaitable ou non. On peut citer, par exemple, le phénomène d'oxydation post-décharge en présence de l'oxygène de l'air [59]. Par ailleurs, il peut y avoir réaction entre les radicaux libres, les trous et les sites chimiquement actifs de la surface avec les espèces neutres du plasma à l'aide de la fonction désirée (c'est la fonctionnalisation non sélective). Ce dernier point est l'un des enjeux principaux dans le traitement des surfaces. Entre autres, si le gaz plasmagène utilisé est l'oxygène, plusieurs fonctions oxygénées peuvent être greffées (comme les carboxyles, éthers hydroxylés...). En revanche, juste un groupement fonctionnel est ciblé. Pour ce faire, il faudra parfois optimiser adéquatement les conditions opératoires externes ou utiliser un autre gaz dans le mélange de façon à réduire la contribution des groupements non désirés.

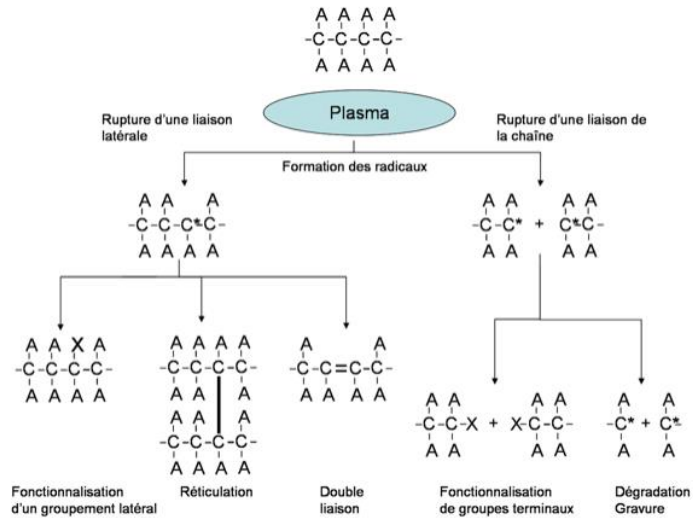


Figure 2-13. Schéma résumant les différentes modifications d'un plasma à la surface d'un polymère (A : représente les groupements latéraux du polymère initial. X : représente les nouvelles fonctions chimiques) [60].

Un autre mécanisme est très utilisé pour le traitement de surface polymère : la polymérisation plasma. Son principe est basé sur la transformation de molécules de faible poids moléculaire (monomères) en molécules avec un grand poids moléculaire (polymères). Ce phénomène se produit grâce aux espèces énergétiques du plasma telles que les électrons, les ions et les radicaux. La polymérisation plasma est chimiquement différente de la polymérisation conventionnelle impliquant des radicaux et des ions. Dans de nombreux cas, les polymères formés par polymérisation plasma ont des compositions chimiques ainsi que des propriétés physicochimiques différentes de celles formées par polymérisation conventionnelle, et ce, même si les mêmes monomères sont utilisés dans la polymérisation plasma et dans la polymérisation conventionnelle radicalaire ou ionique. Cette particularité est due au mécanisme de réaction de polymérisation lui-même, qui commence par l'activation des monomères par plasma en radicaux, la recombinaison des radicaux formés et la réactivation des molécules recombinées. Les polymères formés par plasma ne comprennent pas de motifs monomères répétitifs, mais plutôt des unités complexes contenant des unités réticulées, fragmentées et réarrangées à partir des monomères. Les hydrocarbures tels que le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène et le benzène sont largement utilisés dans la synthèse de films de carbone hydrogénés polymérisés par plasma. Ces traitements offrent une microdureté, un indice de réfraction optique et l'imperméabilité améliorés aux produits finaux, ce qui se traduit par une bonne résistance à l'abrasion. Des plasmas de gaz inorganiques contenant du fluor, tel que le fluorure d'hydrogène, le tri fluorure d'azote, le trifluorure de brome, le tétrafluorure de soufre et les monomères d'hexafluorure de soufre, sont utilisés pour produire des polymères hydrophobes. Les polymères formés par plasma fabriqués à partir de monomères

organosiliciés ont une excellente résistance thermique et chimique et des propriétés électriques, optiques et biomédicales exceptionnelles. Les précurseurs communs de silicium organique comprennent le silane, le disilane [Si-Si], le disiloxane [Si-O-Si], le disilazane [Si-NH-Si] et la disilthiane [Si-S-Si] [61], [62].

Dans le tableau ci-dessous, on cite quelques exemples des gaz plasmagènes à utiliser versus des groupements fonctionnels souhaités.

Gaz utilisé	Groupements fonctionnels
Gaz inerte (Ar, He, ...)	OH, C=O, C-O-C, CHO, COOH, C-O-OH, CO ₃ , C=C
N ₂ , N ₂ /H ₂ , NH ₃	NH ₂ , CONH ₂ , C≡N, C=NH, C=C
SiH ₄ , SiOSi, SiNHSi, SiSSi	Si-H, Si-O-Si, Si-OH
O ₂ , H ₂ O, O ₂ /O ₃ , O ₂ /H ₂ O ₂	OH, C=O, C-O-C, CHO, COOH, C-O-OH, CO ₃ , C=C
HCBBr ₃ ou CCl ₄	C-Br, C-Cl

Tableau 5 : Quelques exemples des gaz plasmagènes à utiliser versus des groupements fonctionnels souhaités.

Dans ce qui suit, on donne quelques exemples détaillés des fonctions greffées les plus citées dans la littérature, en se mettant l'accent sur les groupements qui ont été utilisés dans cette thèse.

2.3.3.1. Fonctions oxygénées

Les groupements fonctionnels carbonyles, ou alcools sont les plus recherchés par les groupes de recherche. Ils peuvent être greffés en utilisant un gaz adéquat à base d'oxygène comme O₂/H₂O₂ ou même l'ozone. Dans ce type de plasma, il y a compétition entre deux processus se déroulant conjointement : le greffage et le décapage. Le greffage consiste à la formation de groupements fonctionnels à la surface OH, C=O, C-O-C, CHO, COOH, etc. Quant au décapage, il s'agit de la réaction entre les impuretés de surface et l'oxygène de plasma. Basculer entre l'un ou l'autre dépend d'un bon contrôle des paramètres opératoires. Les plasmas oxygénés ont pour objectif de promouvoir, d'une manière significative, les propriétés d'adhésion des polymères. Pour avoir des groupements OH, COOH et CHO, il faudra une source d'hydrogène dans le plasma. Il y a deux sources possibles : la déshydratation du polymère qui libère de l'hydrogène [63] ou l'introduction de l'hydrogène d'une source extérieure vers le plasma [64]. En revanche, des chercheurs montrent que durant la post-décharge en plasma inerte, il a été possible de greffer ces groupements fonctionnels [65].

2.3.3.2. Fonctions azotées

En partant d'un plasma riche en azote N_2 , N_2/H_2 ou NH_3 , il a été possible d'effectuer une amination des surfaces avec des groupements NH_2 , $CONH_2$, $C\equiv N$, $C=NH$ [66], [28]. Ce type de plasma permet de promouvoir l'adhérence, la mouillabilité, l'imprimabilité et la biocompatibilité des surfaces de polymères grâce à la forte polarité des espèces azotées. Dans le même raisonnement que la postdécharge en plasma oxygéné, il est possible d'avoir des liaisons oxynitrile en surface pour la période de la postdécharge. Par exemple, Chan et al. ont présenté la prédominance des fonctionnalités aminées sur du polystyrène lors de l'utilisation d'un plasma de NH_3 , alors que cette manifestation n'est nullement signalée dans le cas d'un plasma de N_2 [67].

2.3.3.3. Silylation

Les dépôts à base de silicium (SiO_2 , Si_3N_4 , SiH) sont de bons candidats comme matériaux de revêtement pour les substrats polymères en raison de leur dureté, leur transparence optique, leur bonne adhérence et leurs propriétés de barrière contre la perméation des gaz et des vapeurs. Plusieurs études concernant les dépôts de SiO_2 utilisant des décharges à barrière diélectrique à la pression atmosphérique ont été entreprises, principalement avec du silicium organique [68], [69], [70], avec ou sans mélange d' O_2 , et dilué dans Ar ou He. Une étude comparative des processus de dépôt atmosphérique et à basse pression obtenus dans des conditions similaires avec TEOS (tétraéthoxysilane) et HMDSO (hexaméthylidisiloxane) a montré que le taux de dépôt et les propriétés des couches minces peuvent être très similaires [69]. Gherardi et al. ont montré qu'un dépôt à base de silicium peut être réalisé à l'aide d'une décharge à pression atmosphérique dans un mélange d'oxyde nitreux (N_2O) et de silane (SiH_4), dilué dans du N_2 [71].

c) Fonctionnalisation des poudres par plasma

Le fonctionnement à pression atmosphérique offre la possibilité de faire des traitements en chaîne (c'est-à-dire, d'éviter les systèmes en basse pression), et permet donc, en principe, une intégration directe dans la production de la poudre [72], [73]. Cependant, le traitement de la poudre à la pression atmosphérique présente également certains défis. Dans une DBD, le volume de traitement dans l'espace de la décharge est relativement faible comparativement aux plasmas basse pression. Ainsi, si la poudre est transportée à travers ces petits volumes, la cohésion/attraction entre les particules de la poudre ainsi que les interactions particules plasma peuvent conduire à des dépôts indésirables sur les parois des réacteurs, et peuvent provoquer le phénomène de colmatage sur les équipements [74], [75]. Afin de déterminer les conditions optimales au traitement de la poudre, le système d'introduction de la poudre (remplissage), la taille du réacteur plasma et le temps de traitement doivent être minutieusement choisis [76]. De plus, comme il a été

mentionné précédemment, il y a différentes réactions en postdécharge. C'est pour cela que le stockage de la poudre traitée doit être préalablement choisi avant de se lancer dans n'importe quel traitement de surface [77], [36]. Les poudres de polyéthylène avec une granulométrie allant de 100 à 200 μm ont été le choix de plusieurs chercheurs. Grâce à son effet oxydant et sa capacité à créer des groupements hydrophiles en surface, l'oxygène a été le gaz plasmagène le plus souvent utilisé. Dans ces réacteurs, on parle des quantités de poudre à traiter de l'ordre du gramme, avec un temps de traitement allant de plusieurs minutes à plusieurs heures selon la géométrie du réacteur utilisé. Les premiers rapports sur l'utilisation d'un réacteur plasma à lit fluidisé remontent aux années 1980. Anand et al. [78], au Massachusetts Institute of Technology à Boston, ont utilisé un réacteur plasma à couplage inductif vibrant fluidisé pour la fluoration de surface de la poudre LDPE (polyéthylène basse densité, granulométrie 120 μm , 2 g de poudre). Le fluor dilué (5% F_2 , 95% He) a été utilisé comme gaz plasmagène. Une étude des paramètres (flux 10-40 sccm, puissance 25-100 W, pression 13 mbar) a montré que la fluoration se produit très rapidement et atteint un niveau maximum après seulement 30 secondes de traitement. Il a été constaté que l'exposition à un plasma de gaz inerte (par exemple, He) a entraîné une réticulation importante à la couche superficielle du polymère, ce qui a amélioré sa stabilité thermique, et donc, son stockage à court et moyen terme. En 1984, Derco et ses collègues [79] ont également montré la possibilité de combiner les techniques plasmas basse pression avec le réacteur à lit fluidisé (2,2 cm de diamètre intérieur, 90 cm de longueur, verre silicaté, couplé par induction RF) pour traiter la poudre Polypropylène (taille des particules 315-355 μm) dans un plasma d'air (1000 W, 3,3 mbar). L'influence du temps d'exposition (5-180 s) a été caractérisée par spectroscopie IR et par les spectres ESR (Electron Spin Resonance). Un temps d'exposition court de 30 secondes était suffisant pour augmenter les hydroperoxydes (ROOH) à la plus haute concentration. Bretagnol et al. [80] ont réussi à modifier les propriétés de surface des poudres LDPE par plasma d'azote et d'ammoniac (13,56 MHz) à basse pression dans un réacteur à lit fluidisé.

Kodama et al. [81] ont étudié l'effet du traitement par plasma N_2 sur les propriétés triboélectriques des poudres polystyrène (granulométrie 8-20 μm) dans un plasma de rémanence microonde (réacteur en vortex pyrex de 100 ml, 1 g de poudre). Une relation entre le rapport atomique N/C de surface (mesuré par XPS) et le mécanisme d'électrification de surface a été trouvée. Après un bref traitement au plasma N_2 (N/C <0,09), un changement significatif a été observé. En 2001, Jung et al. [82] ont conçu un réacteur à lit fluidisé circulant (à couplage inductif RF 13,56 MHz avec 10 mm de diamètre intérieur et 850 mm de longueur, verre pyrex, diamètre intérieur de 22 mm). pour la modification de la surface des poudres de HDPE (231 μm de diamètre moyen, 45 g de stock de poudre). Les résultats montrent qu'une meilleure dispersion axiale a été obtenue comparativement à un réacteur à lit fluidisé. Il a été conclu que la stabilité du plasma était affectée négativement par les interactions des particules du plasma. Brunold et al. [83] ont

étudié l'influence du traitement plasma Ar, N₂ et O₂ sur la viscosité du cisaillement de poudre fondue. Le traitement à l'Ar et le N₂ ont montré une viscosité accrue après deux durées de traitement minimales, indiquant un effet de réticulation induit par rayonnement UV du plasma avec une pénétration de surface allant jusqu'à 200 nm. Le plasma O₂ a provoqué un effet de jaunissement après la fusion de la poudre, indiquant des effets oxydants à la surface. En 1999, à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (France), Jama et al. traitent la poudre de Polyéthylène (210 µm) et Polypropylène (200 µm) par un plasma d'azote dans un réacteur à lit fluidisé (diamètre intérieur 35 mm, longueur 75 cm, verre, MW couplé, 5 g de poudre) afin d'augmenter la fonctionnalité de surface et le caractère hydrophile. Vivien et al. [84] ont montré que le caractère hydrophile des poudres PE a été encore amélioré en ajoutant une petite quantité d'oxygène (<1 %) à un plasma d'azote.

Leroy et al. [85] ont étudié le mélange d'additions de petites quantités d'oxygène au gaz N₂ sur la mouillabilité de la poudre dans un réacteur plus grand (150 mm diamètre intérieur, 1 m de long), permettant ainsi le traitement de plus grosse quantité de poudre allant jusqu'à 150 g. Une meilleure mouillabilité avec de l'eau, qui atteint 0 après dix minutes de traitement a été atteinte. Murata et Aradachi [86] ont étudié le changement des caractéristiques de charge du polyéthylène en poudre (HDPE, taille moyenne des particules de 160 µm) après un traitement par les plasmas Ar, O₂ et N₂, dans une petite bouteille en verre rotative (48 mm de diamètre intérieur, 52 mm de longueur, 660 tour/min, électrode à barre centrale, 1 g de poudre en stock). La poudre a été mélangée avec des billes en acier inoxydable de plus grandes taille (3,2 mm de diamètre, 30 g) afin d'empêcher le colmatage des particules et améliorer la dispersion du mélange. Après un traitement de 40 s à 0,55 W et 1,3 mbar, les caractéristiques de charge ont été modifiées vers une polarité négative. Les caractéristiques de charge négative ont été considérées comme étant dues à des complexes d'oxygène incorporés sur la surface. Enfin, Sharma et al. [87] ont étudié l'effet de l'humidité ambiante sur la modification de surface et les propriétés de décroissance de la résistivité de poudres de polymères acryliques. Un réacteur à plasma à la pression atmosphérique à lit fluidisé (couplage capacitif, 700 Hz, 12 kV de tension), constitué d'un tube cylindrique en verre pyrex (30 mm de diamètre intérieur, 90 cm de long), a été utilisé. Un traitement par plasma d'argon, appliqué pendant deux minutes, a réussi à diminuer la résistivité de surface des poudres de polymère. Il a été conclu que la modification de surface avec une humidité relative plus élevée pendant le dépôt électrostatique de poudre pourrait être un outil efficace pour contrôler les caractéristiques de décroissance des charges. Une augmentation de la conductivité de surface après le traitement au plasma a été attribuée à une rugosité de surface accrue et à une meilleure absorption de l'humidité incorporée aux groupes hydrophiles d'oxygène et d'azote après la réaction d'air atmosphérique avec la surface insaturée (liaisons C-C rompus).

2.4. État de l'art sur le dioxyde de titane et la nanocellulose

2.4.1. Généralités sur le dioxyde de titane

a) Contexte scientifique et fondamental

Le dioxyde de titane est l'un des deux matériaux utilisés au cours de cette thèse. De ce fait, il est jugé pertinent qu'avant de passer aux résultats, une mise en contexte scientifique soit présentée pour ce chapitre.

En raison de ses propriétés inédites, le dioxyde de titane a été largement étudié par la communauté scientifique. Il trouve des applications dans un large éventail de domaines, y compris la photocatalyse, la biologie et le génie civil. Les caractéristiques physiques et chimiques fascinantes du TiO_2 dépendent de sa phase cristalline, de la taille et de la forme de ses particules. Par exemple, deux différentes phases de TiO_2 cristallin ont des bandes interdites différentes : le TiO_2 rutile de 3,0 eV et le TiO_2 anatase de 3,2 eV, qui déterminent les performances photocatalytiques du TiO_2 . En outre, il présente des propriétés électriques, optiques et morphologiques qui le rendent préférable pour les applications environnementales. Dans ce qui suit, nous allons commencer par l'historique de ce matériau. Ensuite, les principes de base de la photocatalyse sur la surface du TiO_2 seront présentés. Dans le même cadre, les propriétés déterminantes à la photocatalyse du TiO_2 seront exposées. Plus précisément, les polymorphes cristallins du TiO_2 seront étudiés, suivis par certaines propriétés innées du TiO_2 , et ce, en s'étalant sur quelques approches qui les rendent plus intéressants en absorbant la lumière visible. Pour montrer la particularité de la méthode de dépôt utilisée lors de ce travail, elle sera comparée aux méthodes de synthèse les plus populaires en comparant leurs avantages/inconvénients.

b) Histoire des oxydes de titane

C'est à partir des travaux de Fujishima et Honda (Université de Tokyo), sous le titre *Photolyse électrochimique de l'eau à une électrode semi-conductrice* (Nature, 1972) [88], que les travaux sur la photocatalyse ont commencé à se multiplier. Ils ont découvert que l'évolution de l' O_2 sur l'oxyde de titane ne suivait pas la courbe thermodynamiquement attendue [89]. Ces travaux ont prouvé que la photo excitation est très efficace pour convertir des photons en énergie chimique, permettant aux trous générés d'avoir une réactivité avec de l'eau ou tout autre composé dans leur voisinage actif. Dans un autre rapport, ils ont démontré la possibilité de générer du H_2 et de l' O_2 simultanément, en utilisant une photoanode à base de TiO_2 et une cathode en platine sombre. Les implications de ces travaux sur la conversion de l'énergie solaire dans son ensemble ont attiré beaucoup d'attention tant à l'échelle scientifique

qu'industrielle. Cela peut être revu, si ce n'est que formellement, simplement en comparant le nombre de citations reçues par les articles Fujishima et Honda en 1972 par rapport à tous les articles détenant les mots-clés associés au TiO_2 et à la photocatalyse dans leur titre, comme le montre la Figure 2-14. Il convient de noter que ces résultats ne couvrent pas tous les articles dans le domaine de la photocatalyse et excluent de nombreuses publications/sélections de titres/domaines connexes dans d'autres langues, mais ils suffisent à expliquer pour quelle raison la publication de Fujishima Honda Nature 1972 est généralement considérée comme la naissance de la technologie de la photocatalyse.

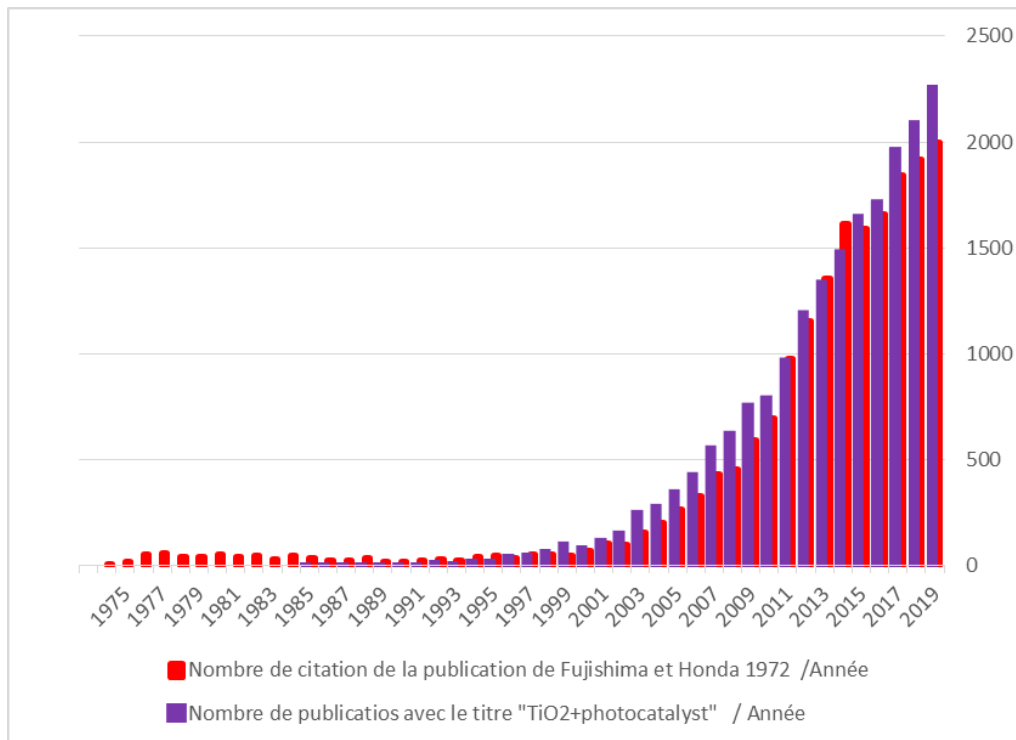


Figure 2-14. Le nombre de citations pour la publication de Fujishima et Honda en 1972 et le nombre de publications ayant les mots-clés « TiO_2 » & « photocatalyse » dans leur titre pour la période 1975-2019 (source : www.webofknowledge.com, juin 2020, langue de la recherche : anglais).

2.4.1.1. TiO_2 en tant que photocatalyseur et mode de fonctionnement

Afin de comparer les capacités photocatalytiques du TiO_2 avec les autres semi-conducteurs les plus couramment utilisés dans la littérature, nous montrons la valeur de l'écart énergétique et les niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction par rapport aux agents d'oxydation et de réduction de l'eau sur la Figure 2-15.

À ce jour, le dioxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus couramment utilisé et le plus étudié, grâce à sa structure chimique simple, ses coûts de fabrication raisonnables, son inertie et sa stabilité chimique sur une large gamme de pH ($3 < \text{pH} < 12$).

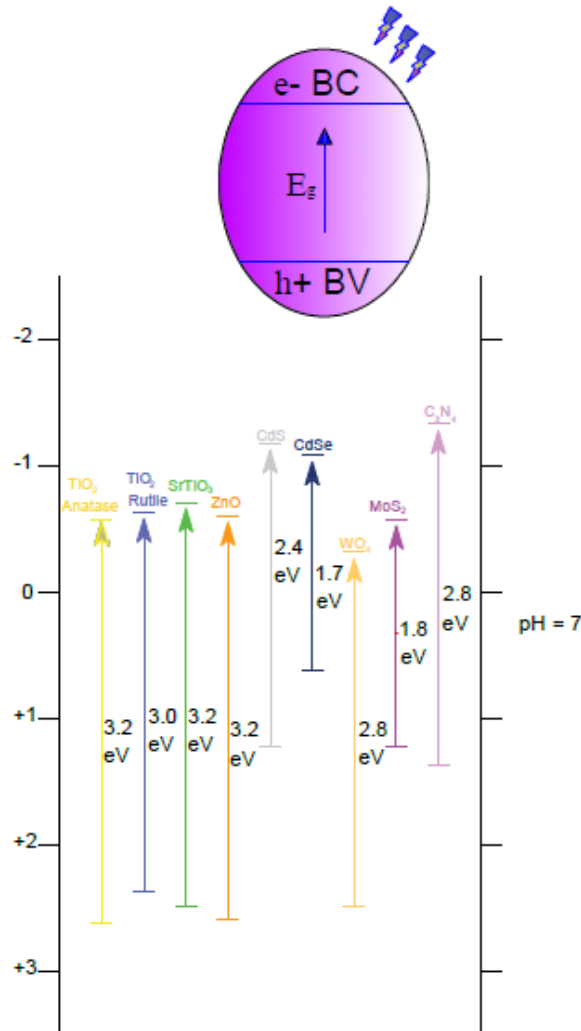


Figure 2-15. Bande interdite de certains photocatalyseurs par rapport au potentiel redox de différentes espèces chimiques mesuré à un pH de 7. Adaptée de [90].

En raison des résultats prometteurs obtenus à l'échelle du laboratoire, ce matériau mérite une étude plus approfondie, en particulier pour ses applications environnementales à grande échelle. Récemment, la modification et/ou le dopage du TiO_2 pour étendre son absorption dans la région visible ont suscité un grand intérêt [91], [92], [93]. Les scientifiques explorent des méthodes pour modifier le dioxyde de titane en décalant sa réponse optique dans la plage visible. Le dopage du TiO_2 (cationique ou anionique) est l'une des approches qui ont été appliquées par plusieurs groupes de recherche pour étendre sa réponse spectrale à la région de la lumière visible [94], [95].

2.4.1.2. Propriétés du TiO₂

Comme chaque semi-conducteur, le dioxyde de titane a un gap énergétique. La valeur de ce gap peut varier selon les divers polymorphes. En effet, le TiO₂ a trois phases cristallines, qui seront décrites plus en détail par la suite : anatase, rutile et brookite. Le rutile et l'anatase sont les deux formes photocatalytiques, avec une énergie de gap égale à 3,02 eV et 3,23 eV respectivement. La phase anatase a un gap indirect alors que le rutile est qualifié de quasi direct parce qu'il présente un mélange des deux types : un gap direct de 3,06 eV et un gap indirect de 3,10 eV [96]. Le gap direct, c'est lorsque le même vecteur d'onde k correspond au maximum de la bande de valence et au minimum de la bande de conduction. Dans le cas où les bandes de conduction et de valence seraient décalées l'une par rapport à l'autre, on parle de gap indirect (Figure 2-16).

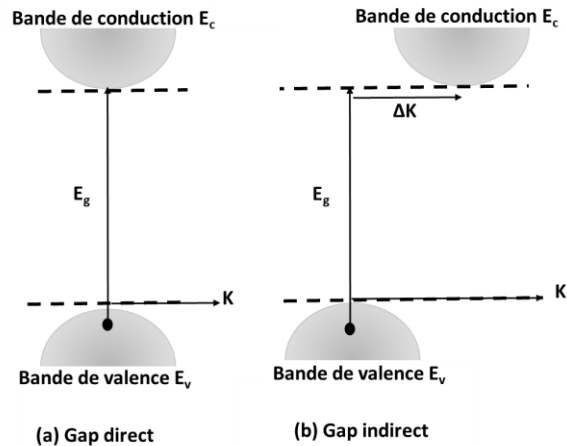


Figure 2-16. (a) semi-conducteur à gap direct et (b) semi-conducteur à gap indirect.

Grâce à son gap indirect, l'anatase est la forme cristalline la plus utilisée en photocatalyse, car elle présente une plus grande mobilité électronique et une constante diélectrique élevée. En effet, la recombinaison des paires électron /trou (e^-/h^+) est beaucoup plus lente en gap indirect qu'en gap direct. Pour revenir à son état fondamental, un e^- photoexcité perd une certaine quantité de mouvement. Des recherches ont aussi montré que le degré d'hydroxylation est beaucoup plus élevé sur la surface de l'anatase que sur celle du rutile. Ainsi, le piégeage des électrons est moins efficace et les recombinaisons e^-/h^+ augmentent sur la surface de rutile [97], [98].

2.4.1.3. Les polymorphes cristallins de TiO₂

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les trois polymorphes les plus stables du dioxyde de titane sont l'anatase (quadratique), le rutile (quadratique) et la brookite (orthorhombique) (*Figure 2.18*) [99].

Le réseau cristallin des trois polymorphes est constitué d'octaèdres d'oxygène occupés par un atome de titane constituant une maille de formule TiO₂. Cependant, l'arrangement des atomes d'oxygène de l'octaèdre autour du titane peut différer d'une structure à l'autre (*Figure 2.18*). Ces différents arrangements accordent un comportement physicochimique propre à chaque polymorphe.

Dans le cas du rutile et de l'anatase, l'atome de titane (Ti⁴⁺) est entouré de six atomes d'oxygène (O²⁻) qui se positionnent au sommet. À leur tour, chaque atome d'oxygène est relié à trois atomes de titane, ce qui forme les octaèdres TiO₆.

La maille élémentaire du rutile est de forme quadratique comprenant deux motifs TiO₂ (*Figure 2-17*). Comme le montre la présentation cristallographique, ces octaèdres TiO₆ sont un peu déformés. Dans le cas de l'anatase, la maille est également quadratique avec des octaèdres TiO₆ remarquablement déformés comparativement à ceux du rutile. Les ions O²⁻ de la phase rutile composent un assemblage hexagonal compact déformé tandis que dans la phase anatase, ils forment un empilement cubique face centrée (CFC) et déformée. Dans les deux configurations, les cations Ti⁴⁺ occupent la moitié des sites octaédriques.

La distance interionique moyenne dans l'anatase est de 1,94 Å pour la liaison Ti-O et de 3,8 et 9,5 Å pour les liaisons Ti-Ti (*Figure 2-17*) [99]. Dans le cas du rutile (*Figure 2-17*), la distance interionique est de 1,95 Å pour la liaison Ti-O, qui est pratiquement égale à celle d'anatase et de 2,9 et 4,5 Å pour les liaisons Ti-Ti [98] (*Figure 2-17*). Pour l'anatase, les distances Ti-Ti sont plus longues et les distances Ti-O sont plus courtes. Des densités de masse et de structure des bandes électroniques différentes entre les deux formes de TiO₂ (rutile et anatase) sont attendues. Grâce à ses propriétés intrinsèques, la phase anatase est la plus intéressante pour les applications.

Thermodynamiquement, l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile doit être similaire, car leur bande de valence est pratiquement à la même position, donc les deux peuvent initier des réactions d'oxydation photocatalytique. En revanche, plusieurs rapports scientifiques indiquent une meilleure efficacité de l'anatase en photocatalyse [100]. Les facteurs/paramètres qui peuvent influencer cette efficacité peuvent être attribués à la taille des grains, la surface spécifique, la teneur en OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV (affectée par la taille des particules et la texture). Dans cette optique, une comparaison entre la photoconductivité de l'anatase et celle du rutile montre que la durée de vie des e⁻/h⁺ positifs est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [100]. En

revanche, la recombinaison des e^-/h^+ est beaucoup plus rapide pour le rutile. Cette recombinaison limite la formation des espèces oxydantes, ce qui ralentit la minéralisation des polluants organiques.

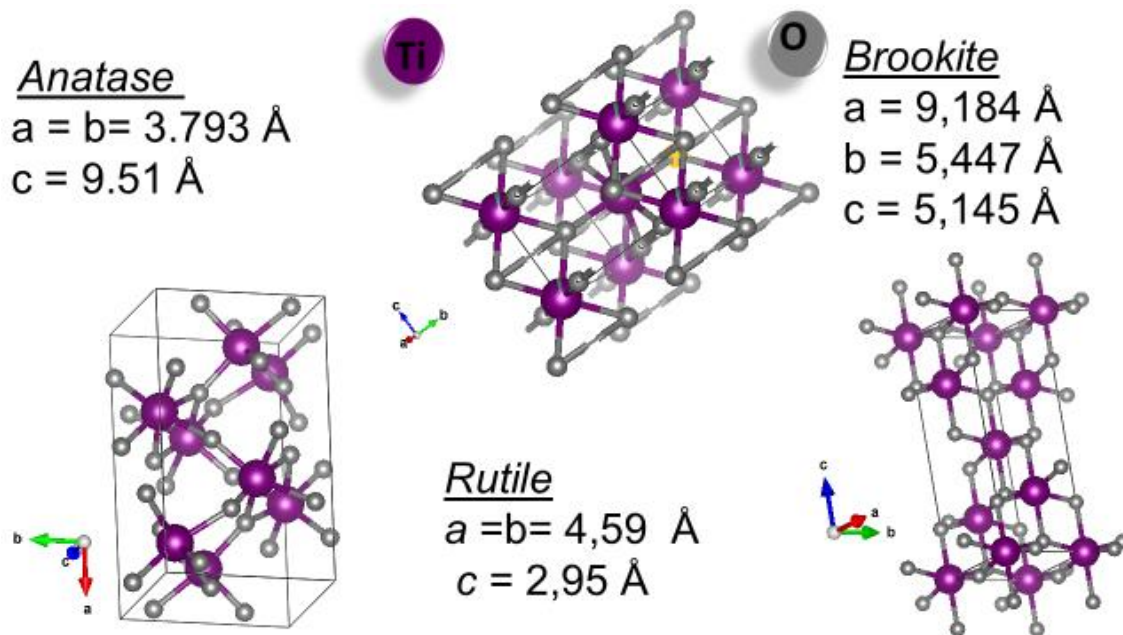


Figure 2-17 . Les structures cristallines de TiO_2 .

2.4.2. L'activité du TiO_2 : modification et dopage

Pour rendre le TiO_2 plus intéressant, il faudrait déplacer son absorption de la lumière vers le domaine du visible. Pour cela, il faut apporter des modifications au sein de la bande énergétique interdite.

Le dopage chimique a été utilisé par plusieurs chercheurs. Il s'agit d'insérer des éléments légers, comme le bore (B), le carbone (C), l'azote (N), le phosphore (P), le fluor (F) ou l'iode (I) dans la matrice de TiO_2 par substitution ou en position interstitielle [93], [101]. Une équipe de recherche a rapporté l'élaboration par technique sol-gel du B- TiO_2 [102]. A cet effet, l'avantage d'insérer du bore dans la maille cristalline du TiO_2 pour former Ti-O-B est de diminuer la taille des cristallites et de favoriser l'expansion de la maille. Il a été noté qu'un dopage B/Ti de 5 % permet d'améliorer l'activité photocatalytique sous UV [103]. Dans la même thématique, d'autres chercheurs ont exploré l'effet du dopage au carbone. Ils ont constaté que les niveaux $\text{C}2p$ sont ajoutés proches de la bande de valence du TiO_2 , ce qui a permis de diminuer le parcours moyen des e^- de BV [104]. Le C- TiO_2 présente de bonnes propriétés fonctionnelles sous la lumière visible, que ce soit dans le domaine de la photodégradation de polluants, de la production d'hydrogène ou dans les cellules solaires [105].

Une évaluation des dopants non métalliques a été faite sur la base de calculs de densités d'états [106], [107]. Il a été conclu que l'azote est le dopant le plus efficace de tous les dopants non métalliques. Ce dopant peut occuper deux positions dans la maille de TiO_2 , soit par insertion soit par substitution (remplacement d'O. par N). Le mécanisme du dopage par l'azote est illustré sur la Figure 2-18. La réduction de la bande interdite se fait par le mélange entre les niveaux N_{2p} et O_{2p} . La Figure 2-18 illustre l'influence des deux types de dopage sur le gap énergétique du TiO_2 .

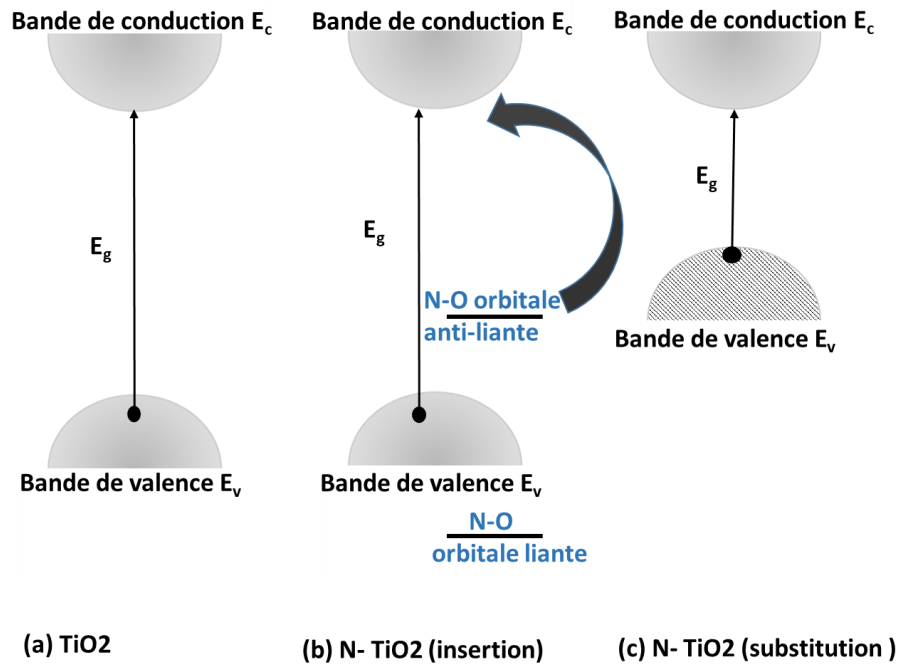


Figure 2-18. Gap énergétique du (a) TiO_2 non dopé, (b) TiO_2 dope N par insertion (c) TiO_2 dopé N par substitution.

La différence entre le dopage par insertion et celui par substitution réside dans les modifications de structure qu'apporte chaque dopage. Dans le cas du dopage par insertion, un atome d'azote est lié à l'oxygène dans la maille du TiO_2 . Ceci implique l'introduction de deux orbitales, à savoir une liante et une antiliante. Cette dernière se retrouve dans la bande interdite, ce qui raccourcit le chemin des électrons vers la bande de conduction, permettant ainsi de baisser le gap, et donc, une meilleure absorption dans le visible [108]. Dans l'autre cas du dopage par substitution, il s'agit carrément de remplacer quelques atomes d'oxygène par ceux de l'azote [109]. Comme l'azote a un électron de moins que l'oxygène, il permet de rehausser la bande de valence vers la bande de conduction, assurant ainsi la réduction du gap. Plusieurs chercheurs affirment qu'en réalité, l'amélioration de l'absorption du TiO_2 dopé N dans le visible est dû en majeure partie au dopage par substitution [110].

2.4.3. Généralités sur la nanocellulose (NCC)

Une partie de ce travail de thèse relève d'une collaboration entre l'INRS, le consortium FPInnovation et la compagnie CelluForce, le chef de file mondial de la production commerciale de cellulose nanocristalline.

Le projet a pour objectif la mise en place d'une technique compétitive, durable et facilement industrialisable de fonctionnalisation de la cellulose nanocristalline. Dans ce contexte, une solution innovante est proposée pour répondre à ce cahier des charges : l'utilisation de la technique de la décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique. Dans cette partie de thèse, le travail a donc pour objectif de changer la nature hydrophile de la cellulose en un nanocomposite capable de se mélanger facilement avec les matrices polymères hydrophobes, et cela, tout en gardant les propriétés de volume inchangées.

En tant que source renouvelable et biodégradable, la cellulose suscite un énorme intérêt dans la communauté scientifique et industrielle depuis plusieurs décennies. En effet, sa source naturelle disponible et abondante (avec une production annuelle de $7,5 \times 10^{10}$ tonnes [127]), sa biomasse, ainsi que ses propriétés intéressantes pour former des nanocomposites, ont fait d'elle un précurseur de choix pour les matériaux futurs avec un large éventail d'applications. Comme le montre la Figure 2-19-a, il y a une évolution exponentielle du nombre de publications traitant des nano cristaux de cellulose. Ce fait confirme le grand intérêt généré par ces nanomatériaux. La Figure 2-19-b montre le nombre de publications par pays. Après la Chine et les États-Unis, le Canada se classe en troisième position en nombre de publications.

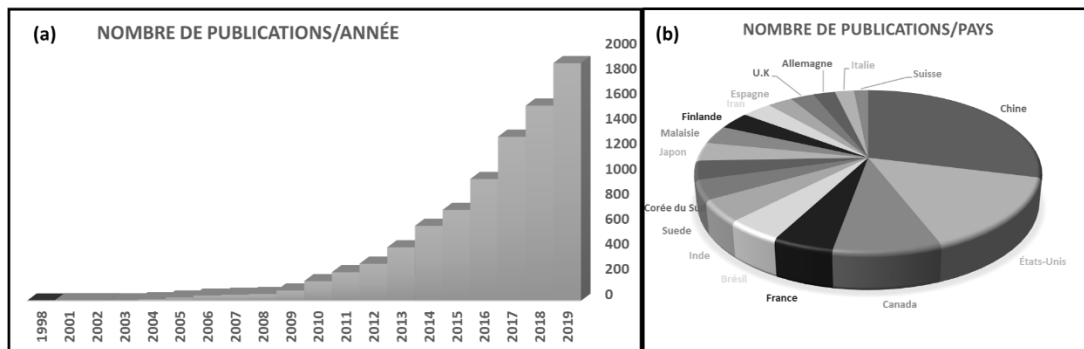


Figure 2-19. (a) évolution non cumulative du nombre de publications traitant le sujet de la NCC pour la période 1998-2019 (source : www.scopus.com, juin 2020 — avec les mots-clés : cellulose nanocrystal, cellulose crystallite, cellulose nanoparticle, nanocrystalline cellulose (Langue de la recherche, anglais). (b) le nombre de publications par pays de 1998-2019.

Dans la nature, il existe deux formes de nanocellulose : les nanofibrilles de cellulose (CNF) obtenues par transformation mécanique et les nanocristaux de cellulose (NCC), ou cellulose nanocristalline, isolés par

traitement chimique. Ces deux variétés se distinguent par leurs propriétés ainsi que par leurs processus d'isolement. Les chaînes linéaires de ce matériau, par liaisons hydrogène, s'assemblent entre elles pour constituer des nanofibrilles dans lesquelles des régions de taille nanométrique (cristallites) fortement agencées se substituent à des régions amorphes. À l'aide des traitements chimiques, cette partie cristalline peut être isolée sous forme de nanocristaux de cellulose. La *Figure 2-20* représente schématiquement l'extraction des NCC du bois.

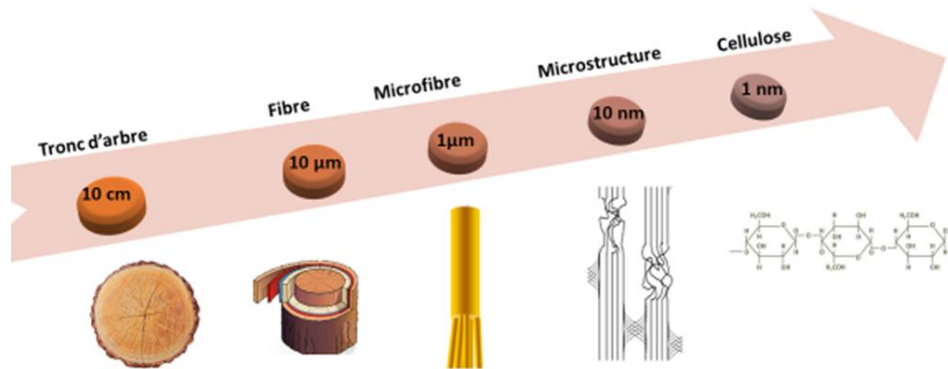


Figure 2-20. Schéma simplifié du passage des fibres de bois à l'extraction de la nanocellulose.

Les NCC se caractérisent par un module élastique et une résistance spécifique élevés, ce qui fait en sorte qu'ils sont très utilisés comme matrices de renforcement des polymères [128], [129]. Des études récentes ont également présenté l'idée qu'ils puissent servir d'agents émulsifiants dans les émulsions dites de Pickering [130], ou comme substrats pour des matériaux structurés [131]. Les applications de ces nanocristaux sont très variées et concernent notamment la biotechnologie [132], [133], l'électronique et l'énergie [134], [135] l'optique [136] ou l'emballage [137].

a) La cellulose

Les sources de la cellulose sont multiples. Le bois constitue sa source principale. Le coton, les champignons, les algues, les tuniciers et les bactéries, avec différents teneurs en cellulose, sont aussi d'autres sources de ce matériau [127]. La cellulose a été découverte en 1838 par le français Anselme, qui a caractérisé le composé résiduel avec la formule chimique $C_6H_{10}O_5$ [138]. En 1939, la communauté scientifique introduit pour la première fois le mot « cellulose ». Malgré une production très élevée (10^{11} tonnes de cellulose produites annuellement) [127], seuls 5 % sont utilisés pour des applications technologiques. Ce biopolymère confère une combinaison captivante de caractéristiques bio

physicochimiques comme la biocompatibilité, la biodégradabilité, le poids léger, la non-toxicité, la rigidité, le renouvellement, la durabilité, la transparence optique, la faible dilatation thermique, l'imperméabilité aux gaz, l'adaptabilité chimique des surfaces et les propriétés mécaniques améliorées [139].

Elle est actuellement utilisée dans des domaines très variés : la production du papier, le domaine biomédical, le bâtiment, le textile, les cosmétiques, l'industrie pharmaceutique et les composites [140]. En effet, cette multitude d'usages est possible grâce aux caractéristiques intrinsèques des fibres celluloseuses (son abondance, son caractère renouvelable et sa disponibilité), ainsi qu'à sa structure fibrillaire et ses propriétés mécaniques (sa résistance, sa flexibilité). En effet, à l'état naturel, les fibres de cellulose se composent d'hémicelluloses et de lignines formant ainsi un composite naturel.

En regardant plus profondément la structure chimique de la cellulose, il s'agit d'un homopolymère linéaire d'unités β -D-glucopyranose ($C_6H_{12}O_6$). Les unités anhydro-D-glucose (AGU) qui se répètent sont liées par une liaison glycosidique β - (1-4), une liaison covalente entre le groupe OH équatorial dans l'atome de carbone C4 et C1 de l'unité suivante. Chaque unité est tordue de 180° par rapport à son environnement voisin et est en conformation de chaise avec les trois groupes hydroxyles en position équatoriale. Le cellobiose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) -la combinaison de deux unités anhydroglucose (AGU) -est l'unité répétitive de la cellulose. La formule générale de la cellulose est représentée sur la *Figure 2-21*. Aux deux extrémités existent deux types d'unités AGU : **une extrémité réductrice** qui se présente sous forme d'un aldéhyde ou d'un hémiacétal en C1, et une extrémité **non réductrice** de type alcool en C4.

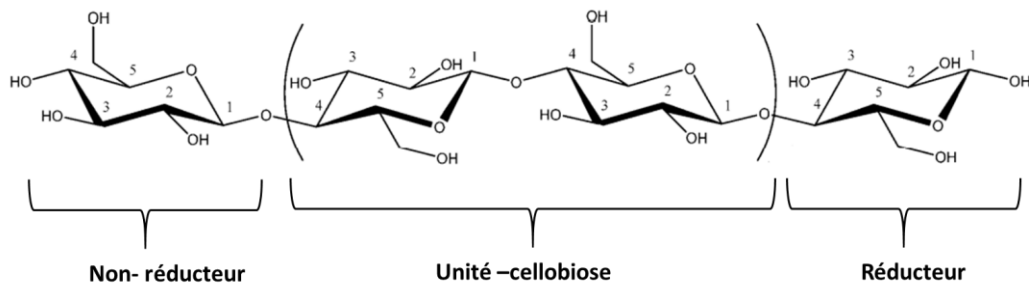


Figure 2-21. Structure chimique de la cellulose avec ses extrémités réductrice et non réductrice.

b) Les microfibrilles de cellulose

Un groupement d'unités de cellobiose (*Figure 2-20*) forme une structure cristalline de cellulose appelée des fibrilles élémentaires. Les fibrilles élémentaires regroupées forment des microfibrilles qui, à leur tour, produisent des macrofibrilles ou des fibres de cellulose dans la paroi cellulaire végétale [141]. Par

conséquent, les caractéristiques de la cellulose dépendent du degré de polymérisation (DP) et le nombre d'unités de glucose regroupées pour former la cellulose [142].

La formation des microfibrilles se fait à partir des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de cellobiose, grâce aux fonctions alcools en C2, C3 et C6 (voir la *Figure 2-21*). De plus, les chaînes cellulosiques sont réorganisées en différentes régions : les cristallines ordonnées et les amorphes désordonnées (*Figure 2-22*) [141]. En effet, une chaîne cellulosique peut être représentée comme un fil cristallin relié par des zones amorphes. Ceci explique l'association des chaînes cellulosiques, et donc leur disposition en microfibrilles avec une structure semi-cristalline. Les cristaux de cellulose présentent quatre polymorphes : la cellulose I, II, III et IV. La cellulose I est la forme la plus abondante dans la nature et est présente sous les formes Ia et Ib de la cellulose dont le rapport dépend de la source et affecte les propriétés de la cellulose [143]. La cristallinité de la cellulose varie selon la source et se situe dans une large plage de 40 à 80 % [141], conduisant à des fibres hautement cohésives. En regardant plus précisément au niveau des microfibrilles, elles sont composées de fibrilles élémentaires, d'un diamètre autour de 5 nm. Cette structure générale permet de visualiser les différentes échelles à l'intérieur de la fibre de cellulose. En plus d'être appropriées pour l'environnement, les fibres de cellulose présentent des propriétés mécaniques intéressantes, une capacité de modification supplémentaire de la surface, une faible toxicité, un faible coût ainsi que d'autres propriétés, ce qui en fait des matériaux de choix pour plusieurs applications.

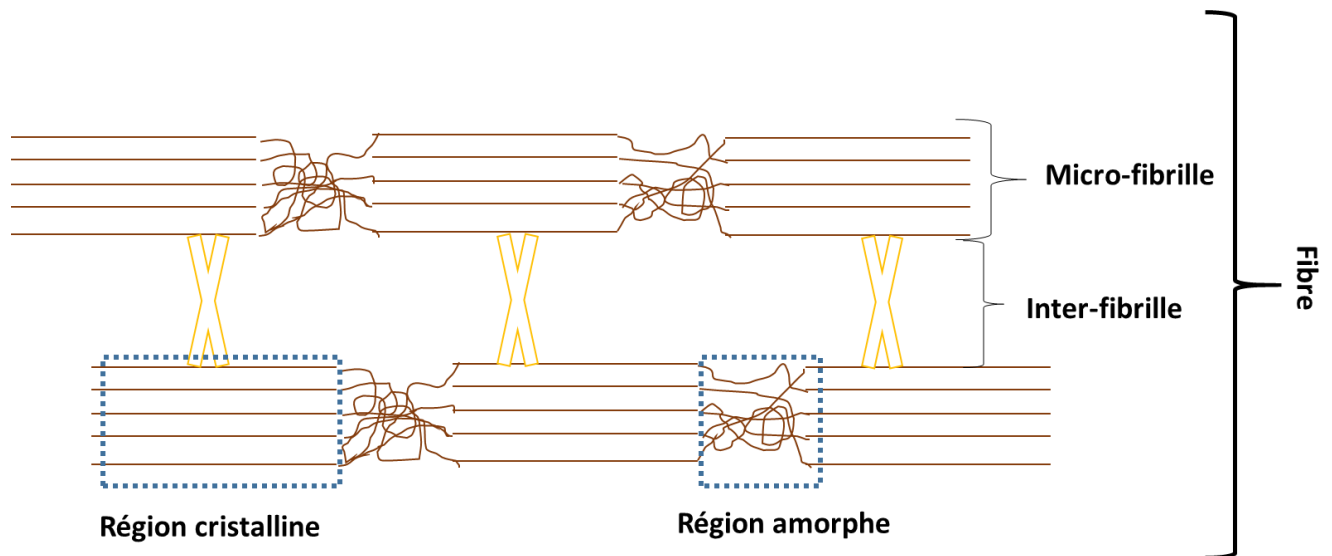


Figure 2-22. Représentation de l'organisation cristalline au sein d'une fibre de cellulose. Adaptée de [141].

Les propriétés uniques de la cellulose étant liées à sa partie cristalline, il est donc possible de l'extraire et de l'utiliser sous forme de nanoparticules. Dans ce qui suit, nous allons nous focaliser sur les propriétés des nanocristaux de cellulose et aux différentes méthodes de traitement chimique pour contrôler leurs propriétés de surface.

c) Les nanocristaux de cellulose ou nanocellulose (NCC)

La structure hiérarchique des fibres cellulosiques est à l'origine des nanomatériaux cellulosiques, les nanocelluloses, qui ont au moins une dimension d'échelle nanométrique comme leur nom l'indique. En bref, les nanofibrilles de cellulose sont obtenues en appliquant un traitement mécanique à fort cisaillement à une suspension de cellulose. Ces nanofibrilles récupérées ont une longueur comprise entre 500 nm et 10 μm et une largeur comprise entre 5 et 50 nm selon leur méthode de préparation, leur source et leur potentiel de traitement chimique [127].

La première recherche sur les nanocristaux de cellulose a été rapportée par Ranby et al. en 1950 [144] : après avoir effectué une hydrolyse d'acide sulfurique sur des fibres de cellulose de bois, ils ont remarqué l'apparition des particules en forme de bâtonnets à deux dimensions nanométriques. En effet, les régions de cellulose désordonnées ou paracristallines sont préférentiellement hydrolysées, tandis que les régions cristallines qui ont une résistance plus élevée à l'attaque acide restent intactes [145]. C'est ainsi qu'après une attaque acide qui hydrolyse la cellulose (conduisant à l'élimination des microfibrilles au niveau des défauts), des nanocristaux en forme de bâtonnets de cellulose sont produits. Les nanocristaux de cellulose ont une longueur comprise entre 100 et 500 nm et une largeur comprise entre 2 et 15 nm selon la source de cellulose et le traitement chimique appliqué [127]. La *Figure 2-23* donne quelques exemples des micrographies produites par microscope électronique à transmission de NCC obtenue à partir de différentes sources.

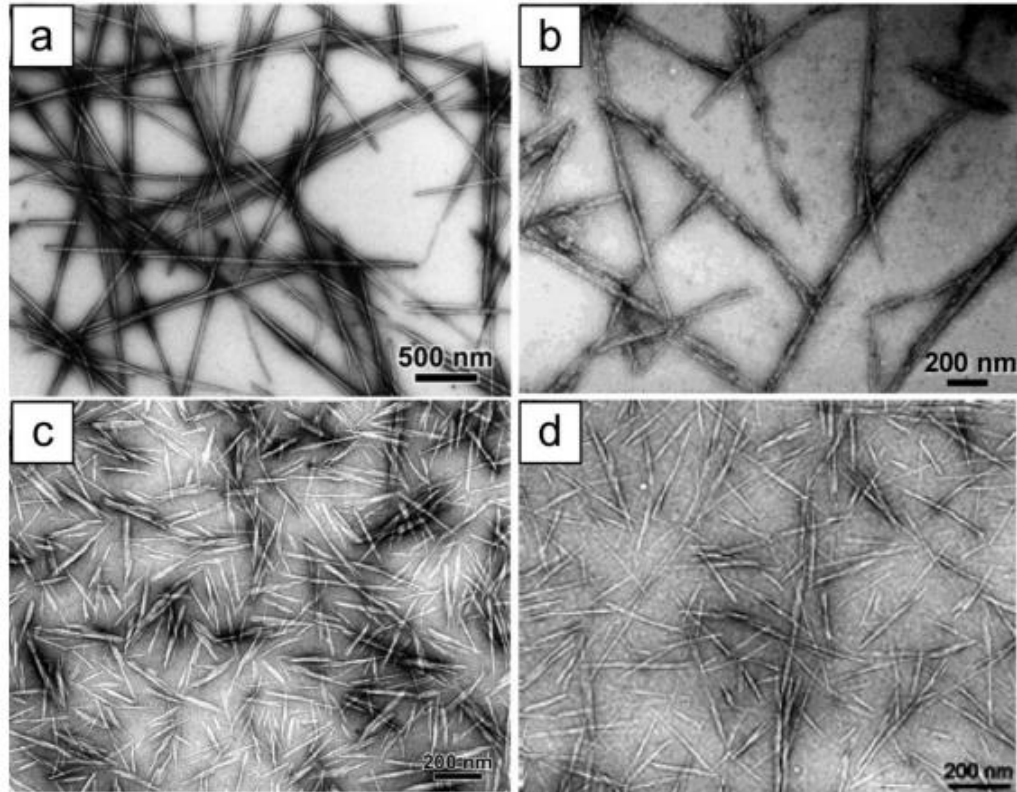


Figure 2-23. Images de microscopie par transmission d'une dispersion séchée de nanocristaux de cellulose dérivée de (a) tunicien (b) bactérienne (c) ramie (d) sisal. [146]

En effet, même si l'utilisation d'acide sulfurique pour l'hydrolyse est le processus le plus courant, plusieurs groupes de recherche ont étudié l'utilisation d'autres acides, conduisant à des NCC aux propriétés différentes [147], [132], [148], [149], [150], [151].

Dans tous ces types d'isolation de NCC, les étapes de lavage sont essentielles pour éliminer les produits chimiques et bien disperser les NCC. En ce qui concerne leur industrialisation, une dizaine de producteurs des NCC peuvent être enregistrés avec une production annuelle allant jusqu'à 400 tonnes/an. Ces productions sont nettement inférieures à celles du CNF, mais l'exigence de plus de produits chimiques et d'étapes de productions industrielles difficiles (lavage, dialyse et sonication) peut facilement expliquer cette différence. Il est à noter que le leader et pionnier CelluForce © a récemment annoncé une nouvelle stratégie d'industrialisation efficace.

Les dimensions géométriques des NCC (longueur [L] et largeur [l]) ainsi que le rapport longueur sur largeur (communément appelé facteurs de forme) varient considérablement selon la source de la matrice cellulosique initialement utilisée et des conditions d'isolation par hydrolyse. Ces variations sont dues, en partie, à la nature contrôlée par la diffusion de l'hydrolyse acide. La caractérisation des propriétés morphologiques des

NCC est souvent réalisée par microscopie, mais d'autres techniques telles que la diffusion dynamique de la lumière (DLS) ou la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN ¹³C) peuvent être utilisées.

Dans tableau 6, les techniques de mesure de facteur de forme de NCC, les avantages et les limites de chaque méthode sont comparés.

	Avantages	Inconvénients
AFM	Préparation rapide des échantillons	Faible précision Surestimation des dimensions
MEB	Préparation rapide des échantillons Fort grossissement des images	Faible précision
MET	Images avec grandes précisions	Préparation complexe des échantillons Utilisation des matériaux toxiques et radioactifs pour l'étape de préparation
DLS	Préparation rapide des échantillons	Facteur d'erreurs très élevé

Tableau 6 : Comparaison entre les techniques de mesure de facteur de forme des NCC.

Les caractéristiques géométriques typiques des NCC de différentes sources de cellulose obtenues par différentes méthodes d'isolation sont résumées dans le *Tableau 7*. La largeur indiquée est, généralement, de quelques nanomètres, mais la longueur peut s'étendre sur une plus grande fenêtre, d'une dizaine de nanomètres à plusieurs micromètres. Une observation impressionnante est qu'il existe une relation directe entre la longueur des NCC et le degré de polymérisation (nombre de cellobiose unitaire) du matériau correspondant, car il est fréquemment rapporté que les NCC ont une forme d'aiguille dans un arrangement parfaitement cristallin.

La morphologie des NCC le long de l'axe du cristal semble également présenter différentes fonctionnalités, et ce, selon la source du nanocristal. Les NCC d'origine bactérienne [152] et celle des tuniciers [153] auraient des formes de rubans avec des torsions contenant des pas demi-hélicoïdaux de 600-800 nm et 1.2-1.6 µm, respectivement. Cependant, ces caractéristiques tordues n'ont pas été clairement mises en évidence dans les NCC extraits des plantes. Ces dernières ont plutôt une orientation uni planétaire.

Source	Méthode d'extraction	Méthode de caractérisation	L (nm)	l (nm)	Indice de cristallinité (%)	Référence
Bois dur	H ₂ SO ₄	AFM	140-150	4-5	/	[154]
Bois tendre	HCl	MET	100-200	3-4	/	[154]
Tunicien	H ₂ SO ₄	MET	1000-3000	15-30	2-25	[155]
Bactérie	H ₂ SO ₄	MET	100-1000	10-50	72	[156]
Cotton	HCl	MET	100-200	5-10	89.3	[157]
Ramie	H ₂ SO ₄	MET	50-150	5-10	88	[158]
Sissal	H ₂ SO ₄	MET	100-500	3-5	81	[159]

Tableau 7 : Caractéristiques géométriques des NCC issus de différents substrats cellulosiques.

d) Cristallinité

L'indice de cristallinité (IC) de la cellulose est utilisé depuis plus de cinq décennies pour interpréter les changements dans la structure de la cellulose après des traitements physicochimiques et biologiques. Cependant, il a été constaté que l'IC varie considérablement selon le choix de la méthode de mesure [160]. Thygesen et ses collègues ont comparé quatre techniques d'analyse différentes impliquant la DRX, et ont rapporté que l'IC de la cellulose Avicel variait considérablement, soit de 39 % à 67 % selon la technique utilisée [72].

L'IC des celluloses a été mesuré à l'aide de différentes techniques, notamment la DRX, la RMN ¹³C à l'état solide, la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie Raman. Plusieurs méthodes ont également été utilisées pour calculer l'IC à partir des données spectrographiques brutes, en particulier pour la DRX. Les méthodes utilisant la spectroscopie IR à transformée de Fourier déterminent l'IC en mesurant les hauteurs ou surfaces relatives des pics [73]. La détermination de l'IC en utilisant la spectroscopie FT-IR est la méthode la plus simple, mais ne donne que des valeurs relatives, car le spectre contient toujours des contributions des régions cristallines et amorphes. Dans de nombreuses études, l'IC calculé à partir d'un spectre FT-IR est comparé à ceux des mesures DRX et/ou RMN.

La méthode proposée par Segal et al., en 1959, visait des mesures empiriques pour permettre une comparaison rapide des échantillons de cellulose. L'IC a été calculé à partir du rapport de la hauteur du pic 002 (I_{002}) et de la hauteur du minimum (I_{am}) entre les pics 002 et 101. Cette méthode est utile pour

comparer les différences relatives entre les échantillons à partir de la déconvolution de l'aire des pics [161], ou encore par soustraction de la contribution de la phase amorphe dans le diffractogramme [117]. Aussi, il a été démontré par Bøjersson et al. [141] que plus le substrat est exposé à l'acide, plus l'hydrolyse de la phase amorphe est importante et accompagnée d'une perte en diamètres des cristaux.

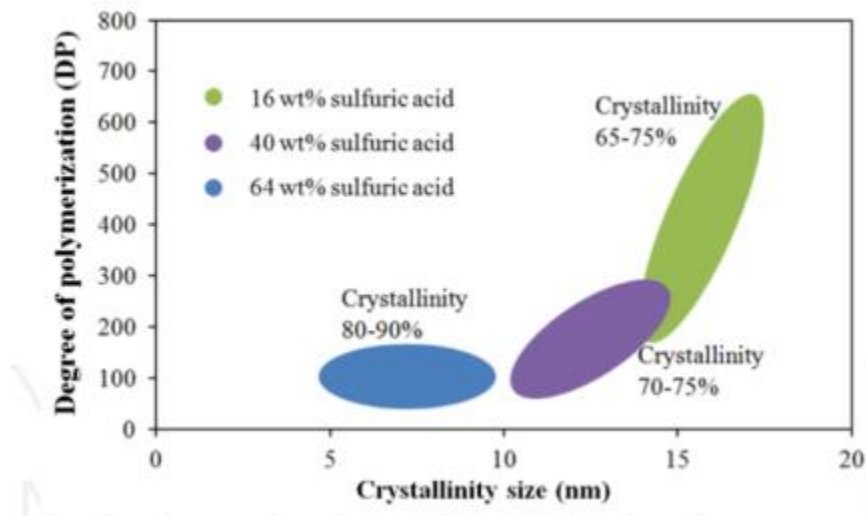


Figure 2-24 . Évolution du degré de polymérisation et de la cristallinité des NCC obtenus par hydrolyse acide de la pâte de bois résineux à différentes concentrations, d'après Bøjersson, 2015 [141].

2.4.4. Fonctionnalisation des nanocristaux de cellulose

La modification chimique, ou autrement dit, la fonctionnalisation de la nanocellulose fait le sujet de nombreuses études qui, encore aujourd'hui, continuent d'expliquer des mécanismes fréquemment compliqués qui sont mis en jeu lors de la mise en solution de la nanocellulose. Le caractère hydrophile de la nanocellulose limite ses applications. Parmi les objectifs ciblés lors de la fonctionnalisation des NCC, on peut mentionner l'effort porté sur le mélange des NCC hydrophiles de nature avec des matrices hydrophobes. En effet, une réduction de son énergie de surface aidera sa dispersion dans des solutions ayant une énergie superficielle moins importante. Le processus d'hydrolyse par acide sulfurique, résultant du procédé de fabrication des NCC, lui confère des groupements fonctionnels à la surface. Comme il a été déjà évoqué, l'activité chimique de la nanocellulose réside dans l'hydroxyle primaire présent en C6 plutôt qu'aux alcools secondaires en C2 et C3 [162].

Des groupements sulfate d'esters composent la surface des NCC en réponse à l'hydrolyse par acide sulfurique. La quantité de ces derniers dépend des conditions opératoires mises en jeu telles que le temps de la réaction, la température et la concentration. D'autres essais avaient pour objectif la comparaison des

propriétés des NCC produites à partir d'hydrolyse par acide sulfurique avec d'autres acides alternatifs comme l'acide chlorhydrique [147] et l'acide phosphorique [149]. Il a été présenté que l'emploi d'une alternative à l'acide sulfurique accorde des qualités différentes aux NCC. Une meilleure dispersion et une stabilité thermique sont observées lors de l'addition de groupes phosphate aux NCC [149]. Une stabilité thermique grâce aux groupements hydroxylés en surface est remarquée lors de l'utilisation de l'acide chlorhydrique [147]. Des surfaces des NCC fonctionnalisées par des groupements acétylés ont été développées par estérification de Fischer-Speier d'acide chlorhydrique et acétique [163].

Outre les techniques de fonctionnalisation de la surface lors du procédé de fabrication, de nombreuses autres stratégies basées sur la fonctionnalisation de surface à partir du groupement hydroxyle ont été largement déployées. Habibi et al. [146], Tang et al. [164], Eyley et al. [165] et Missoum et al. [166] résument dans des revues scientifiques quelques-unes de ces fonctionnalisations comme l'adsorption, la carbamination, l'estérification, l'éthérisation, la silylation. Dans la Figure 2-25, nous illustrons schématiquement les modifications courantes utilisées pour fonctionnaliser les NCC.

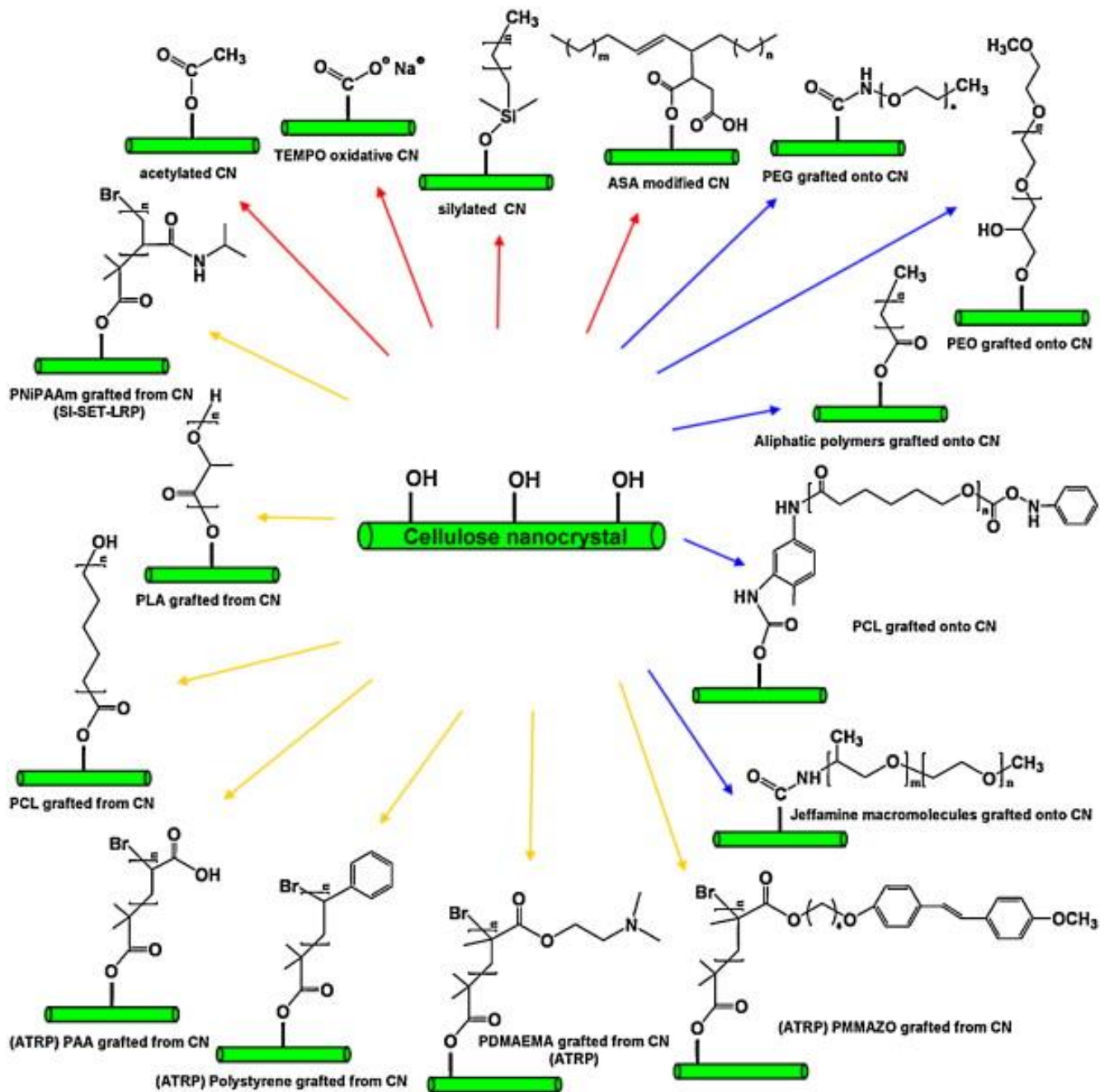


Figure 2-25. Modifications courantes utilisées pour fonctionnaliser les NCC (sens horaire), d'après Moon, 2011 ; sulfatation par H_2SO_4 , estérification par un halogénure, estérification par l'anhydride maléique, étherification par les époxydes, carbamation par les isocyanates, acide carboxylique formé par oxydation TEMPO, carboxyméthylation par des acides acétiques halogénés et silylation par des chlorosilanes. (Imprimé avec permission de Elsevier avec numéro d'autorisation 4857790716124) [49].

a) L'estérification

L'estérification consiste principalement à la substitution des groupements alcool des NCC par des groupes carboxyle en présence d'un catalyseur (pour favoriser la réaction vers la droite). Le mécanisme se passe selon la Figure 2-26

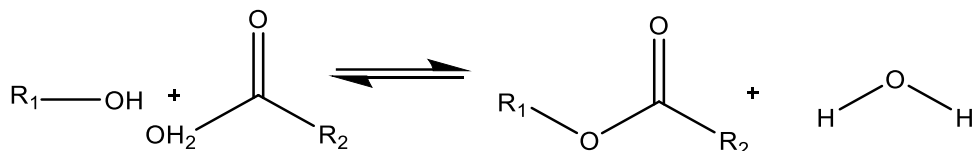


Figure 2-26. Estérification entre un acide carboxylique et un alcool.

Lors de la mise en œuvre de la réaction d'estérification des NCC par acides butyrique et acétique par Braun et al., ils ont remarqué que la dispersion des NCC a été améliorée grâce à l'estérification d'environ la moitié des groupes hydroxyle en groupes acétate et butyrate [163]. Cette méthode a été récemment utilisée par Boujemaoui et al. pour créer des NCC fonctionnalisées avec des groupes thiol, en liaisons doubles ou triples, et des initiateurs de transfert d'atomes polymérisation par addition radicalaire (ATRAP) pour une fonctionnalisation plus poussée [167]. La réactivité des OH sur les alcools secondaires en position C2, C3 et alcool primaire en position C6 change en fonction de leur position sur la macromolécule. Assurément, les ponts hydrogènes intramoléculaires jouent principalement sur l'accessibilité des fonctions. La substitution des groupements OH par des groupements hydrophobes permet une meilleure dispersion de la cellulose dans des solvants apolaires [165], [127].

Par ailleurs, l'évaporation de l'eau dans le système encourage l'estérification en raison de l'échange de solvants in situ à une température supérieure au point de fusion des acides carboxyliques. Cette méthode a permis de produire des NCC hydrophobes fonctionnalisées en surface sans aucun changement de cristallinité ou de morphologie [168].

b) L'oxydation

L'oxydation de la nanocellulose est permise grâce aux fonctions alcools présentes sur sa surface. Ce mécanisme est soigneusement discuté dans la littérature [127], [169], d'une part pour les propriétés captivantes qu'offrent les polysaccharides oxydés, et d'autre part pour l'utilisation de ces derniers comme

support donnant lieu à d'autres modifications de surface comme l'estérification. Théoriquement, l'oxydation peut se localiser et avoir lieu de plusieurs manières comme indiqué sur la Figure 2-27 [170].

L'oxydation par TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl radical), qui convertit sélectivement les groupes alcools primaires des NCC en aldéhyde et carboxyles, a été développée par Montanari [171] et Hirota [172]. Cette réaction utilise NaClO, NaBr et TEMPO comme catalyseurs pour oxyder la cellulose à température ambiante et pH 10-11.

L'efficacité de l'oxydation dépend des conditions opératoires. Avoir plus de carboxylates en surface implique une plus grande quantité de NaClO, ceci à son tour implique un temps de réaction plus élevé (+1,25 heure pour 0,1 mmol/g de carboxylates supplémentaires) [173]. D'autres recherches proposent le remplacement de NaBr par NaClO et la substitution NaClO par NaClO₂ à pH=7. Cette permutation des réactifs prévient la formation de groupes aldéhydes tout en conservant la structure des NCC [174]. Il est à noter que l'ajout des groupes carboxyles sur la surface permet une plus grande dispersion dans l'eau à cause de l'introduction d'anions à la surface de la nanocellulose.

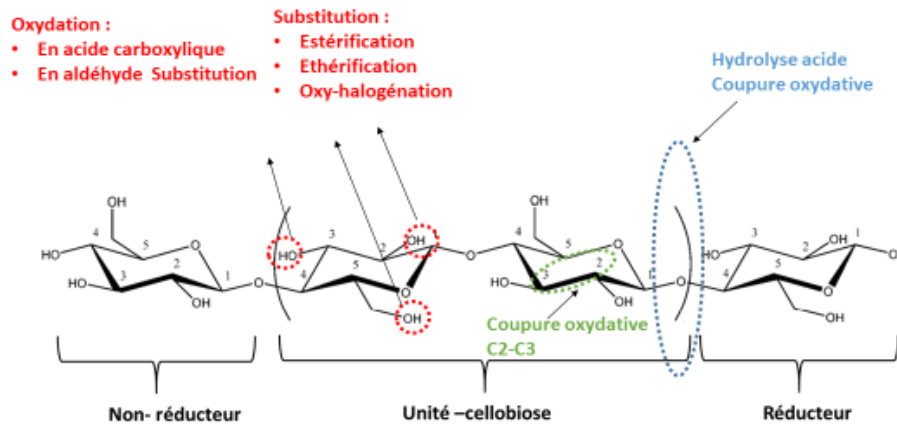


Figure 2-27. Modifications courantes utilisées pour fonctionnaliser les CNC selon les sites privilégiés. [146]

c) L'éthérification

Des dérivés de la nanocellulose peuvent être obtenus par éthérification en faisant réagir les groupes hydroxyles libres dans l'unité d'anhydroglucose avec divers groupes de substitution chimique. L'introduction des substitués perturbe les liaisons d'hydrogène inter et intramoléculaires dans la cellulose, ce qui conduit à libération du caractère hydrophile des nombreux groupements hydroxyles [175]. Cependant, la substitution par des groupes alkyles (les réactifs les plus utilisés étant le chlorométhane et

chloroéthane) réduit le nombre des groupes hydroxyles libres. La réactivité relative entre les différents alcools de la cellulose a été déterminée avec l'ordre suivant $C2 > C6 > C3$ dans le cas de la méthylation [176]. Le carboxyméthylcellulose (CMC) est le dérivé hydrosoluble le plus important avec une longue chaîne linéaire, anionique. Ce qui lui accorde de nombreuses applications dans les industries alimentaire, cosmétique et pharmaceutique, dans les détergents, etc. Le mécanisme d'éthérisation entre un alcool et 2,3-Epoxypropyl) triméthylammonium chloride, catalysé par NaOH a été proposé avec Hassani [177], voir Figure 2-28

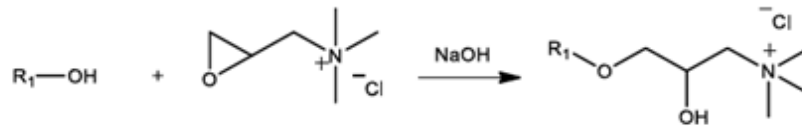


Figure 2-28 .Éthérisation entre un alcool et 2,3- Epoxypropyl) triméthylammonium chloride, catalysée par NaOH.

d) Silylation

La silylation consiste à introduire un composé organosilicaté ($RR'R''SiX$) à la surface des NCC. X étant le groupe fonctionnel qui réagit avec la surface des NCC selon le mécanisme décrit sur la Figure 2-29

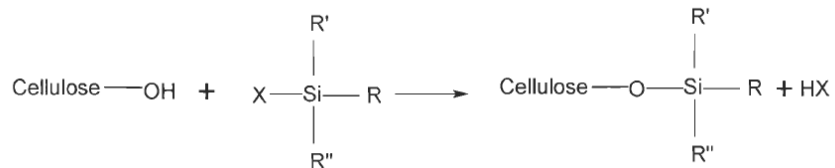


Figure 2-29. Silylation de la CNC par un composé organosilicaté de la forme $RR'R''SiX$ à la surface de la CNC.

CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE

3.1. Dispositif expérimental

Au cours de cette thèse, deux configurations de DBD ont été utilisées, à savoir DBD 1 (plan/plan) et DBD 2 (cylindrique). L'un des dispositifs a été utilisé pour la fonctionnalisation/dépôt des couches minces, et l'autre, pour la fonctionnalisation de la poudre. Dans cette partie, une présentation détaillée du dispositif expérimental utilisé durant cette thèse ainsi que les différents outils liés à la caractérisation de la décharge.

3.1.1. Enceinte et cellule de décharge

La *Figure 3.1* présente le dispositif global des deux configurations DBD utilisées lors de cette thèse. Il est constitué de trois parties principales :

- le réacteur de la décharge ;
- Le système de pompage et d'introduction de gaz ;
- L'alimentation électrique.

a) Système DBD 1 : dépôt/fonctionnalisation

Ce réacteur DBD1 est représenté sur la *Figure 3-1* et la *Figure 3.2*. Il se compose de deux électrodes parallèles couvertes de diélectriques d'alumine de 0,63 mm d'épaisseur. L'électrode supérieure ($40 \times 70 \text{ mm}^2$) est statique et divisée en deux parties par une fente de 2 mm. Cette conception DBD est nommée configuration plan-plan en forme de T. Les échantillons ($35 \times 70 \text{ mm}^2$) sont placés sur l'électrode inférieure ($70 \times 70 \text{ mm}^2$), qui est montée sur une plaque mobile se déplaçant à une vitesse de 100 cm/min par rapport à l'électrode supérieure. Ce mouvement dynamique vise à assurer l'uniformité de la fonctionnalisation/du dépôt. Au cours des expériences, la distance inter-diélectriques a été fixée à 1 mm. Avant chaque expérience, l'enceinte est vidée, puis pompée et rincée avec la composition de gaz ciblé pour éviter une contamination excessive par les impuretés présentes dans l'air et pour un meilleur contrôle de la pression du plasma. La pression totale dans le réacteur est maintenue à la pression atmosphérique par un système de pompage (Edwards XDS10). Le gaz est injecté dans le plasma à travers la fente de 2 mm de l'électrode supérieure.

b) Système DBD 2 : fonctionnalisation de la poudre de CNC

La configuration DBD2, illustrée sur la Figure 3-1, a été développée exclusivement pour le traitement de la poudre NCC. Celui-ci consistait en un tube en quartz de 11:13 mm de diamètre (intérieur:extérieur), qui a été utilisé comme réacteur DBD. Les électrodes étaient constituées de films minces déposés par évaporation par faisceau électronique à basse pression de 3 couches : 5 nm de chrome, 1 μm de cuivre et 10 nm d'or. La surface efficace par électrode était de $5 \times 525 \text{ mm}^2$. Compte tenu du diamètre intérieur, l'écart minimum entre les diélectriques dans cette configuration était égal à 11 mm. Toutes les expériences ont été menées à la pression atmosphérique. L'une des électrodes a été mise à la terre, et la haute tension a été appliquée à l'autre électrode à partir d'un générateur à onde sinusoïdale (TREK, modèle 20/20C-HS, amplificateur haute tension) fonctionnant à 3,5 kHz.

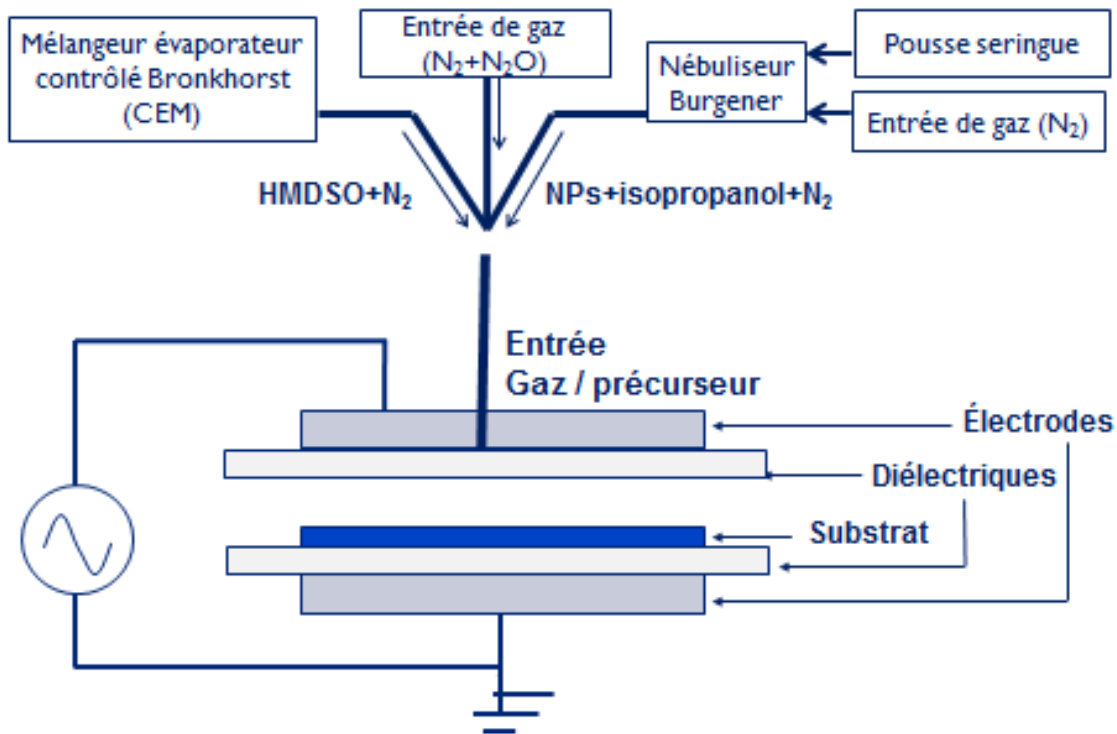
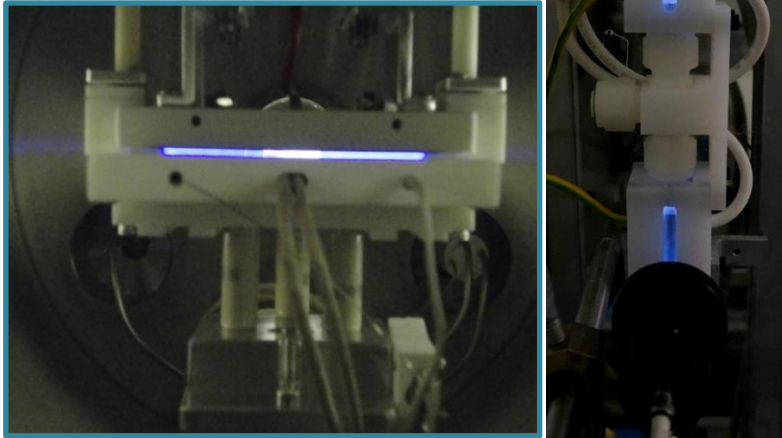


Figure 3-1. Illustration schématique du réacteur DBD

Figure 3-2 : les enceintes DBD lorsque le plasma est allumé. Sur la gauche : une configuration DBD plan-plan. Sur la droite : une configuration cylindrique



3.1.2. Système de pompage et d'injection de gaz

Afin d'assurer un meilleur contrôle de l'atmosphère gazeuse qui règne dans l'enceinte DBD, une pompe primaire à palette Leybold TRIVAC, couplée à une pompe turbomoléculaire Leybold TURBOVAC, est utilisée. Cela permet le dégazage de l'enceinte avant d'introduire les gaz avec lesquels nous travaillons. Ces pompes assurent un vide inférieur à 10^{-3} mbar en quelques minutes (cette valeur peut être lu par une valve de contrôle).

Le système d'introduction des gaz est constitué de différentes lignes de gaz sur lesquelles se trouvent deux débitmètres massiques Bronkorst-HIGH-TECH avec différents débits maximums. Cela permet de réaliser des mélanges de gaz dans des proportions allant de quelques ppm à plusieurs pourcentages, 200 sccm pour les mélanges Ar/CH₄ et Ar/NH₃ et 100 sccm pour le mélange Ar/SiH₄. Un débit total de gaz de l'ordre de l/min se trouve entre les électrodes, d'une façon homogène, et ce, par l'intermédiaire d'un diffuseur. Afin de maintenir une pression stable lorsque le plasma est allumé, une électrovanne reliée à une pompe à membrane est mise en place.

3.1.3. Système d'alimentation électrique

Le plasma a été généré par un amplificateur haute tension (TREK, modèle 20/20C-HS-L) alimenté par un générateur de signaux (Agilent, modèle 33210A). Les caractéristiques électriques de décharge ont été surveillées par des sondes haute tension, et le courant (Tektronix P6015A, passe-bande 75 MHz et Pearson, modèle 2877, respectivement) fut connecté à un oscilloscope numérique (LeCroy, WaveJet345A).

3.2. Outils de caractérisation d'une DBD :

3.2.1. Caractérisation électrique

Tant que la tension et le courant de décharge réellement appliqués au gaz peuvent être déterminés, l'étude des mesures électriques peut fournir des informations précieuses sur l'opération de décharge. Pour la DBD, ces quantités physiques ne peuvent pas être mesurées directement et doivent être déterminées selon le schéma électrique équivalent de la chambre de décharge.

En raison des limites expérimentales, seules deux grandeurs physiques peuvent être mesurées : le courant directement transmis à la cellule de décharge et la tension aux bornes des électrodes. Une sonde haute tension (Tektronix P6015A avec une bande passante de 75 MHz) connectée à une sonde de courant (Lilco LTD 13W5000 400Hz-100MHz) d'un oscilloscope numérique (Tektronix Wave Jet) peut permettre la lecture de ces deux grandeurs.

La Figure 3-3 montre un exemple de mesure du courant et de la tension appliquée dans une décharge à barrière diélectrique dans un mélange N_2/N_2O , à une fréquence 2 kHz.

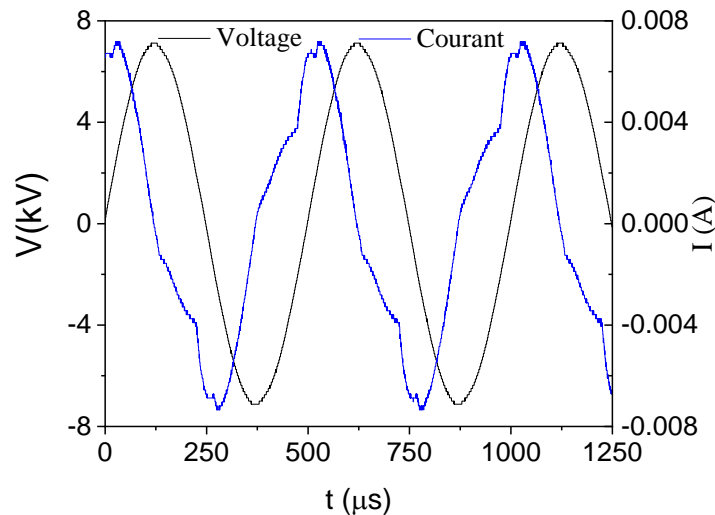


Figure 3-3. Oscillogramme d'une décharge N_2/N_2O ($V=7V_{pp}$, $f=2$ kHz).

3.2.2. Mesures optiques

La spectroscopie d'émission optique est l'une des techniques utilisées pour la caractérisation du plasma. En effet, cette dernière émet des rayonnements typiques des atomes, ions, radicaux présents. Afin de permettre cette mesure, une fibre optique est placée face à la décharge, permettant ainsi la collection du rayonnement émis à travers un hublot en quartz et une lentille convergente. Cette technique est utilisée pour identifier les espèces présentes dans le plasma, en plus de permettre l'accès à des informations comme la température rotationnelle de certaines espèces.

Dans notre laboratoire, l'équipement consiste en une fibre optique dirigée vers l'entrée d'un monochromateur Andor Shamrock 500i de longueur focale de 500 mm avec un réseau de diffraction holographique de 600 traits/mm. Une caméra CCD iStar (technologie Andor, 1024 x 256) a été utilisée comme détecteur.

La Figure 3-4 présente un exemple d'un spectre d'émission optique mesuré dans le cas d'une décharge à barrière diélectrique dans l'argon pour des longueurs d'onde comprises entre 250 et 850 nm en utilisant le monochromateur associé au détecteur CCD.

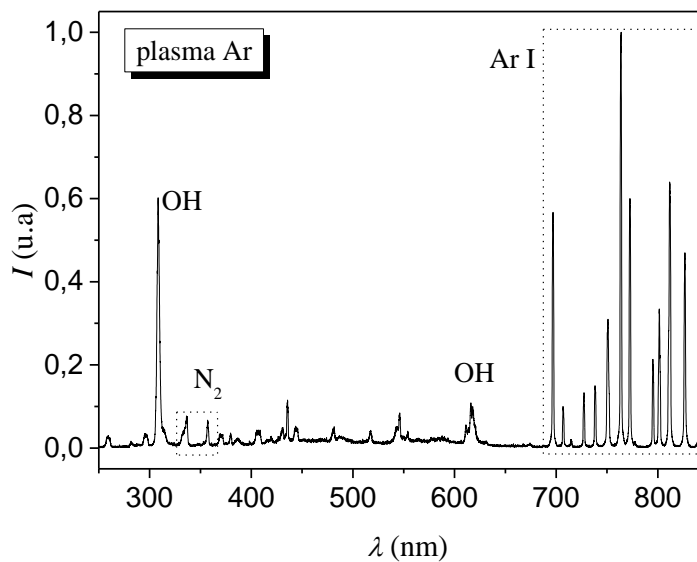


Figure 3-4. Exemple d'un spectre total mesuré dans le cas d'une DBD dans l'argon entre 250 et 850 nm

3.3. Caractérisation des matériaux

3.3.1. Analyses morphologiques

a) Analyse par Microscopie électronique à Balayage (MEB).

Cette technique est dédiée à l'imagerie de la morphologie de surface. Elle est conçue principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. La MEB utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et, parfois, celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

L'instrument permet de former un faisceau très fin quasi parallèle (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives. Il est aussi possible de faire des mesures sur la tranche, d'où la mesure approximative de l'épaisseur. Trois modèles de MEB ont été utilisés lors de cette thèse : Tescan Vega3 LMH, Jeol JSM-7401F et Tescan LYRA 3 XMH.

b) Microscopie électronique en Transmission (MET).

Un faisceau d'électrons est utilisé comme source, selon le même principe que le MEB, pour observer cette fois-ci l'échantillon en mode transmission. Cette technique nécessite une préparation préalable des échantillons afin que le faisceau puisse les traverser. Dans le cas des nanoparticules de TiO_2 , la mise en œuvre est faite par un dépôt direct de la couche voulue sur une grille d'observation en cuivre recouverte d'un film de carbone lacé. Cette technique n'existe que parce que les électrons sont des particules chargées dont les trajectoires peuvent être modifiées par l'action de champs magnétiques et électrostatiques. Les lentilles, sortes de solénoïdes, permettent, grâce à leur champ magnétique élevé, mais modulable, de focaliser à volonté le faisceau d'électrons.

Le MET présente le grand intérêt de pouvoir donner, d'un objet mince, une image pouvant maintenant atteindre une résolution meilleure qu'un dixième de nanomètre. Nos échantillons, ont pu être observés à partir d'un TEM JEOL-JEM 2100F travaillant à 300 keV, et qui est équipé d'une caméra CCD Gatan US1000 de $2k \times 2k$ pixels.

3.3.2. Analyses structurales

a) La diffraction des rayons X

Le principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X (DRX) est basé sur la loi de Bragg. Cette technique non destructive donne des informations sur la phase, la structure cristalline, les paramètres de maille et, dans certains cas, l'épaisseur d'une couche mince. Elle fournit également des informations concernant la taille des cristallites et la relation d'épitaixie entre la couche mince et le substrat. La diffraction survient lorsque les ondes incidentes interagissent avec les familles de plans d'atomes parallèles du cristal. Les rayons X sont utilisés pour ce type de caractérisation puisque la longueur d'onde de ce rayonnement est semblable à celle de la distance interréticulaire de la structure périodique qui forme le cristal (de l'ordre de quelques Å). À partir de l'analyse de la position des pics obtenus dans le diffractogramme d'une couche mince mesurée dans cette configuration, les phases cristallines présentes, leur orientation et la distance interréticulaire entre les plans peuvent être déterminées. Deux systèmes ont été utilisés dans le cadre de ce projet de thèse qui sont : le X'Pert PRO Materials Research Diffractometer de Panalytical pour la caractérisation des couches minces et Bruker D8 Advance pour la caractérisation des poudres. Ils fonctionnent avec une source de rayons X générée à partir de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0.1542$ nm) et un goniomètre 4-cercles qui permet des déplacements suivant tous les axes de translation et de rotation.

b) Microscopie à force atomique

À l'aide de cette technique de microscopie à force atomique (AFM) nous pouvons mesurer la topographie de surface d'un échantillon avec une résolution latérale de quelques nanomètres et une résolution verticale de quelques Å. La rugosité de la surface d'une couche mince peut, en conséquence, être déterminée avec une précision inférieure au nanomètre. Le principe est simple, il s'agit d'approcher, un levier muni d'une pointe avec des rayons de courbure de moins de 50 nm, de la surface de l'échantillon, ensuite, de balayer la surface en mesurant la force d'interaction entre ces deux dernières. Ces interactions sont mesurées par une boucle de rétroaction à partir de la déflexion d'un faisceau laser qui est réfléchi par un miroir placé au dos de la pointe. Deux modes de fonctionnement peuvent être envisagés pour les mesures AFM, soit le mode contact, où la somme des forces d'interactions est mesurée, soit le mode vibrant, pour lequel la pointe vibre grâce à l'application d'une force sinusoïdale tout en demeurant dans le domaine attractif. Dans le cadre de cette recherche, le mode vibrant a été choisi, car il assure une grande sensibilité aux imperfections présentes à la surface de l'échantillon. Le microscope AFM utilisé dans le cadre de cette thèse est le Digital Instrument EnviroScope de Veeco.

3.3.3. Analyse chimique

a) Spectroscopie de photoélectrons XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été utilisée afin de déterminer la composition chimique des échantillons traités et l'état de valence des ions. Cette technique utilise aussi des rayons X, mais avec une énergie moins élevée que pour la diffraction X. Dans ce cas-là ces rayons X ne ciblent plus le cristal, mais ionisent les atomes en surface seulement.

Elle consiste à focaliser un faisceau de rayons X monochromatiques ou polychromatiques sur la surface d'un échantillon. Il en résulte l'ionisation des atomes en surface de l'échantillon par l'effet photoélectrique. Lorsque l'énergie d'un photon X est absorbée par un atome, une partie de cette énergie est utilisée pour l'ioniser (E_L) et le reste pour se déplacer (E_c). L'énergie cinétique mesurée par le détecteur est égale à l'énergie initiale du faisceau de rayons X moins l'énergie nécessaire à l'ionisation. On obtient la relation suivante : $E_c = h\nu - E_L$, où h est la constante de Planck, ν est la fréquence des rayons X et E_L est l'énergie de liaison de l'électron par rapport au vide. L'XPS utilisé pour ces recherches est un (VG 220I-XL d'Escalab) qui est équipé d'un analyseur hémisphérique, pour filtrer l'énergie cinétique des électrons, et une source de rayons X d'énergie $h\nu = 1486,6$ eV.

Comme l'énergie d'ionisation est propre au niveau d'énergie de l'orbitale initiale et est donc unique pour chaque élément, il nous est désormais possible de connaître l'origine de chaque pic énergétique et donc de remonter à la composition chimique de la surface. De plus, comme les liaisons interatomiques modifient légèrement le niveau d'énergie de l'orbital au repos, il est possible de remonter aux types de liaisons à la surface du film en mesurant l'écart entre les valeurs tabulées de l'orbital au repos et la valeur mesurée (ΔE_c). En revanche, cette technique est très sensible à la contamination de surface. Pour remédier à ce problème, il nous a été possible d'effectuer des gravures physiques à la surface de l'échantillon en utilisant un faisceau d'argon qui nous a permis de nettoyer la surface de ses contaminants avant de procéder aux mesures.

b) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique non destructive de spectroscopie moléculaire basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau nous renseigne sur les liaisons de surface de la plupart des groupements fonctionnels. Nous avons utilisé un appareil Nicolet 710 de résolution 2 cm⁻¹ pour les analyses en transmission sur une gamme spectrale $400 - 4000$ cm⁻¹. Des mesures utilisant le mode de réflexion atténuée (ATR pour Attenuated Total Reflectance) ont été nécessaires pour l'analyse des échantillons en poudre dans le même domaine de nombres d'onde.

3.3.4. Test de mouillabilité

La mouillabilité peut être définie comme l'aptitude d'une surface à être mouillée par un liquide. La caractérisation de la mouillabilité d'une surface par rapport à des liquides simples, ou à des liquides plus complexes comme des polymères fondus ou des suspensions colloïdales, permet de prédire le comportement de la surface dans de nombreuses situations vibrationnelle.

Un paramètre expérimental permettant de caractériser la mouillabilité d'une surface, ou, en d'autres termes, de quantifier l'affinité entre un liquide et une surface est la mesure de l'angle de contact θ entre ces deux surfaces. Le mouillage sera d'autant plus important que cet angle de contact est faible. Dans le cadre de cette thèse, les échantillons ont été fixés sur un support situé à l'intérieur d'une chambre fermée. Une gouttelette d'eau désionisée de 10 μL a été déposée sur des films traités à l'aide d'une micro-seringue couplée à une pompe programmable. Un microscope numérique optique Dino-Lite 10x-220x a été utilisé pour enregistrer l'évolution temporelle du comportement de la gouttelette tout au long du processus. Les images de la goutte ont été numérisées et analysées avec le logiciel commercial Canvas 11 pour déterminer le contour de la goutte et évaluer les angles entre la goutte et la surface de l'échantillon. Afin d'évaluer l'homogénéité du WCA sur la surface, des mesures ont été effectuées à trois positions différentes.

CHAPITRE 4: ATMOSPHERIC PLASMA DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE: A SIMPLE ROUTE TO PRODUCE SUPERHYDROPHILIC TiO₂@CARBON NANOSTRUCTURE

Présentation de l'article N°1 :

La décharge à barrière diélectrique a été utilisée afin de réaliser des dépôts/ fonctionnalisation de nanocomposites à base de TiO₂. Pour cela une AP-DBD avec une configuration plan-plan reliée à un système de nébulisation ont été employée. La chambre de nébulisation est utilisée dans le but de sélectionner les nanoparticules avant leur entrée dans la ligne de gaz. Dans ce chapitre, nous étudions l'effet de l'amplitude de la tension électrique entre les deux électrodes sur les paramètres du dépôt de nanocomposites TiO₂ @C. Les nanocomposites sont synthétisés par injection de nanoparticules de TiO₂ en suspension dans l'isopropanol (IPA) AP-DBD générée dans un mélange gazeux N₂/N₂O. On examine l'influence de la tension (3-8 kV) appliquée à une AP-DBD sur la mouillabilité des nanocomposites TiO₂ @ C. L'angle de contact avec l'eau (WCA) est drastiquement réduit de 93° pour la poudre de TiO₂ de référence à moins de 5° pour les nanocomposites déposés à 8 kV. Nous avons démontré que cette superhydrophilicité n'est pas causée par l'augmentation de la rugosité de surface déterminée par la mesure AFM, mais plutôt par la densité plus élevée de composés graphitiques à la surface, comme le confirment les mesures XPS. Les résultats présentés ont fait l'objet de l'article « **Atmospheric plasma dielectric barrier discharge: A simple route to produce superhydrophilic TiO₂@carbon nanostructure** » par Zineb Matouk, Badr Torriss, Rocio Rincon, Amir Mirzaei, Joëlle Margot et Mohamed Chaker publié dans le journal plasma processes and polymers. 2021; 18: e2000173. <https://doi.org/10.1002/ppap.202000173>

Atmospheric plasma dielectric barrier discharge: A simple route to produce superhydrophilic TiO₂@carbon nanostructure.

Zineb Matouk¹, Badr Torriss¹, Rocio Rincon^{1, a}, Amir Mirzaei¹, Joëlle Margot², Mohamed

Chaker*¹

1. INRS, Centre Énergie Matériaux et Télécommunications, INRS, 1650 Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X1S2, Canada
2. Département de physique, Complexe des sciences, Université de Montréal, Québec, H2V 0B3, Canada
3. Current address : Laboratorio de Innovación en Plasmas, Edificio Einstein (C2), Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, Spain.

*Correspondence

Mohamed Chaker, INRS, Centre Énergie Matériaux et Télécommunications, INRS, 1650 Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X1S2, Canada

Email: chaker@emt.inrs.ca

Abstract

A one-step technique for the deposition of superhydrophilic TiO₂@carbon nanocomposites is described. The nanocomposites are synthesized by injecting TiO₂ nanoparticles suspended in isopropanol (IPA) into a dielectric barrier discharge operating at atmospheric pressure (AP-DBD) generated in a N₂/N₂O gas mixture. The influence of the voltage (3-8 kV) applied to a 2 kHz-operated AP-DBD on the wettability of the as-deposited TiO₂@C nanocomposites is examined. The water contact angle (WCA) is drastically reduced from 93° for the reference TiO₂ powder to less than 5° for the deposited nanocomposite. This superhydrophilicity is not caused by the increase of the surface roughness determined by AFM measurement but rather by the higher density of graphitic compounds at the surface, as confirmed by XPS measurements.

Keywords: atmospheric pressure; core-shell nanostructures; dielectric barrier discharge; superhydrophilicity; surface functionalization.

4.1. Introduction

Titanium oxide (TiO_2) is the most widely studied semiconductor due to its outstanding properties such as environmental friendliness, high photocatalytic activity, low cost, nontoxicity, and long-term stability. Considering its unique characteristics, TiO_2 has attracted much attention in various applications including photocatalytic treatment of polluted water[178] and air[179], energy generation[180] and storage[181] and more recently, self-cleaning materials.[182, 183]. However, TiO_2 as a stand-alone photocatalyst suffers from some drawbacks including large band-gap and high recombination rate of photo-induced charge carriers.[184] These limitations are still more pronounced in TiO_2 -based self-cleaning materials, where TiO_2 is responsible for photo-induced hydrophilicity as well as photocatalytic degradation of adsorbed organic contaminants on the surface.[182] As an attempt to alleviate these drawbacks, hybridizing TiO_2 with carbon-based materials (*i.e.*, carbon nanotubes, graphene, or graphite) has received much interest.[185] It is proven that nanocomposites formed by TiO_2 and carbon (C) materials show photocatalytic activity enhancement in many applications (see[186] and references therein). This is because carbon possesses promising properties such as a very high specific surface area and high conductivity and mobility of charge carriers which helps to promote composite adsorptivity and photoactivity in a single process.[187] In contrast with TiO_2 /graphene and TiO_2 /carbon nanotube composites where TiO_2 nanoparticles and carbon materials are partially attached[188], in TiO_2 @C core@shell nanostructures, the surface of TiO_2 is fully covered by carbon, which inherently enhances the effective contact between composite materials. Nevertheless, the main challenge encountered with these structures is to fabricate TiO_2 -carbon composites in which the properties of both carbon and TiO_2 are maintained, where the thickness of carbon is controlled, and where the composite is fabricated with a uniform structure via simple fabrication methods. Synthesizing such nanocomposites usually requires extreme operating conditions (such as high temperature or vacuum), and/or consists of multi-step processes.[189] Therefore, the development of a facile one-step method to obtain TiO_2 @C structures with an adjustable carbon content is of great interest to facilitate industrial applications.

Considering their versatility, easy implementation, relatively low cost, and flexibility of configurations, non-thermal atmospheric pressure dielectric barrier discharges (AP-DBD) offer attractive perspectives for coating, composite fabrication and surface functionalization and gain increasing interest from both academia and industry.[190, 191] DBD plasmas generated in chemical gas mixtures consist of electrons, ions, atoms, radicals, molecules and photons that form an outstanding reactive media, where chemical reactions can take place in the absence of harmful catalyzers or chemicals. More importantly, they are able to alter the surface properties of materials without changing their bulk properties.[40, 192, 193] Therefore, non-thermal plasma sources are proposed as an efficient, green and scalable strategy for surface

modification and functionalization of materials.[194, 195] The surface modification by the plasma can be explained by the interaction of free radicals with the material surface. Moreover, the interaction of electrons with the plasma can break molecular bounds, thus inducing oxygen-based compounds (OH, CO, COOH) that could affect the surface functionalities.[196]

In this work, an AP-DBD ignited in N_2/N_2O mixture is employed as a facile technique for depositing superhydrophilic $TiO_2@C$ nanocomposites with core@shell structure on a silicon substrate. The $TiO_2@C$ nanocomposites are characterized by scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron spectroscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. Optical emission spectroscopy (OES) is used to monitor the plasma during $TiO_2@C$ formation. Combining the above-mentioned techniques, the effect of the discharge characteristics on the wettability of samples is examined.

4.2. Experimental section

4.2.1. Precursor preparation and injection

The suspension was prepared in isopropanol in which 1% weight of TiO_2 nanopowder provided by Evonik (20 nm of diameter with a tetraethyl orthosilicate pre-treatment) was added to 5 ml of isopropanol. Sonication with an ultrasound tip was then performed during 5 min to avoid suspension heating, hence isopropanol evaporation. The obtained suspension was stable for approximately one hour. It was injected by a syringe, pushed at $50 \mu L \text{ min}^{-1}$ by a syringe pump into the nebulizer (ARI MIST) through a $225 \mu m$ internal capillary diameter, at a gas flow rate of 0.3 L min^{-1} . The aerosol was generated by exposing the liquid sample to a high velocity N_2 gas stream. Thus, the TiO_2 concentration was equal to that of the colloidal suspension. The nebulizer was coupled to two different spray chambers from Burgener. The droplet size was limited by the nebulization chamber. The sprayed aerosol from the nebulizer is called primary aerosol which is polydisperse. According to the geometry of the nebulization chamber, the largest particles are subjected to the gravitational or centrifugal forces and to the wall losses. Only the smallest particles are dragged by the gas flow to be transported to the chamber exit and injected in the plasma. Once the suspension exits the spray chamber, it is passed across a heated line to avoid solvent condensation and formation of larger droplets. The solvent evaporates in the heated line and the agglomerated NPs size is defined by the number of NPs inside a droplet. The mixture of N_2 and NPs aggregates is then diluted with a N_2 gas flow called dilution gas flow. In the experiments, the total N_2 flow was varied from 0.5 to 8 L min^{-1} . The line temperature was $100^\circ C$ which also corresponds

to the temperature of the gas entering the plasma. As mentioned earlier, two chambers were tested, one called cyclonic chamber and the other one, Scott type chamber. The main difference between these two chambers is their geometry, hence the way that the droplets are selected. The cyclonic spray chamber operates by centrifugal force. With the nebulizer positioned tangentially to the wall of the spray chamber, the droplets from the primary aerosols are separated according to their size by the vortex generated by the interaction between the tangential flow of the sample aerosol and the nitrogen gas flow inside the chamber. The smaller droplets are dragged by the gas flow towards the plasma, while the larger ones impinge the walls and fall out through the drain. In the case of the Scott design, the nebulizer is coupled to the spray chamber by a teflon adapter (6–35 mm) which allows the primary aerosol to be oriented towards a central tube to select the smaller droplets. The larger droplets emerge from the tube and, by gravity, exit the spray chamber via a drain tube. The liquid in the drain tube is kept at a positive pressure (usually by way of a loop), which forces the small droplets to go back between the outer wall and the central tube, where they emerge from the spray chamber owing to a thermopyrex spray chamber adapter and are directed to the plasma entrance. [14] A numerical simulation of the droplet size can be found in the literature for the cyclonic chamber [20] and for the Scott type chamber. [21]

The molar fraction of the output aerosol with the two chambers seems to be very similar. In both case 96% of the output droplet have a diameter lower than 10 μm with the same maximum size in both cases. The TiO_2 colloidal suspension was prepared by sonicating 1% weight of TiO_2 (T805) nanoparticles (Evonik Degussa) in 5 mL of isopropanol (IPA) for 5 min at $3.5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$ to ensure suspension uniformity. Commercially available TiO_2 -T805 nanoparticles with about 20 nm diameter are highly hydrophobized with tetraethyl orthosilicate (TEOS) treatment (by the manufacturer). The suspension remained stable for approximately one hour after sonication. Afterwards, the suspension was placed into a syringe linked to a pump at one end, equipped with a nebulizer (ARI MIST) with 225 μm internal capillary diameter. The introduction rate of the colloidal suspension into the nebulisation chamber was kept constant to $50 \mu\text{L min}^{-1}$. The aerosol was produced by exposing the liquid sample to a high velocity N_2 gas (2 L min^{-1}) stream in a nebulizer attached to a cyclonic spray chamber from Meinhard.

The droplets size was screened by the cyclonic chamber, allowing only the small particles ($\sim 5\text{-}10 \mu\text{m}$) to be dragged by the gas flow towards the chamber exit in order to be injected in the discharge. After exiting the spray chamber, the suspension was passed through a heated line to avoid solvent condensation and formation of large droplets. Considering the losses in the cyclonic chamber as well as the heated line prior to plasma entrance, the thickness obtained when the coverage is 100% (i.e. at 8 kV) is estimated to $2.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$. The mixture of N_2 and nanoparticles (NPs) was then diluted with N_2 and N_2O as oxidizing gas. In all experiments, the total N_2 flow rate was fixed at 8 L min^{-1} while N_2O flow rate was kept constant to 19

mL min⁻¹, corresponding to a N₂O concentration of ~0.24% in the total gas mixture. The N₂ flow rate was chosen based on previous results of our group[197] where it was demonstrated that working at such large flow rate promotes more homogeneous TiO₂ coatings when utilizing a cyclonic chamber. The gas line was heated to set the gas temperature to 100°C at the plasma entrance.

4.2.2. Experimental setup and methods

The experimental setup is illustrated in *Figure 4.1*. The DBD reactor consists of two parallel planar electrodes with a discharge area of 40 × 70 mm² and an inter-electrodes distance of 1 mm. Each electrode is covered with 0.63 mm-thick alumina plates, which ensures a dielectric barrier preventing the arc regime to be reached. The bottom electrode is grounded, and high-voltage is applied to the top electrode from a sine-wave generator (TREK, model 20/20C-HS, high-voltage amplifier) operating at a frequency of 1 kHz. In the present work, the high-voltage peak to peak value ranged from 3.2 to 8 kV, was applied between the electrodes.

The DBD setup is located into a vacuum chamber pumped and flushed before each deposition to avoid air contamination. All experiments were performed under controlled atmospheric pressure. The discharge electrical characteristics were monitored by using high-voltage and current probes (Tektronix TDS 3012B, 100 MHz bandpass and Agilent, model 33210A, respectively) connected to a digital oscilloscope (LeCroy, WaveJet 334A).

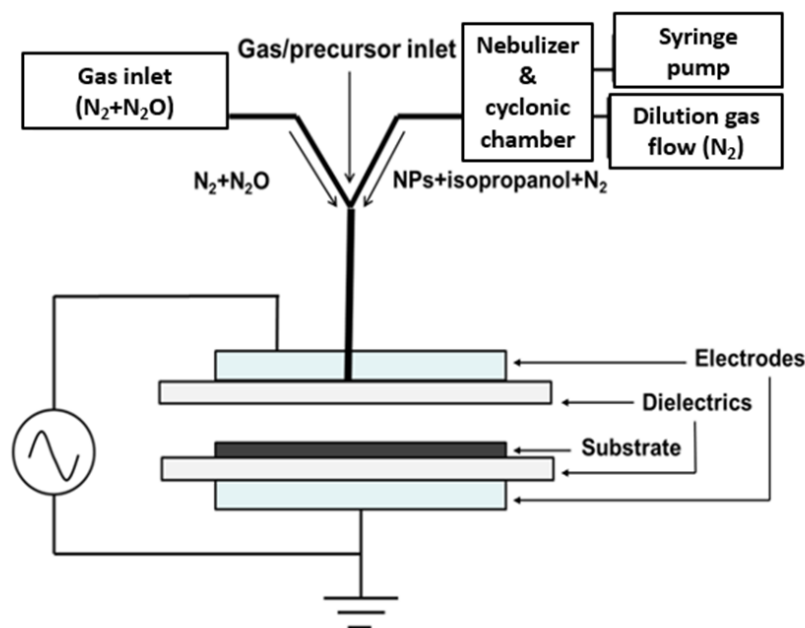


Figure 4-1. Dielectric barrier discharge (DBD) reactor scheme. The figure is not at the real scale.

The total gas flow was monitored by a Bronkhorst HIGH-TECH mass flow controller. The mixture between gas and NPs suspension was injected into the discharge through a 2-mm slit with T gas injection configuration[41], located in the middle of the upper electrode. In all experiments, the nanocomposite was deposited on a silicon substrate ($35 \times 70 \text{ mm}^2$) fixed on the bottom electrode ($70 \times 70 \text{ mm}^2$). The deposition uniformity is ensured by a dynamic process where the bottom electrode is mounted on a mobile plate moving at a speed of 100 cm min^{-1} with respect to the upper electrode. Optical emission spectroscopy was used to investigate the mechanisms governing $\text{TiO}_2\text{@C}$ nanocomposite deposition. The plasma emission was collected by means of an optical setup and directed onto the entrance slit of a 500 mm focal length Andor Shamrock 500i monochromator equipped with a $600 \text{ grooves mm}^{-1}$ holographic diffraction grating. An intensified CCD iStar camera (Andor technology, 1024×256) was used as the detector. The spectrometer was rotated by 90° with respect to the horizontal electrodes, in order to benefit from the CCD vertical axis to achieve spatial resolution. The 20 mm lateral plasma was observed by the 256 pixels of the CCD, yielding $12.8 \text{ pixel.mm}^{-1}$ lateral resolution. However, our spectra are averaged over the 256 pixels.

The surface morphology of the as-deposited $\text{TiO}_2\text{@C}$ nanocomposites was characterized by FE-SEM (JEOL, JSM 6300F). A charge dissipater was used to significantly reduce the artifacts due to charging effects. The structure and morphology of the TiO_2 powder and of the as-deposited $\text{TiO}_2\text{@C}$ sample deposited at 8 kV were characterized by TEM (JEOL-2100F). The instrument is operated at 300 kV and

equipped with a 2k×2k pixels Gatan US1000 CCD camera. Samples were deposited on a copper grid covered with a lacey carbon film for TEM observation. The crystallinity of the nanocomposites was investigated by a Panalytical X'pert pro diffractometer XRD equipped with a CuK α 1 source ($\lambda=1.5406\text{\AA}$). The diffractograms are recorded in the Bragg–Brentano configuration ($\theta-2\theta$) from 20° to 50°. The XPS technique was used to investigate the chemical state and quantification of elements of the as-deposited nanocomposites. A twin anode MgK α X-rays source (1253.6 eV) was used to excite the surface under a residual pressure of 2×10^{-9} mbar in the analysis chamber. XPS spectra were recorded by using an ESCALAB 220iXL spectrophotometer (Thermo VG Scientific Ltd., UK). All XPS spectra were analyzed by using the CasaXPS software (2.3.18). The wetting behaviour of samples was monitored by means of contact angle measurements. To assess the WCA of the reference sample, a bed of TiO₂ nanoparticles was formed with the original materials. Samples were fixed on a holder located inside a closed container. A droplet of 10 μ L deionized water was put on the nanocomposite surface by a micro syringe coupled to a programmable pump (New Era pump system, Inc.). A Dino-Lite optical digital microscope 10x-220x recorded the behaviour evolution of the droplet on the surface of TiO₂@C nanocomposites. The droplet contact angle images were taken and analyzed with the commercial software CANEVAS 11 that determines the drop contour and the angles between the drop and the sample surface. The nanocomposites surface roughness was investigated with Atomic Force Microscopy (AFM, Smart SPM1000, AIST-NT Inc). The AFM scans were performed in the tapping mode, using silicon probes (Nanosensors, PPP-NCHR) with a typical radius of curvature < 10 nm.

4.3. Results and discussion

4.3.1. Discharge characterization

At low concentration of N₂O in N₂/N₂O gas mixture and weak applied voltage, DBDs commonly operate in the Townsend regime.[198] However, in the current work, filaments were observed in the discharge when the suspension of NPs was injected, indicating another operating regime. In addition, as seen in *Figure 4.2*, even in N₂/N₂O discharges without NPs, increasing the applied voltage favors the filamentary regime as confirmed by the presence of sharp current peaks at higher voltage. In our experiments, we observe that the filamentary regime gets clear beyond 5.8 kV. Below 5.8 kV, no current spikes are observed, which indicates that the discharge is still in the Townsend regime.[198]

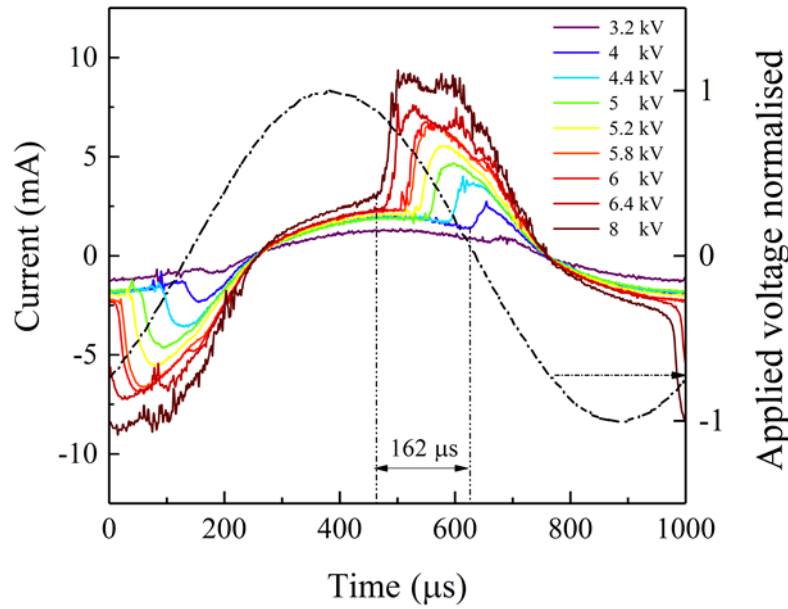


Figure 4-2. Current curves of N_2/N_2O plasmas (without TiO_2 suspension) obtained at different voltages.

As shown in *Figure 4.2*, increasing the voltage from 3.2 kV to 8 kV shifts the breakdown 162 μs sooner. The same phenomenon was observed by Brandenburg *et al.*[30] Furthermore, the current sharply jumps at each half cycle. The measurements show that the current follows a reproducible curve from one discharge to the other. The current increase is due to the electrons generated between two discharges, when the electric field is low enough to “confine” them in the gas media. This jump testifies the memory effect from one discharge to the other. At the same time, the current jump increases with voltage, indicating a larger electron concentration.

As shown in *Figure 4.3*, in the absence of NPs, the emission spectrum of the N_2/N_2O discharge is mainly dominated by the second positive system (SPS) of N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) with a weak emission from both the first positive system (FPS) of N_2 ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$)[30, 198, 199] and the γ -system (NO_γ) of NO ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$), which is consistent with a previous work[197] done by our group and other studies.[200, 201] When the dispersed NPs in IPA are introduced into the discharge, the intensity of the aforementioned molecular bands decreases significantly (*Figure 4.3*), which might be explained by a combination of two main factors: (i) the decomposition of IPA molecules into their elemental constituents by electron collisions and/or (ii) the absorption of UV radiation by TiO_2 NPs.

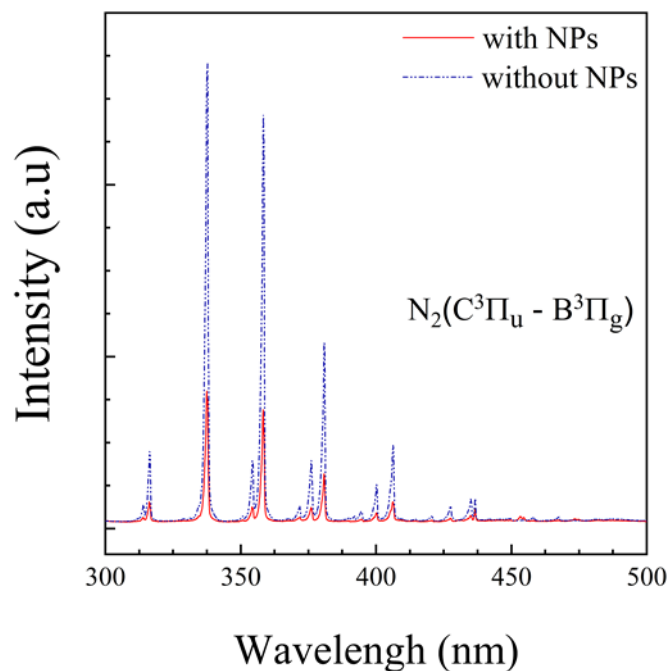


Figure 4-3. Optical emission spectra in atmospheric N₂/N₂O DBD with and without introduction of TiO₂ nanoparticles dispersed in isopropanol.

The SPS of N₂ belongs to the most intense band in the emission spectrum of N₂ and N₂/N₂O AP-DBD.[200, 201] The N₂ ($C^3\Pi_u$) electronic state can be populated either by direct electron-impact on the ground state (energy involved ~ 11 eV) or by electron collisions with metastable species (energy involved ~ 5 eV).[200]

Introducing IPA and NPs in the plasma results in additional energy losses as compared to N₂ and N₂/N₂O alone. In particular, IPA molecules (CH₃CH(OH)CH₃) can be involved in a long fragmentation channel by electron impact. This is likely to result in a plasma with modified characteristics, in particular in terms of electron temperature and density, with a corresponding impact on the metastable species density. The decrease in the emission of SPS bands when NPs dispersed in IPA are introduced into the plasma (*Figure 4.3*) suggests that the plasma characteristics are modified in such a way that less electrons participate in exciting the SPS band levels. This is most likely due to a decay of either the electron population relevant for such excitation or the metastable density. Moreover, TiO₂ nanoparticles (with ~ 3.2 eV band gap) are able to absorb UV radiation, thus contributing to the decrease of N₂ SPS within the UV wavelength region ($\lambda < 400$ nm). Indeed, preliminary works show that introducing TiO₂ NPs in the plasma results in the absorption of UV radiation at 253.6 nm (as produced by a mercury lamp) and in the decrease of the emission of N₂ (SPS) at 337.7 nm.

4.3.2. Morphology and structure of deposited films

Figure 4.4 (a-d) shows top view SEM images of the deposited nanocomposites, achieved after 10 min of deposition when the applied voltage is increased from 3.2 to 8 kV. Raising the voltage clearly impacts surface coverage and morphology. The NPs concentration on the surface is enhanced while the morphology changes from randomly deposited NPs to quasi-spherical aggregates deposition. Such aggregates on the substrate result in a rougher surface.

The surface coverage was determined with the Image J software that calculates the fraction of the substrate area covered by nanoparticles. The measurement procedure is thoroughly described by Brunet *et al.*[202] Figure 4.5 shows the surface coverage of the nanocomposite samples as a function of the applied voltage. As it can be seen, the surface coverage (S) increases linearly with the applied voltage (V) according to $S(V) = 21.8 V - 60$, until saturation is reached at ~ 7 kV. According to the linear fit function, $S = 0$ is achieved at 2.75 ± 0.18 kV which corresponds to the breakdown voltage experimentally observed.

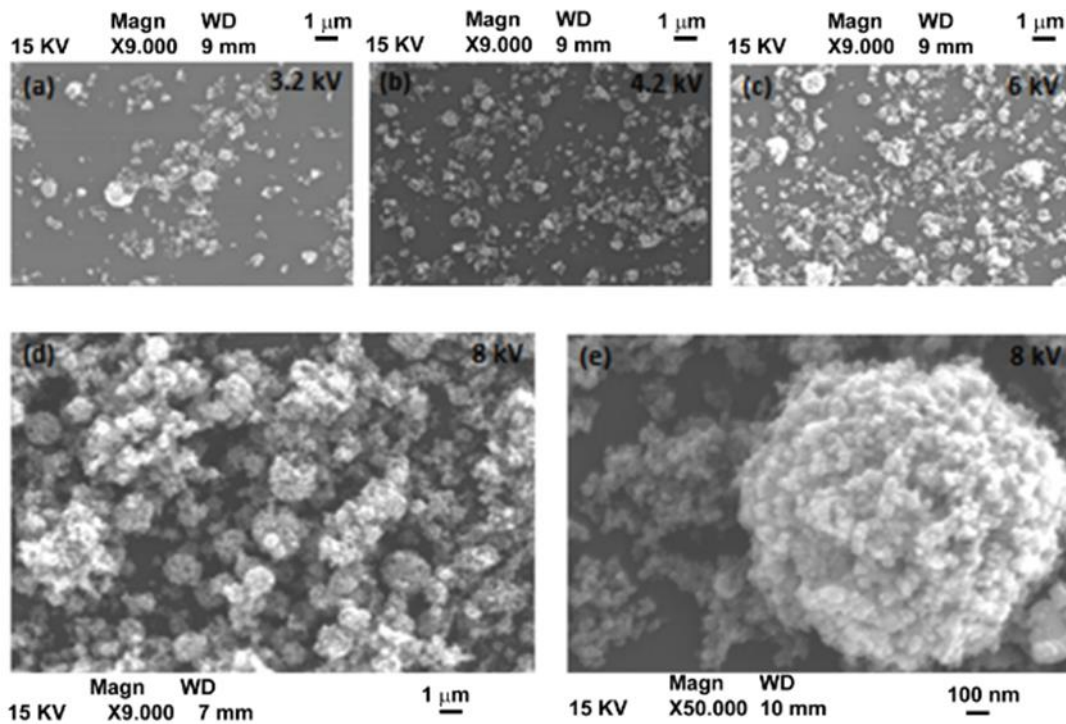


Figure 4-4. Top view of SEM images of deposited films at: (a) 3.2 kV, (b) 4.2 kV, (c) 6 kV (d) 8 kV and (e) zoom of the formed agglomerated particles at 8 kV.

As investigated by Brunet *et al.* in ref.[202], it is well known that in a plasma, the TiO₂ NPs are charged. They are submitted to different forces. The forces that transport the NPs to the surface are : gravity (F_g), ion drag force (F_i), thermophoresis ($F_{th} - z$) and electric force (F_e). Whatever the NP radius (including

NP aggregates), the electrostatic force dominates the other forces by at least two orders of magnitude. Therefore, the force governing NPs (including aggregates) deposition on the substrate is the electrostatic force $F \cong F_e = qE$, where q is the NP charge and E is the electric field resulting from the voltage across the gas gap that is related to the applied voltage. Consequently, the surface coverage directly depends on the applied voltage[2] as shown in *Figure 4.5*.

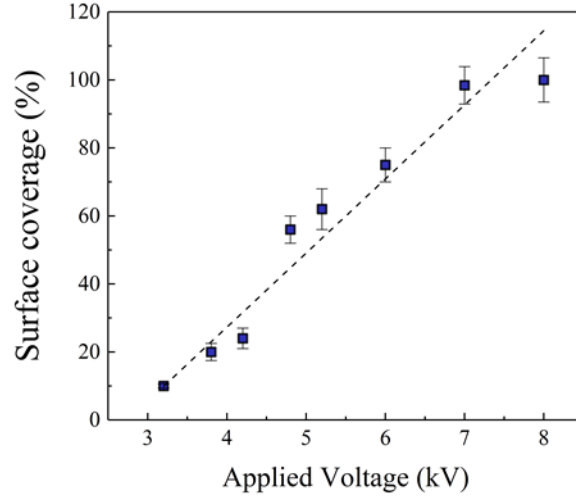


Figure 4-5. Surface coverage as a function of applied voltage.

It is worth mentioning that the formation of the quasi-spherical aggregates is due to the evaporation of the sprayed aerosol droplets in the heated line and/or in the plasma chamber as previously found by Fanelli *et al.* for aerosol-assisted NPs dispersion methods.[203, 204]. Under the current experimental conditions of aerosol preparation and injection (droplets of 5 to 10 μm), the size of the NPs (about 1 μm) reaching the plasma entrance remain the same and the density of these aggregates is estimated to be 10^9 NPs.cm^{-3} [202]. Their morphology change is uniquely due to the plasma properties that is related to the applied voltage because it is the sole varying parameter.

As mentioned above, the deposition of NPs is controlled by the electrostatic force which depends on q and E . As it was confirmed by Goree[205], at high density of particles in the droplets (TiO_2 NPs in the droplet), their charge (q) is reduced. Therefore, the deposition of large quasi-spherical aggregates might require higher applied voltages to be deposited as it is found experimentally and shown in SEM images (*Figure 4.4*).

The HRTEM images of the TiO₂ nanoparticle powder before and after treatment by the AP-DBD are shown in *Figure 4.6 (a)* and *(b)*, respectively. In contrast to the clean surface of the pure TiO₂-NPs powder, a uniform shell forms around the NPs surface (core@shell structure) when IPA-dispersed TiO₂ NPs are exposed to the discharge. Furthermore, no large aggregates or other kinds of nanoparticles are detected due to the very thin deposition layer performed to allow HRTEM measurements. The thickness of the shell measured from the HRTEM images at different positions was found to be 5±1 nm.

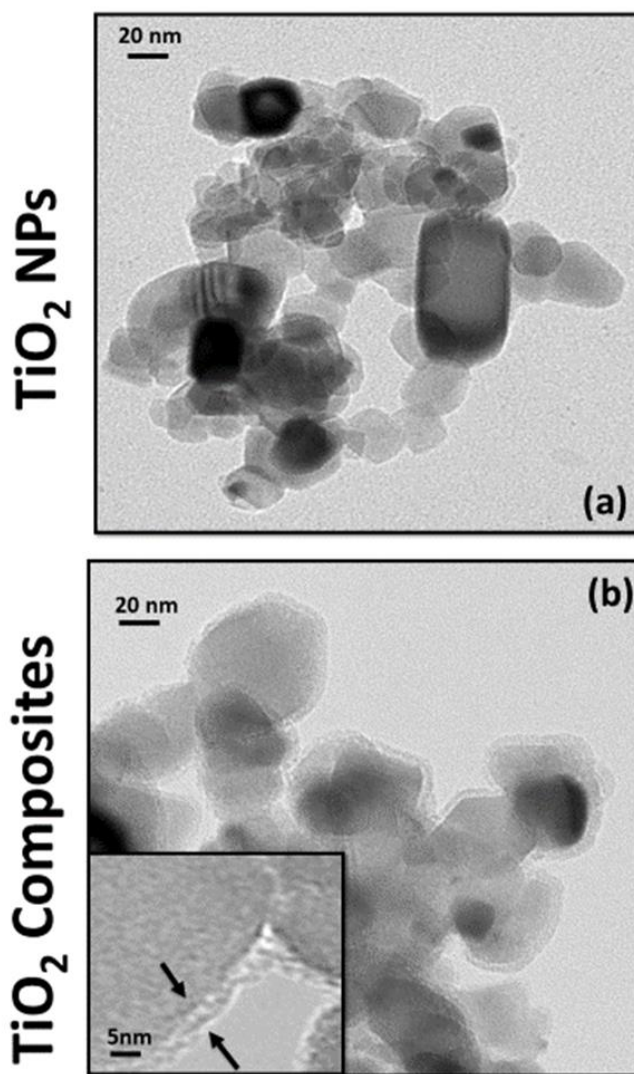


Figure 4-6. (a) HRTEM images of TiO₂ nanoparticle powder before plasma treatment, (b) core@shell TiO₂ nanoparticles in TiO₂ based-nanocomposite deposited with AP-DBD at 8 kV, inset: enlarged image of the treated TiO₂ (8 kV) with core-shell structure.

The crystallinity of the as-formed nanocomposites was investigated via XRD analysis. *Figure 4.7* shows the XRD patterns of the TiO₂ NP powder, and the core@shell nanostructure obtained at 3.2, 5.2 and 8 kV.

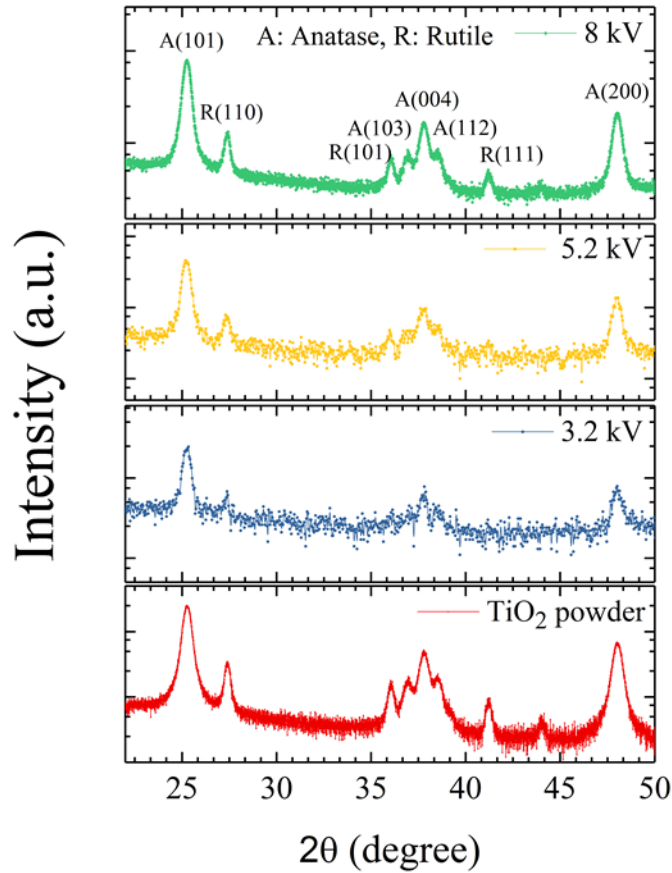


Figure 4-7. XRD patterns of TiO₂ powder and of as deposited TiO₂ based nanocomposites treated at 3.2, 5.2 and 8 kV.

The TiO₂ NPs are composed of two crystalline phases with an anatase/rutile phase ratio of 80/20%. The crystalline size can be estimated from the peak broadening using the Scherrer formula (1) by assuming the absence of non-uniform strain in TiO₂ nanocrystals.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where λ is X-ray wavelength, θ is Bragg reflection angle and β is the full width of the peak at half maxima (FWHM). The size of anatase and rutile crystallites of TiO₂ powder is calculated as 19.3±0.5 and 28.7±0.9 nm, respectively. The XRD pattern of the TiO₂ nanocomposites shows the same anatase/rutile peak intensity ratio as compared to the pristine TiO₂ powder and 19.2±0.8 and 27.8±1.1 nm crystallite size for anatase and rutile, respectively. These results show that both the crystalline phase composition and the size of the TiO₂ nanoparticles in nanocomposites remain unaffected by the plasma.

The chemical state of the species composing the TiO₂ composites was determined by XPS. *Figure 4.8 (a)* compares the XPS survey spectra of the pristine TiO₂ powder and of the TiO₂ deposited nanocomposites whereas *Figures 4.9* and *4.10* provide the high-resolution XPS spectra. In addition, *Figure 4.8 (b)* shows the atomic concentration of elements on the surface of samples treated at different applied voltages. Survey spectra (*Figure 4.8*) were taken using a large area mode with a spot size of 4mm*4mm. Higher resolution spectra (*Figure 4.9* and *4.10*) were achieved using Large Area XL mode with a spot size of 1mm*1mm.

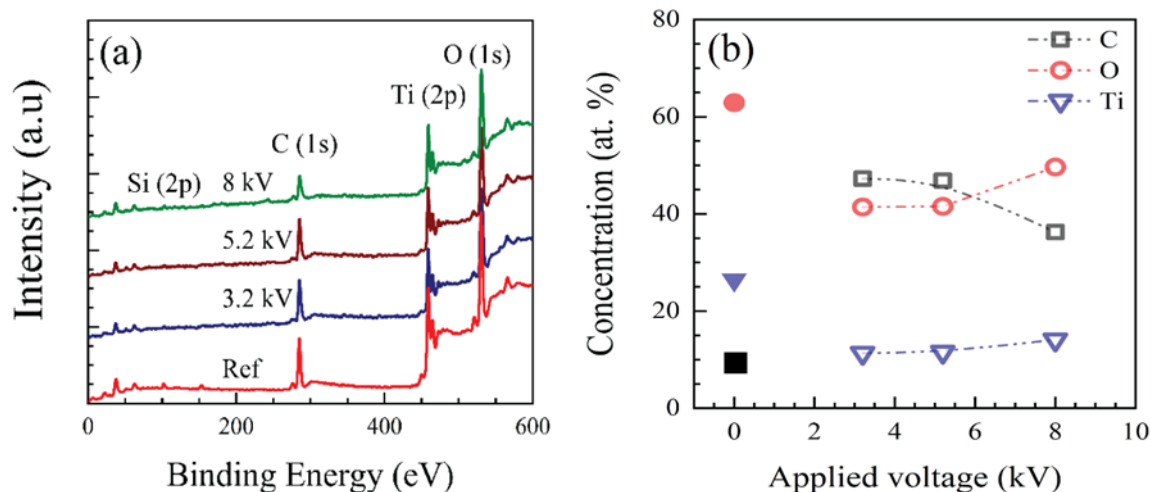


Figure 4-8. (a) XPS survey spectra of TiO₂ and of as deposited TiO₂@C nanocomposites and (b) atomic concentration of elements on the surface at different applied voltages (full symbols correspond to TiO₂ powder).

In these spectra, C (1s), O (1s) and Ti (2p) can be ascribed to the main components of the analyzed samples. The presence of 2% of silicon can be explained by the TEOS pre-treatment of the commercial TiO₂ nanoparticles, even though the TEM images do not show any coating on the NPs surface (see *Figure 4.6(a)*). Carbon element (9%) in the pristine TiO₂ could be due to adventitious carbon originated from contaminants. In the case of plasma deposited nanocomposites, the increase of carbon up to ~ 50% is likely induced by the decomposition of IPA in the colloidal suspension used to form TiO₂-NPs. Therefore, it can be concluded that the plasma deposition process leads the formation of TiO₂@C nanocomposites, showing in the sample obtained at 8 kV a carbon-based shell over TiO₂ NPs. As it can be seen in *Figure 4.8(b)*, increasing the applied voltage from 3.2 to 8 kV produces a slight decrease of the carbon content in the nanocomposite meanwhile the oxygen content slightly increases. Concerning the Ti concentration, a more important increase could be expected as the applied voltage rises because a larger and larger surface gets covered with TiO₂ NPs (*Figure 4.5*). However, because the TiO₂ NPs are covered by carbon, it is not surprising that the Ti signal is low as compared to carbon since the TiO₂@C is probed only down to 3 nm depth. A similar

observation reported by Fanelli *et al.* was made with XPS measurements of hydrocarbon polymers covering ZnO nanoparticles, where much more carbon was seen as compared to Zn.[203]

Different percentages of C and O found in the nanocomposites can be explained on the basis of the plasma reactions taking place during the synthesis process. Actually, as reported by Mahammadunnisa *et al.*[206], increasing the applied voltage in an AP-DBD leads to higher N₂O decomposition rates. Provided a similar behaviour occurs in the experimental conditions of the present work, the decomposition of N₂O can be considered the highest at 8 kV. Furthermore, since the bond-dissociation energy of $N = O$ bonds is smaller than that of the $N \equiv N$ ones (481 and 946 kJ mol⁻¹, respectively), N₂O should be decomposed into N₂ and O; this would explain the slightly growing concentration of O in the as-deposited TiO₂@C nanocomposite as the applied voltage increases from 3.2 to 8 kV.

The C (1s) high-resolution XPS spectra of the samples prepared at 3.2 kV, 5.2 kV and 8 kV were analyzed and compared to that of the reference sample. *Figures 4.9(a)* and *4.9(b)* show the deconvolution of the C (1s) peak for the reference sample (bare TiO₂ powder, *Figure 4.9(a)*) and for the as-deposited TiO₂@C nanocomposite deposited at 8 kV (*Figure 4.9(b)*).

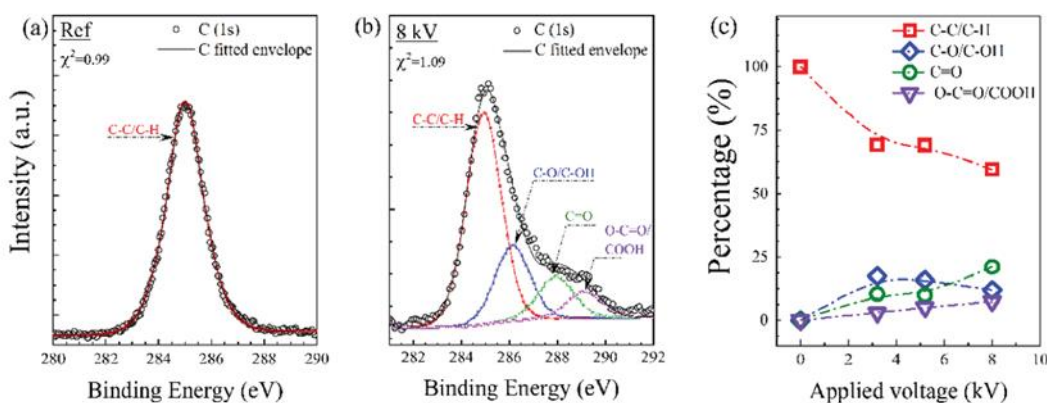


Figure 4-9. Deconvoluted core-level XPS spectra showing C (1s) peaks of (a) TiO₂ NPs powder, (b) as deposited TiO₂@C nanocomposite deposited at 8 kV and (c) atomic concentration of C (1s) components vs. applied voltage.

The C (1s) peak of the TiO₂ NPs powder is fitted with only one component at 285 eV corresponding to adventitious carbon contaminants[207] (C – C and/or C – H), whereas four components at 285, 286.7, 288.3 and 289.1 eV were utilized to fit the C (1s) peak obtained from the TiO₂@C deposited at 8 kV. The first peak at 285 eV is due to the graphitic carbon bonds (alkyl) C – C and/or C – H formed at the surface of the nanocomposites, while the three others correspond to C – O, C = O and/or O – C – O and/or O –

C = O/COOH bonds of the carbonate-like species due to the oxidation of carbon species[202, 208], as they are also found in C-TiO₂ prepared by wet chemical reactions using different carbon precursors by Kim et al.[209] The highest C (1s) energy peaks at 288.3 and 289.1 eV are also identified in TiO₂@C prepared by wet chemical methods and different molecular carbon precursors.[210, 211] It must also be noted that the absence of a peak around 282.0 eV (C – Ti bond) indicates that carbon is not substituted by oxygen in the lattice. This strongly suggests that carbon is not inserted into the TiO₂ phase.[212, 213]

The atomic concentration of C (1s) components as function of the applied voltage is shown in *Figure 4.9(c)*. Although the C-C/C-H percentage remains the dominant component, the percentage of C = O and O – C = O and/or O – C – OH increases from zero for untreated TiO₂ NPs to 20 and 25% for the deposited TiO₂ NPs at 8 kV, respectively. These results suggest a slight oxidation of the surface. This oxidation is more visible at high voltage (*Figure 4.8(b)* and *4.9(c)*), when N₂O is likely better decomposed into O while forming the carbon shell structure over TiO₂ NPs.

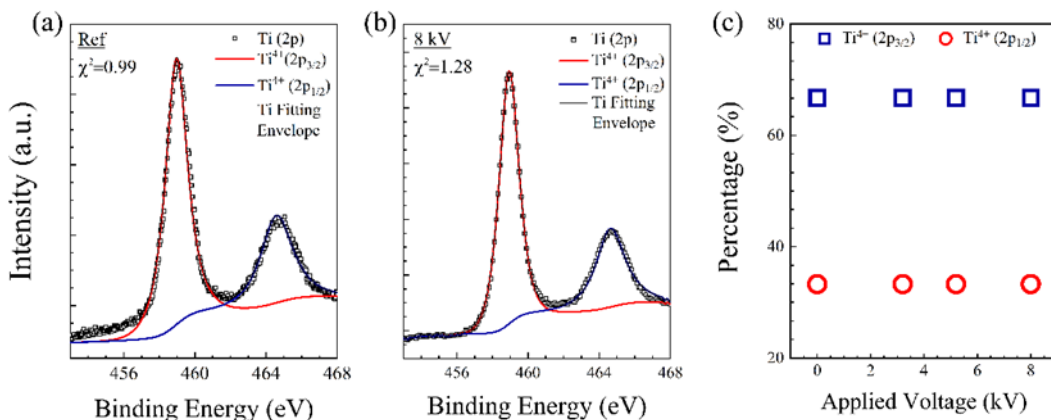


Figure 4-10. Deconvoluted core-level XPS spectra showing the Ti (2p) peaks of (a) TiO₂ NPs powder, (b) TiO₂@C nanocomposite at 8 kV; (c) atomic concentration of Ti (2p) components vs. applied voltage.

Figures 4.10(a) and *4.10(b)* show the deconvolution of the Ti (2p) XPS peaks for TiO₂ NPs powder and TiO₂@C sample deposited at 8 kV, while *Figure 4.10(c)* presents the atomic concentration of Ti (2p) components as a function of the applied voltage. The Ti (2p) peak of the TiO₂ NPs powder can be deconvoluted into two main components corresponding to Ti (2p^{1/2}) and Ti (2p^{3/2}) energy levels at 464 and 458 eV, respectively, with a binding energy separation of ~5.7 eV. This indicates a normal state of Ti⁴⁺ in the TiO₂ lattice.[214] Besides, the Ti (2p) peaks for nanocomposites deposited at 3.2, 5.2 and 8 kV show no shift in the binding energy and correspond to the same chemical composition (*Figure 4.10(c)*) as pure TiO₂ NPs powder, confirming that the TiO₂ structure remained unaffected by the plasma treatment and synthesis of the as-deposited TiO₂@C nanocomposites.

4.4. Wetting properties of deposited TiO₂@C films

Two factors, namely the roughness and the surface chemistry of the nanocomposite are known to affect the wettability properties of samples.[215] The roughness factor (r) is defined as the ratio of the actual surface area of a rough solid and its projected surface area. The value of r can be calculated from AFM measurements except for TiO₂ NPs where it is equal to 1.39.[216]

Figure 4.11(a) displays the pictures of deionized water droplets standing on the bare TiO₂-NPs powder and as-deposited TiO₂@C nanocomposites. These pictures allow determining the water contact angle (WCA). Note that WCA measurements were all performed in absence of any illumination to avoid wettability transition from hydrophobic to hydrophilic of TiO₂ nanocomposites when exposed to light as it was previously reported.[216-218] Figure 4.11(b) presents both the roughness factor and the WCA of water droplets in contact with bare TiO₂-NPs powder and as-deposited TiO₂@C nanocomposites. As shown in Figure 4.11(a), the water contact angle is 93° for the bare TiO₂-NPs powder. In the case of TiO₂@C nanocomposites, when the applied voltage increases from 3.2 to 8 kV, a monotonous decrease of the WCA occurs to finally reach 5° at 8 kV. Therefore, the wettability of the deposited nanocomposites switches from hydrophobic to superhydrophilic, depending on the plasma experimental conditions.

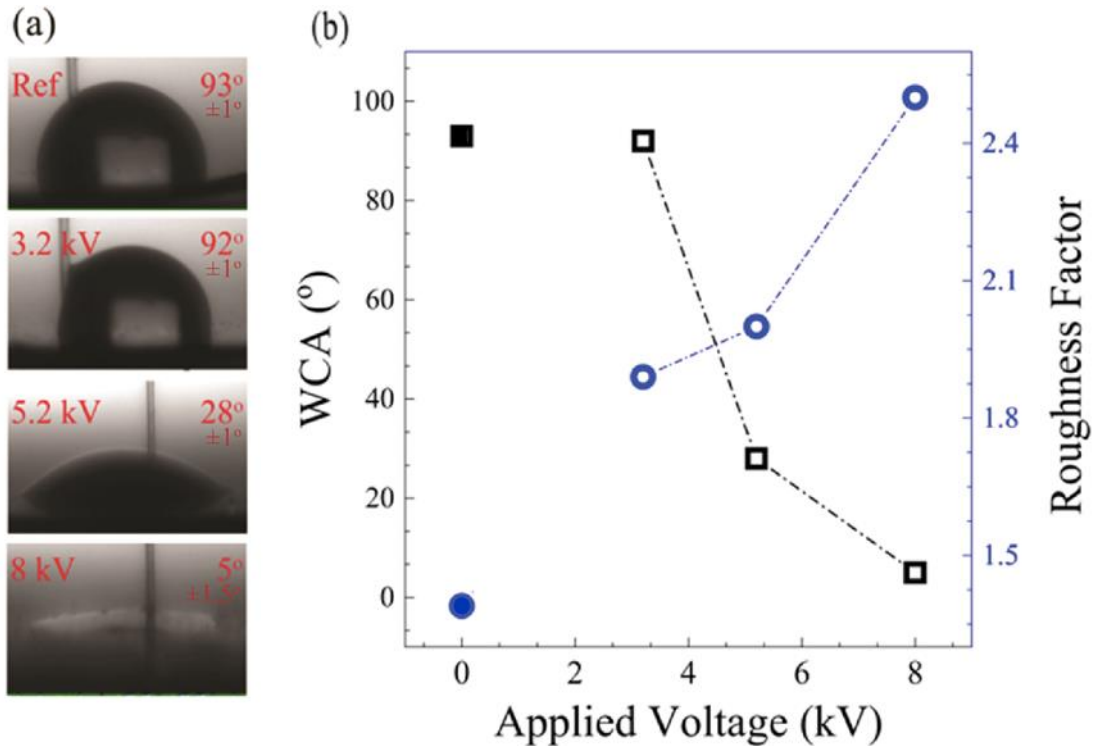


Figure 4-11. WCA (squares) and roughness factor (circles) of TiO₂ NPs powder (full symbols, Ref.) and TiO₂@C nanocomposites (open symbols). (WCA Error bar is 1-1.5°)

According to the Wenzel model[219], the wettability of a surface is amplified by the increase of its roughness, *i.e.*, hydrophilic surfaces become more hydrophilic whereas hydrophobic ones become more hydrophobic.[219] However, two behaviour should be noted according to *Figure 4.11(b)*. From 3.2 kV to 5.2kV, the initial hydrophobic to hydrophilic transition is rather associated to the changes of surface chemical composition *i.e.* to the TEOS pre-treatment of NPs or to the formation of hydrophilic compounds such as carbonyl and carboxyl identified using XPS analyses. Moreover, XPS analysis shows that increasing the applied voltage enhances the surface oxygen vacancies at bridging sites, resulting in the replacement of $C - C/C - H$ sites (hydrophobic) by $COOH/C = O$ sites (hydrophilic),[220] which makes the whole surface more favourable to water adsorption. These modifications presumably influence the affinity to chemisorbed water of their surrounding sites and lead to the formation of hydrophilic domains.[220-222] Moreover, in *Figure 4.9(c)*, the intensity of the carbonyl and carboxyl like peaks at 288.3 and 289.1 eV changes with the applied voltage, which is consistent with the change from hydrophobic to hydrophilic behaviours of the nanocomposites.[223-225] Furthermore, at higher voltages, surface roughness increases (circle symbols in *Figure 4.11(b)*). In this case both chemistry and surface roughness are governing the surface wettability. Therefore, the Cassie-Baxter model would be more appropriate for our coatings formed with aggregates.

4.5. Conclusion

In this work, an *in-situ* method was developed to synthesize $TiO_2@C$ core@shell nanostructures with a graphite-like carbon shell. The synthesis technique consists of using an aerosol-assisted cold plasma process, in which the aerosol is formed of TiO_2 NPs dispersed in isopropanol and injected in a dielectric barrier discharge at atmospheric pressure. By changing the voltage applied to the discharge, it was found that increasing the applied voltage yields a higher density of TiO_2 NPS on the Si surface, and consequently enhances the surface coverage. Moreover, a uniform $TiO_2@C$ core-shell structure with a carbon shell thickness of ~ 5 nm forms without changing the crystallographic structure of the initial TiO_2 .

It was found that the roughness is significantly increased by enhancing the applied voltage. Interestingly, a low water contact angle that corresponds to a super hydrophilic behaviour is achieved at 8 kV. The initial change of wettability between 3.2 kV and 5.2 kV can be explained by surface chemistry only but at higher voltages surface roughness and surface chemistry are plausibly co-responsible for the increased wetting behaviour. In other words, by increasing the voltage, the low surface energy of the graphitic compounds observed on the surface governs its chemical composition which is also accompanied by a structuration and increase of its surface roughness. These results confirm that aerosol-assisted cold plasma deposition is a practical approach for the preparation of hybrid composites with different surface functionalities.

Author's contributions

Z.M. and M.C conceived the project. Z.M. developed and performed the experiments. R.R. and Z.M discuss the plasma part of this study. B.T suggested the WCA and AFM measurements and assisted Z.M in this task. All authors provided critical feedback and helped analysis and manuscript writing. M.C and J.M supervised the overall project and supported its funding. All authors discussed the results and contributed to the final manuscript.

Financial disclosure

Z.M. is grateful for the financial support through Fond de recherche du Quebec PhD scholarship (B2X). A.M. also grateful from the Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT) for B3X scholarship (282732).

Conflict of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

CHAPITRE 5: FUNCTIONALIZATION OF CELLULOSE NANOCRYSTAL FILMS USING NON-THERMAL ATMOSPHERIC -PRESSURE PLASMAS

Présentation de l'article N°2

La cellulose est considérée comme le polymère le plus répandu sur la terre. Une attention particulière est accordée aux nanocristaux de cellulose, en tant que renforts dans les polymères afin d'améliorer leurs propriétés. Le comportement de la cellulose dans différents milieux ainsi que leur interaction et leur compatibilité avec différents environnements chimiques sont d'un grand intérêt. Même si la dispersion et la distribution des nanomatériaux cellulosiques sont cruciales pour améliorer les caractéristiques des nanocomposites polymères, la nature hydrophile de la nanocellulose limite le choix des matrices polymères et la technologie de traitement. La décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique (AP-DBD) est une technique prometteuse pour modifier ce matériau puisqu'elle présente un grand potentiel en tant que méthode peu coûteuse et respectueuse de l'environnement et peut être intégrée dans une chaîne de production. Dans ce travail, nous démontrons la modification de la cellulose nanocristalline (NCC) sous forme de film en appliquant une AP-DBD générée dans différents mélanges gazeux argon/ méthane (Ar/ CH₄), argon/ ammoniac (Ar/ NH₃) et argon/ silane (Ar/ SiH₄). Les échantillons fonctionnalisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), mesures d'angle de contact avec l'eau (WCA), spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) et microscopie à force atomique (AFM). La mouillabilité des nanocristaux de cellulose dépend du mélange gazeux tandis que la XRD démontre que l'exposition au plasma n'affecte pas la qualité des films NCC en matière de cristallinité. Les mesures WCA indiquent la présence d'une surface hydrophobe après exposition au plasma Ar/ CH₄. XPS révèle que ce comportement hydrophobe est lié à une augmentation de la concentration de la liaison C-C/ C-H. En revanche, l'exposition des films NCC au plasma Ar/NH₃ augmente leur hydrophilie, ce qui est dû à la fois à la formation de groupes polaires tels que O-C = O/N-C = O et à une augmentation de la rugosité de surface. Enfin, l'exposition des films NCC à un plasma Ar/ SiH₄ donne un revêtement superhydrophobe en raison de la formation de liaisons SiO₂ sur la surface du film. Ces résultats démontrent que les plasmas, avec une chimie appropriée, peuvent modifier le degré d'hydrophobicité et d'hydrophilie des films NCC. Ce procédé de traitement au plasma atmosphérique offre une approche unique pour l'activation et la fonctionnalisation de la nanocellulose, visant à améliorer la capacité de renforcement des biopolymères. Les résultats de ce travail ont fait l'objet de l'article « **Functionalization of Cellulose Nanocrystal Films Using Non-Thermal Atmospheric -Pressure Plasmas** » par Zineb Matouk, Badr Torriss, Rocio Rincon,

Annie Dorris, Stephanie Beck, Richard M. Berry et Mohamed Chaker publié dans le journal Applied Surface science, Volume 511,2020,145566.

Functionalization of Cellulose Nanocrystal Films using Non-Thermal Atmospheric –Pressure Plasmas

Zineb Matouk^{1§}, Badr Torriss^{1§}, Rocio Rincon^{1†}, Annie Dorris², Stephanie Beck², Richard M. Berry³ and Mohamed Chaker^{1}*

1 : INRS, Centre Énergie Matériaux et Télécommunications, INRS, 1650 Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X1S2, Canada

2 : FPInnovations, 570 Boul. Saint-Jean, Pointe-Claire, QC H9R 3J9, Canada

3 : CelluForce Inc., 625, Président-Kennedy Avenue, Montréal, Québec, H3A 1K2, Canada

§: Authors contributed equally to this work.

†: current address: Laboratorio de Innovación en Plasmas, Edificio Einstein (C2), Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, Spain

Corresponding author: Prof. M. Chaker.

INRS, Centre Énergie Matériaux et Télécommunications, INRS, 1650 Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X1S2, Canada

E-mail : chaker@emt.inrs.ca

Keywords: (Cellulose nanocrystal films, dielectric barrier discharge plasma, surface functionalization, Hydrophobic and hydrophilic surfaces).

Abstract

Dielectric barrier discharge plasma was used to functionalize cellulose nanocrystal (CNC) films. The plasma was induced in different gas mixtures: argon/methane (Ar/CH₄), argon/ammonia (Ar/NH₃) and argon/silane (Ar/SiH₄). The functionalized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), water contact angle (WCA) measurements, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). The wettability of the cellulose nanocrystals depends on the gas mixture while XRD demonstrate that plasma exposure does not affect the quality of the CNC films in terms of crystallinity. The WCA measurements indicate the presence of a hydrophobic surface after Ar/CH₄ plasma exposure. XPS reveals that this hydrophobic behavior is related to an increase of the C–C/C–H bond concentration. In contrast, Ar/NH₃ plasma exposure of the CNC films increases their hydrophilicity, which is due both to the formation

of polar groups such as $O - C = O/N - C = O$ and to an increase of the film surface roughness. Finally, exposing the CNC films to an Ar/SiH₄ plasma yields a superhydrophobic coating due to the formation of SiO₂ bonds on the film surface. These results demonstrate that plasmas with the appropriate chemistry can modify the degree of hydrophobicity and hydrophilicity of CNC films.

5.1. Introduction

Environmental issues have recently stimulated considerable interest in the development of materials based on renewable resources. Cellulose nanocrystals (CNCs) have emerged as a useful next generation renewable material. They can be economically extracted from wood fibres, an abundant and renewable resource. CNCs are sustainable, biodegradable, practically non-toxic, and exhibit unique characteristics such as high surface area-to-volume ratio, high Young's modulus, high tensile strength and low thermal expansion coefficient [226], [227], [228], [229]. CNC-based materials have significant potential for applications in the automotive and aerospace industry as well as in construction, electrical applications and food packaging [230], [231], [136]. The behavior of cellulose surfaces in different media as well as their interaction and compatibility with different chemical environments is of high interest. Even though the dispersion and the distribution of cellulose nanomaterials are crucial to improving the characteristics of polymer nanocomposites, the hydrophilic nature of nanocellulose limits the choice of polymer matrices and the processing technology [232]. To overcome these shortcomings, surface pre-treatment and chemical functionalization of CNCs have been successfully demonstrated [146], [177], [233], [234], [235], [168], [236], [237], [238], [239]. However, conventional chemical treatment processes suffer from some major disadvantages: contamination, chemical storage, waste disposal, complexity, and high cost. These issues could hinder the efficient implementation of CNCs in industry.

Plasma processing could be an efficient green and scalable alternative for the functionalization of CNCs. Non-thermal plasma is an exceptional reactive media, mainly composed of electrons, ions, atoms, radicals, and molecules where chemical reactions occur without harmful catalysts or chemicals. Atmospheric pressure dielectric barrier discharge (AP-DBD) is of special interest as it enables to induce physical and chemical reactions within gases and provides high densities of active species at relatively low temperature. These characteristics make AP-DBD plasma technology an attractive solution in various fields including materials science [240], [241], [242], [243], [244], [245], [246], [247]. In particular, such discharges have proved to be efficient for the functionalization of polymers by altering their outermost layer while not modifying their bulk properties.

Plasma functionalization is the result of chemical interaction between solid materials (polymers) and reactive plasma species including charged particles, neutral radicals, excited species and UV radiation to

break bonds and/or to form new surface functional groups, e.g. carboxyl, hydroxyl, or amino functionalities. Taking advantage of plasma capability to change surface properties, functionalization of polymers in form of powder was reported using for example fluidized bed RF plasmas [80], [248], RF plasma down flow reactor [249] and atmospheric pressure DBD systems, [249], [250], [251], [252], [253]. The main challenge of our study is to modify the surface of CNC powder, which would allow producing new types of composites through the improvement of CNC dispersability and compatibility in different solvents or matrices suitable to produce CNC-based nanocomposites. Nevertheless, to our knowledge, functionalization of cellulose nanocrystal in form of powder was never reported yet. This is however a prerequisite to promote the successful applications of CNC-based materials. Moreover, before developing and optimizing a plasma process ensuring appropriate exposure of the CNC powder, it is crucial to understand how the plasma modifies the physicochemical properties of CNCs. For this reason, we have chosen to study CNC films that have larger uniform areas exposed to the plasma, which offers the opportunity to employ usual materials science diagnostics. In the present article, our efforts are focused on studying the interaction between the CNC film surface and AP-DBD plasmas generated in various gas mixtures, namely Ar/CH₄, Ar/NH₃ and Ar/SiH₄.

5.2. Experimental Section

Sample preparation. Aqueous CNC suspensions (2.7 wt %) were prepared by re-dispersing spray-dried Na-CNC powder in DI water and mixing for 2 h. The CNC suspension was then sonicated using a Sonics vibra-cell 500 W 20 kHz ultrasonic processor with a 12-mm diameter probe: 150-mL aliquots of 2.7 wt % CNC suspension were placed in 250-mL plastic beakers and sonicated at 80% of the maximum power output to an energy input of 1865 J/g. The treated suspension aliquots were then combined. Aliquots (15 g) of the sonicated suspension were poured into 90-mm diameter polystyrene Petri dishes and allowed to evaporate undisturbed at ambient conditions (20–25°C, 5–40% relative humidity). Freestanding CNC films with an average thickness of ~50 μm and a weight of around 63 g/m² were obtained.

DBD reactor. The geometry of the DBD reactor used in this experiment is shown in *Figure 5.1*. It consists of two parallel electrodes covered by 0.63 mm-thick alumina dielectrics. The upper electrode (40 x 70 mm²) is static and split into two parts by a 2-mm slit. This DBD design is named T-configuration. The samples (35 x 70 mm²) are placed on the bottom electrode (70 x 70 mm²) which is mounted on a mobile plate moving at a speed of 100 cm/min with respect to the upper electrode. Therefore, a dynamic plasma treatment is performed to ensure the uniformity of nanocellulose functionalization. During the experiments, the gap distance between the two-alumina surfaces (inter-dielectrics distance) was kept at 1 mm.

Prior to plasma ignition, the vacuum chamber was pumped and flushed with the targeted gas composition to avoid excessive air contamination and to control plasma pressure. The total pressure in the reactor is maintained at atmospheric pressure by a pumping system (Edwards XDS10). The gas is injected into the plasma through the 2-mm slit of the upper electrode. Three different premixed gas compositions of CH₄ (2%), NH₃ (10%) and SiH₄ (1%) in argon were utilized for the functionalization of CNC thin films. The total gas flow was controlled by means of Bronkorst-HIGH-TECH mass flow meters with different maximum flows, i.e: 200 sccm for Ar/CH₄ and Ar/NH₃ admixtures and 100 sccm for Ar/SiH₄ admixture. Table 8 provides the experimental conditions used for different plasma exposures.

For safety reasons, premixed gases were used with mixtures of 2% of CH₄ and 10% of NH₃ in argon, respectively. These percentages allow limiting the risks associated to the hazard and/or toxicity of methane and ammoniac. In such conditions, the plasma exposure duration required to efficiently functionalize nanocellulose is about 20 min for CH₄ and 60 min for NH₃. In the case of silane, which is pyrophoric, safety implies a maximum percentage of 1% of SiH₄ in argon. However, to avoid the rapid formation of SiO₂, the Ar/SiH₄ mixture was further diluted in 5 slm of Ar. Therefore, the final concentration of silane in the total Ar/SiH₄ flow of 5.1 slm was ~0.02%. In this case, functionalization occurs very rapidly (2-3 min).

The 2 kHz-7 kHz peak sine wave used to ignite the plasma was generated by a high-voltage amplifier (TREK, model 20/20C-HS-L) fed by a signal generator (Agilent, model 33210A) and applied between the two electrodes, with the bottom one held to the ground. The discharge electrical characteristics were monitored by high-voltage and current probes (Tektronix P6015A, 75MHz bandpass and Pearson, model 2877, respectively) connected to a digital oscilloscope (LeCroy, WaveJet 345A).

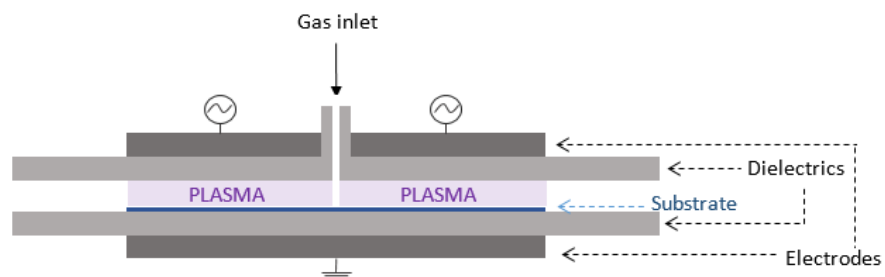


Figure 5-1. Schematic drawing of the DBD plasma reactor used for CNC film functionalization.

Parameters	DBD-plasma		
	Ar/CH ₄ (2 %)	Ar/NH ₃ (10 %)	Ar/SiH ₄ (0.02 %)
Flow rate (SCCM)	200	200	100
Peak-to-peak applied voltage (kV)	6	11	5.8
Frequency (kHz)	5.5	4.5	5.5
Time of plasma exposure (min)	1, 8, 18 and 30	1, 30 and 60	1, 2 and 3

Tableau 8 : Experimental conditions used for plasma functionalization of CNC films in Ar/CH₄, Ar/NH₃ and Ar/SiH₄ DBD plasmas. Premixed gases were used.

X-ray Diffraction. X-ray measurements were performed to verify that the original crystallinity of the plasma exposed CNC films was maintained. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer in Bragg-Brentano configuration with CuK α radiation ($\lambda=1.5418$ Å) operated at 45 kV and 40 mA using 0.1 mm slit.

Contact angle. CNC wetting properties were determined by means of contact angle measurements. Samples were fixed on a holder located inside a closed container. A deionized-water droplet of 10 μ L was deposited on CNC films by a micro syringe coupled to a programmable pump. A Dino-Lite optical digital microscope 10x-220x was used to record the time evolution of the droplet's behaviour throughout the process. The images of the drop were digitized and analyzed with the commercial software Canvas 11 to determine the contour of the drop and evaluate the angles between the drop and the sample surface [254]. In order to assess the homogeneity of the WCA over the surface, measurements were performed at three different positions.

X-ray Photoelectron Spectroscopy. The surface atomic composition and chemical-bonding states of the CNC films were analyzed using an ESCALAB 220iXL spectrophotometer (Thermo VG Scientific Ltd., UK). The pressure in the analysis chamber was 2×10^{-9} mbar. Survey spectra from zero to 1200 eV and high-resolution spectra (focused on C1s and Si2p) were recorded using a standard Mg K α X-ray source (1253.6 eV). The pass energy is 100 eV with a step of 1 eV for survey and 20 eV with a step of 0.1 eV for high resolution spectra. All XPS spectra were analysed using the CasaXPS software.

Atomic Force Spectroscopy. The film surface morphology was investigated with an Atomic Force Microscope (AFM, Smart SPM1000, AIST-NT Inc). The AFM scans were performed in tapping mode, using silicon probes (Nanosensors, PPP-NCHR) with a typical radius of curvature < 10 nm. All images were post-treated with Aist.

5.3. Results and Discussion

To understand the effect of the plasma exposure on the crystalline structure, XRD analysis was conducted on the unexposed CNC film and on those exposed to Ar/CH₄, Ar/NH₃ and Ar/SiH₄ plasmas. The resulting X-ray diffraction patterns are presented in *Figure 5.2*. As it can be observed, the diffraction patterns are all dominated by three peaks at $2\theta = 14.9^\circ, 16.7^\circ$ and 22.5° corresponding to the (1 $\bar{1}$ 0), (110) and (200) crystallographic planes [255], [256] regardless of the plasma interaction with the CNC film.

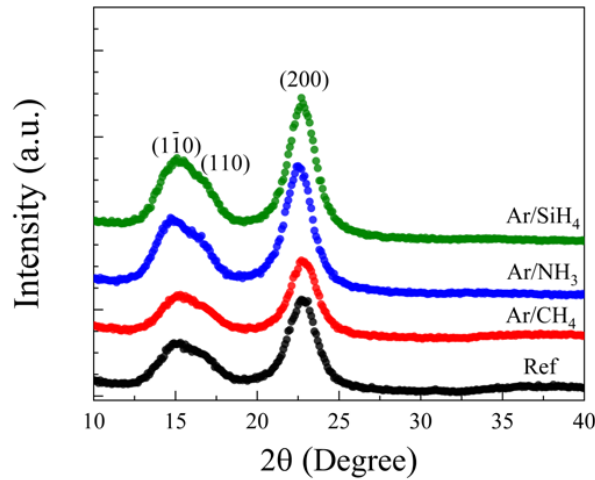


Figure 5-2. XRD patterns obtained for the unexposed CNC film (Ref) and those exposed to Ar/CH₄, Ar/NH₃ and Ar/SiH₄ plasmas.

Furthermore, the crystallinity was measured for each sample according to equation (1) [257]

$$CrI = \left(\frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

where (*CrI*) is the crystallinity index, I_{200} is the height of the peak (200) and I_{am} represents the amorphous material. The region near $2\theta = 18^\circ$ is the region where amorphous cellulose gives the main diffraction and, hence, it was chosen for the evaluation of the amorphous contribution [257]. The crystallite size was calculated using the Scherrer equation (2)

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} = \frac{0.145}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

where τ is the crystallite size, K is a shape factor equal to 0.94 [258], λ is the wavelength of the incident beam in the diffraction experiment, 0.1542 nm; β is the peak FWHM in radians and θ is the Bragg angle.

The values of the crystallinity index and crystallite size for each CNC film analyzed are summarized in the *Table 9*. It can be clearly observed that plasma exposure does not affect the quality of the CNC films in terms of crystallinity.

Sample	CrI (%)	Crystal size (nm/rad)
Ref	54.2	4.3
CH ₄	55.8	4.4
NH ₃	53.8	4.3
SiH ₄	52.4	4.3

Tableau 9: Crystallinity index and crystallite size for the unexposed CNC film (Ref) and those exposed to Ar/CH₄, Ar/NH₃ and Ar/SiH₄ plasmas.

Figure 5.3-a shows the change of water contact angle (WCA) of the CNC films exposed to Ar/CH₄ plasma. The hydrophobicity of the CNC surface clearly increases with exposure duration. The static WCA increases from 53° for unexposed CNC film to 100° after 18 min of plasma exposure but remains constant at this value for longer times (*Figure 5.3-b*). In the case of the CNC films exposed to Ar/NH₃ plasma, plasma exposure results in a hydrophilic film as illustrated in *Figure 5.3-c*. The static WCA drastically decreases from 53° to 25° after only 1 min of exposure and further decreases at longer exposure times (*Figure 5.3-d*). After 60 min of plasma exposure, the WCA of CNC film exposed to Ar/NH₃ plasma reaches a value of 8°. Similarly, to the Ar/CH₄ plasma, exposure to Ar/SiH₄ plasma increases the hydrophobicity of the CNC films (*Figure 5.3-e*), but to a much larger degree. The static WCA increases from 53° to 150° when the plasma exposure duration is increased from 1 to 3 min as illustrated in *Figure 5.3-f*. Thus, only 3 minutes of Ar/SiH₄ plasma exposure is enough to yield super-hydrophobic surfaces (i.e. with static WCA $\geq 150^\circ$) [259].

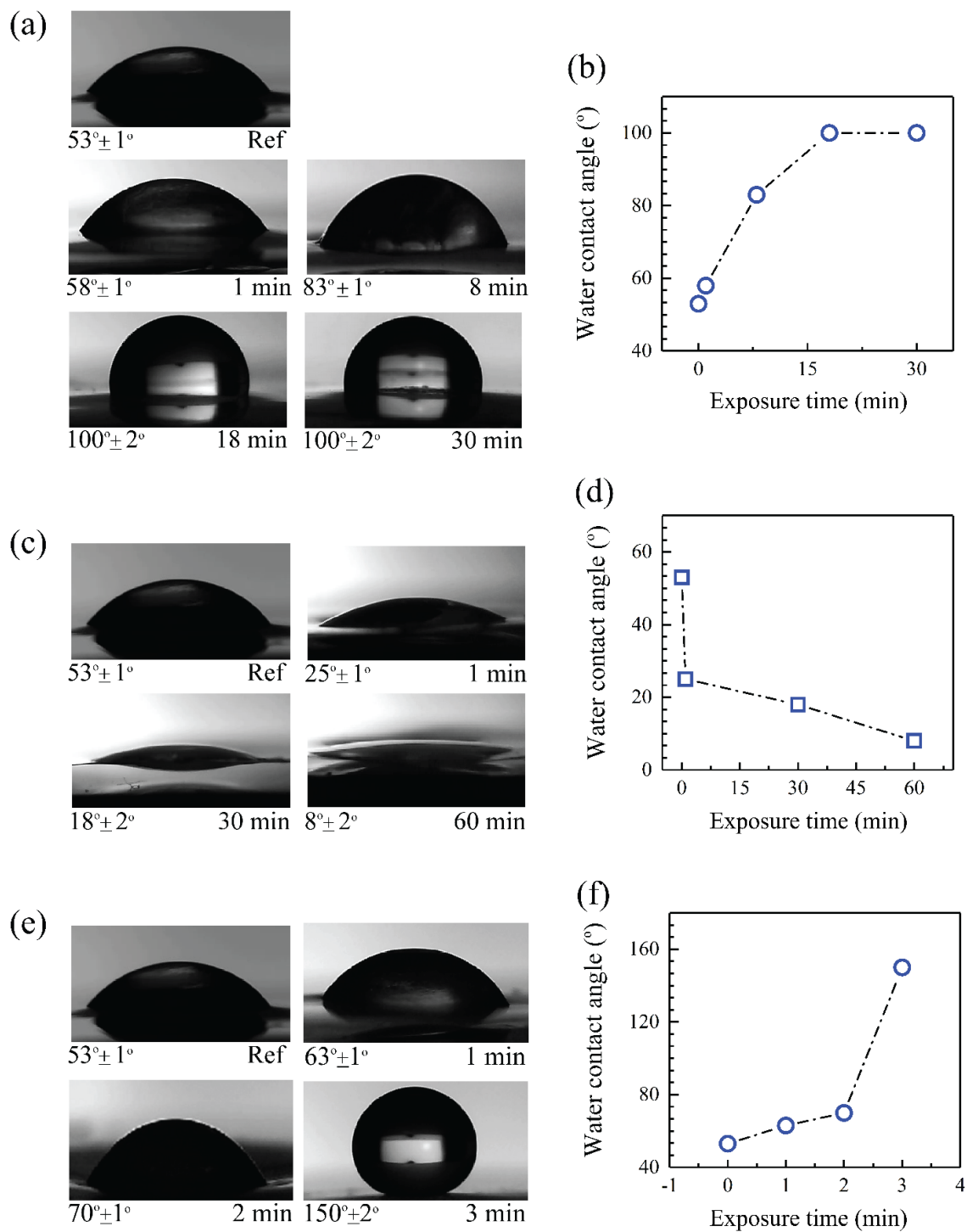


Figure 5-3. Photos of water droplets and WCA measurements on CNC films exposed to Ar/CH₄ plasma [(a) and (b)], Ar/NH₃ plasma [(c) and (d)] and Ar/SiH₄ plasma [(e) and (f)] for various exposure times. The water droplet on an untreated CNC film is also shown for comparison (Ref).

5.3.1. Functionalization Using Ar/CH₄ plasma

To understand the influence of the plasma exposure on the surface atomic composition and the surface chemical-bonding states, XPS measurements were performed. *Figure 5.4-a* shows the XPS spectra of the CNC film before and after Ar/CH₄ plasma exposure. *Figure 5.4-b* shows the variation of atomic concentration with the plasma exposure time. The unexposed CNC film surface is mainly composed of carbon (61 %) and oxygen (38 %). In addition, a very small quantity (<1%) of sodium and sulfur is also detected, arising from the sulfate half-ester groups grafted to the CNC surface during their production by sulfuric acid hydrolysis of wood pulp, and their associated sodium counter-cations. A monotonous decrease of the oxygen percentage is observed as the exposure time to the Ar/CH₄ plasma grows while the carbon concentration increases reaching a plateau of 90% (*Figure 5.4-b*).

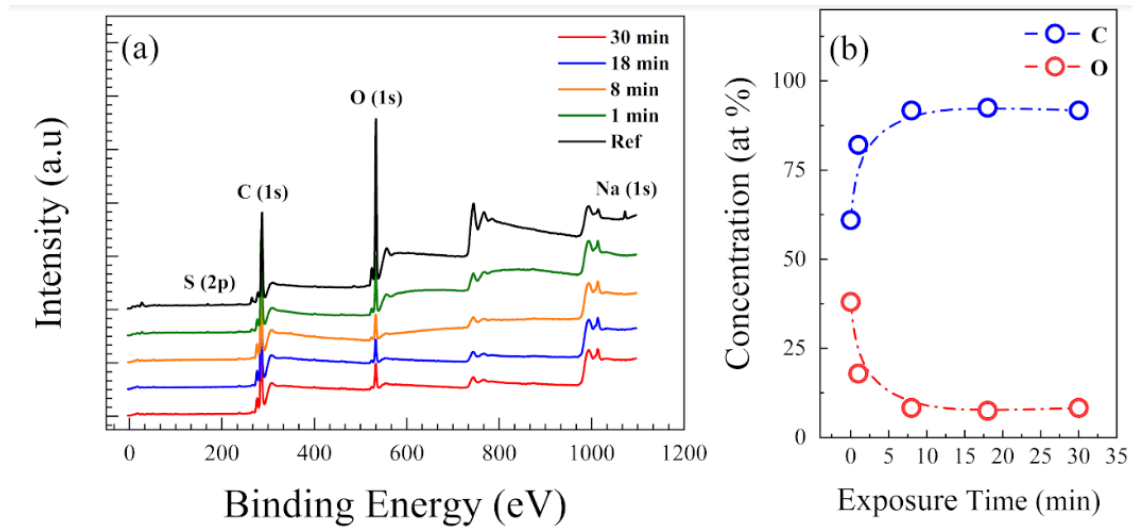


Figure 5-4. (a) XPS spectra of unexposed (Ref) and Ar/CH₄ plasma-exposed CNC films for 1-, 8-, 18- and 30-min exposure times. (b) Atomic concentration (C, O) of Ar/CH₄ plasma-exposed CNC films as a function of the exposure time.

The deconvoluted core-level XPS spectra of C 1s of unexposed CNC film and CNC films exposed to Ar/CH₄ plasma for 1 and 30 min are presented in *Figure 5.5*. The C 1s peak of the unexposed film was fitted with four chemical bonds. From the left, the first peak at 282.4 eV corresponds to the adventitious carbon (C_{adv}) [260], the second at 285 eV may be attributed to various alkyl bonds, namely C – C and/or C – H [252], [261], the third at 286.2 eV is associated with C – O bonds and the fourth at 288 eV corresponds to C = O and/or O – C – O bonds [262]. All spectra have been charge-corrected in such a way that the C 1s spectral component (C–C/C–H) has a binding energy of 285 eV. This process is associated with an error of ±0.1–0.2 eV.

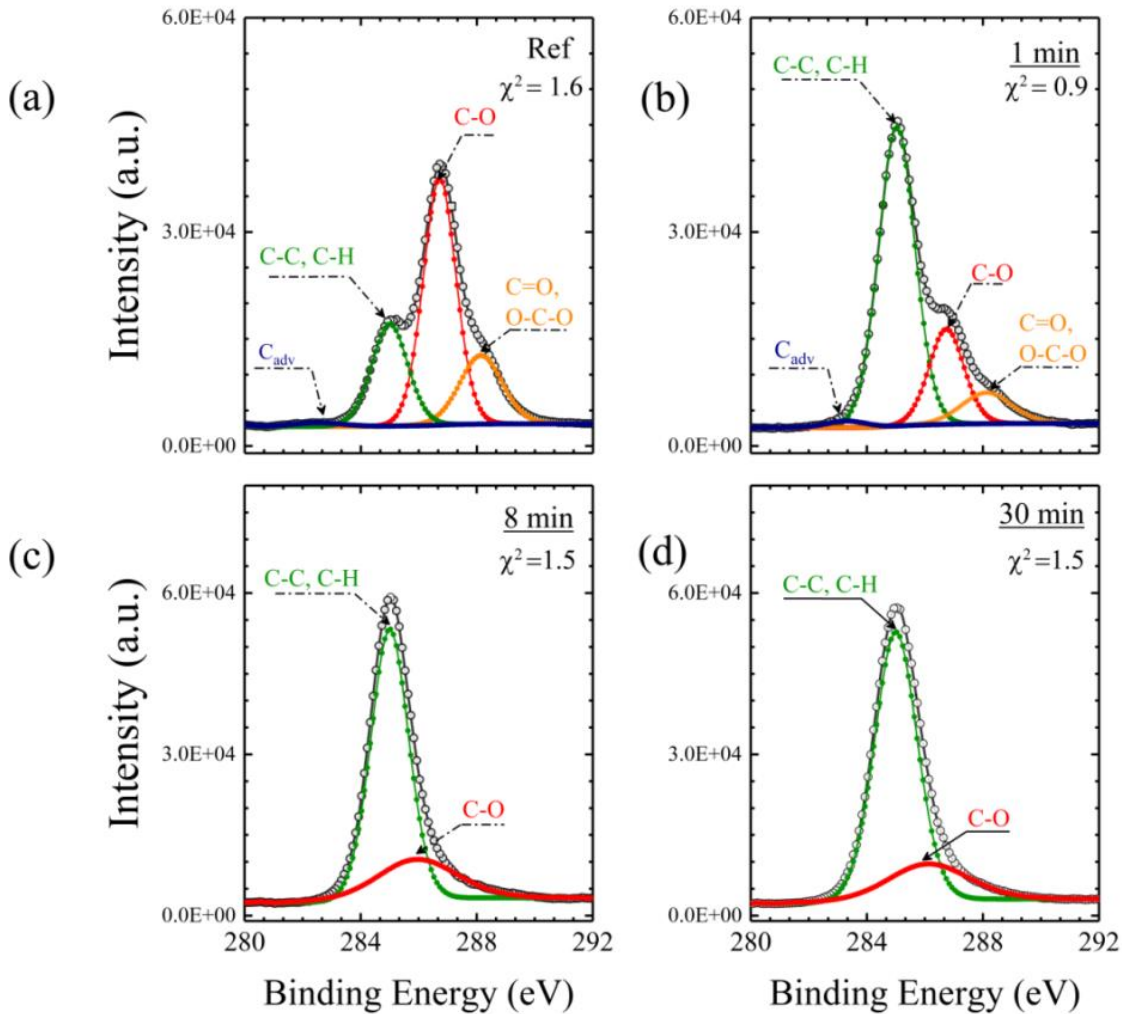


Figure 5-5. Deconvoluted C 1s peak of XPS spectra for (a) unexposed CNC film (Ref) and CNC films exposed to Ar/CH₄ plasma during (b) 1 min, (c) 8 min and (d) 30 min exposure times. The chi (χ) square of the fit is indicated in each figure.

Figure 5.6 shows that the C–C–H bond content has already significantly increased from 25 % to 68 % after only 1 min of exposure to Ar/CH₄ plasma, while the C–O content has decreased from 55 % to 21 % and the C=O–O–C–O bond content from 19 % to 10 %. In the case of films exposed to the plasma during 8 and 30 min, the contribution of C=O–O–C–O bond content is negligible, and the C 1s core levels are well fitted with the two other chemical bonds, namely C–C–H and C–O where the contribution of C–C–H largely dominates. As previously reported [244] decomposition of methane in an Ar plasma yields the formation of CH species that are precursors for the deposition of hydrocarbon functional groups (CH_x). In addition, original CNC films are hydrophilic and can easily absorb water. Therefore, CNC films can outgas water when exposed to Ar/CH₄ plasma. Water can then interact with the hydrocarbon groups resulting in the formation of CH_xO_y thin films. The chemical composition of the layer is dominated by CH_x hydrophobic

functional groups, which makes the treated CNC film hydrophobic with time-independent WCA not larger than 100° [244].

Note that covalent bonds such as C-O are polar because oxygen is significantly more electronegative than carbon, which makes these bonds hydrophilic. In contrast, C-C and C-H bonds are regarded as being non-polar (similar electronegativity for C and H), hence hydrophobic. Therefore, after a few minutes of exposure to Ar/CH₄ plasma, the bonds are dominated by alkyl groups, thus favoring hydrophobicity [244], [263].

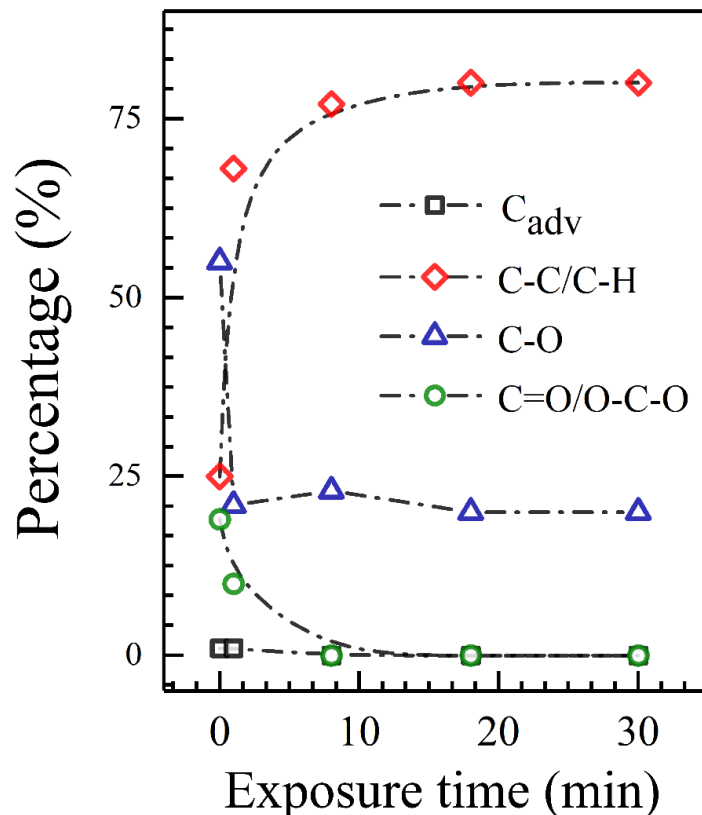


Figure 5-6. Percentage of bonds obtained from the deconvoluted C 1s peak as a function of Ar/CH₄ plasma exposure time.

Furthermore, from the AFM images obtained of the unexposed and Ar/CH₄ plasma-exposed CNC samples presented in *Figure 5.7*; the root-mean-square (RMS) roughness was estimated. The RMS roughness is 7.5 nm for the reference CNC and decreases to 4.8 nm after 1 min of plasma exposure and to ~ 3 nm after 8 and 18 min and to 2 nm after 30 min of Ar/CH₄ plasma exposure. In addition, all exposed CNC samples exhibit many scratches on their surface (similar scratches are observed on Si substrate exposed to the same plasma conditions). Such scratches are an intrinsic feature of the CH_xO_y surface and are not due to any damage of the CNC film surface caused by the Ar/CH₄ plasma.

The change of surface topography is not the cause of the hydrophobic behavior. Indeed, the CNC films exposed for 8 and 18 min exhibit the same RMS roughness values of ~ 3 nm, while their static WCA values differ considerably (*Figure 5.2-a*). The evolution of the surface roughness during DBD functionalization of CNC films reveals that the hydrophobic behavior is not due to any structural surface modification, but rather due to the presence of functional groups (mainly C-C/C-H) on the surface.

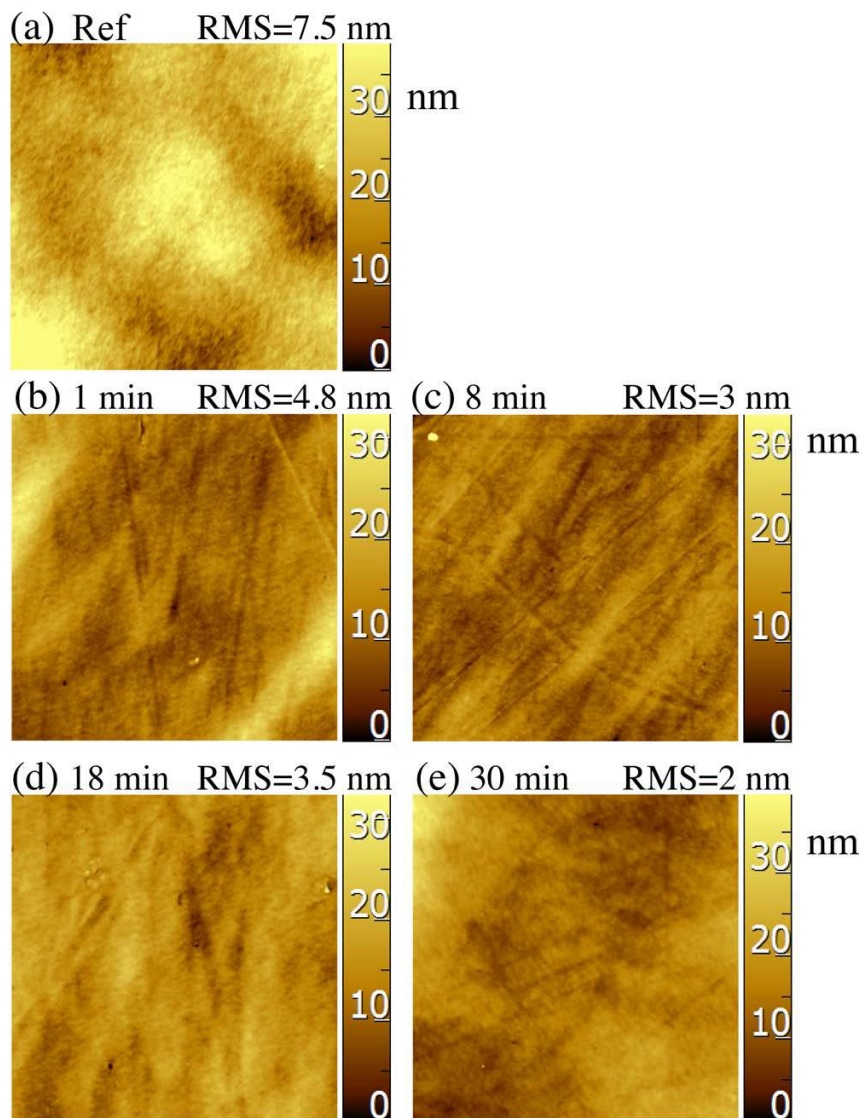


Figure 5-7. AFM images ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) of CNC films: (a) unexposed surface (Ref) and (b-e) Ar/CH₄ plasma-exposed surface (1, 8, 18 and 30min exposure times, respectively).

5.3.2. Functionalization using Ar/NH₃

When NH₃ is included in an Ar plasma, it yields NH_x species [264] that interact with the CNC film surface. *Figure 5.8* shows the elemental composition as a function of the exposure time to an Ar/NH₃ plasma. Besides C and O, we observe the presence of N at a concentration slightly varying from about 11% to 15% after 30 minutes.

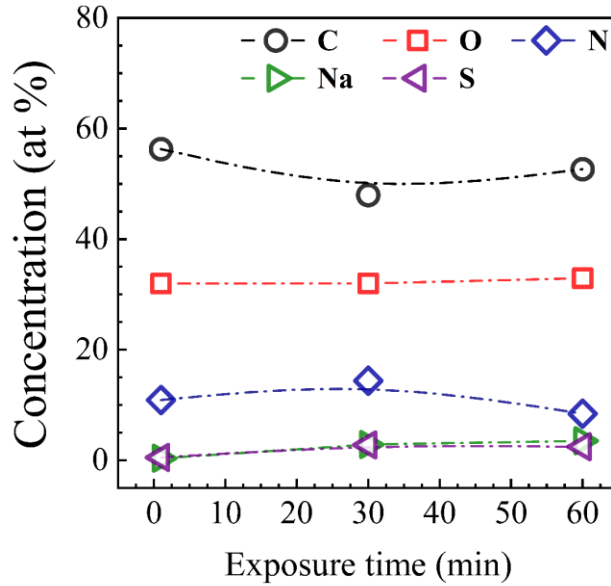


Figure 5-8. Atomic concentration (C, O, N, Na, S) of Ar/NH₃ plasma-exposed CNC films as a function of the exposure time.

Figure 5.9 presents the percentage of bounds obtained from the deconvoluted C 1s peak for Ar/NH₃ plasma-exposed CNC films as a function of the exposure time. Only moderate variations of the bond contents are seen when the exposure time increases. All the films are composed of about 40-50% of C – O/C – N (286.4 eV), 25% of C – C / C – H (285 eV) and 17-20% of C = O / O – C – O (287.8 eV) [265]. The films exposed to Ar/NH₃ plasma also show a small amount (about 5%) of O – C = O / N – C = O (289.3 eV).[266], [267], [268]. Finally, the CNC films exposed for 30 and 60 min necessitate also to account for the $\pi - \pi^*$ bond at 290.9 eV [269], [270]. Our analysis of the XPS spectra indicates that the increase of the film hydrophilicity due to Ar/NH₃ plasma exposure is correlated to the formation of polar functional groups such as C-O/C-N, C=O/O-C-O and O – C = O / N – C = O on the film surface [225], [245], [80], [271].

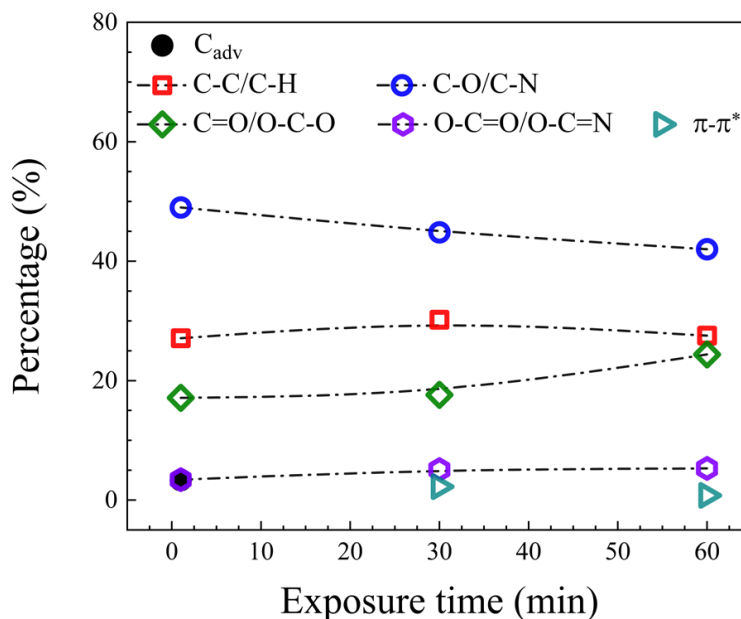


Figure 5-9. Percentage of bonds obtained from the deconvoluted C 1s peak as a function of Ar/NH₃ plasma exposure time.

Figure 5.10 compares the AFM topological images for the plasma-exposed CNC samples with different exposure durations. Clearly, the RMS surface roughness is higher for the Ar/NH₃ plasma-exposed CNC films compared with the unexposed film (Figure 5.10-a). It increases with the plasma exposure duration from 7.4 nm for the unexposed CNC film to ~9 nm for the CNC films exposed during 30 min. After 60 min of plasma exposure, a different surface topography occurs with the formation of nanograins having an average diameter of ~60 nm. The corresponding surface roughness of this sample increases up to ~21 nm. It has been shown that plasma exposure is able to provide surface modification at small depth and in mild condition by removing the low density aggregates from the exposed surface [272]. This greatly increases the surface roughness and consequently reduces the static WCA from 53° to 8° after 60 min of plasma exposure because the hydrophilicity of surfaces is enhanced when the surface roughness increases at nanoscale (it is about tens of nm) [272], [273]. Therefore, Ar/NH₃ plasma treatment functionalizes CNC films, improving their intrinsic hydrophilicity by removing N-based compounds and grafting new hydrophilic chemical moieties on the CNC film surface. This effect is accompanied by the roughness increase through nanograin formation on the CNC surface.

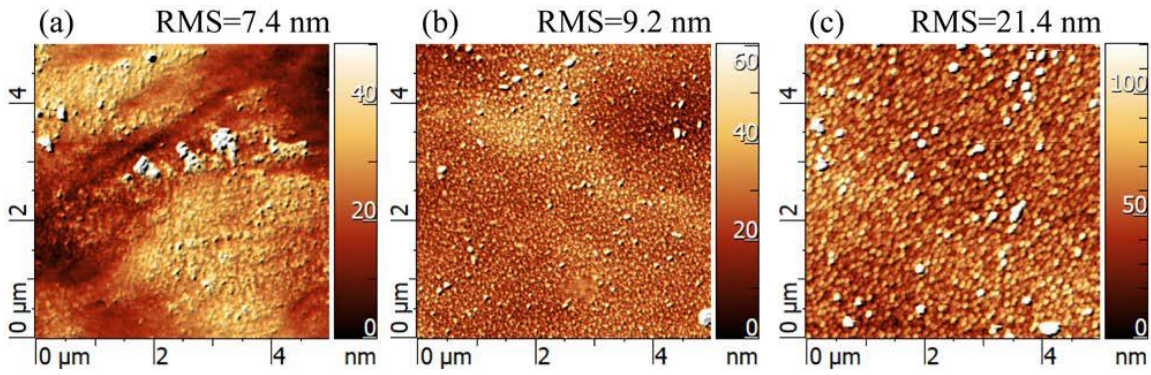


Figure 5-10. AFM images ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) of the surface morphology of Ar/NH₃ plasma-exposed CNC films for (a) 1, (b) 30, and (c) 60 min.

5.3.3. Functionalization Using Ar/SiH₄

Figure 5.11 shows the atomic concentration of CNC films exposed to Ar/SiH₄ plasmas as obtained from the deconvolution of the XPS spectra. In this case, the spectra show two additional peaks at binding energies of 99 and 149 eV, which correspond to Si 2p and Si 2s respectively [274], [275]. The elemental composition shows the presence of C, O and Si. While the Si concentration only weakly varies with time exposure, being of about 60%, a significant increase of O content and a decrease of C content are observed. Actually, the Si content increases from 0 % to about 62% after 1 min of exposure and remains almost constant at longer time exposure. As for the carbon content, it decreases from 14 % after 1 min of plasma exposure to 7 % after 3 min. In contrast, the O content increases from about 22% to 30% over the same time duration. Note that in absence of plasma exposure, the C content is as large as 60 %.

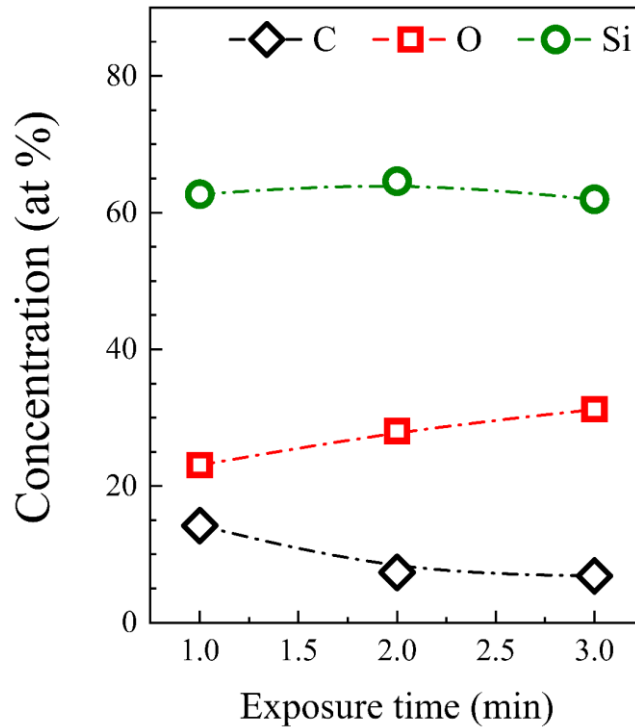


Figure 5-11. Atomic concentration (C, O, Si) of Ar/SiH₄ plasma-exposed CNC films as a function of the exposure time.

Figure 5.12 shows the deconvoluted core-level XPS spectra of Si 2p of CNC films exposed to Ar/SiH₄ plasma for 1, 2 and 3 min. The Si 2p peak of the 1 min-exposed film was fitted by three components corresponding to Si-Si (99.2 eV) [276], [277], Si-H (99.7 eV) [278] and SiO₂ (101.7 eV) [279]. After 2 min, only the Si-H and SiO₂ peaks are still present. Furthermore, Figure 5.12-d shows that the SiO₂ concentration increases with the plasma exposure duration, from 21 % for 1 min to 50 % for 3 min. These results suggest that the Ar/SiH₄ plasma induces the formation of a silicon dioxide coating on the CNC films, resulting in a superhydrophobic behavior after only 3 min. As previously reported [280], decomposition of silane in an Ar plasma yields the formation of SiH species, which explains the presence of Si on the CNC surface. CNC films are hydrophilic and can consequently easily absorb water when exposed to Ar/SiH₄ plasma, they can their outgas water, which is enough form SiO₂ due to the interaction between water and Si-based plasma species. The oxygen quantity is likely to increase with the exposure time, thereby favoring the deposition of SiO₂ instead of Si.

As far as the AFM analysis of CNC films exposed to Ar/SiH₄ plasma is concerned, high Van der Waals forces of sticky superhydrophobic surfaces [281] altered AFM imaging preventing the reliable measurement of the surface roughness.

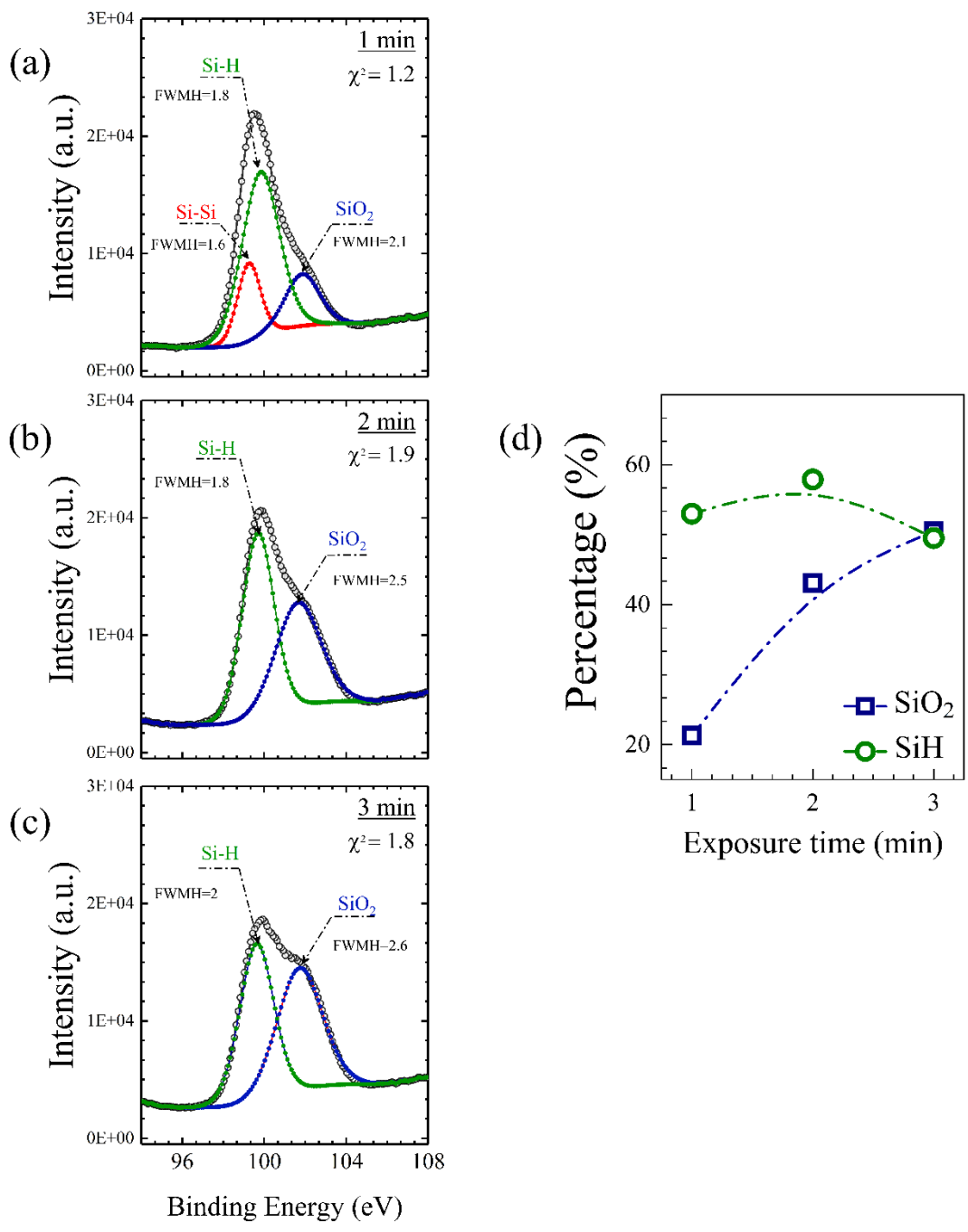


Figure 5-12. Deconvoluted Si 2p peak of XPS spectra for Ar/SiH₄ plasma-exposed CNC films for (a) 1, (b) 2, and (c) 3 min. The chi (χ) square of the fit is indicated in each figure. (d) Percentage of bonds obtained from the deconvoluted Si 2p peak as a function of Ar/SiH₄ plasma exposure time.

5.4. Conclusion

The present work constitutes a promising step towards the use of atmospheric plasma dielectric barrier discharge for the surface modification of cellulose nanocrystal films. Based on the capability of plasmas to decompose organic/inorganic gases into smaller compounds that can be either deposited on the CNC film surface or interact with it, methane, ammonia and silane were used to promote the functionalization of CNC film surface by altering its elemental chemical composition and roughness. Furthermore, as CNC films are intrinsically hydrophilic and soft, they can experience water outgassing when exposed to plasma. Depending on the plasma gas composition, the process results in different functionalized CNC films. Our results suggest that Ar/CH₄ plasma exposure produces a CH_xO_y coating on the CNC film surface that is responsible for hydrophobic functionalities at the CNC surface. This is accompanied by a decrease of surface roughness. Functionalization using Ar/NH₃ plasma reveals an effective hydrophilization of the surface resulting from the formation of new O – C = O/N – C = O polar groups, and accompanied by a significantly increased surface roughness, especially at long exposure times. Finally, Ar/SiH₄ plasma exposure yields to superhydrophobic coatings.

Our results demonstrate that the use of plasma with the appropriate chemistry, namely Ar/CH₄, Ar/NH₃ and Ar/SiH₄, can promote either hydrophobicity or hydrophilicity of CNC films without affecting the crystallinity. Plasma functionalization of CNC films may be of interest for several applications, like packaging. In this case, the outer layer of the CNC film (in contact with air) can be treated by Ar/CH₄ or Ar/SiH₄ plasmas to improve oxygen barrier and repel water through deposition of hydrophobic thin films. On the other hand, the film could be made more hydrophilic by exposing it to Ar/NH₃ plasma to favor the printing of information on the film.

CHAPITRE 6: FUNCTIONALIZATION OF CELLULOSE NANOCRYSTAL POWDER BY NON-THERMAL ATMOSPHERIC- PRESSURE PLASMAS

Présentation de l'article N°3 :

Tous les traitements rapportés dans la littérature pour la fonctionnalisation des surfaces de la nanocellulose ont été réalisés sous forme de films, de feuilles ou de membranes. Ceci est dû au fait que les mécanismes liés au traitement plasma de poudres de cellulose en atmosphère ouverte sont une tâche difficile et affectée par des phénomènes très complexes. Pour cette raison, nous avons choisi de commencer à étudier l'effet du plasma sur les films de nanocellulose afin de comprendre les mécanismes et les interactions mis en jeu entre ces matériaux et les différentes espèces de plasma. Ce dernier chapitre est donc la continuité du précédent. Pour le traitement de la poudre de nanocellulose, nous avons choisi de travailler avec un réacteur DBD cylindrique opérant sous une décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique. Selon les résultats obtenus lors de notre précédente étude sur les films, trois mélanges gazeux ont été utilisés : argon/méthane, argon/silane ainsi qu'une succession de traitements argon/méthane suivis d'argon/silane. Dans tous les cas, le traitement au plasma a été effectué en dessous de 90°C comme il a été déterminé à partir d'une analyse par spectroscopie d'émission optique. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre NCC brute et traitée au plasma a confirmé que les propriétés cristallographiques de la NCC sont restées inchangées après le traitement au plasma. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et l'analyse par spectroscopie photoélectronique aux rayons X ont révélé la présence de groupements hydrophobes C-H_x sur la surface granulaire des NCC après traitement plasma argon/méthane alors que des liaisons SiH_x, Si-O-Si, SiC se sont formées après traitement plasma argon/silane. Dans ces conditions expérimentales, les tests de mouillabilité à l'eau ont révélé une hydrophobie significative pour le matériau cellulosique traité. De plus, les fragments SiH_x formés dans les NCC traités au silane ont clairement amélioré l'hydrophobicité de la poudre. Au contraire, les fragments CH_x synthétisés par plasma argon/méthane n'ont pas donné une telle amélioration de la mouillabilité à la NCC. Les fonctionnalités de surface de la poudre NCC ont amélioré sa dispersion dans les solvants polaires. Dans l'ensemble, cette étude souligne que la décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique est appropriée pour traiter les NCC thermosensibles. Les résultats de cet article ont été publiés dans l'article « **Functionalization of cellulose nanocrystal powder by non-thermal atmospheric-pressure plasmas** » par Zineb Matouk^a, Rocío Rincón, Badr Torriss, Amir Mirzaei, Joëlle Margot, Annie Dorris, Stephanie Beck, Richard M. Berry et Mohamed Chaker dans le journal Cellulose (2021). <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03927-2>

Functionalization of cellulose nanocrystal powder by non-thermal atmospheric-pressure plasmas

Zineb Matouk^{a,b,*}, Rocío Rincón^{a,c,*}, Badr Torriss^a, Amir Mirzaei^a, Joëlle Margot^d, Annie Dorris^e, Stephanie Beck^e, Richard M. Berry^f and Mohamed Chaker^{a,*}

- a. *INRS, Centre Énergie Matériaux et Télécommunications, INRS, 1650 Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X1S2, Canada*
- b. *Current address: Technology Innovation Institute, P.O. Box 9639, Building B04C, Masdar City, Abu Dhabi, United Arab Emirates*
- c. *Current address: Laboratorio de Innovación en Plasmas, Edificio Einstein (C2), Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, Spain*
- d. *Département de physique, Complexe des sciences, Université de Montréal, Québec, Canada*
- e. *FPIInnovations, 570 Boul. Saint-Jean, Pointe-Claire, QC H9R 3J9, Canada*
- f. *CelluForce Inc., 625, Président-Kennedy Avenue, Montréal, Québec, H3A 1K2, Canada*

*Corresponding author: chaker@emt.inrs.ca, zineb.matouk@emt.inrs.ca, rrincon@uco.es

Abstract

Despite promising characteristics such as the biodegradability and the environmentally benign nature of cellulose nanocrystal (CNC) based composites, their poor dispersion and agglomeration in thermoplastic matrix during the melting process is a “bottleneck” in the development of these composites. In this work, a cylindrical atmospheric pressure dielectric barrier discharge was employed to functionalize CNCs to reduce their surface hydrophilicity and improve their dispersion in polar organic solvents. Three different gas mixtures were used for plasma treatment, argon/methane, argon/silane, and an argon/methane followed by argon/silane. In all cases, the plasma treatment was conducted below 90°C as determined from optical emission spectroscopy analysis. The X-ray diffraction analysis of both raw and plasma-treated CNC powder confirmed that the CNC crystallographic properties remained unchanged after plasma treatment. Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy analysis revealed the presence of hydrophobic C-H_x moieties on the CNC granular surface after argon/methane plasma treatment whereas SiH_x, Si-O-Si, SiC bonds were formed after argon/silane plasma treatment. Under these experimental conditions, water wettability tests revealed some significant water repellency for the treated cellulosic material. Moreover, the SiH_x moieties formed in silane treated CNCs clearly enhanced the hydrophobicity of the CNC powder. Contrariwise, the sole CH_x moieties synthesized by argon/methane plasma did not yield such enhancement of the CNC wettability. High-resolution scanning electron microscopy images showed the presence of agglomerated granules with 5-10 μm diameters in size. The surface functionalities

of CNC powder enhanced its dispersibility in polar solvents. Overall, this study emphasizes that atmospheric pressure dielectric barrier discharge is suitable to process thermo-sensitive CNCs.

Keywords: Cellulose nanocrystal powder, hydrophobic, hydrophilic, surface treatment, atmospheric pressure dielectric barrier discharge

Conflicts of interest: There are no conflicts of interest to declare.

6.1. Introduction

In recent years, earth-abundant resources have attracted worldwide attention for the development of high-performance environmentally benign polymeric materials based on green and sustainable materials as a substitute to petroleum resources. Unfortunately, the performance of renewable polymers is often inferior to traditional petroleum-based ones. The fabrication of composite materials by embedding bio-fibers with renewable bio-based polymers could reduce the gap between renewable and petroleum-based polymers and satisfy sustainable development needs [282-284]. In this context, nanostructured cellulose in the form of nanocrystals (CNCs) has often been regarded as the next generation of renewable reinforcement to produce high-performance biocomposites due to their excellent properties such as a high tensile strength and low thermal expansion coefficient [285-287]. CNC-based nanocomposite materials could open new fields of applications in various sectors including automotive, aerospace and packaging [288-291].

The behavior of cellulose surfaces in different media as well as their interaction and compatibility with different chemicals are of great importance for engineering new CNC-based composites. More importantly, poor dispersibility of CNCs (strongly hydrophilic) in organic solvents is a serious limitation that should be solved for any composite material development [232, 292-295]. To overcome this shortcoming, intense research was carried out for functionalizing the CNC surface in order to favor its dispersion in these solvents. The effectiveness of some chemical modification techniques for CNC functionalization has been demonstrated [234, 239, 295, 296]. However, such chemical techniques are complex and costly. Furthermore, waste disposal, residual contamination and costly chemical storage are problematic, which limits the efficient industrial implementation of the process. Another issue is the difficulty of designing a single-step roll-on process to functionalize raw CNC powders. The use of non-thermal plasmas can be considered as an innovative solution to meet these challenges and address the above-mentioned shortcomings. This kind of plasma can be proposed as an efficient, green, and scalable alternative for the functionalization of CNCs. Non-thermal plasmas are exceptional reactive media mainly composed of electrons, ions, atoms, radicals, and molecules where some chemical reactions can occur without using harmful catalyzers or chemicals. Of noteworthy interest is the atmospheric pressure dielectric barrier

discharge (AP-DBD) able to provide high densities of active species at moderate gas temperature with a relatively low operating cost.

DBDs have proved their efficiency for functionalizing polymers by altering their outermost layer without affecting their bulk properties. Actually, depending on the plasma interaction with polymer surfaces, new functionalities can arise from various mechanisms including (i) surface etching or cleaning (the polymer surface being exposed to positive ions, ultra-violet radiation, and reactive neutrals, this results in clean, decontaminated, or sterilized surfaces); (ii) formation of functional groups on the polymer surface by either breaking the bonds of polymer chains or allowing the insertion of functional bonds; (iii) deposition of a surface layer by plasma polymerization of a precursor; and (iv) formation of nanoparticles from monomers and reactive gases followed by their attachment on the surface [297]. Furthermore, it is possible to operate with different gases, which allows achieving various functionalization properties. For instance, modifying the gas environment enables controlling the reactive species in the plasma to induce several functional groups on the polymer surface. This provides a way of changing the wettability properties to improve hydrophilicity [298-300] or hydrophobicity [301]. Another advantage of AP-DBDs is the possibility of treating polymers in the form of powders [252, 297] which makes this technology suitable for its implementation up to industrial scales.

Despite the promising properties of AP-DBDs for functionalizing cellulose-based materials, only a few works can be found in the literature concerning their use to modify the affinity of cellulose with polar and non-polar solvents. [302] successfully improved the wettability of hydrophobic natural cork by using an air plasma keeping its exceptional properties as insulating material. [303] enhanced water repellency of black spruce wood surfaces by means of an Ar plasma with CF₄ gas as precursor of fluorocarbon hydrophobic CF, CF₂ and CF₃ groups. The hydrophobicity of cellulose-based materials was also enhanced by producing superhydrophobic cellulose [304, 305] and hydrophobic nanofibrillated cellulose films [306, 307]. [308] also reported a dramatic decrease of the wettability of filter paper surface after its exposure to low pressure HMDSO (Hexamethyldisiloxane) and toluene plasmas, whereas [309] obtained superhydrophobic paper by a double-step treatment consisting in surface etching followed by deposition of a thin fluorocarbon film. In addition, hydrophilic cellulose nanocrystals films were functionalized by appropriate plasma treatment to promote superhydrophilicity, hydrophobicity and superhydrophobicity surfaces by altering the plasma chemistry using different gaseous precursors [42]. Natural Lycopodium powder was exposed to plasma for changing its intrinsic wettability properties from hydrophobic to hydrophilic, thus allowing to obtain stable water suspension [310].

In this work, an AP-DBD was used to functionalize a CNC powder to further improve its dispersability in non-polar solvents by altering its surface energy. Emitting plasma species (*i.e.* plasma precursors) were

identified by optical emission spectroscopy (OES) to examine the influence of the CNC powder on the plasma behaviour. Besides, the temperature of the neutral plasma species was measured to make sure that its value remains sufficiently low to prevent any thermal damage of CNCs. Afterwards, the chemical modifications induced by the plasma on the CNC powder were evaluated using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In addition, the wettability of the treated powder was also studied by water contact angle (WCA). The morphological properties were also assessed by scanning electron microscopy (SEM). Finally, the raw and plasma-exposed powders were dispersed in solvents widely used in polymer industries to examine the potential interest of new polymeric composites.

6.2. Experimental Setup and Methodology

6.2.1. Material

The pristine CNC powder was supplied by FPInnovations (Pointe-Claire, QC, Canada). Different solvents including water, dichloromethane (DCM) and dimethylsulfoxide (DMSO) were selected to form 1% wt. suspension. Water was used as a solvent only for the dispersion test of untreated CNCs. Dichloromethane was selected because it is a suitable solvent for polypropylene that could be considered as the target matrix to synthesize the composites [35]. Dichloromethane (99.9%) and dimethylsulfoxide (99.9%) were purchased from Sigma Aldrich (Ontario, Canada). The CNC powder was treated in Ar/CH₄ (0.4 %) or Ar/SiH₄ (0.09 %). The argon flow was kept constant at 0.5 L/min. It was also treated with a sequence consisting of Ar/CH₄ (0.4%) plasma followed by Ar/SiH₄ (0.09%) plasma. Furthermore, untreated CNCs were considered as the reference.

6.2.2. Plasma Processing and Characterization

The DBD setup, depicted in *Figure 6.1*, was developed exclusively for the treatment of CNC powder.

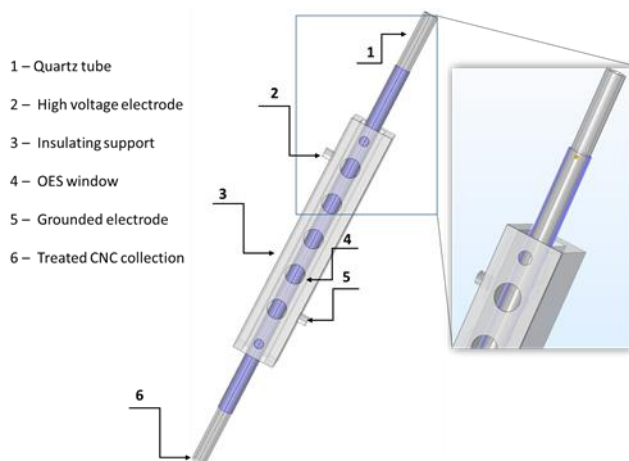


Figure 6-1. Scheme of the experimental setup.

As shown in *Figure 6.1*, a quartz tube with inner and outer diameters of 11 and 13 mm was used as DBD reactor, the tube forming the dielectric part. The two electrodes consist of 3 layers of thin films (5 nm of chromium, 1 μm of copper and 10 nm of gold) deposited by low-pressure e-beam evaporation on the external surface of the tube and facing each other. The effective area per electrode is (6.3mm \times 520mm). The gap between the dielectrics is about 10 mm. All experiments were conducted at atmospheric pressure. One of the electrodes was grounded and the high voltage was applied to the other electrode from a sine-wave generator (TREK, model 20/20C-HS, high voltage amplifier, New York, USA) operating at 3.5 kHz. The applied high voltage was maintained to 7.2 kV. The electrical characteristics of the discharge were monitored with a high voltage probe (Tektronic P6015A 75 MHz, Oregon, USA) and a current probe (Lilco LTD 13W5000 400Hz-100MHz, California, USA) connected to a digital oscilloscope (Tektronix wavejet, Oregon, USA).

The spectral emission of the DBD was collected by an optical set up and focused on the entrance slit of a 500-mm focal length Andor Shamrock 500i (Belfast, UK) monochromator with 600 grooves/mm holographic diffraction grating. A CCD iStar camera (Andor technology, 1024 x 256, Belfast, UK) was used as a detector.

CNC powder was introduced into the plasma by a system specifically designed and developed for this purpose. The powder was placed in a container and introduced in the plasma reactor by means of mechanical and periodic tapping on the container produced by a solenoid actuator at a frequency of 10 Hz. This introduction system allows continuous CNCs introduction with a rate of \sim 100 mg/h without forming large aggregates. Plasma-treated CNC powder was collected by a circular filter formed of a 200 μm grid and placed downstream at the extremity of the dielectric tube.

6.2.3. Materials characterization

X-ray measurements were performed to verify whether the treated CNC powder keeps its original crystalline structure. The powder was analyzed by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD, $\omega=2^\circ$) by XRD (Bruker D8 Advance) diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation operated at 45 kV and 40 mA. Fourier-transform infrared (FTIR) was also used to determine the nature of the functional groups on the treated CNCs. Powder samples of reference and functionalized cellulose (2 mg) were mixed with a matrix of KBr (200 mg) and further compressed to form pellets. The data acquisition was achieved from 32 scans, in the range of 4000 to 400 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} . The chemical composition of the treated powders was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, VG Escalab 220I XL) using an $\text{AlK}\alpha$ X-ray source at 1486.6 eV. Quantitative information on the wettability of the powder was obtained from water contact angle (WCA) measurements. It was determined by using a 5 μL deionized-water droplet deposited manually with a micropipette on a CNC powder bed. The images of the droplets were taken by using a Dino-Lite optical digital microscope (optical magnification 10x-220x) and the droplet contact angles were measured using the Canevas 11 free software. The particle size (granulometry) and shape (morphology) of the CNC powder was investigated by scanning electron microscopy (SEM Tescan Vega3 LMH). A droplet of the suspension (1% CNCs in water) was deposited on a Cu-grid and coated with a thin film of lacy carbon. To improve the contrast, the cellulose nanocrystals were dipped into a 1 wt.% solution of uranyl acetate for 30s. The sample was then immersed in distilled water to remove the excess of chemicals, before drying at ambient temperature. The plasma treated CNCs were dispersed in the previously mentioned solvents in order to assess their compatibility with non-polar solvents. Accordingly, 200 mg of powder (before and after treatment) was dispersed separately into 10 mL of the selected solvents and sonicated at 2000 J (10 kJ/g) for one minute. To investigate the plasma effect on the CNCs and evaluate the effectiveness of the treatment, for each plasma-treated powder, three samples were analyzed using XRD, FTIR, XPS, WCA, SEM, dispersion test.

6.3. Results and Discussion

6.3.1. Physicochemical properties of AP-DBD: effect of CNC introduction

OES analysis of the plasma emission was performed to examine the effect of introducing CNC powder on the plasma behavior.

Figure 6.2 shows optical emission spectra of Ar/CH_4 and Ar/SiH_4 plasmas in the presence or absence of CNC powder. The Ar/CH_4 (Fig. 2a) plasma spectrum shows the presence of CH ($\text{A}2\Delta \rightarrow \text{X}2\Pi$ at 431.4 nm) emission which is suggested to be the plasma precursor for the formation of hydrophobic alkyl groups [36].

On the other hand, in Ar/SiH₄ (Fig. 2b), the presence of a weak SiH molecular band (A₂Δ→X₂Π at 414.2 nm) is observed. Such Si-based species are considered to be the plasma precursors for the formation of superhydrophobic CNC films [42].

Furthermore, both plasma spectra exhibit the OH (A₂Σ →X₂Π at 306.4 nm) molecular band that is likely due to the presence of water impurities. When introducing CNCs in the plasma, its intensity increases (Figure 6.2a and 6.2b). This might be understood as resulting from CNC powder outgassing as also suggested by [42].

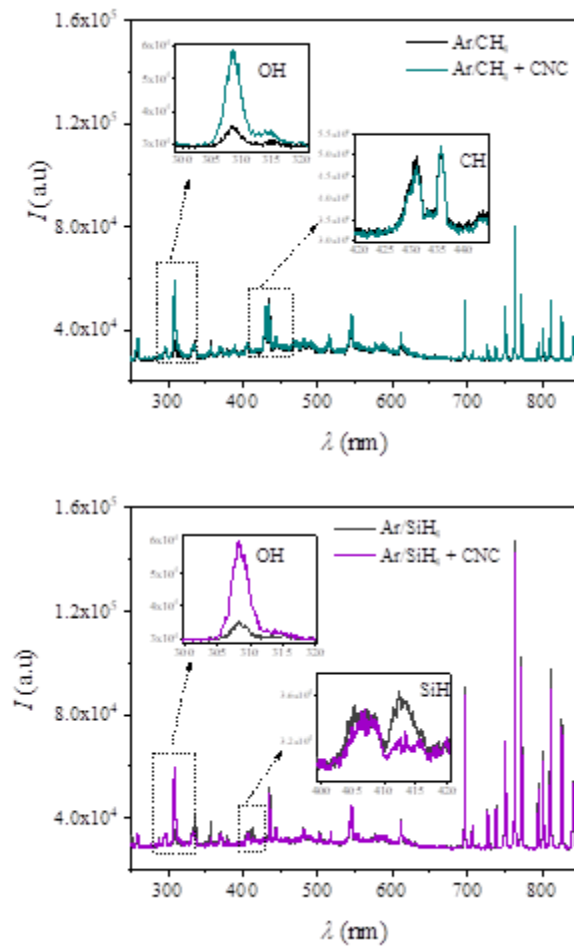


Figure 6-2. Emission spectra of an Ar/CH₄ and b Ar/SiH₄ plasmas in the presence and absence of CNCs.

The plasma treatment time together with the tight control of the gas temperature are key issues to prevent thermal damage [311]. On the one hand, at atmospheric pressure, the number of collisions between heavy molecules is large enough to assume that the rotational temperature of probe molecules such as OH is in

equilibrium with the gas temperature. Therefore, measuring the rotational temperature of OH provides a reliable value of the gas temperature. It was estimated by fitting the experimental spectra with theoretical simulations of OH spectra obtained by the LIFBASE software developed by [312]. According to these fits, the gas temperature was found equal to 350 and 360 K in Ar/CH₄ and Ar/SiH₄ plasmas, respectively. On the other hand, the treatment time is calculated as the residence time of CNC powders in the plasma and it can be assessed as a function of the experimental conditions such as the gas flow rate ($\phi = 0.5$ L/min) and the geometry of the plasma region where the gas flows in the reactor, *i.e.* the length of the electrodes ($l = 520$ mm) and the section of the quartz tube ($S \sim 95$ mm²) as (Eq. 1): [197]

$$t = \frac{l \cdot S}{\phi}$$

Therefore, CNC treatment time was equal to ~ 6 s in all plasma conditions since none of the aforementioned experimental conditions were changed. It is worth mentioning that the double plasma treatment (methane and silane) makes the CNC powders be in contact with the plasma during ~ 12 s that is sufficiently short to make the intrinsic properties of the thermosensitive CNC powder unchanged.

6.3.2. Modification of CNC powders by the AP-DBD process, CNC characterization

From here, CNC powders treated by Ar/CH₄, Ar/SiH₄ and Ar/CH₄ followed by Ar/SiH₄ plasmas will be denoted as CNC-methane, CNC-silane and CNC-methane/silane, respectively whereas the untreated reference sample is referred as untreated CNCs.

The treated powders were physically and chemically characterized to identify the parameters that could explain the affinity of CNC powder with different solvents (see below). Changing the CNC properties to favour their dispersion in non-polar solvents may be the key to eventually synthesize a composite.

6.3.2.1. X-ray diffraction

Figure 6.3 illustrates XRD patterns for untreated powder (Ref.) and for CNC-methane, CNC-silane and CNC-methane/silane. As shown in *Figure 6-3*, no obvious difference between untreated and treated CNCs occurs. Indeed, the characteristic diffraction peaks remain at about the same 2θ angles around 14.9° , 16.7° , 22.5° and 34.5° corresponding to the $(1\bar{1}0)$, (110) and (200) crystallographic planes [255].

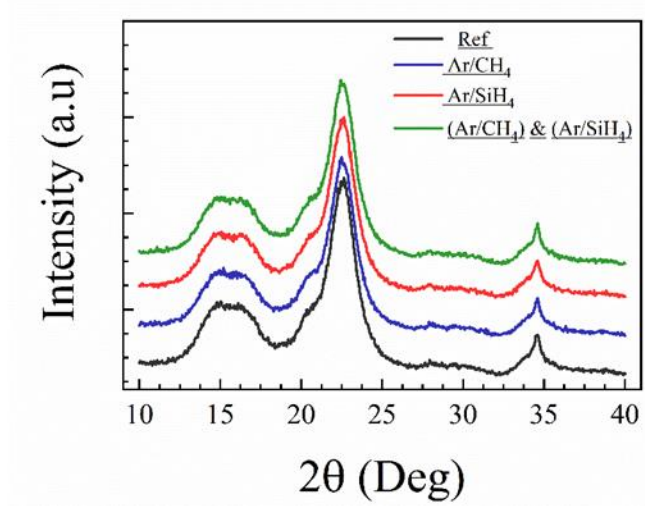


Figure 6-3. XRD patterns of the untreated powder (Ref.) and plasma treated CNCs.

The shoulder at about 20.5° (2θ) can be attributed to the (012) and (102) reflections in agreement with the characteristic diffraction peaks of cellulose Ia [255]. The crystallinity index (CrI) was calculated according to the Segal method [257] using (Equation 2) [313] where I_{200} is the height of the (200) peak whereas I_{am} is the minimum intensity between the (200) and (110) peaks. I_{200} represents both the crystalline and amorphous material, while I_{am} is related to the amorphous material.

$$CrI = \left(\frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \right) \cdot 100$$

The crystallite size is given by the Scherrer equation (Equation 3).

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} = \frac{0.145}{\beta \cos\theta}$$

Where τ is the size perpendicular to the lattice plane represented by the main peak, in our case peak (200); K is a constant that depends on the crystal shape, 0.94 [314], λ is the wavelength of the incident beam in the diffraction experiment, 0.1542 nm; β is the FWHM (full width at half maximum) in radians and θ is the position of the peak (half of the plotted 2θ value). The values of the crystallinity index and crystallite size for each sample are summarized in *Tableau 10*.

Powders	CrI (%)	Size (nm)
Untreated	74.5	3.9
CNC-methane	74.1	4.1
CNC-silane	73.9	3.9
CNC-methane/silane	74.2	4.0

Tableau 10 : Crystallinity index and crystallite size for untreated and treated CNC powder.

The CNC crystallinity index of about 74% obtained for each condition shows that the intrinsic crystalline structure of CNCs is not modified by the plasma treatment. This result can be explained by the fact that AP-DBDs only modifies the chemical and physical properties of the CNC surface while XRD is not a surface sensitive technique. Therefore, because the structure of the bulk is not modified, XRD spectra do not show significant differences from a sample to the other. Similar results were reported for CNC films treated in AP-DBD by Matouk and co-authors (2020).

6.3.2.2. Fourier-transform infrared spectroscopy

FTIR measurements were performed on both untreated and plasma-treated CNC powder. The results are shown in *Figure 6.4*. All spectra exhibit almost similar profiles, confirming that plasma treatment mainly yields chemical changes on the CNC surface without altering the bulk.

All spectra show the band at 3348 cm^{-1} associated to O-H band stretch [315], while the bands at 2975 and 2902 cm^{-1} are attributed to symmetric C-H stretching [316, 317]. The wide band observed in the range of $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ is related to hydrogen bonding [318]. More specifically, hydroxyl groups are bonded to numerous intra and intermolecular hydrogen bonds that build the cellulose structure. The band at 1644 cm^{-1} originates from the CNC absorbed moisture from the atmosphere [319, 320]. The bands around 1430 cm^{-1} are related to the symmetrical C-H bending of CH_2 group [319]. The band at 1038 cm^{-1} corresponds to O-H bending vibration of hydroxyl group [321]. The band corresponding to methylene group (CH_2) asymmetric stretching vibration occurs at about 2987 cm^{-1} [322]. Finally, the band at about 1124 cm^{-1} corresponds to C-O stretching, and that at about 1780 cm^{-1} to C=O stretching of an hydrolyzed ester functional group present on the CNCs [323].

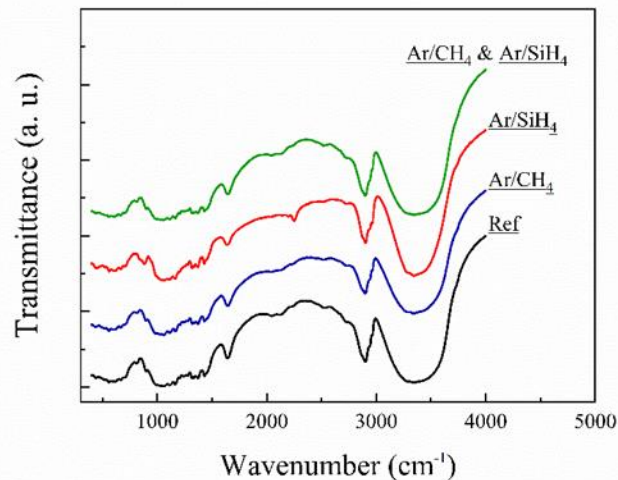


Figure 6-4. FTIR signal of reference CNCs, CNC-methane, CNC-silane and CNC-methane/silane treated powder.

The FTIR spectra of all plasma-treated CNCs differ only slightly from the untreated one. Si and C-H related bands lie in the range between 1000 cm⁻¹ to 1250 cm⁻¹. However, their signature overlaps with the Si-O-Si and C-O-C vibrations peaks in all cases. Two new bands at 1032 cm⁻¹ and 2280 cm⁻¹ can be distinguished in the CNC-silane spectrum. The band at 1032 cm⁻¹ results from Si-O vibrations (overlapping C-O vibrations) [324]. Its presence suggests that a silanization reaction occurs [325]. On the other hand, the 2280 cm⁻¹ band may correspond to the decomposition of the SiH₄ precursor as confirmed by the presence of the Si-H stretching mode. The occurrence of Si-O-Si, Si-O-C and Si-C components may be due to the interaction of SiH_x plasma species with O stemming from water outgassing and with C from the CNC surface. Finally, no significant changes are observed for the position of the characteristic bands, indicating that the cellulose backbone is not significantly disturbed, in agreement with the XRD results (*Figure 6.3*).

6.3.2.3. Photoelectron spectroscopy

The chemical composition of the untreated and treated CNCs was analyzed using XPS analysis.

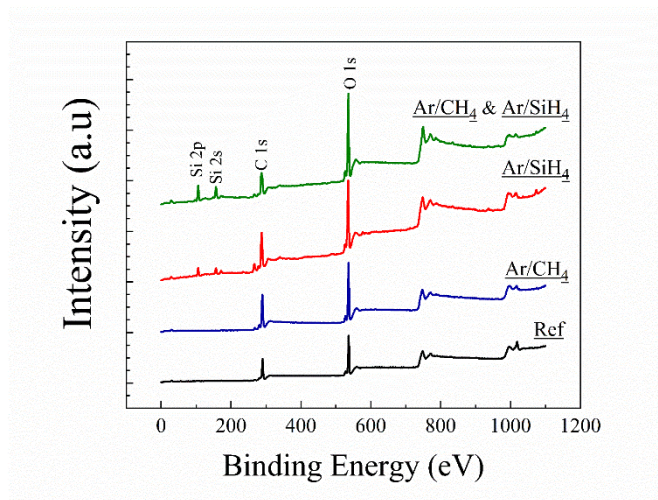


Figure 6-5. XPS survey of reference CNCs, CNC-methane, CNC-silane and CNC-methane/silane treated CNC powder.

In *Figure 6.5*, all XPS survey spectra display two expected peaks in the regions of 531 and 285 eV corresponding to oxygen (O 1s) and carbon (C 1s) atoms, respectively. However, the XPS spectra of CNC-silane and CNC-methane/silane show the presence of an additional peak at 102 eV which is attributed to Si 2p (Kobayashi et al. 2021). The occurrence of this peak undoubtedly proves that Si-based plasma effectively incorporates Si-based species on the CNC surface.

Powder	Untreated CNCs	CNC-methane	CNC-silane	CNC-methane/silane
C	60	62.2	47.1	38.1
O	40	37.8	36.7	41.7
Si	-	-	16.2	20.2
O/C	0.7	6	0.9	1.1

Tableau 11 : Percentage of C, O, and Si in untreated CNC powder and in CNCs treated in methane, silane and methane/silane.

The oxygen to carbon ratio ($[O]/[C]$) is commonly considered to evaluate the amount of lignin in lignocellulosic materials. The results shown in *Tableau 11* indicate that $[O]/[C]$ is ~ 0.7 for untreated samples, a value close to the theoretical ratio (0.8). In the case of CNC-methane, this ratio decreases to 0.6 indicating the decay of oxygen from the CNC surface due to outgassing and/or the increase of carbon concentration because of the presence of CH_x moieties on the surface [42], resulting from CH_4 decomposition in the plasma as suggested by OES. On the other hand, in silane (*i.e.* for CNC-silane and CNC-methane-silane), the $[O]/[C]$ ratio reaches 0.9 and 1.1 respectively. Similar values were found by [326] in organosilicon films deposited in low pressure plasmas. Conversely, it should be highlighted that the chemical composition is strongly influenced by the nature of the organosilicon precursor and by the

specific plasma conditions as noted by [327]. The carbon-based species on the CNC surface were identified by performing a deep analysis of C 1s high resolution-XPS scan (*Figure 6.6*).

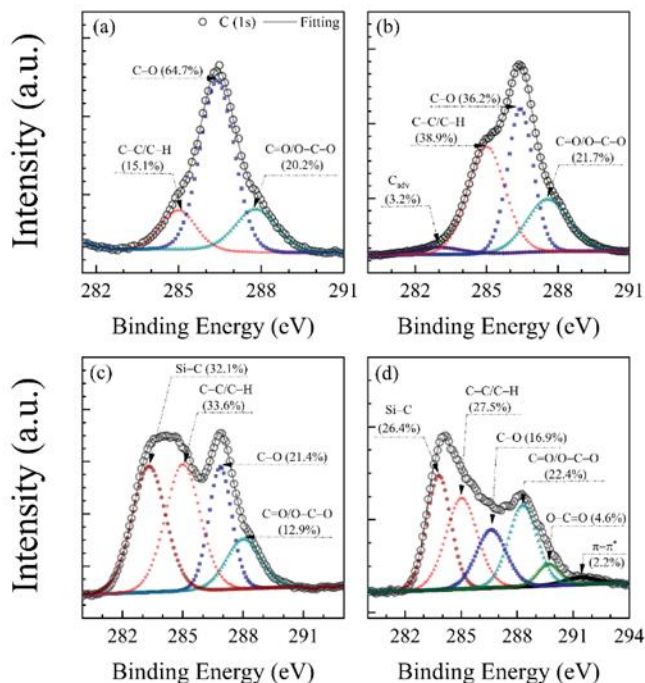


Figure 6-6. XPS fitted spectra of C(1s) peak of a) reference CNCs and b) CNC-methane c) CNC-silane and d) CNC-methane/silane treated powder.

The (C 1s) peak of untreated (*Figure 6.6a*) and methane treated CNC powder (*Figure 6.6b*) were deconvoluted into three sub-peaks at 285.0, 286.4 and 287.8 eV ascribed to C-C/C-H, C-O, C=O/O-C-O bonds, respectively. In addition, the CNC-methane C 1s peak has one extra small contribution of adventitious carbon at 283 eV. Comparing Fig. 6a and Fig. 6b, it can be clearly concluded that Ar/CH₄ plasma favors the formation of C-H bonds, which can be understood as resulting from the formation of CH species in Ar/CH₄ plasma.

Figure 6.6 (c and d) presents the deconvolution of the C 1s peak for CNC-silane and CNC-methane/silane. In addition to the three peaks observed for untreated CNCs, a new peak at 283.3 eV appears which is attributed to Si-C bonds [328]. Therefore, the major contribution to the C1s peak is due to Si-C groups as also confirmed by FTIR. Other minor contributions to the C1s peak include O=C=O (288eV) and π - π* (291.eV) components. In this work, the chemical shift between each contribution is of the order of the instrument resolution (0.2 eV). Therefore, based on the data presented in *Tableau 11*, the surface composition of the CNC-methane and CNC-methane/silane treated powders is polymer-like as SixOyCz:H. This result agrees with the FTIR analysis described in the previous section as it reveals (i) plasma assisted

fragmentation of the gas precursor that yields C-H_x and SiH_x species and (ii) partial oxidation of the gas precursor fragments during the plasma process to form the Si-O-Si network.

6.3.2.4. Water Contact Angle

The efficiency of plasma treatment to modify CNC powder affinity to water was assessed by performing static WCA measurements on a CNC powder bed. *Figure 6.7* exhibits the results for untreated CNCs, CNC-methane, CNC-silane and CNC-methane/silane.

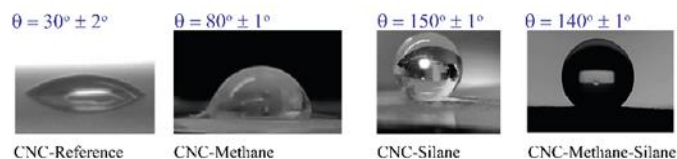


Figure 6-7. WCA measurements on a powder bed formed with the untreated (reference), and CNC-methane, CNC-silane and CNC-methane/silane treated powder.

The WCA values for all plasma exposed CNCs exceed 80° in contrast with the 30° value measured for untreated CNCs which are naturally hydrophilic. These findings on the hydrophobic behaviour are in agreement with the conclusions of FTIR and XPS results (confirmed by the decrease of C-O components concentration and the formation of hydrophobic ones, i.e. Si-C and C-C/C-H). The WCA increase for the plasma exposed CNCs could be ascribed to the presence of low-surface energy components coatings. For CNC-methane, XPS measurements reveal that the chemical composition of the top layer is controlled by CH_x hydrophobic functional groups, which makes the treated CNC powder exhibiting a hydrophobic feature with WCA = 80°. Similar results are reported before [42, 244]. Regardless of some significant differences observed in the FTIR and XPS analysis, the average static contact angle lies within 10 degrees for CNC-silane and CNC-methane/silane (150° vs 140°, respectively). In the previous section, it was mentioned that the chemical composition is slightly different between these two treated CNCs. The CNC-silane surface is composed of 67.5% of hydrophobic components (Si-C and C-C/C-H) as compared to 53.9% for CNC-methane/silane. This could explain the slight difference in the WCA for these two treatments. Similar results concerning the increase of WCA of CNC films treated by Ar/CH₄ and Ar/SiH₄ plasmas were reported in a previous work [42]. Comparable results were also observed for hydrophobic coatings on paper-based substrates. [329] achieved a WCA value of 140° using fluorocarbon precursor (perfluoro-methylcyclohexane) on cellulose filter paper. Furthermore, by using fluorocarbon (CF₄) and organosilicon (HMDSO) precursors at atmospheric pressure DBD, [330] obtained similar values of WCA, namely 100° (for CF₄) and 140° (for HMDSO).

6.3.2.5. Dispersion Tests

The dispersion test of the CNCs in different solvents is a key feature to assess the dispersion of CNCs to form new nanocomposites. Cellulose nanocrystals are known to show poor dispersion because of intermolecular interactions via the van der Waals forces in the nanomaterials. Hence, the CNC dispersion depends on its surface functionalization, the surface/volume aspect ratio, and the surface charges. Qualitative information concerning the affinity of the treated and untreated CNCs with water, DMSO and DCM were obtained by observing their dispersion in these solvents after 1 h (*Figure 6.8*). More specifically, the amount of material deposited by sedimentation and the turbidity of the solvent after 1 hour were examined. For the untreated CNC powder as well as for CNC-methane and CNC-methane/silane, the dispersibility in water, DCM and DMSO (henceforth, $d(\text{water})$, $d(\text{DCM})$ and $d(\text{DMSO})$, respectively) can be sorted in the ascending order as $d(\text{water}) > d(\text{DCM}) > d(\text{DMSO})$; for CNC-silane, we obtained $d(\text{DCM}) > d(\text{water}) > d(\text{DMSO})$.

A simple visual comparison shows that the liquid phases of the dispersed untreated CNCs and CNC-methane powder behave similarly when using the same solvent (water, DCM or DMSO). Untreated CNCs form a transparent stable suspension with water and DCM while a turbid solution is observed in DMSO. In the case of CNC-methane sample, its dispersion in water is also possible while it is limited or incomplete in DCM. Concerning its dispersibility in DMSO, it produces a turbid solution. These results indicate that the Ar-CH₄ plasma has partially modified the CNC surface.

Both CNC-silane and CNC-methane/silane show a similar behavior in the various solvents. The liquid phases with the dispersed samples are turbid for the three solutions, indicating the effectiveness of the plasma treatment. The result obtained with DMSO agrees with that found by Jiang and co-authors (2019). As it can be seen in *Figure 6.7*, the wetting property of the CNC-methane/silane sample is similar to that of CNC-silane even though the final treated powder exhibits differences in colour. The solution containing CNC-silane tends to be yellow in contrast to the one with CNC-methane/silane that is colorless. This is due to the silane treatment that make the CNC powder yellow. Our result indicates that combining two plasma treatments (Ar/CH₄ followed by Ar/SiH₄) yields a higher efficiency than each treatment separately.

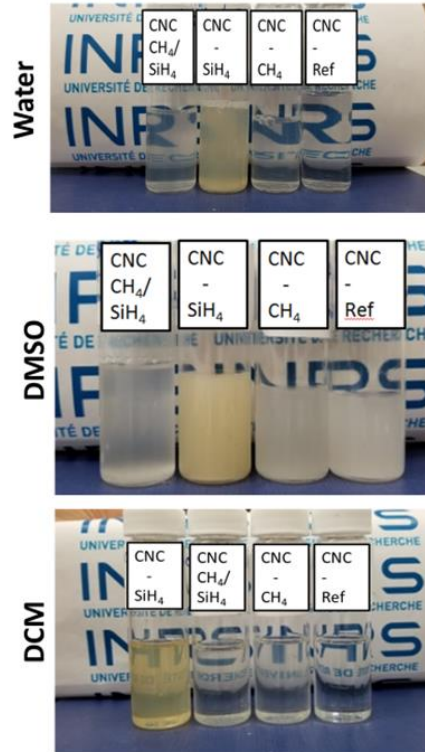


Figure 6-8. Dispersion tests of the untreated (Ref.) and plasma-treated CNC–methane, -silane in a water, b DMSO and c DCM.

6.3.2.6. Scanning Electron Microscopy

The morphology of the untreated powder can be observed in the SEM image shown in *Figure 6.9*. The powder is formed of granules of 10 μm diameter. Each granule (of microscopic level) is formed of numerous individual cellulose crystals (of nanometer size).

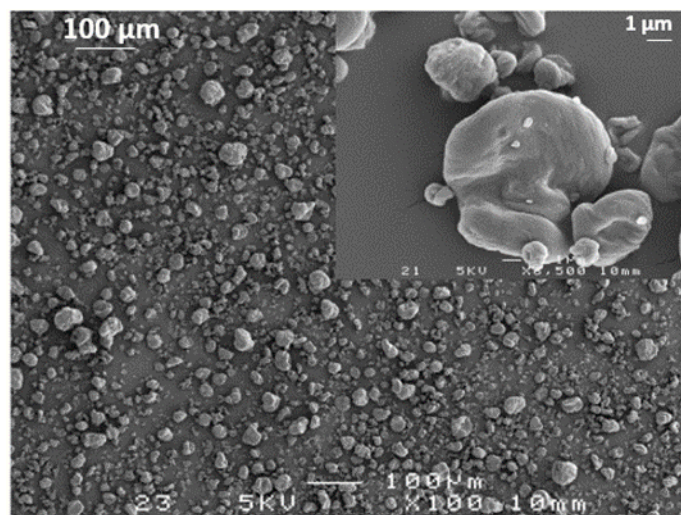


Figure 6-9. SEM image of untreated CNCs.

Dense granules can be seen on the SEM image, which may reduce the plasma treatment to the outermost layer of the CNC powder, thus preventing in-depth modification of all CNC granules. Consequently, the dispersion of modified CNCs in non-polar solvents could be limited, which may explain the similar dispersion results obtained for untreated CNCs and CNC-methane powder. From this analysis it could be understood that the effectiveness of plasma treatment is only limited by the initial size and shape of CNC powder granules.

6.4. Conclusion

The present work uncovered an effective technique for modifying the surface of cellulose nanocrystals by non-thermal plasmas. Using a specifically designed cylindrical DBD reactor, three different plasmas were employed. Accordingly, mixtures of argon with methane (Ar/CH₄) or silane (Ar/SiH₄) and a successive combination of these two mixtures (Ar/CH₄ followed by Ar/SiH₄) were used in order to promote the dispersibility of CNC powder in organic solvents. In our plasma configuration, the powder was crossing the discharge during at least 6 s, which is long enough to ensure the homogeneity of the sample treatment. Besides, according to XPS measurements, similar chemical composition of the different powders treated in the same plasma configuration was found. Therefore, we are convinced that the CNC-treated powders are chemically uniform. In addition, the results show that depending on the gas composition, different functionalized CNCs could be obtained. All treatments led to a hydrophobic behavior of the CNC powder, although the highest hydrophobicity is achieved with Ar/SiH₄ and Ar/CH₄-SiH₄. It is noteworthy that the crystalline composition of pristine nanocellulose remains unaffected during all treatments. This is likely due to the short plasma treatment time and to the fact that the gas temperature was always below 360 K. XPS results show that Ar/CH₄ plasma exposure produces CH_x functional groups on the CNC film surface that is responsible for hydrophobic functionalities. Concerning silane-based treatment (SiH₄ and CH₄-SiH₄), one can conclude that the CH_x and/or SiH_x species react with the water adsorbed at the surface of the CNC powder granules from ambient humidity for producing different hydrophobic groups. Finally, the proposed plasma treatment opens a new way to modify the wettability of the CNCs without impacting their intrinsic properties.

Acknowledgments

Z.M is thankful for FRQNT doctoral scholarship (B2X). A.M. is grateful for financial support provided by the Fonds de recherche du Quebec Nature et technologies (FRQNT) for Postdoctoral Scholarship (B3X). M.C. is grateful to the Canada Research Chair program for its financial support.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le traitement et la fonctionnalisation des surfaces ainsi que le développement de matériaux fonctionnels ont connu ces dernières années un essor important autant sur le plan académique qu'industriel. Les besoins actuels sont complexes, car il s'agit de doter des matériaux de propriétés de surface pour améliorer leurs performances et leur compatibilité à grande échelle avec diverses matrices. Parmi ces procédés, ceux basés sur l'utilisation des plasmas froids consistent à utiliser un milieu hautement réactif pour interagir avec des surfaces ou même déposer des couches minces avec les propriétés désirées, et ce, à une température voisine de celle de l'air ambiant. Les techniques basées sur des plasmas froids respectent les exigences environnementales tout en conduisant à des rendements de fonctionnalisation/dépôt élevés. De plus, la quantité d'effluents et de produits secondaires est négligeable si on la compare aux techniques traditionnelles de traitement de surface ou de dépôt de couches minces. Tous les avantages cités plus haut suscitent l'intérêt pour de tels procédés de traitement de surface et de dépôt de couches minces par plasma froid homogène à la pression atmosphérique qui peuvent être directement couplés à une ligne de production.

Dans ce cadre, la méthodologie de recherche suivie au cours de cette thèse avait, comme premier objectif d'étudier la possibilité d'utiliser une décharge à barrière diélectrique avec une géométrie plan-plan pour réaliser des nanocomposites.

Nous avons mené une étude de l'effet de la tension entre les deux électrodes sur les propriétés de nanocomposites de $\text{TiO}_2 @ \text{C}$ synthétisés en injectant des nanoparticules de TiO_2 en suspension dans l'isopropanol (IPA) dans une décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique générée à 2 kHz dans un mélange gazeux $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$. Le succès de ce travail reposait sur la compréhension d'une part de la synthèse par voie chimique des nanostructures à base de TiO_2 et, d'autre part, des phénomènes complexes liés à l'utilisation d'un plasma froid à la pression atmosphérique. Une partie importante du travail a donc été consacrée à l'étude des différents paramètres contrôlant l'introduction et le dépôt de ces nanostructures, et ce, à toutes les étapes du procédé (synthèse de la solution colloïdale, nébulisation, évaporation, transport jusqu'à la zone de décharge et interaction avec la décharge). Ensuite, une analyse des propriétés structurales, morphologiques et chimiques des couches déposées a été faite. Nous en avons conclu qu'en changeant la tension appliquée à la décharge, une densité plus élevée des nanoparticules de TiO_2 sur la surface du substrat se produit, ce qui révèle par conséquent une meilleure couverture de surface. De plus, une structure de type noyau-coquille $\text{TiO}_2 @ \text{C}$ uniforme avec une épaisseur de coquille de carbone d'environ 5 nm se forme sans changer la structure cristallographique du TiO_2 initialement injecté.

Un résultat remarquable est que la distribution surfacique des nanoparticules après passage par le nébuliseur et après vaporisation dans la ligne de gaz chauffée se décale vers des diamètres bien supérieurs à ceux des

particules initialement introduites dans la suspension. Ce fait a été expliqué par un processus d'agglomération pendant l'étape de nébulisation/évaporation des gouttelettes. Ces études ont également montré que la rugosité est considérablement augmentée lorsque la tension appliquée aux bornes des électrodes croît. Quant à la mouillabilité de la surface, elle devient superhydrophile plutôt qu'hydrophobe. Pour des valeurs de tension aux bornes des électrodes comprise entre 3,2 kV et 5,2 kV, ce changement de mouillabilité est interprété par le changement de la chimie de surface uniquement, mais pour des tensions plus élevées, la rugosité de surface et la chimie de surface sont vraisemblablement coresponsables de l'augmentation de la mouillabilité. En d'autres termes, en augmentant la tension, la faible énergie de surface des composés graphitiques observés en surface gouverne sa composition chimique, qui s'accompagne également d'une structuration et d'une augmentation de sa rugosité de surface.

Ces expériences ont permis le développement d'un procédé de synthèse in situ pour la fabrication de $\text{TiO}_2@\text{C}$ par décharge de Townsend à la pression atmosphérique en mélange plasma $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ avec des propriétés de surface contrôlées.

Dans le chapitre 5 et 6, l'efficacité du traitement par plasma froid a été testée sur un polymère thermosensible : la nanocellulose. La cellulose est considérée comme le polymère le plus répandu sur la Terre. Une attention particulière est accordée aux nanocristaux de cellulose, en tant que renforts dans les polymères, afin d'améliorer leurs propriétés. Le comportement de la cellulose dans différents milieux ainsi que leur interaction et leur compatibilité avec différents environnements chimiques sont d'un grand intérêt. Même si la dispersion et la distribution des nanomatériaux cellulosiques sont cruciales pour améliorer les caractéristiques des nanocomposites polymères, la nature hydrophile de la nanocellulose limite le choix des matrices polymères et la technologie de traitement. Les faits précédemment cités nous ont conduits à l'étude de la fonctionnalisation de surface de la nanocellulose par AP-DBD. La décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique (AP-DBD) est une technique prometteuse pour modifier ce matériau puisqu'elle présente un grand potentiel en tant que méthode peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. Dans cette partie de la thèse, nous avons modifié la surface de la cellulose nanocristalline (NCC) sous forme de films minces en appliquant une AP-DBD générée dans différents mélanges gazeux argon/méthane (Ar/CH_4), argon/ammoniac (Ar/NH_3) et argon/silane (Ar/SiH_4). Nous avons choisi de commencer à étudier l'effet du plasma sur les films de nanocellulose plutôt que des poudres afin de comprendre les mécanismes et les interactions mis en jeu entre ces matériaux et les différentes espèces de plasma.

Nos résultats démontrent que l'utilisation du plasma, combinée à la chimie de plasma appropriée peut favoriser l'hydrophobicité ou l'hydrophilicité des films de NCC sans affecter la cristallinité et les propriétés volumiques. La fonctionnalisation par plasma des films de NCC peut être intéressante pour plusieurs applications comme l'emballage. Dans ce cas, la couche externe du film de NCC (en contact avec l'air)

peut être traitée par des plasmas Ar/CH₄ ou Ar/SiH₄ pour améliorer la barrière à l'oxygène et repousser l'eau par dépôt de couches minces hydrophobes. D'autre part, le film pourrait être rendu plus hydrophile en l'exposant à un plasma Ar/NH₃ pour favoriser l'impression d'informations sur le film. Ce procédé de traitement par plasma à la pression atmosphérique offre une approche unique pour l'activation et la fonctionnalisation de la nanocellulose, visant à améliorer la capacité de renforcement des biopolymères.

Pour finir, la possibilité de fonctionnaliser des nanocristaux de cellulose sous forme de poudre a été étudiée. Ce dernier chapitre se situe donc dans la continuité du précédent. Il est judicieux par ailleurs de rappeler que tous les traitements rapportés dans la littérature pour la fonctionnalisation des surfaces de la nanocellulose ont été réalisés sous forme de films, de feuilles ou de membranes. Ceci est dû au fait que les mécanismes liés au traitement de poudres de cellulose par plasma en atmosphère ouverte sont très complexes. Pour le traitement de la poudre de nanocellulose, nous avons choisi de travailler avec une décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique de géométrie cylindrique. Selon les résultats obtenus lors de notre précédente étude sur les films, trois mélanges gazeux différents ont été utilisés : argon/méthane, argon/silane ainsi qu'une succession de traitements argon/méthane suivis d'argon/silane. Dans tous les cas, le traitement par plasma a été effectué en dessous de 90°C tel que nous l'avons déterminé par spectroscopie d'émission optique. L'analyse par diffraction X de la poudre NCC brute et traitée au plasma a confirmé que les propriétés cristallographiques de la NCC demeurent inchangées après le traitement par plasma. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et l'analyse par spectroscopie photoélectronique par rayons X ont révélé la présence de groupements hydrophobes C-H_x sur la surface granulaire des NCC après traitement par un plasma argon/méthane alors que des liaisons SiH_x, Si-O-Si, SiC se sont formées après traitement par plasma argon/silane. Dans ces conditions expérimentales, les tests de mouillabilité à l'eau ont révélé une hydrophobicité significative pour le matériau cellulosique traité. De plus, les fragments SiH_x formés dans les NCC traités au silane ont clairement amélioré l'hydrophobicité de la poudre. Au contraire, les seuls fragments CH_x synthétisés par plasma argon/méthane n'ont pas donné une telle amélioration de la mouillabilité. Les fonctionnalités de surface de la poudre de NCC ont amélioré sa dispersion dans des solvants polaires. Dans l'ensemble, cette étude souligne que la décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique est appropriée pour traiter les NCC thermosensibles.

Même s'il reste de nombreux défis expérimentaux à surmonter (comme l'agglomération) pour que cette technique soit directement exploitée par des lignes de production industrielle, les résultats expérimentaux obtenus lors de cette thèse démontrent toutefois la possibilité d'effectuer des dépôts de couches minces nanocomposites et/ou la fonctionnalisation des surfaces par plasma froid à pression atmosphérique. Les perspectives de recherches futures sont nombreuses. Nous présentons ici quelques pistes de réflexion sur le sujet.

Dans le chapitre 4, nous avons vu que l'analyse de la composition chimique a mis en évidence une faible teneur en azote résultant de la décomposition du précurseur N_2/N_2O . Il serait intéressant de faire varier le rapport gaz porteur/gaz oxydant afin de doper in situ les nanocomposites de TiO_2 . Ces dopants peuvent aider à réduire l'écart énergétique (communément appelé l'énergie du gap) et, ensuite, ces catalyseurs peuvent absorber la lumière dans la région du visible.

Il serait aussi d'une grande importance de changer de précurseur dans lequel les nanoparticules seront mises en suspension. Les précurseurs de type TEOS ou encore HMDSO pour la réalisation de couches minces de type SiO_x présenteraient de meilleures perspectives en matière d'applications en réalisant une couche d'oxyde de silicium barrière à l'humidité. Cependant, l'utilisation de ce type de solvant nécessite de fonctionnaliser les NPs de TiO_2 afin que ces dernières soient stables dans le solvant.

Pour le projet de fonctionnalisation de la surface des nanocristaux de nanocellulose, il est vraiment d'une grande importance de tester la nanocellulose fonctionnalisée par les différents mélanges gazeux dans des suspensions polymères destinées aux applications industrielles afin d'assurer la bonne dispersion de la nanocellulose naturellement hydrophile dans les matrices polaires

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Chruszez, M.O., *Caractérisation de matériaux plasmas pour la conception de fonctions hyperfréquences*. 2015, Thèse de doctorat de Université de Toulouse (FRANCE).
2. Massines, F., Gherardi, N., Naude, N., Segur, P., *Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere*. Plasma physics and controlled fusion, 2005. **47**(12B): p. B577.
3. Massines, F., Mottin, S., *Plasmas froids. Génération, caractérisation et technologies*. 2004, PU Saint-Etienne. p. 275 pages.
4. Chirokov, A., Gutsol, A., Fridman, A., *Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges*. Pure and applied chemistry, 2005. **77**(2): p. 487-495.
5. Chang, J.-S., Lawless, Ph-A., Yamamoto, T., *Corona discharge processes*. IEEE Transactions on plasma science, 1991. **19**(6): p. 1152-1166.
6. Massines, F., Gherardi, N., Fornelli, A., Martin, S., *Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge*. Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(5-6): p. 1855-1861.
7. Xinxin, W., *Dielectric barrier discharge and its applications*. High Voltage Engineering, 2009. **35**(1): p. 1-11.
8. Kogelschatz, U., Eliasson, B., Egli, W., *Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications*. Plasma chemistry and plasma processing, 2003. **23**(1): p. 1-46.
9. Fridman, A., Chirokov, A., Gutsol, A., *Non-thermal atmospheric pressure discharges*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(2): p. R1.
10. Wagner, H.-E., Brandenburg, R., Kozlov, KV., Sonnenfeld, A., Michel, P., Behnke, JF., *The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment*. Vacuum, 2003. **71**(3): p. 417-436.
11. Kogelschatz, U., Eliasson, B., Egli, W., *Dielectric-barrier discharges. Principle and applications*. Le Journal de Physique IV, 1997. **7**(C4): p. C4-47-C4-66.
12. Magne, L., Pasquiers, S., Blin-Simiand, N., Postel, C., *Production and reactivity of the hydroxyl radical in homogeneous high pressure plasmas of atmospheric gases containing traces of light olefins*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(10): p. 3112.
13. Raether, H., *Electron avalanches and breakdown in gases*. 1964: Washington : Butterworths.

14. Meek, J., Craggs, J-D., , *Electrical breakdown of gases*. 1978: John Wiley & Sons Ltd 888.
15. Morrow, R., Lowke, JJ., , *Streamer propagation in air*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1997. **30**(4): p. 614.
16. Ambrico, P., Šimek, M., Dilecce, G., De Benedictis, S., , *On the measurement of $N_2(A^3\Sigma u^+)$ metastable in N_2 surface-dielectric barrier discharge at atmospheric pressure*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2008. **28**(3): p. 299-316.
17. Sarra-Bournet, C., Gherardi, N., Turgeon, S., Laroche, G., Massines, F., , *Deposition of functional hydrogenated amorphous carbon-nitride film (a-CN: H) using C_2H_4/N_2 townsend dielectric barrier discharge*. The European Physical Journal Applied Physics, 2009. **47**(2): p. 22820.
18. Bouzidi, M.C., *Étude d'une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) homogène dans l'azote à pression atmosphérique: Effet mémoire et Optimisation du transfert de Puissance*. 2013, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2013.
19. Bartnikas, R., *Note on AC Discharges between Metallic-Dielectric Electrodes in Helium*. Journal of Applied Physics, 1969. **40**(4): p. 1974-1976.
20. Gambling, W.A., Edels, H., *The high-pressure glow discharge in air*. British Journal of Applied Physics, 1954. **5**(1): p. 36.
21. Engel, A.v., Seeliger, R., Steenbeck, M., *Über die Glimmentladung bei hohen Drucken*. Zeitschrift für Physik, 1933. **85**(3-4): p. 144-160.
22. Kanazawa, S., Kogoma, M., Moriwaki, T., Okazaki, S., *Stable glow plasma at atmospheric pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1988. **21**(5): p. 838.
23. Kogoma, M. and S. Okazaki, *Raising of ozone formation efficiency in a homogeneous glow discharge plasma at atmospheric pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1994. **27**(9): p. 1985.
24. Massines, F., BenGadri, R., Decomps, P., Rabehi, A., Ségur, P., Mayoux, C. . *Atmospheric pressure dielectric controlled glow discharges: diagnostics and modelling*. in *AIP Conference Proceedings*. 1996. American Institute of Physics.
25. Massines, F., Messaoudi, R., Mayoux, C., *Comparison between air filamentary and helium glow dielectric barrier discharges for the polypropylene surface treatment*. Plasmas and Polymers, 1998. **3**(1): p. 43-59.
26. Gherardi, N., Gouda, G., Gat, E., Ricard, A., Massines, F., , *Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas*. Plasma Sources Science and Technology, 2000. **9**(3): p. 340.

27. Bonnin, X., Piquet, H., Naudé, N., Gherardi, N., Blaquièrre, J.M. *Alimentation électrique des dispositifs à décharge à barrière diélectrique (DBD)*. 2011. In: EF'11 - Électrotechnique du Futur 2011 - 15 December 2011 (Belfort, France).
28. Naudé, N., *étude électrique de la physique d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur: modèle et expérience*. 2005, thèse de doctorat de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005.
29. Golubovskii, Y.B., Maiorov, V.A., Li, P., Lindmayer, M., *Effect of the barrier material in a Townsend barrier discharge in nitrogen at atmospheric pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(8): p. 1574.
30. Brandenburg, R., Maiorov, V.A., Golubovskii, Yu B., Wagner, H.E., Behnke, J., Behnke, J.F., *Diffuse barrier discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen: discharge mechanism and transition to the filamentary regime*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(13): p. 2187.
31. Kozlov, K., Brandenburg, R., Wagner, H.E., Morozov, A.M., Michel, P., *Investigation of the filamentary and diffuse mode of barrier discharges in N₂/O₂ mixtures at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(4): p. 518.
32. Miralai, S., Monette, E., Bartnikas, R., Czeremuszkina, G., Latreche, M., Wertheimer, M.R., *Electrical and optical diagnostics of dielectric barrier discharges (DBD) in He and N₂ for polymer treatment*. Plasmas and Polymers, 2000. **5**(2): p. 63-77.
33. Bazinette, R., Subileau, R., Paillol, J., Massines, F., *Identification of the different diffuse dielectric barrier discharges obtained between 50 kHz to 9 MHz in Ar/NH₃ at atmospheric pressure*. Plasma Sources Science and Technology, 2014. **23**(3): p. 035008.
34. Nageswaran, G., Jothi, L., Jagannathan, S., *Plasma Assisted Polymer Modifications, in Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*. 2019, Elsevier. p. 95-127.
35. Yanling, C., Yingkuan, W., Chen, P., Deng, Sh., Ruan, R., *Non-thermal plasma assisted polymer surface modification and synthesis: A review*. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2014. **7**(2): p. 1-9.
36. Wertheimer, M., Thomas, H.R., Perri, M.J., Klemberg-Sapieha, J.E., Martinu, L., *Plasmas and polymers: From laboratory to large scale commercialization*. Pure and applied chemistry, 1996. **68**(5): p. 1047-1053.
37. Arpagaus, C., Sonnenfeld, A., Rohr, Ph.R., *A Downer Reactor for Short-time Plasma Surface Modification of Polymer Powders*. Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, 2005. **28**(1): p. 87-94.

38. Liston, E., Martinu, L., Wertheimer, MR., *Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review*. Journal of adhesion science and technology, 1993. **7**(10): p. 1091-1127.
39. Pavlatová, M., Horáková, M., Hladík, J., Špatenka, P., *Plasma surface treatment of powder materials—Process and application*. Acta Polytechnica, 2012. **52**(3).
40. Kusano, Y., *Atmospheric pressure plasma processing for polymer adhesion: a review*. The Journal of Adhesion, 2014. **90**(9): p. 755-777.
41. Massines, F., Sarra-Bournet, C., Fanelli, F., Naudé, N., Gherardi, N., *Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology: status and challenges for thin film deposition*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(11-12): p. 1041-1073.
42. Matouk, Z., Torriss, B., Rincón, R., Dorris, A., Beck, S., Berry, R., Chaker, M., *Functionalization of cellulose nanocrystal films using Non-Thermal atmospheric–Pressure plasmas*. Applied Surface Science, 2020. **511**: p. 145566.
43. Coudert, A., *Technique de stérilisation par les plasmas froids*. 2007, École nationale vétérinaire d'Alfort, 2007.
44. d'Agostino, R., Capezzuto, P., Bruno, G., Cramarossa, F., *Mechanism of etching, polymerization and deposition in RF (radio frequency) discharges*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**(9): p. 1287-1298.
45. Lieberman, M.A., Lichtenberg, A.J., *Principles of plasma discharges and materials processing*. 2005: John Wiley & Sons.
46. , A.M., PERRIN, J., JOLLY, J., *Décharge à courant continu : Plasmas froids de décharge - Propriétés électriques*. 1998, techniques de l'ingénieur p. D2830 v1.
47. Coburn, J.W., *Surface processing with partially ionized plasmas*. IEEE Transactions on Plasma Science, 1991. **19**(6): p. 1048-1062.
48. Butoi, C., Mackie, N.M., McCurdy, P.R., Peers, J.R. D., Fisher, E.R., *Surface Interactions of Radicals During Plasma Processing of Polymers*. Plasmas and Polymers, 1999. **4**(1): p. 77-91.
49. Vasilets, V.N., Hirata, I., Iwata, H., Ikada, Y., *Photolysis of a fluorinated polymer film by vacuum ultraviolet radiation*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1998. **36**(13): p. 2215-2222.
50. Becker, K.H., Kogelschatz, U., Schoenbach, K.H., Barker, R.J., *Non-Equilibrium Air Plasmas at Atmospheric Pressure*. 2004: Taylor & Francis.
51. Liu, C., Cui, N., Brown, Norman M. D., Meenan, B.J., *Effects of DBD plasma operating parameters on the polymer surface modification*. Surface and Coatings Technology, 2004. **185**(2): p. 311-320.

52. Morgan, N., *Atmospheric pressure dielectric barrier discharge chemical and biological applications*. International Journal of Physical Sciences, 2009. **4**(13): p. 885-892.
53. Daeschlein, G., Scholz, S., Ahmed, R., von Woedtke, T., Haase, H., Niggemeier, M., Kindel, E., Brandenburg, R., Weltmann, K. D., Juenger, M., *Skin decontamination by low-temperature atmospheric pressure plasma jet and dielectric barrier discharge plasma*. Journal of Hospital Infection, 2012. **81**(3): p. 177-183.
54. Borcia, G., Chiper, A., Rusu, I., *Using a He + N₂ dielectric barrier discharge for the modification of polymer surface properties*. Plasma Sources Science and Technology, 2006. **15**(4): p. 849-857.
55. Borcia, G., Anderson, C. A., Brown, N. M. D., *Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form*. Plasma Sources Science and Technology, 2003. **12**(3): p. 335-344.
56. Klemberg-Sapieha, J.E., Martinu, L., Küttel, O. M., Wertheimer, M. R., *Modification of Polymer Surfaces by Dual Frequency Plasma*, in *Metallized Plastics 2: Fundamental and Applied Aspects*, K.L. Mittal, Editor. 1991, Springer US: Boston, MA. p. 315-329.
57. Chan, C.M., Ko, T. M., Hiraoka, H., *Polymer surface modification by plasmas and photons*. Surface Science Reports, 1996. **24**(1): p. 1-54.
58. Cui, N.Y., Brown, N.M. D., *Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma*. Applied Surface Science, 2002. **189**(1): p. 31-38.
59. Borra, J.P., Valt, A., Arefi-Khonsari, F., Tatoulian, M., *Atmospheric Pressure Deposition of Thin Functional Coatings: Polymer Surface Patterning by DBD and Post-Discharge Polymerization of Liquid Vinyl Monomer from Surface Radicals*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(11-12): p. 1104-1115.
60. Croquesel, E., *Décharges contrôlées par barrière diélectrique dans l'argon et l'azote à la pression atmosphérique. Application à l'adhérence du polypropylène*, in *Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse*. 2001. p. 227.
61. Inagaki, N., *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. 1996: Taylor & Francis.
62. Pryce L., H.G., Edell, D.J., Gleason, K.K., *Pulsed-PECVD Films from Hexamethylcyclotrisiloxane for Use as Insulating Biomaterials*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(11): p. 3488-3494.
63. Levasseur, O., Kumar Gangwar, R., Profili, J., Naudé, N., Gherardi, N., Stafford, L., *Influence of substrate outgassing on the plasma properties during wood treatment in He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*. Plasma Processes and Polymers, 2017. **14**(8): p. 1600172.

64. Sarra-Bournet, C., Turgeon, S., Mantovani, D., Laroche, G., *A study of atmospheric pressure plasma discharges for surface functionalization of PTFE used in biomedical applications*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(16): p. 3461-3469.
65. Brès, L., Sanchot, A., Rives, B., Gherardi, N., Naudé, N., Aufray, M., *Fine-tuning of chemical and physical polymer surface modifications by atmospheric pressure post-discharge plasma and its correlation with adhesion improvement*. Surface and Coatings Technology, 2019. **362**: p. 388-396.
66. Gerenser, L.J., Grace, J. M., Apai, G., Thompson, P. M., *Surface chemistry of nitrogen plasma-treated poly(ethylene-2,6-naphthalate): XPS, HREELS and static SIMS analysis*. Surface and Interface Analysis, 2000. **29**(1): p. 12-22.
67. Chan, C.M., Ko, T.M., Hiraoka, H., *Polymer surface modification by plasmas and photons*. Surface science reports, 1996. **24**(1-2): p. 1-54.
68. Thyen, R., Weber, A., Klages, C. P., *Plasma-enhanced chemical-vapour-deposition of thin films by corona discharge at atmospheric pressure*. Surface and Coatings Technology, 1997. **97**(1): p. 426-434.
69. Sawada, Y., Ogawa, S., Kogoma, M., *Synthesis of plasma-polymerized tetraethoxysilane and hexamethyldisiloxane films prepared by atmospheric pressure glow discharge*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1995. **28**(8): p. 1661-1669.
70. Massines, F., Gherardi, N., Sommer, F. , *Silane-Based Coatings on Polypropylene, Deposited by Atmospheric Pressure Glow Discharge Plasmas*. Plasmas and Polymers, 2000. **5**(3): p. 151-172.
71. Gherardi, N., Martin, S., Massines, F., *A new approach to SiO₂ deposit using a N₂-SiH₄-N₂O glow dielectric barrier-controlled discharge at atmospheric pressure*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000. **33**: p. 104-108.
72. Thygesen, A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A.B., Ståhl, K., *On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres*. Cellulose, 2005. **12**(6): p. 563.
73. Foster, E.J., Moon, Robert ,J., Agarwal, U., Bortner, Michael, J.Bras, J., Camarero-Espinosa, S., han, K. J., Clift, M. JD., Cranston, E. D., Eichhorn, S.J., *Current characterization methods for cellulose nanomaterials*. Chemical Society Reviews, 2018. **47**(8): p. 2609-2679.
74. Reichen, P., Ponnenfeld, A., Rudolf, v.R. , *Remote Plasma Device for Surface Modification at Atmospheric Pressure*. Plasma Processes and Polymers, 2009. **6**(S1): p. S382-S386.
75. Arpagaus, C., *Plasma surface modification of polymer powders in a downer reactor*. 2005, ETH Zurich.

76. Hunke, H., Soin, N., Shah, T., Kramer, E., Pascual, A., Karuna, M.S.L., Siores, E., *Low-Pressure H₂, NH₃ microwave plasma treatment of polytetrafluoroethylene (PTFE) powders: Chemical, thermal and wettability analysis*. *Materials*, 2015. **8**(5): p. 2258-2275.
77. Arpagaus, C., Oberbossel, G., Rudolf von Rohr, P., *Plasma treatment of polymer powders – from laboratory research to industrial application*. *Plasma Processes and Polymers*, 2018. **15**(12): p. 1800133.
78. Anand, M., Cohen, R.E., Baddour, R.F., *Surface characterization of plasma-fluorinated polymers*, in *Photon, Electron, and Ion Probes of Polymer Structure and Properties*. 1981, ACS Symposium Series. p. pp 353-370.
79. Derco, J., Lodes, A., Lapcik, L., Blecha, J., *Application of plasmochemical processes in treatment of properties of macromolecular materials. II. Surface treatment of polypropylene by oxygen-nitrogen plasma in the fluidized bed*. *Chem. Pap*, 1984. **38**: p. 463-470.
80. Bretagnol, F., Tatoulian, M., Arefi-Khonsari, F., Lorang, G., Amouroux, J., *Surface modification of polyethylene powder by nitrogen and ammonia low pressure plasma in a fluidized bed reactor*. *Reactive and Functional Polymers*, 2004. **61**(2): p. 221-232.
81. Kodama, J., Foerch, R., McIntyre, N. S., Castle, G. S. P., *Effect of plasma treatment on the triboelectric properties of polymer powders*. *Journal of Applied Physics*, 1993. **74**(6): p. 4026-4033.
82. Jung, S.H., Park, S.H., Kim, S.D., *Surface treatment of polymeric fine powders by CF₄ plasma in a circulating fluidized bed reactor*. *Journal of chemical engineering of Japan*, 2004. **37**(2): p. 166-173.
83. Brunold, A., Kauschus, W., Lenk, H.G., Schnabel, R., *Regressive approximation of viscosity functions of low-pressure-plasma-treated disperse LDPE-materials*. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 1999. **30**(2): p. 100-110.
84. Vivien, C., Wartelle, C., Mutel, B., Grimblot, J., *Surface property modification of a polyethylene powder by coupling fluidized bed and far cold remote nitrogen plasma technologies*. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 2002. **34**(1): p. 575-579.
85. Leroy, J.B., Fatah, N., Mutel, B., Grimblot, J., *Treatment of a Polyethylene Powder Using a Remote Nitrogen Plasma Reactor Coupled with a Fluidized Bed: Influence on Wettability and Flowability*. *Plasmas and Polymers*, 2003. **8**(1): p. 13-29.
86. Murata, Y., Aradachi, T., *Change in charging characteristics of polymer powder by plasma treatment*. *Journal of Electrostatics*, 2001. **51-52**: p. 97-104.

87. Sharma, R., Trigwell, S., Mazumder, MK., Sims, R.A., *Modification of electrostatic properties of polymer powders by atmospheric pressure plasma treatment*, in *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*. 2001, VSP Utrecht, The Netherlands. p. 25-37.
88. Fujishima, A., Honda, K., , *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. nature, 1972. **238**(5358): p. 37-38.
89. Fujishima, A., Honda, K., *Verification of the photo sensitized electrolytic oxidation of TiO₂ electrode by pH measurement*. J Chem Soc Japan, 1971. **74**: p. 355-360.
90. Liu, B., Zhao, X., Terashima, C., Fujishima, A., Nakata, K., , *Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(19): p. 8751-8760.
91. Yadav, S., Jaiswar, G., *Review on undoped/doped TiO₂ nanomaterial; synthesis and photocatalytic and antimicrobial activity*. Journal of the Chinese Chemical Society, 2017. **64**(1): p. 103-116.
92. Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D., *Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(10): p. 3581-3599.
93. Zaleska, A., *Doped-TiO₂: a review*. Recent patents on engineering, 2008. **2**(3): p. 157-164.
94. Yalçın, Y., Kılıç, M., Çınar, Z., *The role of non-metal doping in TiO₂ photocatalysis*. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2010. **13**(3): p. 281-296.
95. Serpone, N., *Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion-and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?* 2006, ACS Publications.
96. Zhou, X., Wierzbicka, E., Liu, N., Schmuki, P., *Black and white anatase, rutile and mixed forms: band-edges and photocatalytic activity*. Chemical Communications, 2019. **55**(4): p. 533-536.
97. Bickley, R., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J., Palmisano, L., Tilley, R. JD., *A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts*. Journal of Solid State Chemistry, 1991. **92**(1): p. 178-190.
98. Diebold, U., *The surface science of titanium dioxide*. Surface science reports, 2003. **48**(5-8): p. 53-229.
99. Zhang, M., Chen, T., Wang, Y., *Insights into TiO₂ polymorphs: highly selective synthesis, phase transition, and their polymorph-dependent properties*. RSC advances, 2017. **7**(83): p. 52755-52761.

100. Maeda, M., Watanabe, T., *Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(22-23): p. 9309-9312.
101. Di Valentin, C., Pacchioni, G., *Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F*. Catalysis today, 2013. **206**: p. 12-18.
102. Zhang, W., Yang, B., Jin, L., , *Effects of calcination temperature on preparation of boron-doped TiO₂ by sol-gel method*. International Journal of Photoenergy, 2012. **2012**: p. 8.
103. Wang, B., Zhao, F., Du, G., Porter, S., Liu, Y., Zhang, P., Cheng, Z., Liu, Hua K., Huang, Z., *Boron-doped anatase TiO₂ as a high-performance anode material for sodium-ion batteries*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(25): p. 16009-16015.
104. Mai, W., Wen, F., Xie, D., Leng, Y., Mu, Z., *Structure and composition study of carbon-doped titanium oxide film combined with first principles*. Journal of Advanced Ceramics, 2014. **3**(1): p. 49-55.
105. Park, S.K., Jeong, J.S., Yun, T.K., Bae, J.Y., *Preparation of carbon-doped TiO₂ and its application as a photoelectrodes in dye-sensitized solar cells*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2015. **15**(2): p. 1529-1532.
106. Kuo, C.Y., Jheng, H-K., Syu, S-E., *Effect of non-metal doping on the photocatalytic activity of titanium dioxide on the photodegradation of aqueous bisphenol A*. Environmental technology, 2019: p. 1-9.
107. Ryoji, A., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., *Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides*. science, 2001. **293**(5528): p. 269-271.
108. Nolan, N.T., Synnott, D.W., Seery, M.K., Hinder, S. J., Van Wassenhoven, A., Pillai, s. C., *Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO₂*. Journal of hazardous materials, 2012. **211**: p. 88-94.
109. Ansari, S.A., Khan, M.M., Ansari, M.O., Cho, M.H., *Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis*. New Journal of Chemistry, 2016. **40**(4): p. 3000-3009.
110. Linnik, O., Chorna, N., Smirnova, N., Eremenko, A., Korduban, O., Stefan, N., Ristoscu, C., Socol, G., Miroru, M., Mihailescu, I.N., *Pulsed laser-deposited TiO₂-based films: synthesis, electronic structure and photocatalytic activity*. INTECH. Semiconductor Photocatalysis-Materials, Mechanisms and Applications, 2016: p. 135-161.
111. Kajitvichyanukul, P., Ananpattarachai, J., Pongpom, S., *Sol-gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium (VI) in photocatalysis process*. Science and Technology of Advanced Materials, 2005. **6**(3-4): p. 352.

112. Marien, C.B., Marchal, C., Koch, A., Robert, D., Drogui, P., *Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: effect of Pluronic P123 on particle's morphology and photocatalytic degradation of paraquat*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**(14): p. 12582-12588.
113. Liu, N., Chen, X., Zhang, J., Schwank, J.W, *A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications*. Catalysis Today, 2014. **225**: p. 34-51.
114. Zhang, F.-B., Li, H-L., *Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanofibres*. Materials Science and Engineering: C, 2007. **27**(1): p. 80-82.
115. Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Progress in solid state chemistry, 2004. **32**(1-2): p. 33-177.
116. Momeni, M.M., Ghayeb, Y., Davarzadeh, M., *Single-step electrochemical anodization for synthesis of hierarchical WO₃-TiO₂ nanotube arrays on titanium foil as a good photoanode for water splitting with visible light*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015. **739**: p. 149-155.
117. Park, S., Johnson, D., Ishizawa, C.I., Parilla, P.A., Davis, M.F., *Measuring the crystallinity index of cellulose by solid state ¹³C nuclear magnetic resonance*. Cellulose, 2009. **16**(4): p. 641-647.
118. Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A., *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. Surface science reports, 2008. **63**(12): p. 515-582.
119. Hadis, N.S.M., Abd Manaf, A., Herman, S.H. . *Comparison on TiO₂ thin film deposition method for fluidic based glucose memristor sensor*. in *2015 IEEE International Circuits and Systems Symposium (ICSS)*. 2015. IEEE.
120. Manova, D., Arias, L.F., Hofele, A., Alani, I., Kleiman, A., Asenova, I., Decker, U., Marquez, A., Mändl, S., *Nitrogen incorporation during PVD deposition of TiO₂: N thin films*. Surface and Coatings Technology, 2017. **312**: p. 61-65.
121. Hu, H., Dong, B., Hu, H., Chen, F., Kong, M., Zhang, Q., Luo, T., Zhao, L., Guo, Z., Li, J., *Atomic layer deposition of TiO₂ for a high-efficiency hole-blocking layer in hole-conductor-free perovskite solar cells processed in ambient air*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(28): p. 17999-18007.
122. Wilson, R.L., Simion, C.E., Blackman, C.S., Carmalt, C.J., Stanoiu, A., Di Maggio, F., Covington, J.A., *The effect of film thickness on the gas sensing properties of ultra-thin TiO₂ films deposited by atomic layer deposition*. Sensors, 2018. **18**(3): p. 735.
123. Agarwal, S., Haseman, MS., Leedy, KD., Winarski, DJ., Saadatkia, P., Doyle, E., Zhang, L., Dang, T., Vasilyev, VS., Selim, FA., *Tuning the Phase and Microstructural Properties of TiO₂ Films Through Pulsed Laser Deposition and Exploring Their Role as*

- Buffer Layers for Conductive Films*. Journal of Electronic Materials, 2018. **47**(4): p. 2271-2276.
124. Maury, F., Mungkalasiri, J., . *Chemical vapor deposition of TiO₂ for photocatalytic applications and biocidal surfaces*. in *Key Engineering Materials*. 2009. Trans Tech
 125. Sarantopoulos, C., Gleizes, A.N., Maury, F., *Chemical vapor infiltration of photocatalytically active TiO₂ thin films on glass microfibers*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(22-23): p. 9354-9358.
 126. Duminica, F.-D., Maury, F., Hausbrand, R., *Growth of TiO₂ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(22-23): p. 9304-9308.
 127. Habibi, Y., *Key advances in the chemical modification of nanocelluloses*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(5): p. 1519-1542.
 128. Capron, I., Rojas, O.J., Bordes, R., *Behavior of nanocelluloses at interfaces*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2017. **29**: p. 83-95.
 129. Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., *Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications*. Polymers, 2010. **2**(4): p. 728-765.
 130. Lam, S., Velikov, K.P., Velez, O.D., *Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2014. **19**(5): p. 490-500.
 131. Tingaut, P., Zimmermann, T., Sèbe, G., *Cellulose nanocrystals and microfibrillated cellulose as building blocks for the design of hierarchical functional materials*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(38): p. 20105-20111.
 132. Lin, N., Dufresne, A., *Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect*. European Polymer Journal, 2014. **59**: p. 302-325.
 133. Du, H., Liu, W., Zhang, M., Si, C., Zhang, X., Li, B., *Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications*. Carbohydrate polymers, 2019. **209**: p. 130-144.
 134. Hoeng, F., Denneulin, A., Bras, J., *Use of nanocellulose in printed electronics: a review*. Nanoscale, 2016. **8**(27): p. 13131-13154.
 135. Du, X., Zhang, Z., Liu, W., Deng, Y., *Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices-A review*. Nano Energy, 2017. **35**: p. 299-320.
 136. Lagerwall, J.P., Schütz, C., Salajkova, M., Noh, J.H., Park, J.H., Scalia, G., Bergström, L., *Cellulose nanocrystal-based materials: from liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films*. NPG Asia Materials, 2014. **6**(1): p. e80.

137. DUFRESNE, A., *Nanoparticules cellulosiques: propriétés et applications à l'emballage*. Technique de l'ingénieur 2013: p. RE350 v1.
138. Payen, A., *Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux*. Vol. 7. 1838: Academie des Sciences. 1052-1056.
139. Shen, X., Shamshina, J.L., Berton, P., Gurau, G., Rogers, R.D, *Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications*. Green Chemistry, 2016. **18**(1): p. 53-75.
140. Sharma, A., Thakur, M., Bhattacharya, M., Mandal, T., Goswami, S., *Commercial application of cellulose nano-composites—A review*. Biotechnology Reports, 2019. **21**: p. e00316.
141. Börjesson, M., Westman, G., *Crystalline nanocellulose—preparation, modification, and properties*. Cellulose—fundamental aspects and current trends, 2015: p. 159-191.
142. Wang, L., *Sustainable bioenergy production*. 2014: Taylor & Francis Group.
143. Trache, D., Hussin, M.H., Haafiz, MK.M., Thakur, V.K., *Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production*. Nanoscale, 2017. **9**(5): p. 1763-1786.
144. Rånby, B.G., *Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles*. Discussions of the Faraday Society, 1951. **11**: p. 158-164.
145. Revol, J.-F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, RH., Gray, DG., *Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension*. International journal of biological macromolecules, 1992. **14**(3): p. 170-172.
146. Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J., *Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications*. Chemical Reviews, 2010. **110**(6): p. 3479-3500.
147. Yu, H., Qin, Z., Liang, B., Liu, N., Zhou, Z., Chen, L., *Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(12): p. 3938-3944.
148. Sadeghifar, H., Filpponen, I., Clarke, S.P., Brougham, D.F., Argyropoulos, D.S, *Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface*. Journal of materials science, 2011. **46**(22): p. 7344-7355.
149. Camarero Espinosa, S., Kuhnt, T., Foster, E.J., Weder, C., *Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis*. Biomacromolecules, 2013. **14**(4): p. 1223-1230.
150. Vanderfleet, O.M., Osorio, D.A., Cranston, E.D, *Optimization of cellulose nanocrystal length and surface charge density through phosphoric acid hydrolysis*. Philosophical

- Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2018. **376**(2112): p. 20170041.
151. Habibi, Y., Chanzy, H., Vignon, M.R, *TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers*. Cellulose, 2006. **13**(6): p. 679-687.
 152. Lynd, L.R., Weimer, P.J., Van Zyl, W.H., Pretorius, I.S., *Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology*. Microbiology and molecular biology reviews, 2002. **66**(3): p. 506-577.
 153. Sacui, I.A., Nieuwendaal, R.C., Burnett, D.J., Stranick, S.J., Jorfi, M., Weder, C., Foster, E.J., Olsson, R.T., Gilman, J.W, *Comparison of the properties of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils isolated from bacteria, tunicate, and wood processed using acid, enzymatic, mechanical, and oxidative methods*. ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(9): p. 6127-6138.
 154. Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D.G., *Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions*. Biomacromolecules, 2005. **6**(2): p. 1048-1054.
 155. Kimura, F., Kimura, T., Tamura, M., Hirai, A., Ikuno, M., Horii, F., *Magnetic alignment of the chiral nematic phase of a cellulose microfibril suspension*. Langmuir, 2005. **21**(5): p. 2034-2037.
 156. Araki, J., Kuga, S., *Effect of trace electrolyte on liquid crystal type of cellulose microcrystals*. Langmuir, 2001. **17**(15): p. 4493-4496.
 157. Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N., Ebrahim, G., Karimi, A.N., Dufresne, A., *Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites*. European polymer journal, 2008. **44**(8): p. 2489-2498.
 158. De Menezes, A.J., Siqueira, G., Curvelo, A.A.S., Dufresne, A., *Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites*. Polymer, 2009. **50**(19): p. 4552-4563.
 159. de Rodriguez, N.L.G., Thielemans, W., Dufresne, A., *Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites*. Cellulose, 2006. **13**(3): p. 261-270.
 160. Park, S., Baker, J.O., Himmel, M.E., Parilla, Ph.A., Johnson, D.K., *Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance*. Biotechnology for biofuels, 2010. **3**(1): p. 10.
 161. Newman, R.H., Hill, S.J., Harris, P.J., *Wide-angle x-ray scattering and solid-state nuclear magnetic resonance data combined to test models for cellulose microfibrils in mung bean cell walls*. Plant physiology, 2013. **163**(4): p. 1558-1567.
 162. Hebeish, A., Guthrie, T.J., *The chemistry and technology of cellulosic copolymers*. Vol. 4. 2012: Springer Science & Business Media.

163. Braun, B., Dorgan, J.R., *Single-step method for the isolation and surface functionalization of cellulosic nanowhiskers*. Biomacromolecules, 2009. **10**(2): p. 334-341.
164. Tang, J., Sisler, J., Grishkewich, N., Tam, Kam C., , *Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications*. Journal of colloid and interface science, 2017. **494**: p. 397-409.
165. Eyley, S., Thielemans, W., *Surface modification of cellulose nanocrystals*. Nanoscale, 2014. **6**(14): p. 7764-7779.
166. Missoum, K., Belgacem, M.N., Bras, J., *Nanofibrillated cellulose surface modification: a review*. Materials, 2013. **6**(5): p. 1745-1766.
167. Boujemaoui, A., Mongkhontreerat, S., Malmström, E., Carlmark, A., *Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals*. Carbohydrate polymers, 2015. **115**: p. 457-464.
168. Espino-Pérez, E., Domenek, S., Belgacem, N., Sillard, C., Bras, Julien., *Green process for chemical functionalization of nanocellulose with carboxylic acids*. Biomacromolecules, 2014. **15**(12): p. 4551-4560.
169. Isogai, A., Hänninen, T., Fujisawa, S., Saito, T., *Catalytic oxidation of cellulose with nitroxyl radicals under aqueous conditions*. Progress in Polymer Science, 2018. **86**: p. 122-148.
170. Lasseguette, E., *Grafting onto microfibrils of native cellulose*. Cellulose, 2008. **15**(4): p. 571-580.
171. Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., Vignon, M.R., *Topochemistry of carboxylated cellulose nanocrystals resulting from TEMPO-mediated oxidation*. Macromolecules, 2005. **38**(5): p. 1665-1671.
172. Hirota, M., Tamura, N., Saito, T., Isogai, A., *Water dispersion of cellulose II nanocrystals prepared by TEMPO-mediated oxidation of mercerized cellulose at pH 4.8*. Cellulose, 2010. **17**(2): p. 279-288.
173. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A., *Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose*. Biomacromolecules, 2007. **8**(8): p. 2485-2491.
174. Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi, H., *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*. nanoscale, 2011. **3**(1): p. 71-85.
175. Kavruk, M., Özalp, V.C., Öktem, H.A., *Portable bioactive paper-based sensor for quantification of pesticides*. Journal of analytical methods in chemistry, 2013. **2013**.

176. Lenz, R.W., *Distribution of Methoxyl Groups in the Methylation of the Monosodio Derivatives of Methyl α -D-Glucopyranoside and Cellulose I, 2*. Journal of the American Chemical Society, 1960. **82**(1): p. 182-186.
177. Hasani, M., Cranston, E.D., Westman, G., Gray, D.G., *Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals*. Soft Matter, 2008. **4**(11): p. 2238-2244.
178. Matos, J., Ocares-Riquelme, J., Poon, P.S, et al., *C-doped anatase TiO₂: Adsorption kinetics and photocatalytic degradation of methylene blue and phenol, and correlations with DFT estimations*. Journal of colloid and interface science, 2019. **547**: p. 14-29.
179. Shayegan, Z., Lee, Ch.S., Haghghat, F., *Effect of surface fluorination of P25-TiO₂ coated on nickel substrate for photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in indoor environments*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(5): p. 103390.
180. Yoshii, M., Murata, Y., Nakabayashi, Y., Ikeda, T., Fujishima, M., Tada, H., *Coverage control of CdSe quantum dots in the photodeposition on TiO₂ for the photoelectrochemical solar hydrogen generation*. Journal of colloid and interface science, 2016. **474**: p. 34-40.
181. Wang, W., Sa, Q., Chen, J., Wang, Y., Jung, H., Yin, Y., *Porous TiO₂/C nanocomposite shells as a high-performance anode material for lithium-ion batteries*. ACS applied materials & interfaces, 2013. **5**(14): p. 6478-6483.
182. Anandan, S., Narasinga Rao, T., Sathish, M., Rangappa, D., Honma, I., Miyauchi, M., *Superhydrophilic graphene-loaded TiO₂ thin film for self-cleaning applications*. ACS applied materials & interfaces, 2013. **5**(1): p. 207-212.
183. Banerjee, S., Dionysiou, D.D., Pillai, S.C., *Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **176-177**: p. 396-428.
184. Shayegan, Z., Lee, C.S., Haghghat, F., *TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review*. Chemical Engineering Journal, 2018. **334**: p. 2408-2439.
185. Woan, K., Pyrgiotakis, G., Sigmund, W., *Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites*. Advanced Materials, 2009. **21**(21): p. 2233-2239.
186. Shi, Z.-J., Ma, M-G., Zhu, J-F., *Recent Development of Photocatalysts Containing Carbon Species: A Review*. Catalysts, 2019. **9**(1): p. 20.
187. Orha, C., Manea, F., Pop, A., Bandas, C., Lazau, C., *TiO₂-nanostructured carbon composite sorbent/photocatalyst for humic acid removal from water*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(30): p. 14178-14187.
188. Liu, H., Zhu, D., Shi, H., Shao, X., *Fabrication of a contamination-free interface between graphene and TiO₂ single crystals*. ACS omega, 2016. **1**(2): p. 168-176.

189. Chauhan, A., Sharma, M., Kumar, S., Thirumalai, S., Kumar, R.V., Vaish, R., *TiO₂@C core@shell nanocomposites: A single precursor synthesis of photocatalyst for efficient solar water treatment*. Journal of Hazardous Materials, 2020. **381**: p. 120883.
190. Heyse, P., Dams, R., Paulussen, S., Houthoofd, K., Janssen, K., Jacobs, P.A., Sels, B.F., *Dielectric barrier discharge at atmospheric pressure as a tool to deposit versatile organic coatings at moderate power input*. Plasma Processes and Polymers, 2007. **4**(2): p. 145-157.
191. Paulussen, S., Rego, R., Goossens, O., Vangeneugden, D., Rose, K., *Physical and chemical properties of hybrid barrier coatings obtained in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(4): p. 568.
192. Borcia, G., C. Anderson, and N. Brown, *Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form*. Plasma Sources Science and Technology, 2003. **12**(3): p. 335.
193. Penkov, O.V., Khadem, M., Lim, W-S.Kim, D-E., *A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing*. Journal of Coatings Technology and Research, 2015. **12**(2): p. 225-235.
194. Borcia, G., Anderson, CA., Brown, NMD., *The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II*. Applied surface science, 2004. **225**(1-4): p. 186-197.
195. Naseh, M.V., Khodadadi, A.A., Mortazavi, Y., Pourfayaz, F., Alizadeh, O., Maghrebi, M., *Fast and clean functionalization of carbon nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment*. Carbon, 2010. **48**(5): p. 1369-1379.
196. Chan, K.V., Onyshchenko, I., Nikiforov, A., Aziz, G., Morent, R., De Geyter, N., *Plasma polymerization of cyclopropylamine with a sub-atmospheric pressure DBD*. European Polymer Journal, 2018. **103**: p. 1-10.
197. Brunet, P., Rincón, R., Margot, J., Massines, F., Chaker, M., *Deposition of homogeneous carbon-TiO₂ composites by atmospheric pressure DBD*. Plasma Processes and Polymers, 2017. **14**(7): p. 1600075.
198. Es-Sebbar, E.T., Gherardi, N., Massines, F., *Effects of N₂O and O₂ addition to nitrogen Townsend dielectric barrier discharges at atmospheric pressure on the absolute ground-state atomic nitrogen density*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012. **46**(1): p. 015202.
199. Tyl, C., Lin, X., Bouzidi, MC., Dap, S., Caquineau, H., Ségur, P., Gherardi, N., Naudé, N., *Investigation of memory effect in atmospheric pressure dielectric barrier discharge in nitrogen with small oxygen or nitric oxide addition*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018. **51**(35): p. 354001.

200. Boudam, M.K., Moisan, M., Saoudi, B., Popovici, C., Gherardi, N., Massines, F., *Bacterial spore inactivation by atmospheric-pressure plasmas in the presence or absence of UV photons as obtained with the same gas mixture*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(16): p. 3494.
201. Meiners, A., Leck, M., Abel, B., *Multiple parameter optimization and spectroscopic characterization of a dielectric barrier discharge in N₂*. Plasma Sources Science and Technology, 2009. **18**(4): p. 045015.
202. Brunet, P., Rincón, R., Martínez, J.M., Matouk, Z., Fanelli, F., Chaker, M., Massines, F., *Control of composite thin film made in an Ar/isopropanol/TiO₂ nanoparticles dielectric barrier discharge by the excitation frequency*. Plasma Processes and Polymers, 2017. **14**(12): p. 1700049.
203. Fanelli, F., Mastrangelo, A.M., Caputo, G., Fracassi, F., *Tuning the structure and wetting properties of organic-inorganic nanocomposite coatings prepared by aerosol-assisted atmospheric pressure cold plasma deposition*. Surface and Coatings Technology, 2019. **358**: p. 67-75.
204. Fanelli, F., Fracassi, F., *Aerosol-assisted atmospheric pressure cold plasma deposition of organic-inorganic nanocomposite coatings*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2014. **34**(3): p. 473-487.
205. Goree, J., *Charging of particles in a plasma*. Plasma Sources Science and Technology, 1994. **3**(3): p. 400.
206. Mahammadunnisa, S., Reddy, E. L., Reddy, P.R.M.K., Subrahmanyam, Ch., *A Facile Approach for Direct Decomposition of Nitrous Oxide Assisted by Non-Thermal Plasma*. Plasma Processes and Polymers, 2013. **10**(5): p. 444-450.
207. Wang, R., et al., *Synthesis and degradation kinetics of TiO₂/GO composites with highly efficient activity for adsorption and photocatalytic degradation of MB*. Scientific Reports, 2019. **9**(1): p. 1-9.
208. Hovish, M.Q., Hilt, F., Rolston, N., Xiao, Q., Dauskardt, R.H., *Open Air Plasma Deposition of Superhydrophilic Titania Coatings*. Advanced Functional Materials, 2019. **29**(19): p. 1806421.
209. Kim, S.M., In, I., Park, S.Y., *Study of photo-induced hydrophilicity and self-cleaning property of glass surfaces immobilized with TiO₂ nanoparticles using catechol chemistry*. Surface and Coatings Technology, 2016. **294**: p. 75-82.
210. Han, P., Yue, Y., Liu, Z., Xu, W., Zhang, L., Xu, H., Dong, Sh., Cui, G., *Graphene oxide nanosheets/multi-walled carbon nanotubes hybrid as an excellent electrocatalytic material towards VO₂⁺/VO²⁺ redox couples for vanadium redox flow batteries*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(11): p. 4710-4717.

211. Cao, S., Xue, Z., Yang, C., Qin, J., Zhang, L., Yu, P., Wang, S., Zhao, Y., Zhang, X., Liu, R., *Insights into the Li⁺ storage mechanism of TiC@C-TiO₂ core-shell nanostructures as high performance anodes*. Nano Energy, 2018. **50**: p. 25-34.
212. Wang, B., Qi, H., Wang, H., Cui, Y., Zhao, J., Guo, J., Cui, Y., Liu, Y., Yi, K., Shao, J., *Morphology, structure and optical properties in TiO₂ nanostructured films annealed at various temperatures*. Optical Materials Express, 2015. **5**(6): p. 1410-1418.
213. Wang, H., Wu, Z., Liu, Y., *A simple two-step template approach for preparing carbon-doped mesoporous TiO₂ hollow microspheres*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(30): p. 13317-13324.
214. Bharti, B., Kumar, S., Kumar, R., *Superhydrophilic TiO₂ thin film by nanometer scale surface roughness and dangling bonds*. Applied Surface Science, 2016. **364**: p. 51-60.
215. Rosales-Leal, J.I., Rodríguez-Valverde, M. A., Mazzaglia, G., Ramón-Torregrosa, P. J., Díaz-Rodríguez, L., García-Martínez, O., Vallecillo-Capilla, M., Ruiz, C., Cabrerizo-Vílchez, M. A., *Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. **365**(1): p. 222-229.
216. Stevens, N., Priest, C.I., Sedev, R., Ralston, J., *Wettability of photoresponsive titanium dioxide surfaces*. Langmuir, 2003. **19**(8): p. 3272-3275.
217. Miyauchi, M., Kieda, N., Hishita, S., Mitsuhashi, T., Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., *Reversible wettability control of TiO₂ surface by light irradiation*. Surface Science, 2002. **511**(1-3): p. 401-407.
218. Borrás, A., Barranco, A., González-Elipe, A.R., *Reversible superhydrophobic to superhydrophilic conversion of Ag@ TiO₂ composite nanofiber surfaces*. Langmuir, 2008. **24**(15): p. 8021-8026.
219. Seo, K., Kim, M., *Re-derivation of Young's equation, Wenzel equation, and Cassie-Baxter equation based on energy minimization*, in *Surface Energy*. 2015, InTechOpen.
220. Hugenschmidt, M.B., Gamble, L., Campbell, Charles T., *The interaction of H₂O with a TiO₂ (110) surface*. Surface Science, 1994. **302**(3): p. 329-340.
221. Hosseini, M.S., Sadeghi, M.T., *Improving oleophobicity and hydrophilicity of superhydrophobic surface by TiO₂-based coatings*. Materials Research Express, 2018. **5**(8): p. 085010.
222. Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., Watanabe, T., *Light-induced amphiphilic surfaces*. Nature, 1997. **388**(6641): p. 431-432.
223. Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., *Effect of ultrasonic treatment on highly hydrophilic TiO₂ surfaces*. Langmuir, 1998. **14**(20): p. 5918-5920.

224. Cha, B.J., Woo, T.G., Han, S.W., Saqlain, S., Seo, H.O., Cho, H.K., Kim, J.Y., Kim, Y.D., *Surface Modification of TiO₂ for Obtaining High Resistance against Poisoning during Photocatalytic Decomposition of Toluene*. *Catalysts*, 2018. **8**(11): p. 500.
225. Deshmukh, R.R., Shetty, A. R., *Surface characterization of polyethylene films modified by gaseous plasma*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **104**(1): p. 449-457.
226. Fatona, A., Berry, R.M., Brook, M.A., Moran-Mirabal, J.M., *Versatile surface modification of cellulose fibers and cellulose nanocrystals through modular triazinyl chemistry*. *Chemistry of Materials*, 2018. **30**(7): p. 2424-2435.
227. Plappert, S.F., Quraishi, S., Nedelec, J-M., Konnerth, J., Rennhofer, H., Lichtenegger, H.C., Liebner, F.W., *Conformal Ultrathin Coating by ScCO₂-Mediated PMMA Deposition: A Facile Approach To Add Moisture Resistance to Lightweight Ordered Nanocellulose Aerogels*. *Chemistry of Materials*, 2018. **30**(7): p. 2322-2330.
228. Zhao, Q., Wei, Y., Ni, C., Wang, L., Liu, B., Liu, J., Zhang, M., Men, Y., Sun, Z., Xie, H., *Effect of aminated nanocrystal cellulose on proton conductivity and dimensional stability of proton exchange membranes*. *Applied Surface Science*, 2019. **466**: p. 691-702.
229. Thambiraj, S., Ravi Shankaran, D., *Preparation and physicochemical characterization of cellulose nanocrystals from industrial waste cotton*. *Applied Surface Science*, 2017. **412**: p. 405-416.
230. Xue, Y., Mou, Z., Xiao, H., *Nanocellulose as a sustainable biomass material: structure, properties, present status and future prospects in biomedical applications*. *Nanoscale*, 2017. **9**(39): p. 14758-14781.
231. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J., *Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review*. *Carbohydrate Polymers*, 2012. **90**(2): p. 735-764.
232. Mariano, M., El Kissi, N., Dufresne, A., *Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2014. **52**(12): p. 791-806.
233. Huang, J.-L., Li, C-J., Gray, D.G., *Functionalization of cellulose nanocrystal films via “thiol-ene” click reaction*. *RSC Advances*, 2014. **4**(14): p. 6965-6969.
234. Khanjanzadeh, H., Behrooz, R., Bahramifar, N., Gindl-Altmutter, W., Bacher, M., Edler, M., Griesser, T., *Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018. **106**: p. 1288-1296.
235. Lin, N., Dufresne, A., *Physical and/or Chemical Compatibilization of Extruded Cellulose Nanocrystal Reinforced Polystyrene Nanocomposites*. *Macromolecules*, 2013. **46**(14): p. 5570-5583.

236. Fang, W., Arola, S., Malho, J.M., Kontturi, E., Linder, M.B., Laaksonen, P., *Noncovalent Dispersion and Functionalization of Cellulose Nanocrystals with Proteins and Polysaccharides*. *Biomacromolecules*, 2016. **17**(4): p. 1458-1465.
237. Lam, E., Male, K.B., Chong, J.H., Leung, A.C.W., Luong, J.H.T., *Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose*. *Trends in Biotechnology*, 2012. **30**(5): p. 283-290.
238. Guo, M., Her, S., Keunen, R., Zhang, Sh., Allen, C., Winnik, M.A., *Functionalization of Cellulose Nanocrystals with PEG-Metal-Chelating Block Copolymers via Controlled Conjugation in Aqueous Media*. *ACS Omega*, 2016. **1**(1): p. 93-107.
239. Kaboorani, A., Riedl, B., *Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant*. *Industrial Crops and Products*, 2015. **65**: p. 45-55.
240. Klages, C.P., Hinze, A., Willich, P., Thomas, M., *Atmospheric-pressure plasma amination of polymer surfaces*. *Journal of adhesion science and technology*, 2010. **24**(6): p. 1167-1180.
241. Thomas, M., Mittal, K.L., *Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers: Relevance to Adhesion*. 2013: John Wiley & Sons.
242. Vesel, A., Mozetic, M., *New developments in surface functionalization of polymers using controlled plasma treatments*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017. **50**(29): p. 293001.
243. Brunet, P., Rincón, R., Matouk, Z., Chaker, M., Massines, F., *Tailored waveform of dielectric barrier discharge to control composite thin film morphology*. *Langmuir*, 2018. **34**(5): p. 1865-1872.
244. Rincón, R., Hendaoui, A., De Matos, J., Chaker, M., *Synthesis of flat sticky hydrophobic carbon diamond-like films using atmospheric pressure Ar/CH₄ dielectric barrier discharge*. *Journal of Applied Physics*, 2016. **119**(22): p. 223303.
245. Sarra-Bournet, C., Ayotte, G., Turgeon, S., Massines, F., Laroche, G., *Effects of Chemical Composition and the Addition of H₂ in a N₂ Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge on Polymer Surface Functionalization*. *Langmuir*, 2009. **25**(16): p. 9432-9440.
246. Chen, Z.-C., Cheng, Y., Lin, C.-C., Li, C.-S., Hsu, C.-C., Chen, J.-Z., Wu, C.-I., Cheng, I.-C., *In-situ atmospheric-pressure dielectric barrier discharge plasma treated CH₃NH₃PbI₃ for perovskite solar cells in regular architecture*. *Applied Surface Science*, 2019. **473**: p. 468-475.
247. Ojah, N., Saikia, D., Gogoi, D., Baishya, P., Ahmed, G.A., Ramteke, A., Choudhury, A.J., *Surface modification of core-shell silk/PVA nanofibers by oxygen dielectric barrier discharge plasma: Studies of physico-chemical properties and drug release behavior*. *Applied Surface Science*, 2019. **475**: p. 219-229.

248. Kogoma, M., Hashimoto, S., Tanaka, K., *Surface modification of polyethylene powder by atmospheric pressure glow plasma*. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2006. **19**(2): p. 231-234.
249. Arpagaus, C., Rudolf von Rohr, Ph., Rossi, A., *Short-time plasma surface modification of polymer powders in a down flowing tube reactor*. Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1): p. 525-528.
250. Put, S., Bertels, C., Vanhulsel, A., *Atmospheric pressure plasma treatment of polymeric powders*. Surface and Coatings Technology, 2013. **234**: p. 76-81.
251. Nessim, C., Boulos, M., Kogelschatz, U., *In-flight coating of nanoparticles in atmospheric-pressure DBD torch plasmas*. The European Physical Journal Applied Physics, 2009. **47**(2): p. 22819.
252. Pichal, J., Hladik, J., Špatenka, P., *Atmospheric-Air Plasma Surface Modification of Polyethylene Powder*. Plasma Processes and Polymers, 2009. **6**(2): p. 148-153.
253. Píchal, J., Aubrecht, L., Hladík, J., Špatenka, P., *DBD modification of polyethylene powder hydrophobicity*. Czechoslovak Journal of Physics, 2006. **56**(2): p. B1290-B1294.
254. Karmouch, R., Ross, Guy G., *Experimental study on the evolution of contact angles with temperature near the freezing point*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(9): p. 4063-4066.
255. French, A.D., *Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs*. Cellulose, 2014. **21**(2): p. 885-896.
256. Gong, J., Li, J., Xu, J., Xiang, Z., Mo, L., *Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs*. RSC advances, 2017. **7**(53): p. 33486-33493.
257. Segal, L.C., J.J., Martin Jr, A.E., Conrad, CM., *An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer*. Textile research journal, 1959. **29**(10): p. 786-794.
258. Maiti, S., Jayaramudu, J., Das, K., Reddy, S.M., Sadiku, R., Ray, Suprakas S., Liu, D., *Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor*. Carbohydrate Polymers, 2013. **98**(1): p. 562-567.
259. Wang, S., Jiang, L., *Definition of Superhydrophobic States*. Advanced Materials, 2007. **19**(21): p. 3423-3424.
260. Zhu, L., Wang, C., Qiu, Y., *Influence of the amount of absorbed moisture in nylon fibers on atmospheric pressure plasma processing*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(16-17): p. 7453-7461.

261. Miller, D., Biesinger, MC., McIntyre, NS., *Interactions of CO₂ and CO at fractional atmosphere pressures with iron and iron oxide surfaces: one possible mechanism for surface contamination?* Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 2002. **33**(4): p. 299-305.
262. Borcia, G., Anderson, C. A., Brown, N. M. D., *The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II.* Applied Surface Science, 2004. **225**(1): p. 186-197.
263. Noh, S., Youn Moon, S., *Formation and characterization of hydrophobic glass surface treated by atmospheric pressure He/CH₄ plasma.* Journal of Applied Physics, 2014. **115**(4): p. 043307.
264. López-Santos, C., ubero, F., Cotrino, J., Contreras, L., Barranco, A., González-Elipe, A.R., *Formation of nitrogen functional groups on plasma treated DLC.* Plasma processes and polymers, 2009. **6**(9): p. 555-565.
265. Wang, Y., Lu, L., Peng, H., Xu, J., Wang, F., Qi, R., Xu, Z., Zhang, W., *Multi-doped carbon dots with ratiometric pH sensing properties for monitoring enzyme catalytic reactions.* Chemical Communications, 2016. **52**(59): p. 9247-9250.
266. Chen, C., Long, M., Xia, M., Zhang, C., Cai, W., *Reduction of graphene oxide by an in-situ photoelectrochemical method in a dye-sensitized solar cell assembly.* Nanoscale research letters, 2012. **7**(1): p. 1-5.
267. Mattevi, C., Eda, G., Agnoli, S., Miller, S., Mkhoyan, K. A., Celik, O., Mastrogiovanni, D., Granozzi, G., Garfunkel, E., Chhowalla, M., *Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films.* Advanced Functional Materials, 2009. **19**(16): p. 2577-2583.
268. Das, S.K., Dickinson, C., Lafir, F., Brougham, D.F., Marsili, E., *Synthesis, characterization and catalytic activity of gold nanoparticles biosynthesized with Rhizopus oryzae protein extract.* Green Chemistry, 2012. **14**(5): p. 1322-1334.
269. González-Domínguez, J.M., Castell, P., Bespín-Gascón, S., Ansón-Casaos, A., Díez-Pascual, A. M., Gómez-Fatou, M. A., Benito, A. M., Maser, W. K., Martínez, M. T., *Covalent functionalization of MWCNTs with poly(p-phenylene sulphide) oligomers: a route to the efficient integration through a chemical approach.* Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(39): p. 21285-21297.
270. Wang, J. and Y. Xu, Ding, B., Chang, Z., Zhang, X., Yamauchi, Y., Wu, K.C.W, *Confined self-assembly in two-dimensional interlayer space: monolayered mesoporous carbon nanosheets with in-plane orderly arranged mesopores and a highly graphitized framework.* Angewandte Chemie International Edition, 2018. **57**(11): p. 2894-2898.

271. Arefi-Khonsari, F., Tatoulian, M., Bretagnol, F., Bouloussa, O., Rondelez, F., *Processing of polymers by plasma technologies*. Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 14-20.
272. Cools, P., Asadian, M., Nicolaus, W., Declercq, H., Morent, R., De Geyter, N., *Surface treatment of PEOT/PBT (55/45) with a dielectric barrier discharge in air, helium, argon and nitrogen at medium pressure*. Materials, 2018. **11**(3): p. 391.
273. Gao, M., Sun, L., Guo, Y., Shi, J., Zhang, J., *Modification of polyethylene terephthalate (PET) films surface with gradient roughness and homogenous surface chemistry by dielectric barrier discharge plasma*. Chemical Physics Letters, 2017. **689**: p. 179-184.
274. Iwamoto, S., Iwamoto, S., Inoue, M., Yoshida, H., Tanaka, T., Kagawa, K., *XANES and XPS study of silica-modified titanias prepared by the glycothermal method*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(3): p. 650-655.
275. Reuter, W., *A SIMS-XPS study on silicon and germanium under O_2^+ bombardment*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1986. **15**(1): p. 173-175.
276. Abad, J., Gonzalez, C., de Andres, PL., Roman, E., *Characterization of thin silicon overlayers on rutile TiO_2 (110)-(1×1)*. Physical Review B, 2010. **82**(16): p. 165420.
277. Alexandrova, S., Halova, E., Bakalova, S., Szekeres, A., Marin, A., Osiceanu, P., Gartner, M., Koujuharova, N. *XPS study of nanoscale SiO_xN_y layers synthesized by plasma immersion implantation of nitrogen*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2014. IOP Publishing.
278. Thøgersen, A., Selj, J., Marstein, E.S., *Oxidation effects on graded porous silicon anti-reflection coatings*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **159**(5): p. D276.
279. Sawyer, R., Nesbitt, H. W., Secco, R. A., *High resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) study of K_2O-SiO_2 glasses: Evidence for three types of O and at least two types of Si*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(2): p. 290-302.
280. Vallade, J., Bazinette, R., Baudy, L., and F. Massines, *Effect of glow DBD modulation on gas and thin film chemical composition: case of $Ar/SiH_4/NH_3$ mixture*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. **47**(22): p. 224006.
281. Zhang, K., Ji, B., *Why are superhydrophobic surfaces so sticky? the crucial roles of van der Waals force at nanoscale in wet adhesion*. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2012. **9**(6): p. 831-836.
282. Koronis, G., Silva, A., Fontul, M., *Green composites: A review of adequate materials for automotive applications*. Composites Part B: Engineering, 2013. **44**(1): p. 120-127.

283. Abdul Khalil, H.P.S., Bhat, A. H., Ireana Yusra, A. F., *Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review*. Carbohydrate Polymers, 2012. **87**(2): p. 963-979.
284. Ghasemlou, M., Daver, F., Ivanova, E.P., Adhikari, B., *Bio-inspired sustainable and durable superhydrophobic materials: from nature to market*. Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(28): p. 16643-16670.
285. Ching, Y.C., Ali, M.E., Abdullah, L.C., Choo, K.W., Kuan, Y.Ch., Julaihi, S.J., Chuah, C.H., Liou, N-S., *Rheological properties of cellulose nanocrystal-embedded polymer composites: A review*. Cellulose, 2016. **23**(2): p. 1011-1030.
286. Ferreira, F., Pinheiro, I.F., de Souza, S.F., Mei, L.H., Lona, L.MF, *Polymer composites reinforced with natural fibers and nanocellulose in the automotive industry: A short review*. Journal of Composites Science, 2019. **3**(2): p. 51.
287. Benítez, A.J., Walther, A., *Cellulose nanofibril nanopapers and bioinspired nanocomposites: a review to understand the mechanical property space*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(31): p. 16003-16024.
288. O Ventura, C., Pinto, F., Lourenço, A.F., Ferreira, P.J. T., Louro, H., Silva, M.J., *On the toxicity of cellulose nanocrystals and nanofibrils in animal and cellular models*. Cellulose, 2020. **27**(10): p. 5509-5544.
289. Lourenço, A.F., Gamelas, J.A. F., Sarmiento, P., Ferreira, P. J. T., *Cellulose micro and nanofibrils as coating agent for improved printability in office papers*. Cellulose, 2020. **27**(10): p. 6001-6010.
290. Wang, Z., Zhang, W., Yu, J., Zhang, L., Liu, L., Zhou, X., Huang, C., Fan, Y., *Preparation of nanocellulose/filter paper (NC/FP) composite membranes for high-performance filtration*. Cellulose, 2019. **26**(2): p. 1183-1194.
291. Wei, J., Geng, S., Hedlund, J., Oksman, K., *Lightweight, flexible, and multifunctional anisotropic nanocellulose-based aerogels for CO₂ adsorption*. Cellulose, 2020. **27**(5): p. 2695-2707.
292. Fall, A.B., Lindström, S.B., Sundman, OĻdberg, L., Wågberg, L., *Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions*. Langmuir, 2011. **27**(18): p. 11332-11338.
293. Oguzlu, H., Danumah, C., Boluk, Y., *Colloidal behavior of aqueous cellulose nanocrystal suspensions*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2017. **29**: p. 46-56.
294. Boluk, Y., Zhao, L., Incani, V., *Dispersions of nanocrystalline cellulose in aqueous polymer solutions: structure formation of colloidal rods*. Langmuir, 2012. **28**(14): p. 6114-6123.

295. Bullard, K.K., Srinivasarao, M., Gutekunst, W.R, *Modification of cellulose nanocrystal surface chemistry with diverse nucleophiles for materials integration*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(35): p. 18024-18031.
296. Habibi, Y., Aouadi, S., Raquez, J-M., Dubois, P., *Effects of interfacial stereocomplexation in cellulose nanocrystal-filled polylactide nanocomposites*. Cellulose, 2013. **20**(6): p. 2877-2885.
297. Arpagaus, C., Oberbossel, G., Rudolf von Rohr, P., *Plasma treatment of polymer powders—from laboratory research to industrial application*. Plasma Processes and Polymers, 2018. **15**(12): p. 1800133.
298. Dimic-Misic, K., et al., *Nitrogen plasma surface treatment for improving polar ink adhesion on micro/nanofibrillated cellulose films*. Cellulose, 2019. **26**(6): p. 3845-3857.
299. Dumitrascu, N., I. Topala, and G. Popa, *Dielectric barrier discharge technique in improving the wettability and adhesion properties of polymer surfaces*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005. **33**(5): p. 1710-1714.
300. Pejić, B.M., et al., *Effect of plasma treatment on chemical composition, structure and sorption properties of lignocellulosic hemp fibers (Cannabis sativa L.)*. Carbohydrate Polymers, 2020. **236**: p. 116000.
301. Chan, K.V., et al., *Investigating the stability of cyclopropylamine-based plasma polymers in water*. Applied Surface Science, 2020: p. 146167.
302. Abenojar, J., et al., *Effect of surface treatments on natural cork: surface energy, adhesion, and acoustic insulation*. Wood science and technology, 2014. **48**(1): p. 207-224.
303. Poaty, B., et al., *Improved water repellency of black spruce wood surfaces after treatment in carbon tetrafluoride plasmas*. Wood science and technology, 2013. **47**(2): p. 411-422.
304. Balu, B., Breedveld, V., Hess, D.W., *Fabrication of “roll-off” and “sticky” superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing*. Langmuir, 2008. **24**(9): p. 4785-4790.
305. Li, S., Xie, H., Zhang, S., Wang, X., *Facile transformation of hydrophilic cellulose into superhydrophobic cellulose*. Chemical Communications, 2007(46): p. 4857-4859.
306. Siró, I., Kusano, Y., Norrman, K., Goutianos, S., Plackett, D., *Surface modification of nanofibrillated cellulose films by atmospheric pressure dielectric barrier discharge*. Journal of adhesion science and technology, 2013. **27**(3): p. 294-308.
307. Kusano, Y., Madsen, B., Berglund, L., Aitomäki, Y., Oksman, K., *Dielectric barrier discharge plasma treatment of cellulose nanofibre surfaces*. Surface Engineering, 2018. **34**(11): p. 825-831.

308. Cho, S.C., Hong, Y.C., Cho, S.G., Ji, Y.Y., Han, C.S., Uhm, H.S., *Surface modification of polyimide films, filter papers, and cotton clothes by HMDSO/toluene plasma at low pressure and its wettability*. *Current Applied Physics*, 2009. **9**(6): p. 1223-1226.
309. Dimitrakellis, P., et al., *Superhydrophobic paper by facile and fast atmospheric pressure plasma etching*. *Plasma Processes and Polymers*, 2017. **14**(3): p. 1600069.
310. Bormashenko, E., Grynyov, R., *Plasma treatment allows water suspending of the natural hydrophobic powder (lycopodium)*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012. **97**: p. 171-174.
311. Suchy, M., Vuorinen, T., Kontturi, E. *Thermal Degradation of Cellulose Nanocrystals Deposited on Different Surfaces*. in *Macromolecular symposia*. 2010. Wiley Online Library.
312. Luque, J., Crosley, D.R. , *LIFBASE: Database and spectral simulation program (version 1.5)*. SRI international report MP, 1999. **99**(009).
313. Ju, X., Bowden, M., Brown, E.E., Zhang, X., *An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement*. *Carbohydrate polymers*, 2015. **123**: p. 476-481.
314. Maiti, S., Jayaramudu, J., Das, Kunal, et al., *Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor*. *Carbohydrate polymers*, 2013. **98**(1): p. 562-567.
315. Altaner, C.M., Thomas, Lynne, H., Fernandes, A.N., Jarvis, M.C, *How cellulose stretches: synergism between covalent and hydrogen bonding*. *Biomacromolecules*, 2014. **15**(3): p. 791-798.
316. Aguayo, M.G., Fernández P.A., Reyes, G., Oviedo, C., Gacitúa, W., Gonzalez, R., Uyarte, O., *Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from rejected fibers originated in the kraft pulping process*. *Polymers*, 2018. **10**(10): p. 1145.
317. Yu, L., Lin, J., Tian, F., Li, X., Bian, F., Wang, J., *Cellulose nanofibrils generated from jute fibers with tunable polymorphs and crystallinity*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(18): p. 6402-6411.
318. Hishikawa, Y., Togawa, E., Kondo, T., *Characterization of individual hydrogen bonds in crystalline regenerated cellulose using resolved polarized FTIR spectra*. *ACS omega*, 2017. **2**(4): p. 1469-1476.
319. Liu, C.F., Ren, J-L., Xu, F., Liu, J.J., Sun, J.X., Sun, R.C., *Isolation and characterization of cellulose obtained from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse*. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2006. **54**(16): p. 5742-5748.
320. Wang, Q., Cai, J., Zhang, L., Xu, M., Cheng, h., Han, C .C., Kuga, S., Xiao, J., Xiao, R., *A bioplastic with high strength constructed from a cellulose hydrogel by changing the aggregated structure*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. **1**(22): p. 6678-6686.

321. Celebi, H., Kurt, A., *Effects of processing on the properties of chitosan/cellulose nanocrystal films*. Carbohydrate Polymers, 2015. **133**: p. 284-293.
322. Lu, R., Gan, W., Wu, B.H., Zhang, Z., Guo, Y., Wang, H.f. , *C–H stretching vibrations of methyl, methylene and methine groups at the vapor/alcohol (n= 1– 8) interfaces*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(29): p. 14118-14129.
323. Alemdar, A., Sain, M., *Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues–Wheat straw and soy hulls*. Bioresource technology, 2008. **99**(6): p. 1664-1671.
324. Yin, Y., Yin, H., Wu, Z., Qi, C., Tian, H., Zhang, W., Hu, Z., Feng, L., *Characterization of Coals and Coal Ashes with High Si Content Using Combined Second-Derivative Infrared Spectroscopy and Raman Spectroscopy*. Crystals, 2019. **9**(10): p. 513.
325. Babaei, S., Profili, J., Asadollahi, S., Sarkassian, A., Dorris, A., Beck, S., Stafford, L., *Analysis of transport phenomena during plasma deposition of hydrophobic coatings on porous cellulosic substrates in plane-to-plane dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*. Plasma Processes and Polymers, 2020. **17**(12): p. 2000091.
326. Alexander, M.R., Short, R. D., Jones, F. R., Michaeli, W., Blomfield, C. J., *A study of HMDSO/O₂ plasma deposits using a high-sensitivity and -energy resolution XPS instrument: curve fitting of the Si^{2p} core level*. Applied Surface Science, 1999. **137**(1): p. 179-183.
327. Twomey, B., Rahman, M., Byrne, G., Hynes, A., O'Hare, L.A., O'Neill, L., Dowling, D., *Effect of plasma exposure on the chemistry and morphology of aerosol-assisted, plasma-deposited coatings*. Plasma processes and polymers, 2008. **5**(8): p. 737-744.
328. Kusunoki, I., Igari, Y., *XPS study of a SiC film produced on Si(100) by reaction with a C₂H₂ beam*. Applied Surface Science, 1992. **59**(2): p. 95-104.
329. Mukhopadhyay, S.M., Joshi, P., Datta, S., Zhao, JG., France, P., *Plasma assisted hydrophobic coatings on porous materials: influence of plasma parameters*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2002. **35**(16): p. 1927.
330. Wolf, R.A., *Atmospheric pressure plasma for surface modification*. 2012: John Wiley & Sons.