



HAL
open science

Purification et fonctionnalisation d'échantillons de nanotubes de carbone mono-feuillets : efficacité et sélectivité des traitements chimiques

Guillaume Mercier

► **To cite this version:**

Guillaume Mercier. Purification et fonctionnalisation d'échantillons de nanotubes de carbone mono-feuillets : efficacité et sélectivité des traitements chimiques. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0065 . tel-01749285

HAL Id: tel-01749285

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749285>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Université de Lorraine
Secteur Physique Géosciences Chimie Mécanique
Faculté des Sciences et Technologies
Institut Jean Lamour-CP2S-équipe 205
Ecole doctorale EMMA

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE
En chimie spécialité chimie du solide

Par **MERCIER GUILLAUME**

PURIFICATION ET FONCTIONNALISATION D'ECHANTILLONS DE NANOTUBES DE CARBONE MONO- FEUILLETS : EFFICACITE ET SELECTIVITE DES TRAITEMENTS CHIMIQUES

Soutenue publiquement le 4 juillet 2012 devant le jury composé de :

Président :	Mohammed Belmahi	Professeur, IJL, Université de Lorraine, Nancy
Rapporteurs :	François Le Normand	Directeur de Recherche (CNRS), InESS, Strasbourg
	Christophe Laurent	Professeur, CIRIMAT, Université de Toulouse
Examineur :	Pascale Launois	Directeur de Recherche (CNRS), LPS, Paris
Directeur de thèse :	Brigitte Vigolo	Chargée de Recherche (CNRS), IJL, Nancy



Université de Lorraine
Secteur Physique Géosciences Chimie Mécanique
Faculté des Sciences et Technologies
Institut Jean Lamour-CP2S-équipe 205
Ecole doctorale EMMA

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE
En chimie spécialité chimie du solide

Par **MERCIER GUILLAUME**

PURIFICATION ET FONCTIONNALISATION D'ECHANTILLONS DE NANOTUBES DE CARBONE MONO- FEUILLETS : EFFICACITE ET SELECTIVITE DES TRAITEMENTS CHIMIQUES

Soutenue publiquement le 4 juillet 2012 devant le jury composé de :

Président :	Mohammed Belmahi	Professeur, IJL, Université de Lorraine, Nancy
Rapporteurs :	François Le Normand	Directeur de Recherche (CNRS), InESS, Strasbourg
	Christophe Laurent	Professeur, CIRIMAT, Université de Toulouse
Examineur :	Pascale Launois	Directeur de Recherche (CNRS), LPS, Paris
Directeur de thèse :	Brigitte Vigolo	Chargée de Recherche (CNRS), IJL, Nancy

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe 205 du département Chimie et Physique des Solides et Surfaces (CP2S) de l'institut Jean Lamour (UMR-CNRS 7198) à la Faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Lorraine (Vandœuvre-lès-Nancy).

En premier lieu, je remercie les personnes qui ont accepté de prendre part à mon jury de thèse et d'évaluer mon travail de recherche. Pour cela, j'adresse toute ma gratitude à M. Mohamed Belmahi, M. François Le Normand, M. Christophe Laurent ainsi que Mme Pascale Launois.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Brigitte Vigolo, ma directrice de thèse, pour m'avoir encadré au cours de ces dernières années. A la suite de mon Master recherche, je souhaitais effectuer une thèse dont le sujet serait axé sur les nanotubes de carbone. A son contact et fort de son soutien, j'ai pu évoluer dans ce domaine de recherche et ainsi faire progresser mes connaissances. Elle m'a permis aussi de partir en conférence à de nombreuses reprises pour exposer nos résultats de recherche. Ce furent des expériences très enrichissantes tant sur le plan scientifique que personnel.

Je souhaite remercier Claire Hérold pour m'avoir accueilli dans l'équipe 205. J'ai eu le plaisir de collaborer avec elle dans une partie significative de ma thèse. Cette partie a consisté au développement d'une méthode innovante de purification d'échantillons de nanotubes de carbone par un travail d'équipe dans lequel Brigitte Vigolo, Jean-François Marêché et Sébastien Cahen furent pleinement impliqués. Grâce au travail effectué, un brevet a pu être déposé. Cela représente un atout pour ma jeune carrière de chercheur et je les en remercie très sincèrement. Je tiens à souligner la collaboration extérieure, consécutivement au développement du projet, de Gianrico Lamura mais aussi de Christine Bellouard en ce qui concerne la réalisation de caractérisation par mesures magnétique et l'interprétation des résultats obtenus.

Je n'oublie pas de saluer un membre « éminent » de l'équipe 205 en la personne d'Alexandre Desforges. Je veux aussi exprimer toute ma sympathie à l'égard de Sébastien Fontana, Guy Furdin, Emelyne Voss et Sophie Plonéis. A l'intention de Nathalie Hugot, Emeline Rémy et Mélissa Fauchard, je leur souhaite bonne chance pour la suite et surtout de s'accrocher jusqu'au bout, malgré les moments difficiles où l'on se demande pourquoi on a pris la décision d'entreprendre une thèse. Courage, vous arriverez au but final !

Pour l'ensemble des résultats produits par les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ma thèse, les concours de Ghouti Medjahdi et de Pascal Villeger pour la diffraction des rayons X, de Jaafar Ghanbaja et de Ludovic Mouton pour la microscopie électronique à transmission et à balayage, de Lionel Aranda pour me former à l'utilisation des appareils d'analyse thermogravimétrique et de spectrométrie de masse, de Jérôme Gleize et de Manuel Dossot pour la mise à disposition de leur appareil de spectroscopie Raman, m'ont été précieux. Je leur transmets ma sincère gratitude.

Je tiens à remercier Victor Mamane pour les échantillons de nanotubes fonctionnalisés par ses soins. Cela m'a permis de travailler sur un sujet tout aussi important que la purification d'échantillons de nanotubes. Dans le cadre d'une collaboration sur la thématique de la fonctionnalisation avec le Professeur Alexander Soldatov, j'ai pu me rendre fin 2009 à l'Université de Luleå en Suède. Je le remercie ainsi que Mattias Mases pour leur accueil à cette occasion.

A Cristina, mes parents, ma sœur, mes grands-parents ainsi qu'aux autres membres de ma famille, c'est par votre soutien et vos encouragements constants que j'ai pu atteindre le grade de docteur. Je vous dois beaucoup. Merci pour tout !

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	5
CHAPITRE I: LES NANOTUBES DE CARBONE ET LA PURIFICATION DES ECHANTILLONS	7
I.1. La famille du carbone	7
I.1.1. L'élément carbone.....	7
I.1.2. Les formes allotropiques du carbone	8
I.1.2.a. Le diamant	8
I.1.2.b. Le graphite et le graphène	9
I.1.2.c. Le fullerène.....	10
I.2. Les nanotubes de carbone	11
I.2.1. Généralités sur les nanotubes	11
I.2.1.a. Structure, propriétés et applications	11
I.2.1.b. Les méthodes de synthèse	15
I.2.2. Echantillons de SWCNTs et traitements de purification	17
I.2.2.a. Echantillons de SWCNTs issus de la synthèse.....	18
I.2.2.b. Les méthodes les plus couramment utilisées pour la purification des échantillons de CNTs.....	21
I.2.2.c. Rendement de purification et pureté.....	23
I.3. Techniques de caractérisation	26
I.3.1. Tests de dispersion	27
I.3.2. Microscopie électronique	27
I.3.3. Spectroscopie par dispersion d'énergies des photons X.....	29
I.3.4. Analyse thermogravimétrique	29
I.3.5. Spectroscopie Raman	31
I.3.6. Mesures magnétiques	34
I.3.7. Volumétrie d'adsorption	34
I.3.8. Diffraction des rayons X	35

CHAPITRE II: ECHANTILLONS DE NANOTUBES DE CARBONE MONO-FEUILLETS	37
II.1. Synthèse de SWCNTs par la méthode arc électrique	38
II.1.1. Description du montage de synthèse par arc électrique.....	38
II.1.2. Conditions expérimentales de synthèse	41
II.1.2.a. Le mélange catalytique.....	41
II.1.2.b. Préparations avant synthèse	43
II.1.3. Echantillons obtenus après synthèse par arc électrique	45
II.1.3.a. Description des produits de synthèse	45
II.1.3.b. Préparation des échantillons de SWCNTs	48
II.1.4. Caractérisation des échantillons de SWCNTs produits	49
II.1.4.a. Observations par MET	49
II.1.4.b. Analyse thermogravimétrique sous air.....	52
II.2. Echantillons commerciaux de SWCNTs	57
II.2.1. Echantillon synthétisé par la méthode arc électrique.....	57
II.2.2. Echantillon obtenu par la méthode CVD de type HiPco	59
II.3. Comparaison des échantillons de SWCNTs étudiés.....	61
II.4. Conclusion	64
CHAPITRE III: PURIFICATION DES ECHANTILLONS DE NANOTUBES DE CARBONE.....	65
III.1. Les impuretés des échantillons de SWCNTs	66
III.2. Méthode classique de purification.....	67
III.2.1. Suivi d'une procédure de purification en trois étapes	67
III.2.1.a. Oxydation sous air	68
III.2.1.b. Reflux HCl.....	69
III.2.1.c. Recuit sous vide	69
III.2.1.d. Caractérisation des échantillons.....	70
III.2.1.e. Discussion : rendement et sélectivité	76
III.2.2. Sélectivité de l'oxydation	78
III.2.2.a. Sélectivité de combustion des espèces carbonées.....	78
III.2.2.b. Paramètres expérimentaux	80
III.2.2.c. Caractérisation des échantillons oxydés	81
III.2.2.d. Discussion.....	88

III.2.3. Conclusions sur les méthodes de purification classiques	91
III.3. Méthode alternative de purification	92
III.3.1. Introduction	92
III.3.2. Description du montage.....	94
III.3.3. Paramètres expérimentaux et échantillons traités.....	97
III.3.4. Caractérisation des échantillons purifiés	98
III.3.4.a. Proportion en impuretés métalliques.....	98
III.3.4.b. Etat des nanotubes	103
III.3.4.c. Manipulation des échantillons purifiés	116
III.3.4.d. Mécanisme de purification.....	118
III.3.4.e. Conclusion	122
III.3.5. Purification des échantillons de SWCNTs en utilisant un mélange Cl ₂ /O ₂	123
III.3.5.a. Purification réalisée sans le contrôle du débit de dioxygène.	124
III.3.5.b. Purification réalisée avec le contrôle du débit de dioxygène.....	127
III.3.5.c. Discussion	132
III.4. Conclusions	134
CHAPITRE IV: MODIFICATION DES PROPRIETES DE SURFACE DES CNTS	137
IV.1. Traitement de purification-oxydation par l'acide nitrique.....	138
IV.1.1. Conditions expérimentales des traitements par l'acide nitrique.....	138
IV.1.2. Purification des échantillons de SWCNTs par l'acide nitrique.....	139
IV.1.3. Fonctionnalisation des échantillons de SWCNTs par l'acide nitrique.....	143
IV.1.4. Conclusions	146
IV.2. Fonctionnalisation : utilisation de fonctions sondes	147
IV.2.1. Fonctionnalisation covalente.....	148
IV.2.2. Fonctionnalisation par voie thermique	150
IV.2.2.a. Taux de fonctionnalisation.....	150
IV.2.2.b. Sélectivité de la fonctionnalisation.....	152
IV.2.3. Fonctionnalisation par voie micro-onde.....	155
IV.3. Conclusions.....	161
CONCLUSION GENERALE	163
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	165
ANNEXES	175

Annexe 1	175
Annexe 2	176
Annexe 3	177
Annexe 4	179
Annexe 5	180

INTRODUCTION GENERALE

Depuis maintenant un peu plus de vingt ans, la recherche scientifique dans le domaine des nanos a émergé et s'est développée de manière accrue. Les découvertes des fullerènes en 1985 puis des nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs) en 1991 et mono-feuillets (SWCNTs) en 1993 ont été des événements majeurs. Elles ont tout simplement révolutionné nos connaissances sur les structures cristallines du carbone.

La nature, les dimensions ainsi que la géométrie particulière des nanotubes de carbone (CNTs) induisent une combinaison de propriétés dont l'intérêt n'est plus à démontrer. Grâce à leurs propriétés qualifiées d'exceptionnelles, les CNTs sont souvent perçus comme le matériau du futur. Leur potentiel d'applications est en effet hors du commun. Même si de nombreuses recherches dans ce domaine ont été entreprises, peu de dispositifs ou de nouveaux matériaux à base de CNTs ont pu être commercialisés.

A ce jour, les méthodes de synthèse en masse des CNTs ne permettent pas de produire des échantillons dépourvus d'impuretés et de défauts de structure. Les traitements post-synthèse sont indispensables pour améliorer les caractéristiques des échantillons. En particulier, les traitements de purification qui permettent d'éliminer les impuretés sont un préalable nécessaire à de nombreuses études. Les procédures de purification sont très variées. Cependant, le problème réside dans le fait que les rendements de ces procédures sont souvent décevants. Il est en particulier difficile d'éliminer sélectivement les impuretés métalliques des échantillons, sans endommager voire consommer une partie des CNTs. A cause des hétérogénéités qu'ils contiennent, la caractérisation des échantillons de CNTs n'est pas aisée. Cela complique le suivi du comportement des CNTs au cours des procédures de purification et engendre de nombreuses questions.

Un autre obstacle se pose également dans l'utilisation des CNTs: à l'état brut, leur manipulation ou leur 'processabilité' est extrêmement difficile. Des traitements post-synthèse sont indispensables pour modifier les propriétés de surface des nanotubes. Cela passe par la

fonctionnalisation chimique. Tout comme pour les traitements de purification, les procédures de fonctionnalisation mises au point sont nombreuses. Mais, les réactions mises en jeu et les mécanismes réactionnels ne sont pas faciles à contrôler.

Mon travail de thèse, très en amont de l'utilisation pratique des nanotubes, est axé sur l'étude de l'efficacité et de la sélectivité de quelques exemples de traitements chimiques utilisés d'une part pour purifier et d'autre part pour fonctionnaliser les SWCNTs. Dans un premier temps, nous avons utilisé une méthode de purification (muti-étape) relativement classique. Nous avons tenté d'en optimiser certains paramètres. Les résultats obtenus avec ce type de traitement basé sur l'oxydation des échantillons nous ont poussés à adopter une autre approche. La mise au point d'une nouvelle méthode de purification représente un pas significatif dans l'élimination sélective des impuretés catalytiques présentes dans les échantillons de CNTs. Pour la fonctionnalisation, notre but était de greffer des fonctions sondes pour modifier l'état de surface des CNTs. La caractérisation des échantillons s'est faite selon une série systématique de techniques d'analyse.

L'étude réalisée au cours de ma thèse est présentée en quatre parties. Le premier chapitre constitue la partie bibliographique et technique de ce manuscrit. L'accent est mis sur la description des échantillons de nanotubes mono-feuillets avec en vue la problématique des impuretés et leur influence sur le comportement global des échantillons. Nous faisons une présentation non exhaustive des méthodes de purification habituellement décrites dans la littérature. Dans le deuxième chapitre, nous présentons les échantillons de nanotubes que nous avons utilisés pour ce travail de thèse. Au sein de notre laboratoire, nous avons pu effectuer des synthèses de nanotubes par la méthode dite par arc électrique. Les échantillons ainsi obtenus ont été caractérisés et comparés à deux autres échantillons commerciaux de SWCNTs. Le troisième chapitre constitue la partie centrale du rapport. Nous y présentons les résultats obtenus pour les deux méthodes de purification utilisées. La première partie est consacrée à une méthode dite « classique » et aux résultats obtenus en faisant varier certains paramètres. A la suite, la méthode de purification que nous avons mise au point est présentée. Le dernier chapitre traite de la fonctionnalisation des échantillons de nanotubes.

CHAPITRE I: LES NANOTUBES DE CARBONE ET LA PURIFICATION DES ECHANTILLONS

Dans ce chapitre, nous commençons tout d'abord par introduire brièvement les différentes formes allotropiques du carbone. Nous détaillons ensuite les propriétés des CNTs individuels et donnons quelques applications possibles. Les principales méthodes de synthèse en masse des CNTs sont présentées. Nous décrivons en particulier les échantillons de CNTs en ce qui concerne les hétérogénéités et les impuretés qu'ils contiennent. Dans la troisième partie, les principaux traitements chimiques utilisés pour purifier les échantillons de CNTs sont exposés et discutés. La dernière partie est consacrée à la présentation des techniques de caractérisation utilisées pour ce travail de thèse.

I.1. La famille du carbone

I.1.1. L'élément carbone

Dans la nature, le carbone est présent sous différentes formes, à l'état combiné comme dans les roches calcaires, le gaz carbonique (CO₂) de l'air, le pétrole, la houille ou à l'état élémentaire comme dans le graphite et le diamant. Il est aussi un constituant fondamental de la matière vivante puisque le squelette des molécules qui la constituent, comme par exemple les protéines, est formé d'atomes de carbone. A l'état fondamental, le carbone adopte une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ (Z=6), la couche de valence du carbone compte quatre électrons non appariés. Le carbone peut former des liaisons covalentes simples, doubles ou triples avec un grand nombre d'atome (H, O, S, N, les halogènes, les métaux, etc.).

Plusieurs formes allotropiques du carbone existent à l'état naturel. Le diamant et le graphite sont connus depuis fort longtemps. D'autres formes ont été découvertes en laboratoire plus récemment tels les fullerènes en 1985 ou les nanotubes de carbone en 1991. Ces découvertes ont révolutionné nos connaissances sur les structures cristallines que le carbone peut adopter. Elles ont également ouvert la voie à l'étude de matériaux carbonés de dimension nanométrique. Tout le potentiel de ces nouveaux nanomatériaux a entraîné une recherche scientifique très intense depuis lors.

I.1.2. Les formes allotropiques du carbone

Dans cette partie, nous présentons de manière générale les principales formes allotropiques du carbone en fonction de la dimensionnalité de la structure. Les possibilités de coordination du carbone étant multiples, les propriétés (mécaniques, électriques, thermiques, etc.) du matériau obtenu peuvent être très différentes. Elles varient suivant la structure cristalline adoptée et les dimensions de l'objet.

I.1.2.a. Le diamant

Pour le diamant, les atomes de carbone adoptent une hybridation sp^3 . Leur disposition spatiale se fait selon une géométrie tétraédrique (tridimensionnelle). La distance entre 2 atomes de carbone est de 0,154 nm. L'arrangement des tétraèdres forme une maille cubique comme nous pouvons le voir sur la figure I-1.

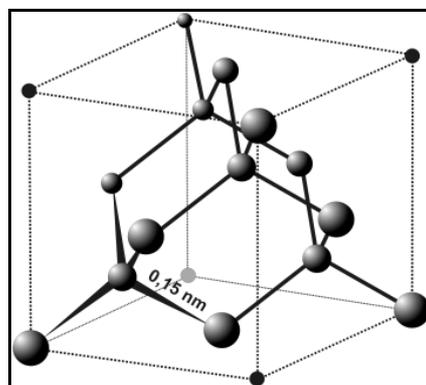


Figure I-1: Structure cubique à faces centrées du diamant.

La structure cristalline du diamant est donc cubique à faces centrées (paramètre de maille $a=0,356$ nm). Sur le plan des propriétés, ce matériau se distingue par sa très grande dureté, 10 sur l'échelle de Mohs. C'est l'allotrope le plus dur du carbone. Il est également un bon isolant électrique et un bon conducteur thermique. Le diamant est une forme métastable du carbone dans les conditions normales de température et de pression.

I.1.2.b. Le graphite et le graphène

Le graphite est une structure non compacte composé de feuillets superposés. Chaque mono-feuillet, également appelé graphène, est un plan dans lequel les atomes de carbone sont disposés selon un réseau dont le motif de répétition est hexagonal (paramètre de maille $a=0,246$ nm). Le graphène est une structure cristalline bidimensionnelle (isolé en 2004 par A. Geim et K. Novoselov, prix Nobel de physique 2010). Les atomes de carbone dans cet allotrope sont hybridés sp^2 . Un atome de carbone est lié dans le plan à trois autres atomes par des liaisons covalentes (distance C-C de 0,142 nm). Selon l'empilement des plans de graphène, le graphite possède deux structures cristallines différentes. La première et la plus courante est la structure hexagonale qui consiste en une séquence d'empilement ABAB (figure I-2). L'autre forme est une structure rhomboédrique et correspond à un empilement selon la séquence ABCABC. Le graphite rhomboédrique ne peut être obtenu que par broyage.

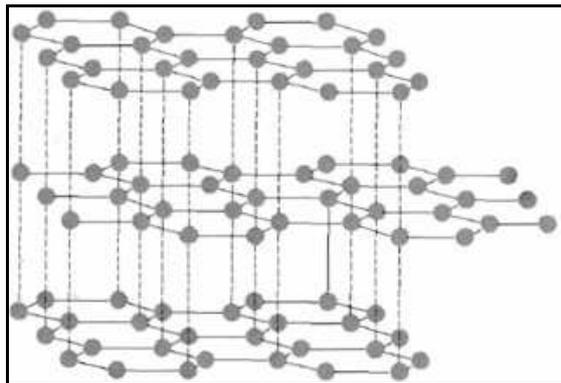


Figure I-2: Structure hexagonale du graphite avec un empilement ABAB.

Le graphite est considéré comme un semi-métal car la densité des électrons libres est moins importante que dans les métaux. Il s'agit cependant d'un bon conducteur électrique car la mobilité des porteurs de charge est exceptionnelle. Du fait de sa structure en feuillets, les

propriétés physiques du graphite sont fortement anisotropes. Les liaisons carbone-carbone entre feuillets sont de type van der Waals et sont donc plus faibles que les liaisons covalentes carbone-carbone au sein d'un feuillet. Le graphite peut ainsi se cliver facilement. Il est la forme stable du carbone dans les conditions normales de température et de pression.

I.1.2.c. Le fullerène

La famille des fullerènes constitue la troisième forme allotropique du carbone. Ils ont été découverts en 1985 par Kroto et ses collaborateurs [**Kroto H.W. 1985**]. Les fullerènes sont constitués d'hexagones et de pentagones et ont un diamètre de l'ordre du nanomètre. Leur géométrie est particulière puisqu'ils se présentent sous la forme d'une sphère pour les C_{60} (figure I-3) ou d'ellipsoïdes pour les molécules constituées d'un nombre d'atomes de carbone supérieur à 60 (C_{70} , C_{80} , etc.).

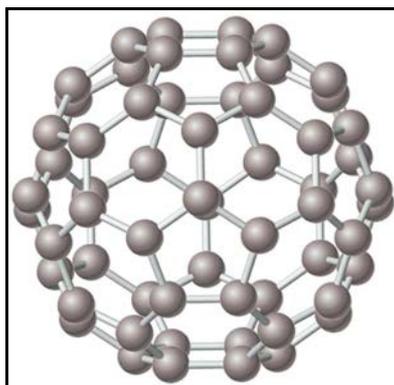


Figure I-3: Représentation de la molécule de fullerène C_{60} .

La chimie des fullerènes est relativement riche et son comportement est à rapprocher de celui des nanotubes. Ils peuvent s'assembler selon une structure compacte appelé fullerite. Le fullerite possède des sites particuliers permettant notamment une intercalation par des atomes électro-donneurs comme les métaux alcalins [**Wang Y. 1993**]. A l'état individuel, le rayon de courbure élevé des fullerènes leur confère une réactivité chimique plus grande que celle du graphite. Elle permet de réaliser de nombreuses réactions de fonctionnalisation [**Taylor R. 1993**] ou des hydroxylations en milieu acide [**Chiang L.Y. 1992**].

Les nanotubes de carbone (CNTs) constituent la quatrième forme allotropique connue du carbone. Etant donné qu'ils constituent l'objet de ce travail de thèse, ils sont décrits de façon plus détaillée dans la partie suivante.

I.2. Les nanotubes de carbone

I.2.1. Généralités sur les nanotubes

La découverte des CNTs est généralement attribuée au chercheur japonais Sumio Iijima en 1991 [*Iijima S. 1991*]. Cette forme allotropique du carbone a une structure cylindrique. Elle a été mise en évidence dans des échantillons obtenus par la méthode de l'arc électrique (également utilisée pour produire des fullerènes). Depuis cette date, la recherche sur les nanotubes n'a cessé de se développer. Du fait des dimensions particulières des CNTs, leurs propriétés intrinsèques sont qualifiées d'exceptionnelles. Ils s'illustrent par leurs propriétés mécaniques, électroniques, chimiques et de conductivité électrique et thermique, etc. A ce jour, les applications potentielles envisagées pour utiliser les CNTs concernent de nombreux domaines: renfort mécanique dans des composites, dispositifs nanoélectroniques, supports de catalyse ou encore capteurs biologiques ou chimiques, par exemple.

I.2.1.a. Structure, propriétés et applications

Au sein d'un CNT, les atomes de carbone adoptent une hybridation sp^2 . Chaque atome de carbone est lié de façon covalente avec trois atomes voisins. A la différence des autres allotropes, les CNTs sont des macromolécules de forme tubulaire. La structure des CNTs peut être décrite comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même.

Il existe deux grandes familles de CNTs : les nanotubes de carbone mono-feuillets (SWCNTs) et les nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs) (figure I-4). La longueur des CNTs varie en fonction des conditions de synthèse. Elle est souvent située dans le domaine des microns. Le diamètre des SWCNTs est proche du nm et il varie de quelques nm

à plusieurs dizaines de nm pour les MWCNTs. Le rapport d'anisométrie des CNTs est relativement élevé et peu atteindre facilement 10000.

La structure idéale d'un SWCNT est décrite par l'enroulement d'un seul feuillet de graphène formant un cylindre (figure I-4A). Les MWCNTs sont constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés de façon concentrique (figure I-4B). Ces derniers ne faisant pas directement l'objet de ce travail de thèse, nous ne détaillons pas ici leur description.

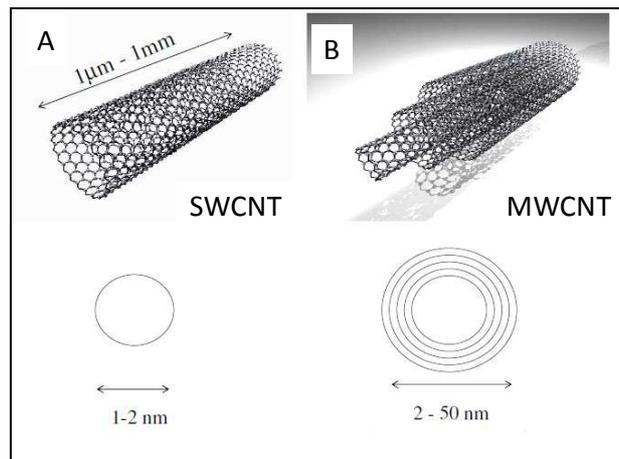


Figure I-4: Représentation d'un SWCNT (A) et d'un MWCNT (B).

Les SWCNTs ont la particularité de présenter des chiralités différentes selon la façon dont la feuille de graphène qui les constitue est enroulée (figure I-5). L'angle de chiralité θ d'une feuille de graphène est défini par rapport aux vecteurs unitaires (\vec{a}_1, \vec{a}_2) . Selon la combinaison des vecteurs de base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) , Le vecteur chiral \vec{C}_h s'écrit :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

où n et m sont appelés indices chiraux et prennent des valeurs entières positives ou égales à zéro. Le couple (n,m) définit entièrement la structure d'un nanotube. Lorsque l'angle de chiralité est :

- nul ($\theta=0^\circ$) ou d'indices chiraux (n,0), le nanotube est de type « zigzag ».
- égal à 30° , le nanotube est dit « armchair » ou « chaise » et de configuration (n,n).
- dans tous les autres cas pour (n,m), le nanotube est dit « chiral ».

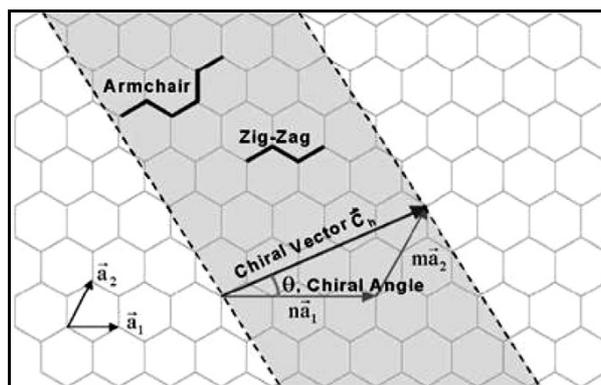


Figure I-5: Représentation schématique de la chiralité.

La chiralité est la base de la description des SWCNTs puisqu'en fonction de sa chiralité, un SWCNT a des propriétés de conductivité très différentes. Ainsi, les SWCNTs peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. Un nanotube est métallique si $(2n+m)$ est un multiple de 3. Les nanotubes de type chaise, définis par le couple (n,n) , sont tous métalliques alors que les nanotubes chiraux ou zigzags sont métalliques ou semi-conducteurs.

Au-delà des propriétés électroniques, les CNTs possèdent une combinaison de propriétés chimiques et physiques remarquables. Le potentiel applicatif de ces nanoparticules est à l'origine du fort intérêt qui leur est porté que ce soit au niveau de la recherche fondamentale ou dans les entreprises pour une utilisation pratique. Bien que ce travail de thèse soit situé en amont de l'exploitation des propriétés des CNTs, nous proposons dans ce manuscrit de décrire certains de ces aspects applicatifs. Nous nous en tenons à une description non exhaustive. Pour compléter notre propos, nous invitons le lecteur à consulter les articles de revues consacrés aux propriétés et aux applications potentielles des CNTs [*Baughman R.H. 2002, Kuchibhatla S.V.N.T. 2007, Dillon A. C. 2010, Eder D. 2010*]. Les quelques domaines d'application donnés ci-dessous permettent néanmoins d'apprécier les enjeux qu'implique la possibilité d'utiliser les CNTs.

Tout d'abord, leurs propriétés électriques font des CNTs un matériau de choix pour l'électronique. La « loi de Moore », qui stipule que la puissance des circuits électroniques double tous les deux ans, trouvera bientôt ses limites avec les composants traditionnels en silicium. Des chercheurs envisagent de développer une « électronique moléculaire », dans laquelle les fonctions remplies actuellement par des composants à base de silicium seraient remplies par des molécules. Les CNTs possèdent à la fois la taille adéquate et les propriétés électriques idéales pour cela. Les CNTs conducteurs remplaceraient les fils de cuivre, tandis

que les semi-conducteurs formeraient des composants fonctionnels et logiques avec des performances supérieures à celles du silicium. Métalliques, ils peuvent supporter des densités de courant très grandes, $\sim 10^9 \text{ A.cm}^{-2}$, valeur extrêmement élevée quand nous la comparons à celle d'un métal usuel (10^6 A.cm^{-2}). Semi-conducteurs, une application centrale vise à les intégrer dans des dispositifs tels que les transistors à effet de champ constituant ainsi des portes logiques [*Dai H. 2002, Burghard M. 2005*].

Deuxièmement, la liaison C-C est une liaison chimique forte. L'énergie de dissociation de cette liaison est en effet de 348 kJ.mol^{-1} . Des expériences et des recherches théoriques ont permis de montrer l'importance de la valeur du module d'élasticité (longitudinale) ou aussi appelé module d'Young, qui est de l'ordre du TPa [*Treacy M. M. J. 1996*]. Les CNTs sont les uniques nanostructures présentant de telles propriétés mécaniques [*Falvo M.R. 1999*]. Ils sont donc 10 à 100 fois plus solides que les métaux les plus résistants. Ces propriétés mécaniques alliées à leur faible densité les placent devant de nombreux autres matériaux pour l'élaboration de nouveaux composites haute performance [*Breuer O. 2004, Thostenson E. 2005, Paradise M. 2007*].

Ajouté à leurs propriétés physiques, le potentiel d'application associé à leurs propriétés chimiques est également fort intéressant. Les CNTs sont des structures creuses, que l'on peut remplir avec des composés chimiques [*Dillon A. C. 1997*] ou s'en servir comme réacteur de taille nanométrique. La surface des CNTs est relativement peu réactive [*Dyke C.A. 2004*] et une modification chimique de leur surface fait souvent appel à des espèces fortement réactives (oxydants, réducteurs, espèces radicalaires par exemple) [*Banerjee S. 2005, Tasis D. 2006*]. La chimie de greffage des CNTs basée sur des interactions de nature non covalente ou covalente et qui bénéficie de l'importante surface spécifique des CNTs, ouvre des perspectives dans les domaines de l'environnement, la biologie ou la médecine [*Bianco A. 2005b, Dvir T. 2011*].

Nous pourrions citer de nombreuses autres propriétés (optiques, thermiques, magnétiques, support de catalyse, d'émission de champ, etc.) qui présentent un intérêt dans des domaines applicatifs variés.

I.2.1.b. Les méthodes de synthèse

Nous décrivons ici les méthodes les plus courantes pour préparer des échantillons de SWCNTs. Elles peuvent être regroupées en deux grandes familles : les méthodes dites «haute température», et les méthodes dites «basse température», ou CVD (Chemical Vapor Deposition). Nous ne nous attardons pas sur les aspects techniques de chaque méthode. En revanche, nous nous focalisons sur les caractéristiques des échantillons produits selon le type de méthode utilisée.

Les méthodes à haute température : arc électrique et ablation laser

Le principe général de la méthode de synthèse « haute température » est la sublimation d'un matériau carboné solide (du graphite, le plus souvent) dans une atmosphère de gaz rare, en général de l'hélium ou de l'argon. Un arc électrique dans le cas d'un réacteur arc électrique [Iijima S 1993, Journet C. 1998] ou un laser dans le cas de l'ablation laser [Guo T. 1995] vont apporter l'énergie nécessaire pour sublimer le graphite et créer des espèces réactives qui forment un plasma. Dans les conditions adéquates, des précurseurs carbonés vont pouvoir se recondenser pour former des SWCNTs ou des MWCNTs. La méthode par arc électrique que nous avons utilisée pour préparer une partie des échantillons utilisés pour mon travail de thèse sera détaillée en particulier dans le chapitre II.

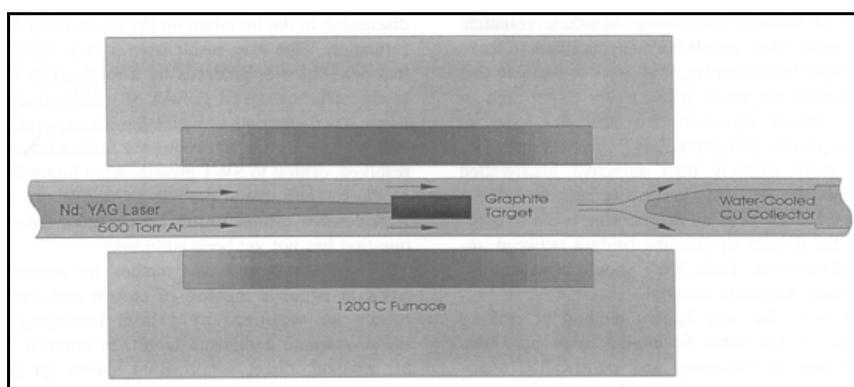


Figure I-6: Schéma de principe du montage de synthèse par ablation laser [Guo T. 1995].

Les méthodes de synthèse « haute température » présentent l'avantage de produire des CNTs en quantité relativement importante. De plus, les SWCNTs formés possèdent une distribution en diamètre resserrée et peu de défauts de structure. Des inconvénients concernant ces méthodes sont également à signaler. Ils concernent l'impossibilité d'avoir un contrôle de la longueur des CNTs. Ces derniers se retrouvent sous la formation de véritables amas enchevêtrés qui peuvent être gênants pour optimiser des traitements chimiques ou pour des applications. Comme nous le verrons par la suite, les échantillons produits contiennent en plus des impuretés métalliques et carbonées qui sont difficiles à éliminer.

Les méthodes à basse température : CVD

Les méthodes qui sont développées à plus grande échelle sont les méthodes CVD ou CCVD pour «Catalytic Chemical Vapor Deposition». De façon générale, la CVD peut être assistée par plasma (PECVD pour Plasma Enhanced CVD) ou par d'autres processus permettant d'activer les espèces carbonées précurseurs [Terranova M.L. 2006]. Le mécanisme de base de ces méthodes dites «basse température» est la dissociation de molécules contenant du carbone (hydrocarbure, acétone, alcool, etc.) catalysée par un ou plusieurs métaux déposés sur un substrat qui est chauffé à des températures de l'ordre de 500 à 900 °C. Les atomes de carbone se solubilisent dans le métal pour se ségréger ensuite provoquant la formation des CNTs. Un précurseur carboné liquide (toluène, benzène, cyclohexane) ou gazeux peut être également additionné à un précurseur métallique. Des complexes tels que le ferrocène ou le pentacarbonyle de fer comme dans le cas de la méthode HiPco, peuvent être utilisés (figure I-7) [Nikolaev P. 1999].

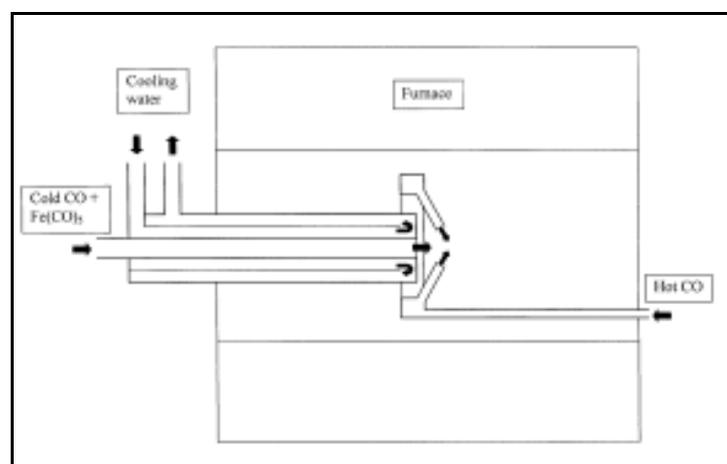


Figure I-7: Schéma de principe d'un réacteur CVD de type HiPco.

Selon un principe général, la solution transformée en aérosol est transportée jusqu'à un four tubulaire. Les nanotubes se forment sur la paroi du tube ou sur un substrat de silicium pour faciliter la récupération des CNTs. L'apport continu en réactifs est intéressant puisqu'il autorise le développement de méthodes industrialisables, ce qui est impossible pour des réacteurs fermés de type arc électrique et ablation laser. Un avantage incontestable de ces méthodes est la possibilité d'obtenir des CNTs alignés ou localisés à un endroit précis du substrat [*Cassell A.M. 1999, Dai H. 2002*]. Cependant, les méthodes CVD produisent des SWCNTs qui présentent en général plus de défauts de structure et une dispersion en diamètre plus large [*Kumar M. 2010*] que celle obtenue par les méthodes à haute température.

De nombreux progrès et développement de méthodes de synthèse originales et efficaces pour produire des CNTs ont été réalisés. Néanmoins, les méthodes de production en masse ne permettent pas d'obtenir des SWCNTs de diamètre contrôlé, totalement dépourvus de défauts et d'impuretés.

I.2.2. Echantillons de SWCNTs et traitements de purification

La qualité et le rendement des méthodes de synthèse des échantillons de CNTs dépendent de nombreux paramètres comme la température, la pression dans la zone de réaction, la composition des catalyseurs ou le flux du gaz utilisé. L'optimisation de tous les paramètres de synthèse est essentielle pour contrôler les caractéristiques des échantillons. De surcroît, la conversion de la source de carbone utilisée en nanotube n'est souvent pas totale. Dans les échantillons produits, les CNTs ne possèdent pas une structure parfaite et présentent une distribution plus ou moins large des diamètres et des longueurs. Ils sont également accompagnés d'impuretés de différente nature. La présence de ces hétérogénéités limite l'exploitation optimale des propriétés des nanotubes. Elles rendent également difficiles la description et la compréhension des comportements des CNTs.

I.2.2.a. Echantillons de SWCNTs issus de la synthèse

Qu'ils soient produits par des méthodes à haute ou basse température, les échantillons de SWCNTs sont difficiles à utiliser directement en sortie du réacteur. Ils se présentent sous la forme d'amas formant une suie noire friable dans laquelle les SWCNTs sont enchevêtrés. Il est en effet connu que les CNTs ont une forte tendance à l'agrégation. Du fait de leur faible réactivité de surface et de leur hydrophobicité, la dispersion des CNTs est très difficile dans la plupart des solvants, même organiques. Cela rend difficile leur manipulation et leur intégration dans des dispositifs ou dans des matrices pour l'élaboration de nanocomposites. En outre, les méthodes de synthèse en masse ne permettent pas de produire des échantillons de SWCNTs isolés les uns des autres. Les tubes sont assemblés en faisceaux contenant un nombre variable de SWCNTs. Ce nombre atteint souvent plusieurs dizaines de SWCNTs. Au sein d'un faisceau, les nanotubes présentent une organisation hexagonale compacte dans le plan perpendiculaire à l'axe principal du faisceau comme cela peut être observé par MET (microscopie électronique à transmission) sur la figure I-8. Ainsi l'interaction attractive de van der Waals entre les faisceaux est relativement forte et si aucun traitement spécifique pour désassembler les SWCNTs n'est effectué, la structure en faisceau est conservée. La surface utile de l'échantillon s'en trouve fortement diminuée par rapport à celle que déploieraient des SWCNTs séparés individuellement.

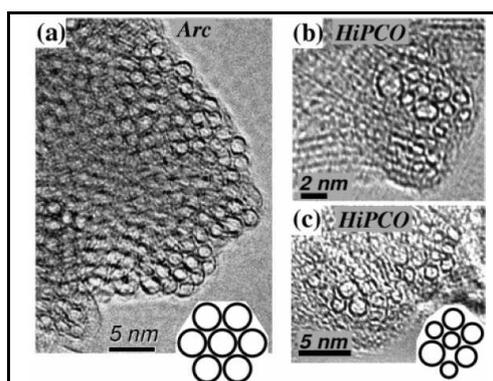


Figure I-8: Images obtenues par MET de sections de faisceaux de SWCNTs produits par une méthode de synthèse par arc électrique (a) et par méthode CVD de type HiPco (b et c) [Kim U.J. 2005].

Par ailleurs, même si à l'état brut les SWCNTs eux-mêmes peuvent présenter une bonne qualité structurale, les impuretés représentent souvent une proportion importante de l'échantillon. Elles sont de deux types :

- Les impuretés carbonées autres que les nanotubes couvrent généralement des gammes de concentration, de distribution en taille, de degré d'organisation relativement large. A cause de leur nature voisine, leur comportement vis-à-vis des réactions chimiques ou des sollicitations extérieures se rapproche de celui des SWCNTs. Leur rôle s'en trouve souvent difficile à décrire et à discriminer de celui des SWCNTs. La présence de ces impuretés carbonées est largement responsable des difficultés rencontrées pour caractériser les SWCNTs.

- Les impuretés métalliques sont des particules résiduelles provenant de la synthèse. La formation de CNTs de type mono-feuillet nécessite la présence de catalyseurs métalliques. La proportion finale de ces impuretés métalliques dans les échantillons peut atteindre des valeurs relativement élevées, de l'ordre de 30 % en masse. par exemple pour des échantillons produits par la méthode HiPco [*Yudasaka M 2003, Xu Y.Q. 2005, Chen Y. 2007, Mackeyev Y. 2007*]. La présence de ces impuretés métalliques a plusieurs incidences. Tout d'abord, elles induisent une augmentation de la densité apparente des échantillons de SWCNTs, ce qui peut être préjudiciable pour les applications dans le domaine des composites. En effet, l'allègement des matériaux dans un souci de réduire la consommation d'énergie ou pour des utilisations dans le domaine du sport de haut niveau est largement compromis lorsque les CNTs sont accompagnés d'impuretés métalliques. Par ailleurs, la présence de particules de nickel qui est couramment utilisé pour la synthèse des SWCNTs, est totalement interdite dans des applications dans le domaine du vivant. Au-delà de la toxicité des nanotubes eux-mêmes qui relève d'un débat que nous n'aborderons pas ici [*Kuchibhatla S.V.N.T. 2007*], la présence de ces particules métalliques s'avère être un frein au développement de biomatériaux à partir de CNTs [*Bianco A. 2005a*].

Les nanoparticules métalliques peuvent aussi induire des modifications des propriétés attendues pour les échantillons de SWCNTs. La réactivité chimique des échantillons de SWCNTs dépend fortement de la quantité d'impuretés métalliques dans les échantillons [*Wu C. 2009*]. Leur stabilité sous atmosphère oxydante est en particulier diminuée à cause de la présence de métal dans l'échantillon, comme nous pouvons le voir sur la figure I-9 [*Chiang I.W. 2001b*]. Lorsque du cobalt est ajouté à partir d'une solution aqueuse de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ à un échantillon purifié (courbe b), sa température de combustion est fortement diminuée (courbe a).

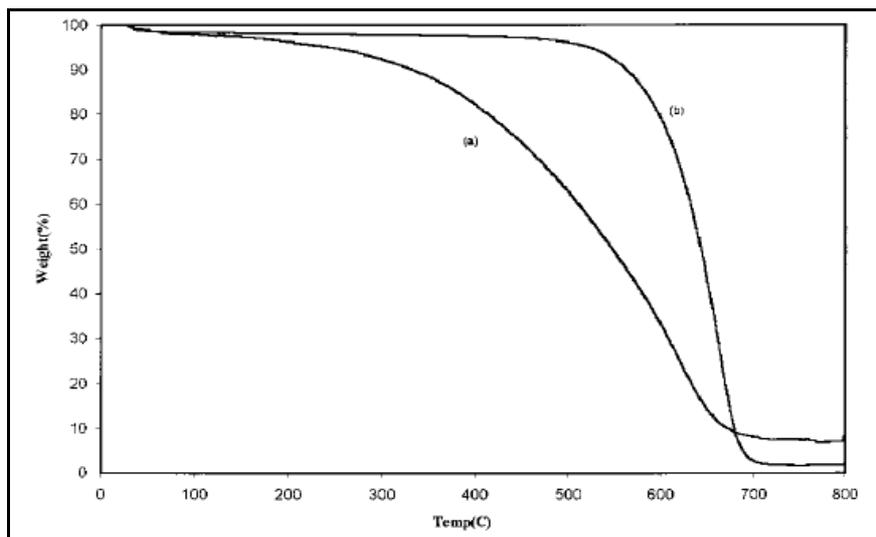


Figure I-9: Mise en évidence du rôle des nanoparticules métalliques sur la stabilité thermique dans un échantillon de SWCNTs purifié (b) par l'ajout de Co (a).

La caractérisation des échantillons de SWCNTs par ATG étant très utilisée notamment pour déterminer les domaines d'existence des différentes espèces carbonées de l'échantillon, la présence des impuretés métalliques peut nuire de façon conséquente à la compréhension du comportement des CNTs. D'ailleurs, ces impuretés métalliques possèdent elles-mêmes des propriétés électriques et magnétiques propres. Elles contribuent fortement à l'altération et à la dissimulation des propriétés intrinsèques des CNTs. En effet, la mise en évidence des propriétés des SWCNTs dans des domaines comme l'électronique de spin ou la supraconductivité est fortement limitée par la présence de ces impuretés qui dominent les propriétés électriques et magnétiques des CNTs [*Chen F. 2003a, Ellis A.V. 2006, Bandow S. 2007, Kolodiazhnyi T. 2008, Murata N. 2008, Bittova B. 2011*].

La présence des impuretés n'est pas souhaitable d'une part parce que celles-ci peuvent modifier le comportement des SWCNTs vis-à-vis de réactions chimiques et nuire à un bon contrôle des propriétés finales souhaitées et d'autre part, parce que leur rôle est difficile à prédire. C'est pourquoi, la possibilité de les éliminer revêt toute son importance. Un autre aspect essentiel à considérer concerne la qualité des parois des CNTs. Nous avons vu que les méthodes de synthèse CVD produisent des SWCNTs de moins bonne qualité structurale que les SWCNTs produits par des méthodes dites à haute température. A la suite des traitements chimiques utilisés par exemple pour les purifier ou les fonctionnaliser, les CNTs peuvent être

endommagés. Ces défauts de structure sont néfastes parce qu'ils contribuent à l'altération des propriétés des CNTs.

Une façon d'améliorer et d'optimiser les caractéristiques des SWCNTs est d'intervenir après synthèse en développant des traitements adaptés. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes en particulier intéressés à la problématique de purification des échantillons de SWCNTs. Nous allons voir que l'enjeu principal des traitements de purification est d'éliminer les impuretés des échantillons tout en préservant la qualité des CNTs et en limitant leur consommation.

I.2.2.b. Les méthodes les plus couramment utilisées pour la purification des échantillons de CNTs

De nombreuses procédures ont été développées pour purifier les échantillons de CNTs [*Hou P. 2008, Cho H.G. 2009*]. Les méthodes dites « physiques » cherchent à séparer les nanotubes des impuretés carbonées et métalliques. Elles sont fondées sur les différences de taille, les rapports d'aspect ou les propriétés magnétiques entre les particules à éliminer et les CNTs. Le plus souvent, elles mettent en œuvre des systèmes de filtration, de centrifugation plus ou moins complexes afin de séparer les CNTs de leurs impuretés [*Bandow S. 1997, Shelimov K.B. 1998, Yu A. 2006*]. Elles nécessitent ainsi le plus souvent l'utilisation de molécules tensioactives ou d'ultrasons pour disperser au préalable les CNTs dans des solvants. Pour la suite de ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement aux procédures de purification fondées sur des traitements chimiques. Le nombre et les combinaisons des traitements utilisés peuvent être relativement élevés (figure I-10) et il est difficile d'en établir une liste précise.

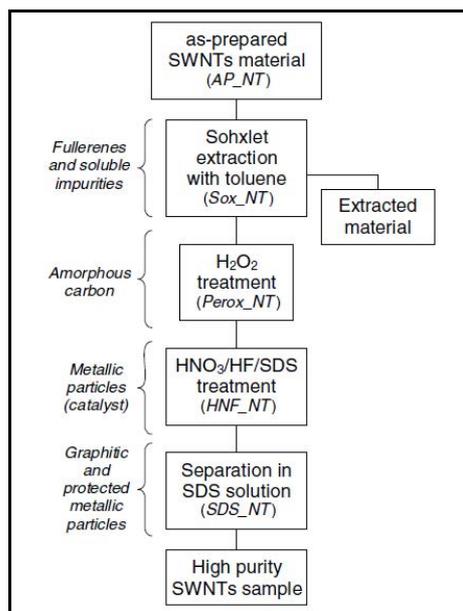


Figure I-10: Exemple de procédure de purification-individualisation de CNTs [Montoro L.A. 2006].

Les procédures les plus couramment utilisées et que nous rassemblerons sous la dénomination de méthodes de purification dites « classiques » servent de référence dans ce travail. Ces méthodes sont généralement multi-étapes. Elles font souvent intervenir au moins trois types de traitement même si des étapes intermédiaires peuvent être rajoutées [Moon J.M. 2001, Montoro L.A. 2006, Guo W. 2010]. Le traitement principal est une oxydation de l'échantillon dont nous donnons des précisions ci-après. La deuxième étape consiste à éliminer les métaux dont l'oxydation préalable facilite leur solubilisation dans des solutions acides. Un traitement thermique à haute température (1100-1600 °C) est ensuite nécessaire pour éliminer les fonctions introduites pendant les étapes 1 et 2 et restaurer la cristallinité des faisceaux.

Le traitement clé de ces méthodes est le traitement d'oxydation. Son rôle est double. Il est souvent rapporté qu'il permet d'éliminer par combustion le carbone amorphe de l'échantillon dans la mesure où il est supposé être moins stable que les nanotubes eux-mêmes. Il contribue également à la fragilisation des coques carbonées protectrices des métaux, facilitant ainsi la diffusion du dioxygène et sa réaction avec les métaux [Chiang I.W. 2001a]. Il peut être réalisé en voie gazeuse soit sous des atmosphères oxydantes classiques telles que l'air ou un mélange de type O₂/gaz inerte soit de façon moins classique sous atmosphère de CO₂ [Smith M.R. 2003] ou sous atmosphère de vapeur [Tobias G. 2006, Ballesteros B. 2008]. L'oxydation en milieu liquide dans une solution d'acide ou de mélange d'acides,

contenant généralement de l'acide nitrique (connu pour son pouvoir oxydant), est également couramment utilisée [Dujardin E. 1998, Hu H. 2003]. La solubilisation des métaux est nécessaire dans le cas des oxydations réalisées en phase gazeuse. En revanche, ils sont directement solubilisés dans la solution oxydante lorsque elle est réalisée en phase liquide [Chattopadhyay D. 2002]. L'utilisation de solutions acides souvent concentrées dans lesquelles l'échantillon est laissé à reflux pendant des heures voire des dizaines d'heures peut conduire à une densification forte des SWCNTs. La manipulation et l'application de traitements ultérieurs sur ces échantillons purifiés deviennent alors difficiles.

L'efficacité de ces procédures de purification classiques ne fait pas l'unanimité. Leur mise en œuvre présente en effet des rendements décevants puisqu'elles restent très consommatrices d'échantillons. Souvent, elles ne permettent pas d'éviter l'endommagement et l'élimination des SWCNTs.

D'autres traitements de purification moins standards sont également à mentionner. Ils proposent des traitements qui évitent certains inconvénients des procédures classiques dont nous venons de parler. Ainsi, le développement de traitements en atmosphère gazeuse permet d'éviter la forte agrégation des CNTs [Zimmerman J.L. 2000, Xu Y.Q. 2005]. L'utilisation de micro-ondes permet un échauffement local intense des particules métalliques présentes dans les échantillons. Ils induisent une fragilisation des coques carbonées les entourant en facilitant ainsi leur élimination par oxydation-solubilisation dans un acide [Harutyunyan A.R. 2002, Chen Y. 2007] ou dans un solvant organique [Chajara K. 2010]. L'utilisation d'une étape d'intercalation par le brome par exemple permet d'augmenter la sélectivité de réaction des CNTs par rapport aux autres nanoparticules carbonées. Cela permet d'augmenter les rendements de purification [Chen Y.K. 1996, Mackeyev Y. 2007].

I.2.2.c. Rendement de purification et pureté

Les enjeux des traitements de purification des échantillons de CNTs sont multiples [Dujardin E. 1998, Arepalli S 2004, Landi B.J. 2005, Vivekchand S.R.C. 2005, Grobert N. 2007]. Ils visent à augmenter la proportion de CNTs dans les échantillons. Ils s'attachent ainsi à éliminer deux types d'impuretés : les impuretés carbonées autres que les CNTs et les impuretés métalliques. Le but visé est de pouvoir éliminer l'un ou l'autre ou les deux types

d'impuretés sans endommager ou diminuer trop fortement la quantité de CNTs. Cet objectif est moins simple qu'il n'y paraît.

La force du traitement chimique utilisé

Tout d'abord, comme nous l'avons mentionné, les impuretés métalliques et ce quelle que soit la méthode de synthèse, sont protégées par des coques carbonées présentant un degré d'organisation plus ou moins élevé (figure I-11). Leur accessibilité aux réactifs utilisés pour les oxyder par exemple est largement réduite à cause de cette protection.

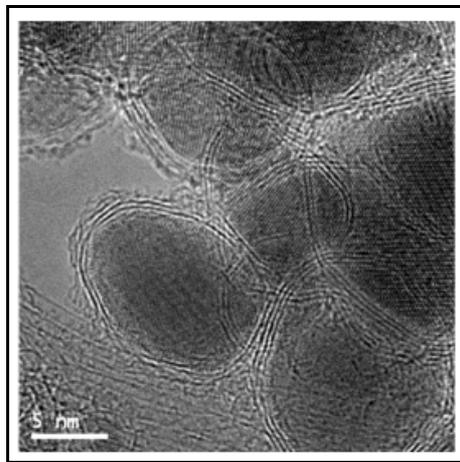


Figure I-11: Image obtenue par MET de particules métalliques encapsulées dans des coques carbonées multi-couches [Charron G. 2009].

Ainsi, les conditions de traitement (la température ou la durée pour un traitement sous atmosphère oxydante, la concentration de l'acide ou la durée pour un traitement sous reflux) doivent être intensifiées afin que le métal puisse réagir. Du rendement de la réaction souhaitée va dépendre le rendement d'élimination des impuretés métalliques. Etant sensibles aux réactions d'oxydation réalisées en phase liquide ou en phase vapeur et aux milieux agressifs comme un reflux dans un acide, les CNTs sont inévitablement attaqués dans ces conditions agressives [Nagasawa S. 2000, Hu H. 2003, Zhang J. 2003, Tchoul M.N. 2007, Datsyuk V. 2008]. La présence des impuretés métalliques est aussi connue pour augmenter la sensibilité des CNTs à l'oxydation [Chiang I.W. 2001a] (cf. figure I-9).

L'oxydation préalable des impuretés métalliques dans des conditions douces permet de limiter ce processus de catalyse de combustion [Kajiura H. 2002]. Le développement de procédures de purification efficaces nécessite une étape d'optimisation indispensable pour

trouver la combinaison de paramètres expérimentaux permettant d'augmenter la proportion de CNTs par rapport aux autres impuretés dans les échantillons [*Moon J.M. 2001, Furtado C. A. 2004, Cho H.G. 2009*]. Les caractéristiques (nature et concentration des impuretés, type et qualité des CNTs) des échantillons de CNTs sont relativement différentes selon la méthode de préparation utilisée (CVD, arc électrique, ablation laser) et la fenêtre d'optimisation est souvent étroite. Ainsi, les conditions expérimentales optimisées pour un échantillon ne conviennent pas nécessairement à un autre échantillon obtenu avec une autre technique.

Détermination de la pureté obtenue

Quantifier la concentration en CNTs est très difficile voire impossible. En effet, il n'existe pas une technique de caractérisation permettant de mesurer la proportion des espèces de type nanotube dans un mélange de CNTs avec d'autres espèces carbonées. L'approche couramment adoptée est la mise en œuvre de plusieurs méthodes de caractérisation. Les plus couramment utilisées sont la microscopie électronique à transmission (MET), l'analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère oxydante et la spectroscopie Raman.

La MET reste une technique locale et qualitative [*Itkis M.E. 2005*]. Elle permet d'apprécier la qualité générale de l'échantillon en ce qui concerne une modification significative de la concentration apparente en impuretés carbonées ou métalliques mais aussi un endommagement conséquent des parois des CNTs [*Monthieux M. 2001*].

L'ATG reste la technique de choix pour les procédures de purification. Elle permet de déterminer la proportion en impuretés métalliques à partir des résidus oxydés après la combustion de toutes les phases carbonées. Elle peut également être utilisée pour quantifier les différentes phases carbonées et en particulier les CNTs [*Trigueiro J.P.C. 2007, Miyata Y. 2008, Irurzun V.M. 2010*]. L'étape souvent controversée est la détermination de la température de combustion des impuretés carbonées dénommées « carbone amorphe » et celle correspondant à la combustion des CNTs [*Hou P.X. 2002, Arepalli S. 2004, Landi B.J. 2005, Vigolo B.2010*]. La combustion des espèces carbonées bien graphitisées comme les plaquettes de graphite et les coques multi-couches a lieu à relativement haute température (700-800 °C). Les impuretés carbonées rassemblées sous la dénomination « carbone amorphe » correspondent à des espèces dont la structure contient beaucoup de défauts et présente une forte désorganisation. D'une manière générale, la température de combustion dépend de l'organisation structurale des espèces carbonées. Il paraît évident que les espèces graphitisées présentent une réactivité plus faible que celle des CNTs car son rayon de courbure induit la

diminution de sa stabilité. En revanche, il est difficile de prédire quelle est l'espèce la plus stable entre les impuretés de type carbone amorphe et CNT.

La spectroscopie Raman qui est sensible à la qualité structurale des CNTs est une technique également couramment utilisée pour évaluer la qualité structurale des CNTs suite aux traitements subis. En effet, l'intensité de la bande D (par rapport à celle de la bande G) augmente lorsque des défauts sont introduits dans leur structure [*Dillon A.C. 2005, Abdula D. 2007, Dossot M 2007*]. La spectroscopie Raman permet ainsi dans une certaine mesure de suivre exclusivement le comportement des CNTs et leur endommagement éventuel au cours des procédures de purification [*Nagasawa S. 2000, Moon J.M. 2001, Harutyunyan A.R. 2002, Irurzun V.M. 2010*].

D'autres techniques telles que la spectrométrie de photoélectrons (XPS) [*Strong K.L. 2003a*], la volumétrie d'adsorption [*Bougrine A. 2001, Hou P.X. 2002, Lafi L. 2005*], la spectroscopie UV-visible-infrarouge [*Zimmerman J.L. 2000, Chiang I.W. 2001b, Hu H. 2003*], la diffraction des rayons X ou la spectroscopie d'absorption des rayons X [*Banerjee S. 2004, Zhong J. 2006*] sont également investies pour l'analyse des procédures de purification.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la description des techniques que nous avons utilisées pour caractériser les échantillons étudiés pour ce travail de thèse. Nous en donnons brièvement le principe et les détails techniques qui permettent de mieux apprécier les résultats obtenus. Nous précisons également la méthode utilisée pour le traitement des données enregistrées.

I.3. Techniques de caractérisation

Comme écrit précédemment, les échantillons de CNTs contiennent des impuretés carbonées et métalliques et les CNTs eux-mêmes présentent une dispersion en diamètre et des défauts de structure. Ces hétérogénéités rendent difficiles la caractérisation des échantillons et le suivi de leur évolution en fonction des traitements chimiques effectués. L'approche couramment adoptée qui a aussi été la nôtre, est l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation complémentaires. Les techniques que nous avons utilisées sont présentées ci-après.

I.3.1. Tests de dispersion

Il s'agit ici de mettre en évidence une modification de la surface des espèces carbonées y compris les SWCNTs suite au traitement effectué. Une faible quantité de l'échantillon (typiquement quelques mg) est ajouté à 4 mL d'éthanol absolu. La solution est dispersée à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 15 min (25 kHz). Selon le traitement subi, les SWCNTs vont avoir une affinité différente avec le solvant. Ceci est visuellement mis en évidence par l'aspect plus ou moins sombre de la solution selon la qualité de la dispersion. La solution est laissée reposer et observée régulièrement jusqu'à ce que l'état de dispersion ne varie plus, typiquement après une à deux semaines. Lorsque l'affinité entre la fonction greffée et le solvant est faible, les nanotubes vont s'agréger, ségréger du solvant et précipiter, laissant ainsi le solvant transparent. Lorsqu'elle est forte, les SWCNTs sont bien dispersés et peuvent le rester pendant plusieurs semaines.

I.3.2. Microscopie électronique

Les analyses par microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB) ont été réalisées au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X (SCMEM) de l'Université Henri Poincaré avec J. Ghanbaja.

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est «transmis» à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,8 Ångström. La structure des matériaux cristallins peut ainsi être visualisée à l'échelle atomique.

Nous avons principalement travaillé en mode image. Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. L'image est formée en sélectionnant une partie des électrons par le positionnement du diaphragme objectif au niveau du diagramme de diffraction. Si le diaphragme utilisé est suffisamment petit pour ne laisser passer qu'un faisceau (transmis ou diffracté) le contraste est dit de diffraction pour les objets

crystallisés et de diffusion dans le cas particulier des matériaux amorphes. Dans le cas où le diaphragme est de taille suffisante pour sélectionner à la fois le faisceau transmis et un faisceau diffracté, le contraste est dit de phase (haute résolution) car lié aux interférences entre des faisceaux déphasés. Nous avons essentiellement travaillé dans ce mode-là pour la caractérisation de nos échantillons de CNTs. Les images obtenues montrent globalement deux contrastes différents. Les espèces carbonées ont un contraste moins fort que les particules métalliques. Néanmoins, les particules métalliques peuvent parfois apparaître claires selon l'orientation de leur structure cristalline par rapport au faisceau incident.

Pour l'observation, une dispersion de l'échantillon est réalisée selon le mode décrit pour les tests de dispersion. Une goutte est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone à trous (300 mesh). Afin d'obtenir de meilleures images, l'observation est réalisée de préférence là où l'échantillon repose dans les trous de la grille.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la topographie d'un échantillon mais également sur sa composition (en surface). Elle est fondée principalement sur la détection des électrons émergeant de la surface de l'échantillon 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. Pour le mode d'observation que nous avons utilisé, la détection des électrons secondaires (mode SE) permet de caractériser la topographie de la surface de l'échantillon. Pour les observations, une petite quantité de l'échantillon à analyser est dispersée dans l'éthanol. Une goutte de cette solution est déposée sur un support conducteur. Nos échantillons étant conducteurs, ils ont été observés sans avoir été recouverts d'un film d'or ou de carbone.

L'analyse par MET et MEB reste locale et qualitative. La caractérisation des échantillons est réalisée de manière à obtenir une description représentative. Ainsi, pour chaque échantillon, 8 à 10 images sont analysées. Elles correspondent à différentes zones sur la grille et à des grossissements différents. Dans ce manuscrit, pour chaque échantillon, des images typiques obtenues sont présentées.

I.3.3. Spectroscopie par dispersion d'énergies des photons X

L'analyse par spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X (EDXS), couplée à la MET, permet de connaître la composition élémentaire qualitative et/ou quantitative d'un échantillon. Cela est obtenu à partir de la mesure par une diode Si(Li) des énergies des photons X émis par les éléments de la zone de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons. Les analyses EDXS sont effectuées sur au moins 5 zones concentrées en SWCNTs. Une moyenne des rapports des pourcentages atomiques de l'oxygène sur le carbone (O/C) est calculée en éliminant les mesures trop éloignées de la tendance observée.

I.3.4. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon typiquement lorsqu'il est soumis à un chauffage avec une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte (dégradation, combustion) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation, etc.). L'appareil que nous avons au laboratoire est un appareil Setaram SETSYS Evolution 16/18.

L'échantillon préalablement pesé (environ 10 mg) est placé dans un creuset en alumine et introduit dans le four. La masse initiale de l'échantillon est mesurée également avec la balance de l'appareil d'ATG. Afin d'avoir un bon contrôle de l'atmosphère utilisée lors du chauffage, le système est purgé avant l'introduction du gaz choisi (air ou hélium). De façon systématique, cette étape de purge induit une variation de la masse initiale. Pour l'analyse des données, nous prenons soin de corriger la masse initiale en fonction de la variation enregistrée. Le débit du gaz utilisé est de 20 mL/min. L'échantillon est ensuite chauffé à partir de la température ambiante jusqu'à la température et la durée voulues avec une vitesse de chauffe de 3°C/min. Lorsque la température atteint 1000°C, le four est refroidi avec une vitesse de refroidissement de 20°C/min.

Pour notre travail, nous avons utilisé l'ATG avec plusieurs objectifs distincts.

ATG sous air

Pour l'oxydation contrôlée des échantillons sous air sec (Alphagaz1-Air Liquide, $H_2O < 2\text{ppm}$), l'oxydation des métaux induit une prise de masse. Elle peut être visible en début de thermogramme selon la quantité de catalyseurs présents dans l'échantillon. La combustion des phases carbonées va entraîner une ou plusieurs pertes de masse successives. Pour ces échantillons, les domaines de combustion sont souvent très larges. Lorsque la température atteint 1000°C , toutes les phases carbonées ont été éliminées (au-delà de 900°C). A la fin du thermogramme, la masse restante correspond aux oxydes métalliques venant des impuretés métalliques dans l'échantillon. Elle nous permet de déterminer la proportion en impuretés métalliques des échantillons.

ATG sous hélium couplée à un spectromètre de masse

Ici, les phases carbonées (y compris les SWCNTs) et les catalyseurs sont supposés stables et n'induisent donc pas de variation de la masse. Au fur et à mesure que la température augmente, les groupes organiques greffés quant à eux se détachent de la surface de l'échantillon et sont analysés par le spectromètre de masse (SM), un Pfeiffer GSD 301C Vacuum OmniStar. Le principe repose sur l'ionisation des espèces et leur détection en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Dans nos conditions, nous assistons à une seule ionisation, donc $z=1$. Pour cette raison, nous utilisons indifféremment dans ce manuscrit m/z ou masse. Généralement, une molécule arrivant dans la chambre d'ionisation (dite molécule 'parent') donne lieu à plusieurs 'fragments' dont l'abondance relative donne la signature de l'espèce parent détectée.

Pour la présentation des données, nous donnons généralement la perte de masse en %mass. mais aussi la dérivée de la perte de masse par rapport au temps (%/min) en fonction de la température.

I.3.5. Spectroscopie Raman

Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées au LCP-A2M (Chimie Physique - Approche Multi-échelle de Milieux Complexes, Metz) à l'Université de Lorraine en collaboration avec J. Gleize et au LCPME (Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, Nancy) avec M. Dossot. Afin de disposer de plusieurs longueurs d'onde pour nos analyses, nous avons donc utilisé deux spectromètres différents tous deux de la société Horiba/Jobin-Yvon : un LabRAM HR 800 et un T64000.

L'échantillon est illuminé, via un microscope optique (objectif x50), par un faisceau lumineux de longueurs d'onde λ de 488 nm, 514 nm ou 633 nm. La puissance du faisceau laser incident est alors focalisée sur une petite zone de l'échantillon, le diamètre du faisceau étant d'environ 5 μm . Les échantillons étant très absorbants, la puissance incidente est diminuée grâce à des filtres optiques choisis en fonction des échantillons et des objectifs utilisés dans le but de s'affranchir d'éventuelles modifications des spectres (ou des nanotubes eux-mêmes) qui peuvent être provoquées par un échauffement trop important. En ce qui concerne la préparation des échantillons pour les analyses Raman, l'échantillon est dispersé dans l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons de basse puissance pendant 5 min. Une goutte de cette solution est ensuite déposée sur une lame de verre et séchée à température ambiante. Le dépôt ainsi réalisé montre plusieurs états d'agrégation. L'état d'agrégation pouvant avoir une influence sur le spectre Raman [*Dossot M. 2007*], nous prenons soin de comparer les données enregistrées sur des zones ayant le même aspect d'agrégation. Les données présentées dans ce manuscrit ont été acquises sur des zones agrégées afin d'obtenir un signal représentatif de l'échantillon (les zones dispersées contenant une plus faible quantité de CNTs). Plusieurs spectres Raman (en moyenne 3) sont enregistrés pour chaque échantillon sur différentes zones (agrégées) pour assurer une certaine statistique.

Cette technique spectroscopique repose sur un processus de diffusion inélastique de la lumière par les excitations élémentaires d'un milieu matériel. En tant que méthode optique, la spectroscopie Raman présente l'avantage d'être non destructive et offre une excellente reproductibilité des mesures. La diffusion Raman est en particulier une méthode de choix pour l'étude des modes de vibration des molécules; elle donne un accès direct à leurs

fréquences caractéristiques. La spectroscopie Raman est particulièrement adaptée à l'étude des vibrations des CNTs qui sont directement liées à leurs propriétés structurales et électroniques. Grâce à leur structure quasi-unidimensionnelle, la réponse des CNTs obtenue par spectroscopie Raman est résonante, ce qui présente l'avantage d'amplifier fortement leur signal par rapport à celui des impuretés présentes dans le milieu et donc de sonder sélectivement le comportement des CNTs dans des échantillons qui sont loin d'être purs.

La figure I-12 représente un spectre Raman typique de SWCNTs.

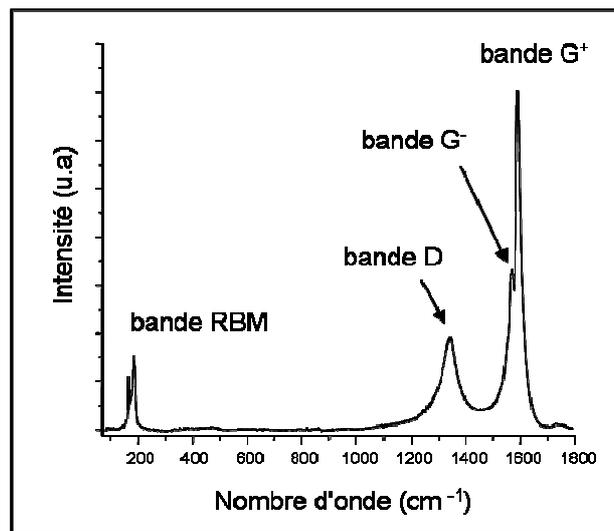


Figure I-12: Spectre Raman typique de SWCNTs

Dans le domaine 70-1800 cm⁻¹ auquel nous nous intéressons, plusieurs bandes caractéristiques sont à signaler :

- La bande RBM (Radial Breathing Mode) dans le domaine 100-200 cm⁻¹ est la bande dite de respiration des SWCNTs. Elle correspond, en effet, à la déformation radiale de leur diamètre. Sa position est d'ailleurs inversement proportionnelle au diamètre des SWCNTs qui résonnent. La relation entre la fréquence caractéristique et le diamètre est $\omega_{\text{RBM}}=A/d_t+B$, où A et B sont des paramètres déterminés expérimentalement. Typiquement pour des SWCNTs de diamètre $d_t=1,5\pm 0,2$ nm et assemblés en faisceaux, $A=234$ nm.cm⁻¹ et $B=10$ cm⁻¹ [Jorio A. 2003].
- La bande D (autour de 1340 cm⁻¹) représente la bande des défauts. Son intensité est connue pour augmenter lorsque le nombre de défauts dans la structure des SWCNTs augmente.

▪ La bande G correspond aux vibrations des liaisons carbone-carbone du nanotube. Elle est caractérisée par deux composantes. La bande G^- (composante basse fréquence autour de 1560 cm^{-1}) correspond aux vibrations selon l'axe circonférentiel du tube. La bande G^+ (composante haute fréquence autour de 1595 cm^{-1}) correspond aux vibrations selon l'axe longitudinal du tube (figure I-13). Lorsque l'intensité de la bande D est importante, un épaulement à droite de la bande G^+ apparaît, elle est nommée G^* ($\sim 1610\text{ cm}^{-1}$).

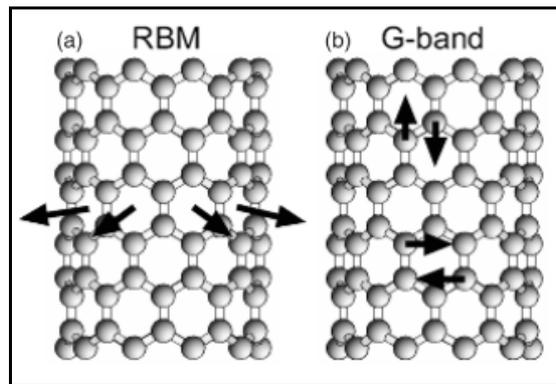


Figure I-13: Représentation schématique montrant les vibrations des atomes de carbone dans un CNT. (a) : mode RBM ; (b) : mode de la bande G [Jorio A. 2003].

Le rapport entre l'intensité des bandes D et G est souvent utilisé pour mettre en évidence la modification du nombre de défauts dans les CNTs après un traitement chimique par exemple. Pour l'analyse des données, afin de pouvoir comparer les spectres entre eux, nous soustrayons tout d'abord du spectre brut une ligne de base déterminée visuellement. La bande D est ensuite paramétrée par une courbe lorentzienne. Pour le paramétrage de la bande G, nous utilisons une courbe lorentzienne pour chaque composante, G^- , G^+ (et G^* lorsque nécessaire). Une composante de type BWF (Breit-Wigner-Fano) est utilisée lorsque les SWCNTs montrent un signal métallique [Brown S.D.M. 2001]. Le rapport des intensités des bandes D et G^+ noté I_D/I_{G^+} est déterminé à partir des aires de la bande D et de la composante G^+ à l'aide du logiciel Fityk.

Connaissant les diamètres des nanotubes présents dans l'échantillon et l'énergie du laser utilisé pour la caractérisation par spectroscopie Raman, le diagramme de Kataura (cf. Annexe 1) permet de connaître la nature métallique ou semi-conductrice des nanotubes sondés et les transitions mises en jeu. Ainsi pour les SWCNTs obtenus par arc électrique, l'utilisation des longueurs d'onde de 488 nm et 514 nm permet de sonder les SWCNTs semi-conducteurs et à 633 nm, la réponse des SWCNTs métalliques est obtenue. Les SWCNTs obtenus par CVD de

type HiPco ont seulement été caractérisés avec la longueur d'onde de 514 nm. Dans ces conditions, des SWCNTs conducteurs et métalliques se trouvent dans la fenêtre de détection.

I.3.6. Mesures magnétiques

Pour mon travail de thèse, les mesures magnétiques ont été acquises et traitées en collaboration avec C. Bellouard (IJL, Centre de Compétence Magnétisme). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre commercial de type SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) de chez Quantum Design.

L'aimantation (DC) des échantillons est mesurée en fonction du champ appliqué (0-7 T) ou de la température (5-300 K). Pour les échantillons produits par arc électrique, l'yttrium et le chlorure d'yttrium ayant un signal paramagnétique, seul le nickel métallique et le chlorure de nickel sont considérés pour l'estimation de la proportion d'impuretés à base de nickel dans les échantillons. Pour les échantillons produits par la méthode CVD de type HiPco, la situation est un peu plus complexe. Les impuretés à base de fer sont de plusieurs natures : du fer métallique, du carbure de fer (Fe_3C ou cémentite) et de l'oxyde de fer. Nous n'avons cependant pas quantifié les proportions relatives de ces impuretés qui participent toutes au signal magnétique. L'aimantation à saturation enregistrée à 5 K est utilisée pour calculer la quantité d'impuretés à base de métal présentes dans les échantillons.

Pour les expériences, une gélule est remplie avec une masse connue de l'échantillon à analyser. Elle est fermée avec du scotch Kapton et introduite dans une paille pour la mesure.

I.3.7. Volumétrie d'adsorption

La caractérisation par volumétrie d'adsorption est réalisée en collaboration avec F. Valsaque (IJL).

Le principe de cette technique est d'envoyer un volume connu de gaz à adsorber (ou adsorbat) de façon successive dans un volume connu au contact de l'échantillon (ou

adsorbant) et de mesurer la quantité de gaz adsorbée après adsorption sur les surfaces de l'échantillon. Pour nos expériences, nous utilisons un gaz rare qui est le krypton et les isothermes sont réalisées à 77,3 K.

Avant d'effectuer les isothermes, le krypton doit être purifié. Pour cela, il est condensé et la vapeur en équilibre contenant des impuretés (O_2 , CO , CO_2 , N_2) est éliminée par un système de pompage. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante du krypton pur à 77,3 K qui est de 1,7 torr (~ 228 Pa). L'échantillon de SWCNTs à analyser est introduit dans une cellule de mesure de volume connu. Puis, il est dégazé à la température choisie (la même pour tous les échantillons à comparer). Dans notre cas, les échantillons ayant été fonctionnalisés, la température de dégazage (200 °C) reste modérée (et en accord avec les analyses réalisées par ATG-MS sous hélium) pour éviter de modifier leur état de surface.

L'isotherme est construite point par point en introduisant des quantités connues de Kr. Les quantités de gaz sont mesurées à partir des mesures de pression. Le krypton va s'adsorber sur les surfaces de l'échantillon selon l'interaction adsorbat-adsorbant. Après avoir atteint l'équilibre c'est-à-dire la stabilisation de la pression (après typiquement 20 min), la quantité adsorbée après chaque injection est directement calculée par la différence entre la quantité (nombre de mole) du gaz introduite et la quantité de gaz à l'équilibre après adsorption. Pour obtenir l'isotherme, la quantité adsorbée est tracée en fonction de la pression d'équilibre.

I.3.8. Diffraction des rayons X

L'appareil que nous avons utilisé pour caractériser les échantillons par diffraction des rayons X est un appareil X'pert Panalytical monté en réflexion et équipé d'un détecteur rapide X'celerator. Nous avons travaillé en géométrie θ, θ et la source de rayons X utilisée est la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,54184$ Å). L'échantillon (sous forme de poudre) est déposé sur un porte-échantillon adapté et posé sur un « spinner ».

CHAPITRE II: ECHANTILLONS DE NANOTUBES DE CARBONE MONO-FEUILLETS

Il est facile aujourd'hui de se procurer des échantillons de SWCNTs. De nombreuses entreprises en commercialisent. Ils peuvent être produits en quantité selon les différentes méthodes de synthèse existantes (CVD, arc électrique, ablation laser). Les prix pratiqués n'ont cessé de baisser et varient en fonction de leurs caractéristiques (longueur des nanotubes, fonctionnalisés, etc.) et de leur qualité (pureté de l'échantillon, traitements post-synthèse effectués).

Au cours de ma thèse, nous avons travaillé sur des échantillons de SWCNTs couramment étudiés, à savoir des échantillons synthétisés par arc électrique et par CVD de type HiPco. Les caractéristiques (nature, type et concentration des impuretés) des échantillons obtenus et des CNTs eux-mêmes (quantité de défauts de structure, dispersion en diamètre, longueur) sont relativement différentes selon la méthode de synthèse utilisée. De ce fait, il nous a paru important tout d'abord de bien les caractériser.

Dans ce chapitre, nous détaillons en particulier les conditions utilisées pour la synthèse d'échantillons de SWCNTs par la méthode de l'arc électrique. Nous avons en effet à disposition un réacteur arc électrique au laboratoire qui venait d'être développé lorsque mon travail de thèse a commencé. Nous décrivons en détail les caractéristiques de ces échantillons produits. Deux autres types d'échantillons de nanotubes de SWCNTs achetés auprès des entreprises Carbolex et NanoIntegris sont également présentés. Ils ont été respectivement produits par les méthodes de l'arc électrique et CVD de type HiPco.

II.1. Synthèse de SWCNTs par la méthode arc électrique

La méthode de synthèse par arc électrique est idoine pour un travail d'étude en laboratoire. Tout d'abord, la conception du montage ne nécessite pas du matériel compliqué, ni sophistiqué. Il est facilement adaptable et le coût de conception est bien inférieur à un montage de synthèse par ablation laser par exemple. Nous avons choisi de prendre en charge la préparation de nos propres échantillons de SWCNTs afin de pouvoir contrôler toutes les étapes d'élaboration, de la préparation des catalyseurs aux paramètres de synthèse. La synthèse par arc électrique est en outre aisée à mettre en œuvre et à reproduire. Notre but est donc de produire un échantillon brut de SWCNTs dont nous connaissons bien les caractéristiques et dont nous maîtrisons toutes les étapes de synthèse.

II.1.1. Description du montage de synthèse par arc électrique

Le dispositif pour la synthèse des nanotubes a été construit en 2007 au sein de notre laboratoire. La figure II-1 montre deux photographies du montage par arc électrique.

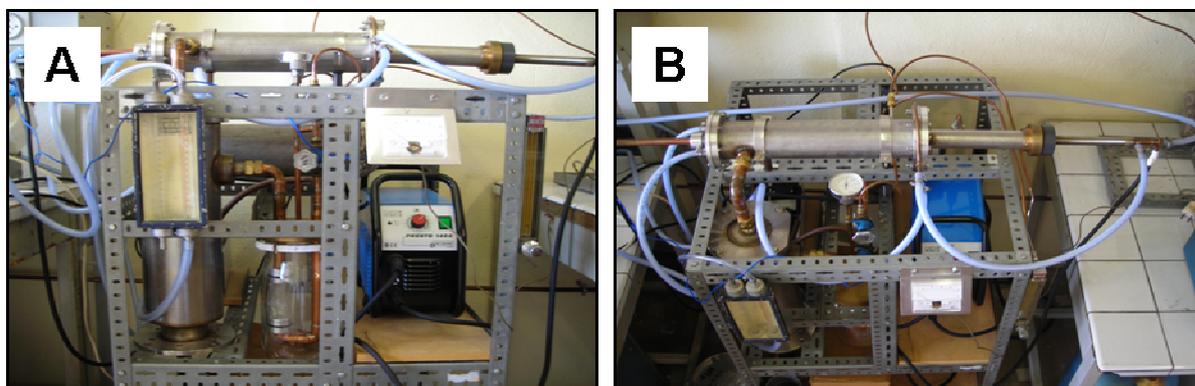


Figure II-1: Photographies du montage de synthèse par arc électrique utilisé au sein du laboratoire. A : vue de face ; B : vue de dessus.

La figure II-2 représente un schéma technique du dispositif de synthèse par arc électrique avec ses différents systèmes constitutifs.

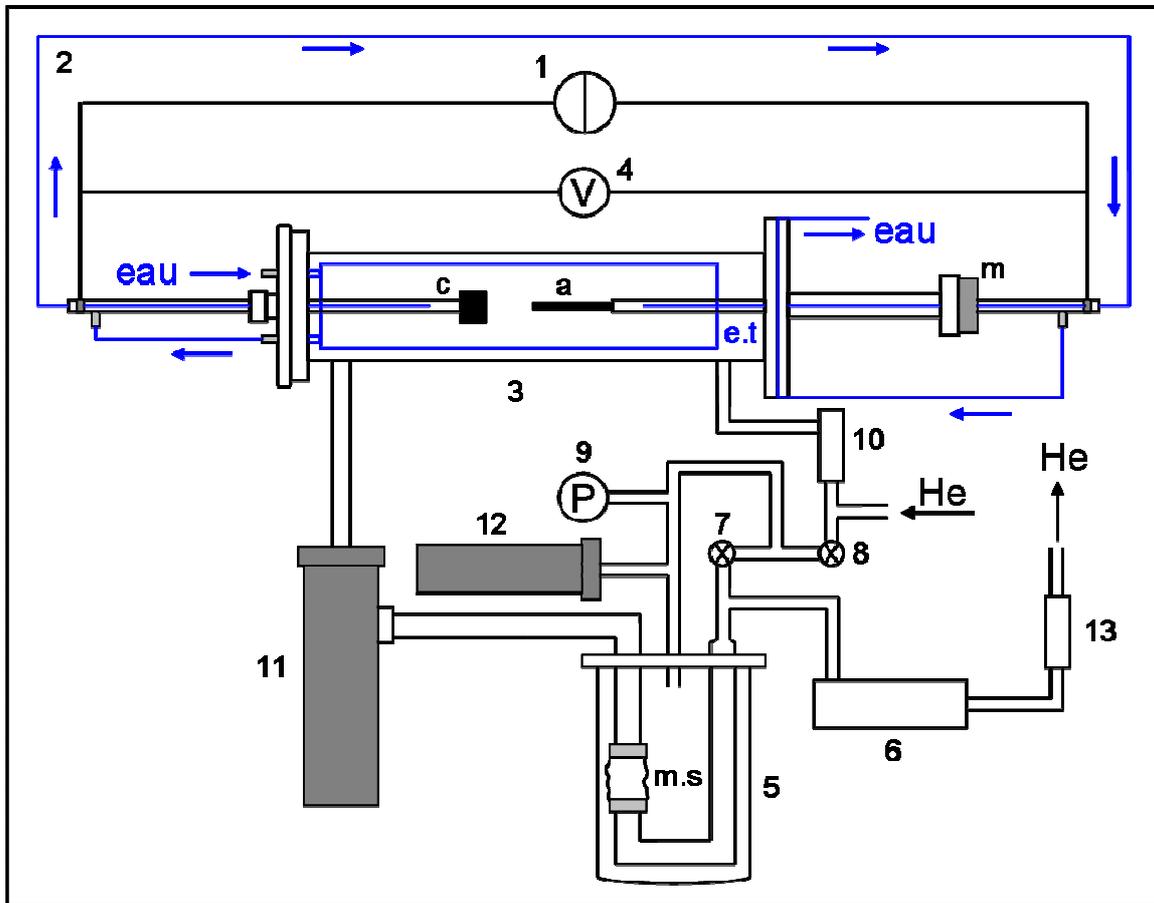


Figure II-2: Schéma du dispositif arc électrique pour la synthèse de SWCNTs. 1- générateur de courant continu ; 2-circuit d'eau ; 3- enceinte de synthèse (c : cathode, a : anode, e.t : écran thermique, m : molette) ; 4- voltmètre ; 5- réacteur en verre (m.s : membrane souple) ; 6- pompe à membrane ; 7 et 8- vannes ; 9- manovacuumètre ; 10- débitmètre ; 11- filtre à particules ; 12- réservoir de pression de référence ; 13- débitmètre.

Les différentes parties du montage de synthèse sont décrites ci-dessous:

- L'alimentation électrique. Il s'agit d'un générateur de courant continu (1), poste de soudage Presto 140G, pouvant fonctionner entre 10 et 140 A. Le courant délivré par l'alimentation permet de vaporiser la source de carbone (graphite) lorsque l'arc est établi. Sur le montage, le générateur est branché de part et d'autre du réacteur avec deux tiges en cuivre (diamètre 15 mm, longueur 550 mm) sur lesquelles les deux électrodes sont fixées à l'intérieur de l'enceinte de synthèse.

- Le circuit de refroidissement. Le circuit d'eau (2) sert à refroidir la température des parois du réacteur car ce procédé implique des températures de gaz relativement élevées (supérieure à 1000 °C). La circulation d'eau se fait selon le parcours indiqué en bleu.

- L'enceinte de synthèse. Il s'agit d'une enceinte cylindrique (3) en inox (diamètre intérieur 80 mm, épaisseur 7 mm, longueur 400 mm) soudée à deux disques (diamètre extérieur 150 mm, épaisseur 15 mm). Deux brides (diamètre extérieur 150 mm, épaisseur 10 mm) viennent se fixer hermétiquement sur les disques latéraux. A l'intérieur, les deux électrodes, anode (a) et cathode (c), sont séparées de la paroi de l'enceinte par un écran thermique (e.t). Ce dernier est un cylindre coaxial en cuivre (diamètre 54 mm, épaisseur 1 mm, longueur 350 mm) refroidi par circulation d'eau (serpentin en cuivre sur sa face extérieure). Cet écran permet de confiner le plasma autour des électrodes et de réduire ainsi le phénomène de gradient de température.

- L'anode (barreau de graphite de diamètre 6,15 mm et de longueur 152 mm) et la cathode (cylindre en graphite de diamètre 27 mm et de longueur 20 mm) sont fixées sur deux tiges en cuivre et positionnées au centre du réacteur à 1 cm environ l'une de l'autre. Ces tiges sont creuses et parcourues en leur centre par une circulation d'eau pour être refroidies. L'anode et la tige sur laquelle elle est maintenue, forment une électrode mobile montée sur un système à vis (dont le pas est de 1,5 mm). Etant donné que l'anode est vaporisée progressivement au cours de la synthèse, nous utilisons la molette (m) pour faire avancer manuellement l'anode vers la cathode. En contrôlant la tension à l'aide du voltmètre (4), nous pouvons maintenir l'arc allumé et réduire les fluctuations de la puissance de l'arc.

- Le système de contrôle de pression et de flux du gaz. La synthèse se déroule sous atmosphère inerte (hélium) et en dépression. Le système de régulation de la pression est un réacteur en verre (5) qui est relié d'un côté à l'enceinte de synthèse par l'intermédiaire d'un filtre à particules (11) et de l'autre à une pompe à membrane (6). La pression dans le réacteur est mesurée grâce à un manovacuumètre de précision « à lame acier » (9). La membrane souple (m.s) sert, après avoir fait au préalable le vide dans l'enceinte, à contrôler visuellement la remontée en pression. Quant au flux d'hélium en entrée du réacteur, il est réglé à l'aide d'un débitmètre (10).

Le fonctionnement pratique du montage pour la procédure de synthèse et les conditions expérimentales utilisées sont détaillés dans le paragraphe suivant.

II.1.2. Conditions expérimentales de synthèse

Les conditions expérimentales que nous avons utilisées pour la synthèse par arc électrique s'inspirent des travaux de thèse de C. Journet [*Journet C. 1998*].

II.1.2.a. Le mélange catalytique

Il est indispensable d'utiliser des catalyseurs métalliques pour la croissance de CNTs de type mono-feuillet. Le système de catalyseurs nickel/yttrium permet d'obtenir les meilleurs échantillons de SWCNTs, en matière de qualité et de quantité [*Journet C. 1997*]. Nous avons donc utilisé le même système pour effectuer nos synthèses. L'origine et les caractéristiques du nickel, de l'yttrium et du graphite utilisés pour la préparation du mélange catalytique ainsi que les barreaux de graphite utilisés comme anode sont indiqués dans le tableau II-1, ci-dessous.

éléments présents dans le mélange catalytique	
carbone	graphite poudre SFG6 (synthesized flake graphite 6 μ m) - Timcal
nickel	nickel powder 3 μ m-99,7 % - Sigma Aldrich-flacon 100 g
yttrium	yttrium powder 40 mesh-99,90 % - Acros organics
élément de l'anode	
carbone	barreau de graphite diamètre 6,15 mm-longueur 152 mm 99,9995 % (metal basis) - Alfa Aesar

Tableau II-1: Nature, origine et caractéristiques des éléments du mélange catalytique et de l'anode

Nous avons veillé à ce que la taille initiale des particules métalliques et de graphite soit relativement faible. Cela facilite l'homogénéisation du mélange catalyseurs/graphite au moment de sa préparation. La taille et la morphologie des composants du mélange catalytique ont été observées par MEB (figure II-3). Les particules de nickel ont un diamètre compris entre 1 et 3 μ m. Celles d'yttrium ont la forme de copeaux et leurs dimensions sont de l'ordre de quelques centaines de μ m. Le graphite se présente lui en plaquettes de taille de 2 à 5 μ m de côté.

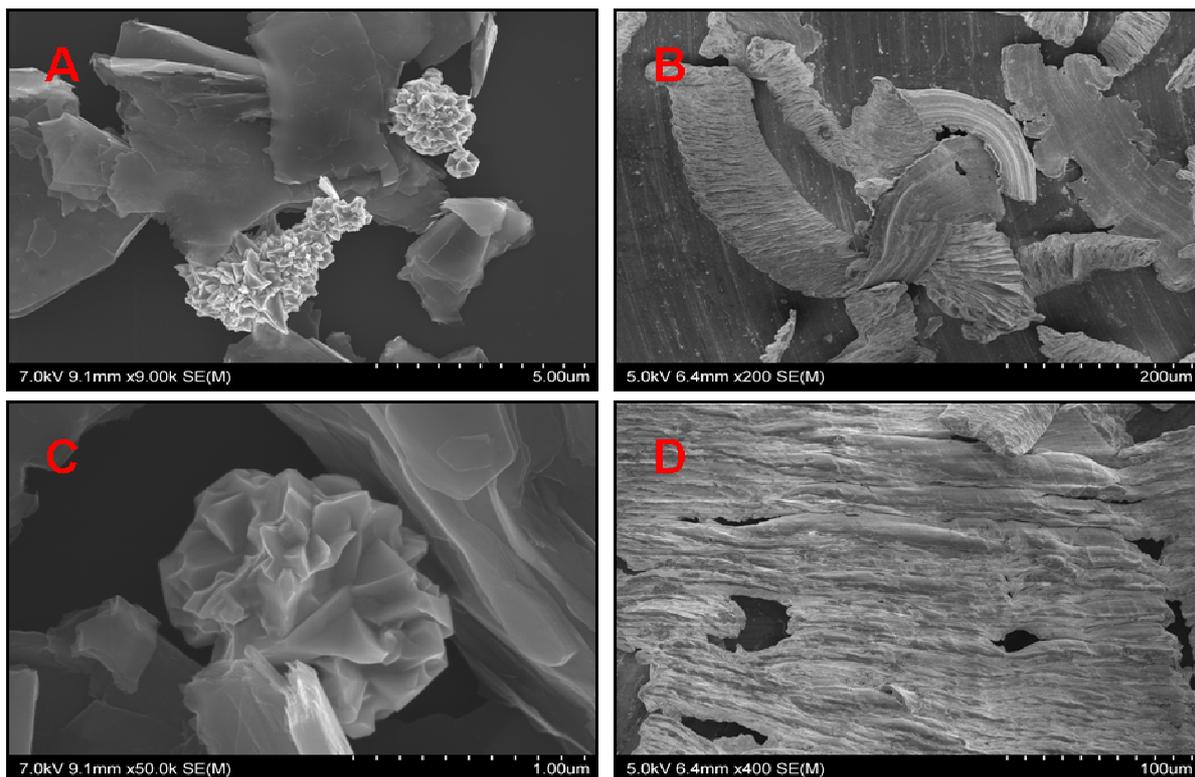


Figure II-3: Images obtenues par MEB des composants du mélange catalytique.

A et C : particules de nickel et de graphite ; B et D : particules d'yttrium.

Pour les synthèses de C. Journet et ses collaborateurs [**Journet C. 1997**], les proportions atomiques utilisées en Ni/Y/C sont respectivement de 4,2/1/94,8 %at. (C0). Il est important de dire que cette composition tient compte du graphite pur contenu dans les parois de l'anode [**Journet C. 1998**]. L'anode est un barreau de graphite percé en son centre et rempli avec le mélange catalytique. En faisant l'hypothèse que tout le nickel et l'yttrium de la composition C0 se retrouve après la synthèse dans l'échantillon de CNTs, cela signifie que la proportion en impuretés métalliques présentes dans l'échantillon obtenu, pourrait être relativement élevée. Par conséquent, nous avons décidé de diminuer les proportions en catalyseurs de nos mélanges catalytiques C1 et C2, tout en conservant le rapport atomique Ni/Y de 4,2/1 %at. (équivalent à un rapport massique de 2,8/1 %mass.). Le tableau II-2, ci-dessous, donne les proportions atomiques et massiques des métaux et du carbone (anode comprise) dans les trois cas considérés. Pour déterminer les proportions Ni/Y/C exactes de C1 et C2, nous les avons calculées en tenant compte de la masse de mélange catalytique Ni/Y/C incorporé dans l'anode et de la masse utile de graphite contenue dans les parois.

mélange catalytique	élément	proportion atomique (%at.)	proportion massique (%mass.)
C0	nickel	4,2	17
	yttrium	1	6
	carbone	94,8	77
C1	nickel	1,2	5,3
	yttrium	0,3	1,9
	carbone	98,5	92,8
C2	nickel	0,6	2,7
	yttrium	0,1	0,9
	carbone	99,3	96,4

Tableau II-2: Proportions atomiques et massiques des constituants pour les systèmes Ni/Y/C. C0 composition catalytique [Journet C. 1997] ; C1 et C2 compositions catalytiques utilisées pour nos synthèses en laboratoire.

A partir de ces proportions en catalyseurs et graphite, nous avons effectué plusieurs synthèses afin de produire des échantillons bruts de SWCNTs d'environ quatre à cinq grammes. Seulement, deux synthèses ont été réalisées avec C1 et les autres en utilisant C2. La composition C2 a rapidement été préférée à la composition C1 car la qualité des échantillons produits (évaluée par MET) était sensiblement la même tout en utilisant moins de catalyseur. Nous avons ainsi pu mettre en œuvre plusieurs séries de traitements à partir de ces échantillons de départ.

II.1.2.b. Préparations avant synthèse

Au préalable, le barreau est percé sur une longueur de 117 mm et un diamètre de 4 mm pour pouvoir le remplir de mélange catalytique. Une fois pesée la quantité de Ni, Y et de graphite, les constituants sont dispersés à l'aide d'un mortier pour former un mélange. Celui-ci est pilé afin de bien disperser les particules métalliques dans tout le graphite. Le tube de graphite est ensuite rempli progressivement par petites quantités du mélange que nous tassons à l'aide d'une tige. L'homogénéisation et le compactage du mélange sont faits avec soin parce qu'ils sont garants d'une bonne stabilité de l'arc électrique pendant la synthèse.

Avant de commencer la réaction de synthèse, l'anode (tube de graphite rempli) et la cathode sont fixées et placées au centre de l'enceinte de synthèse (cf. figures II-1 et II-2 (3)) à environ 1 cm l'une de l'autre. Les câbles du générateur sont fixés sur les extrémités des tiges en cuivre. Les tuyaux pour la circulation d'eau sont branchés pour refroidir le réacteur pendant la synthèse. Pour purger le montage de l'air qu'il contient, la pompe à membrane est allumée et la vanne (7) est ouverte. Nous pouvons suivre la diminution de la pression grâce au manovacuumètre. Une fois le vide maximum atteint dans le réacteur par la pompe à membrane (160 torr), la vanne (7) est fermée et l'hélium est introduit dans le montage. Son flux est ajusté à l'aide du débitmètre (10) et nous ouvrons la vanne (8). Pour ne pas remonter trop vite en pression dans le réacteur, nous nous servons du système de régulation de pression.

A l'allumage du générateur, la différence de potentiel entre l'anode et la cathode est environ égale à 60 V. L'arc n'est pas établi. Pour l'amorcer, on avance manuellement l'anode vers la cathode jusqu'à l'observation d'une chute de tension. Un bruit caractéristique indique la présence de l'arc. La vitesse d'avancement de l'anode est modulée en fonction de la tension mesurée qui est maintenue entre 35 et 40 V pendant la synthèse. La synthèse est terminée lorsque toute l'anode est consommée. Les conditions expérimentales utilisées pour toutes les synthèses réalisées sont indiquées dans le tableau II-3.

paramètre	valeur
courant	100 A
pression dans l'enceinte de synthèse	660 torr
débit d'hélium	100 mL/min
tension lorsque l'arc est établi	35-40 V
durée de la synthèse	3-10 min

Tableau II-3: Conditions expérimentales utilisées pour les synthèses de SWCNTs par arc électrique.

Pour récupérer les produits de synthèse, la chambre de réaction doit être déconnectée du dispositif avant son ouverture. Comme les CNTs sont des nanomatériaux qui peuvent être potentiellement toxiques, l'extraction des produits est effectuée en sac à gants afin d'éviter tout risque d'inhalation ou contact avec la peau.

Les produits de la réaction se présentent sous forme de solides d'aspect différent (plus ou moins divisé) et déposés à des endroits spécifiques du réacteur. Dans un premier temps,

nous procédons à leur récupération de façon séparée. Cinq échantillons différents sont ainsi obtenus. Ils sont ensuite caractérisés par MET.

II.1.3. Echantillons obtenus après synthèse par arc électrique

II.1.3.a. Description des produits de synthèse

Le schéma ci-dessous (figure II-4) indique la localisation dans l'enceinte de synthèse des cinq produits obtenus.

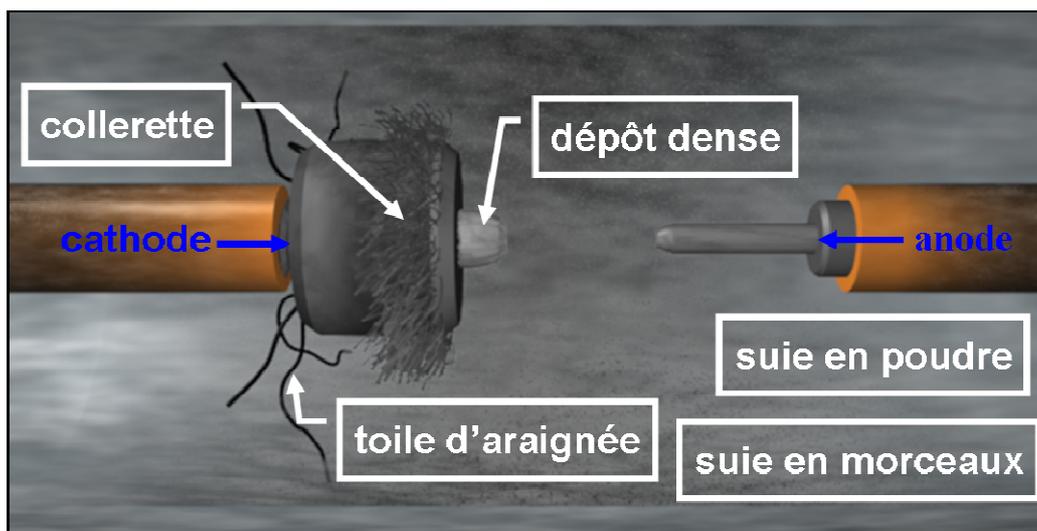


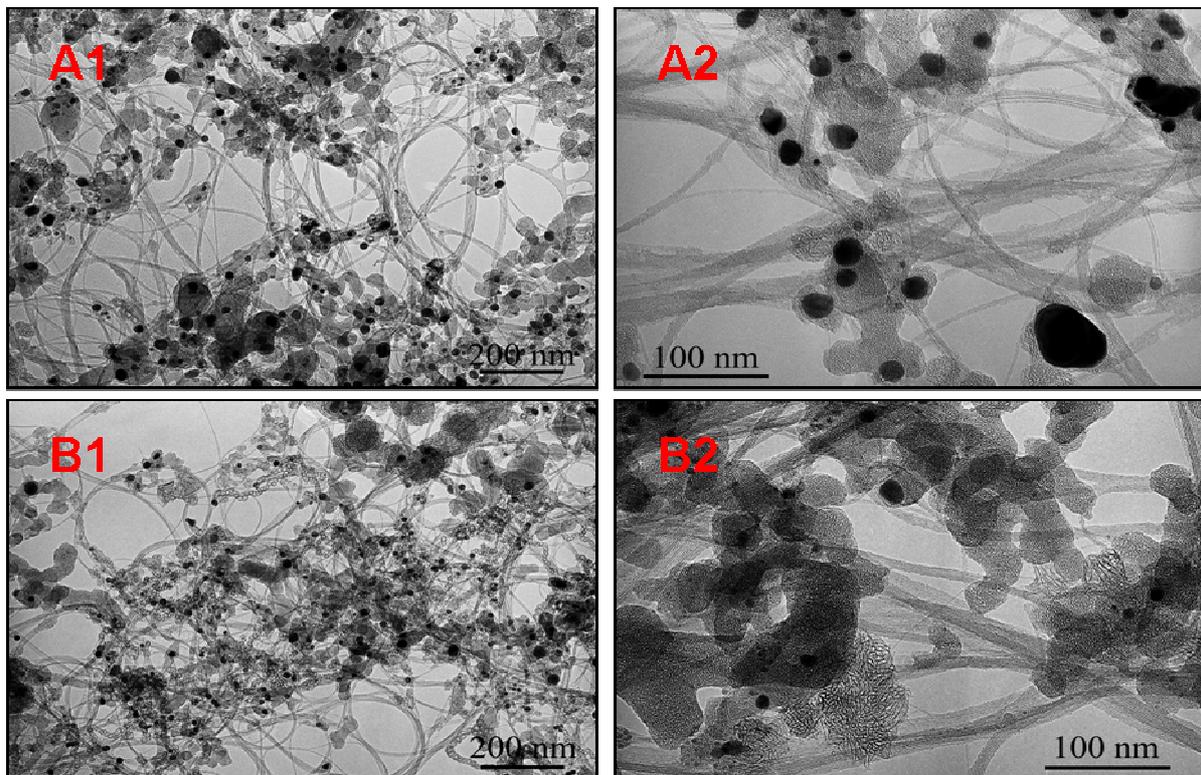
Figure II-4: Représentation et localisation des différents types de produits obtenus dans l'enceinte après synthèse.

Les produits obtenus sont nommés selon leur aspect visuel :

- La « collerette » est le produit qui est connu pour contenir des SWCNTs. Comme son nom l'indique, elle se présente sous la forme d'une couronne de copeaux noirs entourant la cathode.
- La « toile d'araignée », de couleur noire, se trouve souvent à l'arrière de la collerette. Elle a un aspect fibreux et collant. Sa quantité est limitée.

- Le « dépôt dense » se trouve dans l'axe de l'anode. Il se présente sous la forme d'un cylindre de couleur grise et sous une forme moins divisée que les autres produits.
- Les autres suies sont localisées sur la paroi de l'écran thermique et sur les fixations des électrodes. Elles se présentent sous deux aspects différents. La « suie en poudre » est d'un aspect friable alors que la « suie en morceaux » est d'un aspect plus compact. Nous avons pris soin de les séparer après les avoir extraites de l'enceinte de synthèse.

La figure II-5 montre des images obtenues par MET et caractéristiques pour chacun des produits de synthèse obtenus. Comme nous pouvons le voir, les produits collerette, toile d'araignée et suie en morceaux ont un aspect similaire. Ils contiennent tout les trois des SWCNTs assemblés en faisceau en proportion relativement importante. Des impuretés carbonées de différente nature ainsi que des particules métalliques sont présentes. En revanche pour la suie en poudre, la concentration relative des CNTs est plus faible. Le produit appelé dépôt dense se compose essentiellement de MWCNTs et d'impuretés notamment carbonées. Peu de particules métalliques sont visibles dans ce produit.



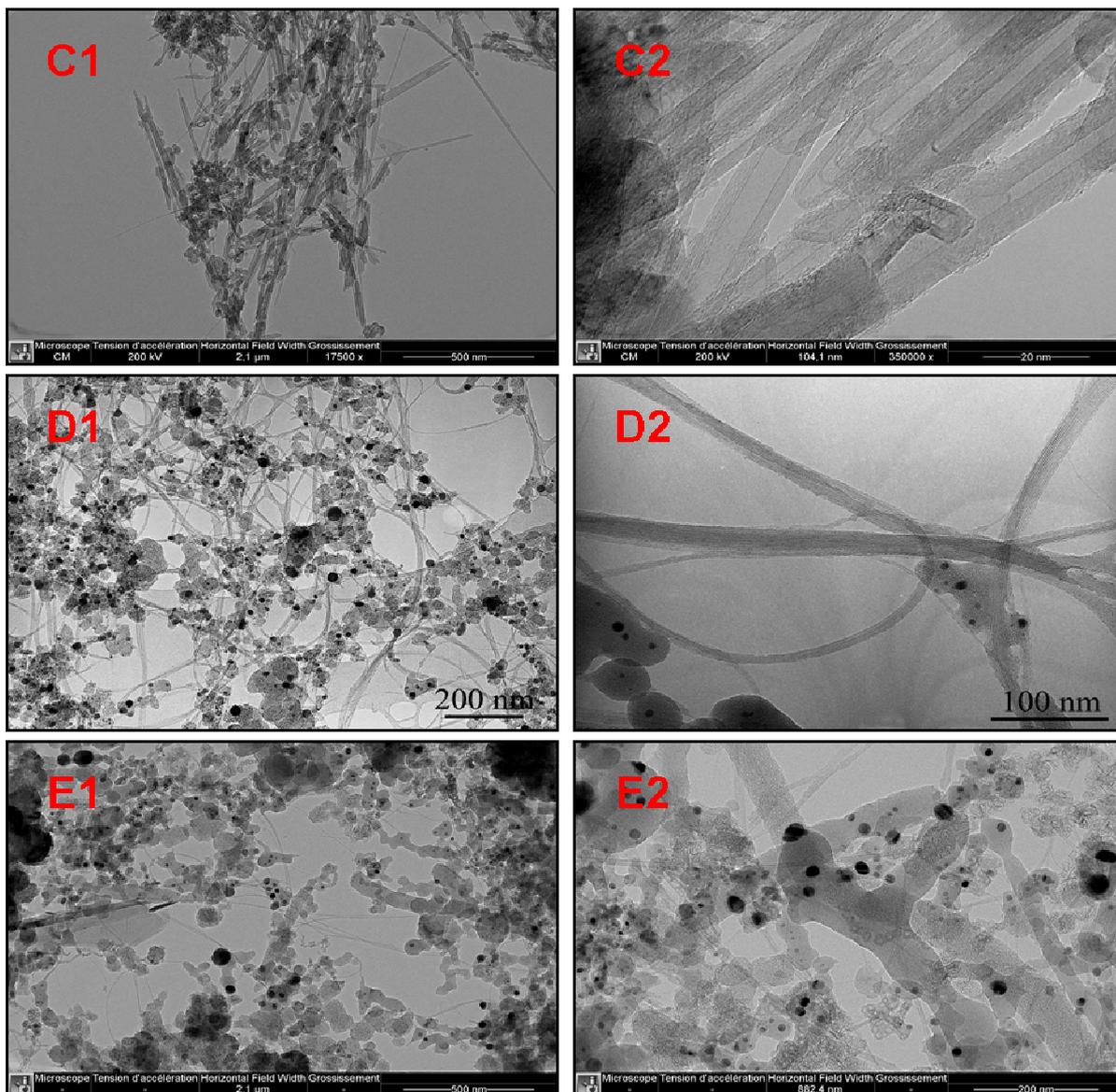


Figure II-5: Images obtenues par MET avec deux grossissements différents et caractéristiques des produits de synthèse. A1 et A2 : collerette ; B1 et B2 : toile d'araignée ; C1 et C2 : dépôt dense ; D1 et D2 : suie en morceaux ; E1 et E2 : suie en poudre.

Le tableau II-4 donne l'abondance relative moyenne (%mass.) de chaque produit extrait de l'enceinte de synthèse, la présence ou non de CNTs et le type de CNTs produits.

produit obtenu	abondance relative moyenne (%mass.)	type de CNTs présents
collerette	5,1	SWCNT
toile d'araignée	0,3	SWCNT
dépôt dense	51,6	MWCNT
suie en morceaux	11,0	SWCNT
suie en poudre	32,0	SWCNT (quantité faible)

Tableau II-4: Abondance relative moyenne et type de CNTs présents dans les produits de synthèse.

II.1.3.b. Préparation des échantillons de SWCNTs

Avant de constituer nos échantillons bruts de SWCNTs, nous avons en premier lieu sélectionné selon deux critères les produits de synthèse en les analysant par MET. Nous avons basé notre premier critère sur la quantité apparente en SWCNTs par rapport aux impuretés carbonées. Comme nous l'avons vu précédemment, les échantillons de SWCNTs synthétisés par arc électrique contiennent une quantité non négligeable d'impuretés. Second point, nous avons évalué la qualité et la taille des faisceaux de SWCNTs. De cette manière, l'analyse systématique par MET a permis d'écarter de l'échantillon final, les produits de synthèse ne satisfaisant pas ces deux critères. Pour cela, l'analyse par MET a été réalisée à deux niveaux. Les observations à faible grossissement permettent de visualiser la quantité apparente en SWCNTs par rapport aux impuretés alors que les observations réalisées à plus fort grossissement permettent de se rendre compte de la qualité des faisceaux.

Une fois les produits sélectionnés, nous les avons mélangés et homogénéisés dans un sac à gants à l'aide de pinces. Les morceaux les plus gros ont été réduits en taille. En procédant de cette manière, nous avons pu garder l'échantillon dans un état aéré. Les deux échantillons de SWCNTs obtenus sont nommés **ARC-labo1** et **ARC-labo2**. L'échantillon Arc-labo1 a été préparé en utilisant les produits issus des deux synthèses réalisées à partir de la composition C1 et de six synthèses effectuées selon la composition C2. Pour élaborer l'échantillon ARC-labo2, neuf synthèses en utilisant la composition C2 ont été nécessaires. La caractérisation de ces échantillons fait l'objet du paragraphe suivant.

II.1.4. Caractérisation des échantillons de SWCNTs produits

II.1.4.a. Observations par MET

Des images obtenues par MET avec des grossissements différents et caractéristiques des échantillons ARC-labo1 et ARC-labo2 sont présentées respectivement sur les figures II-6 et II-7.

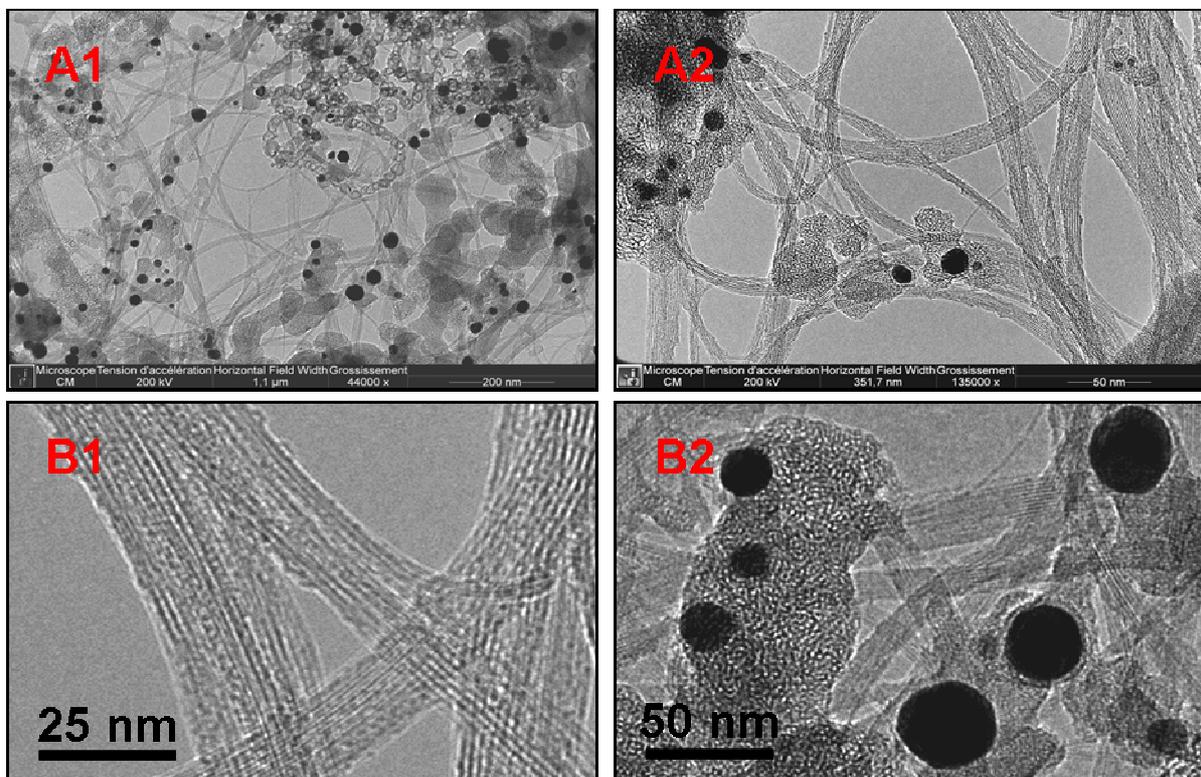


Figure II-6: Images obtenues par MET et typiques de l'échantillon de SWCNTs ARC-labo1. A1 et A2 : observation de l'aspect général de l'échantillon à faible grossissement ; B1 et B2 : observation des faisceaux de SWCNTs et des impuretés à plus fort grossissement.

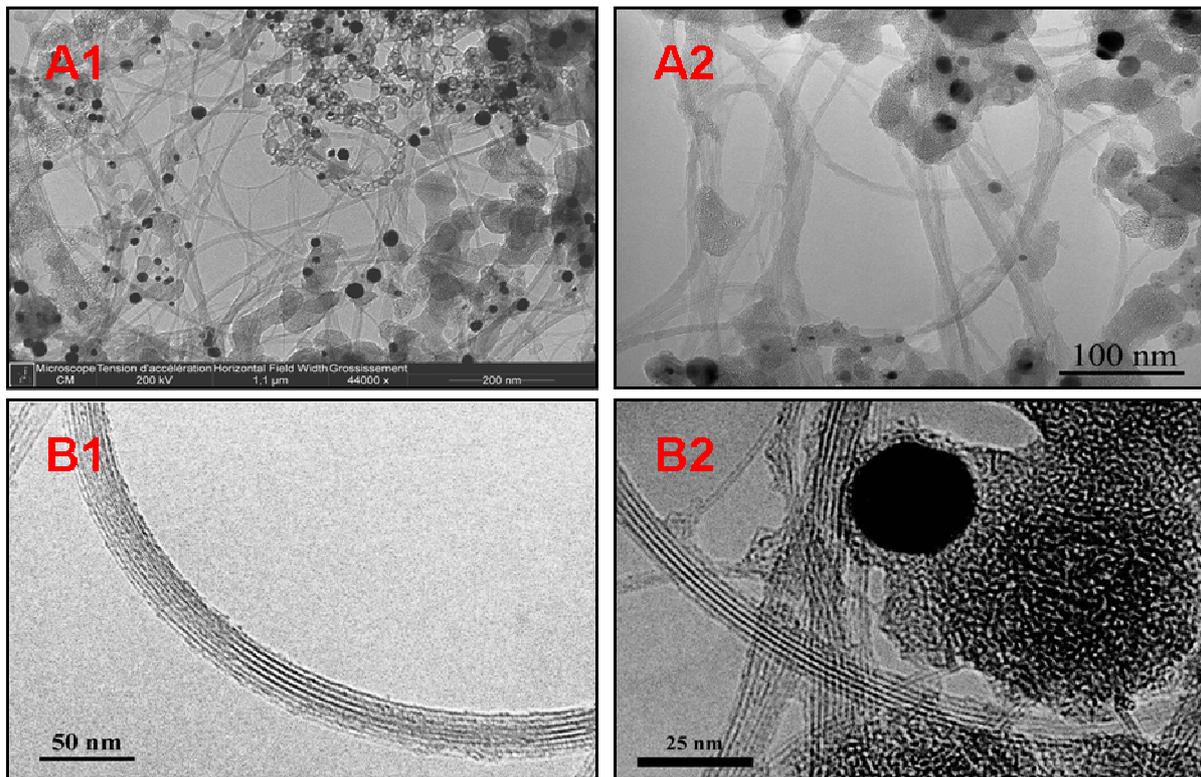


Figure II-7: Images obtenues par MET et représentatives de l'échantillon de SWCNTs ARC-labo2. A1 et A2 : observation de l'aspect général de l'échantillon à faible grossissement ; B1 et B2 : observation des faisceaux de SWCNTs et des impuretés à plus fort grossissement.

L'observation à faible grossissement (figures II-6 et II-7, A1 et A2) donne une information générale sur la composition des échantillons. Les objets allongés qui sont des faisceaux regroupent un grand nombre de SWCNTs (souvent plusieurs dizaines, voire centaines de nanotubes). Ces faisceaux ont une longueur de l'ordre de plusieurs microns ou même plusieurs dizaines de microns (non mesurable par MET). Leur diamètre est variable (le plus souvent plusieurs dizaines de nm) et dépend du nombre de SWCNTs qu'ils contiennent. A un grossissement plus fort, les parois des CNTs dans les faisceaux apparaissent de façon nette (figure II-7, B1 et B2). Cette observation permet d'affirmer que la structure des CNTs contient relativement peu de défauts. Sur les bords des faisceaux, les parois des nanotubes semblent moins nettes. Cela ressemble à une couche de carbone amorphe déposée sur les parties extérieures des faisceaux.

Lorsque l'extrémité d'un faisceau est orientée favorablement, nous pouvons voir que les CNTs sont disposés selon un réseau hexagonal compact (figure II-8). La mesure du diamètre

moyen observé est de l'ordre de 1,35 nm, ce qui est typiquement la valeur de diamètre des CNTs obtenus par cette méthode de synthèse [Journet C. 1997].

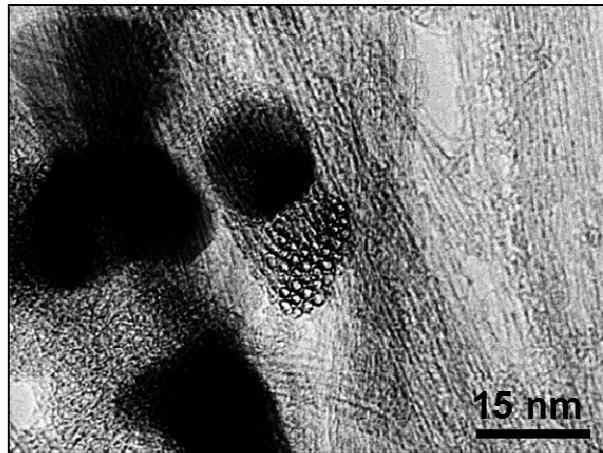


Figure II-8: Image obtenue par MET d'une section d'un faisceau de SWCNTs.
Le réseau hexagonal compact y est visible.

Les autres espèces observées sont des impuretés carbonées et des particules métalliques. La figure II-9 montre une image obtenue par MET focalisée sur celles-ci.

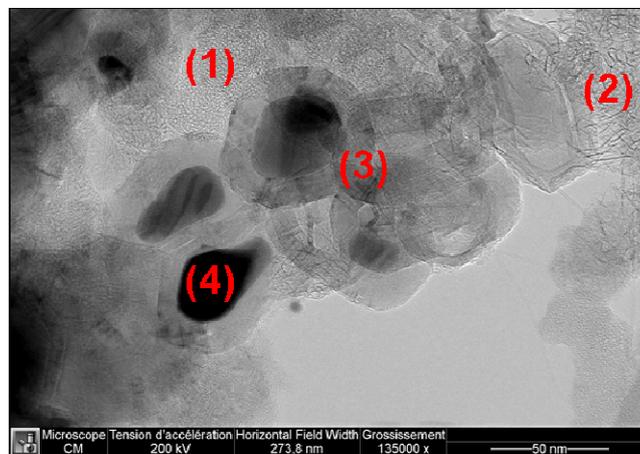


Figure II-9: Image obtenue par MET des impuretés typiques d'un échantillon de SWCNTs synthétisés. (1) : carbone amorphe ; (2) : graphite ; (3) : coque multi-couche ; (4) : particule métallique.

La situation des impuretés carbonées est complexe dans ce type d'échantillon. Elles présentent des structures très diverses d'organisation du carbone mais aussi une distribution en taille très large. Mais, nous pouvons tenter de les classer en trois catégories selon leur degré d'organisation:

- Des particules mal organisées souvent regroupées sous la dénomination « carbone amorphe ». Ces structures dites en « peau d'orange » sont identifiables sur les images (figures II-6 et II-7 B2 et figure II-9 (1)).
- Des particules localement bien cristallisées de type graphite qui peuvent se présenter selon une structure en « papier plié » (figure II-9 (2)).
- Des particules carbonées organisées en coques multi-couches vides qui peuvent être assemblées en chapelet (figure II-6 A1) ou autour d'une particule de catalyseur (figures II-6 et II-7 B2 et figure II-9 (3)).

Les impuretés métalliques se présentent sous la forme de particules plus ou moins sombres. Elles sont enfermées dans des coques carbonées multicouches qui agissent comme des boucliers (figures II-6 et II-7 B2 et figure II-9 (4)). Cela a pour effet de limiter fortement leur accessibilité. Les rendements des procédures de purification sont défavorablement influencés par cette configuration de catalyseurs entourés par des coques carbonées multicouches comme nous le verrons plus tard.

II.1.4.b. Analyse thermogravimétrique sous air

Comme décrit dans le chapitre I, nous avons employé l'ATG pour déterminer la proportion en impuretés métalliques et connaître le comportement thermique de l'échantillon. Nous souhaitons savoir quels sont les domaines de stabilité thermique de chaque espèce carbonée de l'échantillon, entre carbone amorphe, CNTs et espèces graphitiques.

La sélection des produits de synthèse puis la préparation de l'échantillon ont été effectuées avec le plus grand soin possible. Mais, afin d'évaluer la dispersion des mesures, nous avons procédé à plusieurs analyses de l'échantillon dans les mêmes conditions. Nous décrivons tout d'abord le comportement général observé sur un seul thermogramme.

La figure II-10 présente un thermogramme de l'échantillon ARC-labo1.

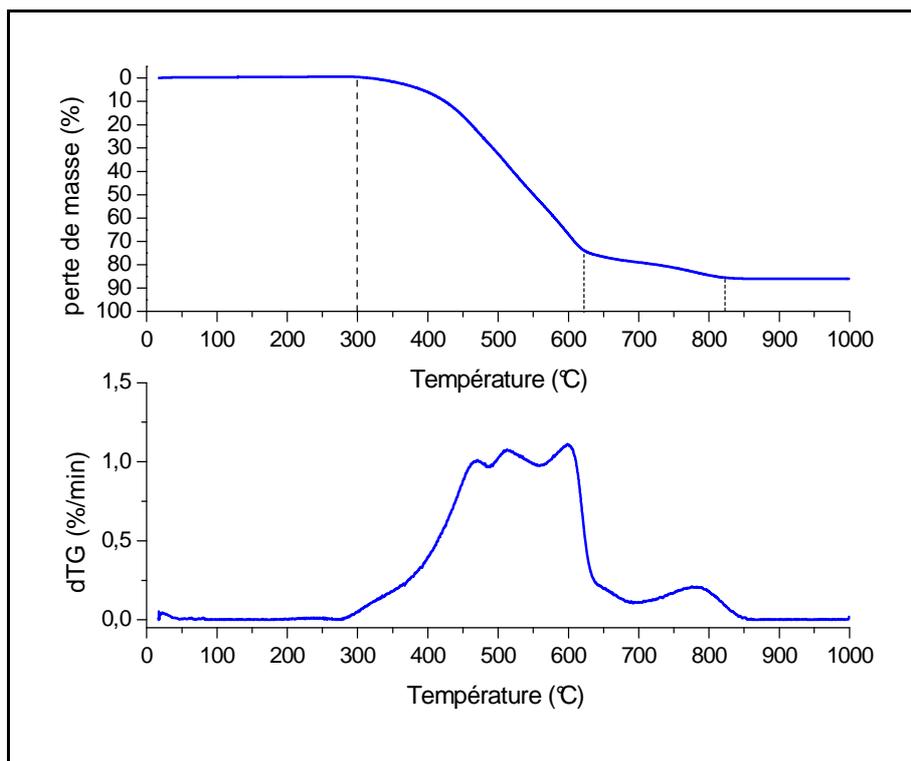


Figure II-10: Thermogramme obtenu par ATG sous air de l'échantillon ARC-lab01.

Il est possible de décrire l'allure de la variation de la perte de masse de l'échantillon par quatre domaines successifs lorsque la température augmente :

- Entre la température ambiante ($T_{\text{amb}}=20\text{ °C}$) et environ 300 °C , nous pouvons remarquer une légère augmentation de la masse qui peut-être due à la prise de masse accompagnant l'oxydation des catalyseurs présents dans l'échantillon.
- Dans le domaine suivant, de 300 à 625 °C environ, nous observons une diminution significative de la masse de l'échantillon. A partir de 400 °C , la perte de masse augmente fortement en fonction de la température. Ce domaine de température correspond à la décomposition thermique du carbone amorphe et des SWCNTs.
- De 625 à 825 °C , un autre domaine est identifiable. Dans ce domaine, ce sont probablement les espèces bien organisées de type graphitique qui sont brûlées.
- Au-delà de 825 °C , la perte de masse se stabilise et n'évolue plus. La perte de masse résiduelle mesurée habituellement à 1000 °C correspond à la proportion des catalyseurs (nickel et yttrium) présents sous forme d'oxydes métalliques. Elle sert à calculer la proportion initiale de catalyseurs dans l'échantillon (cf. paragraphe II-3).

Si nous analysons à présent la dérivée de la perte de masse, en particulier dans le domaine 300-650 °C, nous observons trois pics qui ressortent à 468 °C, 511 °C et 600 °C. Ils ne sont pas séparés les uns des autres et forment plutôt un massif qui s'étend de 400 à presque 650 °C. A ce stade, il est difficile d'assigner chacune des trois contributions à une espèce carbonée en particulier (carbone amorphe ou CNTs).

La figure II-11 compare le thermogramme précédent (figure II-10) à deux autres thermogrammes de l'échantillon ARC-labo1.

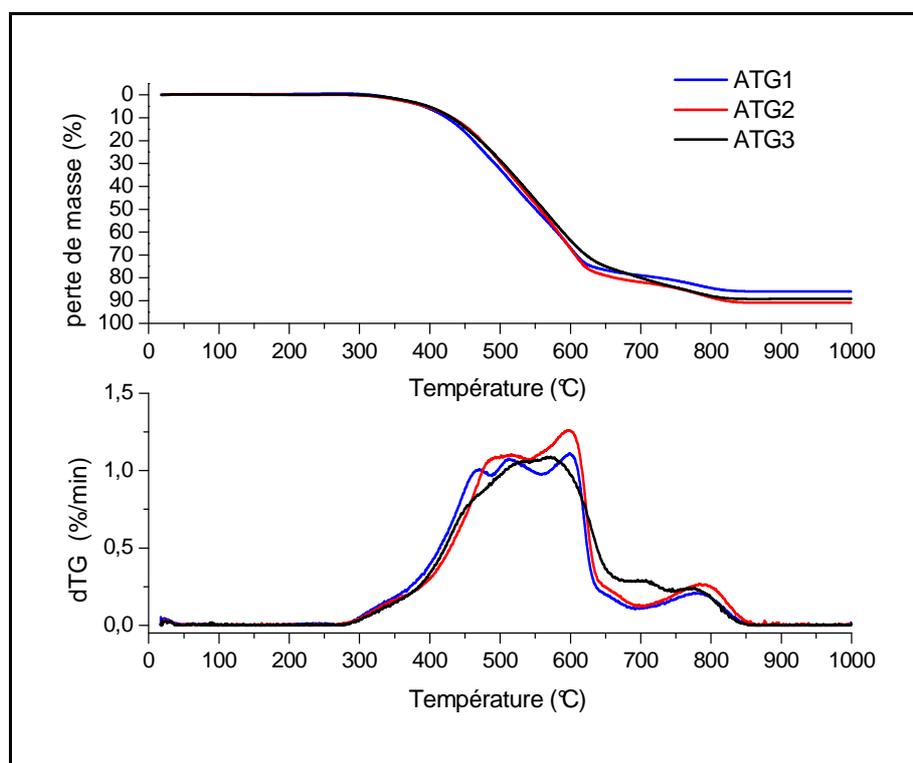


Figure II-11: Thermogrammes obtenus par ATG sous air pour l'échantillon ARC-labo1.

La courbe bleue (ATG1) est celle déjà montrée à la figure II-10 et commentée ci-dessus. En première observation, le profil des courbes de perte de masse sont assez similaires. Mais, de petites différences sont pourtant visibles. En particulier dans le domaine 300-650 °C, alors que sur la courbe dTG de l'ATG1 (en bleu) nous avons observé un comportement en trois étapes, la courbe pour l'ATG2 (en rouge) n'en montre plus que deux et la courbe de l'ATG3 (en noir) une seule. Ceci signifie, comme nous l'avons mentionné précédemment, qu'il est extrêmement difficile pour ce type d'échantillon de discerner grâce à la caractérisation par ATG seule, le domaine de stabilité des SWCNTs de celui du carbone amorphe. Toutefois, le domaine de température du massif observé étant sensiblement le même pour les trois

expériences, nous l'estimons fiable. Nous pouvons noter que la valeur de la perte de masse finale (à 1000 °C) diffère légèrement pour les trois expériences. Cette variation nous permet d'estimer la dispersion des mesures réalisées pour la détermination de la proportion en impuretés métalliques. Nous attribuons en grande partie les différences observées entre les thermogrammes à l'hétérogénéité de l'échantillon.

Le tableau II-5 rassemble les différentes valeurs qui peuvent être extraites des thermogrammes pour l'échantillon ARC-labo1.

ATG n°	perte de masse (%mass.)	proportion d'oxydes métalliques (%mass.)
1	86,0	14,0
2	90,9	9,1
3	89,2	10,8
moyenne		11,3±2,0

Tableau II-5: Perte de masse de l'échantillon et proportion en oxydes métalliques pour chaque thermogramme de l'échantillon ARC-labo1.

Nous déterminons une proportion moyenne de catalyseurs sous forme d'oxydes de 11,3±2,0 %mass. pour l'échantillon ARC-labo1.

De la même façon, la figure II-12 présente trois thermogrammes de l'échantillon ARC-labo2.

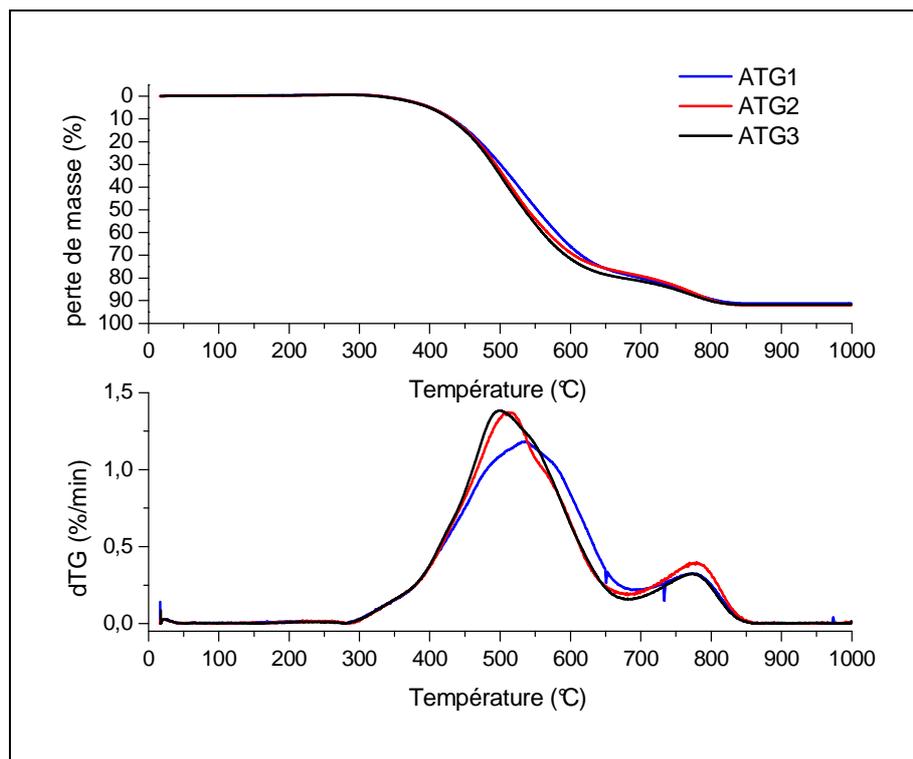


Figure II-12: Thermogrammes obtenus par ATG sous air pour l'échantillon ARC-labo2.

Les thermogrammes obtenus pour cet échantillon sont comparables d'un point de vue de l'allure générale à ceux enregistrés pour l'échantillon ARC-labo1 (figure II-11). Les domaines de températures de combustion des espèces carbonées sont les mêmes.

Le tableau II-6, ci-dessous, donne les valeurs caractéristiques qui sont extraites des thermogrammes.

ATG n°	perte de masse (%mass.)	proportion d'oxydes métalliques (%mass.)
1	91,1	8,9
2	92,1	7,9
3	91,7	8,3
moyenne		8,4±0,4

Tableau II-6: Perte de masse de l'échantillon et proportion en oxydes métalliques pour chaque thermogramme de l'échantillon ARC-labo2.

Les résultats pour l'échantillon ARC-labo2 montrent une proportion moyenne en oxydes métalliques inférieure à celle de l'échantillon ARC-labo1 ainsi qu'un écart-type plus faible. Nous pouvons penser que l'échantillon ARC-labo2 est un peu plus homogène. Une raison possible est que toutes les étapes pour obtenir cet échantillon étaient sans doute mieux maîtrisées que pour l'échantillon précédent. Il faut rappeler aussi que ARC-labo1 compte des produits de synthèse obtenus à partir de deux compositions catalytiques différentes (C1 et C2).

II.2. Echantillons commerciaux de SWCNTs

II.2.1. Echantillon synthétisé par la méthode arc électrique

Afin de comparer la qualité et les caractéristiques des échantillons ARC-labo1 et 2, nous avons analysé un échantillon commercial de SWCNTs qui a également été synthétisé par arc électrique. Cet échantillon a été acheté chez Carbolex Inc. Il est nommé ARC-com.

Les images obtenues par MET, typiques de cet échantillon (figure II-13), montrent un aspect tout à fait comparable à celui des échantillons ARC-labo1 et 2, que ce soit au niveau de la quantité d'impuretés (carbonées et métalliques) ou au niveau de la qualité des parois des nanotubes et de la taille des faisceaux.

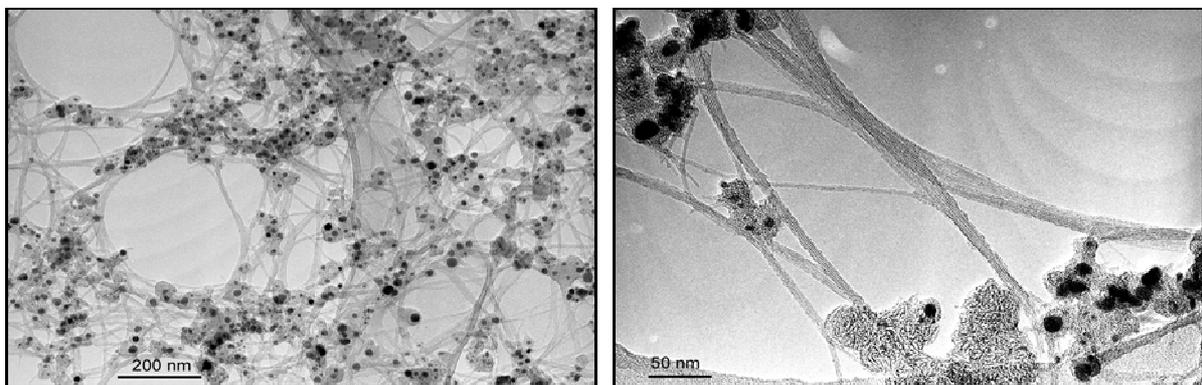


Figure II-13: Images obtenues par MET et caractéristiques de l'échantillon ARC-com.

Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la figure II-14 ci-dessous.

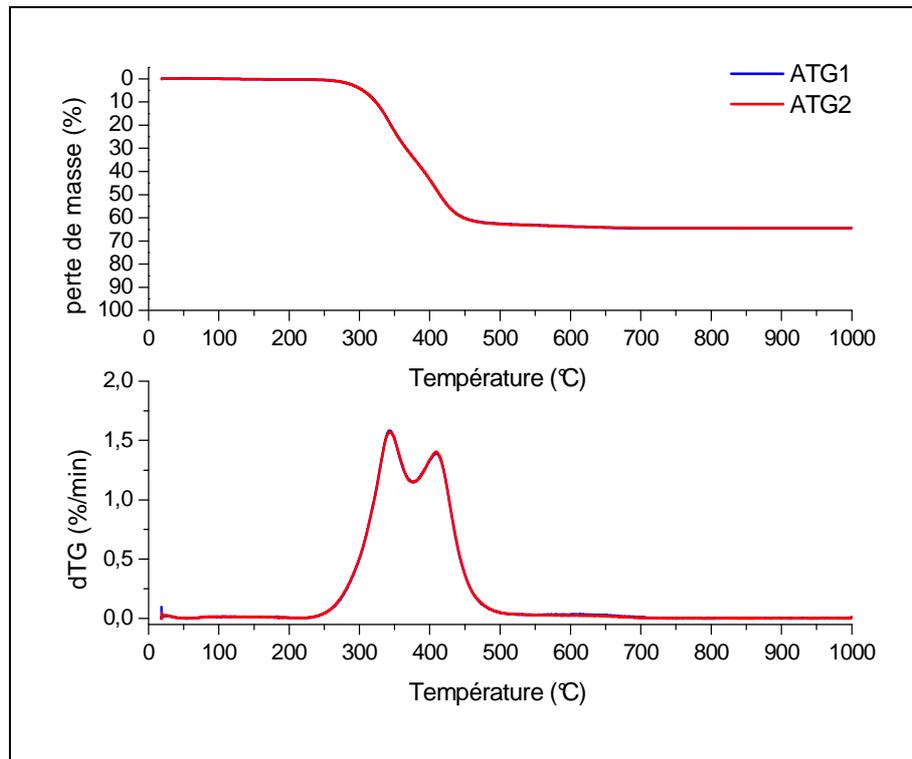


Figure II-14: Thermogrammes obtenus par ATG sous air pour l'échantillon ARC-com.

En tout premier, nous observons que les deux thermogrammes sont pratiquement superposés. L'échantillon ARC-com est sans doute beaucoup plus homogène que nos échantillons. Ceci est vraisemblablement dû aux techniques de préparation des produits après la synthèse, plus efficaces dans l'industrie que la méthode manuelle que nous avons utilisée au laboratoire. La perte de masse des phases carbonées se situe entre 300 et 450 °C. Aucune autre perte de masse n'est enregistrée au-delà. L'intervalle en température de décomposition thermique (250-500 °C) est en tout cas moins étendu par rapport à nos échantillons ARC-labo. Deux pics à 340 °C et 410 °C apparaissent mais ne sont pas nettement séparés. Attribuer ces contributions à la décomposition du carbone amorphe ou à celle des CNTs n'est pas possible à ce stade. Une différence très importante concerne la proportion en résidus métalliques qui est beaucoup plus élevée pour cet échantillon commercial qu'elle ne l'est pour nos échantillons (cf. tableau II-7). Nous savons bien que la quantité d'impuretés métalliques fait diminuer la température de décomposition thermique d'un échantillon.

Le tableau II-7, ci-dessous, donne les valeurs caractéristiques qui sont extraites des thermogrammes de l'échantillon ARC-com.

ATG n°	perte de masse (%mass.)	proportion d'oxydes métalliques (%mass.)
1	64,5	35,5
2	64,4	35,7
moyenne		35,6±0,1

Tableau II-7: Perte de masse de l'échantillon et proportion en oxydes métalliques pour chaque thermogramme de l'échantillon ARC-com.

La proportion moyenne en oxydes métalliques des catalyseurs dans l'échantillon ARC-com vaut 35,6±0,1 %mass.

II.2.2. Echantillon obtenu par la méthode CVD de type HiPco

Nous avons travaillé avec un échantillon CVD synthétisé par la méthode HiPco (cf. chapitre I) et fourni par la société NanoIntegris Inc. Cet échantillon est nommé CVD-com.

Comme attendu, les observations par MET (figure II-15) montrent un aspect de l'échantillon relativement différent de celui des échantillons préparés par la méthode arc électrique. Les SWCNTs sont aussi assemblés en faisceaux. La différence principale concerne les impuretés. Les impuretés carbonées représentent une concentration plus faible que pour les échantillons préparés par arc électrique. Elles se présentent presque exclusivement sous la forme de coques ne contenant que très peu de couches et souvent remplies d'impuretés à base de fer. Les impuretés métalliques sont des particules assez uniformément réparties dont la taille varie de quelques nm à une vingtaine de nm. Il est connu qu'elles se présentent sous la forme de fer métallique mais également d'oxydes et de carbures. Les impuretés à base de fer se retrouvent moins protégées que les impuretés de nickel et yttrium présentes dans les échantillons synthétisés par arc électrique.

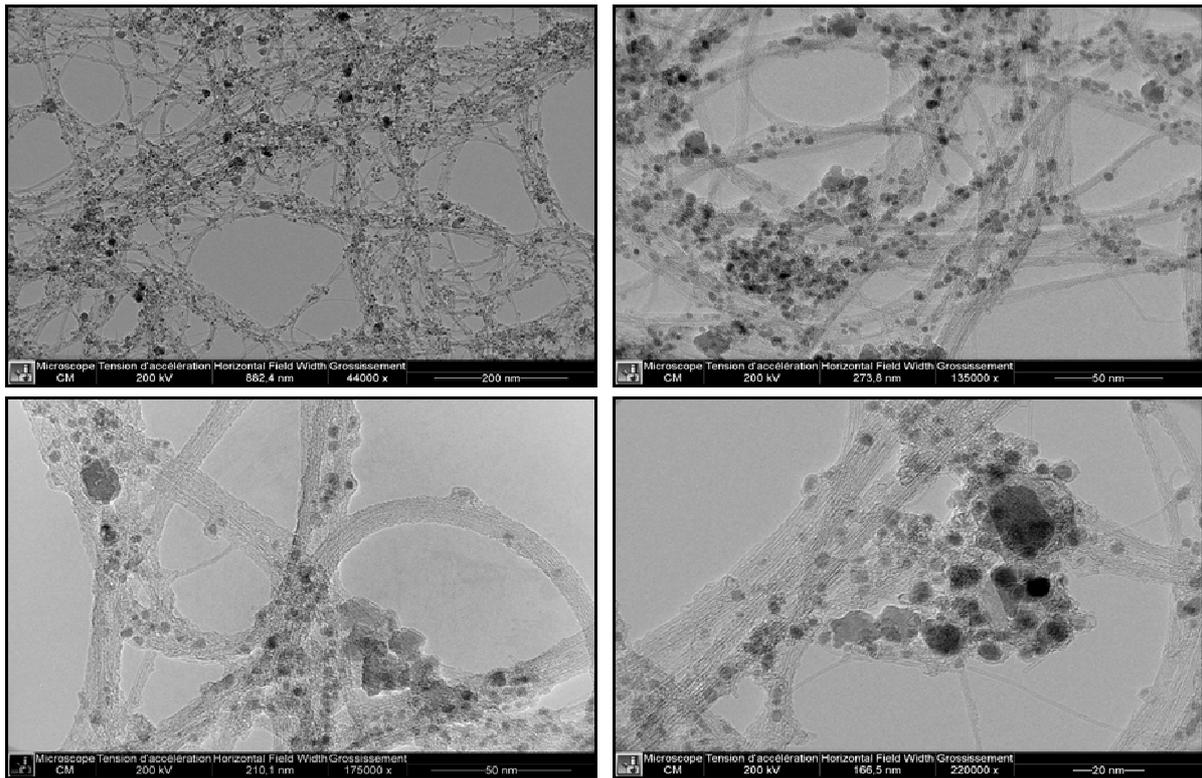


Figure II-15: Images obtenues par MET et typiques de l'échantillon de SWCNTs CVD-com.

La figure II-16 montre les thermogrammes obtenus pour l'échantillon CVD-com.

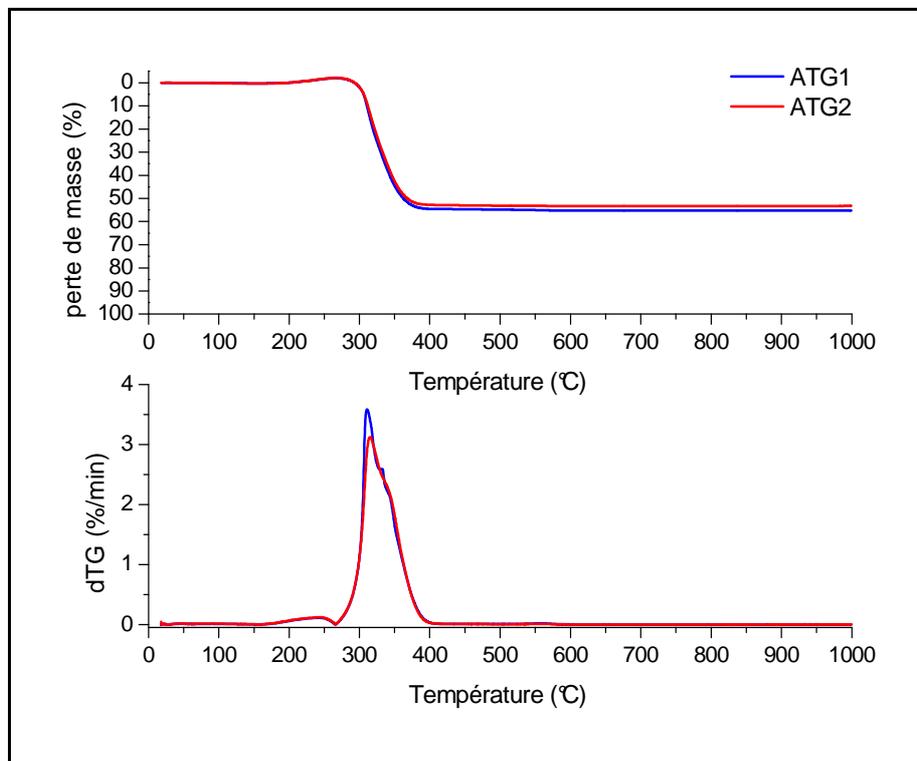


Figure II-16: Thermogrammes obtenus par ATG sous air pour l'échantillon CVD-com.

La perte de masse correspondant aux phases carbonées entre 300 et 400 °C est relativement resserrée en comparaison de celle observée pour les échantillons produits par arc électrique. La prise de masse due à l'oxydation du fer est ici bien visible entre 200 et 300 °C. Cet effet est dû à la proportion élevée de catalyseurs dans l'échantillon. De surcroît, les catalyseurs sont plus accessibles car les coques carbonées multi-couches semblent moins épaisses que dans les échantillons synthétisés par arc électrique.

Le tableau II-8 donne les valeurs que nous pouvons tirer de la figure précédente.

ATG n°	perte de masse (%mass.)	proportion d'oxydes métalliques (%mass.)
1	55,2	44,8
2	53,3	46,7
moyenne		45,8±1,0

Tableau II-8 : Perte de masse de l'échantillon et proportion en oxydes métalliques pour chaque thermogramme de l'échantillon CVD-com.

La proportion moyenne de 45,8±1,0 %mass. d'oxydes métalliques est beaucoup plus élevée que celle obtenue pour les échantillons préparés par arc électrique. Elle est toutefois conforme à la valeur habituellement déterminée pour les échantillons issus de ce type de synthèse.

II.3. Comparaison des échantillons de SWCNTs étudiés

Les analyses réalisées par ATG permettent de déterminer la proportion globale en métaux oxydés. Pour pouvoir décrire plus précisément les échantillons et mieux comprendre les traitements chimiques appliqués aux échantillons, en particulier concernant la purification, il est utile de connaître les proportions respectives de chacun des métaux présents dans l'échantillon. Pour les déterminer, nous devons faire plusieurs hypothèses :

- Tout d'abord, nous supposons que les catalyseurs se retrouvent à l'état métallique dans les échantillons avant les traitements. En effet, il est difficile de connaître la proportion de catalyseurs qui sont déjà sous forme d'oxydes dans les échantillons. Nous pensons néanmoins, que pour les échantillons obtenus par arc électrique, cette proportion est probablement très faible. Ceci est sans doute du aux coques carbonées multi-couches qui les entourent et dont nous avons déjà parlé. De plus, les oxydes métalliques ne sont généralement pas détectés par DRX. Par contre, ces coques possédant moins de couches dans l'échantillon CVD-com, il est possible que la proportion d'oxydes y soit plus importante.

- Dans le cas où il y a plusieurs catalyseurs, notamment pour la synthèse par arc électrique, il faut faire une hypothèse sur le rapport massique (Ni/Y) des proportions de nickel et d'yttrium dans les échantillons ARC-labo1 et ARC-labo2. Faute d'avoir pu mesurer ce rapport à cause des trop faibles quantités d'oxydes métalliques obtenus après ATG, nous supposons ici qu'il est identique à celui de la composition catalytique préparée pour la synthèse. Nous considérons alors que le rapport massique (Ni/Y) est de 2,8/1 %mass. (ou 4,2/1 %at.).

- Les formes oxydées les plus probables pour les métaux considérés à la fin de l'oxydation dans la chambre de l'ATG sont NiO et Y₂O₃ pour les échantillons produits par arc électrique et Fe₂O₃ pour l'échantillon CVD de type HiPco.

En ce qui concerne les échantillons obtenus par arc électrique, la proportion d'oxydes métalliques à 1000°C mesurée par ATG correspond à :

$$\%(oxydes\ métalliques) = \%(NiO) + \%(Y_2O_3) \quad (\text{Éq. II-1})$$

Si nous considérons les prises de masse respectives pour le nickel et l'yttrium dues à la réaction d'oxydation au cours de l'ATG, nous pouvons écrire :

$$\%(NiO) = \%(Ni) \times \frac{M_{NiO}}{M_{Ni}} \quad \text{et} \quad \%(Y_2O_3) = \%(Y) \times \frac{M_{Y_2O_3}}{2 \times M_Y}$$

Avec M_{Ni}, M_{NiO}, M_Y et M_{Y₂O₃} masses molaires respectives des catalyseurs et de leurs oxydes.

L'équation II-1 devient :

$$\%(oxydes\ métalliques) = \%(Ni) \times \frac{M_{NiO}}{M_{Ni}} + \%(Y) \times \frac{M_{Y_2O_3}}{2 \times M_Y} \quad (\text{Éq. II-2})$$

A partir de l'hypothèse où $\%(Ni)/\%(Y) = 2,8\% \text{mass.}$, nous pouvons alors calculer les proportions en nickel et yttrium dans l'échantillon selon :

$$\% (Ni) = \frac{\% (\text{oxydes métalliques})}{\frac{M_{Y_2O_3}}{2 \times M_Y \times 2,8} + \frac{M_{NiO}}{M_{Ni}}} \approx 0,58 \times \% (\text{oxydes métalliques}) \quad (\text{Éq. II-3})$$

$$\text{et } \% (Y) = \frac{\% (\text{oxydes métalliques})}{\frac{M_{Y_2O_3}}{2 \times M_Y} + \frac{M_{NiO} \times 2,8}{M_{Ni}}} \approx 0,21 \times \% (\text{oxydes métalliques}) \quad (\text{Éq. II-4})$$

Dans le cas de l'échantillon CVD-com, la synthèse a été catalysée par un seul type de métal. La situation est plus simple pour déterminer la proportion de fer. Nous pouvons la calculer selon l'équation suivante :

$$\% (Fe) = \% (Fe_2O_3) \times \frac{M_{Fe_2O_3}}{2 \times M_{Fe}} \approx 0,70 \times \% (\text{oxydes métalliques}) \quad (\text{Éq. II-5})$$

Le tableau II-9 ci-dessous récapitule les données caractéristiques des thermogrammes obtenus par ATG sous air mais aussi la proportion calculée pour chaque catalyseur présent dans les échantillons ARC-labo1 et 2 et CVD-com. Nous n'avons pas pu faire le calcul pour ARC-com puisque nous ne connaissons pas le rapport massique Ni/Y pour cet échantillon.

méthode de synthèse	nom de l'échantillon	domaine de température de combustion des phases carbonées (°C)	proportion d'oxydes métalliques (%mass.)	proportion en catalyseurs (%mass.)	
				nickel	yttrium
nature du catalyseur				nickel	yttrium
arc électrique	ARC-labo1	300-650	11,3	6,6	2,3
		700-850			
	ARC-labo2	300-650	8,4	4,9	1,7
	ARC-com	250-500	35,6	-	
nature du catalyseur				fer	
CVD de type HiPco	CVD-com	250-400	45,8	32,0	

Tableau II-9: Caractéristiques des différents échantillons utilisés.

II.4. Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, mesuré et comparé les caractéristiques de quatre échantillons de SWCNTs :

- Deux échantillons préparés au laboratoire par arc électrique,
- Un échantillon commercial obtenu également par arc électrique,
- Un échantillon commercial CVD synthétisé par CVD de type HiPco.

Les caractéristiques des échantillons de SWCNTs produits par une même méthode peuvent être différentes. Nos expériences (traitements chimiques et caractérisation par plusieurs techniques) nécessitant des quantités relativement importantes, nous avons pris soin de disposer d'échantillons de départ de plusieurs grammes afin de limiter le nombre d'échantillons de référence. Pour la suite, nous avons travaillé sur les échantillons ARC-labo1 et 2 ainsi que sur l'échantillon CVD-com.

Pour le développement et l'optimisation de procédures chimiques qui représentent l'objectif principal de la thèse, il sera en particulier intéressant de comparer le comportement de ces deux types d'échantillons. Nous le verrons dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III: PURIFICATION DES ECHANTILLONS DE NANOTUBES DE CARBONE

La purification des CNTs pose des problèmes récurrents de rendement. L'optimisation des conditions expérimentales doit être extrêmement précise si l'on souhaite à la fois éliminer de façon efficace les impuretés et limiter la consommation des nanotubes. C'est tout particulièrement le cas pour les méthodes de purification couramment utilisées que nous appelons méthodes « classiques » dans ce manuscrit (cf. chapitre I). Le mécanisme de purification de ces méthodes est souvent fondé sur un traitement d'oxydation des échantillons de SWCNTs, notamment pour ceux synthétisés par arc électrique. Le rôle du traitement d'oxydation est supposé double. Il permettrait, d'une part, d'éliminer par combustion les impuretés carbonées les moins stables : carbone amorphe ou peu organisé ; et d'autre part, d'oxyder les catalyseurs métalliques résiduels. Ces oxydes métalliques sont ensuite susceptibles d'être solubilisés dans des solutions acides pour être éliminés des échantillons. Cependant, l'oxygène réagit également avec les CNTs et induit l'endommagement de leur structure notamment par la création de défauts et le greffage de fonctions à leur surface. Aussi, nous verrons dans la première partie de ce chapitre que les nanotubes sont très sensibles au traitement d'oxydation et qu'il est délicat de parvenir à une augmentation significative de leur proportion par rapport aux autres espèces carbonées de l'échantillon. La deuxième partie est consacrée aux résultats que nous avons obtenus grâce à une méthode alternative de purification que nous avons développée. Elle permet une élimination sélective des impuretés métalliques des échantillons de CNTs tout en préservant leur structure. Elle est fondée sur un traitement thermique des échantillons sous flux de gaz dihalogène.

III.1. Les impuretés des échantillons de SWCNTs

De nombreuses procédures ont été développées pour purifier les échantillons de CNTs (cf. I.2.2.b., chapitre I). Il y a deux raisons principales aux limitations de ces procédures de purification que ce soit pour éliminer les impuretés carbonées ou métalliques. La première est la réactivité relativement proche des phases amorphes et des SWCNTs sous atmosphère oxydante. La deuxième est la difficulté d'accessibilité des réactifs aux impuretés métalliques. Ces particules métalliques nécessaires à la croissance des SWCNTs se retrouvent soit au centre de larges particules de carbone amorphe, soit encapsulées dans des particules carbonées multi-couches souvent bien organisées. Les images de la figure III-1 viennent illustrer cette situation.

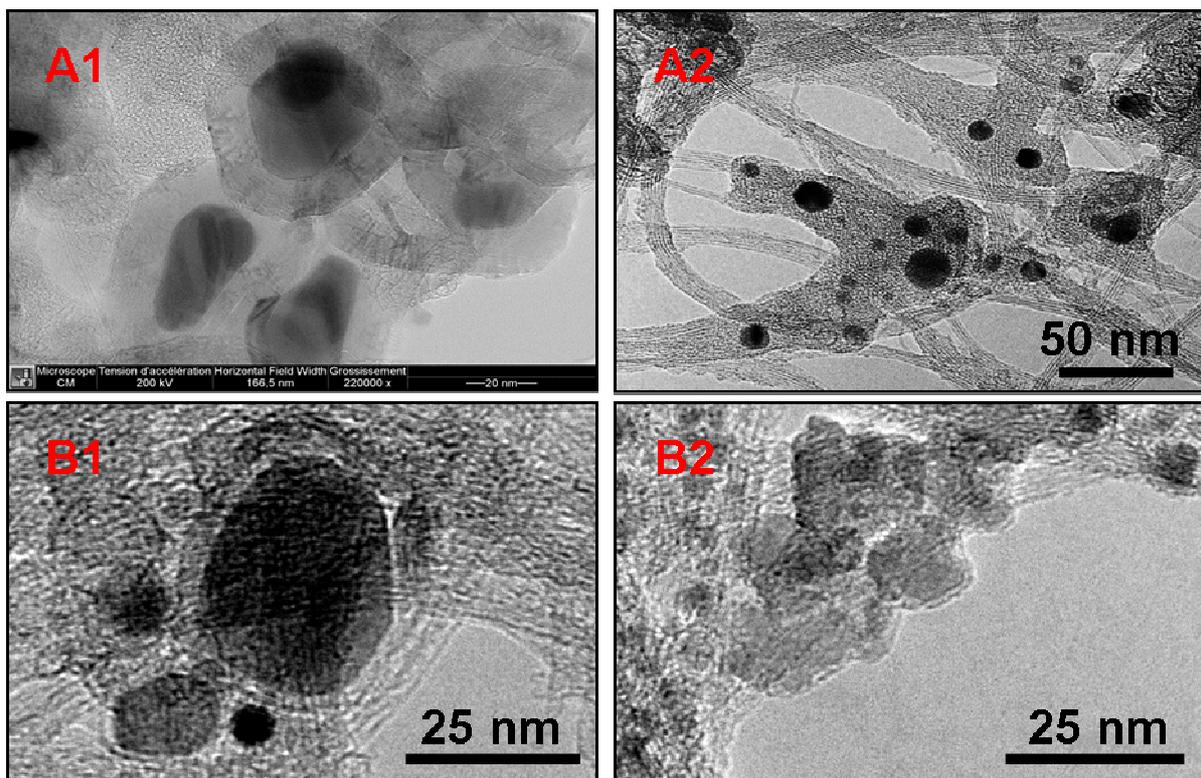


Figure III-1: Images obtenues par MET des impuretés métalliques présentes dans les échantillons de SWCNTs. A1 et A2 : échantillon ARC-labo2 ; B1 et B2 : échantillon CVD-com.

La stratégie d'élimination des impuretés métalliques des échantillons de SWCNTs consiste à fragiliser et à détruire au moins partiellement leur protection de carbone afin de les rendre accessibles aux réactifs chimiques. Deux principaux effets mettant en jeu l'action d'une atmosphère oxydante et/ou d'un acide peuvent être mentionnés. Le premier est un effet chimique. Le dioxygène offre l'avantage de pouvoir réagir dans la même gamme de température avec les particules protectrices carbonées et avec les métaux. La combustion partielle des coques carbonées facilite la diffusion du dioxygène ce qui favorise l'oxydation des métaux. Le deuxième effet est mécanique. Dans le cas où l'oxyde métallique formé a une masse volumique plus faible que le métal, pour le nickel par exemple, sa formation induit une contrainte mécanique due à la dilatation de la particule. Cela peut provoquer la rupture des couches carbonées et contribuer à leur fragilisation. Les oxydes métalliques formés pourront être éliminés par solubilisation dans un acide après le traitement d'oxydation.

Pour ce travail de thèse, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux méthodes de purification classique. Nous avons focalisé notre attention sur les conditions expérimentales utilisées pour le traitement d'oxydation en particulier. Dans un deuxième temps, nous avons développé une nouvelle méthode de purification. Elle met en particulier à profit l'effet mécanique dont nous venons de parler, le tout en évitant d'utiliser le dioxygène qui induit l'endommagement des SWCNTs. Cette méthode se différencie des procédures classiques puisqu'il s'agit de chauffer l'échantillon de SWCNTs sous atmosphère de dichlore.

III.2. Méthode classique de purification

III.2.1. Suivi d'une procédure de purification en trois étapes

Les résultats présentés ici concernent des traitements réalisés sur l'échantillon ARC-labo1 (cf. chapitre II).

Afin de mieux comprendre les paramètres importants pour une élimination sélective des impuretés, nous avons suivi une méthode classique de purification (P_{Ox}) sur un échantillon de SWCNTs synthétisé par arc électrique [Furtado C.A. 2004, Vigolo B. 2010]. Elle comprend une première étape d'oxydation sous air sec réalisée à deux températures différentes (350 °C et 400 °C) pendant la même durée, 90 min. Les conditions pour les traitements ultérieurs sont les mêmes pour les deux séries d'échantillons. La deuxième étape est un reflux dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 6 N pendant 24 h. La troisième étape est un recuit sous vide (1.10^{-3} torr) à 1100 °C pendant 60 min. Nous prenons soin de peser les échantillons avant et après chaque traitement. La procédure pour laquelle l'oxydation est réalisée à 350 °C est appelée P_{Ox1} et celle réalisée à 400 °C, P_{Ox2} .

III.2.1.a. Oxydation sous air

Pour le traitement d'oxydation, une masse connue (environ 550 mg) de SWCNTs est placée dans une nacelle de silice et introduite dans un four tubulaire (figure III-2). L'air est injecté à l'aide d'une pompe et son débit fixé à 100 mL/min est contrôlé par une vanne. Il est ensuite séché en passant par une colonne contenant du chlorure de calcium ($CaCl_2$). La température est progressivement augmentée jusqu'à la valeur désirée. Puis, l'alimentation du four est coupée lorsque la durée choisie pour le traitement est écoulée.

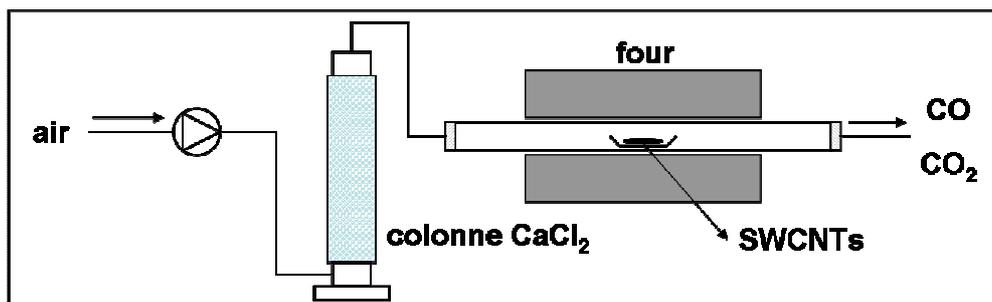


Figure III-2: Schéma du montage utilisé pour l'oxydation sous air sec de l'échantillon ARC-labo1.

III.2.1.b. Reflux HCl

Après le traitement d'oxydation, 25 mg de l'échantillon sont retirés afin de réaliser les caractérisations souhaitées. La partie restante est placée dans un ballon rempli de HCl de concentration 6 N (figure III-3). Lorsque le reflux est atteint, à environ 110 °C, il est maintenu pendant 24 h. Après refroidissement, la solution contenant les nanotubes est filtrée sur une membrane en poly(éthersulfone) (PES) de porosité 0,2 µm. Des lavages successifs à l'eau distillée permettent d'augmenter le pH jusqu'à environ pH=6. Le solide obtenu est ensuite séché à 50 °C pendant au moins 12 h.

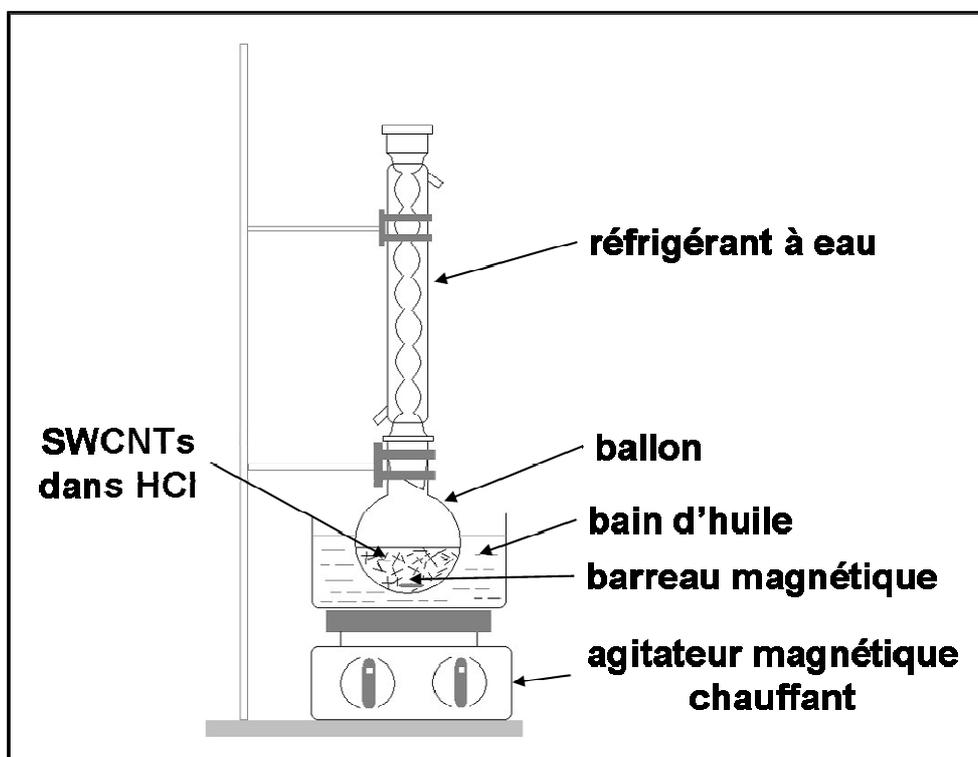


Figure III-3: Schéma du montage utilisé pour le reflux dans HCl de l'échantillon ARC-labo1.

III.2.1.c. Recuit sous vide

Après en avoir prélevé 25 mg d'échantillon pour analyse, le reste est placé dans une nacelle de silice et transféré dans un four (figure III-4). Ce four est connecté à un groupe de pompage permettant d'atteindre un vide secondaire. Pour réaliser le recuit de l'échantillon à

1100 °C, la température est augmentée progressivement afin que la pression reste proche de 1.10^{-3} torr. Ensuite, la température est maintenue à 1100 °C pendant 90 min avant que le système ne soit laissé à refroidir sous vide.

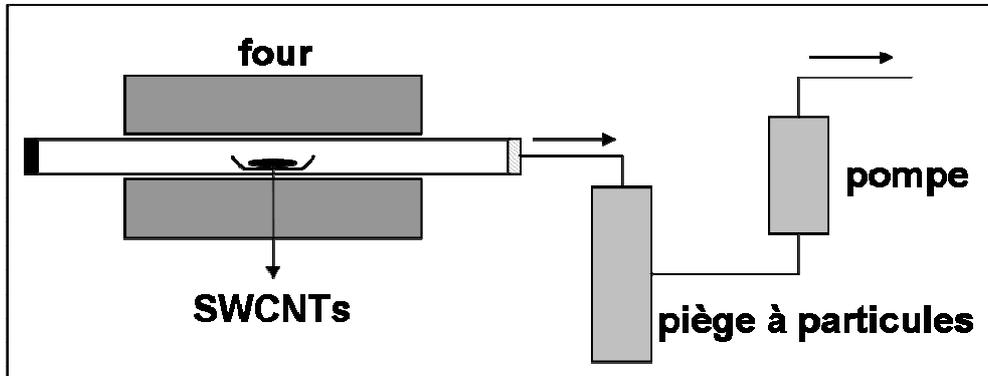


Figure III-4: Schéma du montage utilisé pour le recuit sous vide de l'échantillon ARC-labo1.

III.2.1.d. Caractérisation des échantillons

Après chaque traitement, les échantillons sont caractérisés par MET et ATG. Les images obtenues par MET sont analysées à deux niveaux. Nous nous intéressons, d'une part, aux modifications des concentrations apparentes des différentes espèces carbonées décrites précédemment et de celle des particules métalliques ; et d'autre part, à l'endommagement des parois des SWCNTs. Les mesures par ATG sous air complètent ces observations qualitatives par la détermination des domaines de température de combustion des phases carbonées et l'évolution des proportions des impuretés métalliques après chaque traitement. Les résultats obtenus pour les deux procédures P_{Ox1} et P_{Ox2} sont décrits en parallèle.

Les figures III-5 et III-6 montrent respectivement des images caractéristiques des échantillons après chaque traitement de P_{Ox1} et P_{Ox2} .

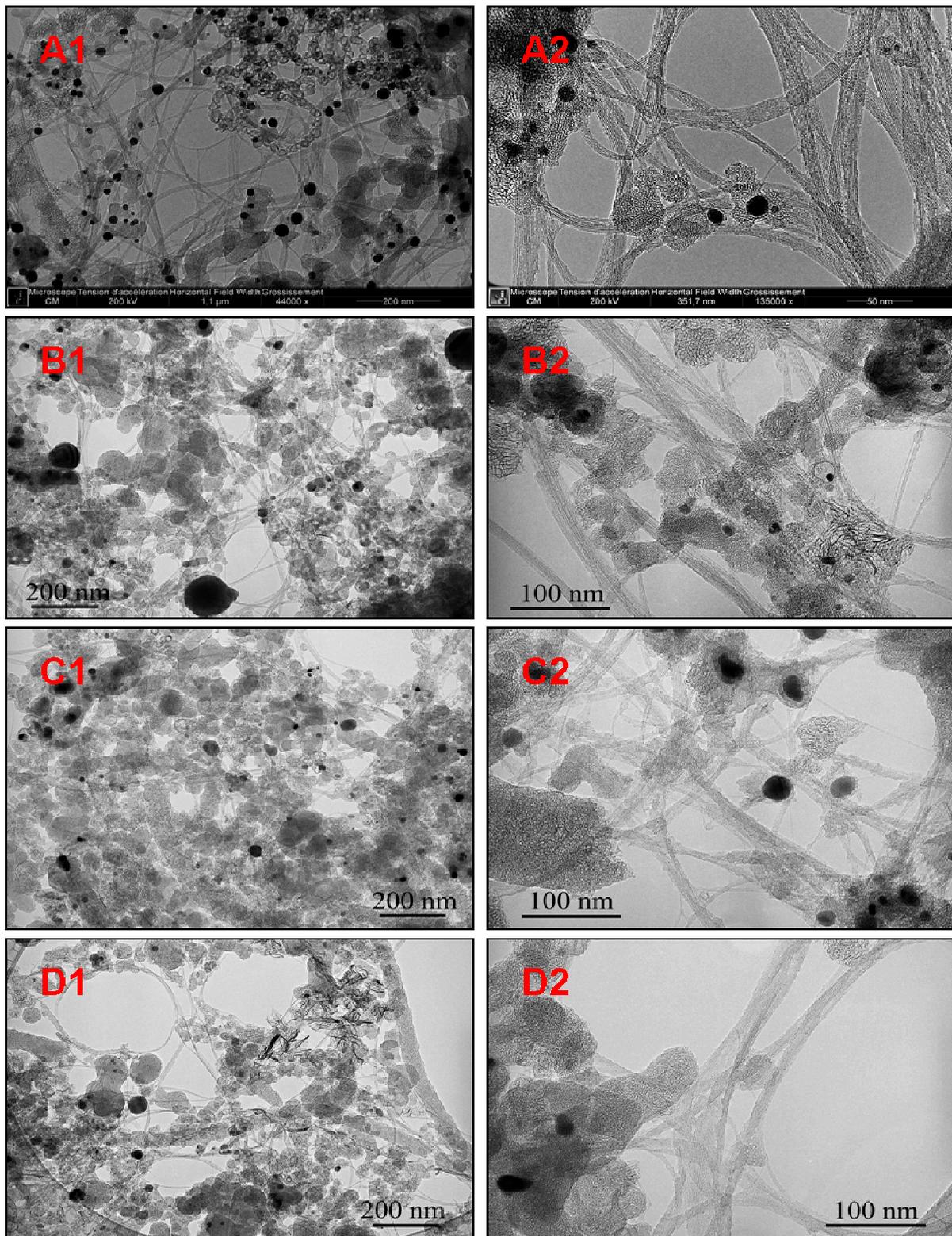


Figure III-5: Images obtenues par MET à deux grossissements différents et représentatives de l'échantillon ARC-labo1 avant et après chaque traitement de la procédure P_{Ox1} .
 A1 et A2 : échantillon brut ; B1 et B2 : après oxydation sous air sec ; C1 et C2 : après reflux dans HCl ; D1 et D2 : après recuit sous vide.

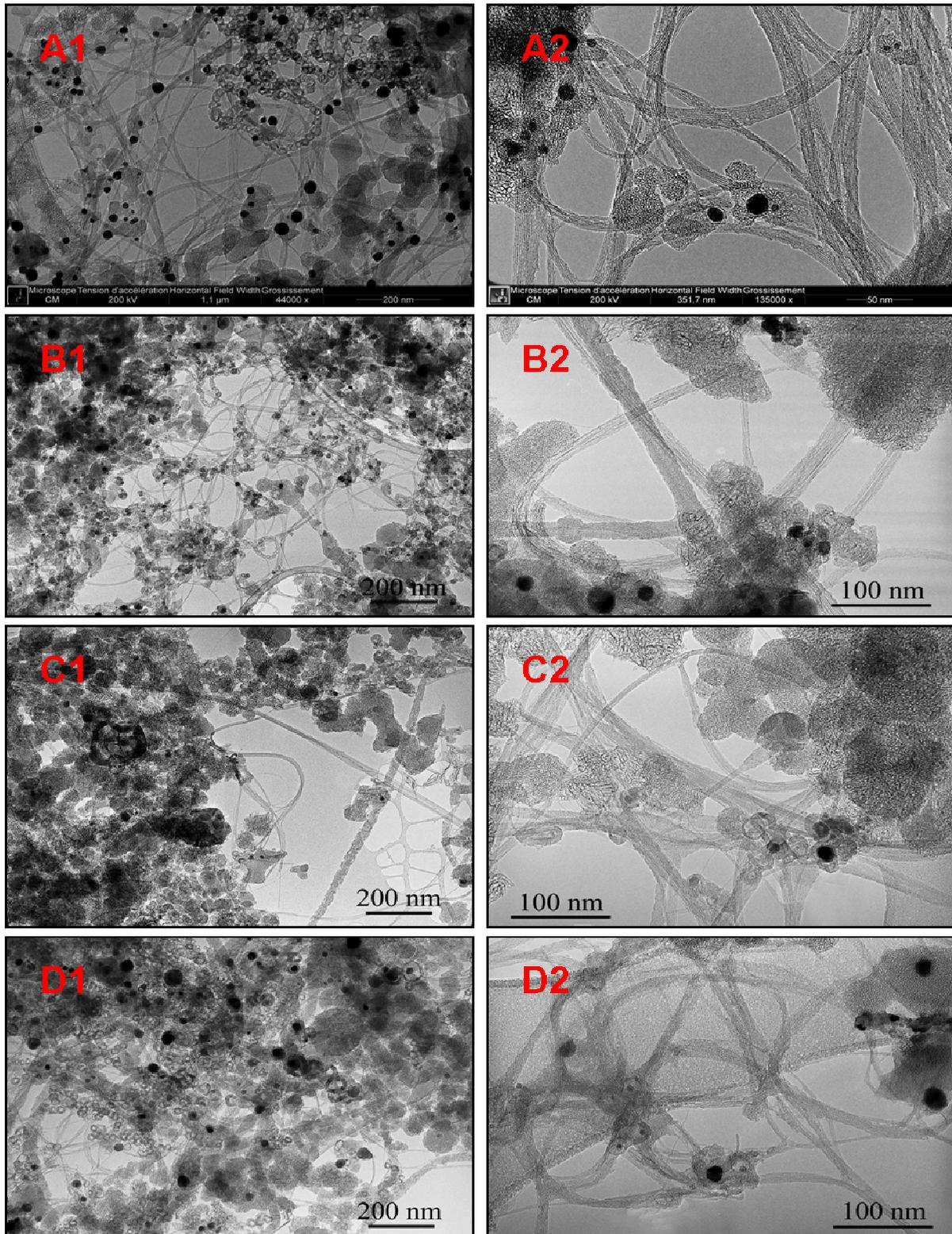


Figure III-6: Images obtenues par MET à deux grossissements différents et représentatives de l'échantillon ARC-labo1 avant et après chaque traitement de la procédure P_{O_2} .
 A1 et A2 : échantillon brut ; B1 et B2 : après oxydation sous air sec ; C1 et C2 : après reflux dans HCl ; D1 et D2 : après recuit sous vide.

Quelle que soit la procédure suivie, pour nos échantillons, la MET ne permet pas de mettre en évidence de différences significatives en ce qui concerne les impuretés métalliques ou carbonées et la qualité des parois des SWCNTs.

Les résultats obtenus par ATG sous air sont présentés respectivement sur les figures III-7 et III-8 pour les procédures P_{Ox1} et P_{Ox2} .

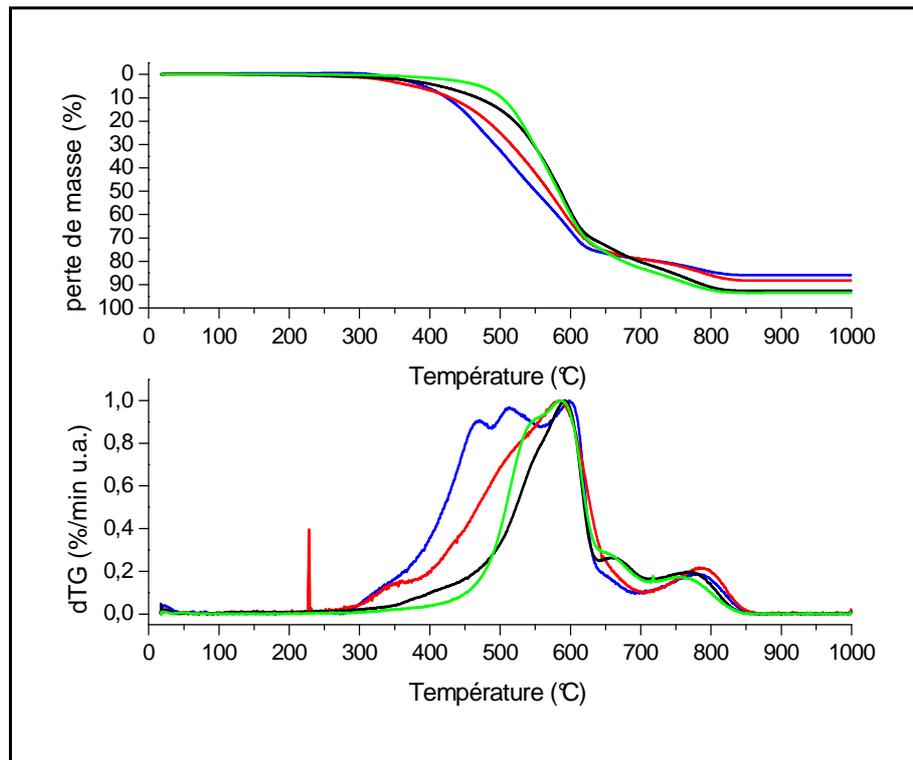


Figure III-7: Thermogrammes obtenus pour l'échantillon ARC-labo1 avant et après chaque traitement de la procédure P_{Ox1} . en bleu : échantillon brut ; en rouge : après oxydation sous air sec ; en noir : après reflux dans HCl ; en vert : après recuit sous vide.

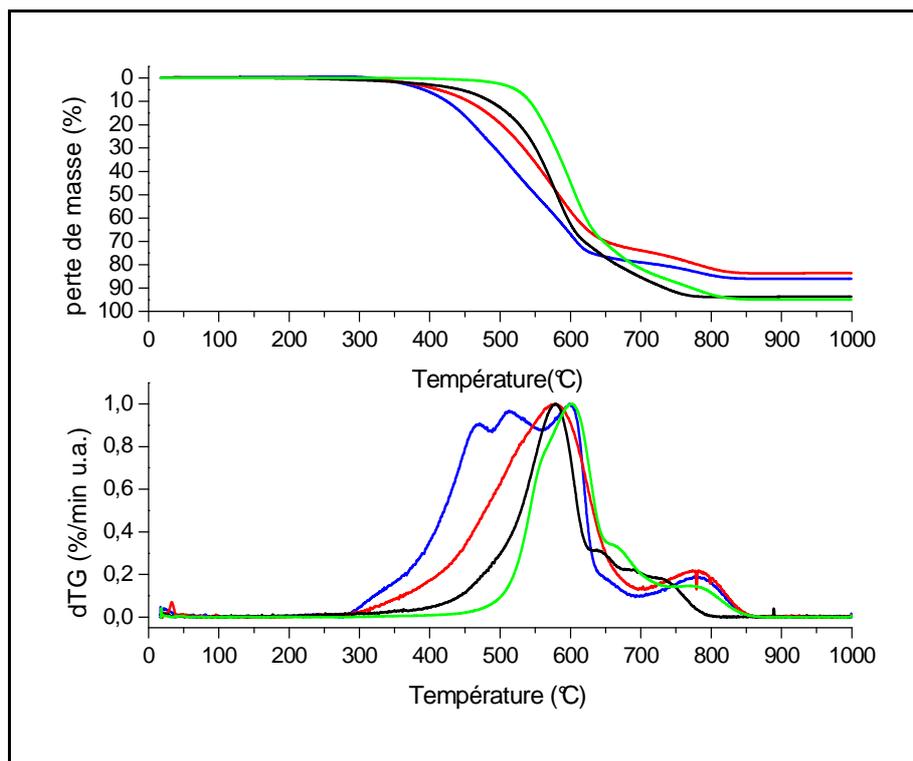


Figure III-8: Thermogrammes obtenus pour l'échantillon ARC-labo1 avant et après chaque traitement de la procédure P_{Ox2} . en bleu : échantillon brut ; en rouge : après oxydation sous air sec ; en noir : après reflux dans HCl ; en vert : après recuit sous vide.

Les analyses par ATG (figures III-7 et III-8) des échantillons montrent des similitudes de comportement après chaque traitement pour les deux procédures. Sur les thermogrammes, l'évolution de la perte de masse finale (à 1000 °C) est la même. Pour le traitement d'oxydation sous air, elle diminue pour l'échantillon oxydé par rapport à celle de l'échantillon brut. Cet effet est lié à la consommation d'une partie des espèces carbonées au cours du traitement. Pour la même durée, la quantité de ces phases carbonées éliminées augmente logiquement avec la température d'oxydation. Comme attendu, la perte de masse finale est plus faible pour l'échantillon oxydé à 400 °C que pour celui oxydé à 350 °C. Après le traitement par reflux HCl dont l'objectif est de solubiliser les métaux ayant été oxydés, nous constatons une augmentation de la perte de masse finale. La variation est plus grande pour P_{Ox2} car la quantité de catalyseurs oxydés puis solubilisés au cours du reflux a été forcément plus importante. Dans le cas du recuit sous vide, la perte de masse finale varie peu et ce pour les deux procédures. Le traitement de recuit sous vide n'est pas utilisé pour purifier l'échantillon mais pour éliminer les défauts de structure des CNTs, introduits pendant les deux étapes précédentes.

En ce qui concerne l'allure des courbes dTG, le domaine de décomposition thermique a tendance à se resserrer et à se décaler vers les plus hautes températures sans jamais sortir du domaine observé pour l'échantillon brut. Cet effet est surtout marqué après le traitement d'oxydation et se poursuit après le reflux et le recuit. Le domaine était centré autour de 500 °C pour l'échantillon brut et se retrouve décalé vers 600 °C pour les échantillons traités. Pourtant, et contrairement à ce que ces profils de courbe pourraient faire croire, nous ne pensons pas qu'après oxydation une espèce carbonée (sous-entendu le carbone amorphe) ait été éliminée préférentiellement. En particulier, les observations par MET ne montrent aucune modification significative de ce point de vue-là. La stabilité de l'ensemble des espèces carbonées doit être probablement modifiée par leur réaction avec le dioxygène. Nous pensons que ces modifications sont globalement les mêmes pour les phases « les moins organisées » de l'échantillon et les SWCNTs.

Le tableau III-1 présente l'analyse quantitative des données obtenues par ATG à partir des proportions en résidus métalliques oxydés qui correspondent à la valeur de la perte de masse restante à 1000 °C. La proportion correspondante en catalyseurs (Ni et Y) est calculée en utilisant les équations Eq. II-3 et Eq. II-4 (cf. chapitre II). La consommation de l'échantillon est déterminée à partir de la pesée de l'échantillon avant et après chaque traitement. La valeur donnée prend en compte ce qui peut aussi être perdu au cours de la manipulation de l'échantillon. Par exemple, le traitement par reflux HCl compte plusieurs étapes de manipulation avec le reflux, la filtration, le lavage et le séchage de l'échantillon.

procédure		P _{Ox1}			P _{Ox2}		
étape du traitement	échantillon brut	oxydation	reflux	recuit	oxydation	reflux	recuit
consommation de l'échantillon à chaque étape (%mass.)	-	7,9	8,1	9,0	21,2	9,6	7,6
proportion en oxydes métalliques après ATG (%mass.)	11,3	12,3	7,2	6,7	15,5	5,9	5,2
proportion en catalyseurs (%mass.)	8,9	9,7	5,7	5,3	12,2	4,6	4,1
proportion en espèces carbonées (%mass.)	91,1	90,3	94,3	94,7	87,8	95,4	95,9

Tableau III-1: Perte de masse de l'échantillon ARC-lab01 et proportions en catalyseurs et en espèces carbonées avant et après chaque traitement des procédures P_{Ox1} et P_{Ox2}.

Nous constatons bien que la consommation de l'échantillon est plus importante dans le cas de P_{Ox2}, soit 21,2 %mass. au lieu de 7,9 %mass. pour P_{Ox1}. Cela correspond au cas où le traitement d'oxydation est réalisé à 400 °C. Les valeurs calculées pour chaque traitement viennent confirmer ce qui a été décrit auparavant.

III.2.1.e. Discussion : rendement et sélectivité

L'évaluation et la comparaison des procédures de purification pour l'élimination des résidus métalliques dépendent de deux caractéristiques : le rendement d'élimination des impuretés métalliques et la consommation des phases carbonées de l'échantillon.

Le rendement d'élimination des métaux, *Rdt*, est simplement calculé selon :

$$Rdt = 100 \times \frac{M_{initial} - M_{final}}{M_{initial}} \quad (\text{Éq. III-1})$$

où $M_{initial}$ et M_{final} sont respectivement les proportions (en %mass.) des métaux dans l'échantillon avant et après la procédure de purification. De façon claire et simple, plus *Rdt* est élevée et s'approche de 100 %, plus la procédure est efficace pour éliminer les métaux.

La consommation de l'échantillon pour les phases carbonées, C_{bn} , est déterminée à partir des proportions des espèces carbonées avant et après la procédure et de la consommation de l'échantillon après chaque traitement selon :

$$C_{bn} = 100 \times \frac{C_{initial} - C_{final} \times \prod_i (1 - p_i)}{C_{initial}} \quad (\text{Éq. III-2})$$

où, $C_{initial}$ et C_{final} sont respectivement les proportions (en %mass.) des espèces carbonées de l'échantillon avant et après la procédure et p_i est la consommation de l'échantillon (en %mass.) après chaque traitement.

C_{bn} est liée à la sélectivité de la procédure de purification. Dans le cas idéal, le traitement appliqué permettait de même d'éliminer de façon sélective toutes les espèces carbonées, excepté les CNTs. Comme nous le verrons, un tel traitement est très difficile à obtenir. Cependant, nous pouvons supposer que si C_{bn} est élevée (typiquement supérieure à 60 ou 80 %) alors la proportion de CNTs consommés sera importante.

Le tableau III-2 donne les valeurs de Rdt et C_{bn} calculées pour les procédures P_{Ox1} et P_{Ox2} .

procédure	P_{Ox1}	P_{Ox2}
Rdt (%)	40,4	53,9
C_{bn} (%)	19,9	30,7
Rdt- C_{bn} (%)	20,5	23,2

Tableau III-2: Rendements d'élimination des catalyseurs Rdt et consommation des espèces carbonées C_{bn} à l'issue des procédures P_{Ox1} et P_{Ox2} , et différences entre Rdt et C_{bn} .

Nous remarquons que le rendement d'élimination des métaux augmente avec la consommation des phases carbonées de l'échantillon. Par conséquent, plus les conditions utilisées pour l'oxydation sont fortes, plus l'élimination des métaux est efficace. La différence entre l'élimination des métaux et la consommation des phases carbonées (Rdt- C_{bn}) nous donne une indication sur la sélectivité de la procédure de purification. Plus cette différence est grande, plus la procédure est sélective vis-à-vis des métaux et préserve les phases carbonées, donc les nanotubes. Or, cette différence est du même ordre et relativement faible pour les deux procédures.

En conclusion de cette partie, les résultats que nous avons obtenus, confirment que le traitement d'oxydation est une étape clé pour ce type de procédure de purification. Pour être efficace, il est nécessaire d'optimiser très précisément les paramètres utilisés pour ce traitement. L'oxydation influe sur l'élimination impuretés métalliques mais aussi sur la consommation des SWCNTs. La suite de ce travail est consacrée à la modification des paramètres de température et de durée du traitement d'oxydation. Afin d'aller plus loin dans l'analyse du comportement des échantillons de SWCNTs, notre attention s'est portée en particulier sur une possible sélectivité d'oxydation entre les différentes phases carbonées comme cela est souvent rapporté dans la littérature (cf. chapitre I).

Par ailleurs, les traitements d'oxydation représentent un intérêt général qui va au-delà de leur utilisation dans les procédures de purification [*Robinson J.A. 2006, Da Silva Jr A.M. 2009, Price B.K. 2009*]. En effet, ce type de traitement permet notamment de greffer des fonctions oxygénées (alcool, acide carboxylique, etc.) sur les parois des SWCNTs. Ces fonctions peuvent favoriser la dispersion des CNTs dans de nombreux solvants [*Tchoul M.N. 2007, Brozema A.H. 2010*], ce qui offre la possibilité de pouvoir les manipuler plus facilement. Elles ont également un intérêt dans la fonctionnalisation covalente de la surface des CNTs puisqu'elles sont à la base de nombreuses procédures de fonctionnalisation multi-étapes [*Dementev N. 2009, Worsley K.A. 2009*].

III.2.2. Sélectivité de l'oxydation

III.2.2.a. Sélectivité de combustion des espèces carbonées

Les données de la littérature au sujet du comportement des échantillons de CNTs sous atmosphère oxydante sont abondantes [*Morishita K. 1999, Sen R. 2003, Smith M.R. 2003, Landi B.J. 2005*]. Pourtant, elles ne s'accordent pas sur les conditions à utiliser pour obtenir une oxydation sélective des impuretés. L'origine du manque d'universalité dans ce domaine est en grande partie liée au fait que les échantillons de CNTs sont hétérogènes. Ils sont hétérogènes au niveau des caractéristiques propres des nanotubes, de la composition et du type d'impuretés (carbonées et métalliques) qu'ils contiennent. De plus, les similitudes de nature chimique et d'organisation entre les CNTs et les impuretés carbonées présentes dans

les échantillons rendent délicat le choix des paramètres expérimentaux des traitements d'oxydation.

Au cours du processus menant à la combustion des CNTs par un traitement d'oxydation, trois phénomènes se produisent :

- L'oxydation des particules métalliques,
- La fonctionnalisation de la surface des espèces carbonées par des fonctions oxygénées,
- La combustion des espèces carbonées qui s'accompagne de la production de CO et CO₂.

Les conditions pour les lesquelles chaque phénomène survient sont difficiles à déterminer. Nous pouvons en tout cas raisonnablement penser que les espèces carbonées vont tout d'abord être fonctionnalisées avant d'être éliminées.

Nous avons enregistré les thermogrammes de deux échantillons de référence de degré d'organisation très différent : un échantillon de coke de saccharose pour lequel le carbone est présent essentiellement sous forme amorphe (mal organisé) et un échantillon de graphite bien cristallisé. La figure III-9 présente les thermogrammes de ces deux échantillons et de notre échantillon ARC-labo1 sous atmosphère oxydante.

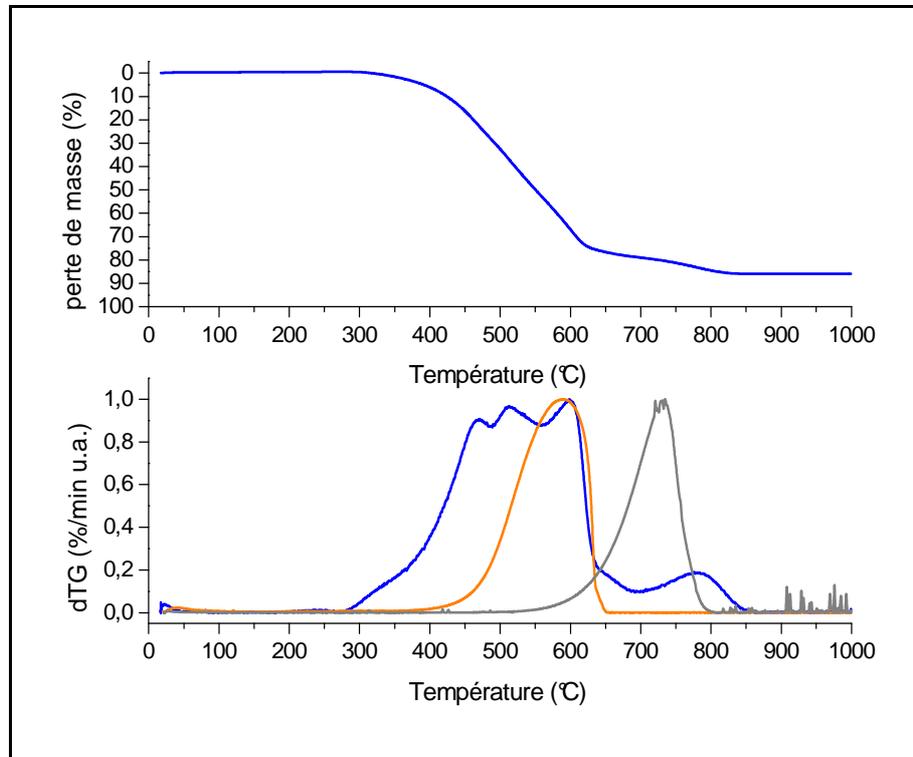


Figure III-9: Comparaison des thermogrammes de l'échantillon ARC-labo1 (en bleu), d'un échantillon de coke de saccharose (en orange) et d'un échantillon de graphite SFG6 (en gris).

Comme déjà décrit, la combustion des espèces carbonées de l'échantillon de SWCNTs commence à partir de 300 °C et se poursuit sur une large gamme de température. Vers 800 °C, nous observons une décomposition plus faible. Cette dernière peut être attribuée aux phases les plus organisées de type graphitisées. Elle se situe en effet dans le domaine de température de combustion de l'échantillon de graphite (courbe grise). Dans notre échantillon, les phases organisées de type graphitique correspondent à environ 8 %mass. Ces espèces les plus stables sont en fait les plaquettes de graphite et les coques multi-couches. Les SWCNTs ainsi que les phases moins bien organisées qui comprennent les espèces carbonées amorphes, représentent environ 83%mass. de l'échantillon et 92 %mass. des phases carbonées.

Pour les SWCNTs et les phases les moins bien organisées, il est difficile de déterminer le domaine de température où se produit leur combustion respective. Pour notre échantillon de SWCNTs, la présence d'une décomposition marquée à une température inférieure à celle observée pour le coke de saccharose (courbe orange), semble vouloir dire que les SWCNTs constitueraient l'espèce la moins stable de l'échantillon. Or, les résultats sur la figure III-9 ne montrent pas une séparation marquée des phases de combustion. Ces seuls résultats ne permettent donc pas de choisir les conditions à utiliser pour une oxydation sélective des impuretés carbonées peu organisées dans les échantillons de SWCNTs.

III.2.2.b. Paramètres expérimentaux

Afin d'aller plus loin et de comprendre l'évolution réelle de l'échantillon au cours d'un traitement d'oxydation, l'approche que nous avons eue a consisté à littéralement prendre une photographie de l'échantillon ayant été oxydé selon différentes durées et à différentes températures. Les conditions que nous avons utilisées sont listées dans le tableau III-3.

paramètres		nom des échantillons obtenus après oxydation			
		température			
		350°C	400°C	450°C	500°C
durée	90min	A1	B1	C1	D1
	180min	A2	B2	C2	D2
	24h	A3	B3	C3	D3
	48h	A4	B4	C4	D4

Tableau III-3: Nom des échantillons ARC-labo1 en fonction des paramètres de température et de durée de l'oxydation sous air.

Les températures ont été choisies entre 350 et 500 °C et les durées de traitement ont été modulées de 90 min à 48 h. Les temps les plus longs ont pour but de s'affranchir des cinétiques de diffusion qui peuvent être relativement lentes pour ce type de système. En effet, comme nous l'avons déjà évoqué, la diffusion du dioxygène pour atteindre les particules métalliques peut être ralentie par les couches carbonées dans lesquelles elles se trouvent. Nous avons réalisé des traitements d'oxydation de l'échantillon ARC-labo1 en atmosphère contrôlée directement dans la chambre ATG.

III.2.2.c. Caractérisation des échantillons oxydés

Les échantillons obtenus ont été observés par MET et la variation de la masse durant le traitement est enregistrée par ATG. L'état de surface des échantillons a été étudié par des tests de dispersion et la qualité des SWCNTs par spectroscopie Raman.

Il est fréquemment rapporté que les SWCNTs sont plus stables que les phases présentant le degré d'organisation le plus bas de l'échantillon souvent regroupées sous la dénomination de carbone amorphe. Et, nombreux sont les travaux qui mentionnent une sélectivité de l'oxydation qui conduirait à la combustion des espèces les unes après les autres (cf. chapitre I). C'est pourquoi les phases dites amorphes pourraient être éliminées sélectivement de l'échantillon, impliquant une augmentation de la proportion en SWCNTs par rapport à celle des impuretés carbonées. Mais, ce point qui est particulièrement important pour les traitements de purification, fait débat. En effet, il est montré par ailleurs que cette

sélectivité est souvent faible. Notre approche a consisté dans un premier temps à analyser le processus de combustion des phases carbonées dans notre échantillon et puis de caractériser l'évolution des SWCNTs au cours du traitement d'oxydation.

Les pertes de masse enregistrées au cours des différents traitements sont reportées dans le tableau III-4.

paramètres		perte de masse de l'échantillon par ATG (% mass.)			
		température			
		350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
durée	90 min	8,5	20,9	44,5	59,2
	180 min	13,8	29,5	50,4	67,5
	24 h	38,2	44	69,2	80,6
	48 h	36,7	56,3	77,3	80,8

Tableau III-4: Pertes de masse enregistrées par ATG des échantillons ARC-labo1 en fonction des paramètres de température et de durée de l'oxydation sous air.

Tel que prévu, la perte de masse de l'échantillon augmente lorsque la température ou la durée de traitement augmente. En accord avec l'hétérogénéité de l'échantillon ainsi qu'une possible sélectivité de combustion, l'évolution des pertes de masse enregistrées ne montre pas d'évolution simple ni avec la température, ni avec la durée de l'oxydation.

La figure III-10 montre une image obtenue par MET et caractéristique pour chacun des échantillons traités. En ce qui concerne les modifications éventuelles des proportions des espèces carbonées présentes dans l'échantillon, il est difficile pour les conditions d'oxydation les plus douces (cadre vert : A1, A2 et B1) d'identifier une quelconque différence par rapport à l'échantillon de départ. Lorsque la température ou la durée augmente, nous pouvons remarquer l'endommagement des parois des SWCNTs (cadre orange : A3, A4, B2 et C1) et leur quasi-complète disparition au-delà de 450 °C (cadre rouge : B3, B4, C2, C3, C4, D1, D2, D3, D4). Pour les conditions d'oxydation les plus fortes, il reste seulement dans les échantillons les espèces carbonées qui possèdent un degré d'organisation élevé telles que les plaquettes de graphite et les coques multi-couches. De ce fait, nous observons dans les

conditions utilisées pour nos échantillons, la diminution simultanée de la concentration apparente en SWCNTs et celle des espèces carbonées dites amorphes.

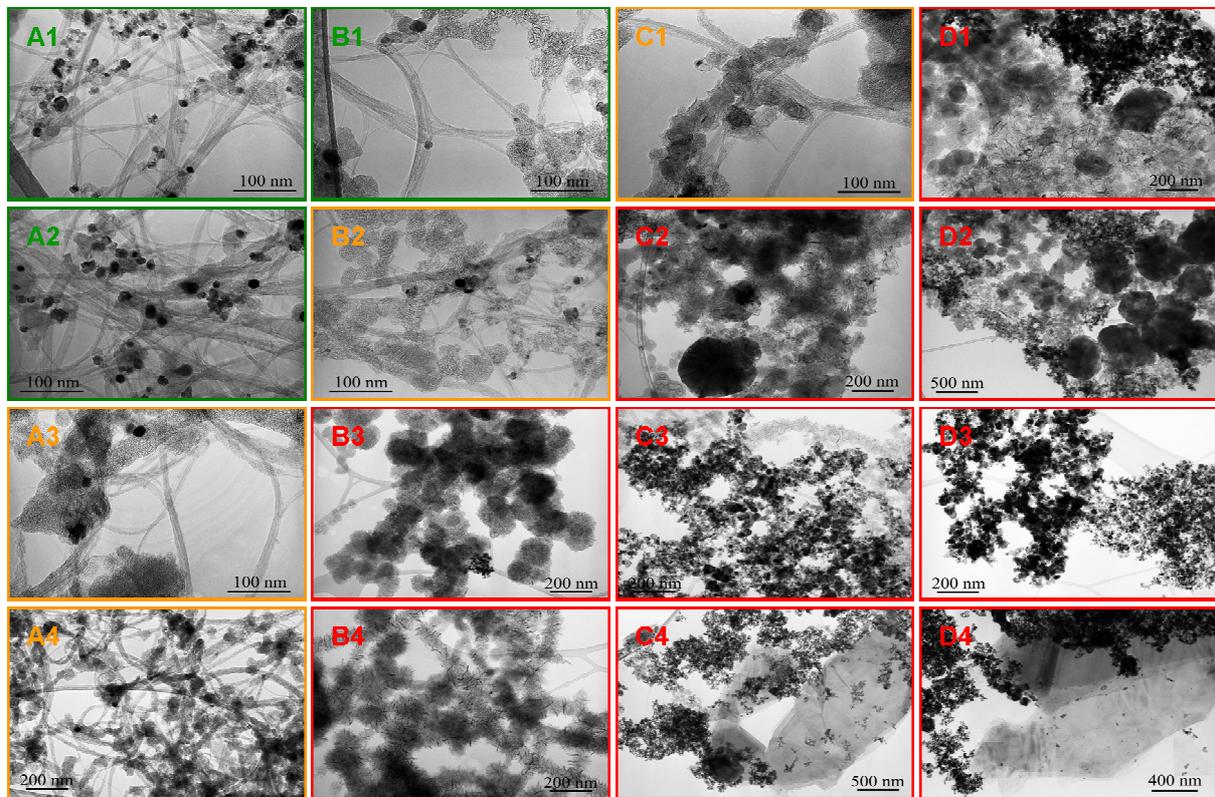


Figure III-10: Images obtenues par MET et représentatives des échantillons ARC-labo1 oxydés en fonction des paramètres de température et de durée de l'oxydation sous air selon le tableau III-3.

Afin de caractériser la modification de la surface de l'échantillon, nous avons réalisé des tests de dispersion. La figure III-11 montre des photographies des dispersions obtenues 14 jours après la préparation.

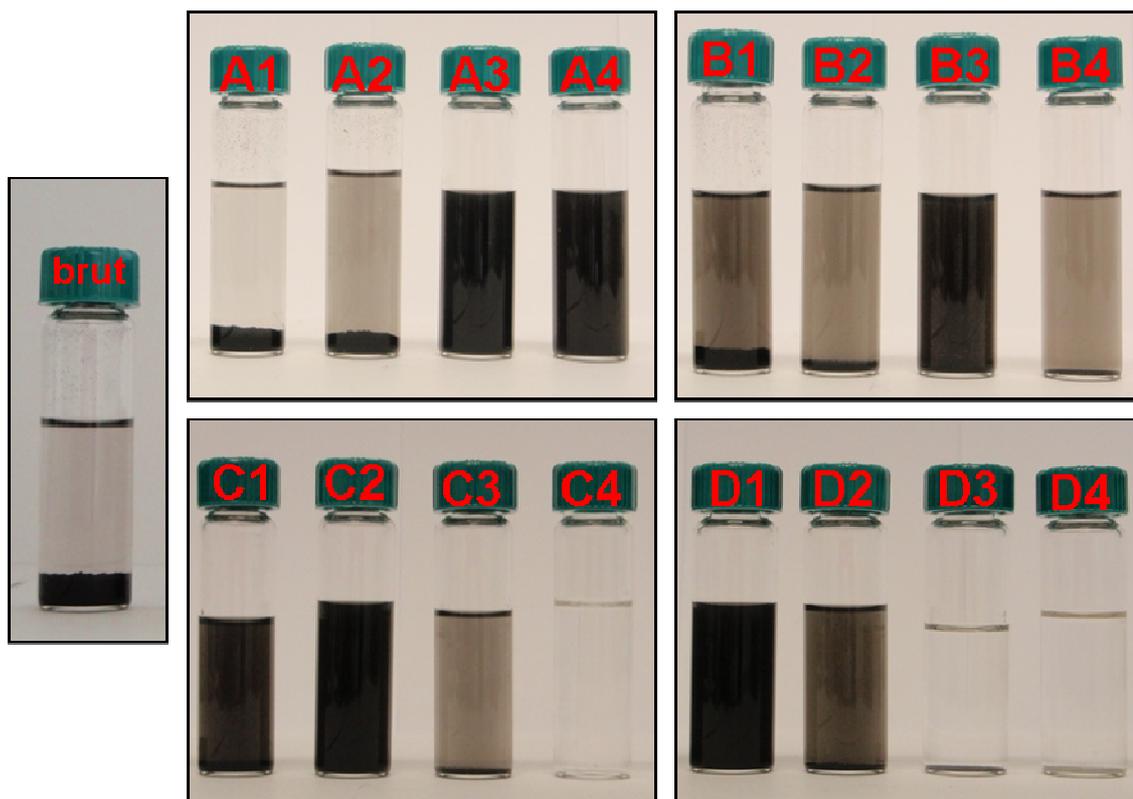


Figure III-11: Photographies prises après 14 jours des dispersions dans l'éthanol des échantillons ARC-labo1 brut et oxydés en fonction des paramètres de température et de durée de l'oxydation sous air selon le tableau III-3.

L'échantillon de SWCNTs brut ne se disperse pas bien dans l'éthanol. C'est également le cas pour les échantillons oxydés dans des conditions douces. Pour les échantillons A1, A2, B1 et B2, seulement une très petite partie de l'échantillon reste en suspension et colore le solvant. Mais le traitement d'oxydation ne permet pas de modifier de façon significative la surface de l'échantillon. Comme observé sur les clichés de MET, les échantillons présentent des caractéristiques similaires pour des conditions d'oxydation intermédiaires. Les échantillons A3, A4, B3, C1, C2 et D1 se dispersent bien dans l'éthanol. Ce qui signifie que dans ces conditions, la surface des espèces carbonées a suffisamment été modifiée pour entraîner leur dispersion. L'oxydation sous air sec d'échantillons de CNTs induit la formation de groupes polaires qui ont une bonne affinité avec l'éthanol. Pour les durées et les températures d'oxydation les plus élevées, les échantillons B4, C3, C4, D2, D3 et D4 ne se dispersent pas bien. Seuls des résidus métalliques et des espèces graphitiques sont encore présents.

La spectroscopie Raman présente l'avantage de pouvoir obtenir la caractérisation des SWCNTs puisque leur signal est exacerbé par rapport à celui des impuretés carbonées. Nous avons analysé en particulier le rapport I_D/I_{G+} des échantillons traités avec plusieurs longueurs d'onde incidente afin d'avoir une description relativement complète de l'échantillon. Pour notre échantillon ARC-labo1, la distribution en diamètre des nanotubes est de $1,4\pm 0,2$ nm. Selon le diagramme de Kataura (cf. Annexe 1), les longueurs d'onde incidente situées à 514 nm et 488 nm correspondent aux énergies de résonance des SWCNTs semi-conducteurs. En revanche pour la longueur d'onde d'excitation de 633 nm, les SWCNTs métalliques sont eux résonnants. Il faut ajouter que seuls les spectres qui présentaient des modes RBM bien visibles ont été exploités. Nous avons donc l'assurance que les spectres analysés sont relatifs aux signaux des SWCNTs. Les bandes RBM n'étaient en particulier pas visibles pour les échantillons traités à 500 °C, à 450 °C au-delà de 90 min et à 400 °C au-delà de 180 min. Ces échantillons correspondent aux images encadrées en rouge sur la figure III-10.

Les figures III-12, III-13 et III-14 donnent les rapports I_D/I_{G+} des échantillons de SWCNTs analysés en fonction des longueurs d'onde incidente et des conditions de traitement.

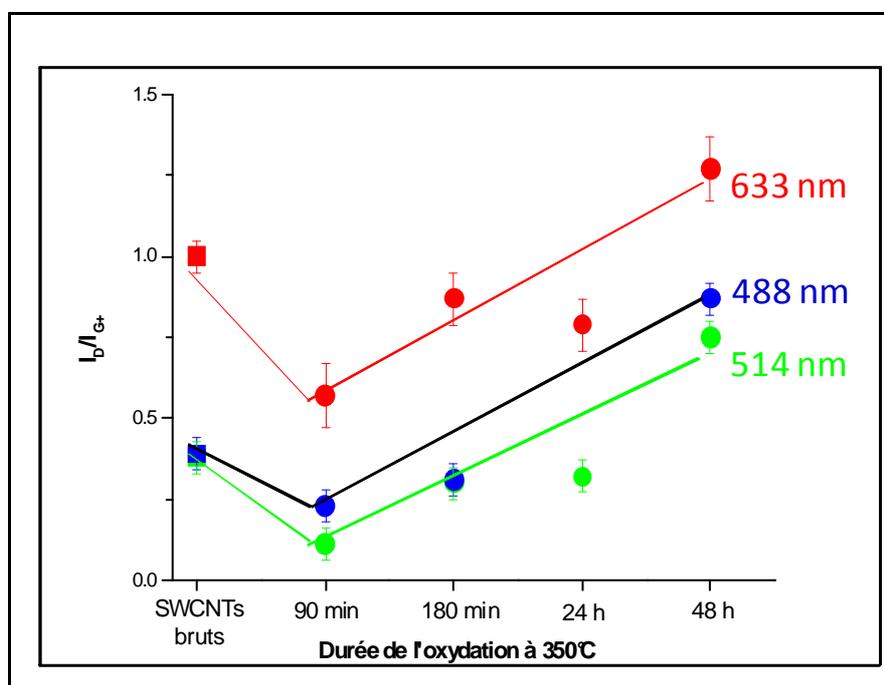


Figure III-12: Rapports I_D/I_{G+} obtenus pour les échantillons ARC-labo1 brut et oxydés à 350 °C pour trois longueurs d'onde d'excitation différentes : 488 nm (en bleu), 514 nm (en vert) et 633 nm (en rouge).

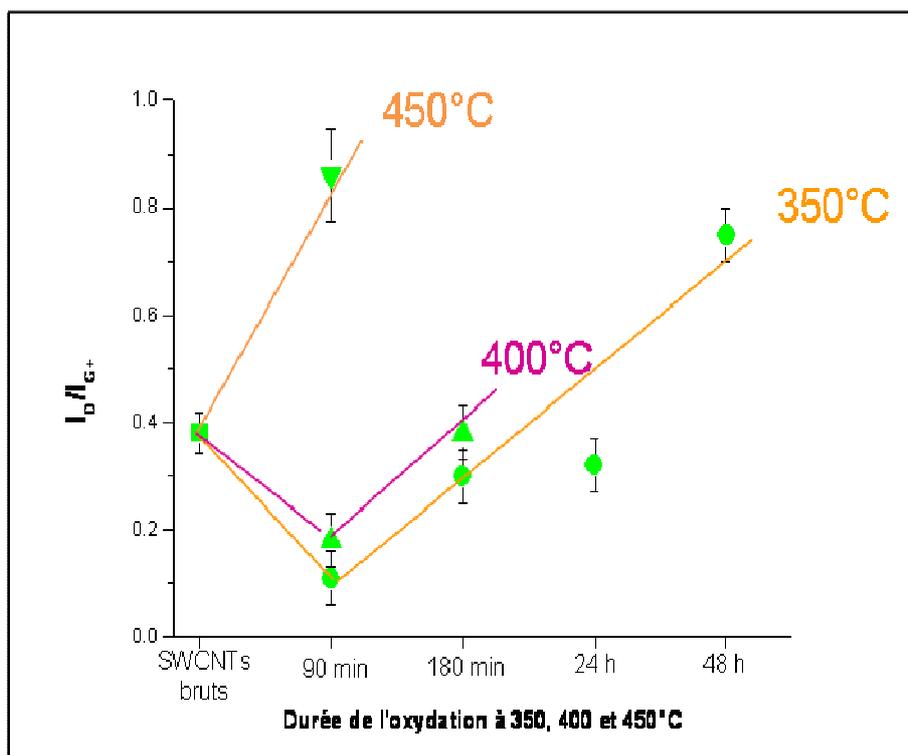


Figure III-13: Rapports I_D/I_{G+} obtenus pour les échantillons ARC-labo1 brut et oxydés à 350 °C, 400 °C et 450 °C pour la longueur d'onde d'excitation 514 nm.

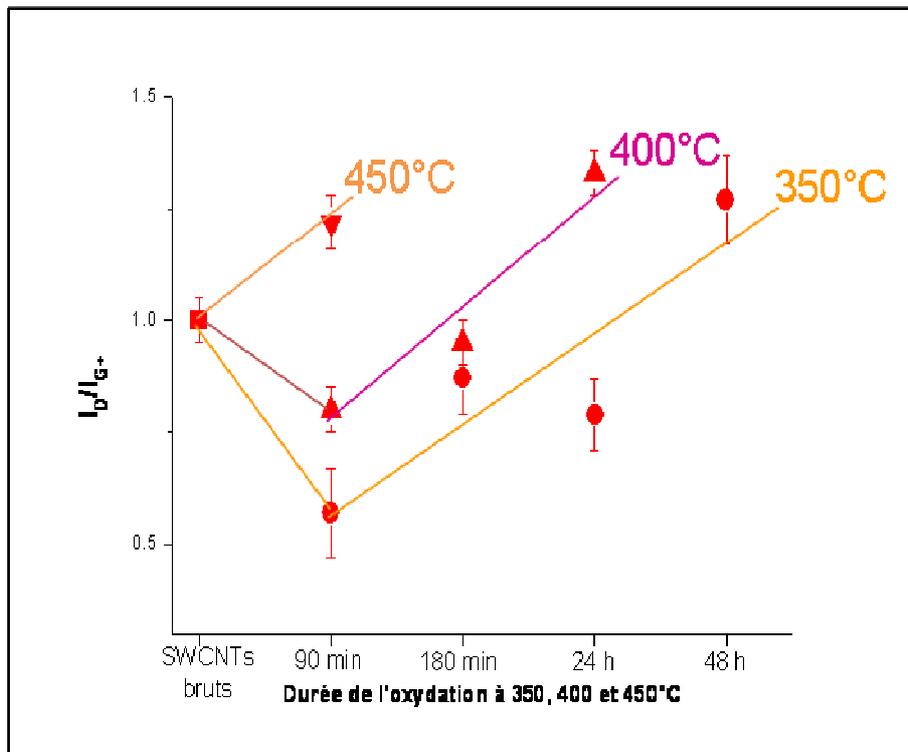


Figure III-14: Rapports I_D/I_{G+} obtenus pour les échantillons ARC-labo1 brut et oxydés à 350 °C, 400 °C et 450 °C pour la longueur d'onde d'excitation 633 nm.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III-12, l'allure des courbes obtenues est comparable pour toutes les séries de traitement réalisées. En accord avec les observations par MET et ce pour les conditions d'oxydation les plus fortes, nous constatons une augmentation du rapport I_D/I_{G+} probablement liée à l'introduction de défauts dans la structure des SWCNTs, comme attendu pour ce type de traitement. En effet, la rupture de la structure d'hybridation sp^2 par l'introduction par exemple d'un défaut ou d'une fonction s'accompagne alors de la formation de liaisons pendantes ou d'atomes de carbone d'hybridation sp^3 . Cela conduit à une augmentation de l'intensité de la bande D par rapport à celle de la bande G [Dillon A.C. 2005, Graupner R. 2007]. De façon surprenante, dans le cas des conditions d'oxydation plus douces, une baisse significative du rapport I_D/I_{G+} par rapport à l'échantillon brut est obtenue. Sur les figures III-13 et III-14, cette diminution est bien visible pour les séries de traitement à 350 °C et 400 °C. Mais, elle n'apparaît pas quand le traitement est réalisé à 450 °C qui est déjà une température d'oxydation relativement élevée pour les échantillons de SWCNTs. L'origine de cette décroissance n'est à ce jour pas complètement élucidée. Néanmoins, une diminution de l'intensité de la bande D par rapport à celle de la bande G pour des échantillons traités sous atmosphère oxydante a déjà été rapportée [Osswald S. 2005, Salzmann B.C.G. 2007]. Le carbone amorphe qui se retrouve déposé en couche de quelques nm d'épaisseur sur les SWCNTs après leur synthèse peut en effet contribuer à une augmentation significative de l'intensité de la bande D. C'est probablement la raison pour laquelle, les rapports I_D/I_{G+} pour notre échantillon brut sont relativement élevés : 0,4 à 488 nm et 514 nm et autour de 1 pour 633 nm. Une observation attentive des clichés de MET indique en effet que de nombreux faisceaux sont recouverts d'une fine couche de carbone mal ordonné. Il est probable que les traitements d'oxydation dans les conditions les plus douces permettent d'éliminer préférentiellement (par combustion) cette couche de carbone et contribuent dans un premier temps à diminuer le rapport I_D/I_{G+} . Ensuite, lorsque la durée ou la température est augmentée, le dioxygène attaque à leur tour les parois des SWCNTs, ce qui induit alors une augmentation du rapport I_D/I_{G+} .

III.2.2.d. Discussion

Oxydation/combustion des phases carbonées

La force de l'oxydation augmente avec l'augmentation de la durée et/ou de la température utilisées pour le traitement. Nous avons vu que pour ces échantillons complexes et hétérogènes, les pertes de masse obtenues par ATG ne varient pas de façon simple lorsque ces conditions expérimentales sont modifiées. La mesure des rapports I_D/I_{G+} par spectroscopie Raman peut permettre d'aller plus loin. Il paraît intéressant de reporter les combinaisons de durée/température à utiliser pour obtenir une augmentation progressive du rapport I_D/I_{G+} des échantillons traités (figure III-15). Nous obtenons alors les conditions expérimentales pour lesquelles les SWCNTs deviennent de plus en plus sensibles au traitement d'oxydation. De cette façon, nous définissons un pouvoir oxydant.

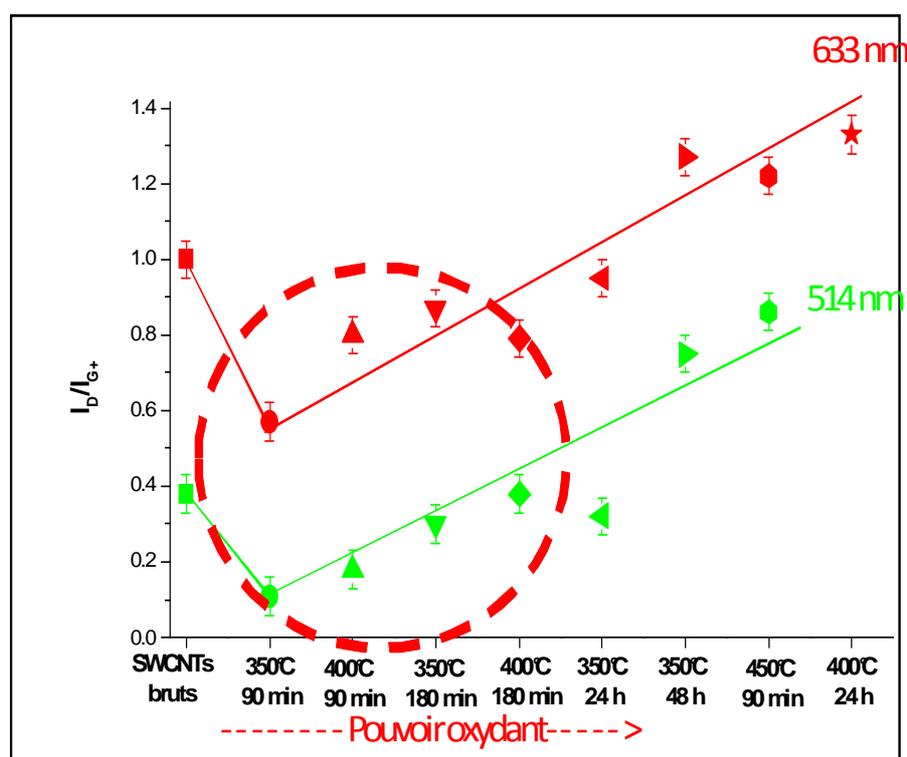


Figure III-15: Rapports I_D/I_{G+} obtenus à 514 et 633 nm pour les échantillons ARC-labo1 brut et oxydés en fonction des paramètres utilisés de température et de durée de l'oxydation.

Suite aux conditions des traitements utilisés pour oxyder notre échantillon de SWCNTs, nous avons pu mettre en évidence que :

- Pour les conditions d'oxydation les plus douces, le dioxygène est capable d'attaquer les couches de faible épaisseur (quelques nm) à la surface des faisceaux de SWCNTs, ce qui induit une diminution du rapport I_D/I_{G+} par rapport à l'échantillon brut. L'échantillon oxydé à 350 °C pendant 90 min (A1) voit alors la qualité de ses parois améliorer. L'introduction faible mais progressive de défauts, induit l'augmentation du rapport I_D/I_{G+} pour les échantillons oxydés à 400 °C pendant 90 min (B1) et ceux oxydés pendant 180 min à 350 °C (A2) et 400 °C (B2). Les tests de dispersions avaient montré pour ces 4 échantillons une faible capacité à se disperser et des parois peu affectées par le traitement. Le dioxygène réagit probablement aussi avec les particules carbonées les plus désordonnées puisque pour l'échantillon B2, la perte de masse enregistrée est significative et elle atteint presque 30 %mass. Cependant, la MET n'a pas permis de mettre en évidence une augmentation de la concentration apparente en SWCNTs par rapport aux autres espèces carbonées pour ces échantillons.
- Pour des conditions d'oxydation intermédiaires, le dioxygène continue de réagir avec les SWCNTs, à introduire des défauts dans leur structure et des fonctions à leur surface. Simultanément à l'augmentation du rapport I_D/I_{G+} , les parois des SWCNTs apparaissent abîmées par MET et leur dispersion dans l'éthanol est plus facile.
- Pour les conditions d'oxydation les plus fortes, nous assistons à la combustion des SWCNTs et des phases carbonées les moins bien ordonnées de l'échantillon.

Nous n'avons du coup pas observé de sélectivité d'élimination des espèces carbonées en ce qui concerne les mécanismes d'oxydation dans notre échantillon. Nous mettons en évidence un processus plus continu avec une attaque simultanée et progressive des phases les plus amorphes et des SWCNTs. Les SWCNTs restent relativement sensibles au dioxygène qui est capable d'introduire des défauts dans leur structure pour des conditions d'oxydation relativement douces.

Oxydation des particules métalliques

Comme nous l'avons mentionné précédemment pour les procédures de purification classiques, de la réaction d'oxydation des particules métalliques va dépendre l'efficacité d'élimination des impuretés métalliques contenues dans les échantillons de SWCNTs. Ces particules métalliques sont de taille relativement faible puisqu'elle varie dans nos échantillons

de quelques nm à une centaine de nm. La cinétique d'oxydation sur cette échelle de taille est certainement rapide. Mais, le facteur limitant pour la réaction d'oxydation reste l'accessibilité des particules au dioxygène. Nous avons vu que l'élimination des métaux était plus efficace pour la procédure P_{Ox2} que pour la procédure P_{Ox1} (cf. tableau III-1). C'est-à-dire lorsque le pouvoir oxydant est plus fort. Toutefois, le rendement d'élimination des métaux n'est pas très élevé même dans ces conditions puisqu'il reste de l'ordre de 50 % (cf. tableau III-2). Cela signifierait qu'une partie non négligeable des particules de nickel et d'yttrium n'est pas oxydée après le traitement d'oxydation selon P_{Ox2} . La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence l'état d'oxydation du nickel et la présence de NiO dans nos échantillons. L'yttrium en quantité trop faible n'est pas détecté par DRX.

La figure III-16 ci-dessous montre les diffractogrammes obtenus pour l'échantillon ARC-labo1 brut et les échantillons qui ont été oxydés pendant 90 min à 350 °C, 400 °C, 450 °C et 500 °C.

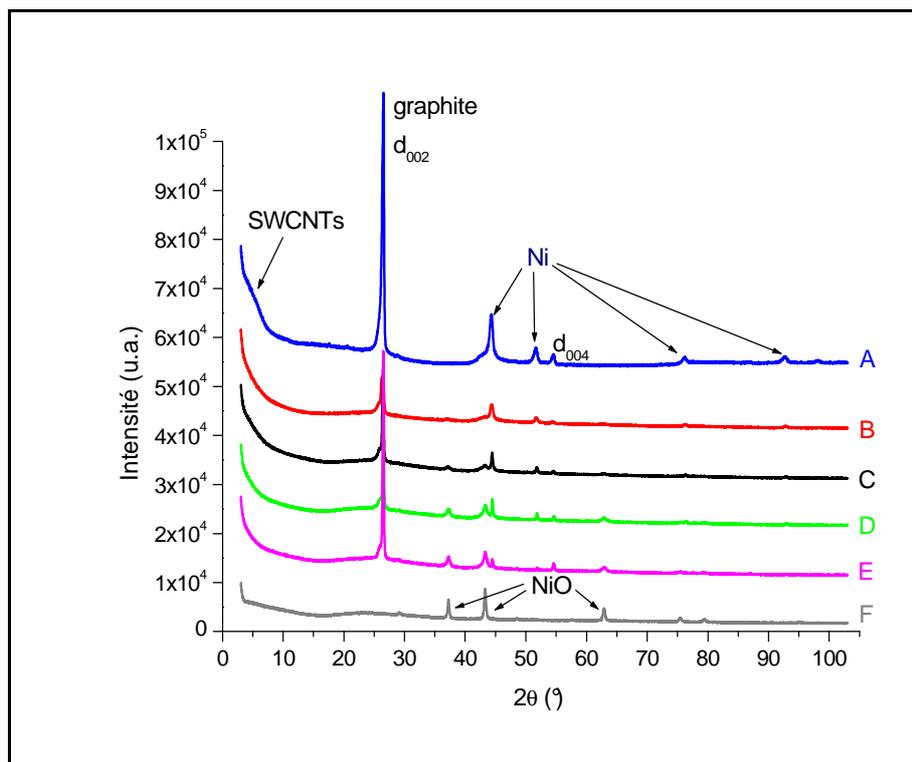


Figure III-16: Comparaison des diffractogrammes obtenus pour les échantillons ARC-labo1 brut (A) et oxydés pendant 90min à différentes températures (B : à 350 °C ; C : à 400 °C ; D : à 450 °C ; E : à 500 °C) et des résidus issus d'une ATG jusqu'à 1000 °C de l'échantillon ARC-labo1 (F).

Dans l'échantillon brut, le nickel est exclusivement présent sous forme métallique. La présence de l'oxyde de nickel (NiO) commence à être détectable seulement à partir de 400 °C. Les particules de nickel sont majoritairement sous forme d'oxydes à 500 °C, ce qui correspond à des conditions qui conduisent à la dégradation des SWCNTs.

III.2.3. Conclusions sur les méthodes de purification classiques

Nous avons montré qu'une optimisation fine des paramètres utilisés pour les traitements d'oxydation est nécessaire afin de limiter d'une part la dégradation des SWCNTs et d'autre part, d'oxyder de façon significative les impuretés métalliques pour les éliminer. Nos résultats viennent démontrer qu'il est difficile d'obtenir une augmentation de la proportion en SWCNTs. Nous concluons en conséquence à une sélectivité faible concernant le processus de combustion des impuretés carbonées et des SWCNTs. De plus, l'accès aux particules métalliques est limité à cause de leur protection carbonée, ce qui diminue les rendements d'élimination des métaux. Dans le cas d'échantillons obtenus par une autre méthode (CVD par exemple), le type et la nature des impuretés étant différents, les conditions des traitements seront à modifier par rapport à celles utilisées pour des échantillons préparés par arc électrique.

Pour la suite de ce travail, nous avons cherché dans un premier temps à éviter l'utilisation du dioxygène et à développer un traitement d'élimination sélective des particules métalliques. Nous verrons que la procédure de purification proposée présente plusieurs avantages en comparaison des procédures classiques dont nous venons de parler.

III.3. Méthode alternative de purification

III.3.1. Introduction

La méthode de purification que nous avons développée et qui fait l'objet de cette partie du mémoire se différencie des méthodes existantes [Mercier G. 2012]. Elle est relativement simple et comporte une étape principale en phase gazeuse qui consiste à chauffer l'échantillon sous atmosphère de dichlore. Ce traitement est complété par un lavage de l'échantillon par une solution d'acide peu concentrée. Nous décrirons plus en détail ces traitements dans les paragraphes suivants. Et, nous verrons que le dichlore permet d'éliminer sélectivement et efficacement les métaux tout en limitant l'endommagement des SWCNTs.

Nous souhaitons ici donner quelques éléments de réflexion qui ont permis de proposer de travailler avec le dichlore et de définir les conditions expérimentales pour la procédure développée.

Faible réactivité avec le carbone

Le chlore est un élément chimique de la famille des halogènes. Il se présente sous la forme de la molécule de dichlore (Cl_2) qui est un gaz jaune-vert très dense (2,5 fois plus dense que l'air dans les conditions normales de température et de pression). Il est connu pour son action biocide mais il est aussi très corrosif. Du fait de son caractère électronégatif et il se comporte souvent comme un oxydant. Il réagit avec la plupart des éléments non métalliques, sauf avec le carbone. Cette faible réactivité du Cl_2 avec le carbone présente l'avantage de limiter l'attaque des SWCNTs et donc leur endommagement pendant le traitement.

Chloration des métaux et effet de dilatation

Le dichlore est un fort oxydant et il réagit avec la plupart des métaux (M) pour former des chlorures métalliques selon la réaction : $M + \frac{x}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MCl}_x$

Lors d'un traitement d'oxydation des échantillons de SWCNTs, le phénomène de dilatation qui accompagne la formation de l'oxyde métallique permet d'augmenter l'accessibilité du dioxygène aux particules. En effet, lorsque la masse volumique de l'oxyde est inférieure à celle du métal, la contrainte mécanique qui s'exerce sur les couches carbonées entourant la particule peut induire des fractures. Les fractures peuvent faciliter l'accès du dioxygène et favoriser dès lors la formation des oxydes métalliques. Ce processus doit avoir un effet important sur le rendement d'élimination des métaux des échantillons de SWCNTs.

Comme le montre le tableau III-5, la formation des chlorures métalliques à partir des métaux contenus dans nos échantillons s'accompagne généralement d'une augmentation significative du volume.

catalyseur	propriété	gaz réactionnel		
		-	O ₂	Cl ₂
Ni	composé	Ni	NiO	NiCl
	masse volumique (kg/m ³)	8908	6700	3550
	rapport de masses volumiques métal/composé	-	1,33	2,51
Y	composé	Y	Y ₂ O ₃	YCl ₃
	masse volumique (kg/m ³)	4469	5030	2610
	rapport de masses volumiques métal/composé	-	0,89	1,71
Fe	composé	Fe	Fe ₂ O ₃	FeCl ₃
	masse volumique (kg/m ³)	7870	5250	2900
	rapport de masses volumiques métal/composé	-	1,50	2,71

Tableau III-5: Masses volumiques des métaux, des oxydes et des chlorures métalliques pour le nickel, l'yttrium et le fer.

Pour la réaction d'oxydation, l'effet de dilatation est favorable dans le cas du nickel et du fer mais pas dans le cas de l'yttrium. D'autre part, la diminution des masses volumiques pour tous les catalyseurs concernés est plus importante dans le cas de la réaction de chloration que pour celle de l'oxydation. Nous verrons par la suite que le carbure de fer est à considérer également puisque l'échantillon CVD-com en contient une proportion significative. La masse

volumique du carbure de fer étant proche de 7850 kg/m^3 , le coefficient de dilatation associé à la réaction de formation du chlorure de fer à partir du carbure est du même ordre de grandeur que pour le fer métallique.

Les rapports des masses volumiques dans le tableau III-5 laissent supposer que le phénomène de fragilisation des coques carbonées sera plus favorable dans le cas d'une réaction de chloration que dans le cas d'une oxydation.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire le traitement de purification sous flux de dichlore que nous avons développé. Nous présenterons les résultats obtenus respectivement pour un échantillon de SWCNTs synthétisés par arc électrique et un échantillon CVD de type HiPco.

III.3.2. Description du montage

Le dichlore a une odeur suffocante très désagréable et il est extrêmement toxique. C'est pourquoi sa manipulation est réalisée avec une grande prudence. Le montage expérimental (figure III-17) est évidemment placé sous une sorbonne. Le dichlore est produit in situ et le traitement est réalisé sous flux continu. Nous prenons soin de neutraliser le dichlore en excès afin de ne pas le rejeter à l'extérieur.

Pour le traitement, l'échantillon de SWCNTs est progressivement chauffé jusqu'à une température donnée sous courant de dichlore gazeux, puis maintenu à cette température pendant la durée choisie. Il est ensuite refroidi, toujours sous courant de dichlore.

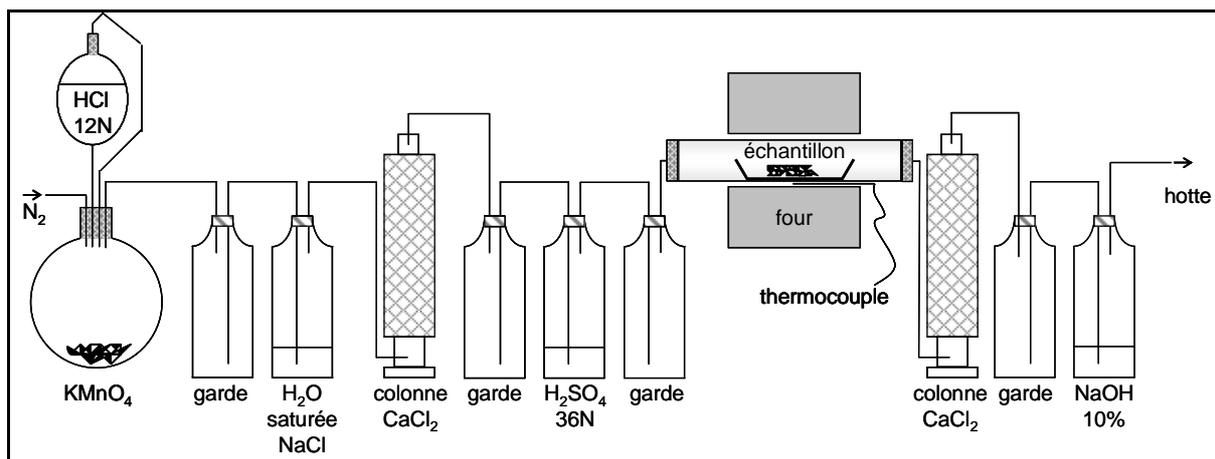


Figure III-17: Schéma du montage utilisé pour le traitement de purification sous dichlore des échantillons de SWCNTs.

L'échantillon solide est disposé de façon uniforme dans une nacelle en silice (10 cm de long et 1 cm de large), elle-même placée dans un tube en silice au centre d'un four tubulaire horizontal. Le dichlore est généré par la réaction entre des cristaux de permanganate de potassium (KMnO_4) et de HCl concentré (12 mol.L^{-1}). Le diazote (N_2), fourni par une bouteille, est utilisé comme gaz porteur et gaz de dilution afin d'entraîner le dichlore et d'en moduler la concentration. Il permet en outre de purger le montage en éliminant l'air qui pourrait détruire des structures carbonées par oxydation, et notamment des nanotubes au cours du chauffage. Le mélange gazeux traverse en premier une solution saturée de chlorure de sodium (NaCl), ce qui permet d'éliminer toute trace d'acide chlorhydrique excédentaire. Il est ensuite soigneusement déshydraté en passant dans une colonne contenant du CaCl_2 sous forme de granules, puis dans un flacon contenant de l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 à 36 N) jouant le même rôle de desséchant. Le Cl_2 ainsi obtenu est prêt à être utilisé et passe dans le four maintenu à haute température (de 800 à 1100 °C suivant les conditions expérimentales) afin de réagir avec l'échantillon. A la sortie du four, le mélange gazeux subit, à nouveau, un traitement. Il est conduit vers une colonne contenant du CaCl_2 qui permet d'éviter toute diffusion d'humidité au reste du montage. Le Cl_2 en excès passe en fin de montage dans une solution de soude afin d'y être piégé par décomposition en chlorure et hypochlorite de sodium. Des fioles de garde sont systématiquement placées dans le montage afin d'éviter tout contact entre les différents réactifs utilisés dans ce protocole en cas de dépression ou de surpression.

Nous précisons ici que la pureté du Cl_2 utilisé est importante puisqu'elle a une influence sur son activité et par voie de conséquence sur l'efficacité du traitement. En effet, à cause des

gammes de température utilisées (autour de 1000 °C), il faut éviter notamment toute trace d'eau et/ou de HCl. C'est la raison pour laquelle nous prenons soin de placer judicieusement sur le flux du dichlore avant qu'il n'atteigne l'échantillon, des systèmes de purification, et notamment une solution de NaCl saturée pour éliminer les résidus éventuels de HCl. L'eau est, quant à elle, éliminée par piégeage dans une colonne de CaCl₂ et par l'action de H₂SO₄. De surcroît, le gaz vecteur N₂ est ultrapur (bouteille Alphagaz 2) puisqu'il contient moins de 0,1 ppm de O₂, moins de 0,1 ppm de CO, moins de 0,1 ppm de CO₂ et moins de 0,5 ppm de H₂O.

Après refroidissement, selon l'aspect de l'échantillon, deux cas se présentent. Si nous n'observons aucune modification visuelle de l'aspect de l'échantillon par rapport à son aspect avant le traitement, tout l'échantillon est prélevé pour la suite du traitement. Si le solide n'a pas le même aspect sur toute la longueur de la nacelle ou que sa répartition n'est pas homogène (figure III-18), seule la partie qui a subi le moins de changement d'aspect est lavée avec HCl. Selon les conditions utilisées, notamment pour les températures les plus hautes, et même si nous prenons des précautions pour éviter sa présence, la moindre trace de O₂ va réagir et induire la combustion des phases carbonées de l'échantillon. Lorsqu'elle est observée, cette consommation d'échantillon est seulement visible sur la partie de l'échantillon située du côté de l'entrée du flux du Cl₂ (figure III-18, B2). C'est la raison pour laquelle la proportion en métaux est plus grande dans ces échantillons (cf. Annexe 3). Nous verrons par la suite que ces échantillons ayant été « oxydés » sous flux de Cl₂ sont très intéressants. Leur comportement sera discuté en particulier dans la partie III.3.5.

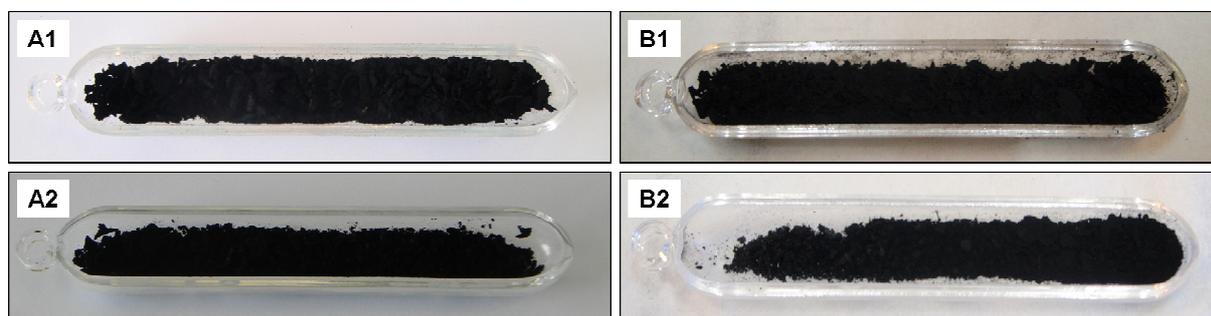
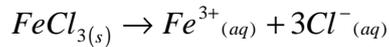
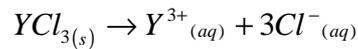
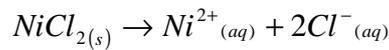


Figure III-18: Photographies d'échantillons de SWCNTs dans la nacelle avant et après traitement thermique sous flux de dichlore. A1 et A2 : à 950 °C, 2 h ; B1 et B2 : 950 °C, 2 h avec dioxygène. Le flux de dichlore est orienté de gauche à droite.

Suite au traitement sous flux de dichlore, il peut rester des chlorures métalliques piégés dans l'échantillon. Il est alors possible à température ambiante de les solubiliser dans une solution de HCl de concentration modérée (4 N) selon les réactions ci-après :



Pour récupérer les nanotubes purifiés et éliminer les ions en solution, la solution est filtrée à travers une membrane en PES d'une porosité de 0,2 μ m permettant de retenir les nanotubes. Le pH est progressivement ramené à neutralité par des lavages successifs à l'eau déminéralisée. Après filtration, l'échantillon est séché avant d'être analysé. Lorsqu'une hétérogénéité de type de celle montrée à la figure III-18 est observée, seule la partie de l'échantillon situé du côté de la sortie du flux de Cl₂ est lavée. La quantité d'échantillon situé du côté de l'entrée du flux est dans ce cas trop faible pour réaliser l'étape de lavage.

Le traitement de purification des échantillons de SWCNTs que nous venons de décrire est nommé **P_{Cl}**.

III.3.3. Paramètres expérimentaux et échantillons traités

La procédure **P_{Cl}** consiste à soumettre l'échantillon à un flux de dichlore dont le débit est d'environ 100 mL/min et sa concentration de 90 % dans N₂. Les expériences sont réalisées à pression atmosphérique. La gamme de température que nous utilisons est située entre 800 et 1100 °C. Dès le début, l'enceinte du four est chauffée à une vitesse de 10 °C/min. Une fois la température sélectionnée, atteinte, celle-ci est maintenue pendant 2 ou 4 h.

Pour une autre série d'expériences, nous avons volontairement ajouté du dioxygène dans le mélange Cl₂/N₂. La procédure utilisée ici est nommée **P_{ClOx}**. Dans ce cas précis, nous effectuons un traitement avec un mélange sans dioxygène dans les conditions de **P_{Cl}** pendant 1h et sans modifier la température. Nous ajoutons ensuite du dioxygène avec un débit variable pendant 1h dans le mélange Cl₂/N₂. Les débits de dioxygène utilisés sont : 0,45 mL/min, 2,00 mL/min et 4,10 mL/min.

Pour l'échantillon ARC-labo1, nous avons réalisé des expériences à 800 °C pendant 2 ou 4 h, à 950 °C pendant 2 ou 4 h et à 1050 °C et 1100 °C pendant 2 h. L'échantillon CVD-com a été purifié à 950 °C pendant 2 h.

III.3.4. Caractérisation des échantillons purifiés

III.3.4.a. Proportion en impuretés métalliques

La proportion en impuretés métalliques résiduelles dans les échantillons a été déterminée par ATG comme précédemment. Après la combustion complète des phases carbonées, nous obtenons la proportion d'oxydes métalliques dans l'échantillon. Dans le cas où le processus d'élimination des catalyseurs n'aurait pas la même efficacité sur le nickel et sur l'yttrium, nous choisissons dans un premier temps de présenter les résultats en considérant les oxydes métalliques. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous comparerons les résultats obtenus par ATG avec ceux acquis par mesures magnétiques.

La figure III-19 ci-dessous donne les proportions en oxydes métalliques mesurées par ATG avant, après le traitement sous flux de dichlore et après l'étape de lavage pour l'échantillon ARC-labo1.

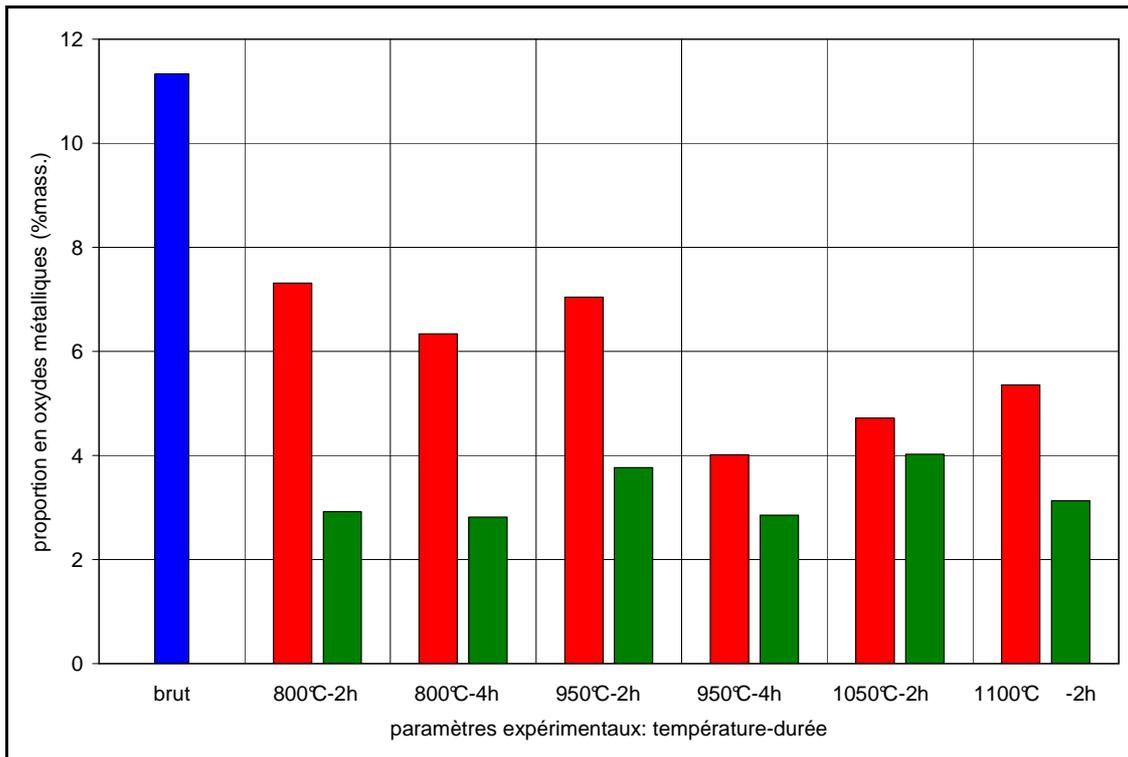


Figure III-19: Proportions en oxydes métalliques déterminées par ATG des échantillons ARC-labo1 avant et après chaque traitement de la procédure P_{Cl} . en bleu : échantillon brut ; en rouge : après traitement thermique sous flux de dichlore ; en vert : après lavage HCl.

Nous observons une diminution significative de la quantité d'impuretés métalliques suite au traitement sous dichlore. L'évolution de la proportion en métaux en fonction de la température n'apparaît pas simple. Néanmoins, nous pouvons remarquer que pour une durée de 2 h, les expériences réalisées aux températures les plus hautes (1050 °C et 1100 °C) sont plus efficaces que celles réalisées aux températures les plus basses (800 °C et 950 °C). Lorsque la durée du traitement est doublée, l'élimination des métaux est améliorée de façon modérée à 800 °C et de façon plus significative à 950 °C.

Les résultats obtenus montrent aussi que l'étape de lavage permet de diminuer encore la proportion en métaux dans les échantillons pour toutes les conditions utilisées. Cela signifie qu'une partie des chlorures métalliques n'est probablement pas éliminée pendant le traitement en phase gaz.

Pour cet échantillon, les meilleurs résultats mettent en évidence une baisse de la proportion d'un facteur proche de 4 (de 11,3 à environ 3 % mass.) après les deux étapes de la procédure. Le rendement d'élimination des métaux est alors d'environ 73 %.

La figure III-20 ci-dessous donne les résultats obtenus sur l'échantillon CVD-com. Un seul traitement a été réalisé sur cet échantillon pendant ma thèse.

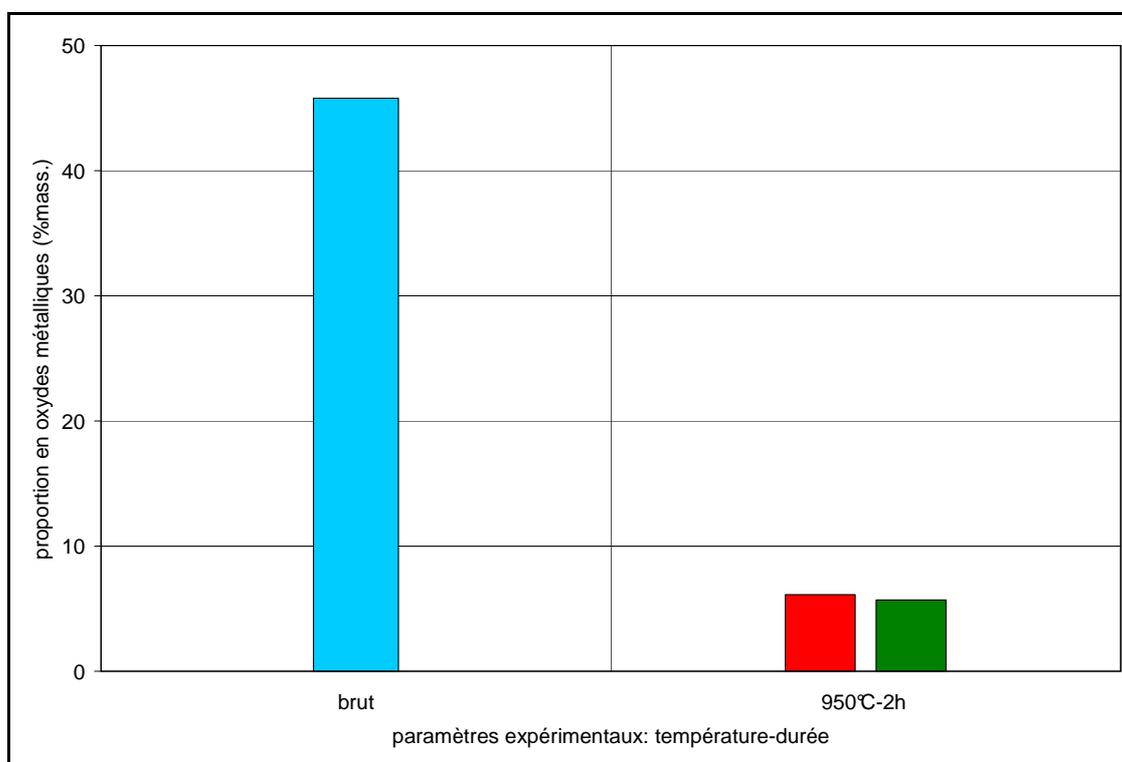


Figure III-20: Proportions en oxydes métalliques déterminées par ATG des échantillons CVD-com avant et après chaque traitement de la procédure P_{Cl} . en bleu : échantillon brut ; en rouge : après traitement thermique sous flux de dichlore ; en vert : après lavage HCl.

Pour les conditions de traitement utilisées, nous observons également pour l'échantillon CVD-com une nette diminution de la proportion en impuretés métalliques. L'étape de lavage n'induit pas de réduction significative de la teneur en impuretés métalliques.

Les résultats obtenus par mesures magnétiques et par ATG sont comparés entre eux pour les deux types d'échantillons ayant subi la procédure de purification P_{Cl} . Ils sont présentés dans le tableau III-6.

échantillon	paramètres et étape du traitement	proportion en catalyseur et rendement d'élimination				
		par ATG sous air			par mesures magnétiques	
		oxydes métalliques (%mass.)	nickel ou fer (%mass.)	Rdt (%)	nickel ou fer (%mass.)	Rdt (%)
ARC-labo1	échantillon brut	11,3	6,6	-	5,9	-
	800 °C-2 h lavage HCl	2,9	1,7	74,2	1,0	83,1
	800 °C-4 h lavage HCl	2,8	1,6	75,8	1,0	83,1
	950 °C-2 h lavage HCl	3,8	2,2	66,7	1,1	81,4
	950 °C-4 h lavage HCl	2,9	1,7	74,2	0,80	86,4
	1050 °C-2 h lavage HCl	4,0	2,3	65,2	0,9	84,7
	1100 °C-2 h lavage HCl	3,1	1,8	72,7	0,7	88,1
CVD-com	échantillon brut	45,8	32,0	-	12,5	-
	950 °C-2 h lavage HCl	5,7	4,0	87,5	2,7	78,4

Tableau III-6: Proportions en catalyseur calculées à partir des données ATG et déterminées par mesures magnétiques, avant et après la procédure P_{Cl} pour les échantillons ARC-labo1 et CVD-com, et rendements d'élimination correspondants des catalyseurs. Les proportions en nickel et en fer ont été calculées respectivement selon Eq. II-3 et Eq. II-5 du chapitre II.

Les deux techniques de caractérisation n'étant pas sensibles aux mêmes espèces dans l'échantillon, il n'est pas surprenant que les valeurs des proportions reportées dans le tableau III-6 soient différentes.

Regardons en premier les résultats des échantillons bruts. Pour l'échantillon ARC-labo1, la proportion en Ni obtenue par mesures magnétiques est de 5,9 %mass. Cette valeur

est relativement proche de la proportion de nickel calculée à partir des données obtenues par ATG qui est d'environ 6,6 %mass. (en utilisant Eq. II-3). Ce résultat conforte l'hypothèse que l'échantillon de SWCNTs obtenu par arc électrique présente une proportion en nickel (et en yttrium) dans une proportion équivalente de celle utilisée pour sa synthèse (cf. II-3, chapitre II).

Quant à l'échantillon CVD-com, nous observons une différence importante entre les proportions en impuretés contenant du fer déterminées par ATG et par mesures magnétiques pour l'échantillon brut. Cette différence est atténuée pour l'échantillon purifié. La raison de cette différence n'est à ce jour pas élucidée. Plusieurs travaux montrent un faible accord entre ces deux techniques pour la quantification des impuretés dans ce type d'échantillon [*Chen F. 2003b, Bittova B. 2011*] et des interprétations différentes. Les impuretés catalytiques sont dans ces échantillons de plusieurs natures : du fer métallique, du carbure de fer et des oxydes de fer. Leur dispersion en taille peut être relativement large de 1-2 nm jusqu'à 10-20 nm. Et, il est difficile de connaître avec précision la nature exacte de ces impuretés. Certains travaux émettent l'hypothèse qu'une structure cœur-couronne pourrait induire une diminution de la réponse magnétique [*Bittova B. 2011*]. L'élimination même partielle de la partie couronne après le traitement de purification pourrait expliquer la diminution de la différence observée entre les deux techniques de mesure pour l'échantillon purifié. Des investigations plus poussées seront par conséquent nécessaires pour étudier cet aspect. Dans tous les cas, les rendements d'élimination des impuretés à base de fer obtenus sont relativement élevés. Nous ne nous attendons pas à ce que la forme oxydée ait une influence importante sur le mécanisme de réaction mis en jeu parce que dans les conditions utilisées (température, pression, atmosphère ambiante), la formation des chlorures de fer est favorisée que le fer soit sous forme métallique ou oxyde. A propos de la forme carbure, nous pouvons constater que le procédé de purification utilisé est efficace sur le carbure de fer puisque probablement sa proportion dans les échantillons bruts doit être relativement élevée.

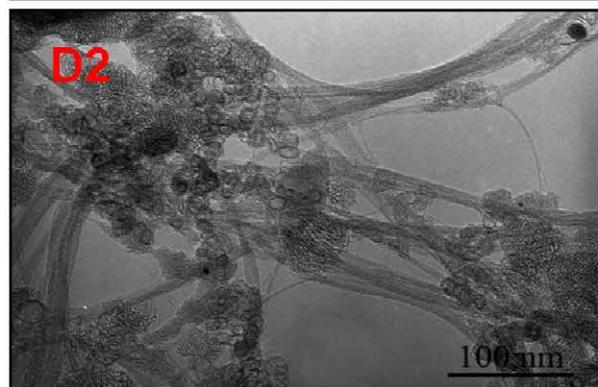
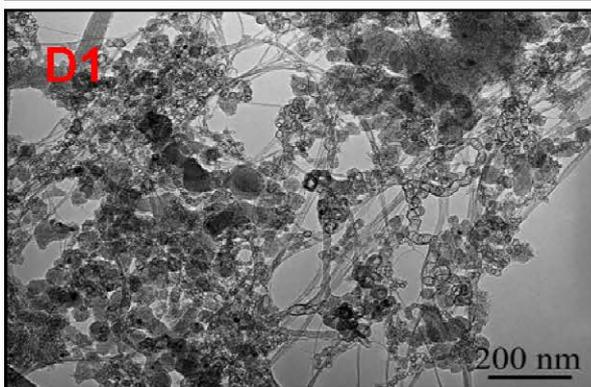
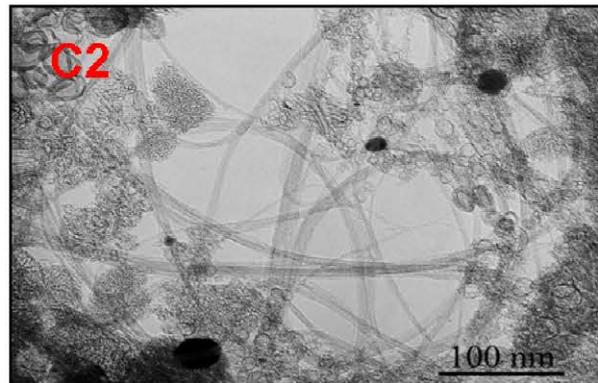
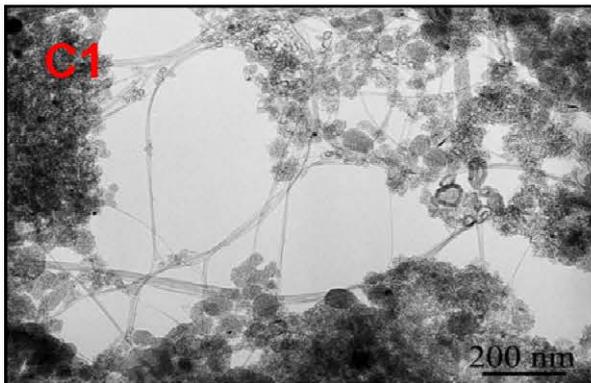
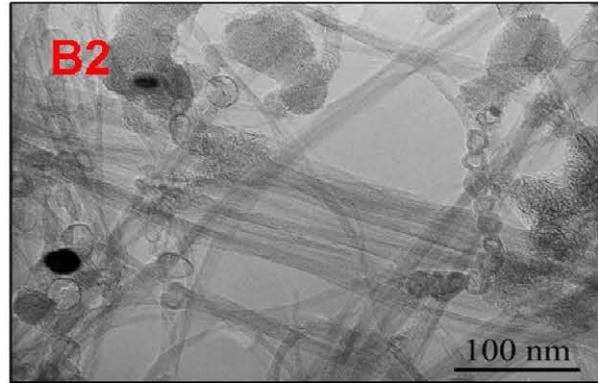
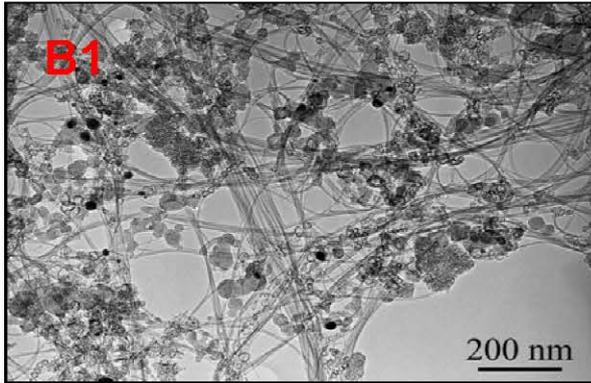
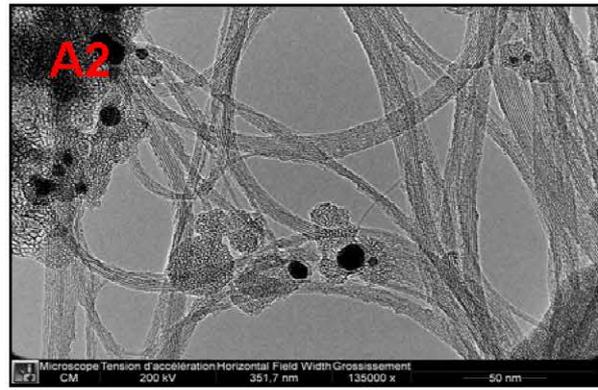
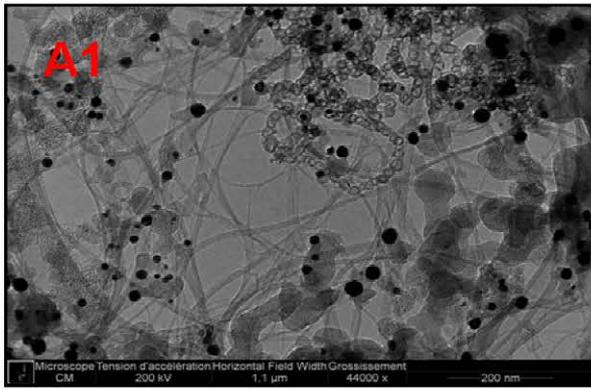
Pour l'échantillon ARC-labo1, de façon systématique après P_{Cl} , la proportion en nickel obtenue par mesures magnétiques est plus faible que celle obtenue par ATG. Cette différence s'approche même d'un facteur 2 notamment pour les plus hautes températures. Ces résultats pourraient être dus à une différence d'efficacité d'élimination entre le nickel et l'yttrium. En effet, si l'yttrium est moins bien éliminé par le traitement de P_{Cl} , sa proportion par rapport au nickel augmente. La proportion en nickel calculée selon l'équation Éq. II-3 se trouve alors surestimée.

Pour conclure sur cette partie, les conditions de traitement explorées ont permis d'éliminer de façon efficace les impuretés métalliques des deux échantillons de SWCNTs étudiés. Le choix des conditions expérimentales à utiliser pour améliorer ce rendement est difficile. Dans les faits, nous n'assistons pas à une diminution simple de la proportion en métaux. L'augmentation de la température de traitement de 800 à 1100°C ne doit visiblement pas accélérer la cinétique de formation des chlorures métalliques puisque les résultats obtenus semblent indépendants de la température dans ce domaine. La variation de la durée du traitement n'agit pas non plus de façon évidente. Le lavage permet par ailleurs d'éliminer des chlorures métalliques même après 4 h de traitement. En dépit des différentes conditions expérimentales mises en œuvre, des métaux et/ou des chlorures métalliques restent piégés dans l'échantillon sous une forme qu'il reste à déterminer. Il est possible que des phénomènes permettant la stabilisation d'une partie des impuretés métalliques se produisent dans l'échantillon. Dans la gamme de température que nous utilisons, les chlorures métalliques sont effectivement capables de s'intercaler dans le graphite [*Danilenko A.M. 2011*]. L'échantillon contenant des espèces carbonées bien organisées, ces phases intercalées pourraient constituer une proportion significative des chlorures métalliques non éliminés de l'échantillon. Il faudra entreprendre d'autres analyses pour interpréter ces résultats.

III.3.4.b. Etat des nanotubes

Un des aspects important des procédures de purification concerne la limitation de l'endommagement et de la consommation des SWCNTs. L'observation par MET des échantillons après le traitement permet d'une part d'apprécier l'évolution de la quantité d'impuretés métalliques (en comparaison avec les résultats obtenus par ATG et par magnétisme) et d'autre part de déterminer si les parois des SWCNTs ont été fortement attaquées.

Les figures III-21 et III-22 montrent respectivement des images typiques à deux grossissements différents des échantillons traités ARC-labo1 et CVD-com. Peu de différence ayant été observées par MET entre les échantillons avant et après le lavage par HCl, nous ne montrons que des images des échantillons à l'issue de la purification, après le lavage.



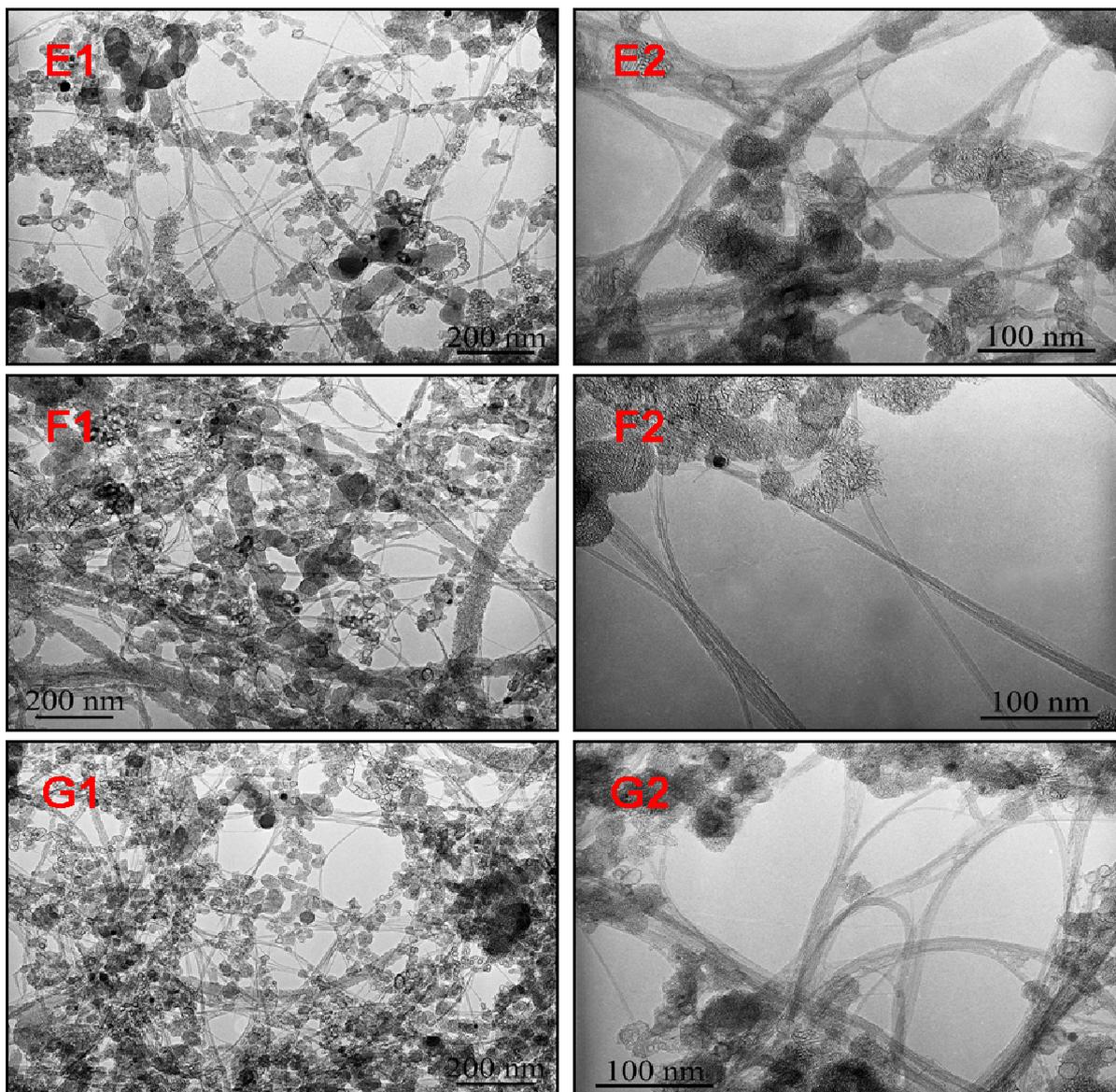


Figure III-21: Images obtenues par MET à deux grossissements différents et représentatives des échantillons ARC-labo1 avant et après la procédure P_{Cl} . A1 et A2 : échantillon brut ; B1 et B2 : à 800 °C, 2 h ; C1 et C2 : à 800 °C, 4 h ; D1 et D2 : à 950 °C, 2 h ; E1 et E2 : à 950 °C, 2 h ; F1 et F2 : à 1050 °C, 2 h ; G1 et G2 : à 1100 °C, 2 h.

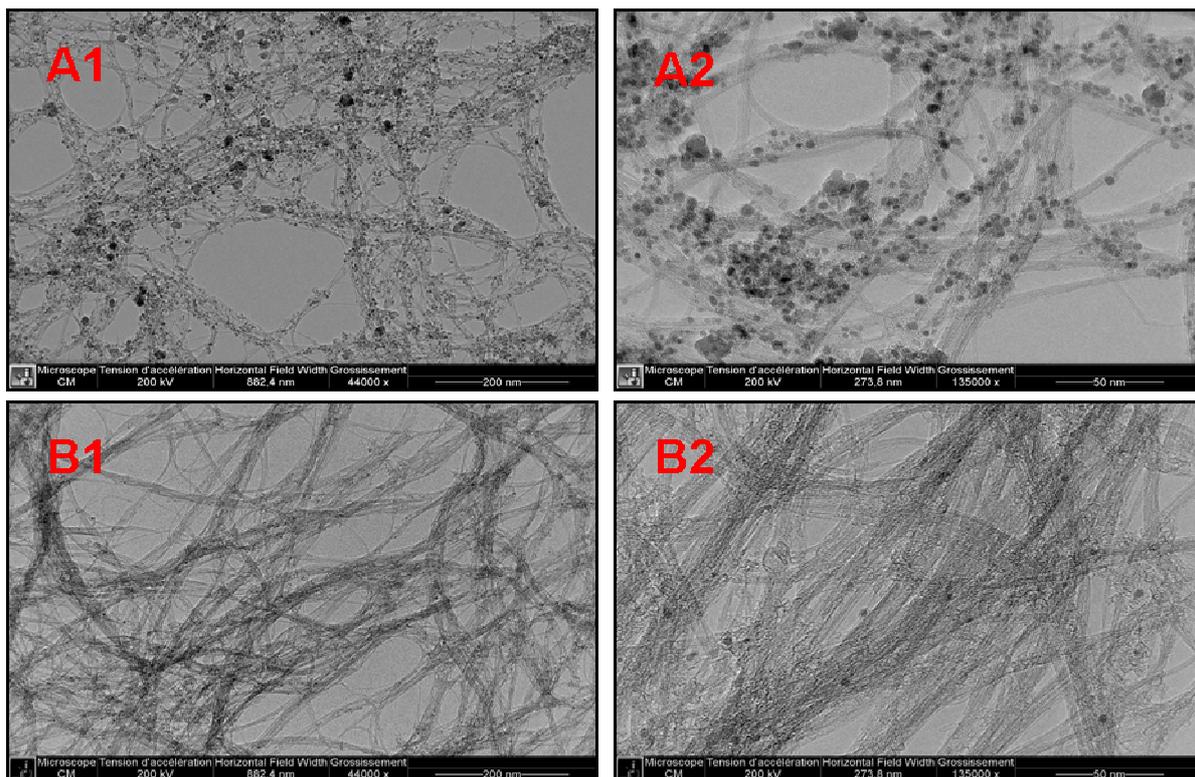


Figure III-22: Images obtenues par MET à deux grossissements différents et représentatives des échantillons CVD-com avant et après la procédure P_{C1} . A1 et A2 : échantillon brut ; B1 et B2 : à 950 °C, 2 h.

En accord avec les résultats obtenus par ATG et par mesures magnétiques, les images montrent une diminution significative du nombre de particules métalliques après le traitement, quelles que soient les conditions utilisées pour les deux échantillons. En revanche, les impuretés carbonées sont encore largement présentes dans les échantillons et leur aspect est similaire à celui observé pour les échantillons bruts. La concentration de SWCNTs ne semble pas avoir évolué non plus au cours du traitement. Leur structure paraît préservée puisque leurs parois sont aisément observables. Les deux étapes de traitement n'ont apparemment pas induit d'endommagement significatif des nanotubes. La caractérisation des échantillons par spectroscopie Raman permettra d'y répondre.

Une observation attentive des impuretés de type coque multi-couche a permis de mettre en évidence la présence après le traitement en phase gazeuse sous dichlore de nombreuses coques vides pour toutes les conditions expérimentales utilisées. Cette observation est également faite après le lavage par HCl.

Les figures III-23 et III-24 montrent respectivement des images typiques de ces coques pour l'échantillon ARC-labo1 et l'échantillon CVD-com traités.

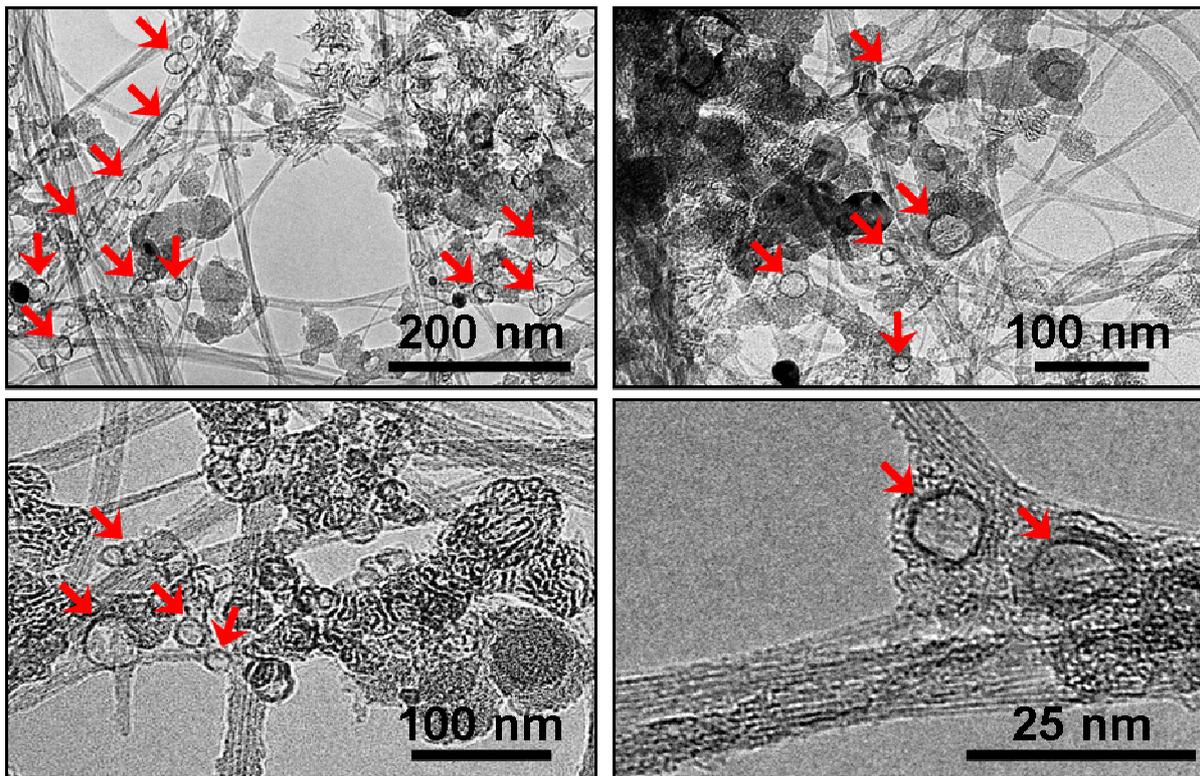


Figure III-23: Images obtenues par MET et focalisées sur les coques carbonées vides présentes dans l'échantillon ARC-labo1 après la procédure P_{Cl} .

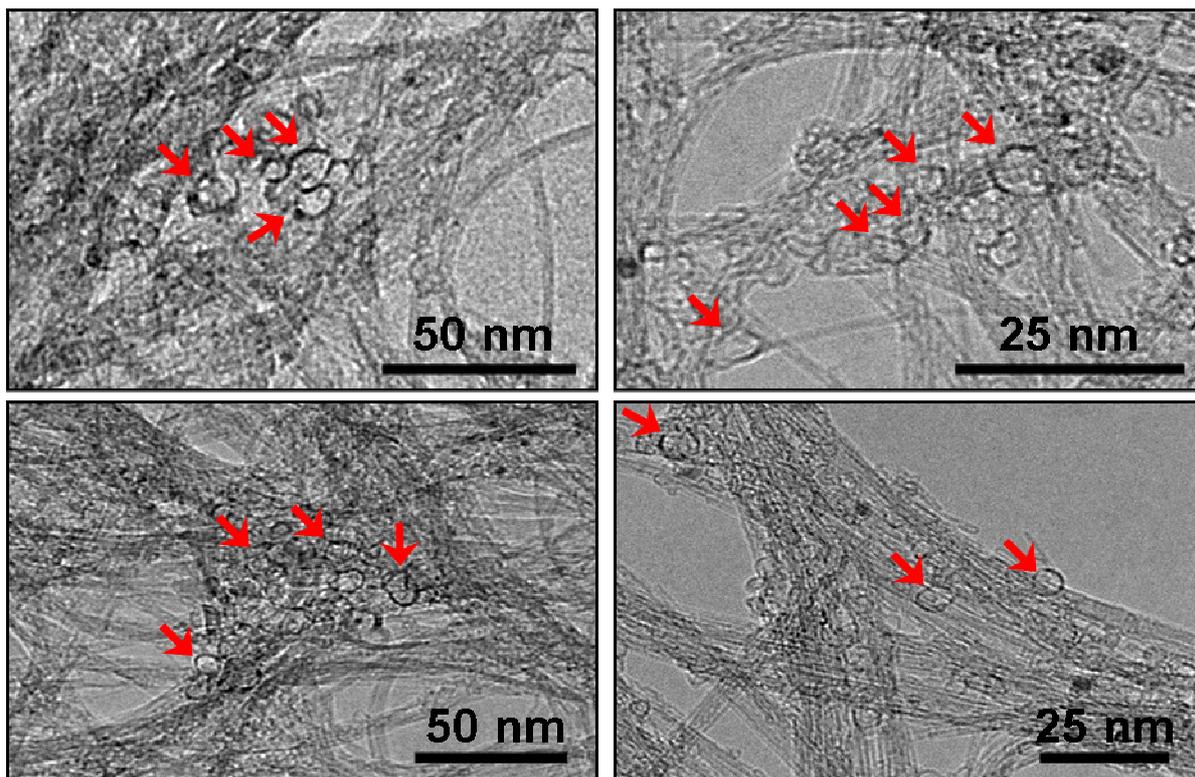


Figure III-24: Images obtenues par MET et focalisées sur les coques carbonées vides présentes dans l'échantillon CVD-com après la procédure P_{Cl} .

Le traitement sous dichlore est capable de libérer le métal qui était protégé dans les coques carbonées. Pour une majorité des particules, le dichlore a pu diffuser à travers les couches de ces coques et les chlorures métalliques ainsi formés ont pu s'échapper à leur tour des coques pour être éliminés de l'échantillon.

Une observation attentive des échantillons issus des procédures P_{Ox1} et P_{Ox2} n'avait pas permis de mettre en évidence la présence de coques carbonées vides même en plus petit nombre (cf. tableau III-2). Dans le cas des procédures de purification classiques, il est possible que l'élimination des oxydes métalliques ne puisse se faire que pour les coques carbonées attaquées par le dioxygène, complètement ou partiellement détruites. En effet, l'accessibilité de HCl aux oxydes encapsulés pour les solubiliser est certainement moins favorable que la diffusion des chlorures métalliques sous forme gazeuse aux températures utilisées.

En ce qui concerne l'évolution de la qualité structurale des SWCNTs eux-mêmes, elle a été caractérisée par spectroscopie Raman. Nous signalons ici que la réponse Raman des échantillons n'est pas sensible au traitement de lavage. Ce traitement réalisé à température ambiante n'affecte pas les nanotubes.

Les figures III-25 et III-26 montrent des spectres Raman typiques pour une sélection d'échantillons ARC-labo1 et CVD-com avant et après purification P_{Cl} .

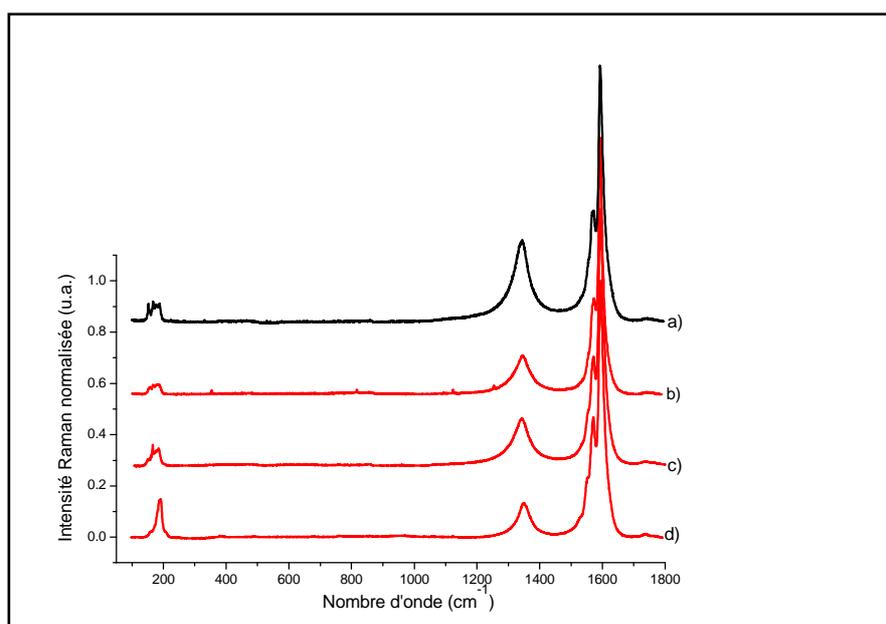


Figure III-25: Spectres Raman obtenus pour la longueur d'onde d'excitation 514 nm des échantillons ARC-labo1 avant et après la procédure P_{Cl} . A : échantillon brut ; B : à 950 °C, 2 h ; C : à 1050 °C, 2 h ; D : à 1100 °C, 2 h.

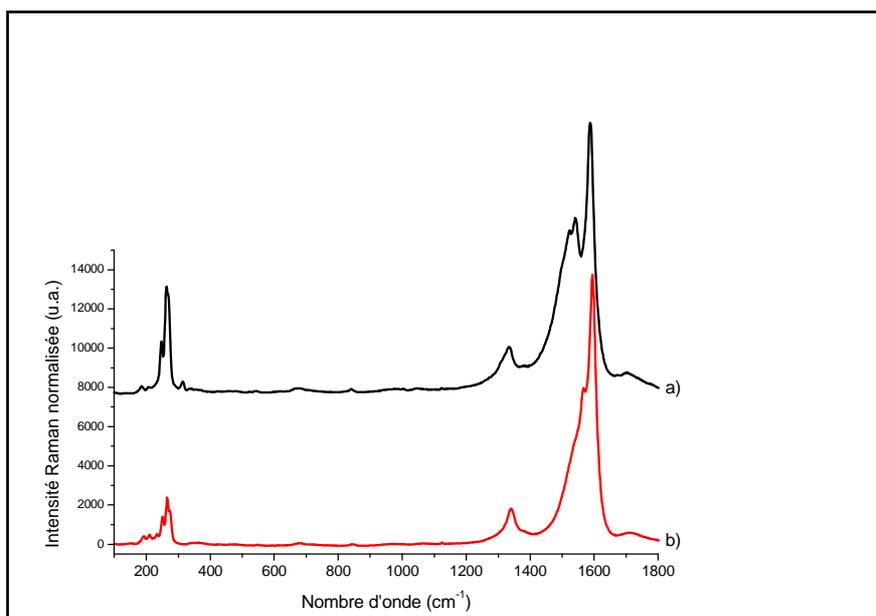


Figure III-26: Spectres Raman obtenus pour la longueur d'onde d'excitation 514 nm des échantillons CVD-com avant et après P_{Cl} . A : échantillon brut ; B : à 950 °C, 2 h.

Les spectres Raman enregistrés présentent les bandes typiques attendues pour des SWCNTs. Le domaine des modes RBM pour les deux échantillons est peu affecté par le traitement P_{Cl} . Pour l'échantillon ARC-labo1 brut et après purification, les contributions principales de la bande RBM sont situées entre 150 et 185 cm^{-1} . Elles correspondent à des diamètres situés entre 1,34 et 1,67 nm. Ce résultat est en accord avec les diamètres typiquement observés pour des SWCNTs bruts produits par cette méthode de synthèse. Dans le cas du traitement réalisé à 1100 °C, la partie située aux faibles nombres d'onde et qui correspond aux diamètres les plus élevés, n'apparaît plus. Seule une contribution, relative à des diamètres resserrés autour de 1,34 nm, est présente. Il est couramment admis que les SWCNTs de petit diamètre, à cause de leur rayon de courbure plus important, sont plus sensibles aux traitements chimiques que les SWCNTs de plus gros diamètre. Ici, pour le traitement réalisé à 1100 °C qui est probablement le plus agressif, nous assistons à l'effet inverse. Nous n'avons à ce jour pas d'explication à cette observation.

Concernant l'échantillon CVD-com brut et après le traitement réalisé à 950 °C, le domaine de présence de la bande RBM s'étend de 185 à 270 cm^{-1} . Cela équivaut à des diamètres allant de 0,90 à 1,34 nm et typiques des SWCNTs obtenus par CVD de type HiPco. L'allure de la bande RBM est peu modifiée après le traitement.

Comme nous l'avons vu dans la partie consacrée à l'oxydation, la présence de la bande D visible autour de 1335 cm^{-1} est liée à la présence de défauts dans la structure des SWCNTs

ou de couches de carbone déposées à leur surface. Pour l'échantillon ARC-labo1, l'allure des bandes D et G est peu modifiée par le traitement. Pour l'échantillon CVD-com, la composante asymétrique dite de Breit-Wigner-Fano (BWF) relative à une contribution de type métallique est moins prononcée après le traitement. La présence de particules métalliques dans les échantillons de CNTs peut induire l'augmentation de la largeur de la composante BWF et son décalage vers les faibles nombres d'onde [Brown S.D.M. 2001]. Ainsi, après traitement, la quantité de particules métalliques diminuant, la contribution BWF se retrouve moins visible sur le spectre. Dans les figures III-25 et III-26, l'intensité des spectres a été normalisée à celle de la bande G. Nous pouvons ainsi comparer directement l'intensité de la bande D des différents échantillons. Pour les échantillons présentés, elle n'est pas augmentée après le traitement qui ne semble donc pas avoir induit l'endommagement des SWCNTs.

L'évolution du rapport de l'intensité de la bande D par rapport à celle de la composante G^+ (I_D/I_{G^+}) est reporté sur la figure III-27 pour les deux échantillons bruts et tous les échantillons traités.

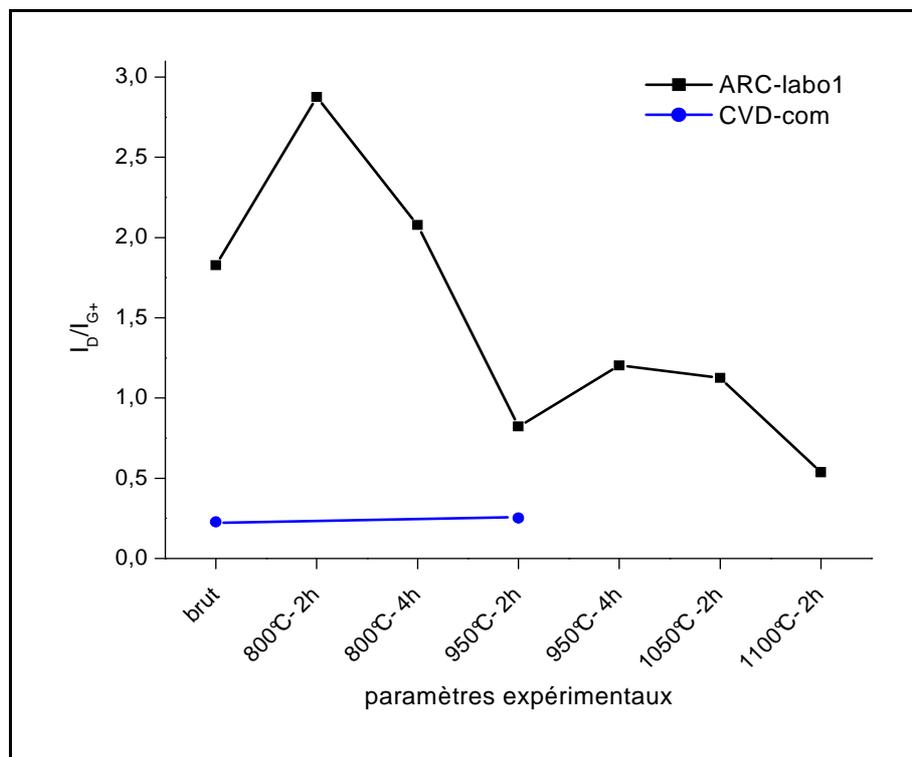


Figure III-27: Rapports I_D/I_{G^+} obtenus à 514 nm pour les échantillons ARC-labo1 et CVD-com bruts et traités en fonction des paramètres de température et de durée utilisés pour la procédure P_{Cl} .

Pour l'échantillon CVD-com, le rapport I_D/I_{G+} reste inchangé. Pour la série de conditions expérimentales utilisées pour les traitements subis par l'échantillon ARC-labo1, le rapport I_D/I_{G+} est significativement plus élevé seulement pour l'échantillon purifié à 800 °C pendant 2 h. Il diminue lorsque la durée de traitement est augmentée. Pour les traitements sous dichlore réalisés à des températures plus élevées, nous pouvons observer une diminution du rapport I_D/I_{G+} par rapport à la valeur mesurée pour l'échantillon brut. Ainsi à 800 °C, les SWCNTs semblent subir un endommagement de leur structure pendant le traitement. Pour les températures plus élevées, la qualité structurale des SWCNTs est préservée voire améliorée. Il est possible qu'à ces températures autour de 1000 °C certains défauts soient éliminés de l'échantillon par un effet de recuit. Le traitement sous dichlore permet peut-être également d'éliminer la couche de carbone amorphe à la surface des faisceaux.

Les figures III-28 et III-29 montrent les thermogrammes respectifs des échantillons ARC-labo1 et CVD-com traités selon P_{Cl} . En ce qui concerne les échantillons ARC-labo1 après purification, les profils sont relativement similaires mais diffèrent de l'échantillon brut sur deux aspects principaux. Premièrement, le résidu de masse est plus faible pour les échantillons purifiés. Deuxièmement, la combustion des phases carbonées se produit sur une gamme de température plus étroite après purification.

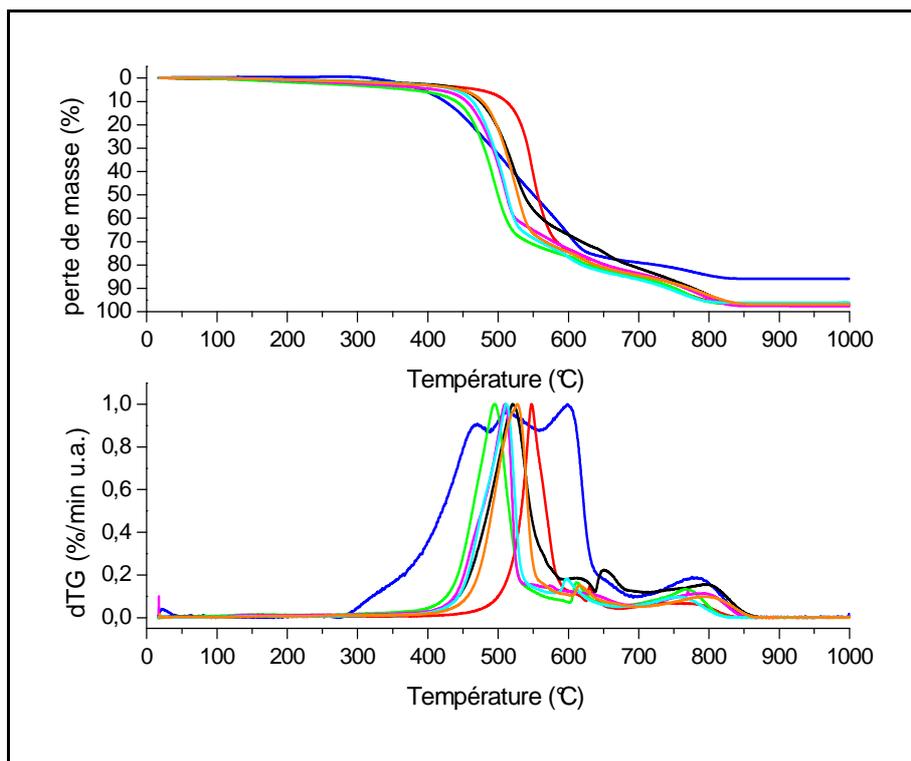


Figure III-28: Thermogrammes obtenus pour l'échantillon ARC-labo1 avant et après la procédure P_{Cl} . en bleu : échantillon brut ; en rouge : à 800 °C, 2h ; en noire : à 800 °C, 4 h ; en vert : à 950 °C, 2 h ; en rose : à 950 °C, 4 h ; en bleu clair : à 1050 °C, 2 h ; en orange : à 1100 °C, 2 h.

Dans le cas des échantillons CVD-com (figure III-29), nous pouvons observer la diminution importante du résidu après combustion des phases carbonées. De plus, la température principale de combustion de l'échantillon est fortement décalée vers les hautes températures (de 200 °C) après le traitement de purification. Nous observons donc des comportements différents pour les deux types d'échantillons.

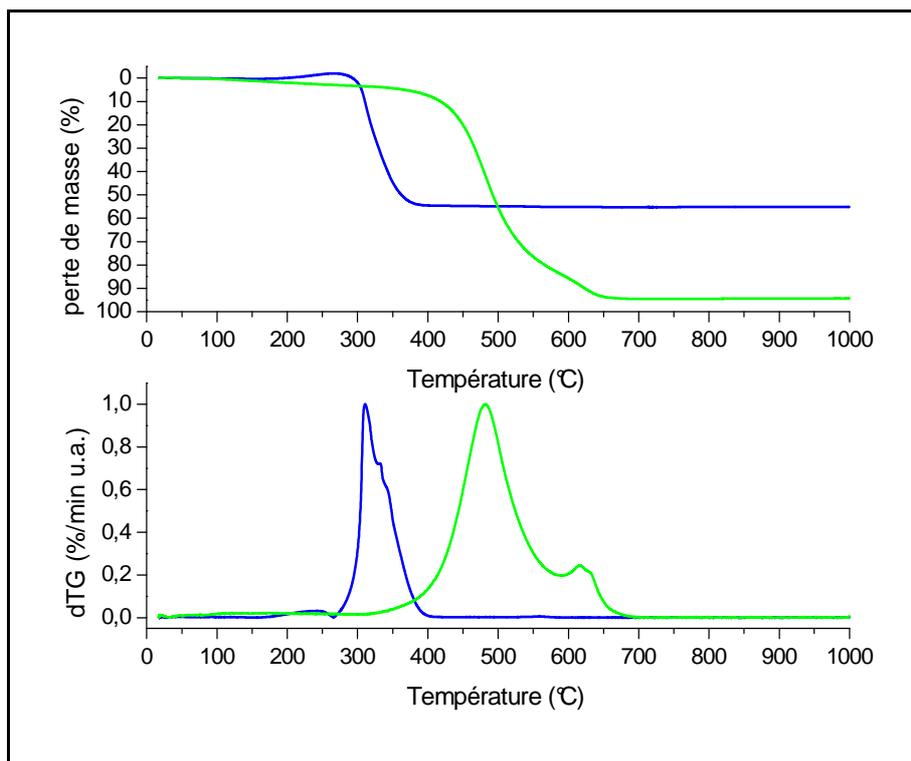


Figure III-29: Thermogrammes obtenus pour l'échantillon CVD-com avant et après la procédure P_{Cl} . en bleu : échantillon brut ; en vert : à 950 °C, 2 h.

De façon générale, les modifications de profil de perte de masse sous atmosphère oxydantes ne sont pas faciles à interpréter. En particulier, comme nous l'avons vu, relier ce comportement à celui des SWCNTs eux-mêmes est délicat. En effet, l'origine des modifications des profils ATG est probablement multiple [Chiang I.W. 2001a, Moon J.M. 2001, Bom D. 2002, Sen R. 2003, Smith M.R. 2003, Strong K.L. 2003b, Arepalli S 2004, Landi B.J. 2005, Datsyuk V. 2008, Cho H.G. 2009]. Un effet récurrent et souvent rapporté concerne l'accélération de la cinétique de combustion des échantillons de SWCNTs (du moins en ce qui concerne les phases éliminées à basse température) en présence des résidus métalliques de synthèse. Après l'élimination des catalyseurs indépendamment du traitement utilisé, la température de la combustion principale de l'échantillon augmente de façon significative. D'autres travaux mentionnent qu'un décalage de la perte de masse vers les températures plus élevées à la suite d'un traitement par l'oxygène ou sous acide peut être dû à l'élimination du carbone amorphe qui serait éliminé à des températures plus basses que les SWCNTs selon un processus sélectif. Un troisième aspect concerne la modification de la qualité des structures elles-mêmes. Plus la structure carbonée est ordonnée et dépourvue de défauts, plus elle est stable et présente une température de combustion élevée.

Comme nous l'avons montré dans la première partie de ce chapitre, il est difficile d'affirmer que les SWCNTs et les phases carbonées dites « amorphes » dans l'échantillon brut ont des températures de combustion différentes. Nous avons ainsi la conviction que dans des conditions « classiques » d'oxydation, le processus de combustion n'est pas très sélectif. Regardons tout d'abord les effets forts observés pour l'échantillon CVD-com. Nous savons que pour cet échantillon, d'une part l'élimination des particules métalliques est significative et d'autre part que les SWCNTs n'ont pas été abimés pendant le traitement sous dichlore. Ainsi, deux effets peuvent contribuer au décalage observé. L'oxydation des phases carbonées (SWCNTs et phases amorphes) est moins favorable après la purification puisque l'échantillon contient moins de fer. L'apparition de la perte de masse à 600 °C pourrait directement être due à la stabilisation de certaines espèces, par exemple les coques carbonées vides qui verraient alors leur température de combustion augmentée par rapport celle observée pour l'échantillon brut.

En ce qui concerne l'échantillon ARC-labo1, les comportements sont moins clairs. Mais, certaines observations peuvent être faites. L'échantillon de départ contenant beaucoup moins d'impuretés métalliques que l'échantillon CVD-com, le fait que l'on n'observe pas de décalage significatif de la perte de masse principale qui reste autour de 500 °C paraît raisonnable. La caractérisation par spectroscopie Raman a montré une préservation voire une amélioration de la structure des SWCNTs pour tous les échantillons sauf pour l'échantillon purifié à 800 °C pendant 2 h (figure III-28, courbe rouge). Pour les autres échantillons, le rétrécissement du domaine de température de combustion pourraient être interprété comme une amélioration de la qualité globale de l'échantillon ; les phases carbonées les moins bien organisées (SWCNTs + phases amorphes) montrant peut-être une qualité structural plus homogène. Regardons de plus près le comportement de l'échantillon purifié à 800 °C pendant 2 h (figure III-28, courbe rouge). Si la température de combustion observée était seulement et directement liée à la qualité de structure des SWCNTs, nous devrions observer une diminution de la température principale de combustion, au contraire, c'est l'échantillon qui montre la température de combustion la plus élevée (545 °C au lieu de 510 °C en moyenne pour les autres conditions). Ce décalage est faible mais nous pensons qu'il mérite d'être discuté notamment parce qu'il est à l'opposé du décalage attendu si on considère seulement les résultats obtenus par la spectroscopie Raman qui montrent que les SWCNTs sont endommagés dans ces conditions de traitement. Dans ces conditions et si nous faisons l'hypothèse que cet endommagement n'est pas sélectif aux nanotubes mais qu'il induit également l'endommagement des autres phases, la température de combustion devrait être

inférieure à celle observée sur tous autres les échantillons, y compris pour l'échantillon brut. Il est possible que la chimie de surface des phases carbonées présentes que nous avons peu investie pendant cette thèse joue un rôle non négligeable en ce qui concerne les modifications des températures de combustion.

Les caractérisations réalisées à la suite du traitement de purification permettent de décrire les échantillons obtenus de façon poussée. Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, les résultats obtenus ont permis d'identifier les mécanismes mis en jeu pour l'élimination des impuretés métalliques. Par ailleurs, l'étude du comportement des phases carbonées mérite d'être approfondie afin d'appréhender complètement la complexité de la chimie de ce type de système qui n'est jamais triviale notamment à cause des hétérogénéités contenues dans les échantillons de SWCNTs. Avant de présenter le mécanisme de la méthode de purification que nous avons développée, nous souhaitons aborder ici un aspect en marge des rendements de purification et qui concerne la préservation de la '*processabilité*' des SWCNTs, c'est-à-dire de leur capacité à être manipulés après le traitement.

III.3.4.c. Manipulation des échantillons purifiés

Pour les procédures de purification classiques, des défauts et des fonctions sont souvent introduits dans la structure des SWCNTs que ce soit par des traitements d'oxydation sous air et/ou par reflux dans des solutions acides. Le passage en milieu liquide est par ailleurs obligatoire puisque qu'il permet de solubiliser les métaux. Le solvant doit ensuite être éliminé pour que le solide puisse être récupéré. Le plus souvent, ceci est réalisé par filtration ou par chauffage. Une simple étape de filtration ou de séchage peut sembler anodine pour l'échantillon; cependant à cause de l'endommagement subi par les phases carbonées de l'échantillon, elle est responsable d'une densification de l'échantillon dans lequel les SWCNTs s'agrègent fortement de façon irréversible. La manipulation et la réalisation de traitements chimiques ultérieurs pour leur mise en dispersion ou leur fonctionnalisation s'avère ensuite très difficiles à réaliser sur de tels échantillons parce que l'accessibilité aux parois des SWCNTs des réactifs est fortement diminuée. Ainsi, la conservation de l'état aéré des échantillons de nanotubes est importante parce qu'elle conditionne entièrement leur processabilité pour des utilisations futures. Pour palier à ce problème, éviter l'utilisation de

reflux dans des acides forts et privilégier les traitements en phase vapeur peut être une solution. Le traitement visant à éliminer les impuretés métalliques selon notre procédure préserve lors de la première étape réalisé en phase vapeur leur état aéré et l'intégrité structurale des SWCNTs. Comme nous l'avons mentionné, la deuxième étape qui consiste à un lavage à l'HCl de concentration modérée à température ambiante n'attaque pas les SWCNTs. Leur filtration ne s'accompagne ainsi pas de densification telle qu'observée avec les traitements évoqués précédemment.

En appui sur des travaux de l'équipe, nous avons choisi de mettre en évidence la préservation de l'état aéré de l'échantillon et l'accessibilité préservée de ses parois pour des réactions chimiques par une réaction particulière : la réaction de réduction des SWCNTs par les métaux alcalins. Des SWCNTs bruts ayant été soumis à une vapeur de métal alcalin sont capables de se disperser spontanément dans un solvant polaire [Vigolo B. 2009b]. Le transfert de charge induit par la réaction de réduction permet d'obtenir ainsi des dispersions spontanées et stables des SWCNTs simplement en les introduisant dans des solvants polaires comme le DMSO (diméthylsulfoxyde). L'obtention d'une bonne dispersion de SWCNTs indique que les sites d'occupation les plus périphériques du faisceau (sites externes et rainures) sont occupés, donc accessibles à la vapeur de métal alcalin. En effet, la présence de l'atome de métal alcalin dans un site d'occupation des faisceaux de SWCNTs va favoriser localement le processus de dispersion. La figure III-30 montre des photographies de dispersions obtenues avant (A) et après réduction avec le potassium (B) (repris de la ref. [Vigolo B. 2009b]) d'un échantillon de SWCNTs bruts, après une étape de purification classique (C) de type P_{O_x} mais en utilisant l'acide nitrique pour solubiliser les oxydes métalliques et après purification selon P_{Cl} (D).

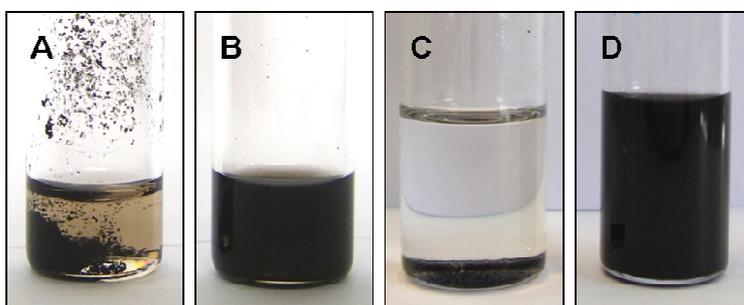


Figure III-30: Photographies de dispersions d'un échantillon de SWCNTs ayant subi ou non une réduction par le potassium. A : échantillon brut ; B : échantillon brut après réduction ; C : après une étape de purification classique et réduction ; D : après la procédure P_{Cl} et réduction.

Nous pouvons voir que seuls les échantillons de SWCNTs bruts et après purification selon P_{Cl} se dispersent alors qu'après une méthode de purification introduisant des défauts dans les SWCNTs, même après un traitement de recuit, le solide ne se disperse pas. Il est probable que la forte densification observée pour ce dernier soit à l'origine de la mauvaise accessibilité de la vapeur de métal alcalin aux parois des SWCNTs.

III.3.4.d. Mécanisme de purification

Les caractérisations des échantillons purifiés selon la procédure P_{Cl} développée permettent de proposer un mécanisme mis en jeu lors du traitement sous dichlore qui constitue le traitement principal pour les bons rendements d'élimination des impuretés métalliques observés.

L'efficacité du traitement sous dichlore aux températures utilisées proches de 1000°C est fondée sur deux phénomènes concomitants qui s'amplifient l'un l'autre. Le mécanisme que nous proposons est illustré sur la figure III-31.

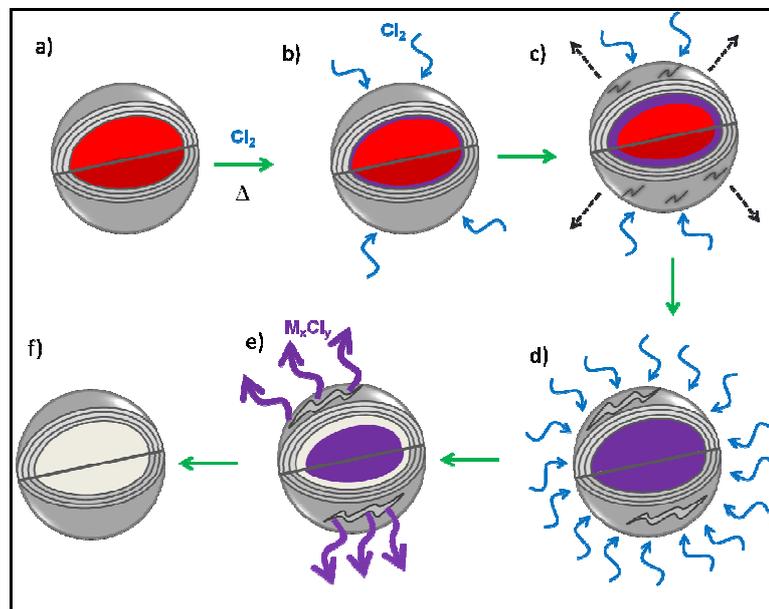


Figure III-31: Mécanisme d'élimination des impuretés métalliques dans les échantillons de SWCNTs par traitement thermique sous flux de dichlore.

Comme nous l'avons vu, les particules métalliques dans les échantillons bruts se trouvent majoritairement encapsulées dans des coques carbonées multi-couches (a). Au début,

le dichlore diffuse probablement lentement à travers les couches carbonées et réagit avec le métal puisque dans les conditions utilisées la formation des chlorures métalliques est favorisée. Il est possible que cette réaction ait lieu dans un premier temps en surface (b). Les chlorures métalliques qu'il soient formés à partir de nickel, d'yttrium, de fer, d'oxyde ou de carbure de fer possédant une masse volumique plus faible que ces derniers, leur formation s'accompagne d'une expansion volumique et provoque ainsi la rupture par contrainte mécanique des coques carbonées qui deviennent de plus en plus perméables au dichlore (c et d). En conséquence la formation de chlorures est accélérée. Par ailleurs, les chlorures métalliques ont la particularité d'être volatils à la température du traitement qui se situe entre 800 et 1100 °C; ils sont ainsi spontanément éliminés de l'échantillon par sublimation (e) puis ils viennent se condenser sur un point froid du montage, loin de l'échantillon, au fur et à mesure de leur formation (voir Annexe 4). Les coques carbonées sont ainsi vidées lorsque toute la particule a été sublimée (f).

Le traitement thermique des échantillons sous flux de dichlore permet ainsi d'éliminer les impuretés métalliques des échantillons de SWCNTs par un mécanisme simple et efficace. Nous pensons que la « force motrice » (ou *driving force*) de ce traitement est directement liée au pouvoir de réaction du dichlore. Plus l'activité du dichlore est grande, plus le traitement est efficace. Cette grandeur est contrôlée par la fraction molaire (ou la concentration) ou la pression partielle du dichlore dans le mélange gazeux. C'est pourquoi, nous travaillons à pression atmosphérique plutôt qu'à pression réduite [Takimoto Y. 2008]. De plus, nous utilisons un flux d'azote faible afin de garantir une concentration en dichlore élevée (90% de Cl₂ dans N₂). Par ailleurs, sans pouvoir le quantifier, il est raisonnable de penser que plus le dichlore est pur, plus son pouvoir de réaction est important, les impuretés pouvant induire des réactions parasites. L'utilisation de températures élevées nécessite un bon contrôle de l'atmosphère utilisée notamment en ce qui concerne la présence d'eau et d'impuretés en espèces oxydantes (O₂, CO₂...). Comme nous l'avons mentionné, nous prenons un soin tout particulier pour que le mélange Cl₂/N₂ soit dépourvu de ce type d'impuretés. Par ailleurs, l'activité du dichlore varie de façon inversement proportionnelle à son débit puisqu'un fort débit limite son temps de séjour dans le réacteur. Le débit estimé pour nos expériences est de 100 mL/min. L'optimisation des conditions expérimentales pour optimiser le pouvoir de réaction du dichlore garant d'une bonne efficacité du traitement de purification conduit ainsi à travailler sous dichlore ayant:

- Une bonne pureté,
- Une concentration relativement élevée,

- Une pression élevée,
- Un débit faible,
- Une température élevée.

Les résultats ont montré que l'optimisation des conditions décrites ci-dessus pour que les traitements réalisés bénéficient d'une bonne activité du dichlore n'a pas permis d'une part (i) d'éliminer toutes les impuretés à l'état métallique et d'autre part (ii) d'éliminer tous les chlorures métalliques puisque l'étape de lavage conduit dans toutes les conditions utilisées à une diminution de la concentration en métal dans les échantillons. Ce sont deux aspects à discuter indépendamment. En ce qui concerne le point (ii), nous pensons qu'une augmentation de la cinétique de réaction (augmentation de la température) ou de la durée du traitement pourrait permettre de ne pas avoir besoin de la deuxième étape de lavage et réaliser la purification en une étape unique. Le nombre de paramètres étant limité, ce traitement est relativement facile à optimiser.

Par contre, l'aspect (i) est plus difficile à résoudre. En effet, pour l'élimination des particules métalliques, leur conversion en chlorure est ici le facteur clé. Nous pensons que l'accessibilité du dichlore aux particules est le facteur limitant pour augmenter le rendement d'élimination des impuretés métalliques. Les analyses réalisées par EDXS (non présentées) montrent de façon systématique que la concentration en chlore présent dans les échantillons après l'étape de lavage (en moyenne 1% at.) n'est pas augmentée là où se situent les impuretés métalliques. Selon le mécanisme proposé, l'accessibilité du dichlore est augmentée par la création de fissures des coques carbonées. La contrainte mécanique qui induit la fissuration sera forte seulement dans le cas où la particule remplit tout l'espace intérieur des coques. Dans le cas contraire, pour des coques carbonées partiellement remplies (figure III-32), la dilatation par la formation des chlorures n'induit pas de fissures. La formation du chlorure sera de plus limitée par la mauvaise accessibilité du dichlore à la particule métallique.

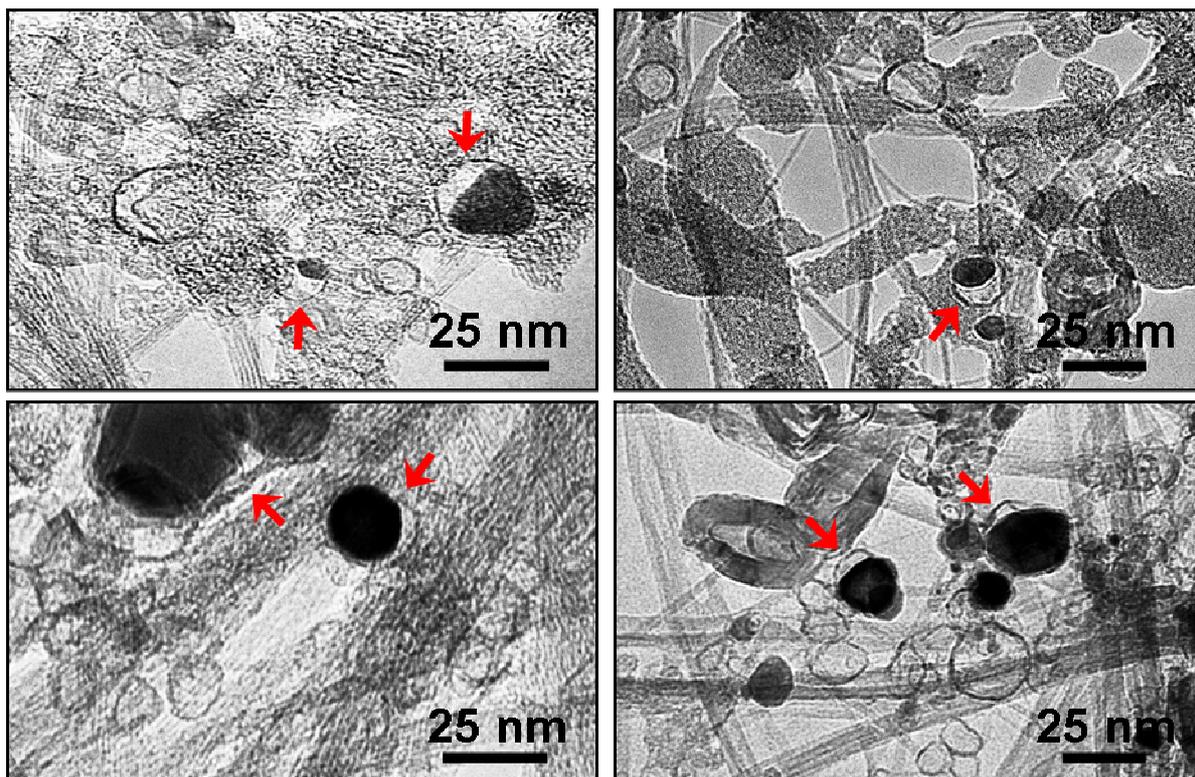


Figure III-32: Images obtenues par MET et représentatives de coques carbonées partiellement remplies par les catalyseurs dans les échantillons ARC-labo1 après la procédure P_{Cl} .

Par ailleurs, comme nous l'avons mentionné, le dichlore a été choisi pour sa faible réaction avec le carbone. Nous avons vu que les parois des SWCNTs n'étaient pas attaquées par le traitement thermique sous dichlore sauf pour les expériences menées sur l'échantillon ARC-labo1 à 800 °C pendant 2 h. Comme pour la procédure de purification P_{Ox} , nous nous sommes intéressés à la consommation de carbone au cours des traitements. Nous reportons dans le tableau III-7 les rendements d'élimination des impuretés métalliques (Rdt) et correspondant et la consommation en phases carbonées (Cbn) pour plusieurs procédures : pour P_{Ox1} et P_{Ox2} (cf. III.2.1.e) et pour une autre procédure classique [Vigolo B. 2010] appliquée sur l'échantillon ARC-com et qui diffère seulement de P_{Ox} par la température utilisée pour le traitement d'oxydation (365 °C). Sont reportées également Rdt et Cbn correspondants à P_{Cl} pour les échantillons ARC-labo1 et CVD-arc pour les mêmes conditions expérimentales.

échantillon	ARC-com	Arc-labo1			CVD-com
procédure	P _{Ox} *	P _{Ox1}	P _{Ox2}	P _{Cl} (950 °C-2 h)	
Rdt (%)	95,7	40,4	53,9	66,3	87,5
Cbn (%)	95,3	19,9	30,7	25,9	25,5
Rdt-Cbn (%)	0,4	20,5	23,2	40,4	62,0

Tableau III-7: Rendements d'élimination des catalyseurs Rdt et de consommation des espèces carbonées Cbn à l'issue des procédures P_{Ox} et P_{Cl}, et différences entre Rdt et Cbn pour les échantillons ARC-com de la ref. [Vigolo B. 2010], ARC-labo1 et CVD-com.

Comme nous pouvons le voir sur le tableau III-7, pour des consommations en phases carbonées (Cbn) du même ordre de grandeur, les rendements d'élimination des impuretés métalliques (Rdt) sont largement plus élevées pour la procédure de type P_{Cl} que pour la procédure de type P_{Ox}. Pour les traitements qui ont été réalisés au laboratoire pendant ma thèse et avant [Vigolo B. 2010], il apparaît que de très bons rendements d'élimination des impuretés métalliques peuvent être obtenus mais leur augmentation s'accompagne d'une forte consommation de l'échantillon. Pour des traitements d'oxydation qui attaquent moins les phases carbonées, le rendement d'élimination des métaux diminue. Pour les purifications réalisées sous dichlore, les rendements d'élimination des métaux sont relativement élevés tout en limitant la perte en carbone. Ainsi, si l'on regarde la différence entre le rendement d'élimination des métaux et la consommation en carbone, Rdt-Cbn, qui permet de caractériser la sélectivité du traitement pour l'élimination des impuretés métalliques, elle est plus élevée pour la méthode de purification développée. Cela montre que le traitement sous dichlore est plus sélectif que des traitements d'oxydation pour éliminer les impuretés métalliques.

III.3.4.e. Conclusion

Nous avons développé une méthode de purification des échantillons de SWCNTs originale qui présentent plusieurs avantages par rapport aux méthodes de purification classiques. Ils sont synthétisés ci-dessous.

- P_{Cl} est simple puisqu'elle consiste en seulement deux étapes et permet en une seule étape (traitement thermique sous flux de dichlore) se réduire de façon significative les impuretés métalliques des échantillons de SWCNTs.

- P_{Cl} est sélective. Elle permet d'obtenir de bons rendements d'élimination des métaux tout en évitant une consommation excessive des SWCNTs. La qualité structurale des SWCNTs est de plus conservée à la suite du traitement.
- P_{Cl} est adaptable, nous avons montré que les rendements restaient élevés pour des échantillons venant de source différente (arc électrique et CVD de type HiPco) avec les mêmes conditions expérimentales utilisées pour les traitements de purification.
- P_{Cl} ne diminue pas la 'processabilité' des SWCNTs et autorise ainsi sans contrainte majeure les traitements chimiques sur les échantillons purifiés.

Lorsque nous avons développé la procédure de purification P_{Cl} , nous avons voulu éviter l'utilisation du dioxygène parce qu'il est responsable de l'endommagement et de la consommation des SWCNTs. Mais, nous allons voir que l'ajout de dioxygène lors de traitements des échantillons de SWCNTs sous dichlore peut être intéressant.

III.3.5. Purification des échantillons de SWCNTs en utilisant un mélange Cl_2/O_2

Nous montrons ici des résultats qui sont préliminaires et qui sont à prendre comme tels. De plus, la caractérisation des échantillons réalisée pendant ma thèse pourrait être approfondie. Les échantillons traités sous mélange Cl_2/O_2 avec un débit contrôlé en dioxygène n'ont notamment pas été caractérisés par spectroscopie Raman. Les résultats obtenus montrent néanmoins des comportements originaux qui présentent un intérêt particulier dans le cadre de ce travail. Ils concernent des traitements thermiques des échantillons ARC-labo1 et ARC-labo2 sous un mélange Cl_2/O_2 selon la procédure nommée $P_{Cl_{ox}}$. Les paramètres expérimentaux diffèrent peu de ceux utilisés pour la procédure P_{Cl} sauf par l'ajout de dioxygène pendant 1 h après 1 h de traitement sous Cl_2 pur (cf. III.3.3). D'une manière générale, les observations par MET ne montrent pas de différences visibles avant et après l'étape de lavage. Les différences sont plus marquées en fonction de la localisation de l'échantillon, du côté de l'entrée du flux de dichlore ou du côté de sa sortie. Pour les caractérisations par ATG, seuls les résultats obtenus après le traitement de lavage de la procédure seront discutés.

III.3.5.a. Purification réalisée sans le contrôle du débit de dioxygène.

Le premier traitement réalisé qui a fortement attiré notre attention a été une expérience réalisée sans contrôlée de la quantité de dioxygène introduite dans le mélange Cl_2/N_2 . La température du traitement était de 1100 °C et la durée de 2 h. A la suite d'un problème de purge au début de l'expérience et donc d'une introduction d'air involontaire dans le montage, nous avons observé une consommation excessive de l'échantillon à la fin du traitement. Puisque les échantillons analysés montrent des différences selon qu'ils sont situés du côté de l'entrée ou de la sortie du flux de dichlore, nous préciserons systématiquement dans cette partie leur position. Ainsi pour cette expérience non contrôlée, la partie située du côté de l'entrée du flux était presque entièrement consommée et de couleur grise. Les analyses par ATG n'ont pas pu être réalisées sur cette partie de l'échantillon à cause de sa trop faible quantité. La partie en sortie du four avait un aspect plus habituel. La figure III-33 montre des images obtenues par MET de deux expériences réalisées à 1100 °C pendant 2 h, l'une sans ajout de dioxygène (P_{Cl}) et l'autre avec dioxygène (P_{ClO_x}) introduit comme décrit précédemment, sur ARC-labo1.

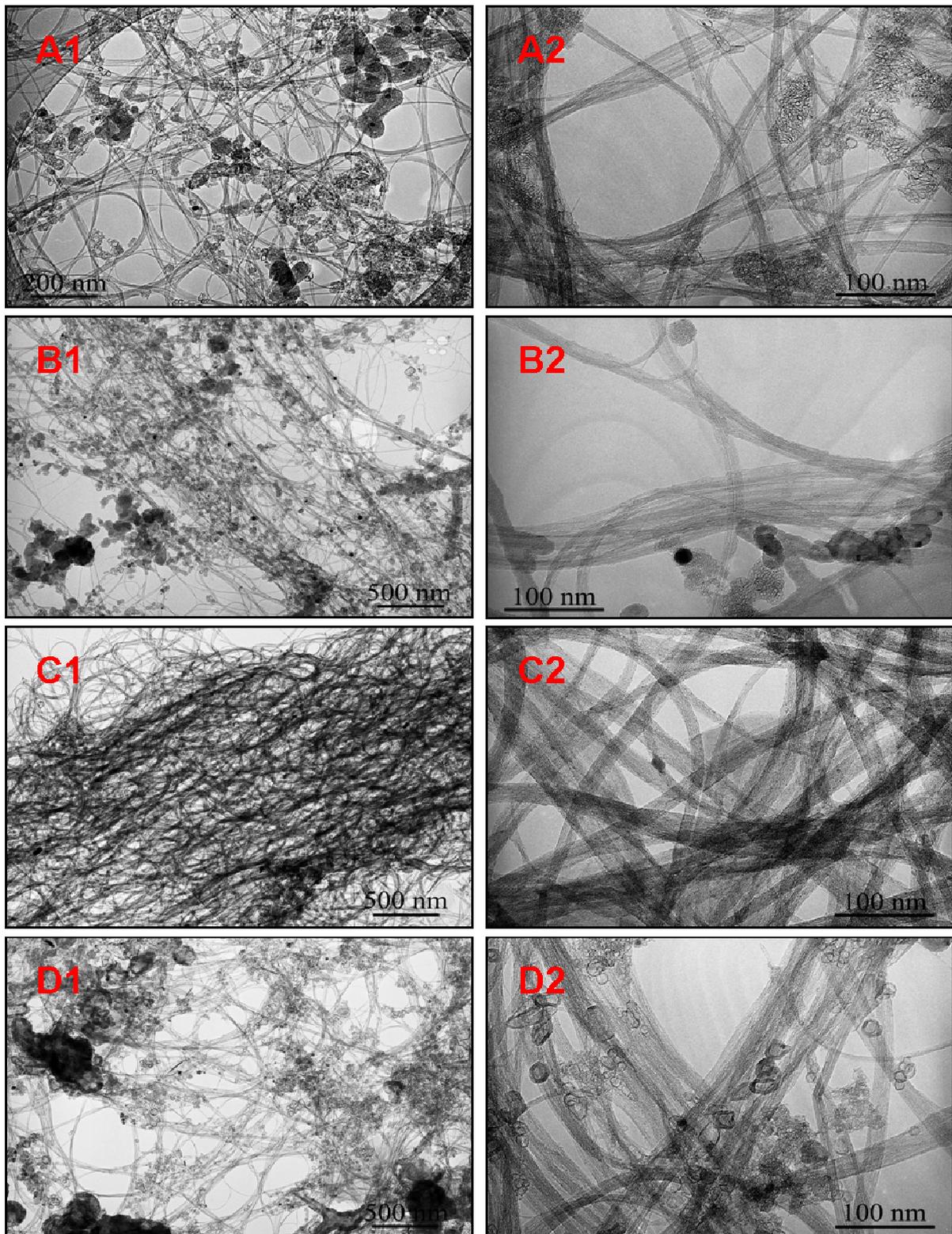


Figure III-33: Images obtenues par MET obtenues à deux grossissements différents et représentatives de l'échantillon ARC-labo1 après le traitement thermique sous flux de dichlore des procédures P_{Cl} (A1 à B2) et $P_{Cl_{ox}}$ (C1 à D2) à 1100 °C, 2 h. A1, A2, C1 et C2 : en entrée du flux ; B1, B2, D1 et D2 : en sortie du flux.

Les images présentées à la figure III-33 montrent des échantillons de qualité similaire pour les échantillons traités selon P_{Cl} et pour l'échantillon traité selon P_{ClOx} situé du côté de la sortie du flux de Cl_2 (images A1, A2, B1, B2, D1 et D2). Pour ces échantillons, la proportion en impuretés métalliques est visiblement diminuée par rapport à l'échantillon brut (cf. figure III-34). Les impuretés carbonées sont présentes et les SWCNTs montrent une concentration significative. L'échantillon situé du côté de l'entrée du flux traité selon P_{ClOx} (images C1 et C2) présente quant à lui une augmentation remarquable de la concentration de SWCNTs ; seules quelques plaquettes de graphite sont visibles (par exemple au centre de l'image C2). Cet échantillon est très intéressant. En effet, les conditions utilisées ont permis d'obtenir une sélectivité de combustion élevée entre les SWCNTs et les impuretés carbonées de type carbone amorphe et coques carbonées multi-couches.

La figure III-34 montre les thermogrammes obtenus sur l'échantillon ARC-labo1 avant et après le traitement de purification sans et avec dioxygène dans le dichlore à $1100^\circ C$ pendant 2h, pour la partie située du côté à la sortie du flux pour les deux échantillons.

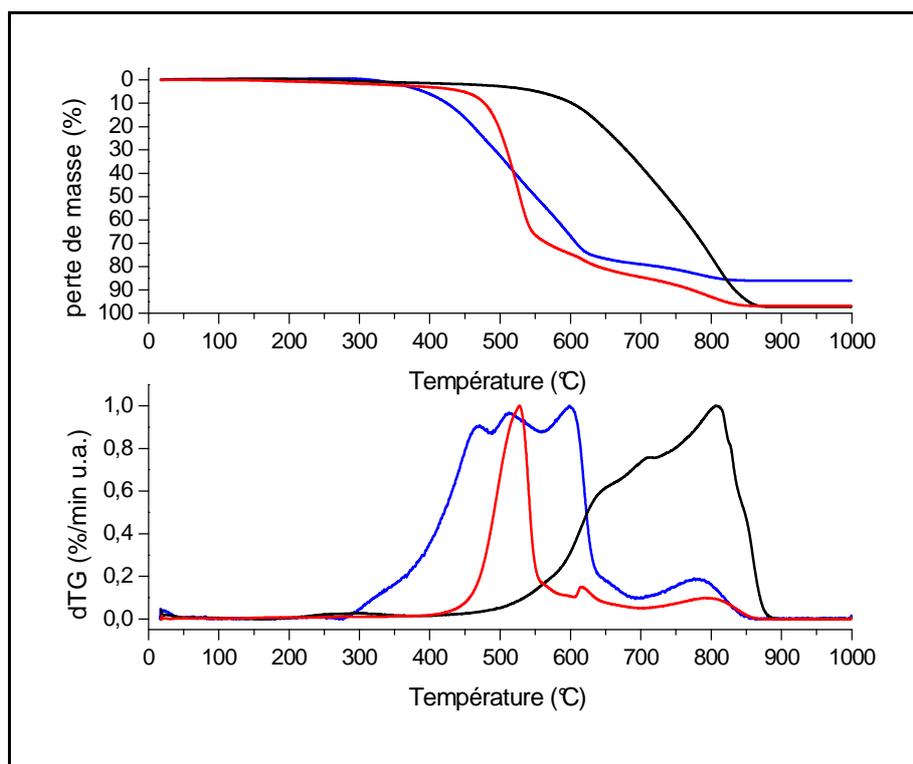


Figure III-34: Thermogrammes obtenus pour l'échantillon ARC-labo1 avant et après les procédures P_{Cl} et P_{ClOx} à $1100^\circ C$, 2 h. en bleu : échantillon brut ; en rouge : P_{Cl} ; en noir : P_{ClOx} .

Tout d'abord, nous constatons que le rendement d'élimination des impuretés

métalliques n'est pas diminué pour le traitement réalisé avec ajout de dioxygène. Par ailleurs, la représentation dTG met en évidence un décalage significatif du domaine de combustion de l'échantillon vers les hautes températures lorsque le traitement est réalisé en présence de dioxygène. Ce qui pourrait signifier que la stabilité des SWCNTs a été améliorée après le traitement sous dioxygène puisque les deux échantillons traités selon P_{Cl} et P_{ClOx} présentent la même proportion en impuretés métalliques. Ces résultats sont en accord avec les images obtenues par MET (figure III-33, images C1, C2, D1 et D2) qui ne montrent pas de dégradation visible des parois des SWCNTs.

Nous avons par la suite essayé de reproduire ces résultats en contrôlant la quantité de dioxygène pendant le traitement.

III.3.5.b. Purification réalisée avec le contrôle du débit de dioxygène.

Le choix du domaine de variation du débit en dioxygène est fondé sur l'estimation de quantité de dioxygène nécessaire pour consommer les impuretés carbonées. Nous l'estimons à 20 %. Pour un échantillon de 200 mg, la quantité de dioxygène nécessaire pour la combustion de 40 mg de phases carbonées selon : $C + O_2 \rightarrow CO_2$ est de $4 \cdot 10^{-3} / 12 = 3,3 \cdot 10^{-3}$ mole de O_2 ou un volume de O_2 de $7,4 \cdot 10^{-2}$ L ou 74 mL. Pour une durée de 1 h, le débit de O_2 doit être de 1,2 mL/min pour consommer 40 mg de phases carbonées.

Afin de couvrir une gamme relativement large dans laquelle est compris le débit calculé, les débits de dioxygène dans le mélange Cl_2/N_2 que nous avons utilisés sont d_1 : 0,45 mL/min, d_2 : 2,00 mL/min et d_3 : 4,10 mL/min. Les traitements ont été réalisés sur l'échantillon ARC-labo2 à 950°C et non pas à 1100°C afin d'avoir un meilleur contrôle des cinétiques des réactions mises en jeu. Le dioxygène a été ajouté dans le mélange Cl_2/N_2 après 1 h de traitement à 950 °C afin d'obtenir également un bon rendement d'élimination des impuretés métalliques.

Les observations réalisées par MET des échantillons traités selon les différents débits de dioxygène et situés du côté de l'entrée du flux de Cl_2 avant le lavage sont présentées sur la figure III-35. Les images des échantillons situés du côté de la sortie du flux de Cl_2 après le lavage sont présentées sur la figure III-36. Les échantillons situés du côté de la sortie du flux de Cl_2 avant le lavage ont un aspect similaire de ceux obtenus après le lavage (cf. Annexe 5).

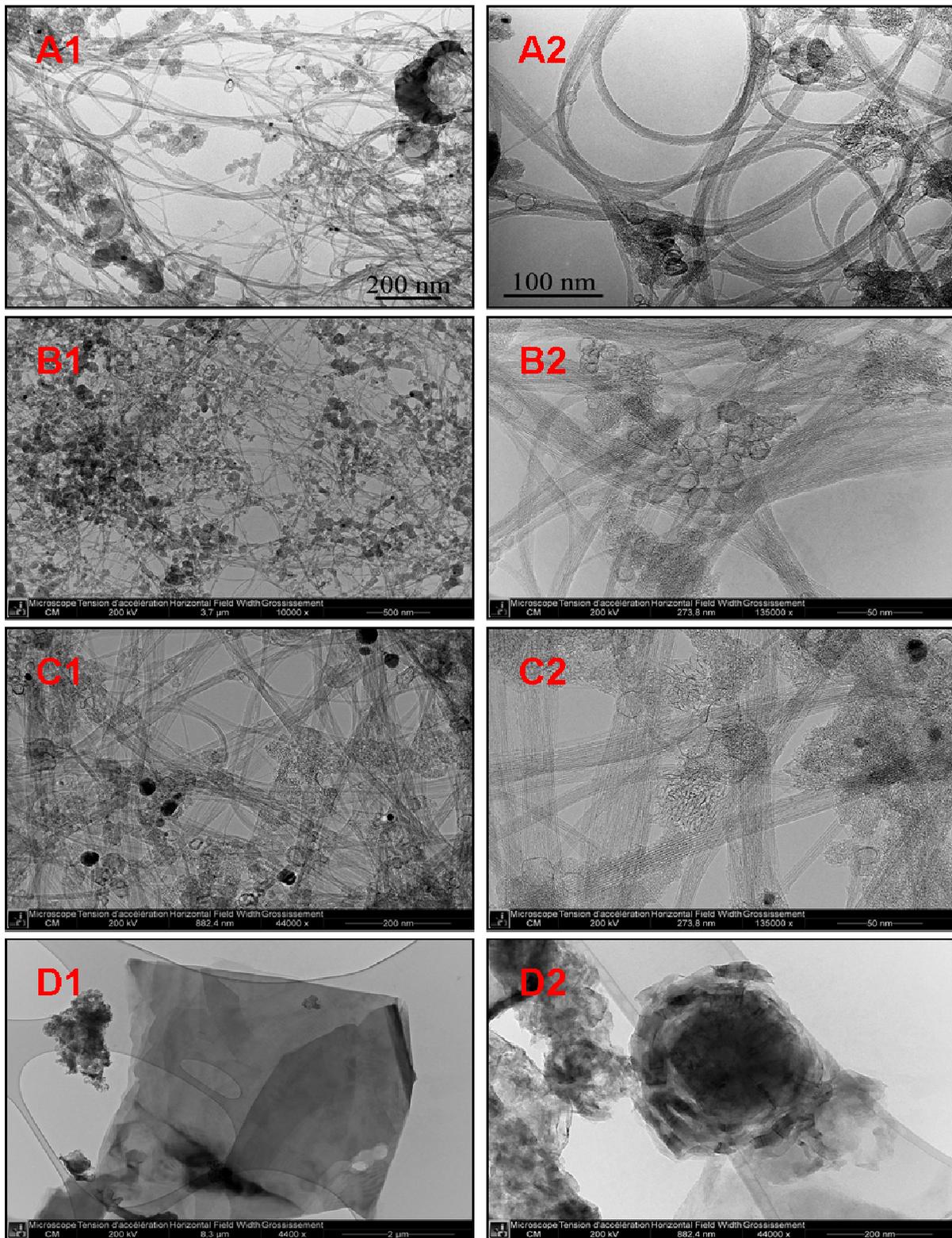


Figure III-35: Images obtenues par MET à deux grossissements différents et représentatives de l'échantillon ARC-labo2 après le traitement thermique sous flux de dichlore en entrée de flux pour les procédures P_{Cl} et $P_{Cl_{ox}}$ (avec débit de dioxygène contrôlé) à 950 °C, 2 h. A1 et A2 : P_{Cl} ; B1 et B2 : $P_{Cl_{ox}}$ et $d_1=0,45$ mL/min ; C1 et C2 : $P_{Cl_{ox}}$ et $d_2=2,00$ mL/min ; D1 et D2 : $P_{Cl_{ox}}$ et $d_3=4,10$ mL/min.

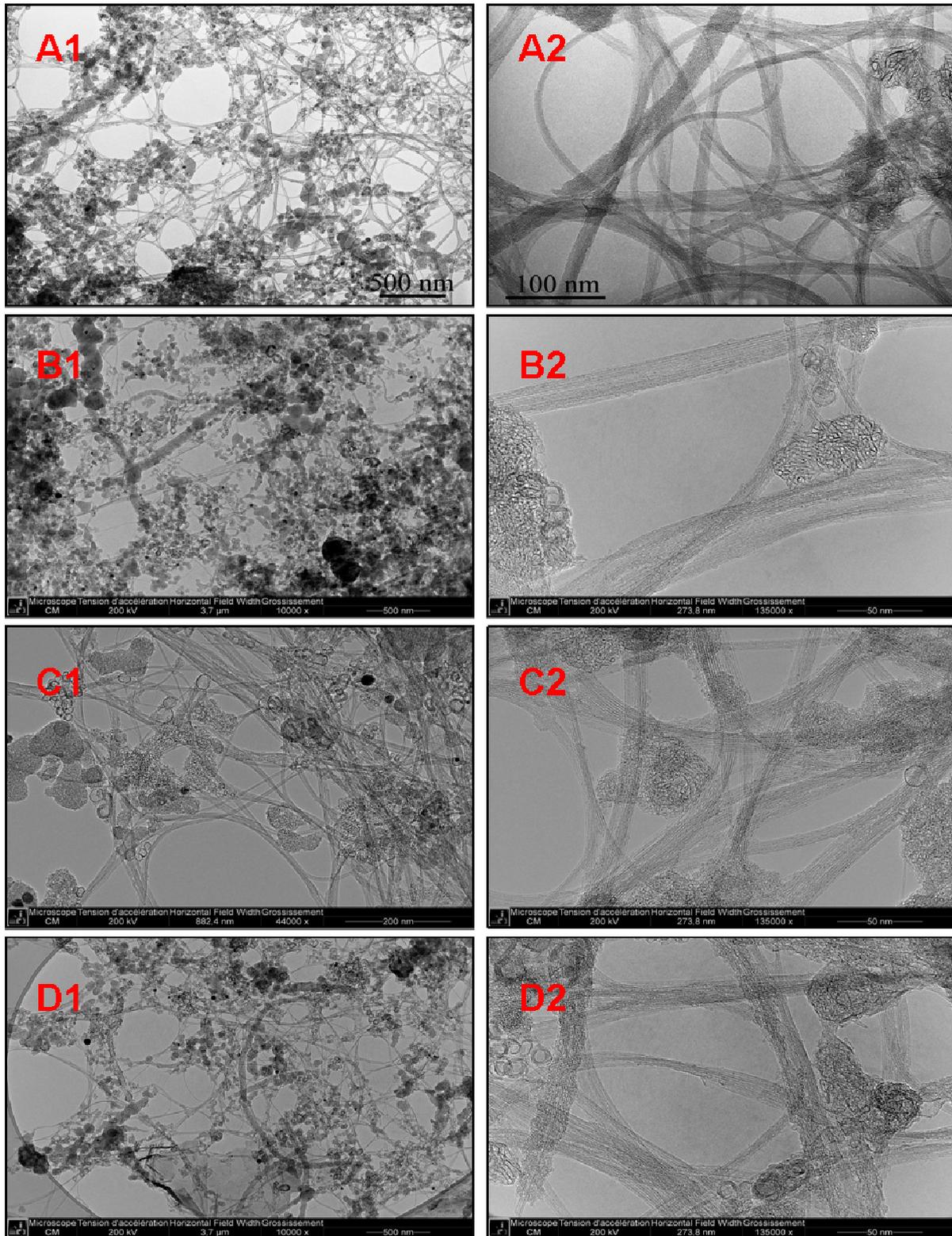


Figure III-36: Images obtenues par MET à deux grossissements différents et représentatives de l'échantillon ARC-labo2 après lavage pour les procédures P_{Cl} et P_{Clox} (avec débit de dioxygène contrôlé) à 950 °C, 2 h. A1 et A2 : P_{Cl} ; B1 et B2 : P_{Clox} et $d_1=0,45$ mL/min ; C1 et C2 : P_{Clox} et $d_2=2,00$ mL/min ; D1 et D2 : P_{Clox} et $d_3=4,10$ mL/min.

Pour les débits de dioxygène d_1 et d_2 (figures III-35 et III-36, images B1, B2, C1 et C2), les échantillons sont similaires à l'échantillon traité sans dioxygène (figures III-35 et III-36, images A1 et A2). Par contre, pour le débit d_3 , le plus fort utilisé, l'échantillon situé du côté de l'entrée du flux de Cl_2 ne contient plus que des particules carbonées bien graphitisées telles que des plaquettes de graphite (figure III-35, image D1) et des oignons (figure III-35, image D2). Les SWCNTs (et les phases moins bien organisées) de cette partie de l'échantillon ont été éliminés par combustion. Dans l'autre partie, celle située du côté de la sortie du flux (figure III-36, images D1 et D2), les SWCNTs sont conservés avec une concentration peu modifiée par rapport à la concentration initiale. Les observations par MET ne montrent ainsi pas une augmentation aussi importante de la concentration en nanotubes par rapport aux autres espèces carbonées que pour l'expérience réalisée sans contrôle du débit de dioxygène à 1100 °C. Néanmoins, pour ces expériences réalisées avec dioxygène, nous n'observons pas de réduction forte de leur concentration, ni d'attaque visible de leur structure.

La figure III-37 présente les pertes de masse obtenues par ATG pour l'échantillon brut et après le traitement de purification sous flux de dichlore pur avec des débits en dioxygène variables.

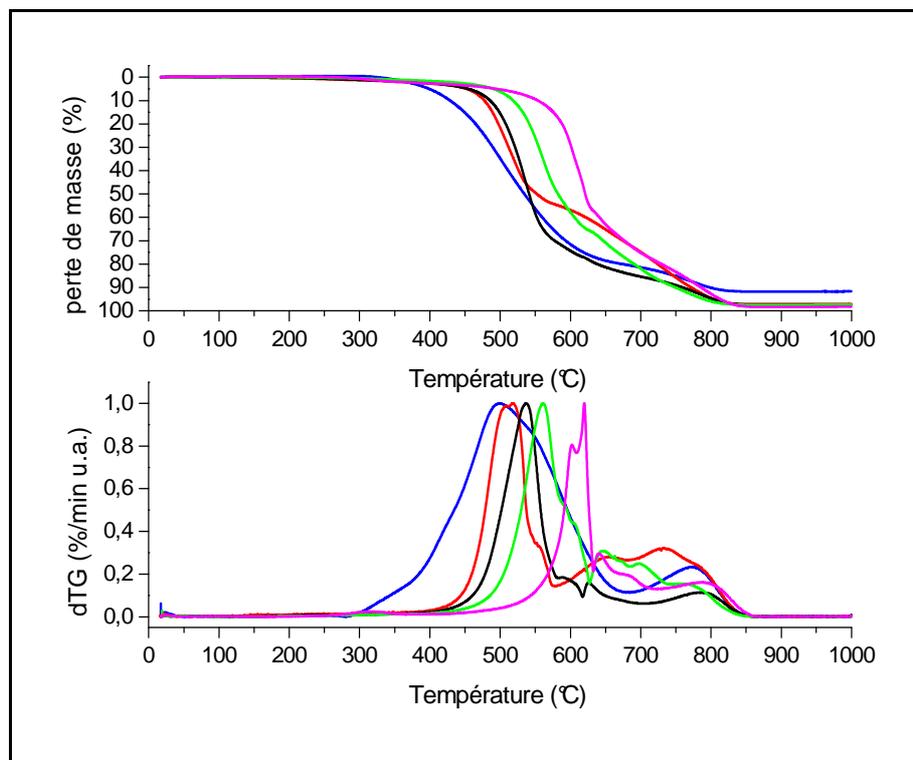


Figure III-37: Thermogrammes obtenus pour l'échantillon ARC-labo2 avant et après les procédures P_{Cl} et P_{ClOx} (avec débit de dioxygène contrôlé) à 950 °C, 2 h. en bleu : échantillon brut ; en rouge : P_{Cl} ; en noir : P_{ClOx} et $d_1=0,45$ mL/min ; en vert : P_{ClOx} et $d_2=2,00$ mL/min ; en rose : P_{ClOx} et $d_3=4,1$ mL/min.

Nous observons un décalage progressif vers les hautes températures de la température principale de combustion des espèces carbonées dans l'échantillon lorsque le débit de dioxygène pendant le traitement sous dichlore augmente. La perte de masse située à plus haute température est présente pour tous les échantillons et son profil est modifié par rapport à l'échantillon brut montrant un processus de combustion plus continue ou en plusieurs étapes de 650°C à 850°C.

Les proportions d'oxydes métalliques obtenus par ATG, de métal et de carbone correspondant, les pertes de masses d'échantillon après chaque traitement et le rendement d'élimination des impuretés métalliques (Rdt) calculés sont reportés dans le tableau III-8 ci-dessous.

paramètres et étape du traitement	ARC-labo2				
	échantillon brut	950°C-2h lavage HCl			
débit O ₂ (mL/min)	-	0	0,45	2,0	4,1
consommation totale de l'échantillon (%mass.)	-	29,9	29	52,2	73,9
proportion en oxydes métalliques après ATG (%mass.)	8,4	2,9	2,6	2,3	1,9
proportion correspondante en métal (%mass.)	6,6	2,3	2,0	1,8	1,5
proportion en espèces carbonées (%mass.)	93,4	97,7	98,0	98,2	98,5
Rdt (%)	-	65,2	69,7	72,2	77,3

Tableau III-8: Perte de masse totale de l'échantillon ARC-labo2 et proportions en impuretés métalliques et en espèces carbonées avant et après les procédures P_{Cl} et $P_{Cl_{ox}}$ pour les échantillons situés du côté de la sortie du flux de Cl_2 . Rendements correspondants d'élimination des impuretés métalliques Rdt.

Contrairement à ce que nous avons présenté précédemment, nous n'avons pas ici calculé la consommation des phases carbonées (Cbn). La perte de masse de l'échantillon étant très hétérogène sur la longueur de la nacelle (cf. figure III-18, B2), il est difficile de connaître

la perte de masse de la partie située du côté de la sortie du flux seule. Nous pouvons néanmoins constater que la combustion des phases carbonées augmente lorsque le débit de O_2 augmente. Cette perte atteint une valeur proche de 75% mass. pour le débit le plus élevé.

Les rendements donnés ici concernent la partie de l'échantillon située de côté de la sortie du flux de Cl_2 , celle où la consommation de l'échantillon n'est pas visible après l'étape de traitement sous Cl_2 et qui montrent une proportion en SWCNTs peu modifiée par rapport à l'échantillon non traité. Ces résultats mettent en évidence que l'efficacité du procédé de purification n'est pas diminuée mais à tendance au contraire à augmenter lorsque le débit de dioxygène augmente. Il est possible que l'oxygène aide à fragiliser les coques carbonées et augmente ainsi l'accessibilité du Cl_2 à une proportion plus grande de particules métalliques.

III.3.5.c. Discussion

Sélectivité de l'oxydation sous atmosphère de chlore

Nous avons observé un décalage progressif de la température de combustion des espèces carbonées correspondant au carbone amorphe et aux SWCNTs lorsque le débit de dioxygène augmente pendant le traitement sous dichlore. Ce décalage est d'environ $120^\circ C$ pour le débit le plus élevé utilisé (4,1 mL/min). Même si elle diminue, la proportion d'oxydes métalliques est peu différente dans les échantillons traités où elle montre une variation maximale d'un facteur 1,5. La température de combustion est augmentée quant à elle de $80^\circ C$ entre les échantillons traités avec les débits d_2 et d_3 alors que la proportion en impuretés métalliques est respectivement de 1,5 et 1,8 % mass. Une telle augmentation de la température de combustion ne semble ainsi pas uniquement due à la diminution de la proportion des métaux. De plus, puisque ces traitements sous Cl_2/O_2 ont tous été réalisés à la même température et pendant la même durée, il est difficile d'imaginer qu'une amélioration de la structure des phases carbonées puisse induire une telle modification des conditions de la combustion dans les échantillons. Elle pourrait par ailleurs être induite par une modification des proportions des espèces carbonées. La combustion des phases les moins stables de type carbone amorphe induirait la diminution de la ou des contributions situées aux plus basses températures alors que les contributions situées aux températures les plus élevées seraient amplifiées par la normalisation effectuée sur la représentation dTG de la figure III-37. Même si nous n'avons pas observées de différences importantes des proportions relatives des

espèces carbonées des échantillons, il est possible que les phases les plus amorphes aient été néanmoins éliminées sans que la MET puisse le mettre en évidence. Pour tous les débits et même lorsque la consommation de l'échantillon est relativement importante (cf. tableau III-8), la quantité de SWCNTs restent significative pour tous les échantillons. D'autres investigations sont nécessaires afin d'aller plus loin, nous pensons néanmoins qu'il est possible que la présence de dichlore améliore la sélectivité de l'oxydation des phases carbonées. Il est également possible qu'un effet de protection par Cl_2 que nous discutons dans le paragraphe suivant participe également au phénomène de stabilisation des phases carbonées observée.

Effet de protection par le chlore

Pour le débit le plus élevé utilisé, si toute la quantité de dioxygène utilisée réagissait avec les phases carbonées, elle conduirait à la combustion de 70% mass. de l'échantillon. Cette valeur n'est pas très éloignée de la proportion des phases les moins stables de l'échantillon comprenant le carbone amorphe et les SWCNTs qui correspondent à 75 % mass. de la masse totale de l'échantillon brut (cf. figure III-37, courbe bleu). Pourtant, comme nous l'avons déjà signalé, les SWCNTs restent présents (dans la partie de l'échantillon situé du côté de la sortie du flux) en bonne quantité même dans l'échantillon qui a perdu 73,9 % mass. de sa masse initiale. Les SWCNTs sont donc stables pour des conditions d'oxydation largement plus fortes que celles utilisées pour des traitements classiques d'oxydation. Nous avons vu, par exemple, dans la première partie de ce chapitre que pour une oxydation réalisée pendant 90 min à 500°C, les SWCNTs sont éliminés de l'échantillon (cf. figure III-10). Même si le débit de dioxygène est plus faible que pour ces traitements d'oxydation dans des conditions classiques, à la température utilisée (950°C), la cinétique de combustion est certainement très rapide. Ainsi, l'augmentation de la résistance à l'oxydation des SWCNTs sous Cl_2 pourrait être induite par un effet protecteur du Cl_2 pour les SWCNTs. Bien que l'origine exacte de cet effet de protection ne soit pas connue, il a été sporadiquement évoqué dans des travaux antérieurs [Zimmerman J.L. 2000, Smalley R.E. 2006]. Comme nous l'avons suggéré dans la partie III.3.4.b, des modifications de la surface des SWCNTs par Cl_2 pourraient être à l'origine d'un retard de combustion. En effet, les halogènes sont connus pour leurs propriétés retardatrices de flamme. La toxicité des composés à base d'halogène est d'ailleurs encore un problème important pour ce type de matériaux. Parmi eux, le brome est le plus utilisé mais le chlore possède également de bonnes propriétés pour inhiber les réactions

de combustion. Nous n'avons pas dans ce travail investi la caractérisation de la surface des échantillons mais nous pouvons supposer que si le chlore est capable de se fixer même en faible quantité à la surface des espèces carbonées et en particulier des SWCNTs, il peut induire leur stabilisation à l'oxydation.

III.4. Conclusions

Nous comparons dans ce chapitre les résultats obtenus concernant l'efficacité et la sélectivité des différents traitements utilisés pour purifier les échantillons de SWCNTs. Notre travail s'est en particulier intéressé au comportement des SWCNTs sous atmosphère oxydante ; les traitements d'oxydation ayant une influence majeure sur les rendements de purification. En ce qui concerne la méthode classique de purification en trois étapes, les conditions expérimentales volontairement douces que nous avons utilisées pour le traitement d'oxydation afin d'éviter l'endommagement des SWCNTs n'ont pas permis d'obtenir une élimination efficace des impuretés métalliques. La détermination de la perte des phases carbonées après chaque traitement a permis de donner une indication de la sélectivité d'élimination des impuretés métalliques par rapport à la consommation des phases carbonées pour les différentes procédures de purification utilisées. Les résultats que nous avons obtenus n'ont pas permis d'augmenter les rendements d'élimination des impuretés métalliques sans augmenter également la consommation des échantillons. Une investigation plus poussée des conditions expérimentales utilisées pour l'étape d'oxydation a également indiquée une sélectivité faible de l'élimination des impuretés carbonées amorphes par rapport aux SWCNTs. Ces méthodes de purification classiques semblent ainsi peu prometteuses pour espérer augmenter leur efficacité et leur sélectivité.

Dans un deuxième temps, nous avons donc cherché à éviter l'utilisation du dioxygène pour l'élimination des impuretés métalliques. Nous avons développé une méthode alternative mettant en œuvre l'utilisation du dichlore. Nous avons montré que cette méthode présente plusieurs avantages par rapport aux procédures classiques. Elle combine notamment une bonne efficacité et une bonne sélectivité d'élimination des impuretés métalliques. Elle évite également de diminuer la qualité structurale des SWCNTs pendant le traitement. Même si un travail d'optimisation reste à réaliser afin de favoriser la diffusion des chlorures métalliques,

nous pensons que cette approche peut permettre d'aider à augmenter les rendements des méthodes de purification.

Afin de diminuer également la proportion des impuretés carbonées dans les échantillons de SWCNTs, nous avons ajouté du dioxygène pendant le traitement sous dichlore. Les résultats obtenus, bien que préliminaires, montrent des effets intéressants notamment une possible protection des SWCNTs par le dichlore. Même si des expériences complémentaires sont nécessaires pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes mis en jeu dans ces systèmes, nous pensons que le type de traitement que nous proposons peut apporter une solution alternative au problème de la pureté des échantillons de SWCNTs.

CHAPITRE IV: MODIFICATION DES PROPRIETES DE SURFACE DES CNTS

Nous avons vu dans le chapitre I que la stabilité chimique des CNTs peut être un réel avantage pour certaines utilisations, néanmoins elle est la cause de leur faible réactivité qui freine leur manipulation, leur dispersion et leur mise en forme et en conséquence le passage à l'industrialisation de ces particules. Les CNTs sont hydrophobes et incompatibles avec la plupart des solvants, ils ont ainsi une forte tendance à l'agrégation. La modification de leurs propriétés de surface pour augmenter leur réactivité ou leur affinité avec un milieu environnant est indispensable et constitue un point clé pour surmonter ces obstacles.

Les traitements mis en œuvre pour la purification et la fonctionnalisation des échantillons de CNTs peuvent être similaires. En particulier, les traitements d'oxydation des procédures de purification classiques qui sont nécessaires pour oxyder et solubiliser les impuretés métalliques génèrent également des fonctions à la surface des espèces carbonées. Un nombre trop important de fonctions sur les CNTs n'est pas souhaitable sous peine d'endommager trop fortement leur structure et en conséquence de diminuer leurs propriétés. Néanmoins, leur présence est intéressante et peut permettre d'engendrer leur dispersion et d'aider à leur manipulation.

Dans ce chapitre, nous nous sommes tout d'abord intéressés à un traitement d'oxydation en voie liquide qui permet de purifier les échantillons de SWCNTs mais aussi de greffer des fonctions oxygénées. Afin de pouvoir contrôler le processus de fonctionnalisation, nous avons ensuite travaillé sur des fonctions sondes et nous avons suivi le comportement des échantillons par spectrométrie de masse.

IV.1. Traitement de purification-oxydation par l'acide nitrique

L'oxydation des échantillons de SWCNTs par voie liquide est classique. Il est largement montré que le traitement par l'acide nitrique permet d'une part de purifier les échantillons de SWCNTs et d'autre part de greffer des fonctions oxygénées de type acide carboxylique [*Chen J. 2001, Martinez M.T. 2003, Rosca I.D. 2005, Marshall M.W. 2006, Tchoul M.N. 2007, Yu H. 2008*]. Ce type de fonction est très intéressant puisqu'il peut aider à la mise en dispersion des SWCNTs dans des solvants aqueux ou polaires et faciliter ainsi leur manipulation. L'obtention de groupes carboxyliques constitue également une première étape pour de nombreuses procédures de fonctionnalisation. Ces deux aspects sont présentés ci-après.

IV.1.1. Conditions expérimentales des traitements par l'acide nitrique

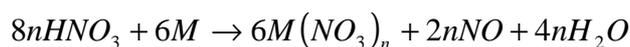
Pour les traitements réalisés, une masse connue de l'échantillon de SWCNTs ARC-labo1 est placée dans un ballon réactionnel contenant de l'acide nitrique de concentration modérée (8M). Lorsque le reflux apparaît (~115 °C), il est maintenu pendant 2 h ou 10 h. Après refroidissement, la solution acide est éliminée par filtration et le pH est ramené à neutralité par des lavages successifs à l'eau. L'échantillon traité est séché pendant une nuit à 50 °C avant analyse. Les échantillons traités par HNO₃ pendant 2 et 10 h sont nommés respectivement ARC-t2h et ARC-t10h.

La perte de masse des échantillons après le traitement sont de 27,0 %mass. pour ARC-t2h et 51,3 %mass. pour ARC-t10h.

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par MET, EDXS, ATG sous air, ATG couplée à un spectromètre de masse (ATG-MS) sous hélium et spectroscopie Raman.

IV.1.2. Purification des échantillons de SWCNTs par l'acide nitrique

L'acide nitrique peut réagir sur les impuretés métalliques contenu dans les échantillons de SWCNTs pour former les nitrates métalliques selon la réaction :



où n est la valence n du métal M et n<4.

Pour notre échantillon, nous allons donc pouvoir former les nitrates de nickel et d'yttrium qui après solubilisation dans la solution d'acide seront éliminés par filtration. De plus, comme nous allons le voir, la nitruration des métaux est probablement facilité par l'attaque des espèces carbonées de type coques multi-couches qui permet une accessibilité de l'acide aux particules métalliques.

Les pertes de masses enregistrées par ATG sous air sont présentées sur la figure IV-1.

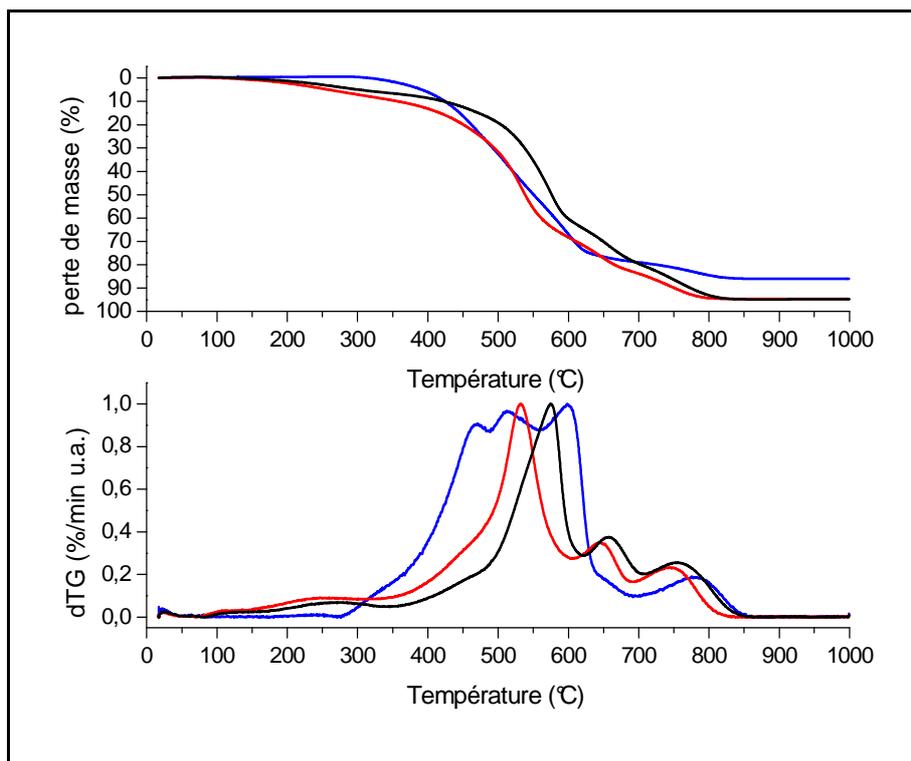


Figure IV-1: Thermogrammes obtenus pour les échantillons avant traitement échantillon ARC-labo1 (bleu) et après traitement par l'acide nitrique pendant 2 h, échantillon ARC-t2h (rouge) et 10 h, échantillon ARC-t10h (noir).

Les profils de perte de masse des échantillons traités diffèrent du profil de l'échantillon brut par un resserrement du domaine de perte de masse et un faible décalage qui reste néanmoins dans le domaine de température 400-600°C pour les deux échantillons ARC-t2h et ARC-t10h. Le résidu massique à haute température est plus faible après le traitement et ne montre aucune évolution avec la durée du traitement.

Le tableau IV-1 présente un bilan des pertes de masse et des rendements pour ces deux traitements.

	échantillon brut	ARC-t2h	ARC-t10h
consommation de l'échantillon (%mass.)	-	27,0	51,3
proportion en oxydes métalliques après ATG (%mass.)	11,3	5,4	4,9
proportion en catalyseurs (%mass.)	8,9	4,2	3,9
proportion en espèces carbonées (%mass.)	91,1	95,8	96,1
Rdt (%)	-	52,8	56,2
Cbn (%)	-	23,2	48,6
Rdt-Cbn (%)	-	29,6	7,9

Tableau IV-1: Pertes de masse et rendement d'élimination en métaux (Rdt) et en carbone (Cbn) après traitement.

L'augmentation de la durée du traitement par l'acide nitrique n'augmente pas le rendement d'élimination des catalyseurs qui n'excède pas 56,2 %. Par contre, nous observons une attaque plus forte des phases carbonées avec la durée du traitement, ce qui conduit à une sélectivité de l'élimination des impuretés métalliques qui n'est pas très élevée (29,6 %) pour le traitement effectué pendant 2 h. Elle diminue fortement (7,9 %) lorsque le reflux est maintenu pendant 10 h.

Les observations des échantillons par MET sont présentées sur la figure IV-2.

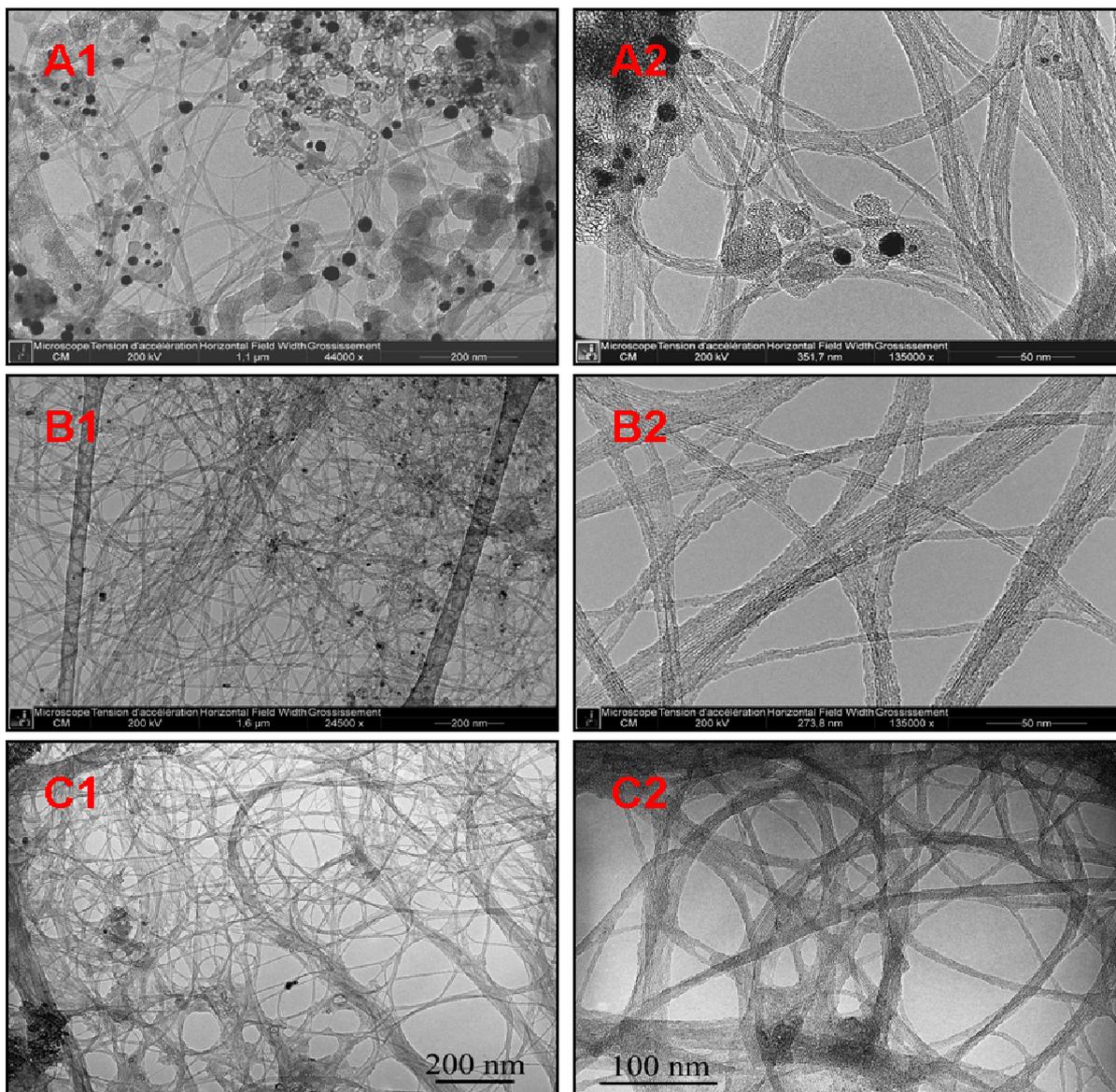


Figure IV-2: Images obtenues par MET des échantillons avant traitement échantillon ARC-lab01 (A1 et A2) et après traitement par l'acide nitrique pendant 2h, échantillon ARC-t2h (B1 et B2) et 10h, échantillon ARC-t10h (C1 et C2).

Les observations par MET, en accord avec les analyses ATG, montrent une diminution de la quantité de particules métalliques. La différence la plus marquée après le traitement est la nette augmentation de la concentration en SWCNTs dans les échantillons traités. Ainsi, l'élimination des impuretés carbonées semble sélective par rapport à celle des SWCNTs. Aux forts grossissements (figure IV-2, B2 et C2), les parois des SWCNTs apparaissent moins bien définies qu'à l'état brut. Nous pouvons remarquer qu'elles sont abîmées et qu'un dépôt amorphe est apparu à la surface des faisceaux.

IV.1.3. Fonctionnalisation des échantillons de SWCNTs par l'acide nitrique

Nous nous intéressons donc dans cette partie à l'introduction des fonctions à la surface des SWCNTs. L'ATG sous hélium couplée à la SM permet de détacher les groupes organiques présents à la surface de l'échantillon ; les phases carbonées (y compris les SWCNTs) et les catalyseurs étant supposés stables dans ces conditions. La SM va permettre de connaître la nature des fonctions qui se détachent au fur et à mesure de la montée en température.

Dans un premier temps, regardons la perte de masse enregistrée par ATG sous hélium (figure IV-3).

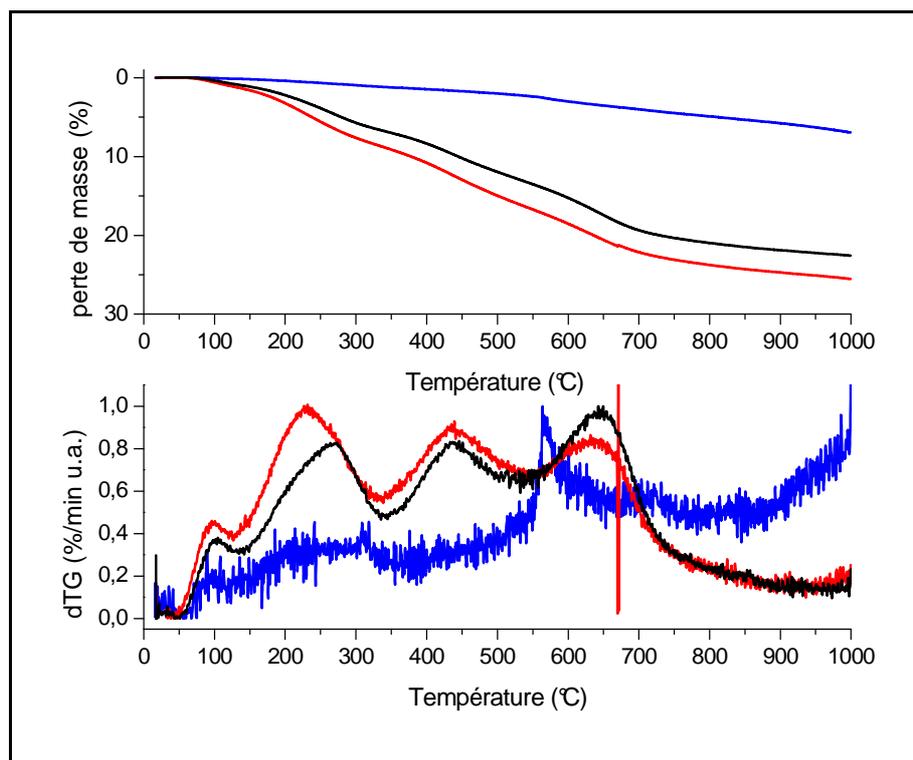


Figure IV-3: Pertes de masse enregistrées par ATG sous hélium pour les échantillons avant traitement échantillon ARC-labo1 (bleu) et après traitement par l'acide nitrique pendant 2h, échantillon ARC-t2h (rouge) et 10h, échantillon ARC-t10h (noir).

Pour l'échantillon ARC-labo1 brut, la perte de masse est de 7,0 %mass., ce qui signifie qu'à l'état brut, l'échantillon de SWCNTs brut possède des fonctions de surface. Néanmoins, il est impossible ici de savoir si ces fonctions de surface sont situées sur les SWCNTs ou sur les autres espèces carbonées. Il est couramment admis que les espèces amorphes présentent des fonctions de surface dans une proportion significative puisque de nombreux défauts sont présents dans ces structures. Il est également raisonnable de penser que les SWCNTs à l'état brut ont également des fonctions à leur surface puisque la spectroscopie Raman montre un rapport I_D/I_{G+} qui est significatif (cf. figure III-25).

Comme attendu, les pertes de masse enregistrées après le traitement sont plus élevées après le traitement, en accord avec l'introduction de fonctions à la surface de l'échantillon. Pour l'échantillon ARC-t2h, la perte de masse mesurée à 1000 °C est de 25,3 %mass. Elle diminue jusqu'à 22,6 %mass. lorsque la durée du traitement augmente. Ce résultat peut paraître surprenant. Mais, comme nous le verrons par la suite, il est en accord avec d'autres travaux de la littérature [*Salzmann B.C.G. 2007, Yu H. 2008*]. Par ailleurs, les températures auxquelles se produisent les pertes de masse principales (cf. figure IV-3, dTG) sont comparables pour les deux échantillons traités qui montrent des domaines de perte de masse relativement larges et jusqu'à des températures supérieures à 600 °C. L'étalement des températures de détachement des fonctions est certainement dû à l'hétérogénéité des surfaces de l'échantillon en termes d'énergie de site de greffage.

Les rapports massiques entre l'oxygène et le carbone mesurés par EDXS pour les trois échantillons considérés sont reportés dans le tableau IV-2. Les précisions données rendent compte de la dispersion des résultats.

échantillon	ARC-labo1	ARC-t2h	ARC-t10h
rapport massique O/C	0,04±0,01	0,15±0,04	0,17±0,05

Tableau IV-2: Rapports massiques O/C mesurés par EDXS pour les échantillons ARC-labo1, ARC-t2h et ARC-t10h.

Comme attendu, la différence du rapport O/C est marquée entre les échantillons avant et après le traitement. En accord avec les résultats d'ATG-MS, il y a peu de différence entre les deux conditions de traitement.

L'analyse des intensités des masses molaires, m/z , des fragments détectés par le spectromètre de masse permet de connaître la nature des groupes greffés. Il est bien connu que les groupes oxygénés qui se détachent de la surface des espèces carbonées par chauffage se dégradent en produisant soit du CO_2 soit du CO selon la fonction [Zhuang Q. 1995, Figueiredo J.L. 1999]. De plus, selon la température à laquelle les produits CO ou CO_2 vont être détectés, on va pouvoir faire des hypothèses sur la nature des fonctions de surface qui ont été greffées (figure IV-4).

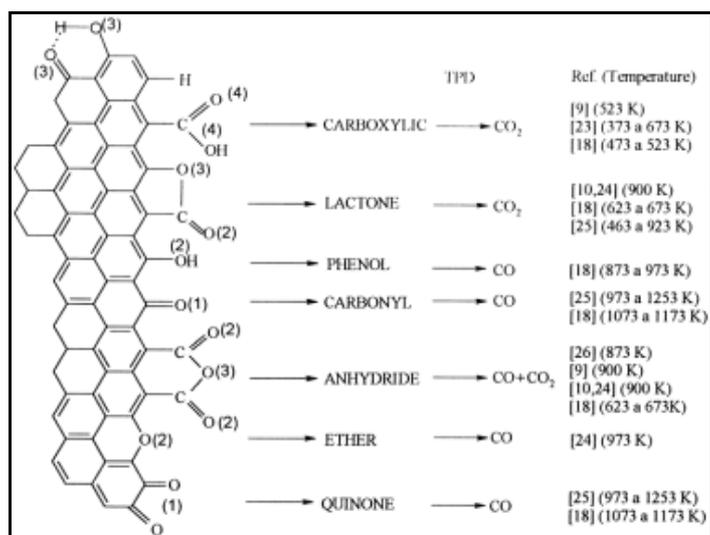


Figure IV-4: Groupes oxygénés possibles et leur décomposition [Figueiredo J.L. 1999].

Ainsi, si du CO_2 est détecté à des températures autour de 300-600 °C, il provient probablement de fonctions de type acide carboxylique ou lactone. Les fonctions de type phénol ou carbonyl se décomposent à plus hautes températures et induisent la formation de CO . Le tableau IV-3 présente les abondances relatives des principaux fragments pour CO et CO_2 .

CO_2		CO	
m/z	abondance relative (%)	m/z	abondance relative (%)
44	100	28	100
28	9,8	12	4,7
16	9,6	16	1,7
12	8,7		

Tableau IV-3: Rapports des principaux m/z et leur abondance relative pour CO et CO_2 .

$m/z=16$ étant également un fragment de l'eau, nous ne le représentons pas. La figure IV-5 montre les intensités enregistrées par SM pour les fragments principaux de CO et CO₂ pour les échantillons ARC-t2h et ARC-t10h.

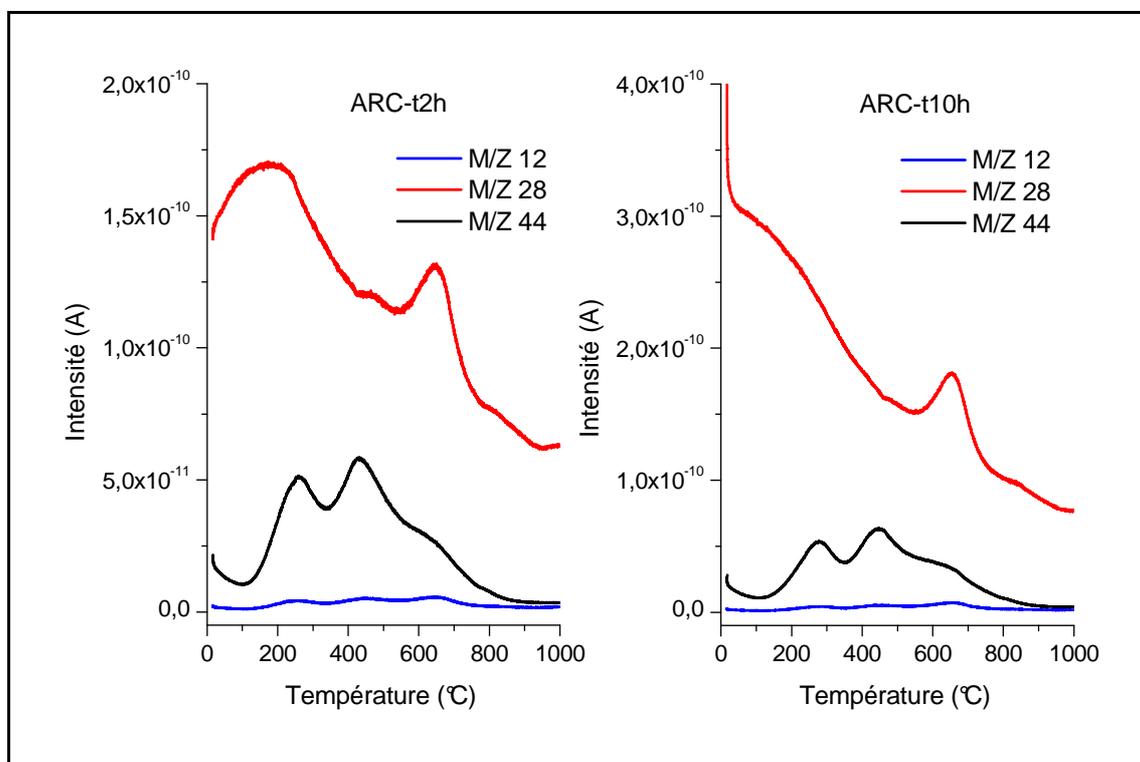


Figure IV-5: Intensités enregistrées par SM pour les fragments principaux de CO et de CO₂ pour les échantillons traités par acide nitrique pendant 2h, ARC-t2h et 10h, ARC-t10h.

Les deux échantillons montrent des comportements similaires. Les trois larges domaines de pertes (figure IV-5) autour de 260, 430 et 650 °C, peuvent être directement corrélés à la détection de CO et CO₂ dans les échantillons. Pour les deux premiers, CO₂ est détecté alors que pour le troisième à plus haute température, il s'agit de CO. A ces températures relativement basses, CO₂ provient probablement de fonctions de type acide carboxylique. Des fonctions phénols sont probablement greffées à la surface de l'échantillon. Et lorsqu'elles se dégradent, ces fonctions produisent du CO vers 650°C.

IV.1.4. Conclusions

En ce qui concerne l'utilisation de l'acide nitrique pour éliminer les impuretés métalliques des échantillons de SWCNTs, les résultats montrent que les rendements obtenus sont décevants puisqu'ils atteignent seulement 53 % et qu'au final l'augmentation de la durée du traitement ne permet pas d'en augmenter son efficacité. Par ailleurs, ce type de traitement est relativement agressif vis-à-vis des espèces carbonées. Cependant, même si l'acide nitrique attaque les SWCNTs, il permet d'éliminer une partie significative des impuretés carbonées. Le processus d'élimination qui consiste en la coupure des espèces carbonées et des SWCNTs peut néanmoins nuire à la qualité des SWCNTs puisque leurs parois sont attaquées [Yu H. 2008]. Les résultats obtenus par spectroscopie Raman montrent que l'intensité de la bande D augmente après le traitement comme nous l'avons déjà mentionné mais que l'acide nitrique est capable de s'intercaler entre les SWCNTs dans les faisceaux. Le transfert de charge induit par HNO₃ est détectable par un déplacement de la position de la bande G des SWCNTs après le traitement [Bower C. 1998, Martinez M.T. 2003, Barros E.B. 2005, Mases M. 2011].

Grâce à l'ATG-SM, nous avons pu identifier les fonctions qui ont pu être greffées sur l'échantillon. Pour les fonctions de type acide carboxylique par exemple, les résultats obtenus montrent l'existence de plusieurs domaines d'existence relativement large, reflétant une certaine hétérogénéité. Pour ce type de traitement qui s'apparente plus à une attaque chimique qu'à une procédure de fonctionnalisation, les mécanismes mis en jeu ne sont pas contrôlés. Il est en effet difficile d'aller plus loin concernant ces aspects de fonctionnalisation. C'est la raison pour laquelle, nous avons choisi de travailler sur une procédure de fonctionnalisation covalente qui implique un mécanisme plus contrôlé et le greffage de fonctions contenant un élément sonde pour l'ATG-MS.

IV.2. Fonctionnalisation : utilisation de fonctions sondes

Nous venons de voir que dans le cas de greffage de fonctions contenant de l'oxygène qui est un élément qui peut se retrouver sous forme de fonctions natives à la surface de l'échantillon ou dans les solvants utilisés, il est difficile de montrer son appartenance à des fonctions introduites volontairement par greffage. Le greffage de fonctions contenant du

chlore permet ainsi de pouvoir sonder de façon sélective leur addition sur la surface de l'échantillon.

IV.2.1. Fonctionnalisation covalente

Avant ma thèse, une nouvelle procédure de fonctionnalisation des parois des SWCNTs a été développée en étroite collaboration avec V. Mamane et Y. Fort (groupe SOR du SRSMC UMR 7565, Nancy) [Liu J. 2006, Liu J. 2007]. Toutes les préparations d'échantillons fonctionnalisés ont été faites au SRSMC. Il s'agit d'un mécanisme radicalaire dans lequel les radicaux sont générés en présence d'air à partir de la chlorophénylhydrazine soit par voie thermique soit à partir de la chloroaniline et de l'isoamylnitrite par micro-ondes (figure IV-6). Le mécanisme réactionnel comprend une seule étape à l'issue de laquelle, on obtient des fonctions de type chlorophényl (-PhCl). Par voie thermique, le taux de greffage obtenu est généralement faible [Dossot M. 2007]. Ce qui présente l'avantage de ne pas conduire à un endommagement trop fort des SWCNTs. Lorsque nous avons commencé ce travail, nous avons décidé d'utiliser sur un échantillon n'ayant subi aucun traitement de purification afin d'éviter l'introduction non contrôlée de fonctions avant la fonctionnalisation.

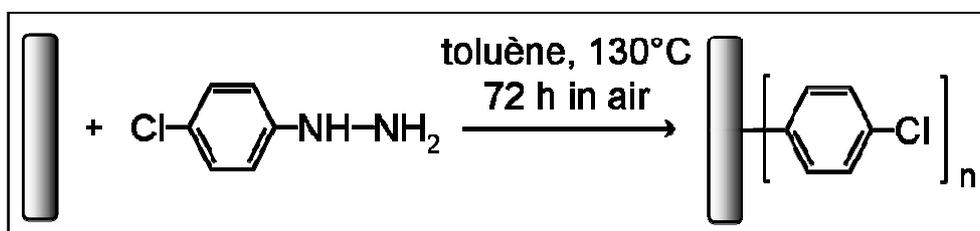


Figure IV-6: Schéma de la réaction de fonctionnalisation radicalaire par la chlorophénylhydrazine sous activation thermique.

L'échantillon utilisé pour la fonctionnalisation par voie thermique est l'échantillon ARC-com brut. Pour la fonctionnalisation, 20 mg d'échantillon de SWCNTs sont dispersés dans le toluène à l'aide d'un bain d'ultrasons (pendant 30 min) pour assurer une certaine homogénéité au départ. L'hydrazine (chlorhydrate 4-chlorophénylhydrazine) est ensuite ajoutée et le mélange est chauffé à 130 °C pendant 72 h. Après réaction, le mélange est refroidi et des lavages successifs au méthanol sont réalisés pour éliminer les réactifs en excès. L'échantillon est ensuite séché pendant 12 h à 50 °C sous vide primaire. L'échantillon

fonctionnalisé par voie thermique est préparé à partir de l'échantillon ARC-com brut, il est nommé ARC-therm.

En ce qui concerne la fonctionnalisation par activation micro-onde, l'échantillon brut ARC-labo1 a été fonctionnalisé par des fonctions chlorophényl dans les conditions reportées sur la figure IV-7 :

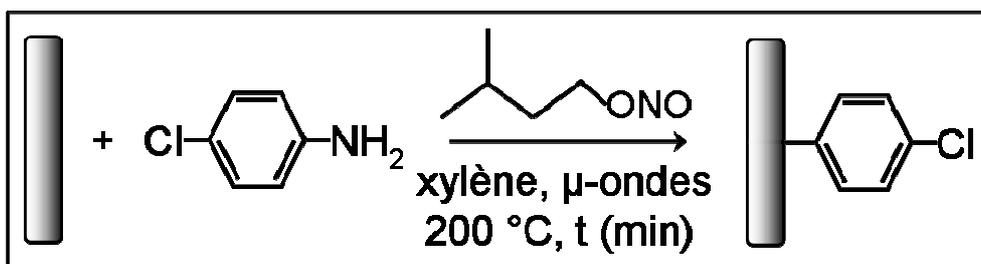


Figure IV-7: Schéma de la réaction de fonctionnalisation radicalaire sous activation micro-onde.

Pour la réaction, environ 15 mg d'échantillon de SWCNTs est mélangé à 300 mg de 4-chloroaniline dans 2,5 mL de xylène. Le mélange est dispersé dans un bain d'ultrasons pendant 10 min. 0,45 mL isoamyl nitrite est ensuite ajouté et le mélange réactionnel est placé dans un générateur micro-onde après que le tube ait été scellé. La puissance du réacteur micro-onde est 200 W et la réaction est poursuivie pendant 5, 10 et 15 min à une température de 200 °C. Après réaction, le mélange est refroidi et après plusieurs lavages au DMF (diméthyl formamide) et au méthanol qui permettent d'éliminer les réactifs en excès, l'échantillon est séché pendant 12h à 50°C sous vide primaire.

Les trois échantillons fonctionnalisés par voie micro-ondes sont préparés à partir de l'échantillon brut ARC-labo1, ils diffèrent par la durée de fonctionnalisation sous micro-onde qui est fixée à 5, 10 et 15 min. Ils sont nommés : ARC-micro_5min, ARC-micro_10min, ARC-micro_15min.

Un quatrième échantillon a été préparé pour lequel 20 mg d'échantillon de SWCNTs sont dispersés dans du chlorobenzène dans un bain à ultrasons pendant 30 min. L'échantillon obtenu est nommé ARC-phys.

IV.2.2. Fonctionnalisation par voie thermique

IV.2.2.a. Taux de fonctionnalisation

Les analyses réalisées par ATG sous He de l'échantillon ARC-com avant et après fonctionnalisation sont présentées sur la figure IV-8.

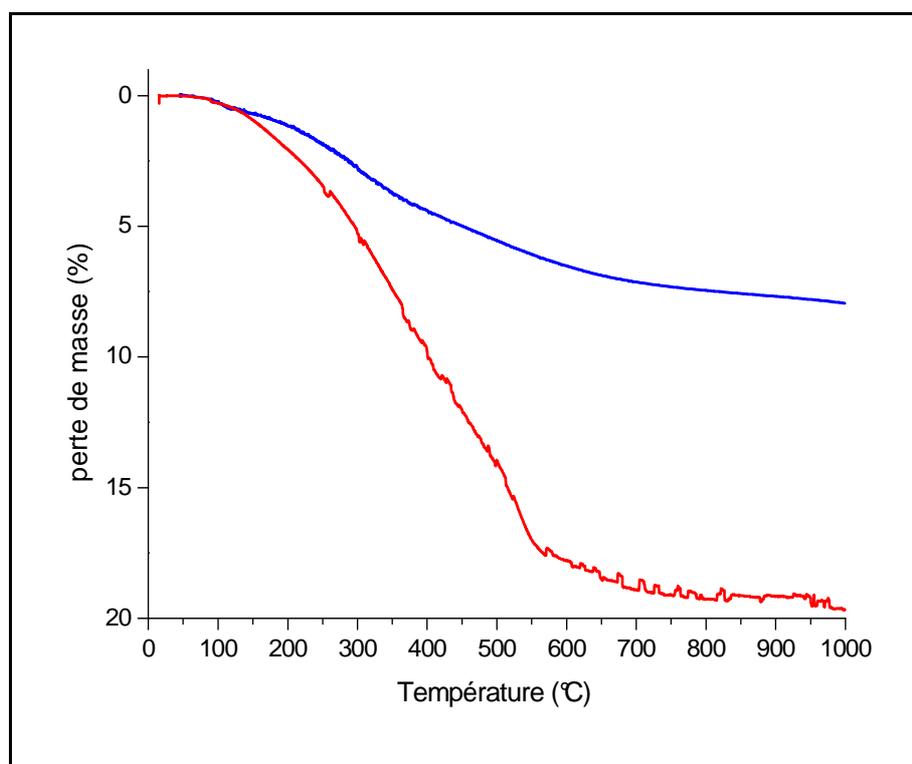


Figure IV-8: Analyse ATG sous He pour l'échantillon brut (bleu) et l'échantillon fonctionnalisé SWCNT-PhCl (rouge).

L'augmentation de la perte de masse entre l'échantillon brut et l'échantillon fonctionnalisé est clairement visible. Pour simplifier, nous prenons les valeurs de la perte de masse à 1000°C, elle est d'environ 7,9 %mass. pour l'échantillon brut et d'environ 19,5 %mass. après fonctionnalisation. Si nous estimons que cette différence de 11,6 %mass. est due seulement à la présence des fonctions $-PhCl$, nous pouvons ainsi calculer le taux de fonctionnalisation obtenu en posant :

$$perte(\%) = 100 \cdot \frac{M_{fonction}}{M_{fonction} + nM_c} \quad (\text{Éq. IV-1})$$

où $perte(\%)$ est la masse perdue attribuée aux fonctions greffées, $M_{fonction}$, la masse molaire de la fonction greffée, c'est-à-dire ici $M_{PhCl} = 111,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et M_c est la masse molaire du carbone ($M_c=12$). Et donc, le taux de fonctionnalisation n est calculée selon :

$$n = \frac{M_{fonction}}{M_c} \left(\frac{100}{perte(\%)} - 1 \right) \quad (\text{Éq. IV-2})$$

Le taux de greffage est de 1 fonction pour 70 atomes de carbone. Ce taux de greffage est relativement faible, comparé à ceux obtenus par les méthodes de fonctionnalisation utilisant une attaque acide mais aussi par les méthodes de type diazonium [Dyke C.A. 2004].

Les analyses des masses détectées par SM permet de conclure que nous avons bien greffé des fonctions $-PhCl$ à la surface de l'échantillon (figure IV-9). Les masses des principaux fragments impliqués dans la détection du chlorobenzène, molécule saturée correspondante au radical chlorophényl sont dans l'ordre décroissant des intensités : 112, 77, 114, 51, 50.

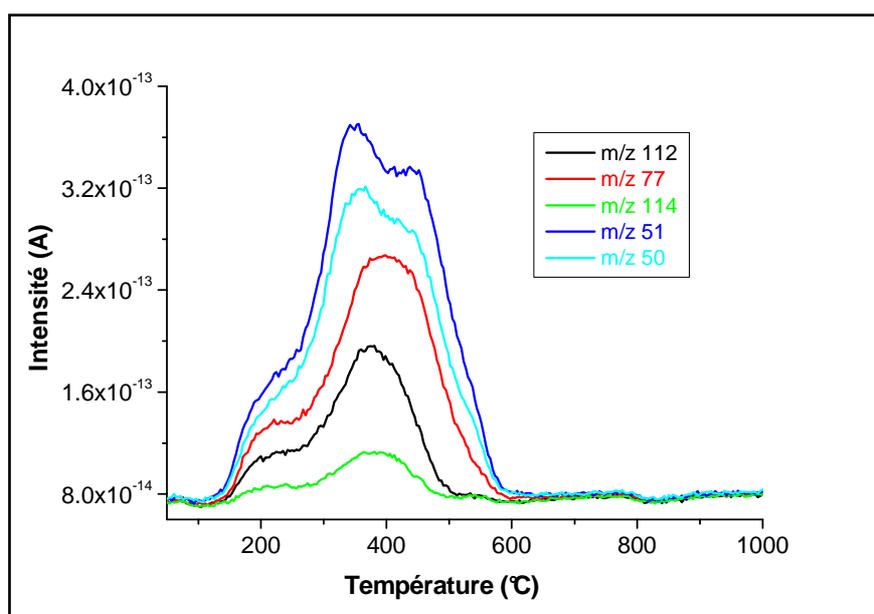


Figure IV-9: m/z correspondant au groupe $-PhCl$ en fonction de la température.

La figure IV-9 montre que nous détectons bien toutes les masses attendues pour la fonction greffée. Nous pouvons remarquer que l'ordre des intensités est modifié par rapport au spectre de masse du chlorobenzène pur. Ceci est probablement dû à l'existence d'au moins deux mécanismes de détachements des fonctions chlorophényl. Notamment les masses les plus élevées, m/z 112 et 114, ont une intensité plus faible à cause d'une coexistence de deux mécanismes de détachement : élimination de la fonction $-PhCl$ entière et rupture des liaisons entre le groupe phényl et l'atome de chlore ainsi qu'entre la surface carbonée et le phényl. Ce dernier mécanisme de détachement a pour effet d'augmenter les masses correspondant au radical phényl, c'est-à-dire m/z 77, 51 et 50 par rapport aux autres masses [*Lejosne J. 2011*].

Pour des taux de fonctionnalisation aussi faibles qui présentent l'avantage de limiter l'endommagement des SWCNTs, il est nécessaire de s'assurer que les SWCNTs sont bien fonctionnalisés. La caractérisation par ATG-MS ne permet pas d'affirmer que les SWCNTs eux-mêmes ont été effectivement fonctionnalisés. En effet, que les fonctions soient détachées de la surface des impuretés carbonées ou de celle des SWCNTs, elles auront le même comportement pour le signal ATG. Le mécanisme réactionnel pour la procédure de fonctionnalisation utilisée met en jeu l'ouverture de doubles liaisons $C=C$ [*Liu J. 2006*], c'est la raison pour laquelle nous pensons que les impuretés carbonées dont la structure contient beaucoup de défauts et est composée majoritairement d'atomes de carbone d'hybridation sp^3 seront peu fonctionnalisés par la procédure utilisée. Par contre, les espèces carbonées graphitisées, les plaquettes de graphite ou les coques-multicouches, peuvent présenter une réactivité proche de celle attendue pour les SWCNTs.

IV.2.2.b. Sélectivité de la fonctionnalisation

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la spectroscopie Raman est bien adaptée à la mise en évidence de l'introduction de défauts dans la structure des SWCNTs. En effet, l'augmentation de l'intensité de la bande D est souvent utilisée pour montrer l'occurrence de la fonctionnalisation sur les SWCNTs. Cependant lorsque les taux de fonctionnalisation sont faibles, les effets dus à la fonctionnalisation et ceux induits par l'état d'agrégation par exemple sont difficiles à distinguer [*Dossot M. 2007*]. Dans notre cas, la spectroscopie Raman n'est donc pas la technique la mieux adaptée pour montrer que les SWCNTs sont effectivement fonctionnalisés.

Pour cela, nous avons utilisé la volumétrie d'adsorption qui permet de mettre en évidence des modifications de la surface des SWCNTs après fonctionnalisation [**Vigolo B. 2009**]. Elle présente un avantage considérable puisqu'elle permet de différencier entre le greffage sur la surface des CNTs et celui qui s'est produit sur les impuretés carbonées graphitisées. En effet, les énergies d'adsorption étant différentes sur les CNTs et sur les impuretés carbonées, les positions respectives des pressions caractéristiques sont différentes.

La figure IV-10 présente les isothermes d'adsorption du krypton (à 77,3 K) mesurées avant et après fonctionnalisation de l'échantillon.

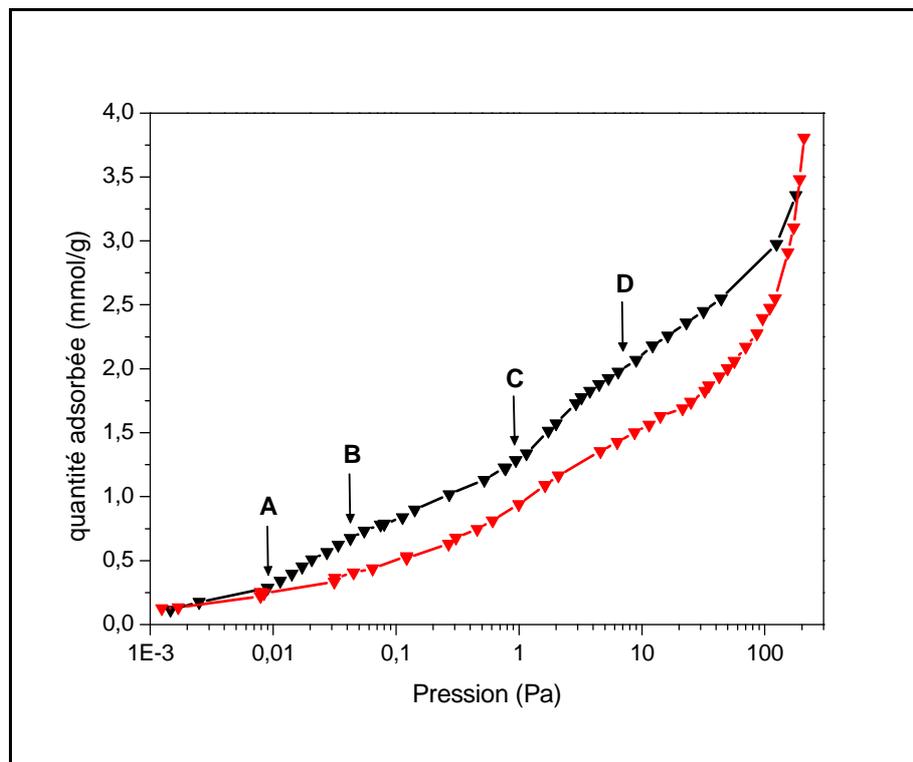


Figure IV-10: Isothermes d'adsorption du Kr à 77,3 K sur les échantillons de SWCNTs bruts (noir) et SWNT-PhCl (rouge).

L'allure et les quantités adsorbées des deux isothermes sont différentes traduisant une modification des surfaces de l'échantillon due à la fonctionnalisation. La quantité adsorbée est plus importante avant fonctionnalisation : les surfaces spécifiques calculées par la méthode BET sont respectivement de 187 et 59 m²/g pour les échantillons bruts et fonctionnalisés. L'échantillon brut présente une isotherme caractéristique comportant deux marches inclinées, une entre A et B, et l'autre entre C et D. La 2^{ème} marche est attribuée à l'adsorption sur la surface externe des faisceaux (cf. figure IV-11, sites E), alors que nous attribuons la 1^{ère} marche aux sites les plus attractifs constitués par les rainures et les canaux centraux, si les

tubes sont ouverts (sites G et T). Les canaux interstitiels (sites I) ne sont pas accessibles au krypton.

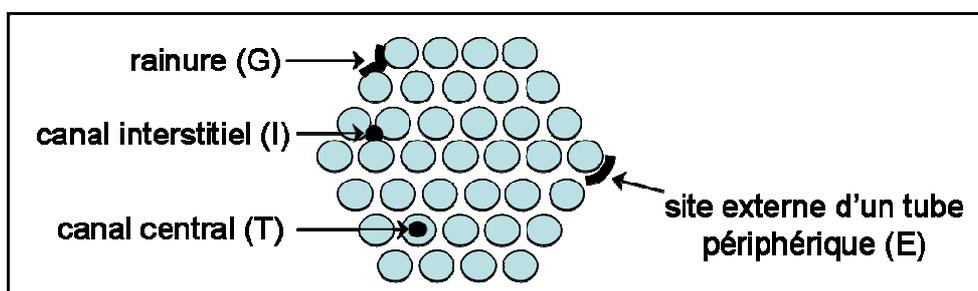


Figure IV-11: Représentation de la section transversale d'un faisceau idéal de SWCNTs avec ses différents types de sites d'adsorption.

Il est important de signaler que les positions des deux marches AB et CD ne peuvent pas correspondre à de l'adsorption sur des impuretés carbonées. D'une part, l'adsorption sur du carbone amorphe ne donne pas d'isothermes à marche et d'autre part, l'adsorption sur des particules de graphite donnerait des marches à des pressions ayant des valeurs différentes : 0,066 et 90 Pa. Après la fonctionnalisation, les marches ne sont plus visibles (cf. figure IV-10, courbe rouge) ; la forme de l'isotherme obtenue est caractéristique du type III de la classification IUPAC. Ce type de comportement est généralement observé dans le cas d'une faible interaction adsorbat-adsorbant (en particulier lorsqu'elle est plus faible que l'interaction adsorbat-adsorbant). La disparition des marches caractéristiques des sites G et T d'une part, et E d'autre part, montre que la fonctionnalisation a bien eu lieu sur la surface des SWCNTs [Lejosne J. 2011]. En effet, si seules les impuretés carbonées graphitisées étaient fonctionnalisées, l'isotherme enregistrée après le traitement chimique serait inchangée. La disparition des marches sur l'isotherme de l'échantillon SWCNT-PhCl peut être expliquée par l'encombrement stérique des groupes fonctionnels greffés sur la surface des SWCNTs rendant son accès difficile aux atomes de Kr. De plus, il est probable que la présence des fonctions brisent l'uniformité des surfaces ; le comportement de l'échantillon se rapprochant ainsi de systèmes hétérogènes pour lesquels il existe une multitude de sites d'adsorption (avec des énergies différentes). Dans ce cas, l'adsorption intervient sur un large domaine de pressions et la quantité adsorbée varie de façon régulière comme observé après fonctionnalisation (cf. figure IV-10).

Nous avons montré ainsi que les fonctions greffées correspondant bien à celle attendu en accord avec le mécanisme d'addition radicalaire mis en œuvre. De plus, nous avons

également mis en évidence que les SWCNTs ont bien été fonctionnalisés et pas seulement les impuretés carbonées.

IV.2.3. Fonctionnalisation par voie micro-onde

Il est connu que les micro-ondes peuvent activer les réactions de fonctionnalisation radicalaires pour en augmenter la vitesse et réduire le temps de réaction à quelques minutes ou dizaine de minutes par rapport à une activation thermique classique qui dure généralement plusieurs jours [Caddick S. 1995, Liu J 2007]. La réduction des durées de traitement peut permettre d'une part d'augmenter le taux de fonctionnalisation et d'autre part de contrôler plus facilement le nombre de fonctions à la surface de l'échantillon.

Les thermogrammes enregistrés pour l'échantillon brut ARC-labo1, la série ARC-micro, et l'échantillon ARC-phys par ATG sous He sont présentés sur la figure IV-12.

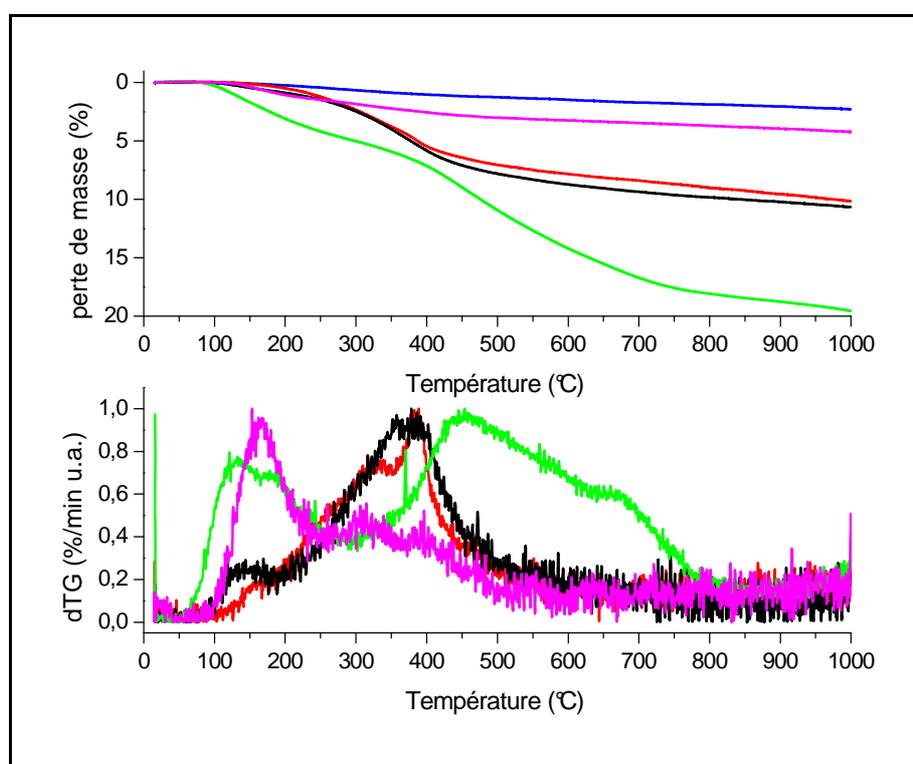


Figure IV-12: Thermogrammes enregistrés sous He pour l'échantillon brut, ARC-labo1, les trois échantillons fonctionnalisés sous micro-ondes et l'échantillon ARC-phys.

A l'état brut, l'échantillon présente 2,2 %mass. de perte de masse à 1000 °C. Après fonctionnalisation, nous attribuons la perte de masse additionnelle aux fonctions chlorophényl qui ont été greffées à la surface de l'échantillon. Nous pouvons remarquer que la perte de masse ne varie pas de façon simple avec la durée de la fonctionnalisation. Lorsque la durée est augmentée d'un facteur 2, de 5 à 10 min, la perte de masse augmente seulement de 10,1 à 10,7 %mass. alors qu'en 5 min de fonctionnalisation, la masse correspondante aux fonctions greffées était de $10,1 \cdot 2,2 = 7,9$ %mass. En ce qui concerne l'évolution de la perte de masse en fonction de la température, l'échantillon ARC-micro_5min présente une perte de masse principale et large entre 200 et 500 °C. L'échantillon ARC-micro_10min montre également une perte de masse principale dans le même domaine de température. Par ailleurs, une perte de masse d'intensité plus faible apparaît aux basses températures vers 150 °C lorsque la durée du traitement augmente. Pour l'échantillon ARC-micro_15min, cette contribution vers 150 °C devient significative et la deuxième perte de masse se décale vers températures plus élevées et s'élargie. Pour cet échantillon, la perte de masse à 1000 °C atteint 19,4 %mass. et elle est donc pratiquement doublée par rapport aux deux autres échantillons. Pour l'échantillon ARC-phys, on ne détecte plus que la perte de masse aux faibles températures, vers 165 °C.

La figure IV-13 présente les masses des fragments principaux attendus pour la détection du chlorobenzène pour les trois échantillons pour lesquels la fonctionnalisation est activée par les micro-ondes et pour l'échantillon ARC-phys.

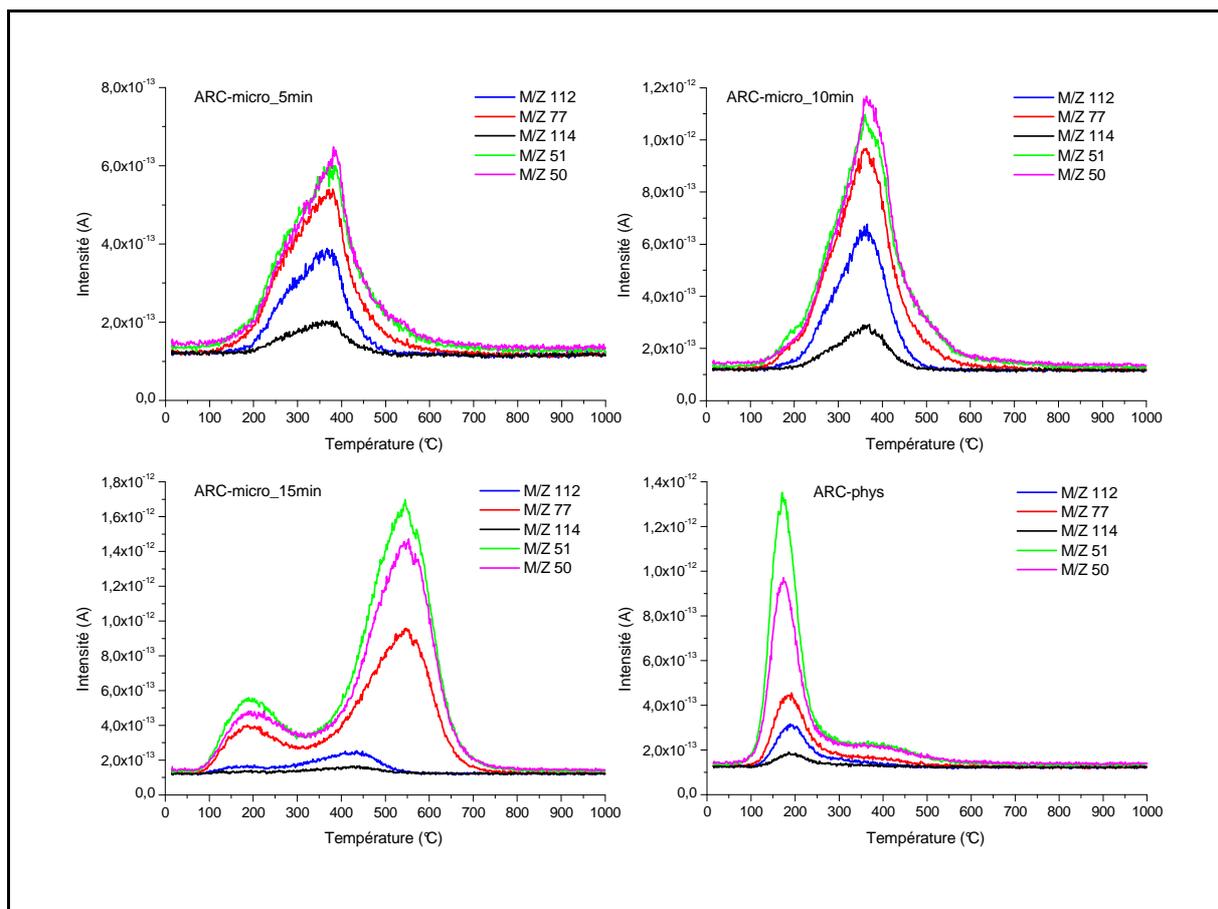


Figure IV-13: *m/z* correspondants au groupe $-PhCl$ en fonction de la température pour les trois échantillons fonctionnalisés sous micro-ondes (ARC-micro_5min, ARC-micro_10min et ARC-micro_15min et pour l'échantillon ARC-phys).

Tous d'abord, pour tous les échantillons de la série ARC-micro, les domaines de perte de masse principale sur les thermogrammes de la figure IV-12 correspondent aux domaines de températures où les masses des fragments principaux du chlorobenzène sont détectées. Nous pouvons ainsi affirmer que les fonctions greffées sont des fonctions de type chlorophényl en accord avec la réaction chimique attendue (cf. figure IV-7). Ainsi, pour les échantillons fonctionnalisés par micro-onde pour les durées les plus faibles, le domaine de présence des *m/z* correspondants au chlorobenzène est relativement large (200-500 °C) comme nous avons pu l'observer pour l'échantillon fonctionnalisé par voie thermique (cf. figure IV-9). Lorsque la durée du traitement sous micro-ondes augmente, pour l'échantillon ARC-micro_15min et de façon peu marquée pour l'échantillon ARC-micro_10min, le départ des fonctions chlorophényl se produit en deux étapes. Pour l'échantillon ARC-micro_15min, il est tout d'abord détectée vers 180 °C, puis à des températures plus élevées, autour de 550 °C. Ce domaine est décalé par rapport au domaine de détection pour les autres échantillons

qui était plutôt autour de 380°C. Ces températures relativement élevées reflètent la nature covalente des fonctions qui ont été créées par la procédure de fonctionnalisation [Lejosne J. 2011]. En ce qui concerne le domaine de détection vers 180 °C, il est similaire à celui que nous avons pu observer pour l'échantillon ARC-phys. Pour cet échantillon, volontairement, le chlorobenzène n'a pas été greffé chimiquement sur l'échantillon. Au contraire, les molécules de chlorobenzène responsable de la perte de masse à 150-170 °C (cf. figure IV-13) sont simplement physisorbées à la surface de l'échantillon. Par ailleurs, si nous considérons que la condensation des molécules de chlorobenzène sur les surfaces de l'échantillon conduit à la formation d'une phase condensée, ce domaine de température, dans lequel le chlorobenzène se désorbe, est proche de la température d'ébullition du chlorobenzène qui est de 136 °C. L'observation d'une température de désorption supérieure de 15-35 °C à celle de l'ébullition du chlorobenzène pourrait être due à l'existence d'interaction attractive entre la surface des SWCNTs et des molécules de chlorobenzène comme des interactions de van der Waals ou du π -stacking. Le calcul du taux de fonctionnalisation pour ces échantillons doit seulement tenir compte de la deuxième perte de masse. Les pertes de masse et les taux de fonctionnalisation calculés pour les fonctions chlorophényl greffées de façon covalente pour tous les échantillons concernés sont reportés dans le tableau IV-4.

échantillon	perte de masse totale à 1000°C (%mass.)	perte de masse des fonctions –PhCl liées de façon covalente (%mass.)	domaine de température concerné (°C)	taux de fonctionnalisation n
ARC-labo1	2,2	-		
ARC-micro_5min	10,1	5,7	200-500	154
ARC-micro_10min	10,7	5,3	200-500	166
ARC-micro_15min	19,4	7,8	400-650	110
ARC-phys	4,2	-		

Tableau IV-4: Pertes de masse et taux de fonctionnalisation calculés pour les fonctions –PhCl greffées de façon covalente pour les échantillons ARC-labo1, ARC-phys et la série ARC-micro.

Comme mentionné précédemment, le nombre n d'atomes de carbone par fonction chlorophényl est calculé en considérant seulement la masse perdue dans le domaine dit des

hautes températures où nous avons pu détecter le chlorophényl par le spectromètre de masse. Afin de conserver la cohérence de notre approche, de cette masse est soustraite la valeur de la masse perdue par l'échantillon brut dans le domaine de température considéré pour chaque échantillon. Pour l'échantillon brut ARC-labo1 dont la perte de masse est faible, il s'agit d'une correction relativement faible. Par contre, cette correction devient significative pour l'échantillon brut ARC-com (cf. figure IV-8). Ainsi, les résultats obtenus montrent que le degré de fonctionnalisation reste du même ordre de grandeur lorsque la durée du traitement sous micro-ondes est multipliée par deux, de 5 à 10 min. Il est augmenté lorsque la durée est de 15 min mais de façon très limitée. En effet, le taux de fonctionnalisation obtenu pour 15 min de traitement est plus faible que celui observé pour l'échantillon fonctionnalisé par voie thermique. Si nous considérons que la détection de la fonction chlorophényl autour de 200 °C est physisorbée sur la surface de l'échantillon et que seule la perte de masse additionnelle (par rapport à l'échantillon brut) dans le domaine de température 250-600 °C correspond à des fonctions chlorophényl chimisorbées, nous obtenons une perte de masse de 9,6 %mass. Ce qui donne une fonction tous les 87 atomes de carbone au lieu de 1 fonction tous les 70 atomes de carbone lorsque toutes la masse additionnelle est comptée.

Ainsi, comme nous l'avons observé pour la réaction par voie thermique, les micro-ondes permettent d'activer rapidement la réaction radicalaire de greffage des échantillons de SWCNTs par des fonctions chlorophényl. Au bout de 5 min de traitement sous micro-ondes, le taux de fonctionnalisation atteint une valeur qui est la moitié de celle obtenue par la voie thermique. Néanmoins, le taux de fonctionnalisation augmente peu au-delà de cette durée. Les micro-ondes activent vraisemblablement une ou des réactions secondaires qui conduisent à une limitation du taux de fonctionnalisation par addition sur les SWCNTs. Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés. Il est possible que ces réactions secondaires deviennent prépondérantes lorsque les SWCNTs sont fonctionnalisés, ces derniers devenant moins réactifs vis-à-vis des radicaux générés. Une possibilité pourrait être un phénomène de dé-fonctionnalisation dans lequel les micro-ondes induisent non seulement la formation des liaisons covalentes entre la surface des SWCNTs et les fonctions chlorophényl mais également leur rupture [*Liu J. 2007*]. Les fonctions chlorophényl détachées se stabiliseraient en captant un hydrogène (par abstraction, voir ci-dessous) et viendraient d'adsorber physiquement à la surface de l'échantillon. Ce qui pourrait expliquer leur détection à basse température. Dans ce cas, le taux de fonctionnalisation résulte des vitesses relatives des deux réactions d'addition et de rupture. Ce scénario est difficile à prouver mais reste envisageable.

Une deuxième possibilité pourrait être la formation du chlorobenzène par réaction d'abstraction des radicaux aryles sur des donneurs d'hydrogène potentiels : le xylène (solvant) ou d'autres espèces présentes (amine ou RNO). Dans ce cas, la vitesse de réaction d'addition sur les SWCNTs serait en effet fortement ralentit puisque les radicaux chlorophényl réagirait directement avec le donneur d'hydrogène au lieu de s'additionner sur une double liaison C=C de l'échantillon. Ainsi, le chlorobenzène formé pourrait s'absorber sur les surfaces carbonées, se désorbant pendant l'ATG-MS à basses température. Par ailleurs, le radical xylène formé (dans le cas où le donneur d'hydrogène est le xylène) pourrait venir s'additionner sur l'échantillon, sa détection se ferait dans ce cas en deux temps comme dans le cas du chlorophényl.

La figure IV-14 présente les m/z principales du xylène qui, dans l'ordre d'intensité décroissante sont : 91, 106 et 105.

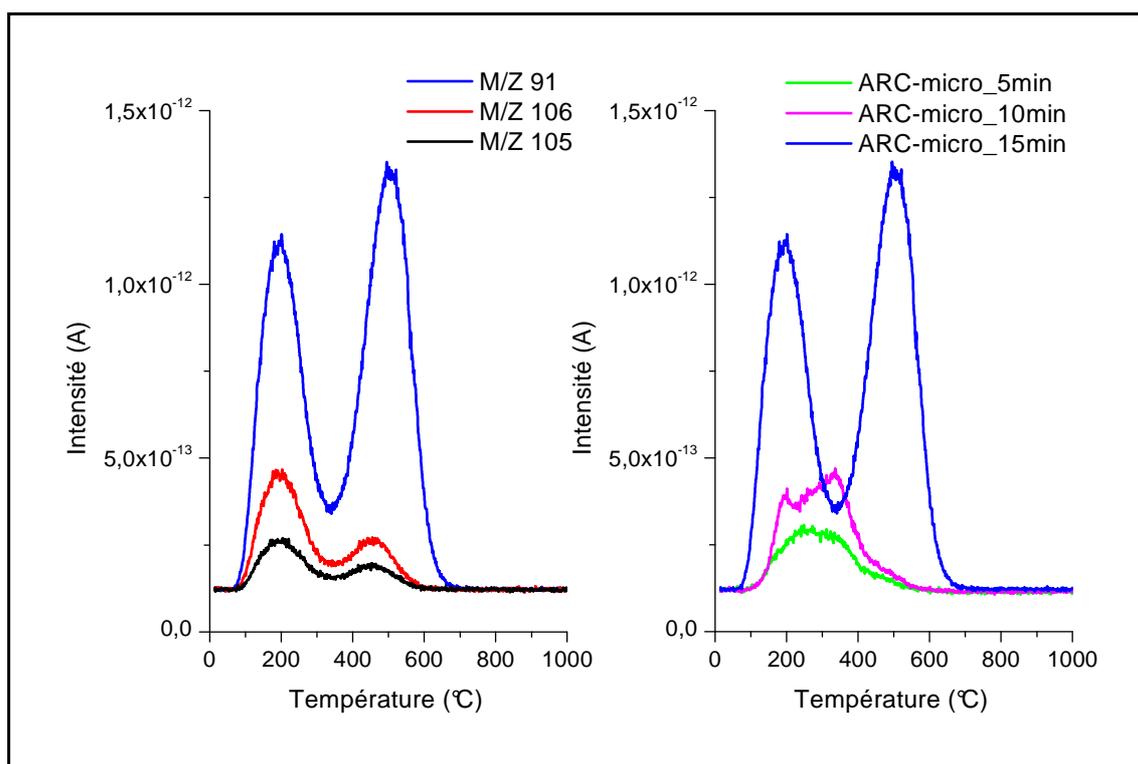


Figure IV-14: Détection du xylène par spectrométrie de masse. a) m/z des fragments principaux du xylène pour ARC-micro_15 min. b) m/z 91, fragment d'intensité la plus élevée pour le spectre de masse du xylène pour les 3 échantillons ARC-micro.

La figure IV-14 (a) montre que pour l'échantillon ARC-micro_15min, les fragments principaux du xylène sont détectés et que sa détection est bimodale. Comme dans le cas du

chlorophényl, nous attribuons le domaine des températures les plus basses, vers 194 °C, à de la physisorption. Par contre, le deuxième domaine de détection vers 500 °C correspond vraisemblablement à la création de liaisons covalentes entre le xylène et la surface de l'échantillon comme prévu dans le deuxième scénario ci-dessus.

De plus, les m/z principales du xylène sont également détectées sur les deux autres échantillons, ARC-micro_5min et ARC-micro_10min. Comme nous pouvons le voir sur la figure IV-14 (b), les intensités de la masse prépondérante (m/z 91) sont plus faibles et des domaines de température de détection sont plus bas que pour l'échantillon ARC-micro_15min. Il est difficile de rigoureusement comparer les intensités détectées par cette technique. Néanmoins, nous prenons soin de réaliser les caractérisations par ATG-MS avec approximativement la même masse d'échantillon. Ainsi, les quantités de xylène détecté sont plus faibles pour les échantillons ARC-micro_5min et ARC-micro_10min. Ces résultats sont également en accord avec le deuxième scénario. Par ailleurs, si nous considérons qu'une réaction secondaire induite par les micro-ondes consiste à additionner du xylène sur la surface de l'échantillon, comme le domaine de température observé pour sa détection est le même que pour celui du chlorophényl, la valeur du taux de fonctionnalisation concernant les fonctions chlorophényl dans le tableau IV-4 est probablement surestimée.

En conclusion, l'activation de la fonctionnalisation par les micro-ondes permet de raccourcir fortement la durée du traitement pour greffer des fonctions sur les SWCNTs par la méthode radicalaire que nous avons utilisée. Nous avons montré qu'il est difficile d'obtenir des taux de fonctionnalisation élevés que ce soit par une activation thermique ou micro-onde. Pour cette dernière en particulier, les réactions secondaires deviennent prépondérantes et limite le nombre de fonctions souhaitées sur la surface de l'échantillon.

IV.3. Conclusions

Même si elle s'accompagne inévitablement d'une introduction de défauts dans la structure des SWCNTs, la fonctionnalisation covalente peut être une méthode efficace pour en modifier les propriétés de surface. Nous avons montré qu'avec des techniques bien adaptées et une bonne connaissance de l'échantillon, nous avons pu caractériser de façon poussée les échantillons après fonctionnalisation. L'utilisation de fonction sonde contenant un atome de

chlore a permis de différencier les comportements directement lié au mécanisme de fonctionnalisation de ceux qui impliquaient des réactions secondaires. Nous avons pu mettre en évidence de façon claire la fonctionnalisation sur les parois des SWCNTs. Mais nous avons également montré que les phénomènes mis en jeu lors des procédures de fonctionnalisation, que ce soit par attaque chimique ou par addition radicalaire, sont difficiles à contrôler.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons présenté dans ce manuscrit les résultats que nous avons pu obtenir sur la purification d'échantillons de SWCNTs et leur fonctionnalisation. Nous avons fait un effort particulier pour décrire le comportement des nanotubes indépendamment de celui des impuretés présentes dans les échantillons. Pour cela, nous avons mis en œuvre plusieurs techniques de caractérisation complémentaires ; certaines donnant des informations générales sur les échantillons (ATG, MET), d'autres permettant de caractériser spécifiquement les CNTs (spectroscopie Raman, volumétrie d'adsorption) et d'autres encore étant sensibles aux impuretés métalliques (mesures magnétiques). Nous avons ainsi pu suivre le comportement des CNTs après chaque traitement chimique appliqué et optimiser les conditions expérimentales utilisées pour le traitement choisi.

En ce qui concerne la purification des échantillons de CNTs, nous nous sommes attachés à caractériser la sélectivité des traitements utilisés parce qu'elle conditionne largement le rendement de la procédure de purification. Nous avons montré que les méthodes de purification classiques dont le traitement clé est une oxydation sont peu sélectives en ce qui concerne l'élimination des impuretés des échantillons. Une optimisation minutieuse des paramètres expérimentaux est cruciale afin de limiter la perte en CNTs. Nous avons proposé une méthode de purification qui présente plusieurs avantages par rapport à ces procédures classiques. Elle montre notamment un caractère sélectif plus élevé. Elle permet d'obtenir de bons rendements d'élimination du métal tout en évitant d'abimer les CNTs. Sa flexibilité représente aussi un avantage très important dans le domaine des CNTs. Même si le mécanisme global impliqué dans l'élimination des impuretés métalliques a été établi, les rendements obtenus sont à améliorer. Et nous n'avons pas à ce jour identifié tous les phénomènes mis en jeu au cours du traitement des échantillons de CNTS sous dichlore. L'ajout de dioxygène pendant le traitement des échantillons sous dichlore a montré des comportements intéressants qui diffèrent largement de ceux qui ont pu être obtenus après un traitement d'oxydation dans des conditions plus classiques.

En ce qui concerne la fonctionnalisation covalente des CNTs qui représente une petite partie de mon travail de thèse, nous avons montré que le comportement de ces échantillons pouvait être relativement complexe. L'utilisation de fonctions sondes a permis de mettre en évidence l'occurrence de réactions secondaires pour lesquelles, les fonctions produites peuvent être difficiles à identifier.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

Abdula D., Nguyen K.T., Shim M. **2007**, Raman Spectral Evolution in Individual Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes upon covalent sidewall functionalization. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.111, 48, p.17755-17760.

Arepalli S, Nikolaev P, Gorelik O., Hadjiev V G, Holmes W., Files B., Yowell L. **2004**, Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon*, Vol.42, 8-9, p.1783-1791.

B

Ballesteros B., Tobias G., Shao L., Pellicer E., Nogues J., Mendoza E., Green M.L.H. **2008**, Steam Purification for the Removal of Graphitic Shells Coating Catalytic Particles and the Shortening of Single-Walled Carbon Nanotubes **. *Small*, Vol.4, 9, p.1501-1506.

Bandow S., Numao S., Jinno M., Hirahara K., Iijima S. **2007**, Correlation between diamagnetic susceptibility and electron spin resonance feature for various multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics A*, Vol.87, 1, p.13-16.

Bandow Shunji, Rao A M, Williams K.A., Thess A., Smalley R E, Eklund P C **1997**, Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.101, 44, p.8839-8842.

Banerjee S., Hemraj-Benny T., Balasubramanian M., Fischer D.A., Misewich J.A., Wong S.S. **2004**, Ozonized single-walled carbon nanotubes investigated using NEXAFS spectroscopy. *Chemical communications*, 7, p.772-773.

Banerjee S., Hemraj-Benny T., Wong S.S. **2005**, Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*, Vol.17, 1, p.17-29.

Barros E.B., Filho A.G.S., Lemos V., Filho J.M., Fagan S.B., Herbst M.H., Rosolen J.M., Luengo C.A., Huber J.G. **2005**, Charge transfer effects in acid treated single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, Vol.43, p.2495-2500.

Baughman R.H., Zakhidov A. a, de Heer W. a **2002**, Carbon nanotubes--the route toward applications. *Science*, Vol.297, 5582, p.787-792.

Bianco A., Kostarelos K., Partidos C.D., Prato M. **2005a**, Biomedical applications of functionalised carbon nanotubes. *Chemical communications*, 5, p.571-577.

Bianco A., Kostarelos K., Prato M. **2005b**, Applications of carbon nanotubes in drug delivery. *Current opinion in chemical biology*, Vol.9, 6, p.674-679.

Bittova B., Vejpravova J.P., Kalbac M., Burianova S., Mantlikova A., Danis S., Doyle S. **2011**, Magnetic Properties of Iron Catalyst Particles in HiPco Single Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.115, 35, p.17303-17309.

Bom D., Andrews R., Jacques D., Anthony J., Chen B., Meier M.S., Selegue J.P. **2002**, Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes : Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry. *Nano Letters*, Vol.2, p.615-619.

Bougrine A., Dupont-Pavlovsky N., Naji A., Ghanbaja J, Mareche J.F., Billaud D. **2001**, Influence of high temperature treatments on single-walled carbon nanotubes structure , morphology and surface properties. *Carbon*, Vol.39, 5, p.685-695.

Bower C., Kleinhammes A., Wu Y., Zhou O. **1998**, Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid. *Chemical Physics Letters*, Vol.288, p.481-486.

Breuer O., Sundararaj U. **2004**, Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites. *Polymer Composites*, Vol.25, 6, p.630-645.

Brown S.D.M., Jorio A., Corio P., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Kneipp K. **2001**, Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, Vol.63, 15, p.155414.

Brozena A.H., Moskowitz J., Shao B., Deng S., Liao H., Gaskell K.J., Wang Yuhuang **2010**, Outer Wall Selectively Oxidized , Water-Soluble Double-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, Vol.132, 11, p.3932-3938.

Burghard M. **2005**, Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry*, Vol.58, 1-4, p.1-109.

C

Caddick S. **1995**, Microwave Assisted Organic Reactions. *Tetrahedron*, Vol.51, p.10403-10432.

Cassell A.M., Franklin N.R., Tomblor T.W., Chan E.M., Han J., Dai H. **1999**, Directed Growth of Free-Standing Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, Vol.121, 34, p.7975-7976.

Chajara K., Andersson C.H., Lu J., Widenkvist E., Grennberg H. **2010**, The reagent-free , microwave-assisted purification of carbon nanotubes. *New Journal of Chemistry*, Vol.34, 10, p.2275-2280.

Charron G., Mazerat S., Erdogan M., Gloter A., Filoramo A., Cambedouzou J., Launois P., Rivière E., Wernsdorfer W., Bourgoïn J.P., Mallah T. **2009**, Insights into the mechanism of the gas-phase purification of HiPco SWNTs through a comprehensive multi-technique study. *New Journal of Chemistry*, Vol.33, 6, p.1211-1223.

Chattopadhyay D., Galeska I., Papadimitrakopoulos F. **2002**, Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes. *Carbon*, Vol.40, 7, p.985-988.

Chen F., Xue Y., Hadjiev Viktor G., Chu C. W., Nikolaev Pasha, Arepalli Sivaram **2003a**, Fast characterization of magnetic impurities in single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, Vol.83, 22, p.4601-4603.

Chen F., Xue Y., Hadjiev Viktor G, Chu C W, Nikolaev Pasha, Arepalli Sivaram **2003b**, *Applied Physics Letters*, Vol.83, 22, p.4601-4603.

Chen J., Rao Apparao M., Lyuksyutov S., Itkis M.E., Hamon M.A., Hu H., Cohn R.W., Eklund Peter C, Colbert Daniel T, Smalley Richard E, Haddon R.C. **2001**, Dissolution of Full-Length Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, p.2525-2528.

Chen Y., Iqbal Z., Mitra S. **2007**, Microwave-Induced Controlled Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes without Sidewall Functionalization. *Advanced Functional Materials*, Vol.17, 18, p.3946-3951.

Chen Y.K., Green M.L.H., Griffin J.L., Hammer J., Lago R.M., Tsang S.C. **1996**, Purification and Opening of Carbon Nanotubes via Bromination. *Advanced Materials*, Vol.8, 12, p.1012-1015.

Chiang I.W., Brinson B.E., Huang a. Y., Willis P. a., Bronikowski M. J., Margrave J. L., Smalley R. E., Hauge R. H. **2001a**, Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process). *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.105, 35, p.8297-8301.

Chiang I.W., Brinson B.E., Smalley R. E., Margrave J. L., Hauge R. H. **2001b**, Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.105, 6, p.1157-1161.

Chiang L.Y., Swirczewski J.W., Hsu C.S., Chowdhury S.K., Cameron S., Creegan K. **1992**, Multi-hydroxy additions onto C60 fullerene molecules. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, 24, p.1791-1793.

Cho H.G., Kim S.W., Lim H.J., Yun C.H., Lee H.S., Park C.R. **2009**, A simple and highly effective process for the purification of single-walled carbon nanotubes synthesized with arc-discharge. *Carbon*, Vol.47, 15, p.3544-3549.

D

Dai H. **2002**, Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. *Accounts of chemical research*, Vol.35, 12, p.1035-44.

Danilenko A.M. **2011**, Reduction Products of Graphite Intercalation Compounds with Nickel and Iron Halides. *Inorganic Materials*, Vol.47, p.419-422.

Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou a, Kallitsis I., Galiotis C. **2008**, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, Vol.46, 6, p.833-840.

Dementev N., Feng X., Borguet E. **2009**, Fluorescence Labeling and Quantification of Oxygen-Containing Functionalities on the Surface of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Langmuir*, Vol.25, 13, p.7573-7577.

Dillon A. C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J. **1997**, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, Vol.386, 6623, p.377-379.

Dillon A C **2010**, Carbon nanotubes for photoconversion and electrical energy storage. *Chemical reviews*, Vol.110, 11, p.6856-6872.

Dillon A.C., Parilla P.A., Alleman J.L., Gennett T., Jones K.M., Heben M.J. **2005**, Systematic inclusion of defects in pure carbon single-wall nanotubes and their effect on the Raman D-band. *Chemical Physics Letters*, Vol.401, 4-6, p.522-528.

Dossot M, Gardien F., Mamane Victor, Fort Yves, Liu Jie, Vigolo Brigitte, Humbert B., McRae E. **2007**, Optical Parameter to Reveal the Interplay between Covalent Functionalization and the State of Aggregation of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.111, p.12199-12206.

Dujardin E., Ebbesen Thomas W, Krishnan A., Treacy Michael M J **1998**, Purification of Single-Shell Nanotubes. *Advanced Materials*, Vol.10, 8, p.611-613.

Dvir T., Timko B.P., Kohane D.S., Langer R. **2011**, Nanotechnological strategies for engineering complex tissues. *Nature nanotechnology*, Vol.6, 1, p.13-22.

Dyke C.A., Tour J.M. **2004**, Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications. *Journal of Physical Chemistry A*, Vol.108, p.11151-11159.

E

Eder D. **2010**, Carbon nanotube-inorganic hybrids. *Chemical reviews*, Vol.110, 3, p.1348-85.

Ellis A.V., Ingham B. **2006**, Magnetic properties of multiwalled carbon nanotubes as a function of acid treatment. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.302, 2, p.378-381.

F

Falvo M.R., Clary G.J., Taylor II R.M., Chi V., Brooks Jr F.P., Washburn S., Superfine R. **1999**, Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature*, Vol.389, 6651, p.21-23.

Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. **1999**, Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, Vol.37, 9, p.1379-1389.

Furtado C A, Kim U.J., Gutierrez H.R., Pan L., Dickey E.C., Eklund Peter C **2004**, Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents. *Journal of the American Chemical Society*, Vol.126, 19, p.6095-105.

G

Graupner R. **2007**, Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes. *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol.38, February, p.673-683.

Grobert N. **2007**, Carbon nanotubes – becoming clean. *Materials Today*, Vol.10, 1-2, p.28-35.

Guo T., Nikolaev P, Thess A., Colbert D T, Smalley R.E. **1995**, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, Vol.243, 1-2, p.49-54.

Guo W., Dou Z., Li H., Shi Z., Sun H., Liu Y. **2010**, An efficient strategy for the purification of cloth-like single walled carbon nanotube soot produced by arc discharge. *Carbon*, Vol.48, 13, p.3769-3777.

H

Harutyunyan A.R., Pradhan B.K., Chang J., Chen G., Eklund Peter C **2002**, Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Selective Microwave Heating of Catalyst Particles. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.106, 34, p.8671-8675.

Hou P., Liu C., Cheng H. **2008**, Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, Vol.46, 15, p.2003-2025.

Hou P.X., Bai S., Yang Q.H., Liu C., Cheng H.M. **2002**, Multi-step purification of carbon nanotubes. *Carbon*, Vol.40, 1, p.81-85.

Hu H., Zhao B., Itkis M.E., Haddon R.C. **2003**, Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.107, 50, p.13838-13842.

I

Iijima S **1991**, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Vol.354, 6348, p.56-58.

Iijima S **1993**, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, Vol.363, 6430, p.603-605.

Irurzun V.M., Pilar Ruiz M., Resasco D.E. **2010**, Raman intensity measurements of single-walled carbon nanotube suspensions as a quantitative technique to assess purity. *Carbon*, Vol.48, 10, p.2873-2881.

Itkis M.E., Perea D.E., Jung R., Niyogi S., Haddon R.C. **2005**, Comparison of analytical techniques for purity evaluation of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, Vol.127, 10, p.3439-48.

J

Jorio A., Pimenta M.A., Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. **2003**, Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics*, Vol.5, p.139.1-139.17.

Journet C. **La production de nanotubes de carbone**, Université de Montpellier II, **1998**, p.183.

Journet C., Bernier P. **1998**, Production of carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol.67, 1, p.1-9.

Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J.E. **1997**, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, Vol.388, 6644, p.756-758.

K

Kajiura H., Tsutsui S., Huang H., Murakami Y. **2002**, High-quality single-walled carbon nanotubes from arc-produced soot. *Chemical Physics Letters*, Vol.364, 5-6, p.586-592.

Kim U.J., Gutiérrez H.R., Kim J.P., Eklund P C **2005**, Effect of the tube diameter distribution on the high-temperature structural modification of bundled single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.109, 49, p.23358-23365.

Kolodiaznyh T., Pumera M. **2008**, Towards an Ultrasensitive Method for the Determination of Metal Impurities in Carbon Nanotubes. *Small*, Vol.4, 9, p.1476-1484.

Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R. E. **1985**, C₆₀:Buckminsterfullerene. *Nature*, Vol.318, 6042, p.162-163.

Kuchibhatla S.V.N.T., Karakoti A.S., Bera D., Seal S. **2007**, One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science*, Vol.52, 5, p.699-913.

Kumar M., Ando Y. **2010**, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.10, 6, p.3739-3758.

L

Lafi L., Cossement D., Chahine R. **2005**, Raman spectroscopy and nitrogen vapour adsorption for the study of structural changes during purification of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, Vol.43, 7, p.1347-1357.

Landi B.J., Cress C.D., Evans C.M., Raffaele R.P. **2005**, Thermal Oxidation Profiling of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials*, Vol.17, 26, p.6819-6834.

Lejosne J., Mercier Guillaume, Mamane Victor, Fort Yves, Mcrae Edward, Valsaque Fabrice, Vigolo Brigitte **2011**, Low degree of functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes probed by highly sensitive characterization techniques. *Carbon*, Vol.9, p.3010-3018.

Liu J, Zubiri I., Dossot Manuel, Vigolo Brigitte, Hauge Robert H, Fort Yves, Ehrhardt J. jacques, Mcrae Edward **2006**, Sidewall functionalization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) through aryl free radical addition. *Chemical Physics Letters*, Vol.430, p.93-96.

Liu J, Zubiri M., Vigolo B, Dossot M, Fort Y, Ehrhardt J., Mcrae E **2007**, Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, Vol.45, p.885-891.

M

Mackeyev Y., Bachilo S., Hartman K.B., Wilson L.J. **2007**, The purification of HiPco SWCNTs with liquid bromine at room temperature. *Carbon*, Vol.45, 5, p.1013-1017.

Marshall M.W., Popa-nita S., Shapter J.G. **2006**, Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process. *Carbon*, Vol.44, p.1137-1141.

Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A.M., Cochet M., Seeger T., Anson A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Fieero J.L.G., Maser W.K. **2003**, Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing : structural modification , intercalation and functionalisation. *Carbon*, Vol.41, p.2247-2256.

Mases M., Noël M., Mercier G, Dossot M, Vigolo B, Mamane V, Fort Y, Soldatov A.V. **2011**, Effects on Raman spectra of functionalisation of single walled carbon nanotubes by nitric acid. *Physica Status Solidi B*, p.1-4.

Mercier G, Marêché J F, Hérold C, Sébastien C., Vigolo B, 2012, Method for purifying carbon nanotubes. Patent WO2012/056184.

Miyata Y., Yanagi K., Maniwa Y., Tanaka T., Kataura Hiromichi **2008**, Diameter Analysis of Rebundled Single-Wall Carbon Nanotubes Using X-ray Diffraction : Verification of Chirality Assignment Based on Optical Spectra. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.112, 41, p.15997-16001.

Monthieux M., Smith B., Burteaux B., Claye A., Fischer J.E., Luzzi D.E. **2001**, Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation. *Carbon*, Vol.39, 8, p.1251-1272.

Montoro L.A., Rosolen J.M. **2006**, A multi-step treatment to effective purification of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, Vol.44, 15, p.3293-3301.

Moon J.M., An K.H., Lee Y.H., Park Y.S., Bae D.J., Park G.S. **2001**, High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.105, 24, p.5677-5681.

Morishita K., Takarada T. **1999**, Scanning electron microscope observation of the purification behaviour of carbon nanotubes. *Journal of Materials Science*, Vol.34, 6, p.1169-1174.

Murata N., Haruyama J., Reppert J., Rao A. M., Koretsune T., Saito S., Matsudaira M., Yagi Y. **2008**, Superconductivity in Thin Films of Boron-Doped Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, Vol.101, 2, p.027002.

N

Nagasawa S., Yudasaka Masako, Hirahara Kaori, Ichihashi Toshinari, Iijima Sumio **2000**, Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, Vol.328, 4-6, p.374-380.

Nikolaev P, Bronikowski M J, Bradley R.K., Rohmund F., Colbert D T, Smith K.A., Smalley R. E. **1999**, Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, Vol.313, 1-2, p.91-97.

O

Osswald S., Flahaut E., Ye H., Gogotsi Y. **2005**, Elimination of D-band in Raman spectra of double-wall carbon nanotubes by oxidation. *Chemical Physics Letters*, Vol.402, p.422-427.

P

Paradise M., Goswami T. **2007**, Carbon nanotubes – Production and industrial applications. *Materials & Design*, Vol.28, 5, p.1477-1489.

Price B.K., Lomeda J.R., Tour J.M. **2009**, Aggressively Oxidized Ultra-Short Single-Walled Carbon Nanotubes Having Oxidized Sidewalls. *Chemistry of Materials*, Vol.21, 17, p.3917-3923.

R

Robinson J.A., Snow E.S., Badescu S.C., Reinecke T.L., Perkins F.K. **2006**, Role of Defects in Single-Walled Carbon Nanotube Chemical Sensors. *Nano Letters*, Vol.6, 8, p.1747-1751.

Rosca I.D., Watari F., Uo M., Akasaka T. **2005**, Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon*, Vol.43, p.3124-3131.

S

Salzmann B.C.G., Llewellyn S.A., Tobias G., Ward M.A.H., Huh Y., Green M.L.H. **2007**, The Role of Carboxylated Carbonaceous Fragments in the Functionalization and Spectroscopy of a Single-Walled Carbon-Nanotube Material. *Advanced Materials*, p.883-887.

Sen R., Rickard S.M., Itkis M.E., Haddon R.C. **2003**, Controlled Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Films by Use of Selective Oxidation and Near-IR Spectroscopy. *Chemistry Materials*, Vol.15, 22, p.4273-4279.

Shelimov K.B., Esenaliev R.O., Rinzler A.G., Huffman C.B., Smalley R E **1998**, Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chemical Physics Letters*, Vol.282, 5-6, p.429-434.

Da Silva Jr A.M., Junqueira G.M.A., Anconi C.P.A., Dos Santos H.F. **2009**, New Insights on Chemical Oxidation of Single-Wall Carbon Nanotubes : A Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.113, 23, p.10079-10084.

Smalley R.E., Hauge R.H., Chiang I.W., Yang Y., Smith K.A., Kittrell W.C., Gu Z., 2006, Gas-phase process for purifying single-wall carbon nanotubes and compositions thereof. US Patent No. 7, 090 819 B.

Smith M.R., Hedges S.W., LaCount R., Kern D., Shah N., Huffman G.P., Bockrath B. **2003**, S elective oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide. *Carbon*, Vol.41, 6, p.1221-1230.

Strong K.L., Anderson D.P., Lafdi K., Kuhn J.N. **2003a**, Purification process for single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, Vol.41, 8, p.1477-1488.

Strong K.L., Anderson D.P., Lafdi K., Kuhn J.N. **2003b**, Purification process for single-wall carbon nanotubes, Vol.41, p.1477-1488.

T

Takimoto Y., Ohta N., Tojo T., **2008**, Methode for purifying carbon material containing carbon, Patent WO2008/12-534.

Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. **2006**, Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical reviews*, Vol.106, 3, p.1105-1136.

Taylor R., Walton D.R.M. **1993**, The chemistry of fullerenes. *Nature*, Vol.363, 6431, p.685-693.

Tchoul M.N., Ford W.T., Lolli G., Resasco D.E., Arepalli Sivaram **2007**, Effect of Mild Nitric Acid Oxidation on Dispersability , Size , and Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials*, Vol.19, 23, p.5765-5772.

Terranova M.L., Sessa V., Rossi M. **2006**, The World of Carbon Nanotubes: An Overview of CVD Growth Methodologies. *Chemical Vapor Deposition*, Vol.12, 6, p.315-325.

Thostenson E., Li C., Chou T. **2005**, Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, Vol.65, 3-4, p.491-516.

Tobias G., Shao L., Salzmann C.G., Huh Y., Green M.L.H. **2006**, Purification and Opening of Carbon Nanotubes Using Steam. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.110, 45, p.22318-22322.

Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. **1996**, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, Vol.381, 6584, p.648-680.

Trigueiro J.P.C., Silva G.G., Lavall R.L., Furtado Clascidia A., Oliveira S., Ferlauto A.S., Lacerda R.G., Ladeira L.O., Liu J.W., Frost R.L., George G.A. **2007**, Purity Evaluation of Carbon Nanotube Materials by Thermogravimetric, TEM, and SEM Methods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.7, 10, p.3477-3486.

V

Vigolo B, Mamane V, Valsaque F, Le T.N.H., Thabit J., Ghanbaja J, Aranda L., Fort Y, Mcrae E, Universite N., Cnrs U.M.R., Poincare H., Universite N. **2009a**, Evidence of sidewall covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes and its advantages for composite processing. *Carbon*, Vol.47, p.411-419.

Vigolo B., Hérold C., Marêché J.-F., Ghanbaja J., Gulas M., Le Normand F., Almairac R., Alvarez L., Bantignies J.L. **2010**, A comprehensive scenario for commonly used purification procedures of arc-discharge as-produced single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, Vol.48, 4, p.949-963.

Vigolo B., Hérold C., Bourson P., Margueron S., Ghanbaja Jaafar, Mcrae Edward **2009b**, Direct Revealing of the Occupation Sites of Heavy Alkali Metal Atoms in Single-Walled Carbon Nanotube Intercalation Compounds, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.113, p.7624-7628.

Vivekchand S.R.C., Jayakanth R., Govindaraj A., Rao C.N.R. **2005**, The problem of purifying single-walled carbon nanotubes. *Small*, Vol.1, 10, p.920-923.

W

Wang Yang, Tomanek D., Bertsch G.F., Ruok R.S. **1993**, Stability of C60 fullerite intercalation. *Physical Review B*, Vol.47, 11, p.6711-6720.

Worsley K.A., Kalinina I., Bekyarova E., Haddon R.C. **2009**, Functionalization and Dissolution of Nitric Acid Treated Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, Vol.131, 50, p.18153-18158.

Wu C., Xu J., Li J., Dong G., Guan L. **2009**, The effect of the catalyst metals on the thermal-oxidative stability of single-walled carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol.41, 8, p.1591-1595.

X

Xu Y.Q., Peng H., Hauge Robert H, Smalley Richard E **2005**, Controlled Multistep Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, Vol.5, 1, p.1-6.

Y

Yu A., Bekyarova E., Itkis M.E., Fakhruddinov D., Webster R., Haddon R.C. **2006**, Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Electric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, Vol.128, 30, p.9902-9908.

Yu H., Jin Y., Peng F., Wang H., Yang J. **2008**, Kinetically Controlled Side-Wall Functionalization of Carbon Nanotubes by Nitric Acid Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.112, p.6758-6763.

Yudasaka M, Ichihashi T, Kasuya D., Kataura H, Iijima S **2003**, Structure changes of single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns caused by heat treatment. *Carbon*, Vol.41, 6, p.1273-1280.

Z

Zhang J., Zou H., Qing Q., Yang Yanlian, Li Q., Liu Z., Guo X., Du Z. **2003**, Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.107, 16, p.3712-3718.

Zhong J., Song L., Yan D., Wu Z., Wang C., Xie S., Qian H. **2006**, A XANES characterization of structural defects in single-walled carbon nanotubes. *Radiation Physics and Chemistry*, Vol.75, 11, p.1861-1865.

Zhuang Q., Kyotani T., Tomita A. **1995**, Dynamics of Surface Oxygen Complexes during Carbon Gasification with Oxygen. *Energy & Fuels*, Vol.9, 4, p.630-634.

Zimmerman J.L., Bradley R.K., Huffman C.B., Hauge R H, Margrave J L **2000**, Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes. *Chemistry of Materials*, Vol.12, 5, p.1361-1366.

ANNEXES

Annexe 1

La figure A1 montre le diagramme de Kataura qui donne les énergies des transitions électroniques des SWCNTs pour chaque chiralité en fonction de leur diamètre. M se réfèrent aux SWCNTs ayant un caractère métallique et S à ceux qui sont semi-conducteurs.

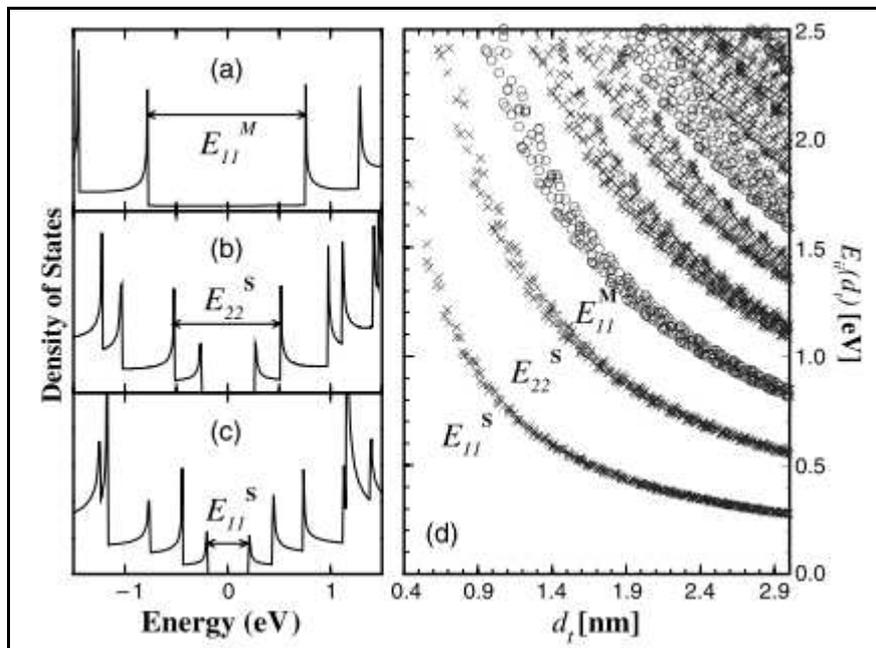


Figure A1: Diagramme de Kataura.

Annexe 2

La figure A2 ci-dessous montre la prise de masse enregistrée pour le creuset vide par ATG sous air.

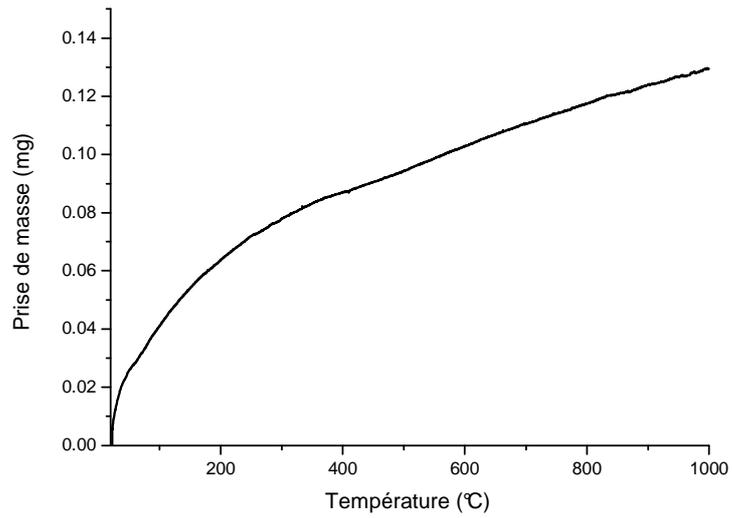


Figure A2: ATG sous air réalisé sur le creuset vide.

Annexe 3

Les figures A3-1 et A3-2 donnent les proportions en oxydes métalliques obtenus par ATG sous air et des exemples d'allure de thermogrammes, respectivement, pour des échantillons montrant une consommation visible a été constatée après le traitement sous dichlore.

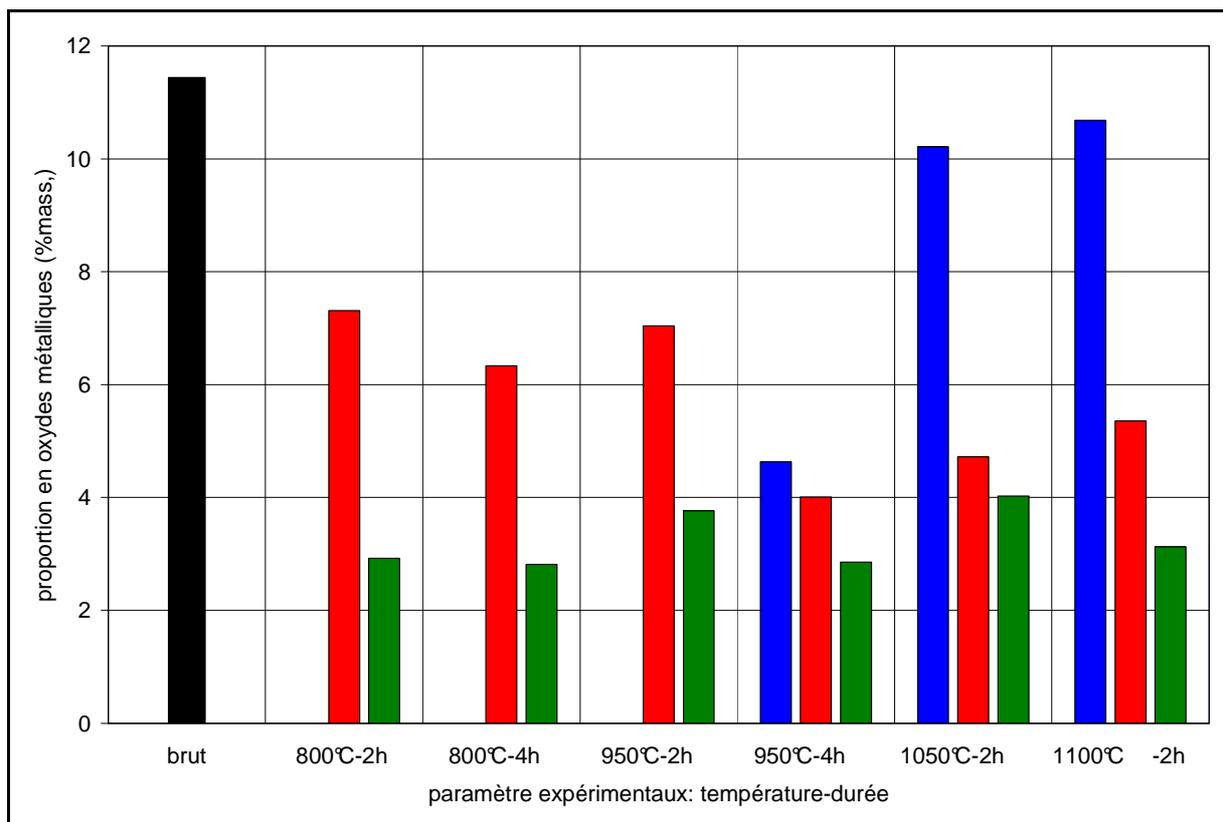


Figure A3-1: Proportions en oxydes métalliques déterminées par ATG des échantillons ARC-labo1 avant et après chaque traitement de la procédure P_{Cl} .
en noir : échantillon brut ; en bleu : après traitement thermique en entrée du flux de dichlore ; en rouge : après traitement thermique en sortie du flux de dichlore ; en vert : après lavage HCl

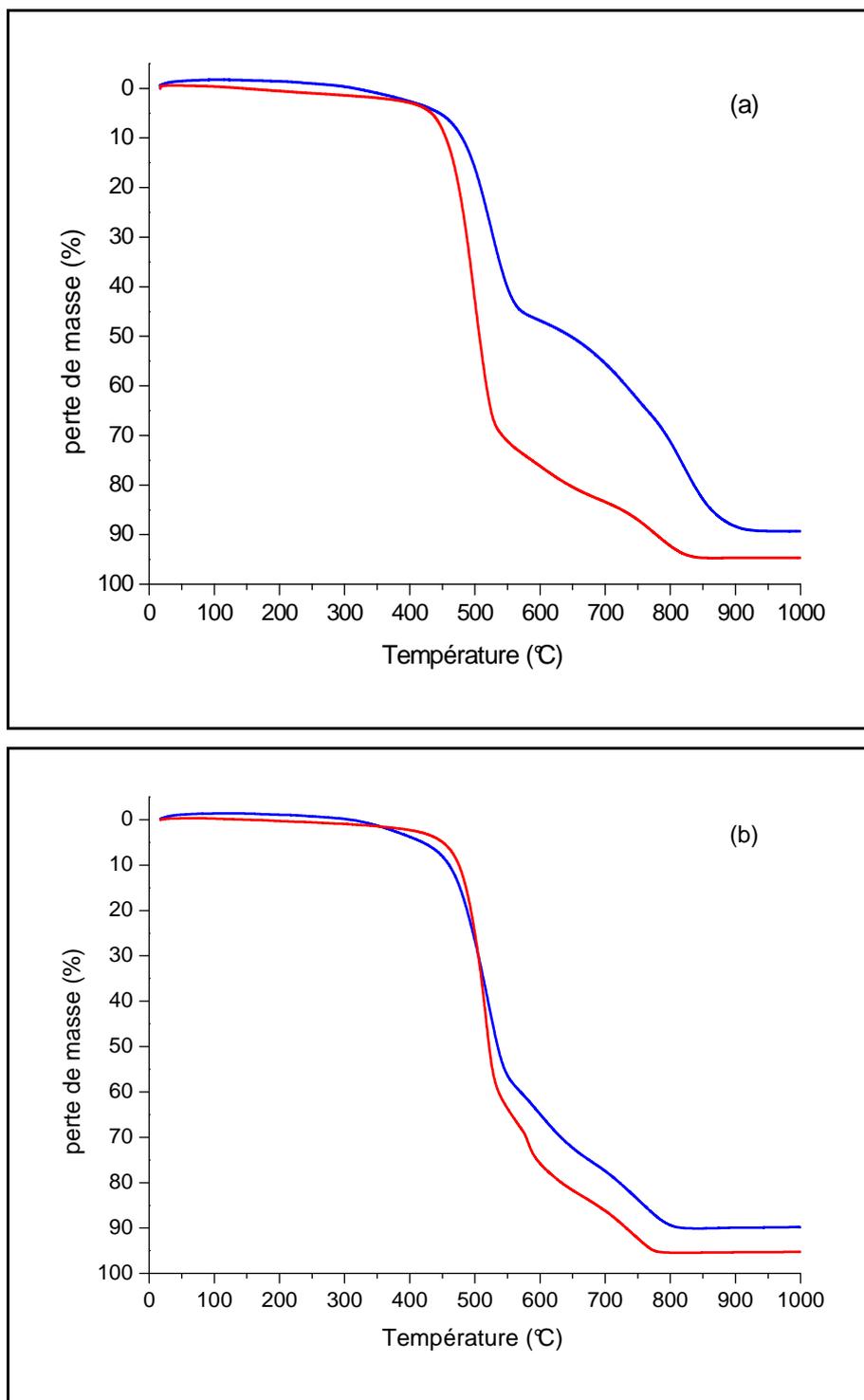


Figure A3-2: Thermogrammes obtenus par ATG sous air pour des échantillons prélevés du côté de l'entrée du flux de dichlore (bleu) et du côté de la sortie du flux de dichlore (rouge) pour deux conditions expérimentales de traitement différents : a) 1100 °C, 2 h et b) : 1050 °C, 2 h.

Annexe 4

La figure A4 montre des photographies prise en fin de la première étape de la procédure de purification PCl des parties froides du montage situées juste après la zone où l'échantillon SWCNTs est chauffé (four).

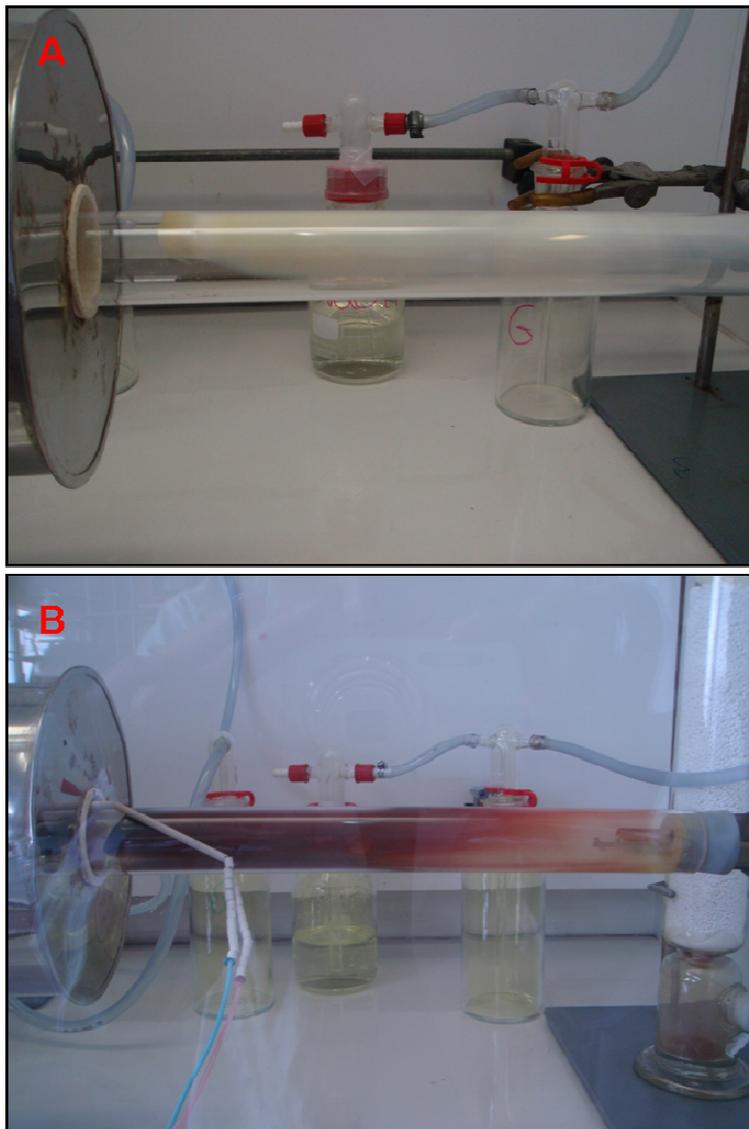


Figure A4 : Photographies du dépôt de chlorures métalliques en sortie de four. A : chloration de l'échantillon ARC-labo1 ; B : chloration de l'échantillon CVD-com.

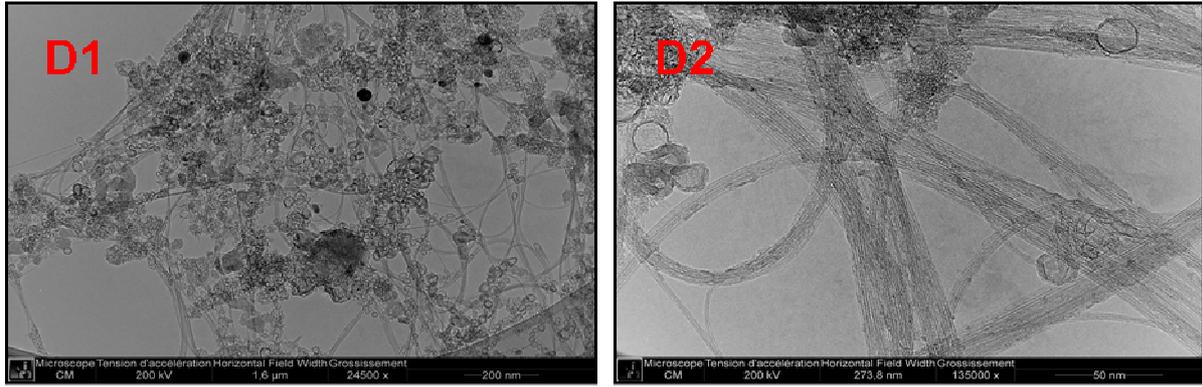


Figure A5: Images obtenues par MET à deux grossissements différents et représentatives de l'échantillon ARC-labo2 après le traitement thermique sous flux de dichlore en sortie de flux pour les procédures P_{Cl} et $P_{Cl_{ox}}$ (avec débit de dioxygène contrôlé) à 950 °C, 2 h. A1 et A2 : P_{Cl} ; B1 et B2 : $P_{Cl_{ox}}$ et $d_1=0,45$ mL/min ; C1 et C2 : $P_{Cl_{ox}}$ et $d_2=2,00$ mL/min ; D1 et D2 : $P_{Cl_{ox}}$ et $d_3=4,10$ mL/min.

RÉSUMÉ

La mise en évidence des nanotubes de carbone mono-feuillets (SWCNTs) en 1993 par S. Iijima a été une des découvertes qui a marqué la recherche dans le domaine des nanos. L'étude de leurs propriétés a révélé qu'elles étaient supérieures à celles de matériaux déjà connus et a laissé entrevoir un champ très large d'applications potentielles. Les méthodes de synthèse actuelles permettent de produire des SWCNTs en grande quantité. Cependant, les échantillons de SWCNTs peuvent être hétérogènes tant au niveau de leur composition (impuretés carbonées et métaux catalytiques) qu'en ce qui concerne les caractéristiques des SWCNTs eux-mêmes. Des traitements post-synthèses sont donc indispensables pour améliorer les caractéristiques des échantillons. Dans ce travail, nous avons dans un premier temps mis en œuvre une procédure de purification (multi-étape) couramment utilisée. En accord avec la littérature, l'optimisation des paramètres expérimentaux notamment en ce qui concerne le traitement d'oxydation n'a pas permis d'obtenir de bons rendements de purification et une sélectivité de réaction performante. Une méthode de purification alternative a été développée. Elle consiste essentiellement à un traitement thermique sous flux de dichlore. Elle a permis de diminuer significativement la proportion d'impuretés métalliques tout en préservant les nanotubes. Elle s'est également révélée efficace avec des échantillons produits selon différentes méthodes. L'autre difficulté majeure dans l'utilisation des nanotubes est leur processabilité. La modification de l'état de surface des nanotubes passe par la fonctionnalisation chimique. Pour cela, nous avons étudié le greffage de fonctions sondes.

Mots clés : nanotubes de carbone, purification, fonctionnalisation, efficacité, sélectivité

The discovery of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) in 1993 by S. Iijima has been one of the milestones of scientific research in the domain of nanos. The study of their properties has revealed that they were superior to those of materials already known and has let to foresee a field of numerous potential applications. The actual methods of synthesis enable to produce SWCNTs in large quantities. However, the SWCNT samples can be heterogeneous regarding both their composition (carbonaceous and metal impurities) and the features of the as-produced SWCNTs. Post-synthesis treatments are therefore indispensable to improve the characteristics of the samples. In this work, firstly we have carried out a standard multi-step purification procedure. In agreement with literature, the optimization of experimental parameters notably those used for the oxidation treatment did not permit us to obtain neither good yields of purification nor efficient selectivity of reaction. An alternative purification method has thus been developed. It consists mainly in a thermal treatment under a dichlore stream. It has enabled to significantly decrease the proportion of metallic impurities in the samples while preserving the nanotubes. It has also shown that this new purification process was efficient with samples produced by different methods. The other main difficulty in using nanotubes is their processability. Chemical functionalization is then needed to modify nanotube surface properties. In that case, we have studied the grafting of probe functions.

Keywords: carbon nanotubes, purification, functionalization, efficiency, selectivity