



HAL
open science

Purification, recuit et désassemblage d'échantillons de nanotubes de carbone : propriétés structurales et caractérisations de surface

Émeline Rémy

► **To cite this version:**

Émeline Rémy. Purification, recuit et désassemblage d'échantillons de nanotubes de carbone : propriétés structurales et caractérisations de surface. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0262 . tel-01750609

HAL Id: tel-01750609

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750609>

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>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Chimie

Présentée par :

REMY EMELINE

Purification, recuit et désassemblage d'échantillons de nanotubes de carbone : propriétés structurales et caractérisations de surface

Thèse soutenue publiquement le 12 décembre 2013 à Nancy devant le jury composé de :

Mme Pascale Chenevier	Chercheur CEA, Grenoble	Rapporteur
M. Emmanuel Flahaut	Directeur de recherche CNRS, CIRIMAT, Université Paul Sabatier	Rapporteur
M. François Le Normand	Directeur de recherche CNRS, INESS, Université de Strasbourg	Président
M. Fabien Picaud	Maître de conférences, NIT, Université de Franche-Comté	Examineur
Mme Claire Hérold	Directeur de recherche CNRS, IJL, Université de Lorraine	Directeur de thèse
M. Fabrice Valsaque	Maître de conférences, IJL, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
Mme Brigitte Vigolo	Chargé de recherche CNRS, IJL, Université de Lorraine	Invité

*Institut Jean Lamour – UMR 7198 – CNRS – Université de Lorraine
Département CP2S – Équipe 205
Faculté des Sciences et Technologies – Campus Victor Grignard – BP 70239
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex*

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier ma directrice de thèse, Claire Hérold, Directeur de recherche CNRS et chef de l'équipe matériaux carbonés, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce projet de doctorat. Je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'elle m'a accordé, pour ses qualités pédagogiques et scientifiques, ainsi que pour sa sympathie et sa patience. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse toute ma gratitude.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon co-directeur de thèse, Fabrice Valsaque, Maître de conférences, pour la confiance qu'il m'a accordée en me laissant la possibilité de réaliser cette thèse. Ses conseils avisés, son écoute, sa pédagogie ainsi que les longues discussions engagées autour de la manip d'adsorption ont participé grandement à l'élaboration de ce travail.

Je remercie très sincèrement Brigitte Vigolo sans qui une partie de ce travail n'aurait pu aboutir. Elle a apporté son énergie, ses compétences et sa motivation en toutes circonstances pour m'aider à réaliser ce travail. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec elle et je lui suis particulièrement reconnaissante.

J'exprime ma gratitude à Jean-François Marêché pour tout le savoir et l'expertise qu'il a apportés à ces recherches. Ses remarques et jugements toujours très pertinents sur mon travail m'ont permis d'avancer.

Je suis particulièrement reconnaissante envers P. Chenevier et E. Flahaut pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de cette recherche en acceptant d'être rapporteurs. Je souhaiterais également remercier l'ensemble du jury de thèse, présidé par F. Le Normand, pour leur jugement ainsi que pour les questions et points de réflexion suscités lors de ma soutenance.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'accueil chaleureux et l'aide précieuse des personnes de l'équipe 205 que j'ai pu côtoyer quotidiennement au cours de ces trois années de recherche. Je souhaite remercier en particulier Sébastien Cahen pour son aide dans l'analyse des particules d'origine métallique et ceci toujours dans la bonne humeur. Sébastien Fontana pour les manip d'adsorption de diazote et Alexandre Desforges pour la mise en forme. Je souhaite également remercier Sophie Ploneis pour son aide technique ainsi que pour les nombreuses discussions à la cafétéria. Je souhaite également bonne continuation et bonne chance aux thésards (anciens et nouveaux) et stagiaires de l'équipe que j'ai pu côtoyer au long de ces trois années, en particulier Guillaume qui a partagé pendant un temps mon bureau, ainsi que Nathalie et Mélissa.

De nombreuses collaborations scientifiques ont pu être mises en œuvre me permettant l'accès à diverses techniques expérimentales. Pour les observations microscopiques je souhaite remercier J. Ghanbaja pour sa gentillesse, sa grande disponibilité et son aide précieuse, ainsi que S. Migot-Choux, S. Mathieu et L. Mouton pour leur aide. J'exprime ma gratitude à B. Malaman et G. Medjahdi pour l'implication et l'intérêt qu'ils ont manifesté à ce sujet, ainsi qu'à A. Vernière, N. Chaia et L. Aranda. Je remercie également M. Mercy pour son aide technique en soufflage de verre et G. Lamura pour les discussions scientifiques lors de ses séjours. Un grand merci à C. Bellouard pour les mesures magnétiques, J. Gleize pour les mesures de spectroscopie Raman, F. Le Normand pour les mesures XPS, M. Mayne ainsi que E. Flahaut pour l'étude des nanotubes multi et bi-feuillets. Ces collaborations ont donné lieu à des discussions scientifiques très enrichissantes et formatrices qui ont participé grandement à l'élaboration de ce travail.

Mes remerciements vont également à l'ensemble de l'équipe pédagogique de l'IUT de Lunéville qui m'a accueillie très chaleureusement pendant trois ans. Je remercie en particulier L. Canteri, ma tutrice durant ces années d'enseignement, ainsi que I. Perry pour l'aide indispensable qu'elles m'ont apporté. Je remercie également A. Drouot pour les moments, les nombreuses formations et les trajets que l'on a pu partager.

Enfin je remercie mes sœurs, mes parents, mes grands-parents, Gérard, Isabelle, mes beaux-frères et Pierre pour leur accompagnement moral ainsi que leur présence pendant ces 3 années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	11
----------------------------	----

Chapitre I : Introduction sur les nanotubes de carbone et les limitations actuelles à leur utilisation

I.Généralités sur les nanotubes de carbone.....	15
I.1. Formes allotropiques du carbone	15
I.2. Structure, propriétés et applications des nanotubes de carbone.....	17
I.2.1. Structure.....	17
I.2.2. Propriétés et applications.....	19
II. Méthodes de synthèse	22
II.1. La voie de synthèse à haute température	22
II.1.1. Arc électrique	22
II.1.2. Ablation laser	23
II.2. La voie de synthèse à moyenne température	24
III.Freins au développement des applications actuelles	26
III.1. Impuretés métalliques et carbonées.....	26
III.2. Assemblage en faisceaux	27
III.3. Impact sur les propriétés	28
IV.Méthodes de purification et leurs limitations	29
V. Méthodes de dispersion et de désassemblage	31
V.1. Méthodes classiques	31
V.2. Méthode de chimie douce.....	32
V.2.1. Différentes voies d'intercalation	33
V.2.2. Mécanisme d'intercalation	34
V.2.3. Dispersion et désassemblage.....	34
VI.Mise en forme des CNTs.....	35

Chapitre II : Adsorption de gaz à la surface de nanotubes de carbone

I.Généralités sur l'adsorption.....	41
I.1. Définition générale.....	41
I.2. Les isothermes d'adsorption : définition et classification.....	42
I.3. Différentes méthodes	44
I.3.1. Méthode gravimétrique.....	44

I.3.2. Méthode volumétrique.....	45
II. Adsorption sur des surfaces uniformes : cas idéal de l'adsorption sur du graphite	46
II.1. Isothermes à marches.....	46
II.2. Condensation de couches monomoléculaires successives.....	48
III.Choix du gaz adsorbable.....	50
IV.Adsorption sur les nanotubes de carbone mono-feuillet	53
V. Informations apportées par les isothermes	59
V.1. Cas de l'adsorption de krypton.....	59
V.1.1. Méthode par le complément de la première couche	59
V.1.2. Méthode BET.....	60
V.2. Cas de l'adsorption de diazote.....	63
V.2.1. Détermination de l'aire spécifique externe	63
V.2.2. Caractérisation de la mésoporosité	66
V.2.3. Caractérisation de la microporosité.....	68

Chapitre III : Techniques expérimentales

I.Volumétrie d'adsorption	71
I.1. Adsorption de diazote	71
I.2. Adsorption de krypton	72
I.2.1. Présentation du dispositif expérimental.....	72
I.2.2. Optimisation de l'appareil pour une remontée de pression minimale	74
I.2.3. Protocole expérimental	75
I.2.4. Validation du montage à l'aide d'un échantillon de référence	78
II.Microscopies électroniques	79
II.1. Microscopie électronique en transmission	79
II.2. Microscopie électronique à balayage	80
III.Analyse thermogravimétrique.....	80
IV.Spectroscopies.....	81
IV.1. Spectroscopie Raman	81
IV.2. Spectroscopie Mössbauer.....	85
IV.3. Spectroscopie de photoélectrons X	85
V. Diffraction des rayons X	86
VI.Mesures magnétiques.....	86
VII.Conclusion	83

Chapitre IV : Purification, recuit et désassemblage d'échantillons de CNTs

PARTIE A : Purification d'échantillons de nanotubes de carbone mono et multi-feuillets

I. Caractérisation de l'échantillon brut	90
I.1. Etudes qualitative et quantitative de l'échantillon	90
I.2. Identification de la nature des particules catalytiques résiduelles	93
I.2.1. Diffraction des rayons X.....	93
I.2.2. Spectroscopie Mössbauer	94
I.2.3. Mesures magnétiques	97
I.3. Description de l'échantillon.....	98
II. Méthode de purification	100
II.1. Présentation du dispositif expérimental.....	100
II.2. Choix des paramètres expérimentaux.....	103
III. Caractérisation des échantillons purifiés	104
III.1. Analyses quantitatives et qualitatives des échantillons.....	104
III.1.1. Quantification des impuretés métalliques par ATG.....	104
III.1.2. Analyse qualitative par microscopie électronique en transmission	108
III.2. Propriétés structurales et de surface des CNTs	109
III.2.1. Spectroscopie Raman.....	109
III.2.2. Spectroscopie XPS.....	114
III.3. Analyse des impuretés minérales résiduelles au sein des échantillons purifiés ..	119
IV. Caractérisation des échantillons recuits	124
IV.1. Analyse par ATG et spectroscopie Raman des échantillons.....	124
IV.2. Caractérisation des impuretés minérales.....	128
V. Discussions	131
VI. Purification d'échantillons de nanotubes de carbone multi- et double-feuillets	133
VI.1. Purification de nanotubes de carbone multi-feuillets.....	133
VI.2. Purification de nanotubes de carbone double-feuillets	138
VI.3. Comparaison des résultats.....	144

PARTIE B : Obtention d'une structure macroscopique de nanotubes de carbone ramifiés

VII. Une méthode de désassemblage multi-étape par voie de chimie douce	148
VII.1. Présentation du procédé d'intercalation-dispersion-désassemblage.....	148
VII.2. Caractérisation de l'échantillon après dispersion.....	151
VIII. Mise en forme de la solution dispersée	153
VIII.1. Partie expérimentale.....	154
VIII.2. Caractérisation de l'échantillon mis en forme.....	156
IX. Conclusion	159

Chapitre V : Caractérisation des échantillons purifiés, recuits et désassemblés par adsorption de gaz

PARTIE A : Adsorption de diazote à la surface des échantillons

I. Détermination de la surface offerte par les coques carbonées	162
I.1. Surface des coques carbonées libérée par la purification.....	162
I.2. Surface des coques carbonées pleines dans l'échantillon purifié.....	164
I.3. Surface totale accessible aux molécules d'adsorbat dans l'échantillon purifié.....	165
II. Influence des traitements de purification	166
II.1. Surface spécifique et surface externe.....	167
II.2. Distribution en tailles des pores.....	169
II.2.1. Domaine des mésopores.....	169
II.2.2. Domaine des micropores.....	171
II.3. Attribution d'une taille de pore à un type de site d'adsorption.....	171
III. Echantillon recuits	173
IV. Caractérisation des surfaces offertes après le traitement de mise en forme	175
IV.1. Surface spécifique et surface externe.....	176
IV.2. Domaine des mésopores.....	176
IV.3. Domaine des micropores.....	177

PARTIE B : Adsorption de krypton à la surface des échantillons

V. Caractérisation des surfaces après purification	179
V.1. Mise en évidence de marches sur les isothermes d'adsorption.....	180
V.2. Exploitation fine des isothermes : détermination du début et fin de marche.....	182
V.3. Discussions sur les surfaces spécifiques.....	184

V.4. Modélisation de l'adsorption sur les faisceaux de CNTs	185
V.4.1. Modélisation de l'interaction Kr-CNT	185
V.4.2. Interaction Kr-faisceau de CNTs	191
V.4.2.1. Classification de l'attractivité des sites en fonction du rayon des CNTs ...	191
V.4.2.2. Remplissage des sites d'adsorption	195
V.4.2.3. Détermination du nombre de sites en fonction de la taille du faisceau de CNTs	197
V.4.3. Attribution des marches et sous-marches aux différents sites d'adsorption ..	198
V.4.3.1. Les sites d'adsorption possibles	198
V.4.3.2. Discussion sur la formation d'une seconde couche monoatomique	201
V.4.3.3. Attribution des sous-marches 1.A et 1.C	202
V.4.3.4. Attribution des sous marches 1.B et 1.D	206
VI. Caractérisation de la surface après le traitement de mise en forme	208
VII. Conclusion	211

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans un monde industriel toujours plus concurrentiel, les nanosciences constituent des enjeux majeurs pour le futur, tant au niveau de la recherche fondamentale qu'appliquée. Ces « sciences » ont émergé dans les années 1980 avec la mise au point de nouveaux outils d'observation à l'échelle atomique tels que les microscopes à effet tunnel, par exemple, qui ont permis de franchir un pas décisif dans l'observation et le déplacement des atomes. A très petite échelle, de nouveaux phénomènes apparaissent (effets de taille, effets quantiques, etc.) et confèrent aux matériaux des propriétés intéressantes.

Les nanotubes de carbone (CNTs de l'anglais Carbon NanoTubes) représentent l'une des premières applications commerciales de la révolution de la nanotechnologie. Depuis leur essor dans les années 1990, ces nano-objets suscitent un intérêt considérable compte tenu de leurs propriétés intrinsèques exceptionnelles et de leurs caractéristiques dimensionnelles. Ces dernières en font des candidats prometteurs dans de nombreux domaines tels que la médecine, l'électronique et le renforcement de matrices polymère. L'industrie s'est emparée de ces nouveaux matériaux du futur ; en Europe, deux principaux acteurs produisent des nanotubes de carbone en quantités importantes : Arkema au sein de son antenne de Mont (France) et la société belge Nanocyl. Leurs capacités de production sont assez proches et s'élèvent à 400 tonnes/an. Ces deux acteurs européens sont en concurrence avec les producteurs asiatiques, notamment CNano Technology en Chine et Showa Denko au Japon. Cependant, malgré ces capacités de production et les propriétés exceptionnelles des CNTs reconnues par l'ensemble de la communauté scientifique, les applications industrielles tardent à voir le jour. En réalité, le transfert technologique du laboratoire à l'industrie n'a pas été réalisé dans une large mesure et n'a pas atteint le niveau escompté. Les polémiques sur les effets supposés des nanotubes de carbone vis-à-vis de la santé humaine, le coût de production élevé, la complexité de la synthèse et la difficulté à produire des nanotubes aux caractéristiques homogènes sont autant de raisons qui rendent difficile la transposition à l'échelle macroscopique des propriétés observées à l'échelle nanoscopique.

Dans ce contexte, les travaux de cette thèse se situent en amont des enjeux d'application de ces nanomatériaux. Du point de vue de la recherche académique, le développement de traitements chimiques qui permettent d'améliorer et de contrôler les propriétés des échantillons issus de la synthèse reste un domaine très actif et indispensable à l'utilisation des CNTs pour nombre d'applications. Nous avons mis en œuvre différents traitements chimiques permettant en particulier la

purification, le recuit et le désassemblage des échantillons de CNTs. Les principaux objectifs sont, d'une part, l'élimination des impuretés d'origine métallique et, d'autre part, le développement des surfaces des nanotubes de carbone tout en préservant leur structure. La caractérisation poussée des échantillons ainsi obtenus constitue une part importante du travail réalisé. Nous nous sommes attachés à une étude globale des échantillons à l'aide de techniques de caractérisation variées et complémentaires, y compris l'analyse des surfaces menées par volumétrie d'adsorption. Nous présentons donc une description complète des échantillons portant sur les CNTs eux-mêmes et sur les impuretés résiduelles.

Le chapitre I introduit le contexte du sujet et vise à présenter les problématiques sur lesquelles se sont focalisées les études. Des rappels sur la structure, les propriétés et les techniques de synthèse des nanotubes y sont présentés. L'accent est mis sur les enjeux que représentent les procédés post-synthèses de purification, de dispersion, de désassemblage et enfin de mise en forme, afin de remédier à deux verrous technologiques majeurs, à savoir la présence d'impuretés dans les échantillons et l'assemblage des CNTs en faisceaux.

Le second chapitre précise les bases relatives à l'adsorption physique de gaz sur les surfaces carbonées et plus spécifiquement les nanotubes et rappelle les références bibliographiques en lien avec les études qui ont été réalisées dans le cadre de ce travail.

Le troisième chapitre décrit brièvement le principe des techniques de caractérisation des échantillons de nanotubes de carbone et les conditions expérimentales employées pour chacune d'elles, à savoir la volumétrie d'adsorption, les microscopies électroniques, les spectroscopies Raman, Mössbauer et de photoélectrons X, la diffraction des rayons X, les mesures magnétiques et l'analyse thermogravimétrique.

Le quatrième chapitre porte sur les traitements chimiques menés sur les échantillons de CNTs préparés par la méthode HiPco. La première partie traitera de l'étude de la purification par une méthode peu utilisée qui consiste en un traitement thermique sous dichlore ainsi que du recuit d'échantillons de CNTs. La seconde partie portera sur un procédé d'intercalation-dispersion-désassemblage suivi de la mise en forme des échantillons purifiés. Nous montrons l'importance de considérer les échantillons de CNTs dans leur ensemble, en tenant compte des impuretés qu'ils contiennent. Nous nous sommes en particulier attachés à une quantification des différentes espèces (d'origines carbonée et minérale) présentes dans les échantillons. Enfin, les résultats obtenus sur la purification d'autres échantillons synthétisés par CVD, des nanotubes double-feuillets et multi-feuillets, présentant des impuretés de nature différente sont présentés.

Le dernier chapitre présente les résultats d'une étude menée spécifiquement par volumétrie d'adsorption. Cette technique de choix est particulièrement sensible aux modifications de surfaces liées aux traitements chimiques sur les échantillons de CNTs et permet une étude macroscopique de ceux-ci. Nous nous intéressons à identifier et à caractériser l'évolution des différentes fractions de surface des échantillons en fonction des traitements mis en œuvre.

Chapitre I : Introduction sur les nanotubes de carbone et les limitations actuelles à leur utilisation

I. Généralités sur les nanotubes de carbone

I.1. Formes allotropiques du carbone

Le carbone est l'un des éléments chimiques les plus abondants à la surface de la terre. Il constitue la matière première de nombreux composés organiques et minéraux. La particularité de cet élément vient de sa capacité à se lier de manière stable à deux, trois ou quatre atomes voisins. La configuration électronique du carbone étant $1s^2 2s^2 2p^2$, il possède quatre électrons non appariés sur sa couche de valence pouvant créer des liaisons covalentes par réorganisation des orbitales ou hybridation. Ces différents états d'hybridation du carbone sont à l'origine de la formation de ses formes allotropiques (figure 1), chacune d'entre elles étant caractérisée par une dimensionnalité variant de 3 à 0. Les deux formes les plus courantes du carbone sont le diamant, qui possède une structure tridimensionnelle (3D) générée par l'hybridation sp^3 , et le graphite bidimensionnel (2D) au sein duquel les atomes de carbone présentent une hybridation de type sp^2 . Les carbynes et les nanotubes de carbone (CNTs) sont des matériaux unidimensionnels (1D), grâce à une hybridation sp (carbynes) et sp^2 (nanotubes). Enfin, une combinaison entre les deux états du carbone sp^2 et sp^3 conduit à une variété allotropique 0D : le cristal de fullerite.

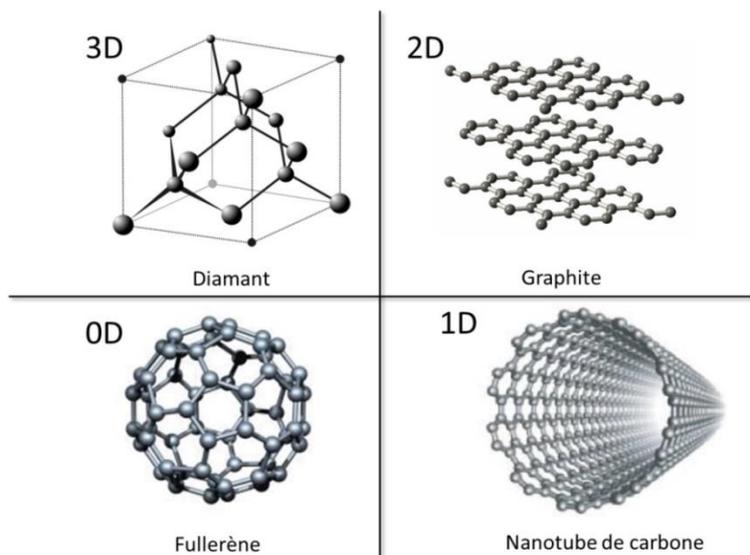


Figure 1 - Représentation des formes allotropiques du carbone et leur dimensionnalité.

- **Le diamant** présente une structure cubique faces centrées au sein de laquelle chaque atome de carbone est lié à quatre atomes voisins aux sommets d'un tétraèdre régulier en formant des angles de $109,5^\circ$. C'est la forme stable du carbone à haute pression. Les liaisons chimiques entre deux atomes de carbone sont fortes et caractérisées par une distance de $0,154 \text{ nm}$ et une énergie élevée : 360 kJ.mol^{-1} (soit $3,7 \text{ eV.atome}^{-1}$). Cette structure lui confère les propriétés physiques qui lui sont connues, à savoir une grande dureté (valeur maximale de 10 sur l'échelle de Mohs), une conductivité électrique faible ainsi qu'une conductivité thermique élevée (entre 1000 et $2600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

- **Le graphite** est constitué d'un empilement de plans (les feuillets de graphène) au sein desquels chaque atome de carbone est relié à trois atomes voisins par des liaisons faisant entre elles des angles de 120° . Ces liaisons planes sont fortes et caractérisées par une distance entre atomes de $0,142 \text{ nm}$. Entre les feuillets, distants de $0,335 \text{ nm}$, les liaisons sont au contraire faibles (de type van der Waals). Le graphite est donc un solide très anisotrope, quasi-bidimensionnel car les plans faiblement reliés glissent facilement les uns par rapport aux autres. C'est la forme stable du carbone à température et à pression ordinaires. Contrairement au diamant, le graphite présente une dureté faible (entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs). En raison de sa structure en feuillets, toutes les propriétés physiques du graphite présentent un caractère anisotrope plus ou moins marqué.

Ces deux phases étaient les seules formes cristallines bien identifiées du carbone jusqu'en 1985 date à laquelle Kroto [**KRO-85**] et ses collaborateurs ont découvert, lors d'une expérience d'ablation laser d'un échantillon de graphite, une nouvelle variété de carbone : **le fullerène**. Ce premier fullerène nommé C_{60} comprend 60 atomes de carbone disposés aux sommets d'un polyèdre régulier de $0,7 \text{ nm}$ de diamètre. Cette structure exceptionnelle, en forme de ballon de football, confère à ces molécules de nombreuses propriétés physiques et chimiques intéressantes, notamment en tant que transporteurs de diverses molécules piégées dans leurs cages [**BOS-03**]. L'association de ces molécules par des liaisons faibles (de types van der Waals) conduit au fullerite.

En 1990, Krätschmer *et al.* [**KRÄ-90**] ont mis au point une méthode de synthèse par arc électrique pour une production en masse des fullerènes. C'est suite à l'une de ces synthèses en 1991, que Iijima [**IJJ-91**] a découvert dans les suies récoltées la présence de structures cylindriques tubulaires longues de plusieurs dizaines de micromètres, composées de feuillets concentriques de type graphitique et dont le diamètre varie de un à plusieurs dizaines de nanomètres : la famille des **nanotubes de carbone** est alors formellement reconnue en tant que quatrième forme allotropique de carbone. Bien que ces travaux marquent le point de départ de l'intérêt pour ces nouveaux matériaux prometteurs, la première observation réelle de nanotubes semble dater de 1952, année où Radushkevich *et al.* [**RAD-52**] ont publié des images claires de tubes de carbone d'environ 50 nanomètres de diamètre dans le Journal of Physical Chemistry 4 (soviétique). Mais l'article n'a été

connu du monde occidental que très tard en raison de la langue de rédaction et du contexte historique de l'époque [MON-06].

Cette forme allotropique du carbone présente une structure cylindrique d'un diamètre de l'ordre du nanomètre tandis que sa longueur peut couramment atteindre plusieurs micromètres. Cette structure quasi unidimensionnelle confère à cette classe de matériaux de nombreuses propriétés ouvrant de nouvelles voies à la fois pour la recherche fondamentale et pour la recherche appliquée. Ces aspects vont être abordés dans les parties qui suivent.

I.2. Structure, propriétés et applications des nanotubes de carbone

I.2.1. Structure

La structure des CNTs peut être décrite de manière simplifiée par un cylindre (ou plusieurs cylindres concentriques) de graphène. Comme mentionné précédemment, au sein d'un feuillet de graphène chaque atome de carbone est lié de façon covalente à trois atomes voisins et adopte une hybridation sp^2 . Les CNTs peuvent être classés en deux grandes familles : les nanotubes de carbone mono-feuillet (ou Single Walled Carbon Nanotubes SWCNTs) et les nanotubes de carbone multi-feuillets (ou Multi Walled Carbon Nanotubes MWCNTs) (figure 2).

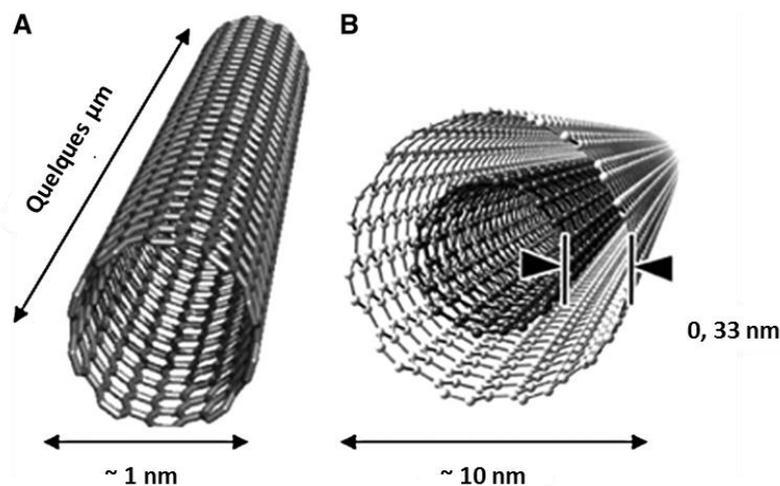


Figure 2 - Représentation schématique et ordre de grandeur des dimensions pour A : un SWCNT et B : un MWCNT.

Les **nanotubes multi-feuillets** (figure 2 B) ont été les premiers à être observés après évaporation du graphite par arc électrique en 1991 [HIJ-91]. Ces MWCNTs sont constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés de façon concentrique et espacés d'environ 0,33 nm. Le

diamètre des MWCNTs varie, selon le nombre de feuillets, de 1,3 nm jusqu'à 100 nm et leurs longueurs peuvent atteindre le μm .

Les **nanotubes de carbone mono-feuillet** (figure 2 A) ont été découverts deux années plus tard en 1993 par Iijima *et al.* [IJJ-93]. Leur structure peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère. Le diamètre peut varier de 0,7 nm à 2 nm ou plus selon la méthode de synthèse utilisée, la longueur quant à elle peut atteindre plusieurs micromètres voire plusieurs centimètres. La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même définit un paramètre, appelé hélicité ou chiralité, qui fixe la structure du SWCNT. La chiralité permet de caractériser les différents types de SWCNTs existants et peut être représentée par un vecteur dont les coordonnées sont notées n et m . Le feuillet de graphène forme un nanotube lorsqu'il est enroulé de façon à ce que le point d'origine (0,0) et le point (n,m) se superposent. \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont les vecteurs unitaires du réseau et $\theta(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ représente l'angle de chiralité (θ compris entre 0 et 30°) (figure 3).

Cet angle permet de classer les SWCNTs en trois grandes familles :

- nanotubes zigzag si $\theta = 0^\circ$, soit m ou $n = 0$;
- nanotubes armchair si $\theta = 30^\circ$, soit $m = n$;
- nanotubes chiraux si $0 < \theta < 30^\circ$ soit $m \neq n \neq 0$.

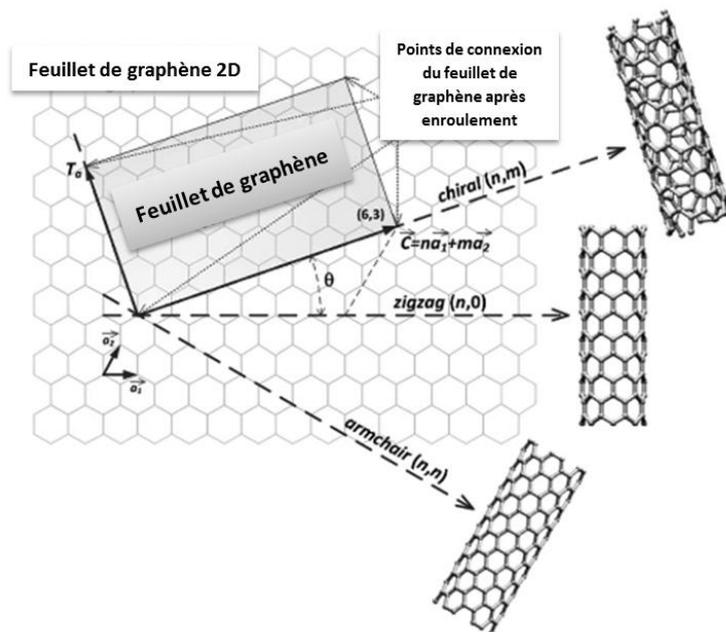


Figure 3 - Représentation schématique des différentes possibilités d'enroulement d'un feuillet de graphène [PRA-11].

Ces différences d'hélicité confèrent aux SWCNTs des propriétés différentes, notamment d'un point de vue électrique, comme nous le verrons dans la partie suivante.

I.2.2. Propriétés et applications

L'intérêt porté aux CNTs est lié à la multiplicité de leurs propriétés et aux applications qu'ils pourraient générer. Leur polyvalence leur permet de toucher une large gamme de domaines d'application allant du renforcement mécanique aux applications biologiques, en passant par le développement de systèmes optiques et électroniques.

- **Propriétés mécaniques**

La force des liaisons chimiques C-C au sein d'un feuillet de graphène (348 kJ.mol^{-1} ou $3,6 \text{ eV.atome}^{-1}$) confère aux CNTs des propriétés mécaniques exceptionnelles, notamment une grande solidité exprimée par le module d'Young. Avec une extrémité libre, les CNTs vibrent sous l'effet du mouvement brownien. En étudiant leur vibration par Microscopie Electronique en Transmission (MET), il est possible de remonter à la valeur de ce module d'Young. Les premières études réalisées par Treacy *et al.* en 1996 [TRE-96] ont montré que les MWCNTs avaient un module d'élasticité de l'ordre de 1,4 TPa. En 1998, des études comparables, réalisées sur des SWCNTs [KRI-98] ont conduit à une valeur du module d'Young de 1,25 TPa. Par microscopie à force atomique (AFM), Yu *et al.* [YU-00] ont estimé le module d'Young moyen de faisceaux de SWCNTs à 1,02 TPa. Ils montrent aussi qu'il faut exercer une contrainte de l'ordre de 30 GPa pour rompre les CNTs. Ces valeurs sont environ vingt fois supérieures à celles des aciers les plus rigides. Plus récemment, Huang *et al.* [HUA-06] ont travaillé sur la superplasticité des CNTs et ont montré qu'à haute température ($T > 2000^\circ\text{C}$) les CNTs pouvaient subir une déformation avant rupture les rendant 280 % plus longs (de 24 nm à 91 nm) et 15 fois plus étroits (12 nm à 0,8 nm).

Le renforcement de matériaux composites à base de matrices polymères en particulier, constitue un champ d'application de ces propriétés [THO-01], [SAL-07], [SPI-10]. Certaines études montrent que l'ajout de faibles quantités de CNTs améliore considérablement les propriétés mécaniques du composite obtenu. A titre d'exemple, Liu *et al.* [LIU-07] ont montré que l'addition de 1 % en masse de MWCNTs dans une matrice de polyetherimide conduisait à une augmentation de 250 % du module d'Young du nanocomposite. A l'heure actuelle, outre la nécessité de production à grande échelle, l'incorporation des CNTs dans des matrices polymères se heurte à deux problèmes majeurs : leur dispersion et leur compatibilité avec la matrice [THO-01]. Ces aspects seront abordés plus en détails dans la partie V de ce chapitre.

La grande élasticité et la forme effilée des CNTs en font également de bonnes pointes pour la microscopie à champ proche. Ils permettent notamment d'accroître la résolution latérale et d'augmenter la durée de vie de la pointe [BON-01], [SU-09], [ABD-13].

- **Propriétés électriques**

La particularité des propriétés électriques des SWCNTs réside dans le fait que leur nature métallique ou semi-conductrice varie en fonction de l'enroulement du feuillet de graphène (cf. partie I.2). Un CNT de chiralité (n,m) sera métallique si $(2n+m)$ est un multiple de 3. Sinon, il sera semi-conducteur [SAI-92]. De ce fait, un CNT armchair sera toujours métallique (car $m = n$) tandis qu'un CNT zig-zag ou chiral sera soit métallique, soit semi-conducteur. D'après Sulong *et al.* [SUL-09], les MWCNTs sont quant à eux toujours conducteurs avec une conductivité électrique estimée à 1850 S.cm^{-1} .

Des dispositifs électroniques tels que des transistors à effet de champ ou des diodes ont déjà pu être réalisés. L'équipe de Martel de la société IBM [MAR-98] ainsi que Trans *et al.* [TRA-98] ont réalisé des transistors à effet de champs constitués d'un seul CNT appelés CNFETs (Carbon Nanotubes Field Effect Transistors). Ces expériences ont, par exemple, permis de vérifier la relation entre hélicité et conduction électrique. Dürkop *et al.* de l'université du Maryland [DÜR-04] ont également réalisé des transistors constitués d'un nanotube semi-conducteur de 300 microns de longueur et ont obtenu une mobilité¹ de porteurs de charge exceptionnelle ($> 100\,000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Cette valeur dépasse celle jamais obtenue pour des semi-conducteurs comme l'arséniure de gallium dont la mobilité est de $\sim 2\,000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Plus récemment, ces propriétés électriques des CNFETs ont pu être combinées aux propriétés optiques de molécules organiques pour réaliser des dispositifs photo-sensibles. Ainsi, l'utilisation d'un film mince de polymère photoconducteur permet d'ajouter aux CNFETs des fonctions de détection ou de mémoire [BOR-06]. Inversement, le CNFET peut également servir de sonde extrêmement sensible pour étudier les effets de charges aux interfaces dans les composants organiques. Ces CNFETs sont également de bons candidats en tant que bio-capteurs notamment pour la détection de protéines, d'anticorps [ALL-07] ou de marqueurs biologiques cancéreux [LER-12]. Néanmoins le niveau d'utilisation des CNTs dans ces applications électriques dépendra en partie de la capacité des procédés de synthèse à contrôler leur hélicité, et de ce fait leur nature électronique.

¹ Mesure du déplacement des électrons sous l'effet du champ électrique ; elle s'exprime en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$

- **Propriétés chimiques et de surface**

Les CNTs se caractérisent par leur grande stabilité chimique, mais grâce à la double liaison C=C, il est possible de modifier leurs propriétés de surface par fixation de groupes fonctionnels. Cela permet d'utiliser les CNTs comme support de synthèse et de faciliter leur dispersion dans une matrice polymère [MA-10], par exemple. En outre, par l'intercalation d'atomes ou de molécules entre les CNTs d'un faisceau, les propriétés électroniques des CNTs peuvent être modifiées [DUC-02], [VIG-09a]. Du fait de leur structure creuse et de leur surface relativement peu réactive, les CNTs peuvent encapsuler de nombreuses molécules et atomes à l'intérieur de leur cavité et agir comme de véritables réservoirs nanométriques [BRI-06].

Une autre caractéristique très attrayante des CNTs est leur grande surface spécifique (Specific Surface Area SSA), qui correspond à la surface des échantillons rapportée soit à la masse de ceux-ci, soit à la masse de carbone. La SSA dépend étroitement du type de nanotube (SWCNTs ou MWCNTs), de la méthode de synthèse utilisée ainsi que des traitements post-synthèse. En normalisant les SSA par rapport à la masse de carbone, la surface spécifique pour les SWCNTs est estimée en moyenne à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. [BAC-00], [PEI-01], [KRU-04]. En 1999, Yin *et al.* [YIN-99] ont annoncé suite à une simulation numérique d'adsorption de diazote sur des SWCNTs une valeur maximale de SSA de $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans les conditions les « plus favorables », c'est-à-dire avec l'extrémité des CNTs ouverte et un large espacement entre chaque SWCNT. A l'heure actuelle, la plus haute valeur expérimentale de SSA obtenue après un double traitement de désassemblage puis de purification est de $1587 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour des SWCNTs préparés par la méthode HiPco (cf. II.2) [CIN-02]. Un tel écart entre valeurs théoriques et expérimentales souligne l'influence de multiples paramètres sur les capacités d'adsorption des échantillons. Par exemple, pour les SWCNTs, le nombre de CNTs par faisceau, leur diamètre ainsi que l'ouverture ou non de leur canal central influencent considérablement les valeurs de SSA [PEI-01]. Les MWCNTs offrent quant à eux une SSA plus faible variant entre 30 et $400 \text{ m}^2/\text{g}$ selon le diamètre moyen des CNTs et surtout le nombre de feuillets de graphène qui les composent [PEI-01].

Cette grande surface spécifique alliée à la facilité de créer des liaisons chimiques par fixation de groupes fonctionnels en font des candidats prometteurs dans le domaine de la catalyse [SER-03]. Utilisés en tant que support de catalyseur, les CNTs mono ou multi-feuillets permettent une activité augmentée et une meilleure sélectivité en favorisant la dispersion de la phase active, améliorant ainsi la surface de contact entre réactifs et catalyseurs.

La plupart des applications envisagées requièrent des CNTs en grande quantité, isolés, sans impureté et présentant des caractéristiques spécifiques. La nécessité de développer d'une part des

méthodes de synthèse permettant la production en masse de CNTs et d'autre part des traitements post-synthèse des échantillons de CNTs est un réel enjeu pour leur insertion dans différents milieux. Ces points seront abordés successivement dans les prochaines parties.

II. Méthodes de synthèse

Il existe deux principales voies pour synthétiser des CNTs : la voie dite à « haute température » et celle à « moyenne température ».

II.1. La voie de synthèse à haute température

Elle consiste à vaporiser du graphite en le chauffant à très haute température, au-delà de 3000°C, puis à laisser le carbone se condenser dans une enceinte où règne un fort gradient de température et une pression partielle d'un gaz inerte tel que l'hélium ou l'argon. De telles températures peuvent être atteintes au sein d'arcs électriques, par laser pulsé ou par laser continu à dioxyde de carbone. Si l'on vaporise du graphite seul, on obtient des MWCNTs. Pour former des SWCNTs, un catalyseur métallique est indispensable. Les différentes méthodes utilisant ce principe se distinguent les unes des autres par le procédé de vaporisation du graphite mis en œuvre. Parmi les plus connues nous décrivons la synthèse par arc électrique (mise au point par Journet *et al.* [JOU-98A], [JOU-98B] et utilisée au laboratoire) et l'ablation laser.

II.1.1. Arc électrique

Dans le procédé de Krätschmer et Huffman [KRÄ-90], historiquement utilisé par Iijima [IJ-91], un arc électrique est établi entre deux électrodes de graphite (figure 4). Une électrode, l'anode, se consume pour former un plasma dont la température peut atteindre 6000°C. Ce plasma se condense sur la cathode, pour former les CNTs mais également d'autres espèces carbonées [JOU-98a]. Ce procédé simple et peu coûteux peut être assez facilement mis en œuvre. En 1997, Journet *et al.* ont montré la faisabilité de synthétiser des SWCNTs en grande quantité par cette méthode [JOU-97].

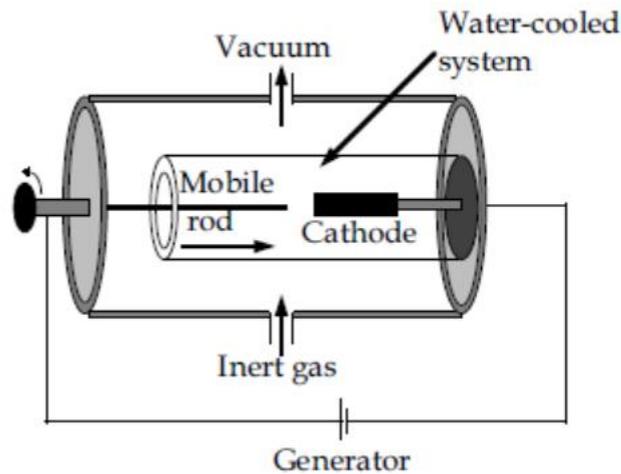


Figure 4 - Schéma représentant un réacteur de synthèse par arc électrique [JOU-98a].

II.1.2. Ablation laser

Le deuxième procédé de vaporisation, développé initialement par le groupe de Smalley à l'Université de Houston (USA) [GUO-95], consiste à ablater une cible de graphite avec un rayonnement laser de forte énergie pulsé ou continu (figure 5). Dans les conditions adéquates, les précurseurs carbonés vont pouvoir se recondenser pour former des SWCNTs ou des MWCNTs.

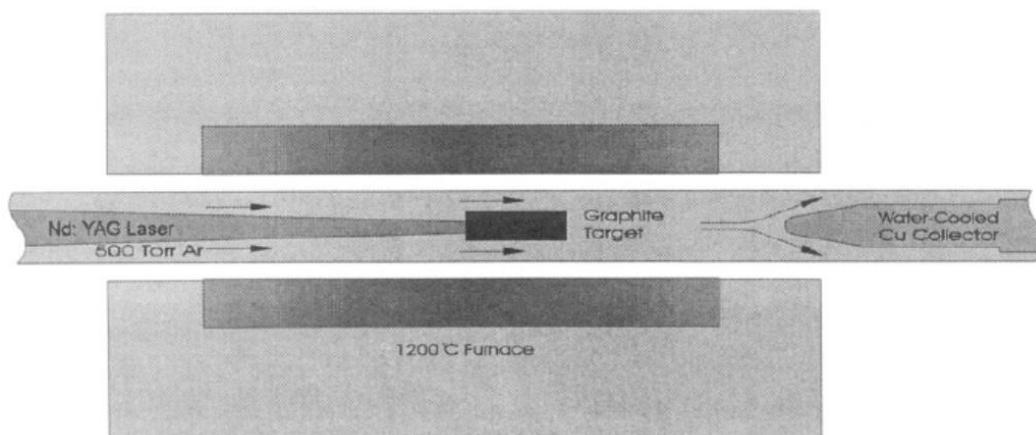


Figure 5 - Schéma représentant un réacteur de synthèse par ablation laser [GUO-95].

Ce procédé est, à l'inverse du premier, coûteux mais utilise un nombre restreint de paramètres de contrôle, ce qui rend l'étude des conditions de synthèse plus abordable.

L'avantage de ces méthodes réside dans la facilité de leur mise en place. Les CNTs synthétisés présentent une distribution en diamètres resserrée et peu de défauts de structure. En revanche, il est impossible de contrôler certains paramètres géométriques des CNTs comme leur longueur. Les CNTs

produits se retrouvent sous la forme de véritables amas enchevêtrés contenant les impuretés catalytiques résiduelles ainsi que des impuretés carbonées (fullerènes, graphite...).

II.2. La voie de synthèse à moyenne température

La seconde voie procède à moyenne température : ce sont les techniques dites de dépôt en phase vapeur catalytique ou CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition). Des hydrocarbures comme le méthane ou l'éthylène, qui constituent la source de carbone, sont décomposés à la surface de particules d'un catalyseur métallique, dans un four chauffé modérément. Selon la température, on obtient des MWCNTs (500-900°C) ou des SWCNTs (750-1200°C). Le carbone libéré par la décomposition du gaz précipite ensuite à la surface de la particule et cette condensation aboutit à la croissance de structures tubulaires graphitisées.

Cette technique était déjà utilisée pour la synthèse des fibres de carbone. Elle a été adaptée à la synthèse des MWCNTs par décomposition catalytique d'acétylène sur des particules de fer à 700°C [YAC-93]. Il existe une multitude de protocoles qui ont été décrits avec divers systèmes support/catalyseur/précurseur, par exemple silicium poreux/Fe/éthylène ou silice mésoporeuse/Fe/acétylène. Dans certains cas le catalyseur peut constituer également le précurseur de carbone comme le ferrocène ($\text{Fe}(\text{CO})_5$).

Les échantillons de SWCNTs principalement utilisés dans le cadre de ce travail ont été préparés par la méthode HiPco (High Pressure carbon monoxide), détaillée ci-dessous.

Le procédé de synthèse CVD de type HiPco est à flux continu, ce qui constitue un des avantages pour la production en masse et l'industrialisation (figure 6). Il a été développé à la Rice University par le groupe de Smalley en 1999 [NIK-99]. Un flux continu de pentacarbonyle de fer ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), est injecté dans un courant de CO à haute température et pression (10 atm, 1200°C). Les produits de la décomposition thermique du ferrocène réagissent pour former des clusters de fer en phase gazeuse. Ces derniers agissent comme site de nucléation sur lesquels les SWCNTs vont croître selon la réaction de Boudouard, notée (A).



Cette réaction donne naissance à des dépôts noirs sur les parois du tube de quartz à l'extérieur du four. Ils consistent essentiellement en SWCNTs et en nanoparticules de fer recouvertes de feuillets graphitiques. Les SWCNTs ainsi produits sont de petit diamètre. Le diamètre minimal est de 0,7 nm, la taille d'un C₆₀, ce qui constitue le plus petit diamètre possible attendu (d'après Yakobson *et al.* [YAK-97]) pour un nanotube stable chimiquement.

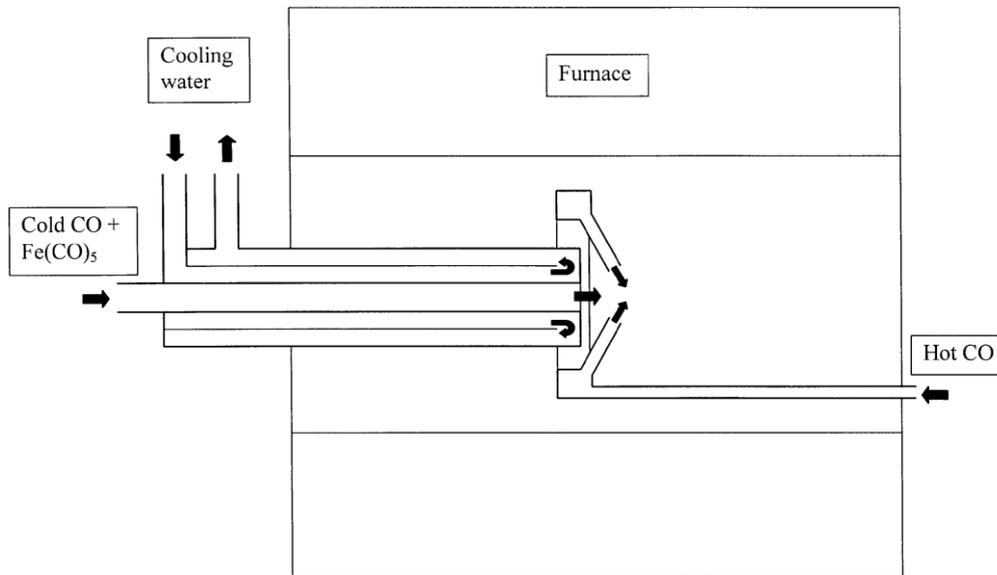


Figure 6 - Schéma représentant un réacteur de synthèse HiPco [NIK-99].

Le mécanisme peut être décrit de la manière suivante : les clusters de fer croissent par collision avec d'autres clusters jusqu'à atteindre un diamètre comparable à celui d'un SWCNT (de 0,7 nm à 1,4 nm), ce qui représente de 50 à 200 atomes de fer. CO se dismute alors à la surface du cluster pour le recouvrir partiellement d'un « demi-fullerène ». Le carbone solide continuant à se former va permettre la croissance du CNT depuis la particule de fer, l'hémifullerène formant l'extrémité refermée du CNT en croissance (mécanisme du Yarmulke ou calotte de carbone [DAI-96]). Ce dernier a pour diamètre la taille de la particule de fer, qui croît également, au moment de la nucléation du SWCNT. Tant que la particule catalytique est à peu près de la même taille que le diamètre du SWCNT en croissance à sa surface, il est énergétiquement plus favorable pour le carbone formé de s'ajouter au SWCNT que de former un feuillet autour de la particule. Cependant, lorsque la particule de fer devient plus grande (5 à 10 nm), l'énergie de contrainte d'un feuillet graphitique entourant la particule devient plus faible. Il arrive donc un moment où c'est la formation du feuillet qui est favorisée par rapport à la croissance du SWCNT.

Le groupe de Smalley a cherché à maximiser le taux de production journalier d'une telle méthode [BRO-01]. En faisant varier certains paramètres clés de la synthèse, comme la température de

l'enceinte, la pression de CO ou encore la concentration en catalyseur, un taux de production de 10,8 g de SWCNTs par jour a été atteint.

En raison de leur forte adaptabilité, les méthodes CVD sont devenues les méthodes dominantes pour la synthèse de CNTs, bien que les CNTs synthétisés par ces méthodes souffrent toujours d'un manque de contrôle de leur structure. Ce manque de contrôle est directement lié aux mécanismes de croissance des CNTs lors de la synthèse, qui sont actuellement encore mal compris. Cependant des progrès significatifs ont déjà été observés notamment sur les interactions entre précurseurs carbonés et catalyseurs métalliques [JOU-13].

L'avantage majeur de ces techniques est de pouvoir obtenir des CNTs alignés. Cependant à l'inverse des méthodes à haute température, les CNTs obtenus présentent plus de défauts de structure et une distribution en diamètres plus large.

Malgré la multitude des méthodes de synthèse développées, les recherches sur les CNTs visant des applications à grande échelle, sont encore limitées par cette étape et un objectif demeure : mettre au point une technique capable de produire en masse et à faible coût des CNTs aux propriétés parfaitement contrôlées.

III. Freins au développement des applications actuelles

Les propriétés exceptionnelles des CNTs (cf. paragraphe I.2.2) pourront être mises à profit de manière optimale à condition de résoudre deux principales difficultés. La première concerne la présence d'impuretés dans les échantillons de CNTs à l'issue de leur préparation. La deuxième concerne leur assemblage en faisceaux, notamment pour les SWCNTs. Ces deux limitations concomitantes constituent un réel frein pour les applications potentielles citées précédemment.

III.1. Impuretés métalliques et carbonées

La nature et la proportion des impuretés dépendent du type de synthèse utilisé [GRO-07]. On peut distinguer deux familles d'impuretés :

- **Les impuretés carbonées** : elles correspondent aux formes carbonées autres que les CNTs. On trouve des oignons de carbone, des particules de graphite et du carbone plus ou moins bien organisé. Des molécules carbonées de faible masse peuvent également être présentes comme des fullerènes ou des hydrocarbures polyaromatiques. Les fullerènes peuvent aisément être éliminés grâce

à leur solubilité dans certains solvants organiques. L'inconvénient majeur de ces impuretés carbonées réside dans le fait qu'elles sont difficiles à séparer des CNTs en raison de leur nature voisine. Elles présentent de ce fait le même comportement face aux différents traitements, oxydation par exemple, ce qui rend leur élimination spécifique par rapport au carbone des CNTs très difficile.

- **Les impuretés d'origine métallique** : elles se présentent sous forme de particules nanométriques (entre 5 et 20 nm pour les particules de fer dans les échantillons SWCNTs de type HiPco). Ce sont des particules résiduelles provenant de la synthèse. Ces particules sont souvent recouvertes de plusieurs feuillets graphitiques, ce qui rend leur élimination plus difficile, ces coques carbonées agissant comme des protections face aux différents traitements. Nous verrons ultérieurement les différentes méthodes de purification existantes, qui ont pour objectifs d'éliminer ces particules des échantillons. En outre, connaître la forme ou les formes sous lesquelles sont présentes ces nanoparticules métalliques dans l'échantillon brut (métal, oxydes ou même carbures métalliques) est un enjeu important pour mener à bien à leur élimination. Le chapitre IV discutera de ces questions d'identification des phases d'origine métallique dans les échantillons de SWCNTs de type HiPco.

III.2. Assemblage en faisceaux

Du fait des interactions van der Waals qui s'exercent entre les SWCNTs, ceux-ci ont tendance à se regrouper en faisceaux (figure 7). Dans chaque faisceau, les CNTs s'associent de manière compacte et constituent un arrangement périodique de géométrie triangulaire. A l'intérieur d'un faisceau, la distance entre deux CNTs adjacents correspond à la distance interplanaire du graphite (0,335 nm). Des travaux récents [DUM-11] ont montré que cette distance varie très faiblement d'un échantillon à l'autre, entre 0,33 nm et 0,34 nm, indépendamment de la chiralité et du diamètre des CNTs qui composent le faisceau. Le nombre de SWCNTs par faisceau varie d'une vingtaine à une centaine en fonction de la méthode de synthèse employée [THE-96]. De plus, Kim *et al.* ont montré en 2005 [KIM-05] que la distribution de diamètres à l'intérieur d'un même faisceau pouvait être hétérogène notamment dans le cas des SWCNTs HiPco (figure 7).

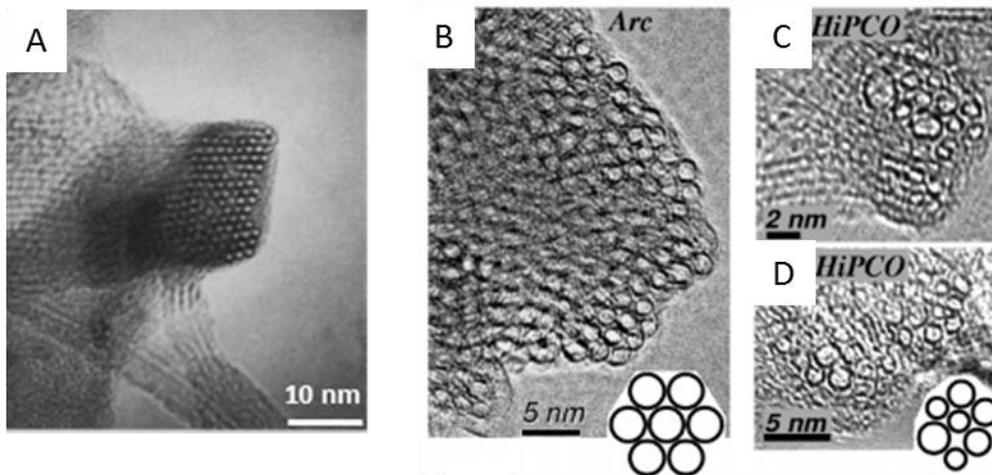


Figure 7 – Images obtenues par MET de sections de faisceaux de SWCNTs.
A : faisceaux constitués d'environ 100 SWCNTs produits par arc électrique et montrant l'arrangement hexagonal et une répartition en diamètres uniforme [THE-96].
B, C et D : mise en évidence d'une distribution en diamètres uniforme pour des SWCNTs produits par arc électrique (B) et hétérogène pour des SWCNTs de type HiPco (C et D) [KIM-05].

III.3. Impact sur les propriétés

Récemment, Yuan *et al.* ont étudié l'impact de ces particules sur les propriétés mécaniques des CNTs. Ils ont montré, par simulation numérique, que la présence d'un atome de nickel adsorbé à la surface d'un SWCNT réduisait la force à la rupture de 40% en fragilisant la liaison C=C. De plus, ces particules métalliques possédant elles-mêmes des propriétés électriques et magnétiques propres, leur présence dans les échantillons de CNTs impacte fortement ces mêmes propriétés à l'échelle de l'échantillon global. La présence d'impuretés dans les échantillons peut également influencer sur leur réactivité chimique par rapport à différents traitements. En 2009 Wu *et al.* [WU-09] ont montré que l'encapsulation des nanoparticules métalliques dans des coques graphitiques avait pour conséquence de diminuer la stabilité des SWCNTs sous atmosphère oxydante. En outre, introduites dans des matrices polymères, ces particules entraînent une augmentation de la densité apparente des échantillons. Enfin de par leur incompatibilité avec le monde du vivant, certaines de ces particules métalliques ou leurs dérivés (carbures et oxydes) représentent un réel frein en vue d'applications biomédicales.

Ajouté à ces problèmes intrinsèques aux particules métalliques, l'assemblage en faisceaux des CNTs entraîne d'autres difficultés. Il tend par exemple à diminuer fortement la grande surface spécifique de $1315 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ idéalement offerte par un SWCNT isolé, qui correspond à la surface spécifique d'une face d'un feuillet de graphène. Cette surface spécifique dite « idéale » chute en fonction du nombre de CNTs par faisceau [PEI-01].

Un autre inconvénient majeur de cet assemblage en faisceaux est la mauvaise dispersion des échantillons dans les matrices, polymère notamment, ce qui conduit à des nanocomposites ayant des propriétés mécaniques très souvent hétérogènes au sein de la matrice. Les recherches sur ce sujet sont intenses et de nombreuses méthodes de dispersion sont développées afin d'améliorer cette interface CNT/polymère [SPI-10], [ALI-12]. Récemment, Liu *et al.* [LIU-12] ont montré que l'ajout de chloroforme comme solvant organique améliorerait considérablement la dispersion de MWCNTs dans une matrice de poly-diméthylsiloxane.

IV. Méthodes de purification et leurs limitations

Très rapidement après la découverte des CNTs, différentes méthodes de purification ont été mises en œuvre. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories principales :

- **Les méthodes physiques** reposent sur la différence de formes et/ou de densité entre les nanotubes (longs et anisotropes) et les impuretés (le plus souvent sphériques). Parmi ces méthodes, on peut citer la microfiltration (tangentielle ou directe) et la chromatographie d'exclusion stérique. La purification par centrifugation, reposant sur la différence de densité entre les CNTs et les particules d'origine métallique, est également utilisée. L'avantage de ces méthodes est qu'elles ne nécessitent pas de traitement d'oxydation, elles sont donc en principe moins agressives que les méthodes chimiques, et elles préservent la structure des CNTs. D'après Hou *et al.* qui dressent un comparatif entre une dizaine de techniques, ces méthodes sont longues et coûteuses ; elles sont, en outre, souvent difficiles à mettre en place [HOU-08].

- **Les méthodes chimiques** consistent en des traitements chimiques des échantillons de CNTs pour éliminer à la fois les impuretés carbonées et les impuretés d'origine métallique. Ces méthodes impliquent le plus souvent un traitement d'oxydation qui peut être réalisé en phase gazeuse (air, O₂, Cl₂, H₂O, etc) ou en phase liquide (traitements acides et reflux). Elles s'avèrent relativement efficaces quant à l'élimination des impuretés mais présentent l'inconvénient majeur de dégrader la structure des CNTs qui sont sensibles aux traitements d'oxydation [MAR-03], [WIL-04], [VIG-10], [LIN-13]. De plus, ces méthodes sont généralement multi-étapes et consommatrices d'échantillon.

Pour pallier ces différents problèmes, des techniques alternatives permettant de limiter la détérioration des CNTs ont été développées [XU-05], [BAR-10]. Parmi elles, les traitements thermiques à haute température sous atmosphère inerte ou sous vide sont intéressants pour éliminer

les particules métalliques sans endommager la structure des CNTs [LIU-07]. Andrews *et al.* [AND-01] et Huang *et al.* [HUA-03] ont montré des purifications efficaces de MWCNTs en les chauffant sous vide à des températures supérieures à 1800°C et 1500°C respectivement. Ces méthodes ne conviennent cependant ni aux SWCNTs ni aux DWCNTs (Double Walled Carbon Nanotubes) qui sont plus sensibles à ces traitements menés à haute température [BOU-01], [MET-02], [KIM-04]. En effet, ceux-ci peuvent provoquer l'élargissement des diamètres ou la transformation de SWCNTs en MWCNTs à partir de 1600°C [YUD-01], [KIM-05]. De plus, ces traitements thermiques utilisés seuls ne permettent pas d'éliminer les impuretés carbonées dont la cristallinité augmente durant le traitement ce qui les rend encore plus difficile à éliminer par la suite. Ces traitements sont ainsi utilisés en complément d'autres méthodes de purification et permettent d'éliminer les particules métalliques qui ne l'auraient pas été préalablement [HOU-08]. L'utilisation de micro-ondes suivie d'une solubilisation dans des acides est également une bonne alternative et conduit à des purifications efficaces pour tous les types de CNTs avec un bon rendement [MAC-09]. Dans certains cas, les méthodes de purification peuvent également être sélectives par rapport aux diamètres des CNTs et donc de leur nature semi-conductrice ou métallique. A titre d'exemple Yu *et al.* [YU-10] ont développé en 2010 une méthode de purification combinant deux traitements d'oxydation en phase gazeuse : in-situ lors de la synthèse CVD par injection d'une petite quantité d'oxygène et post-synthèse sous air à 400°C. Cette combinaison permet l'élimination sélective des SWCNTs métalliques plus réactifs à ces traitements d'oxydation. En 2012, Qiu *et al.* ont mis en place une méthode alliant traitements acide et micro-ondes permettant une purification et une sélection de CNTs présentant une distribution en diamètres étroite (~ 1,5 nm) [QIU-12]. Enfin, une autre alternative, est le développement de procédés en phase gazeuse utilisant des composés bromés, chlorés ou soufrés. A titre d'exemple Barkausas *et al.* [BAR-10] ont montré l'élimination massive des particules de fer après un traitement par CCl₄ à 750°C. Xu *et al.* ont utilisé une méthode multi étape impliquant l'oxydation puis l'utilisation de gaz tels que SF₆ et C₂H₂F₄ [XU-05].

Le dichlore se révèle être un réactif très intéressant pour la purification des échantillons de SWCNTs puisqu'il permet une élimination sélective avec un bon rendement des impuretés métalliques même lorsque celles-ci sont encapsulées dans des coques carbonées. Le chlore étant peu réactif vis-à-vis du carbone, un avantage incontestable à l'utilisation de ce gaz dihalogène est la faible attaque des SWCNTs [MER-13], [CHN-13]. Dans le cadre de ce travail, une méthode consistant à chauffer l'échantillon sous flux de dichlore a été utilisée. Elle sera décrite au chapitre IV.

Tout ceci souligne la complexité des traitements de purification qui doivent répondre à une double problématique : éliminer de façon efficace les impuretés (carbonées ou métalliques) des échantillons tout en préservant l'intégrité de la structure des CNTs. Au-delà de ces aspects purement scientifiques, il faut également prendre en compte le coût et la mise en place de ces traitements post-

synthèse à grande échelle qui peuvent représenter un frein supplémentaire pour la production en masse de CNTs. Ces aspects ont été abordés en détail en 2008 par Hou *et al.* [HOU-08].

V. Méthodes de dispersion et de désassemblage

V.1. Méthodes classiques

Les forces de van der Waals qui s'exercent entre les CNTs sont relativement fortes, ce qui rend compliqué leur désassemblage et leur individualisation. Par ailleurs, les nanotubes étant hydrophobes, les faisceaux eux-mêmes sont difficiles à disperser dans la plupart des solvants même lorsque ces derniers ont un caractère hydrophobe. Afin de bénéficier d'un transfert de propriétés optimal, la dispersion et le désassemblage des CNTs est une étape préalable essentielle pour leur utilisation : élaboration de composites, de peintures, de fibres... Les deux méthodes les plus couramment employées sont l'adsorption d'agents amphiphiles à la surface des CNTs et la fonctionnalisation covalente. Ces méthodes de dispersion impliquent également l'apport d'énergie mécanique par des ultrasons pour une meilleure accessibilité du tensioactif ou du réactif à la surface des faisceaux et des CNTs [GRO-05]. Elles peuvent aboutir, dans certains cas, à un désassemblage partiel voire total des faisceaux de CNTs.

La première méthode consiste à disperser les CNTs à l'aide d'espèces tensioactives telles que des surfactants [VIG-00], [DRO-05], des polyélectrolytes [GRU-06] et des molécules biologiques [QIA-06]. Ces espèces présentent deux parties de polarité différente. La partie hydrophobe s'adsorbe à la surface des CNTs tandis que la partie hydrophile de ces molécules est orientée vers la solution. Les têtes polaires des tensioactifs permettent d'engendrer des interactions répulsives qui s'opposent aux interactions attractives de van der Waals entre les CNTs, qui peuvent ainsi être stabilisés en suspension. Associées à l'apport d'ultrasons, ces méthodes peuvent également mener à un phénomène de désassemblage des faisceaux. Ainsi différents groupes ont obtenu par ce type de méthode des dispersions de CNTs désassemblés voire individualisés, stables plusieurs mois [ISL-03], [GRO-05]. La nature et la concentration des tensioactifs utilisés jouent un rôle critique sur le comportement de la suspension. L'avantage de cette fonctionnalisation non covalente est qu'elle ne modifie pas la structure des CNTs et n'introduit donc pas de défauts par le simple ajout de l'agent de surface. Cependant, l'énergie mécanique apportée sous forme d'ultrasons indispensable pour obtenir un taux de couverture maximal peut endommager fortement les CNTs et les couper par exemple [MON-01],

[LUC-09]. Enfin cette méthode conduit à l'introduction d'un additif dans les échantillons de CNTs qui ne peut être éliminé simplement et peut s'avérer gênant pour certaines utilisations.

La seconde voie couramment utilisée pour augmenter l'affinité des CNTs pour des solvants est la fonctionnalisation covalente par des groupes fonctionnels souvent hydrophiles à la surface des CNTs. Cette méthode est efficace pour l'obtention de dispersions stables de CNTs de bonne qualité, tout en réduisant la quantité et la puissance des ultrasons [NIY-02], [KAR-10]. La fonctionnalisation de surface la plus répandue est la formation de groupements oxygénés, principalement carboxyliques, par attaque des CNTs par des acides forts tels que HNO_3 , H_2SO_4 ... Les groupes fonctionnels introduits vont ainsi rendre les CNTs hydrophiles. L'inconvénient majeur est que chaque site de greffage transforme de façon irréversible un carbone sp^2 en carbone sp^3 , ce qui modifie radicalement la structure électronique des CNTs en modifiant le réseau conducteur. De plus, cette attaque chimique à l'acide induit la détérioration des CNTs et la formation de défauts dans leurs parois [MON-01].

V.2. Méthode de chimie douce

Afin de limiter ou d'éviter la détérioration des nanotubes, l'utilisation de méthodes alternatives de chimie douce est intéressante. Ici, il s'agit de modifier réversiblement la structure électronique des CNTs sans introduire de défauts structuraux. Ce type de méthode repose sur un transfert d'électrons entre un accepteur ou un donneur d'électrons et les CNTs et permet d'obtenir des dispersions spontanées qui évitent l'utilisation d'ultrasons et stables dans le temps. Il présente également l'avantage de conduire au désassemblage des faisceaux de CNTs. La méthode employée pour disperser les SWCNTs dans le cadre de ce travail, repose sur ce principe et consiste à réduire les CNTs par réaction avec un métal alcalin en phase vapeur.

Du fait de leur caractère amphotère, les CNTs peuvent être intercalés, soit par des donneurs d'électrons soit par des accepteurs d'électrons [DUC-02]. Ces réactions s'accompagnent d'un transfert électronique pouvant être mis en évidence par différentes techniques de caractérisation notamment spectroscopiques et en particulier la spectroscopie Raman [BEN-01], [CHE-05], mais également par le suivi de la conductivité électrique [BEN-01]. La réduction par des donneurs d'électrons est réalisée avec les éléments les plus électropositifs : les métaux alcalins. Les premiers travaux sur l'intercalation de SWCNTs par des métaux alcalins datent de la fin des années 90 [RAO-97]. La réduction chimique peut être réalisée en phase vapeur, en phase liquide et par voie électrochimique.

V.2.1. Différentes voies d'intercalation

L'intercalation par voie électrochimique s'est révélée être efficace et différents groupes sont parvenus, par cette méthode, à intercaler des métaux alcalins au sein de SWCNTs et de MWCNTs [GAO-00]. L'étude de Claye *et al.* en 2000, témoigne d'une insertion réversible du lithium dans des faisceaux de SWCNTs qui conduit à la formation d'un composé de stœchiométrie $\text{Li}_{1,23}\text{C}_6$, soit une teneur en lithium dans le composé plus élevée que celle obtenue pour le graphite (LiC_6) [CLA-00]. L'allure des courbes électrochimiques montre l'absence de formation de stades au cours de l'intercalation, contrairement au cas du graphite. Cette technique, principalement étudiée dans le cas du lithium, entraîne une diminution de la cristallinité liée à la désorganisation des faisceaux de CNTs par la co-intercalation progressive du solvant. En 2002, Fischer *et al.* [FIS-02] ont mis en évidence une modification de l'arrangement triangulaire des faisceaux de SWCNTs par diffraction des rayons X suite à l'intercalation.

L'intercalation en phase liquide consiste en une réaction d'oxydoréduction entre des CNTs et une solution d'un radical anionique organique. Les métaux alcalins légers, comme le lithium et le sodium, ont été les premiers à être intercalés par cette méthode dans une solution de tétrahydrofurane (THF) avec plusieurs anions radicalaires [PET-99], [JOU-00]. Une composition voisine de celle obtenue par voie électrochimique a été observée sur un échantillon analogue de SWCNTs intercalé par du lithium. Les métaux alcalins lourds, comme le potassium, peuvent également être intercalés par le biais de cette méthode. Il a été montré que les SWCNTs pourraient être individualisés après dispersion du composé d'intercalation (ternaire) dans un solvant polaire [PEN-05].

L'intercalation en phase vapeur consiste à faire réagir la vapeur de métal alcalin avec un échantillon de CNTs. La composition du composé binaire obtenu est relativement riche en métal alcalin et proche de MC_8 ($M = \text{K}, \text{Rb}$ et Cs) [BOW-98], identique à la stœchiométrie du composé de premier stade obtenu avec le graphite dans des conditions analogues. L'insertion du métal alcalin au sein des faisceaux est partiellement réversible et, après exposition à l'air, la structure cristalline des faisceaux est recouverte, malgré un léger désordre. En 2002, Duclaux *et al.* ont observé une expansion de la distance entre deux CNTs adjacents suite à l'intercalation de potassium dans des faisceaux de SWCNTs [DUC-02]. Cette expansion est attribuée à la localisation des atomes de métal alcalin à l'intérieur des canaux interstitiels des faisceaux de SWCNTs.

V.2.2. Mécanisme d'intercalation

La localisation exacte et la détermination des sites occupés, notamment les sites interstitiels, par les atomes de métal alcalin au sein des faisceaux de SWCNTs est importante puisque c'est d'elle que va dépendre le degré de désassemblage obtenu dans les dispersions réalisées avec le composé d'intercalation. Le mécanisme régissant l'occupation des sites interstitiels par les métaux alcalins dans les échantillons de CNTs est complexe, surtout pour la méthode en phase gazeuse [BAN-05], [CHA-03]. En effet, ce processus engendre des modifications de la structure des CNTs d'une part, dues au transfert de charge lors de la réduction par le métal alcalin et, d'autre part, de la structure géométrique des faisceaux hôtes de SWCNTs. Deux principales forces s'opposent donc durant ce traitement chimique : des forces favorables à l'intercalation et conduisant au transfert électronique entre le métal alcalin et les SWCNTs et, des forces mécaniques non favorables à l'intercalation qui agissent contre l'augmentation de la distance entre deux CNTs voisins [VIG-09]. Par analogie avec le cas du graphite, les structures obtenues résultent notamment d'un équilibre entre ces deux forces [HER-87]. Le pouvoir réducteur du métal alcalin ainsi que sa taille vont jouer un rôle dans l'intensité de ces forces et donc également dans la structure du composé d'intercalation (tableau 1). Logiquement, il est couramment rapporté que plus la taille de l'insérat est importante, plus son intercalation au sein de la structure sera difficile. Néanmoins, le pouvoir de réduction des métaux alcalins augmente lorsqu'on se déplace dans leur colonne du lithium au césium (tableau 1). C'est ainsi que le césium qui a les plus gros diamètres atomique et ionique possède le plus fort potentiel de réduction vis-à-vis du carbone.

Tableau 1 - Diamètres atomique et ionique et électronégativité des métaux alcalins.

Métal alcalin	Diamètre atomique (pm)	Diamètre ionique (pm)	Electronégativité (Pauling)
lithium	312	156	0,98
sodium	370	196	0,93
potassium	470	266	0,82
rubidium	496	296	0,82
césium	534	338	0,79

V.2.3. Dispersion et désassemblage

Lors de leur mise en solution dans des solvants appropriés, les composés d'intercalation des SWCNTs binaires ou ternaires, sont spontanément dispersés dans des solvants polaires. Ces composés d'intercalation peuvent être décrits comme des sels ioniques capables de se dissoudre dans des solvants polaires aprotiques [PEN-05]. Selon le degré d'occupation des sites interstitiels, les SWCNTs vont être partiellement ou totalement désassemblés. De façon empirique, les travaux de

l'équipe ont montré que dans le cas de l'intercalation en phase vapeur, la taille du métal alcalin n'était pas le paramètre déterminant puisque un taux de désassemblage (partiel) similaire a été obtenu pour les métaux alcalins sodium, potassium, rubidium et césium [VIG-09].

Les méthodes de caractérisation sont actuellement limitées pour quantifier cet état de désassemblage. Les méthodes traditionnelles de microscopies telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) ou la MET, ainsi que l'AFM permettent une caractérisation qualitative des échantillons. De plus, pour l'analyse, les échantillons sont déposés sur des supports, qui peuvent parfois altérer l'état de désassemblage des faisceaux. Des méthodes moins classiques qui évitent l'utilisation de support, peuvent également être utilisées, notamment la cryomicroscopie électronique [BAN-02]. En 2005, Grossiord *et al.* ont proposé un scénario d'analyse combinant les études de spectroscopie UV-visible et de cryomicroscopie afin de visualiser les différents stades du mécanisme d'exfoliation des faisceaux par ultrasonication d'une solution de CNTs dispersés [GRO-05]. La mesure de l'absorbance UV pour une longueur d'onde donnée permet de caractériser l'état de dispersion de solutions de CNTs. Bien qu'efficaces, ces analyses restent locales et seulement une partie de l'échantillon est sondée.

Dans le cadre de ces travaux de thèse nous mettons en œuvre la volumétrie d'adsorption de gaz à la surface des CNTs qui est une technique macroscopique sensible à l'état de désassemblage des CNTs.

VI. Mise en forme des CNTs

Parvenir à obtenir un matériau macroscopique de CNTs aux propriétés homogènes reste une problématique complexe au vue de l'hétérogénéité même des échantillons issus des synthèses (impuretés métalliques et carbonées...). Cependant cet objectif reste un enjeu de taille tant d'un point de vue fondamental qu'applicatif. Un assemblage macroscopique de CNTs permet en effet de les utiliser comme support pour des réactions chimiques par exemple et de caractériser les propriétés de nanotubes eux-mêmes ; cela ouvre la voie à l'élaboration de nouveaux matériaux avec en ligne de mire une application ciblée. Au cours des décennies passées, une attention considérable a été portée à ces problématiques d'assemblage de ces nano-objets et deux grandes familles de méthodes sont généralement utilisées : la voie dite de croissance directe par méthode CVD généralement [MA-07] et la voie des procédés post-synthèse [ZHO-02]. Ces méthodes aboutissent à l'obtention de structures macroscopiques de CNTs de formes différentes : les fibres de CNTs (1D) [VIG-00], [CHO-10], les

films ou papiers de CNTs (2D) [LEM-08], [MA-07] et les mousses (3D) [GUI-10], [LIU-11]. La famille de méthodes pour l'auto-assemblage des nanotubes, à laquelle nous nous sommes plus particulièrement intéressés dans ce travail, implique deux étapes principales : la mise en dispersion des nanotubes et la déstabilisation de la dispersion obtenue pour l'élaboration du matériau. Comme déjà mentionné, la dispersion peut être réalisée par l'utilisation d'agents de surface ou par attaque chimique. L'étape de réaggrégation nécessite en général l'utilisation d'un autre additif qui est souvent un polymère ou un coagulant qui a une bonne affinité avec les nanotubes. Il va venir s'adsorber en solution à la surface des nanotubes et faire coaguler la suspension de nanoparticules par pontage et/ou en déplaçant l'agent de surface utilisé pour la dispersion [DAV-09], [LIU-12]. L'ajout de ce coagulant difficile à éliminer après assemblage peut avoir des effets négatifs sur les propriétés du matériau obtenu qui se révèle être un composite. Les propriétés de conductivité sont en particulier largement diminuées même avec moins de 1 % de polymère ajouté [MAT-07].

Les méthodes fondées sur l'auto-assemblage des CNTs sont particulièrement intéressantes puisqu'elles évitent l'ajout d'agent déstabilisant. Elles s'inspirent des techniques développées initialement pour d'autres classes de matériaux tels que les colloïdes ou les polymères. Il est notamment connu que des forces attractives fortes peuvent s'exercer lorsque l'on crée une interface solution de particules/air par exemple. L'évaporation du solvant induit des forces capillaires à l'interface responsables de l'auto-assemblage des particules en suspension [MOO-11], [ZEN-11], [XU-06]. Un tel procédé est utilisé pour préparer des assemblages de nanoparticules ou de polymères par évaporation de gouttes de dispersion sur des substrats hydrophobes [YAB-05], [DUG-06], ou dépôt de particules alignées [ZHO-02]. A titre d'exemple et sans aller dans le détail parce que ce n'est pas le but de ce travail de thèse, le fameux effet du « coffee ring » qui implique ce type d'auto-assemblage est décrit ci-après. La figure 8 illustre le résultat de l'évaporation totale de gouttes de solvant de différentes natures obtenu par Deegan *et al.* [DEE-97].

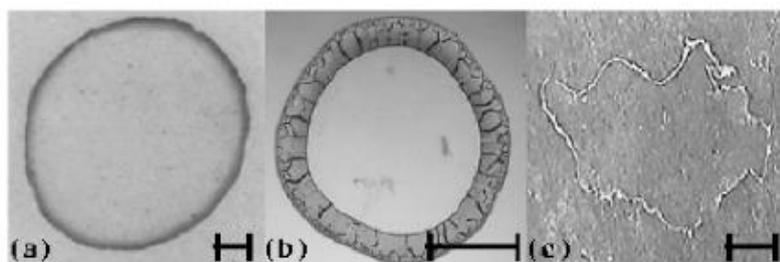


Figure 8 - Images représentant :
 (a) une tache de café.
 (b) la trace d'une solution colloïdale séchée.
 (c) un dépôt de solution saline. L'échelle des images est d'environ 1 cm [DEE-00].

Les dépôts observés non homogènes et de géométrie radiale après séchage sont l'illustration du « coffee stain effect ». En effet lorsqu'une goutte de café a séché sur une surface, la formation d'un anneau de couleur marron à la périphérie initiale de la goutte est observée.

Chapitre II : Adsorption de gaz à la surface de nanotubes de carbone

Ce chapitre constitue une seconde partie bibliographique exclusivement consacré à la notion de l'adsorption. Il a pour objectif de décrire en détail les principes et les bases de l'adsorption des gaz sur les solides carbonés à surfaces uniformes. En particulier, il sera fait état de l'avancement des recherches concernant l'adsorption sur les nanotubes de carbone. Ces données bibliographiques seront nécessaires à la compréhension des résultats exposés au chapitre V de ce manuscrit.

Les milieux divisés ou poreux constituent les éléments essentiels de nombreux processus comme ceux de la catalyse, de la filtration ; ils peuvent se présenter sous forme de matériaux homogènes (granulés, pastilles) ou composites (dépôts de couche fine métallique ou céramique poreuse sur substrat poreux ou non poreux). De leurs caractéristiques dépendent le rendement des réactions, la sélectivité des séparations, les paramètres de procédé, la dimension des installations. La connaissance de leur texture poreuse (surface spécifique, rayon des pores, distribution de la taille des pores, formes des pores, dimensions des grains,...) est indispensable, non seulement pour l'optimisation des procédés dans lesquels ils entrent en jeu mais également pour l'optimisation et la maîtrise de leur technologie d'élaboration.

La surface d'un solide où a lieu l'adsorption est exclusivement la surface du réseau cristallin. Cependant, beaucoup de solides se présentent sous la forme de grains poreux du fait de la présence d'anfractuosités (fissures, trous,...). Il existe donc une surface externe du grain, celle de son enveloppe macroscopique comme si les pores étaient pleins, et une surface interne qui est celle des pores, cette dernière étant pour les solides poreux largement supérieure à la surface externe.

On classe les pores en trois catégories principales selon leur taille (proposé par IUPAC²). Ces trois catégories sont :

- les micropores, de largeur inférieure à 2 nm ;
- les mésopores, de largeur allant de 2 à 50 nm ;
- les macropores, de largeur supérieure à 50 nm.

² International Union of Pure and Applied Chemistry.

Cette classification montre que la taille d'un pore est généralement décrite par sa largeur, c'est-à-dire la distance moyenne entre les deux parois opposées. Bien évidemment, la taille d'un pore n'a de sens que si la forme géométrique du pore est bien définie. C'est pourquoi, on parle souvent de taille de pore effective.

La figure 9 montre les différents types de pores de manière schématique. Outre les pores fermés et les pores ouverts, il est possible de faire une distinction entre des pores dits « en cul-de-sac » ou borgnes et des pores interconnectés. Les pores présentant une ouverture des deux côtés d'une particule sont désignés comme des pores transverses.

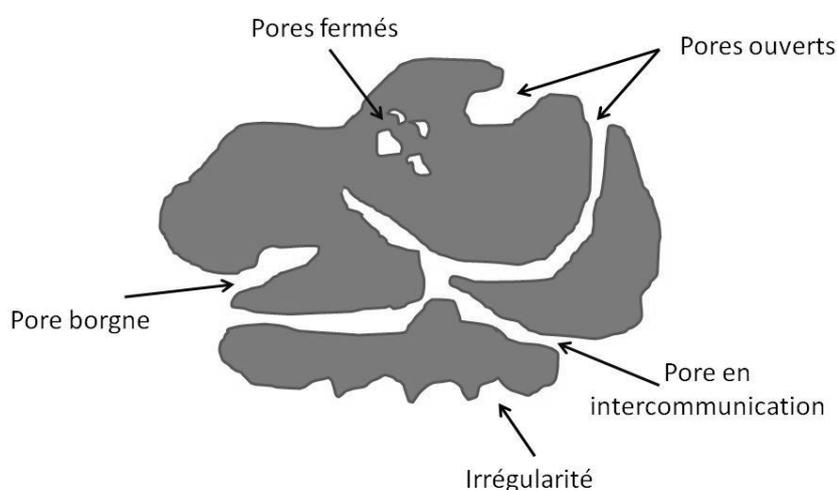


Figure 9 - Section d'un grain poreux hypothétique montrant différents types de pores [LLE-03].

En toute rigueur, la porosité est définie comme le rapport entre le volume des pores (y compris les pores fermés) et le volume solide. Mais le volume des pores est communément analysé uniquement dans la partie ouverte. Cette grandeur dépend donc de la nature de la sonde moléculaire choisie et/ou des conditions expérimentales.

La description de la plupart des matériaux poreux n'est pas une tâche aisée en raison d'une large distribution en tailles de pores, de leur géométrie et de la complexité du réseau (interconnectivité et tortuosité).

I. Généralités sur l'adsorption

I.1. Définition générale

L'adsorption est un phénomène très général qui peut être décrit comme l'accumulation d'une substance se produisant à l'interface entre deux phases, le plus souvent entre un solide et un fluide. Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à la surface du solide est l'adsorbat. Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser à la fin du 19^{ème} siècle pour indiquer qu'il s'agit d'un phénomène localisé sur une surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui correspond à l'accumulation d'une substance dans la masse du solide. Le phénomène d'adsorption est parfois répertorié sous le terme de sorption.

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles :

- **L'adsorption chimique ou chimisorption** a lieu lorsqu'il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison souvent supérieure à 100 kJ.mole^{-1} (soit $1,04 \text{ eV.atome}^{-1}$). Ce processus est souvent irréversible, donc destructif pour les échantillons.

- **L'adsorption physique ou physisorption** a lieu lorsque les forces responsables des attractions intermoléculaires sont des forces physiques de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. Les chaleurs de physisorption sont comparables aux chaleurs de condensation des adsorbats, c'est-à-dire inférieures à environ 50 kJ.mole^{-1} (soit $0,52 \text{ eV.atome}^{-1}$). Elle se produit sans modification de la structure de l'adsorbant et est parfaitement réversible, comme le simple phénomène de condensation-évaporation de l'eau sur une surface froide. L'adsorption physique a lieu à des pressions bien inférieures à la pression de vapeur saturante de l'adsorbat, pression à laquelle il y a équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase solide de l'adsorbat.

A l'échelle moléculaire, l'adsorption physique concerne le comportement d'atomes ou de molécules vis-à-vis d'une surface faiblement attractive. C'est un phénomène concurrent de l'agitation thermique. Cette dernière étant d'autant plus forte que la température est élevée, l'adsorption d'un gaz sur un solide se produit à basse température. Quand les molécules de gaz frappent la surface du solide, deux éventualités peuvent se présenter :

- la molécule repart avec un angle de réflexion égal à l'angle d'incidence. Il s'agit alors d'un choc élastique ;

- la molécule peut, plus probablement, rester un certain temps, appelé temps de séjour, sur la surface puis repartir dans une direction aléatoire. C'est ce temps de séjour qui donne lieu à l'adsorption. En effet, si les molécules qui frappent continuellement la surface du solide y séjournent avant de s'évaporer, leur concentration est plus importante au voisinage de la surface que dans le reste de la phase gazeuse, définissant le phénomène d'adsorption [DUP-03].

I.2. Les isothermes d'adsorption : définition et classification

La quantité adsorbée, qui correspond à la quantité de gaz retenue à la surface d'un adsorbant, dépend de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant, de la pression du gaz et de la température. De même que l'équilibre qui s'établit entre un liquide et sa vapeur, la phase adsorbée est en équilibre avec la phase gazeuse de l'adsorbat. Les résultats expérimentaux sont souvent représentés sous forme d'isothermes d'adsorption qui décrivent à une température donnée l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre de la phase vapeur de l'adsorbat. Chaque point de l'isotherme correspond à un état d'équilibre thermodynamique du système comprenant l'adsorbant, la phase adsorbée et la phase vapeur de l'adsorbat. L'isotherme est caractéristique du couple adsorbat/adsorbant étudié. Selon les recommandations de l'IUPAC [SIN-85] les pressions d'équilibre sont exprimées par leur valeur relative P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. Les quantités adsorbées quant à elles doivent être normalisées par rapport à la masse de l'adsorbant. Toutefois dans la littérature, il est fréquent de trouver des isothermes d'adsorption tracées en fonction d'une pression d'équilibre exprimée en Torr ou en Pascal. En outre les quantités adsorbées sont parfois données en termes de masses ou de volumes de gaz rapportés aux Conditions Normales de Température et de Pression (CNTP).

L'allure des isothermes d'adsorption physique est révélatrice des caractéristiques de la surface du matériau étudié. L'isotherme d'adsorption est ainsi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat. La classification initialement proposée par Brunauer, Deming, Deming et Teller en 1940 comporte cinq types distincts d'isothermes [BRU-40a]. Un sixième type d'isothermes à marches observé par la suite et caractéristique des solides très homogènes a été rajouté à cette classification. Cette classification, reprise par l'IUPAC en 1985 [SIN-85], est représentée figure 10.

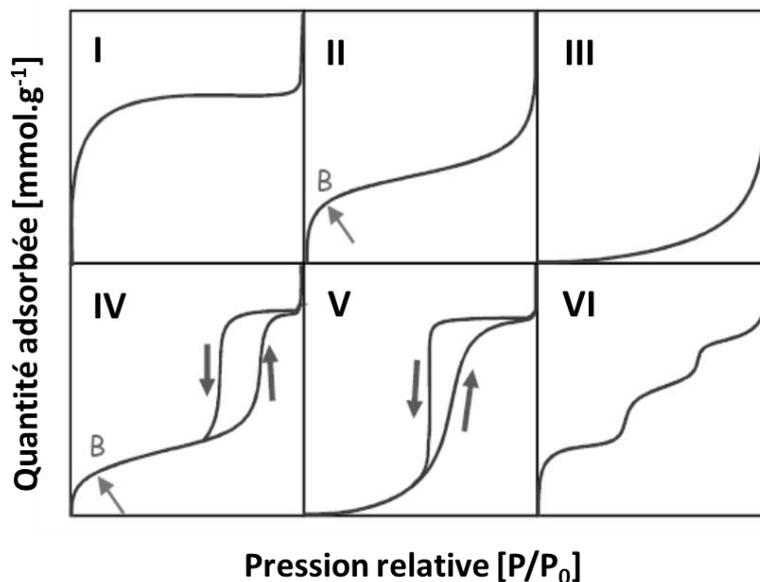


Figure 10 - Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.

Les six types d'isothermes présentent une asymptote verticale lorsque P/P_0 tend vers 1, c'est-à-dire lorsque la pression de gaz atteint la pression de vapeur saturante. Ceci traduit le fait que la totalité du gaz se liquéfie à l'intérieur de la cellule d'adsorption. La quantité de substance gazeuse tend vers l'infini.

- **Les isothermes de type I** sont caractérisées par la présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation ($P/P_0=1$). Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores, de dimension inférieure à 2 nm, à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. C'est une adsorption essentiellement monocouche.

- **Les isothermes de type II** sont très répandues et sont caractéristiques de l'adsorption sur des solides non poreux ou macroporeux. Le point B (figure 10), qui correspond au remplissage d'une monocouche, peut être déterminé par la méthode empirique BET (Brunauer Emmett et Teller) qui sera décrite en partie V de ce chapitre. L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées.

- **Les isothermes de type III** correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface de l'adsorbant.

- **Les isothermes de type IV** ont la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives les plus basses. Aux pressions relatives plus élevées, le tracé de la courbe dépend du chemin suivi (selon que l'on adsorbe ou que l'on désorbe) qui est communément appelé une boucle d'hystérèse. Celle-ci est le témoin du remplissage de mésopores et de la condensation capillaire. Les différentes formes possibles de la boucle d'hystérèse seront décrites en détail annexe 1.

- **Les isothermes de type V** correspondent au remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais dans le cas où les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles que les interactions adsorbat/adsorbat.

- **Les isothermes de type VI** sont des isothermes à « marches » caractéristiques de l'adsorption sur une surface uniforme et non-poreuse. Chaque marche correspond à l'adsorption d'une monocouche sur le support. Ces isothermes à marches sont obtenues, par exemple, dans le cas d'adsorption de gaz nobles sur du graphite exfolié.

Il est très important de souligner qu'il s'agit d'une classification visant à distinguer des adsorbants typiques. En réalité les isothermes d'adsorption obtenues sont généralement plus complexes reflétant la diversité des adsorbants étudiés. Par ailleurs, il convient d'insister sur le fait qu'il est facile de prévoir l'allure d'une isotherme d'adsorption obtenue sur un adsorbant connu, comme le graphite par exemple, mais qu'il est rarement facile d'interpréter, avec une certitude absolue, les données expérimentales obtenues sur un adsorbant inconnu, ou peu connu.

I.3. Différentes méthodes

Le tracé d'une isotherme d'adsorption nécessite de connaître la quantité adsorbée en fonction de la pression relative de l'adsorbat gazeux. Les méthodes les plus couramment employées sont des méthodes gravimétriques et volumétriques.

I.3.1. Méthode gravimétrique

La méthode de détermination gravimétrique est fondée sur la mesure de la masse de l'échantillon au cours du temps dans des conditions ambiantes fixées. Dans ce cas, l'adsorbant est placé directement dans une balance prévue pour l'adsorption : la prise de masse de l'adsorbant peut alors être suivie en permanence pendant l'adsorption. Il est également nécessaire de mesurer

la pression de la phase gazeuse en équilibre avec la phase adsorbée. Cette technique est bien adaptée à l'adsorption à température ambiante de vapeurs telles que l'eau, les alcools, les hydrocarbures, etc. Elle convient d'autant mieux que les masses molaires des substances adsorbables sont élevées. Cette méthode est ainsi inappropriée à l'étude de l'adsorption du krypton ou du diazote.

I.3.2. Méthode volumétrique

Cette technique consiste à introduire une certaine quantité de gaz dans un volume étalonné à température constante (figure 11). La pression initiale dans ce volume est mesurée. Cette quantité est ensuite introduite dans le volume de mesure, où se trouve l'adsorbant. Lorsque la pression ne varie plus, celle-ci est mesurée : elle correspond à la pression d'équilibre thermodynamique. Pour chaque dose de gaz adsorbable introduite, la quantité adsorbée peut être calculée à partir des valeurs de pression initiale et finale à une température donnée. Cette méthode fondée sur l'introduction d'une succession de doses de gaz adsorbable permet de tracer l'isotherme d'adsorption « point par point ».

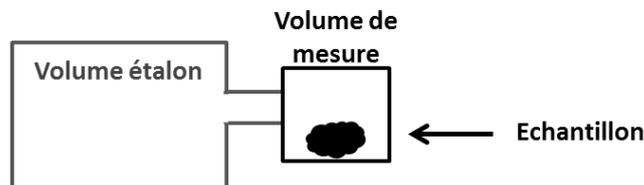


Figure 11 - Représentation schématique simplifiée d'un appareil de volumétrie d'adsorption.

Il est également possible d'introduire le gaz adsorbable de façon continue à condition que le débit d'introduction du gaz soit suffisamment faible pour que, à tout instant, la pression mesurée soit une pression d'équilibre pour l'adsorption [GRI-77].

La volumétrie d'adsorption est la méthode utilisée dans le cadre de ce mémoire. Elle sera décrite en détail dans la partie expérimentale (cf. chapitre III).

II. Adsorption sur des surfaces uniformes : cas idéal de l'adsorption sur du graphite

II.1. Isothermes à marches

L'étude de l'adsorption sur des surfaces uniformes conduit à la caractérisation des films physisorbés. Si l'épaisseur du film physisorbé est négligeable devant ses dimensions latérales, on est dans le cas d'une phase bidimensionnelle (2D).

Pour la formation d'une phase 2D, c'est-à-dire d'une phase quasi-infinie dont les propriétés ne dépendent pas de ses dimensions, il faut que le film soit relativement étendu au moins de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres [WEB-88]. De plus, ces phases sont définies comme des entités homogènes. Or si une phase 2D existe sur un support, il y a des interactions phase-support qui, même si elles sont faibles, dépendent fortement de la nature et de l'arrangement des atomes et des molécules constituant ce dernier. Pour que le film adsorbé soit effectivement homogène, il faut donc qu'il soit très régulier à l'échelle atomique. Le support idéal serait un plan sur lequel une molécule adsorbée subirait la même attraction en tout point. Il faut également que le support soit inerte chimiquement vis-à-vis de l'adsorbat. Il faut enfin qu'il soit propre, la présence de toute impureté quelle que soit sa nature perturbe la formation du film. Dans la réalité, de tels supports ne sont pas faciles à obtenir.

Les premiers films 2D ont été formés sur les liquides. Leur surface peut être considérée comme constituée d'une seule plage uniforme, caractérisée partout par le même potentiel. Ils répondent donc bien aux critères d'un support uniforme. Par contre, leur propreté peut être difficile à contrôler. Ainsi même un liquide très pur peut avoir sa surface polluée si toutes les impuretés qu'il contient sont rejetées vers sa surface. Par ailleurs, le liquide peut piéger des impuretés provenant de la phase gazeuse. La maîtrise de la pureté superficielle est donc un problème délicat qui nécessite un travail en atmosphère contrôlée [DUP-03].

Dans le cas des substrats solides, la difficulté majeure réside dans l'hétérogénéité de leur surface. En effet, les solides amorphes présentent généralement des surfaces irrégulières ; la surface des solides cristallisés est le plus souvent constituée d'une mosaïque de plans différents et donc également hétérogène. Le support solide idéal pour un film adsorbé serait donc un plan cristallin unique et sans défaut. Ce cas idéal peut être approché avec un cristal très anisotrope car

l'anisotropie entraîne le développement préférentiel de l'une des faces cristallines. C'est le cas des solides lamellaires tels que le graphite, qui est particulièrement bien adapté à l'étude des phases physisorbées [DUP-03].

Les isothermes d'adsorption tracées sur de telles surfaces possèdent une forme particulière : la courbe se présente comme une succession de marches verticales de hauteurs comparables. Ces marches traduisent la condensation de l'adsorbat en couches monoatomiques ou monomoléculaires successives, chaque couche pouvant être considérée comme 2D [THO-70] , [THO-81], [THO-94]. La figure 12 A présente la courbe d'adsorption du krypton sur le graphite exfolié à 77,3 K. L'intérêt du graphite exfolié³ par rapport au graphite naturel est qu'il présente une surface accessible pour l'adsorption plus élevée (environ 40 fois plus). Sur cette isotherme cinq marches représentatives de la condensation de cinq couches monomoléculaires successives sont observées.

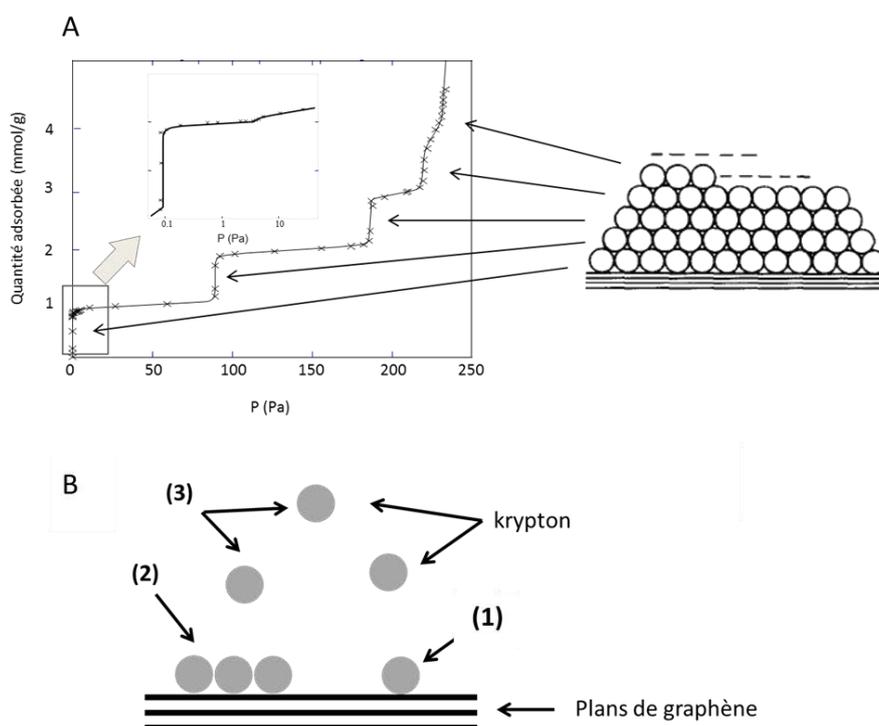


Figure 12 - A : isotherme d'adsorption du krypton sur du graphite exfolié à 77,3 K (chaque marche de l'isotherme est attribuée à la formation d'une couche monomoléculaire sur le graphite) [THO-81].

B : représentation schématique du remplissage des monocouches durant l'adsorption.

³ L'exfoliation du graphite est le plus souvent obtenue en intercalant un acide entre les plans du graphite puis en chauffant ce « sel » brusquement.

L'adsorption commence aux basses pressions par la formation d'une couche diluée des molécules de l'adsorbat. Cette couche peut être assimilée à un gaz 2D (désigné phase (1) dans la figure 12 B) dont les molécules sont libres de se mouvoir sur la surface de l'adsorbant. A partir d'une certaine concentration, les interactions intermoléculaires adsorbat-adsorbat provoquent l'apparition d'une phase condensée 2D (notée 2) qui occupe progressivement la surface à pression constante. Au cours du complément de la couche, il y a coexistence de ces deux phases sur la surface. La phase dense (2) se développe au détriment de la phase peu dense (1) lorsque la quantité adsorbée augmente. La phase (3) est la phase gazeuse 3D en équilibre avec la couche adsorbée. La formation de cette première couche sur la surface de l'adsorbant se traduit par l'apparition de la première marche verticale sur le tracé de l'isotherme (voir insert de la figure 12 A).

II.2. Condensation de couches monomoléculaires successives

Les marches observées sur la figure 12 A sont de moins en moins marquées au fur et à mesure que le nombre de couches adsorbées augmente et ceci pour deux raisons : (i) lorsque la pression s'approche de la pression de condensation 3D de l'adsorbat, il devient difficile de les distinguer ; (ii) il y a condensation capillaire de l'adsorbat dans les espaces intergranulaires, un effet qui provoque généralement l'augmentation de la pente des plateaux entre les marches.

La position des marches est corrélée à l'énergie d'interaction, notée E , avec la surface. La pression des marches augmente ainsi avec l'augmentation de la distance entre la couche considérée et la surface de l'adsorbant. Si P_n est la pression de condensation de la $n^{\text{ème}}$ marche et P_0 la pression de vapeur saturante 3D de l'adsorbat à la température de réalisation de l'isotherme, les pressions relatives des différentes marches sont une manifestation de la variation de l'énergie potentielle d'adsorption avec la distance à la surface, décrite par l'équation de Champion et Halsey [CHA-53], notée **(I)**.

$$\frac{P_n}{P_0} = \left[\frac{\theta_n - \theta_{n+1}}{\theta_{n-1} - \theta_n} \right] e^{\left[\left(\frac{-E_n}{RT} \right) + \left(\frac{w}{RT} \right) (-2 g_n \theta_{n+1}) \right]} \quad \text{(I)}$$

où :

- P_n/P_0 : pression relative du gaz en équilibre avec la phase adsorbée,
- θ_n : taux de remplissage de la $n^{\text{ème}}$ couche,
- E_n : énergie potentielle d'une molécule dans la couche n ,

- w : énergie d'interaction latérale de l'adsorbat rapportée à une mole,
- R : constante des gaz parfaits,
- g_n : paramètre introduit pour rendre compte d'un éventuel nombre limité de couches et pouvant varier de 0 à 1. Un nombre infini de marches correspondrait à une valeur de g_n égale à l'unité. Ce paramètre est constant pour un couple adsorbat-adsorbant donné.

Singleton et Halsey [SIN-54] ont déduit de l'équation (I) une expression donnant la valeur de la pression relative P_n/P_0 de la partie verticale (ou du point d'inflexion) de la $n^{\text{ème}}$ marche, soit :

$$\ln \frac{P_n}{P_0} = \frac{-E_n}{RT} + \frac{w(1-g_n)}{RT} \quad (II)$$

(On obtient cette relation en remplaçant dans l'équation (I) θ_n par 1/2, θ_{n-1} par 1 et θ_{n+1} par 0).

On suppose que les interactions adsorbat-adsorbant sont de type Lennard-Jones [LEN-32], c'est-à-dire que le potentiel d'interaction, entre deux molécules distantes de r , peut s'exprimer par la contribution d'un terme répulsif et d'un terme attractif, selon l'équation (III).

$$E = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (III)$$

où ε et r_0 sont les paramètres de Lennard-Jones qui sont propres à chaque couple de molécules en interaction. En sommant toutes les interactions entrant en jeu entre une molécule adsorbée et tous les atomes constituant un solide semi-infini (c'est-à-dire un solide tridimensionnel délimité par une surface), on trouve que l'énergie potentielle de la molécule située à une distance Z de la surface du solide varie comme $1/Z^3$, si Z est assez grand pour que l'on puisse négliger les forces de répulsion.

Si on pose $E_n = E_1/n^3$ et si on remplace g_n par une constante g , l'équation (II) s'écrit :

$$\ln \frac{P_n}{P_0} = \frac{-E_1}{n^3 RT} + \frac{w(1-g)}{RT} \quad (IV)$$

Cette relation, bien que correspondant à une première approximation, est vérifiée pour un grand nombre d'adsorbats sur le graphite exfolié [THO-70]. En outre, dans le cas du krypton, le second terme du membre de droite peut être négligé, conduisant à une simple loi en $1/n^3$ pour le logarithme du rapport des pressions. Lorsque la nature des sites d'adsorption d'un substrat est

inconnue, si l'adsorption donne lieu à des isothermes à marches, il est possible de vérifier si les pressions de marche respectent ou non cette loi. Il est alors possible d'en déduire si ces marches correspondent à des condensations successives sur un même type de site ou sur des sites de nature différente.

III. Choix du gaz adsorbable

Les isothermes d'adsorption dépendent étroitement du couple adsorbat-adsorbant. Dans le cadre de ces travaux de thèse, deux gaz ont été choisis pour l'adsorption : le diazote et le krypton. Différents paramètres sont à prendre en compte. Le premier est géométrique. Une molécule va être adsorbée différemment selon sa géométrie sur la surface de l'adsorbant. Du point de vue de l'adsorption, ce paramètre va influencer sur la section d'encombrement de la molécule, qui correspond à l'aire moyenne occupée par une molécule adsorbée exprimée en nm^2 . A titre d'exemple, le diazote est une molécule diatomique, non sphérique et qui possède un moment quadripolaire pouvant entrer en interaction spécifique avec la surface de l'adsorbant. De ce fait, sa section d'encombrement peut prendre différentes valeurs en fonction de son positionnement sur la surface. La valeur la plus couramment admise à 77,3 K est $0,162 \text{ nm}^2$ [AFN-75]. Cette valeur a été initialement proposée par Emmett et Brunauer [EMM-37] et s'appuie sur l'hypothèse que la monocouche de diazote adsorbée présente la même densité que le liquide [SIN-85]. Cependant d'autres études ont mené à différentes valeurs, allant de $0,13$ à $0,20 \text{ nm}^2$ [GRE-82], [ROU-99] qui engendrent inévitablement différentes estimations des valeurs des surfaces accessibles. Le krypton est quant à lui un adsorbat monoatomique dont la section d'encombrement est de $0,147 \text{ nm}^2$ [THO-81].

Le second paramètre est thermodynamique, lié aux notions de gaz surcritique et souscritique. Afin d'expliquer ces notions, il est nécessaire de s'intéresser à la thermodynamique des phases 2D et plus particulièrement au réseau d'isothermes de la première couche monomoléculaire du krypton sur le graphite. A partir de ce réseau d'isothermes, il est possible en plus de l'étude des transitions de phases, de déterminer les caractéristiques thermodynamiques des films condensés telles que les températures des points triple et critique 2D, les enthalpies et entropies d'adsorption.

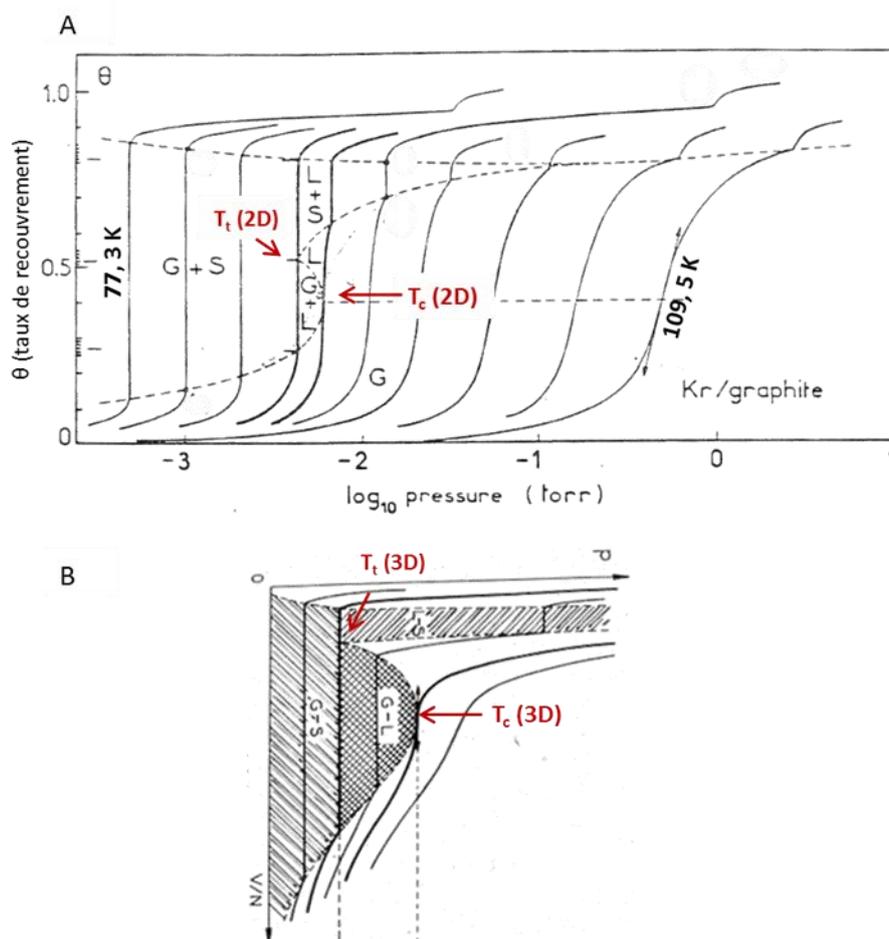


Figure 13 – A : diagramme 2D montrant l'évolution des isothermes d'adsorption de krypton sur graphite exfolié entre 77,3 K et 109,5 K d'après Thomy *et al.* [THO-81]. G : gaz, L : liquide, S : solide.
 B : diagramme typique de phase 3D pour un corps pur simple. Le diagramme a été volontairement tourné de 90° pour faciliter la comparaison avec le diagramme 2D.

Le réseau d'isothermes d'adsorption de krypton sur graphite exfolié entre 77,3 K et 109 K est représenté sur la figure 13 A dans le domaine de formation de la première couche atomique. Ces isothermes représentent le taux de recouvrement⁴ θ en fonction de la pression d'équilibre. Une évolution de la forme de la première marche est observée en fonction de la température d'adsorption. Plus la température d'adsorption augmente, plus les marches sont inclinées et plus les pressions d'équilibre de ces marches augmentent.

⁴ Pour une surface partiellement recouverte, on définit le taux de recouvrement θ comme la fraction du nombre de molécules adsorbées sur le nombre de molécules nécessaires pour former une monocouche.

Les réseaux d'isothermes de la figure 13 A ainsi constitués rappellent ceux du diagramme de phase 3D des corps purs simples (figure 13 B).

Sur le diagramme 3D, les zones hachurées correspondent aux différents domaines de coexistence de phases. A basse température, il y a coexistence des phases gaz-solide : la pression est alors indépendante du volume ou de la densité. Cela correspond à une marche verticale sur le diagramme 2D, où la pression est alors indépendante du taux de recouvrement. Sur ce diagramme 2D, l'isotherme en trait épais, frontière commune entre les trois zones de coexistence de phases, est tracée à la température dite du point triple notée $T_t(2D)$, température à laquelle coïncide gaz (2D), liquide (2D) et solide (2D). La température limite de coexistence gaz-liquide correspond à la température critique de l'espèce considérée notée $T_c(2D)$. Au-delà de cette température, l'isotherme ne comporte pas de région où la pression est indépendante de la densité, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de marches verticales sur l'isotherme d'adsorption. Le gaz est alors dans un état surcritique et il n'y a pas formation de liquide (2D), mais densification du fluide surcritique [LAR-68], [THO-70]. Les températures 2D (critique et triple) sont généralement différentes de celles de l'état 3D.

Dans ces conditions la forme d'une isotherme d'adsorption sera différente selon l'état dans lequel se trouve le gaz adsorbé : souscritique ou surcritique. Le krypton adsorbé à 77,3 K est souscritique. La diazote est quant à lui surcritique à cette température. C'est-à-dire que dans ces conditions de température et de pression, l'adsorption de diazote ne permet pas de mettre en évidence les transitions de phases 2D observées pour le krypton, notamment au niveau de la première marche. L'adsorption de diazote ne peut donc conduire au tracé de marches verticales même avec un support aussi régulier que du graphite exfolié.

Cependant, la disponibilité et le prix du diazote sont des critères qui en font le gaz standard pour la détermination de l'étendue des surfaces accessibles de l'adsorbant. C'est également un gaz de choix pour la caractérisation de matériaux poreux. Avec les équipements commerciaux disponibles actuellement, il est très simple de déterminer une isotherme d'adsorption/désorption à 77,3 K sur une large gamme de pressions d'équilibre [SIN-01]. Cependant pour la mesure de faibles surfaces spécifiques ($< 5 \text{ m}^2/\text{g}$) il est préférable d'utiliser le krypton. En effet, en raison de sa faible pression de vapeur saturante (1,74 torr à 77,3 K), le krypton mène à des mesures plus précises de faibles volumes de gaz adsorbés [SIN-85]. Le tracé complet d'une isotherme nécessite habituellement de mener des mesures de pressions correspondant à l'intervalle P/P_0 compris entre 10^{-6} et 1. Du fait de la faible valeur de P_0 pour le krypton, les mesures d'adsorption de ce gaz doivent être réalisées à des pressions beaucoup plus faibles que pour le diazote. De plus, le

krypton étant souscritique à 77,3 K, afin d'observer avec le plus de précisions possibles les transitions de phase de la phase adsorbée, il est nécessaire de prendre de bonnes précautions expérimentales notamment à très basses pressions. C'est pour ces raisons que l'adsorption de krypton, et plus généralement, l'adsorption de gaz rares à la surface de solides est une technique moins standard que l'adsorption de diazote.

IV. Adsorption sur les nanotubes de carbone mono-feuillet

Cette partie sera consacrée aux travaux antérieurs réalisés sur l'adsorption de gaz à la surface des CNTs mono-feuillet, principalement étudiés dans ce mémoire.

Comme mentionné précédemment, la section d'un faisceau de SWCNTs présente un arrangement périodique de symétrie hexagonale. Les travaux théoriques et expérimentaux relatifs à l'adsorption de gaz sur les SWCNTs portent sur différents aspects liés à cette particularité structurale, notamment l'identification des sites d'adsorption possibles et le calcul des énergies d'adsorption correspondantes. Dans le cas d'un faisceau idéal ces différents sites d'adsorption (représentés figure 14) correspondent aux :

- surfaces externes des CNTs à la périphérie du faisceau, notées E,
- rainures localisées entre deux CNTs externes adjacents, notées G (de l'anglais Groove),
- canaux ou sites interstitiels dans l'espace délimités entre trois CNTs voisins à l'intérieur d'un faisceau, notés CI,
- canaux centraux des CNTs, notés T.

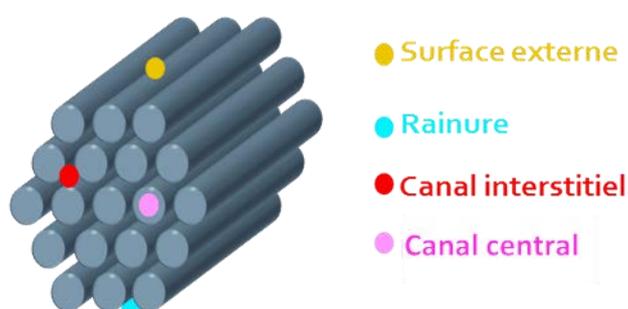


Figure 14 - Représentation schématique d'un faisceau de SWCNTs et identification des quatre types de sites possibles au sein d'un faisceau.

Les études d'adsorption de gaz à la surface des SWCNTs montrent que l'isotherme d'adsorption comporte généralement deux marches inclinées comme illustré figure 15 [LE-09]. Le fait que les hauteurs des marches (AB et CD) ne soient pas identiques et que le logarithme de pression $\ln(P_n/P_0)$ ne vérifie pas la loi en $1/n^3$ (cf. II.2), montre que ces marches correspondent à l'adsorption sur deux plages uniformes différentes [MUR-01], [BAB-04], [RAW-06], [ARA-07].

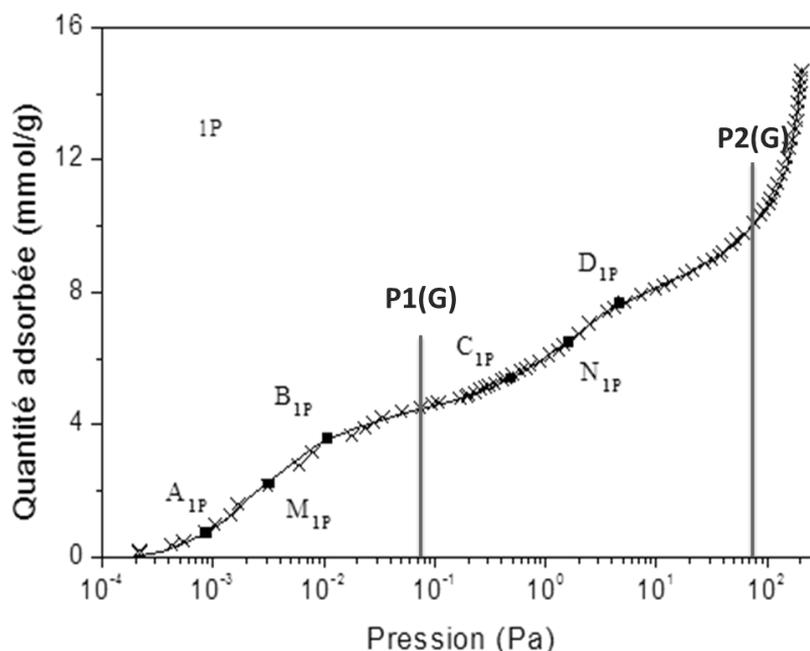


Figure 15 - Isotherme d'adsorption de krypton à 77,3 K sur des SWCNTs HiPco [LE-09]. P1(G) et P2(G) correspondent respectivement aux pressions de la première et la seconde marches de condensation de krypton sur le graphite.

L'attribution de ces marches aux différents sites d'adsorption possibles dans un faisceau de SWCNTs a été établie par comparaison avec l'adsorption sur le graphite. En effet, la première marche de l'isotherme sur les SWCNTs est positionnée à une pression relative plus faible que la première marche de condensation sur le graphite notée P1(G) sur la figure 15. Les sites correspondant à cette marche sont donc plus attractifs que les feuillets de graphène. Au contraire, la deuxième marche présente sur l'isotherme d'adsorption des SWCNTs est positionnée à une pression relative plus élevée, correspondant à des sites moins énergétiques vis-à-vis de l'adsorption. Afin d'attribuer ces deux marches aux sites d'adsorption possible sur un faisceau de CNTs Muris *et al.* [MUR-01] ont étudié en 2001 l'adsorption de Xe, CH₄ et SF₆ sur des SWCNTs

synthétisés par arc électrique. Ils ont montré par des calculs de chaleurs isostériques d'adsorption⁵ (Qst), que la deuxième marche représentait sans équivoque l'adsorption sur la surface externe des CNTs. En comparant les capacités d'adsorption théoriques relatives aux différents sites d'un faisceau sur la base de considérations géométrique, la première marche peut être attribuée soit aux rainures (G), soit aux canaux interstitiels (CI) ou encore à l'intérieur des canaux centraux (T) de CNTs dans le cas où ces derniers seraient ouverts. Des mesures de diffraction de neutrons sur les échantillons de type arc électrique [MUR-02] ont permis de confirmer le scénario d'adsorption qui préconise que les molécules de gaz se condensent d'abord et simultanément dans les rainures (G) et dans les canaux interstitiels (CI) en formant une chaîne 1D. Ensuite, la surface externe est recouverte à son tour à des pressions supérieures. Ce scénario est validé par la majorité des groupes [BIE-03], [ROL-05], [ALB-10]. Si l'adsorption dans les rainures est sans équivoque pour les différents auteurs et pour différentes molécules, l'accessibilité aux sites interstitiels et à l'intérieur du canal central des CNTs est sujette à controverse.

- **Discussion sur l'accessibilité des canaux interstitiels (CI)**

Talapatra *et al.* [TAL-00], [ZAM-01], ainsi que Stan *et al.* [STA-00] ont étudié théoriquement l'accessibilité des CI pour des molécules de différentes tailles. L'étude de Stan *et al.* conclut à l'accessibilité de ces sites pour les molécules de plus petites tailles, comme He, H₂ et Ne, les plus grosses molécules étant trop larges pour y accéder. Au contraire, Talapatra *et al.* affirment que les canaux interstitiels sont inaccessibles même pour les molécules de petites tailles. Pour arriver à ces conclusions, ils ont calculé théoriquement la quantité adsorbée de Xe en considérant que les CI étaient accessibles dans le premier cas et inaccessibles dans le second. Un bon accord avec les valeurs expérimentales d'adsorption de xénon à différentes températures sur des CNTs arc électrique est obtenu dans le cas où les CI sont supposés inaccessibles. Deux ans plus tard, une étude théorique de Shi *et al.* remet en cause ces affirmations et indique que les sites CI seraient accessibles dans certains cas [SHI-03]. Pour ce faire, ils montrent que les travaux théoriques réalisés jusqu'à présent prenaient en compte un faisceau dit idéal de SWCNTs, c'est-à-dire un faisceau au sein duquel tous les CNTs ont le même diamètre. En réalité et selon le type de synthèse employée, la distribution en diamètres des CNTs dans un faisceau peut être très hétérogène (typiquement comprise entre 0,7 et 1,4 nm pour les échantillons de type HiPco) et

⁵ La chaleur isostérique d'adsorption est la variation d'énergie mise en jeu lors de l'adsorption à taux de recouvrement constant de la surface de l'adsorbant.

donner lieu à des CI de tailles suffisamment larges pour permettre aux molécules de gaz d'y accéder. Ils ont donc simulé l'adsorption de CH₄, Ar et Xe pour un faisceau idéal et pour un faisceau dont les diamètres des CNTs ne sont pas homogènes. Ils ont ainsi pu montrer que les chaleurs isostériques mesurées à faible taux de recouvrement (là où l'adsorption concerne les sites les plus énergétiques), dans le cas du faisceau non idéal, sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales mesurées par différents auteurs, notamment Talapatra *et al.* [TAL-02], et Muris *et al.* [MUR-00]. Le même constat a été établi par Byl *et al.* la même année [BYL-03] par le biais de simulations de l'adsorption de Xe et CF₄ dans un faisceau idéal et non idéal. Quatre années plus tard, une étude d'Arab *et al.* [ARA-07] sur l'adsorption de Kr et de Xe sur les tubes (10,10) a montré l'inaccessibilité des sites CI due à la faible (voire répulsive) énergie d'adsorption de ces sites pour ces deux gaz. Plus récemment en 2010, Lithoxoos *et al.* ont également montré par le biais d'études expérimentales et théoriques l'inaccessibilité des CI pour N₂, CH₄, CO₂ et CO [LIT-10]. Les mêmes résultats ont été obtenus par Foroutan *et al.* en 2011 [FOR-11], dans le cas de l'adsorption d'un mélange de gaz nobles sur des SWCNTs (10,10). Le débat sur ce sujet demeure inachevé et tire toute sa complexité de la multiplicité des échantillons étudiés qui ne sont pas toujours comparables entre eux.

- **Discussion sur l'accessibilité de l'intérieur du canal central des CNTs (T)**

L'accessibilité de ces sites est, de manière analogue aux canaux interstitiels, très sujette à controverse. Elle dépend étroitement du diamètre des CNTs et du diamètre de la molécule à adsorber. Et même si les caractéristiques géométriques de l'adsorbat et de l'adsorbant permettent l'adsorption de molécules dans ces sites T, il n'est pas évident que ces derniers soient réellement accessibles. En effet, il est souvent reporté dans la littérature, que le greffage de groupes fonctionnels à l'entrée des canaux centraux de CNTs engendre un encombrement stérique empêchant l'adsorption des molécules de gaz [KUZ-00a], [KUZ-01], [DU-02]. Kuznestova *et al.* [KUZ-00b] ont montré que l'élimination de ces groupes fonctionnels par traitement thermique permettait d'augmenter la capacité d'adsorption (de Xe à 97 K) des SWCNTs. L'augmentation de la capacité d'adsorption de la première marche est d'ailleurs un moyen efficace pour quantifier le taux d'ouverture de CNTs suite à différents traitements [ARA-06]. A titre d'exemple, Babaa *et al.* [BAB-03] ont réalisé des isothermes d'adsorption de Kr, Xe et CCl₄ sur des SWNTs préparés par arc électrique, bruts et coupés par des particules de diamant. Ils observent une augmentation de la capacité adsorbée au niveau de la première marche qui débute à des pressions plus basses. Cette évolution est attribuée à l'adsorption sur un type de site supplémentaire, l'intérieur des CNTs. La

comparaison entre la mesure de la quantité adsorbée à l'intérieur des CNTs et un calcul théorique a permis d'estimer à 30 % la proportion des CNTs ouverts par ce traitement.

En 2007, une étude de Arab *et al.* [**ARA-07**] montre qu'au-delà de ces débats, l'adsorption dépend étroitement du diamètre des CNTs considérés et de la géométrie des faisceaux. Ils concluent que les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption, telles que la hauteur, la position, le nombre et l'inclinaison des marches et des plateaux dépendent de trois paramètres : la géométrie du CNT (diamètre, ouverture ou non du canal central), la géométrie du faisceau (nombre total de CNTs), et l'adsorbat (nature et intensité des interactions latérales et des interactions substrat-adsorbat). Ils montrent également que le nombre de marches et de plateaux expérimentalement observé est inférieur au nombre de types de sites supposés accessibles. Ils expliquent ce phénomène par les valeurs voisines des énergies d'interactions de certains sites, ainsi que par l'inaccessibilité des sites CI.

Si ces débats ne sont toujours pas clos à l'heure actuelle, les études d'adsorption de gaz sur les faisceaux de SWCNTs ont tendance à se concentrer sur les différences d'adsorption entre CNTs synthétisés par différentes méthodes. En 2008, Labrosse *et al.* ont mesuré les chaleurs isostériques d'adsorption de Xe sur des nanotubes HiPco et arc électrique. Ils ont montré que les chaleurs isostériques obtenues sur les CNTs arc électrique étaient considérablement plus grandes que celles obtenues sur les CNTs HiPco [**LAB-08**]. Ils ont donc cherché les modèles numériques qui décrivaient au mieux l'adsorption sur ces deux types de CNTs en étudiant par simulation l'adsorption d'Ar, CH₄ et Xe sur des CNTs fermés, ouverts et partiellement ouverts dans des faisceaux homogènes et hétérogènes [**LAB-10**]. Ils ont ainsi montré que les valeurs expérimentales des CNTs HiPco correspondaient aux valeurs théoriques pour des faisceaux hétérogènes comprenant 11 % de SWCNTs ouverts. En revanche, pour les échantillons synthétisés par arc électrique la correspondance est réalisée pour des SWCNTs hétérogènes mais contenant des nanotubes fermés. En 2010, Alberto *et al.* [**ALB-10**] ont réalisé une étude sensiblement similaire sur l'adsorption de CH₄ sur des CNTs HiPco. Ils ont montré que les scénarios d'adsorption dépendaient étroitement du diamètre des CNTs qui composent le faisceau. Pour des CNTs fermés et de petits diamètres, l'adsorption débute par la formation d'une chaîne 1D dans les sites les plus énergétiques qui sont les rainures mais à partir d'une certaine valeur critique de diamètre, qui diffère selon le diamètre des molécules à adsorber, l'adsorption à l'intérieur des CI devient prédominante. Après le remplissage de ces sites, l'adsorption a lieu sur la surface externe des CNTs. Dans le cas des CNTs ouverts le scénario est plus complexe. Pour des CNTs de faible diamètre, l'adsorption a lieu à l'intérieur des sites T. Quand le diamètre des CNTs croît, il y a

d'abord remplissage des sites CI puis remplissage des sites T et G qui ont des énergies comparables.

Enfin les techniques d'adsorption de gaz rares à la surface des SWCNTs se sont avérées très efficaces pour caractériser les surfaces après divers traitements (chimiques, mécaniques...) [LE-09]. A titre d'exemple, l'étude de l'adsorption de krypton a permis de caractériser la surface de SWCNTs après traitement de fonctionnalisation [VIG-09b], [LEJ-11]. La figure 16 présente les isothermes d'adsorption de krypton à 77,3 K sur les échantillons avant et après fonctionnalisation obtenus par Lejosne *et al.*

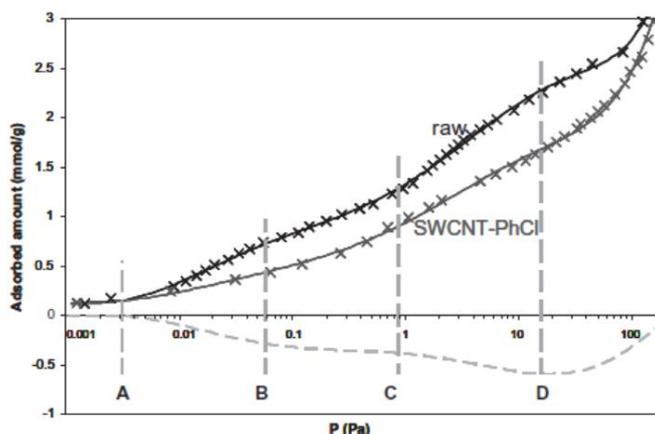


Figure 16 - Isothermes d'adsorption de krypton à 77,3 K (en traits pleins) sur les CNTs bruts (en noir) et fonctionnalisés (en gris). La courbe en pointillés représente la différence entre les deux isothermes [LEJ-11].

Après le traitement de fonctionnalisation, la première marche de la courbe (entre A et B) n'est plus observable. Cette disparition est attribuée à la diminution de l'accessibilité des rainures en raison de la présence de groupes fonctionnels greffés à la surface des CNTs. La diminution de la quantité adsorbée en fin d'isotherme (au point D) est également une conséquence de ce greffage. Cette étude a également permis de montrer que les groupements greffés étaient préférentiellement présents à la surface des CNTs et non des impuretés carbonées. En effet la courbe en pointillés, qui représente la différence entre les deux isothermes, est relativement constante au niveau du plateau (entre B et C) mais varie au niveau des marches. Les plateaux représentant l'adsorption sur les surfaces hétérogènes autres que les CNTs, les différences prononcées au niveau des marches ont été attribuées à la fonctionnalisation de la surface des CNTs uniquement.

V. Informations apportées par les isothermes

En raison de la nature différente de l'adsorbat, les isothermes obtenues par adsorption de krypton et de diazote apporteront des renseignements différents. L'adsorption de krypton permet notamment de déterminer la surface spécifique des échantillons de deux façons différentes. Les isothermes obtenues par adsorption de diazote donnent accès aux paramètres texturaux des échantillons par différentes méthodes. La connaissance de la texture poreuse d'un échantillon de CNTs (surface spécifique, rayon des pores, distribution de la taille des pores, forme des pores) est indispensable pour l'optimisation et la maîtrise de la technique de purification sous flux de dichlore (effet de la température notamment). Dans la mesure du possible, pour une bonne modélisation de l'échantillon de CNTs, l'étude comparative des résultats obtenus par plusieurs méthodes est souhaitée.

V.1. Cas de l'adsorption de krypton

Il existe différentes méthodes permettant de calculer la surface spécifique des échantillons. Dans le cadre de ces travaux, la méthode de détermination par le complément de la première couche ainsi que la méthode empirique BET ont été utilisées.

V.1.1. Méthode par le complément de la première couche

La connaissance de la quantité d'adsorbat correspondant au complément de la première couche permet de calculer la surface spécifique de l'échantillon en connaissant la section d'encombrement de la molécule adsorbée. La surface correspond à la surface accessible de l'échantillon rapportée à sa masse. La surface spécifique est calculée comme :

$$S = N_a * \sigma_a = \frac{V_a * N * \sigma_a}{22400} \quad (V)$$

où :

- N_a est le nombre de molécules de gaz adsorbé,
- ζ_a est la section d'encombrement de l'adsorbat en nm^2 ,

- \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro en mol^{-1} ,
- V_a est le volume équivalent en cm^3 du gaz adsorbé dans une monocouche si celui-ci était en phase vapeur dans les conditions normales de température et de pression.

La surface est exprimée dans la même unité que celle de ζ_a .

Le problème qui se pose pour cette méthode de calcul est la détermination précise de la quantité adsorbée au complément de la première couche. En effet, toute isotherme ne présente pas forcément une cassure nette entre la fin de la marche et le commencement du plateau (la partie de l'isotherme située après une marche).

V.1.2. Méthode BET

Pour la détermination de surface spécifique, les modèles utilisés couramment sont, soit le modèle de Langmuir dans le cas d'une adsorption monocouche, soit le modèle BET dans les autres cas. L'approche de Langmuir est une approche cinétique, tirée de la théorie cinétique des gaz. Initialement appliquée à des phénomènes de chimisorption, on peut l'utiliser pour décrire des phénomènes de physisorption résultant en isothermes de type I. Ici, on se limite à une adsorption monomoléculaire à l'équilibre avec les molécules en phase vapeur, où la vitesse d'adsorption des molécules d'adsorbat est égale à la vitesse de désorption des molécules d'adsorbat.

Portant le nom de ses auteurs, Brunauer, Emmett et Teller [**BRU-38**], la théorie BET datant de 1938, est une extension de la théorie de Langmuir appliquée à une adsorption multicouche. Sa force est de permettre de prévoir le nombre de molécules nécessaires à la formation d'une monocouche sans que celle-ci soit effectivement remplie, ce qui est le cas dans la réalité où des multicouches commencent à se former avant que la monocouche ne soit complète. La théorie BET a comme point de départ la théorie de Langmuir qu'elle applique alors aux différentes couches. On obtient alors la relation suivante :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m \cdot C} = A \frac{P}{P_0} + B \quad (VI)$$

où :

- V est le volume adsorbé à la pression P ,
- V_m est le volume de la monocouche,

- P_0 est la pression de vapeur saturante du krypton,
- C est la constante BET, $C = \exp [(E_1 - E_L)/RT]$,
- E_1 et E_L sont respectivement les chaleurs d'adsorption de la première et de la dernière couche (E_L correspond également à la chaleur de liquéfaction),
- R est la constante des gaz parfaits,
- T est la température en Kelvin.

La linéarité du tracé de $\frac{\frac{P}{P_0}}{V(1-\frac{P}{P_0})}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ est habituellement vérifiée expérimentalement pour P/P_0 compris entre 0,05 et 0,35. La pente A et l'ordonnée à l'origine B (figure 17) sont alors utilisées pour calculer le volume de la monocouche V_m : $V_m = \frac{1}{A+B}$.

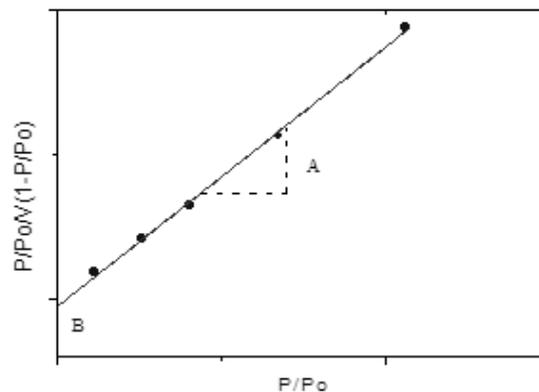


Figure 17 - Graphique illustrant le tracé de l'équation VI pour le calcul de surface spécifique par la méthode BET [LE-09]. A représente la pente de la courbe et B son ordonnée à l'origine.

Les hypothèses sous-jacentes à cette méthode BET sont :

- l'adsorption est simplement physique, elle est donc régie par les forces de van der Waals,
- le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante,
- les molécules de la dernière couche adsorbée sont en équilibre avec la vapeur environnante,
- les interactions latérales entre les molécules adsorbées ne sont pas prises en compte,

- tous les sites d'adsorption ont la même énergie : un seul type de site est pris en compte.

Malgré ces hypothèses difficiles à satisfaire complètement, la méthode BET est encore actuellement à la base de la plupart des calculs d'aires spécifiques effectués. Toutefois dans la majorité des cas, la validité des hypothèses – en particulier les deux dernières – n'est pas vérifiée.

- **Correction de Rouquerol : validité de la loi BET [ROU-94]**

Une constante C négative (éq. **VI**) indique que l'on a mal défini le domaine d'applicabilité de la loi BET. Le domaine d'application de la loi BET est couramment : $0,05 < P/P_0 < 0,35$. Le manque d'applicabilité de la théorie BET en dehors de ce domaine de pression tire son origine des hypothèses vues précédemment et notamment du fait que la théorie ne considère qu'un seul type de site. En réalité les pressions d'équilibre dépendent étroitement du niveau énergétique des sites d'adsorption. Notamment à très faible pression, les sites mis en jeu sont les sites de plus haute énergie.

Ainsi, pour trouver et valider le domaine de pression, la quantité $V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$ est tracée en fonction de $\frac{P}{P_0}$ pour chaque point de l'isotherme. Cette valeur doit continuellement croître dans le domaine de validité de la loi BET. Un nouveau domaine de pression ainsi qu'une valeur corrigée et positive de la constante C sont alors déduits.

La SSA déterminée par la méthode BET est une valeur relative qui dépend de l'adsorbant utilisé, des adsorbats différents pouvant interagir différemment avec la surface d'un même solide. A titre d'exemple, Pellenq *et al.* [**PEL-02**] ont rassemblé plusieurs mesures de surface BET trouvées dans la littérature, réalisées avec différents gaz et comparées aux valeurs de surface spécifique déterminées par une autre méthode (la théorie des cordes) sur un même type de solide (Vycor verre poreux, Corining, Inc. R). Les mesures ont été réalisées avec de l'argon à 77 K, du krypton à 117 K et du xénon à 195 K. Pour ce dernier, l'adsorption se fait de façon très hétérogène (il n'y aurait pas formation d'un film continu à la surface du solide), avec condensation dans certaines régions des pores d'ouverture large. Ces valeurs de surface spécifique sont tracées figure 18 en fonction de la polarisabilité de l'adsorbant (abscisse basse), mais aussi en fonction du rapport des potentiels d'interactions adsorbant-adsorbant et adsorbant-adsorbant.

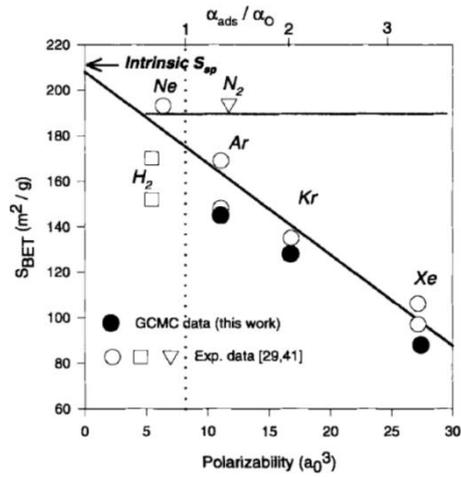


Figure 18 - Différentes valeurs de surface spécifique en fonction de l'adsorbat [PEL-02].

Cet exemple montre que la surface spécifique déterminée à partir d'une isotherme d'adsorption est une grandeur thermodynamique et non une propriété géométrique intrinsèque au solide. Ainsi, dans le cadre de ce mémoire, des valeurs de surfaces spécifiques différentes sont attendues par adsorption de diazote et de krypton.

V.2. Cas de l'adsorption de diazote

La méthode empirique BET a également été appliquée aux isothermes obtenues par adsorption de diazote afin de déterminer la surface spécifique des échantillons.

V.2.1. Détermination de l'aire spécifique externe

- **Méthode « t » de de Boer**

Nous pouvons définir l'aire externe comme l'étendue de la surface d'un solide non poreux. Par extension, l'aire des pores peut être incluse dans cette surface externe à condition que ces derniers soient suffisamment larges pour permettre la formation d'une couche multimoléculaire. Dans le cas d'un adsorbant non poreux, macroporeux ou mésoporeux, cette surface est celle pouvant être atteinte par la méthode BET. En revanche, dans le cas d'un adsorbant contenant des micropores, il est intéressant de comparer la valeur de l'aire BET calculée et de l'aire externe, habituellement notée $a(t)$, sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire dont l'épaisseur notée « t » par les Anglo-saxons (t pour thickness), augmente régulièrement avec la pression relative d'équilibre. Dans ce cas, l'aire spécifique calculée par la méthode BET sera

différente de celle obtenue par la méthode t. Cette différence peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.

L'évaluation de l'aire externe a été proposée par Lippens et de Boer [LIP-65]. Ils ont montré expérimentalement que dans le cas d'échantillons non poreux, la quantité de diazote adsorbée par unité de surface est une fonction unique de P/P_0 pour un très grand nombre de substances. Cette courbe n'est valable que pour le diazote. Elle est « universelle » et ne dépend pas de l'adsorbant. Si l'on admet que les multicouches adsorbées ont la même masse molaire que le gaz liquide à la température considérée, cela revient à dire que statistiquement l'épaisseur adsorbée t est uniquement fonction de la pression. En admettant que les couches adsorbées soient constituées d'un assemblage compact de molécules de diazote, on peut exprimer l'épaisseur t (en Å) de la couche adsorbée en fonction de la quantité adsorbée Q_a à une pression relative donnée, et de la quantité Q_m correspondant au recouvrement de la surface par une monocouche :

$$t = \left(\frac{Q_a}{Q_m} \right) \times 3,54 \quad (VII)$$

où la quantité adsorbée Q_a est mesurée pour chaque pression relative et la capacité monomoléculaire Q_m est calculée par application de la loi BET.

Plusieurs auteurs ont proposé des équations donnant t en fonction de P/P_0 , permettant de modéliser les courbes expérimentales obtenues par de Boer. On citera l'équation de Halsey et l'équation de Harkins et Jura. Dans le cadre de ce travail seule l'équation de Harkins et Jura a été utilisée. Cette équation est :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)}} \quad (VIII)$$

L'équation de Harkins et Jura n'est valable que sur une plage de pressions d'équilibre comprise entre 0,05 et 0,8. Pour des pressions relatives d'équilibre inférieures, il y a remplissage des micropores et pour des pressions supérieures, il peut apparaître une condensation capillaire entre les grains. À titre d'exemple, la figure 19 A présente le paramétrage de la courbe représentant l'épaisseur d'une couche multimoléculaire en fonction de la pression relative d'équilibre donnée par de Boer, obtenu à partir des équations de Halsey et Harkins et Jura [LLE-03]. En dehors de la gamme de pressions citée précédemment, ces deux équations ne permettent pas de modéliser la courbe expérimentale de de Boer.

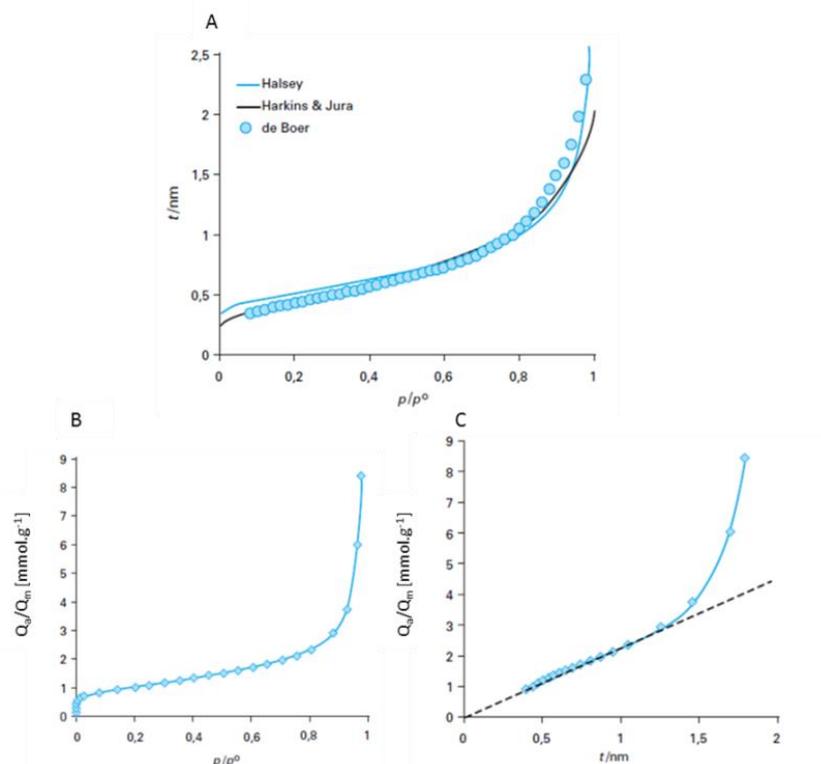


Figure 19 – A : variation de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire en fonction de P/P_0 .
 B : isotherme d'adsorption de N_2 sur le Vulcan®.
 C : sa courbe transformée t obtenue avec l'équation de Harkins et Jura [LLE-03].

La figure 19 B représente l'isotherme d'adsorption de N_2 sur du Vulcan et la figure 19 C sa courbe transformée t obtenue avec l'équation de Harkins et Jura (*VIII*). La quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur contient une partie linéaire. La surface externe (notée $a(t)$) se calcule donc, à partir de la pente de la droite observée (notée $s(t)$ en $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{nm}^{-1}$), par la relation :

$$a(t) = 0,0346 \times s(t)$$

- **Commentaire sur la méthode t**

L'expérience montre que ce n'est que dans le domaine des pressions relatives supérieures à 0,15 que l'on peut noter une concordance des valeurs de t obtenues avec des adsorbants non poreux de différente nature chimique. Dans le domaine des pressions relatives d'équilibre inférieures à 0,15 correspondant à la formation de la couche monomoléculaire, la courbe $t = f(P/P_0)$ varie d'un adsorbant non poreux à l'autre. Comment nous l'avons déjà indiqué, l'adsorption qui s'effectue aux pressions relatives les plus faibles met en jeu des interactions spécifiques au couple adsorbat/adsorbant : celles-ci ne peuvent donc pas être prises en compte dans une équation

générale ou universelle. C'est pourquoi les courbes transformées t ne passent pas toujours par l'origine ; c'est ce que l'on observe habituellement avec des adsorbants microporeux. Le calcul de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire repose sur l'application de la théorie BET dont les hypothèses précédemment citées sont contestables.

V.2.2. Caractérisation de la mésoporosité

L'évolution de la mésoporosité (largeurs de pore comprises entre 2 et 50 nm) d'un solide est fondée sur le concept de la condensation capillaire et l'application de l'équation de Kelvin. Tous les algorithmes utilisant l'analyse des données d'adsorption supposent que les pores sont rigides et de forme bien définie. On considère souvent que les mésopores sont soit des cylindres régulièrement répartis, soit des fentes parallèlement disposées. Mais, les matériaux présentant ces caractéristiques géométriques sont peu nombreux et il est important de garder à l'esprit que la plupart des adsorbants sont composés de pores interconnectés de formes irrégulières (système poreux complexe).

- **Loi de Kelvin**

Cette relation relie la pression de vapeur P en équilibre avec une surface liquide contenue dans un pore cylindrique au rayon r_K (appelé rayon de Kelvin) de ce pore selon l'équation :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma V}{r_K RT} \cos \theta \quad (IX)$$

où:

- γ : tension de surface du liquide (ici le gaz adsorbé et condensé) sur la surface,
- V : volume molaire de l'adsorbat sous forme liquide,
- θ : angle de contact liquide/surface. Il est généralement considéré un mouillage parfait, soit $\cos \theta = 1$ (idéalement $\theta = 0$ quand l'isotherme se termine asymptotiquement à la droite de saturation, $P/P_0 = 1$, quand il coupe cette droite en toute rigueur $\theta \neq 1$).

Pour l'azote adsorbé à 77,3 K, le rayon r_K en cm du pore cylindrique est ainsi défini par :

$$r_K = - \frac{0,415}{\log\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

Si, au-dessus d'un corps poreux, on augmente progressivement la pression relative d'une vapeur jusqu'à la pression de vapeur saturante, il y a d'abord adsorption sur la surface poreuse puis condensation capillaire dans les plus petits pores puis dans les pores de plus en plus grands. Il en est de même pour l'isotherme de désorption où, lorsque la pression relative diminue, ce sont d'abord les plus gros pores qui se vident de leur condensat.

- **Méthode Barrett, Joyner et Halenda**

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution en tailles des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, souvent appelée méthode BJH [BAR-51]. Elle implique essentiellement qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption – désorption de diazote à 77,3 K, de type IV, dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type H₁ ou H₂ (cf. annexe 1).

Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- la texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie,
- l'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane,
- l'équation de Kelvin (**IX**) est applicable sur tout le domaine mésoporeux,
- il est généralement admis que la surface de l'adsorbant déjà recouverte d'azote adsorbé est parfaitement mouillante, c'est-à-dire que l'angle de contact θ est nul,
- le remplissage d'un pore est indépendant de sa localisation dans le réseau poreux,
- la condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà couvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement (nous utiliserons l'équation de Harkins et Jura (**VIII**)).

Le principe de la méthode BJH repose sur une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. On définit des intervalles de pression relative et l'on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de tailles de pore (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse), d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé (zone de l'hystérèse dans l'isotherme de type IV : $P/P_0 = 0,4 - 1$). Connaissant une loi permettant d'évaluer t (modèle t), la loi de Kelvin, et en ayant fait une hypothèse sur la forme des pores, on peut alors calculer par récurrence le rayon du pore, l'aire de paroi et le volume de chaque catégorie de pores. Dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon du pore r_p est relié au rayon de Kelvin r_K par la relation :

$$r_p = r_K + t$$

Le volume désorbé est calculé par la relation suivante :

$$\Delta V_{\text{désorbé}} = V_{\text{condensation capillaire}} + \Delta t \cdot A_{\text{pore interne}}$$

La surface totale obtenue par la méthode BJH doit être similaire à la surface externe obtenue par la méthode t -plot pour des échantillons mésoporeux. Dans le cas où la surface totale obtenue par la méthode BJH est différente de la surface externe obtenue par la méthode t -plot, cela signifie que l'échantillon ne possède pas de mésopores.

V.2.3. Caractérisation de la microporosité

Si la largeur du pore est de l'ordre de quelques diamètres moléculaires, son remplissage s'effectue aux très faibles pressions relatives ($P/P_0 = 10^{-7}$). Ce remplissage microporeux est associé à l'accroissement de l'énergie d'interaction adsorbant – adsorbat. Différentes méthodes permettent de déterminer le volume microporeux comme la méthode alpha s, la méthode de Dubinin-Stoeckli ou encore la méthode de Horvath et Kawazoe (HK). Dans ce travail, seule la méthode HK a été utilisée. Elle est en effet couramment employée pour caractériser la distribution en tailles des micropores dans le cas des échantillons de CNTs [AGN-04], [DU-02].

- **Méthode de Horvath et Kawazoe**

L'approche de Kelvin a montré sa très grande efficacité pour des systèmes mésoporeux. En revanche, elle échoue dans le cas de système microporeux. Plusieurs raisons sont évoquées pour justifier cette limite : tout d'abord l'équation de Kelvin s'appuie sur les propriétés de l'adsorbat liquide, par ailleurs elle suppose que, exceptées pour les molécules directement adjacentes, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction avec les parois des pores. Cette hypothèse, valable pour les larges pores, n'est pas réaliste pour les petits pores dans lesquels le potentiel adsorbat – adsorbant est non nul dans tout le volume du pore. Schématiquement, la méthode d'Horvath et Kawazoe (HK) étend l'équation de Kelvin en modélisant les molécules adsorbées comme un fluide influencé par un champ potentiel moyen uniforme. Cette méthode est utilisée pour estimer la répartition de tailles des micropores [HOR-83]. Elle a été initiée pour exploiter des isothermes obtenues avec le diazote sur des tamis moléculaires possédant des pores en forme de fente. Elle a été ensuite étendue aux pores cylindriques (extension de Saïto et Foley [SAI-91]) et sphériques pour des systèmes Ar ou N₂ sur des zéolithes ou des aluminophosphates [CHE-95].

L'idée de base ici est que la pression relative P/P_0 nécessaire pour remplir un pore de taille et de forme donnée est directement reliée à l'énergie d'interaction adsorbat/adsorbant :

$$RT \ln \frac{P}{P_0} = f(\phi(z)) \quad (X)$$

Avec $\phi(z)$: potentiel d'interaction de type Lennard-Jones d'une molécule de gaz adsorbée à une distance z de la surface solide. Ce potentiel est fonction des caractéristiques du solide et du gaz.

Pour modéliser ce potentiel d'interaction pour une molécule et un feuillet de graphite, Horvath et Kawazoe utilisent la fonction potentielle suivante :

$$\phi(z) = k \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 + \left(\frac{\sigma}{W-z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{W-z} \right)^4 \right] \quad (XI)$$

où :

- k , ζ et z : paramètres propres au couple adsorbat/adsorbant,
- W : largeur du pore [cm].

En utilisant les propriétés physiques du diazote et du carbone, ils établissent une relation entre la pression relative de remplissage des micropores et la largeur W de ces pores qui s'écrit :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{61,23}{(W-0,64)} \left[\frac{1,895 \cdot 10^{-3}}{(W-0,32)^3} - \frac{2,709 \cdot 10^{-7}}{(W-0,32)^9} - 0,05014 \right] \quad (XII)$$

Le modèle HK n'est valable que pour des tailles de pores inférieures à 2 nm.

Les hypothèses relatives à cette méthode sont :

- le gaz se comporte comme un gaz parfait,
- la contribution de l'entropie dans l'énergie libre d'adsorption est négligée devant celle de l'énergie interne,
- les micropores ne peuvent être que complètement vides ou complètement pleins en fonction d'un seuil de pression relative.

Les CNTs étant majoritairement fermés à leurs extrémités et les pores induits par l'agencement en faisceaux étant plutôt en forme de fente (l'espace entre les SWCNTs par exemple), seuls les pores en fente ont été introduits car il nous semble les mieux adaptés à ce type d'échantillon.

Chapitre III : Techniques expérimentales

Pour une caractérisation fine des propriétés structurales et de surface des échantillons, un faisceau de techniques complémentaires a été utilisé. Ce chapitre présente chacune d'entre elles et débutera par une méthode de caractérisation peu répandue pour les CNTs : la volumétrie d'adsorption. L'avantage majeur est qu'à l'inverse des techniques plus classiques elle permet une caractérisation à l'échelle macroscopique qui sonde l'échantillon dans son ensemble.

I. Volumétrie d'adsorption

Le principe de cette technique est d'introduire le gaz à adsorber (adsorbat) par injections successives dans un volume étalonné au contact de l'échantillon (adsorbant). A partir de mesures de pressions, la quantité de gaz adsorbé est déduite en appliquant la loi de Mariotte : $n = PV/RT$, où n est le nombre de moles en phase gazeuse, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, P et V sont respectivement la pression et le volume du gaz et T est la température. La quantité adsorbée après chaque injection est donnée directement par la différence entre le nombre de moles en phase gazeuse lors de l'introduction du gaz et le nombre restant à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque la phase adsorbée est en équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse. On peut ainsi tracer, à température constante, la quantité adsorbée injection après injection en fonction de la pression d'équilibre.

Pour les mesures d'adsorption de diazote, un appareil commercial a été utilisé, les mesures au krypton ont quant à elles été réalisées sur un banc d'adsorption spécialement conçu et construit au laboratoire.

I.1. Adsorption de diazote

Les mesures ont été réalisées sur un appareil commercial ASAP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosimety System) de Micromeritics. Cet appareil volumétrique utilise les techniques

d'adsorption de gaz afin de déterminer les surfaces spécifiques et les volumes poreux des échantillons étudiés. L'ASAP 2020 est équipé de deux capteurs de pression (1000, 10 mm Hg). Les gaz pouvant être utilisés pour les mesures de physisorption sont le diazote, l'argon, le krypton ou le dioxyde de carbone. Les logiciels d'exploitation offrent la possibilité de tracer les isothermes à partir d'une pression d'équilibre basse, de calculer les surfaces spécifiques, notamment par le modèle BET, et de déterminer les distributions de tailles de pores par les méthodes HK ou BJH.

Le protocole de mesure est le suivant : un volume de gaz à température et pression connues est mis en contact avec un échantillon préalablement dégazé (4h à 400°C pour les échantillons de CNTs). On fixe une consigne de pression dans la cellule de mesure. Un test d'équilibre sur un temps déterminé va ensuite être effectué. Si le test est satisfaisant, la quantité de gaz adsorbée est calculée à partir de la différence de pression dans la cellule de mesure avant et après l'équilibre. Les principaux paramètres opératoires vont être ici le volume de gaz pour chaque envoi élémentaire (qui est fonction de la capacité d'adsorption de l'échantillon) et le nombre de points expérimentaux. La quantité d'échantillon dans la cellule doit être suffisamment importante pour éliminer les erreurs expérimentales : on estime qu'il faut avoir au moins 10 m² de surface dans la cellule pour l'adsorption de diazote. Cette quantité ne doit pas être non plus trop importante, car cela pourrait entraîner des problèmes de dégazage et de gradient de pression.

Pour les échantillons de nanotubes de carbone monoparois synthétisés par la méthode HiPco, la masse optimale pour les mesures a été estimée aux alentours de 30 mg.

I.2. Adsorption de krypton

I.2.1. Présentation du dispositif expérimental

L'appareil utilisé pour la détermination des isothermes est de type volumétrique classique, son schéma de principe est représenté sur la figure 20. A l'exception de la cellule d'adsorption qui est en quartz, afin de pouvoir porter la température des échantillons à des valeurs de l'ordre de 600°C lors du dégazage, l'appareil est entièrement en pyrex. Les canalisations ont une section interne de 6 mm de diamètre et toutes les parties sont séparées par des robinets à soufflet métallique. Cet appareil comprend quatre parties principales : la cellule d'adsorption dans laquelle se trouve l'échantillon à caractériser, le système de pompage, les jauges de pression et la réserve de gaz.

L'ensemble peut être divisé en deux parties selon le matériau utilisé :

- Une partie principale maintenue à la température ambiante durant l'adsorption et dont le volume interne est notée V_{α} . Cette partie comprend les réserves de gaz, les jauges et le système de pompage.
- La deuxième partie contient la cellule d'adsorption dont le volume interne est dénommé V_{β} .

L'étalonnage des volumes V_{α} et V_{β} s'effectue par détente d'hélium à l'aide d'un volume étalon.

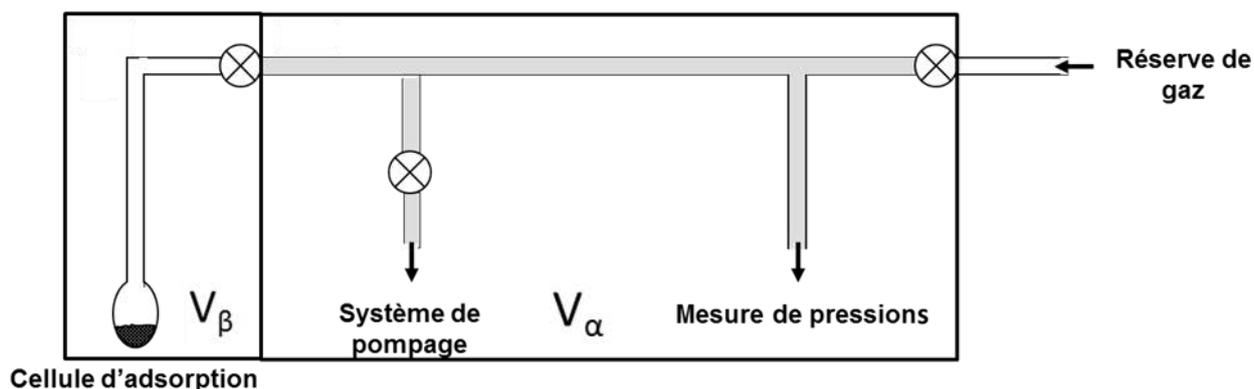


Figure 20 - Schéma représentant le banc d'adsorption utilisé pour les mesures de volumétrie au krypton.

- **Groupe de pompage**

Le rôle du système de pompage est de maintenir l'appareil sous un vide secondaire inférieur à 10^{-6} Torr ($\sim 10^{-4}$ Pa). Il comporte une pompe primaire (pompe à palettes) permettant d'amorcer le fonctionnement d'une pompe secondaire à diffusion de mercure. Un piège plongé dans un vase Dewar rempli d'azote liquide permet de limiter la condensation du mercure dans la cellule d'adsorption.

- **Jauge de MacLeod**

Toutes les mesures relevées pour le tracé des isothermes d'adsorption ont été obtenues avec des jauges de MacLeod. Son principe de mesure est fondé sur la loi de Boyle-Mariotte (à température constante, pression x volume = constante). Le gaz (dont la pression P est à déterminer), est enfermé dans un volume étalonné puis comprimé par élévation du mercure dans un tube de faible section. On détermine alors le volume et la surpression du gaz comprimé dans le tube pour en déduire la pression P. Le banc de volumétrie sur lequel ont été réalisées les mesures est constitué de deux jauges de MacLeod offrant des gammes de pressions différentes dépendant

de leur volume. La moins volumineuse nous permet de mesurer précisément les basses pressions (de 10^{-6} Torr à 10^{-2} Torr) et la deuxième les pressions plus élevées (jusqu'à 10 Torr). En outre, l'étalonnage ne dépend que de la température et des volumes avant et après compression. Il n'est donc pas nécessaire de recalibrer régulièrement ces jauges à la différence des appareils fonctionnant par des mesures électriques (jauges de Pirani ou capteurs capacitifs). Par contre, ce type de jauges présente plusieurs inconvénients. Le principal est la présence dans l'appareil de mesures de fines gouttelettes de mercure sur les parois. Lorsque la cellule de mesure est piégée à la température de l'azote liquide, ces fines gouttelettes peuvent venir se condenser sur l'échantillon. De plus, la pression minimale à l'intérieur de l'appareil correspond à la pression de vapeur saturante du mercure. Par ailleurs, les mesures ne sont pas instantanées : la pression n'est connue qu'après la montée du mercure jusqu'à un niveau de référence dans le tube de faible section. Le réglage précis de ce niveau demande un temps de l'ordre d'une minute. L'automatisation de ce type de jauge est difficilement envisageable. Enfin, la jauge doit être en verre pour visualiser le niveau de mercure dans le tube ; la jauge est ainsi fragile et le risque de déversement de mercure en cas de casse n'est pas exclu.

I.2.2. Optimisation de l'appareil pour une remontée de pression minimale

Le banc d'adsorption que nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse est un montage qui a été spécialement conçu et construit initialement au laboratoire dans les années 1980. Dans un souci de qualité et de précision des mesures, une phase préliminaire de « remise à neuf » a été réalisée avant de mener cette étude. En effet, pour que ce type de montage soit opérationnel et pour que la construction d'une isotherme soit fiable, il est impératif de maintenir un vide secondaire aussi stable que possible durant les mesures d'adsorption. Pour cela, il faut minimiser la remontée de pression au sein de l'appareil qui pourrait avoir plusieurs origines. Le dégazage naturel des parois sous vide, les fuites éventuelles ainsi que l'étanchéité des joints ou des raccords font partie des principaux phénomènes sur lesquels nous avons travaillé. Dans un premier temps, des portions de l'appareil inutiles pour nos études ont été supprimées réduisant ainsi son volume total et limitant « le dégazage naturel » des parois. Les portions du montage présentant un grand volume ont également été remplacées par du verre neuf (non pollué). D'anciens robinets à graisse ont été remplacés par des robinets à soufflet métallique permettant d'éviter les contaminations éventuelles liées à l'utilisation de graisse. Et enfin, tous les joints des robinets à soufflet ont été remplacés par des joints en viton, préalablement chauffés sous vide à 130°C , dans une station de

vide annexe, pour limiter leur dégazage ultérieur à température ambiante dans le banc de mesure [PER-73].

I.2.3. Protocole expérimental

- ***Préparation de l'échantillon***

Avant chaque expérience, les échantillons sont dégazés sous une pression inférieure à 10^{-5} Torr directement sur le banc de volumétrie. Ce traitement a pour objectif d'éliminer les impuretés préalablement adsorbées sur la surface des échantillons lors de leur manipulation sous air. Un dégazage efficace doit satisfaire deux conditions : premièrement, la température de dégazage doit être suffisamment haute pour permettre la désorption des impuretés. Deuxièmement, elle ne doit pas être trop élevée pour ne pas détériorer l'échantillon. Une étude préliminaire sur l'optimisation des conditions de dégazage réalisée dans l'équipe sur des nanotubes multiparois montre que les marches des isothermes sont mieux définies lorsque la température et la durée de dégazage sont respectivement de 600°C (873 K) et 6 heures. Au-delà de ces valeurs, il n'y a pas d'amélioration de la distinction des marches et des plateaux sur les isothermes et le risque de détérioration des échantillons augmente. Une fois dégazés, les échantillons ne doivent bien sûr pas être remis à l'air.

- ***Purification du gaz***

Le krypton utilisé pour les mesures est fourni par Air Liquide avec une qualité désignée "N48" : son taux d'impureté (O_2 , CO , CO_2 , N_2) est de l'ordre de 0,002 %. Malgré ce faible taux, il faut encore purifier l'adsorbat avant chaque manipulation, car la plupart de ces impuretés ne se condensent pas aux températures et pressions auxquelles les mesures sont réalisées (température de l'azote liquide : 77,3 K). La purification s'effectue en pompant la vapeur en équilibre avec le krypton condensé à la température de l'azote liquide. Afin d'éliminer les gaz éventuellement piégés dans le condensat, le krypton est ensuite vaporisé totalement (par réchauffement) puis recondensé. Cette opération est répétée quinze fois lors de la première utilisation du krypton (lorsqu'il est extrait de la bombonne Air liquide) puis une dizaine de fois au début de chaque journée de mesures jusqu'à l'obtention de la valeur attendue pour la pression de vapeur saturante du krypton à 77,3 K qui est 1,74 torr (≈ 228 Pa) [MAS-02], [THO-81]. Cette étape est cruciale avant de débiter une isotherme et ne doit pas être négligée. De plus pour s'assurer d'une bonne pureté de gaz durant la manipulation un fil de zirconium chauffé est employé en permanence à

l'intérieur de la réserve de gaz. Les impuretés vont venir se condenser sur ce fil et limiter la pollution éventuelle durant la mesure de l'isotherme.

- **Relevé des mesures**

L'isotherme est déterminée, point par point, en mettant le gaz en contact avec l'échantillon par incréments successifs. La quantité adsorbée entre chaque point est calculée par des mesures de pression. La pression du gaz P_i est d'abord mesurée dans le volume V_α . La pression P_f est ensuite mesurée à l'équilibre dans le volume $(V_\alpha + V_\beta)$ en présence de l'échantillon. La différence entre la pression qui serait obtenue sans échantillon et celle qui est réellement mesurée dans le même volume (P_f) permet ainsi de déterminer la quantité d'atomes ou de molécules qui se sont adsorbés. La quantité totale adsorbée après le $n^{\text{ème}}$ incrément de gaz mis en contact avec l'échantillon est la somme des quantités adsorbées qui est donnée par la formule :

$$V_{ads} = \alpha \sum_{j=1}^{j=n} [P_i(j) - P_f(j)] - \beta P_f(j) \quad (XIII)$$

où :

- V_{ads} : quantité adsorbée exprimée dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) en volume de gaz correspondants ;
- P_i : pression d'introduction dans le volume V_α ;
- P_f : pression d'équilibre dans le volume $(V_\alpha + V_\beta)$;
- α et β : coefficients volumétriques permettant de calculer, à partir des pressions mesurées, les volumes adsorbés dans les CNTP. Ils sont déterminés à partir de l'équation des gaz parfaits et des valeurs des volumes V_α et V_β :

$$\alpha = \frac{V_\alpha \cdot T_{CNTP}}{P_{CNTP} \cdot T_{amb}} \quad \beta = \frac{V_\beta \cdot T_{CNTP}}{P_{CNTP} \cdot T_{amb}}$$

où :

- $T_{CNTP} = 273 \text{ K}$ et $P_{CNTP} = 760 \text{ Torr} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$;
- T_{amb} est la température ambiante.

- **Prise en compte de l'effusion thermique**

Durant les expériences, la cellule d'adsorption est placée dans un Dewar rempli d'azote liquide, tandis que l'appareil de mesure est à la température ambiante. La pression mesurée est alors différente de la pression d'équilibre régnant au-dessus de l'adsorbat dans la cellule. Ceci est plus prononcé à basse pression quand le libre parcours moyen des molécules est plus grand que le diamètre des canalisations. Cet effet est connu également sous le nom de flux thermomoléculaire. Ainsi, pour ne pas fausser le tracé des isothermes, les pressions ont été systématiquement corrigées à l'aide du modèle semi-empirique de Takaishi et Sensui [TAK-63]. La pression P dans la cellule d'adsorption à la température de l'expérience T_e est calculée à partir de la pression P' mesurée à la température ambiante T_{amb} à l'aide de l'équation de Takaishi et Sensui :

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{\left(\sqrt{\frac{T_e}{T_{amb}}} - 1\right)}{(A X^2 + B X + C \sqrt{X} + 1)} \quad (XIV)$$

avec $X = \frac{2 d P'}{(T + T_{amb})}$

où :

- d : diamètre des canalisations de l'appareil (d = 6 mm dans notre cas),
- P : pression en Pascal,
- T : température en Kelvin,
- A, B et C : constantes reliées aux diamètres moléculaires des gaz, indépendantes de la température. Le tableau 2 résume les valeurs de ces constantes pour le krypton.

Tableau 2 - Constantes de Takaishi et Sensui pour le krypton introduites dans l'équation (XIV) [TAK-63].

A (K ² .Torr ⁻² .mm ⁻²)	B (K.Torr ⁻¹ . mm ⁻¹)	C (K ^{1/2} .Torr ^{-1/2} .mm ^{-1/2})
1,45.10 ⁶	1,5.10 ³	13,7

I.2.4. Validation du montage à l'aide d'un échantillon de référence

Afin de valider le nouveau montage, nous avons réalisé une isotherme complète sur un échantillon de référence : le graphite (cf. chapitre II paragraphe II) en suivant le protocole qui vient d'être décrit. L'isotherme obtenue est présentée figure 21.

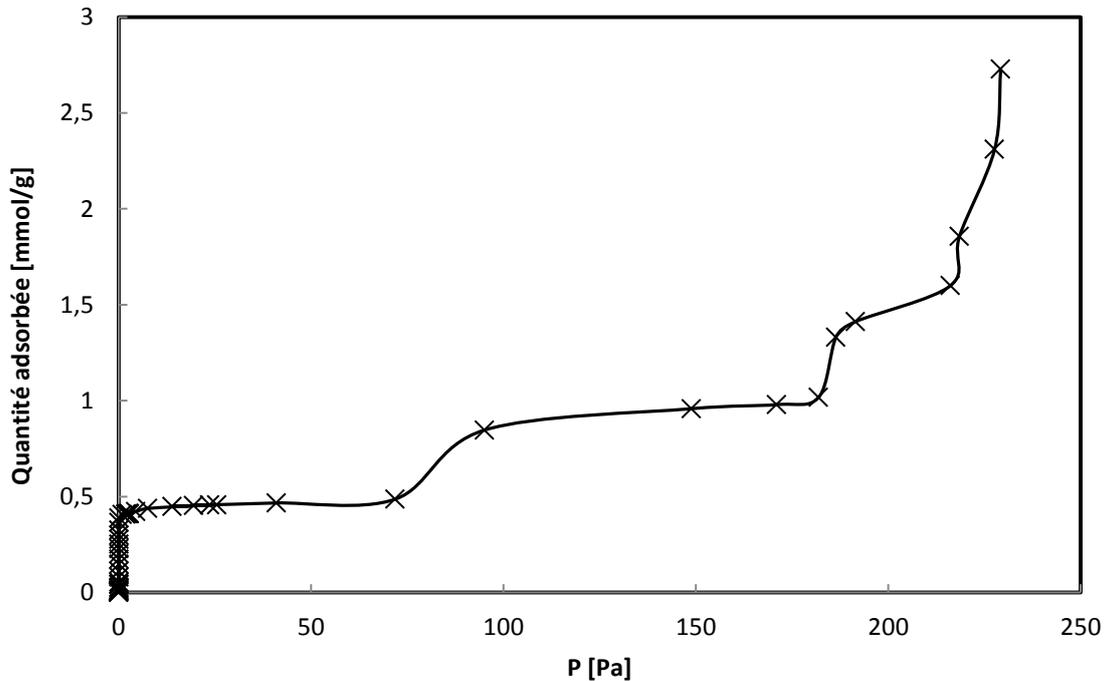


Figure 21 - Isotherme d'adsorption du krypton à 77,3 K sur du graphite micronique plat.

Nous obtenons une isotherme composée de cinq marches verticales représentant la condensation de couches monomoléculaires successives à la surface du graphite. Les pressions respectives de ces cinq marches correspondent aux pressions reportées dans la littérature [THO-81]. Ce résultat montre que les modifications apportées au montage ne perturbent pas les mesures et que sa configuration actuelle permet la réalisation d'isothermes d'adsorption dans des conditions optimales.

II. Microscopies électroniques

II.1. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique particulièrement importante pour l'étude morphologique et structurale des matériaux. Sa résolution est de l'ordre de quelques nanomètres pour des conditions d'observation en mode classique et peut atteindre le dixième de nanomètre en mode haute résolution. Son principe repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons, extraits d'un filament par chauffage et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50 kV à 200 kV) avec l'échantillon à étudier. Cette interaction conduit à l'émission de différents rayonnements. En fonction du type de rayonnement détecté, plusieurs modes d'imagerie peuvent être utilisés. Dans la plupart des cas, ce sont les électrons transmis qui sont détectés puis analysés. Un système de lentilles magnétiques permet de projeter l'image de la zone sondée soit sur un écran phosphorescent (qui transforme l'image électronique en image optique) soit vers un capteur CCD (pour enregistrer l'image sous forme numérique).

Afin d'observer les échantillons de CNTs, nous avons principalement utilisé le mode image en champ clair. Dans ce mode, l'image est formée en sélectionnant une partie des électrons par le positionnement du diaphragme objectif au niveau du diagramme de diffraction. Dans le cas où la taille du diaphragme permet de laisser passer à la fois le faisceau transmis et un faisceau diffracté ou diffusé on parlera de contraste de phase car lié aux interférences entre des faisceaux présentant un déphasage. Le contraste dépend alors du numéro atomique des constituants de l'échantillon. Les éléments lourds apparaissent généralement plus sombres et les éléments légers plus clairs. Ce type d'imagerie permet de différencier aisément les phases carbonées (dont les CNTs) qui apparaissent gris clair sur les images alors que les espèces non carbonées (telles que les impuretés métalliques) apparaissent plus sombres.

Les études ont été réalisées sur un microscope Philips CM 20 (filament LaB₆) à une tension de 200 kV au Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses (SCMEM) de l'UDL (Université De Lorraine) et sur un Jeol ARM 200F à une tension de 80 kV (au centre de compétence Microscopies Electroniques et Microsondes de l'IJL) qui permet de limiter l'endommagement des CNTs pendant les observations. Pour la préparation de la grille, quelques milligrammes d'échantillon sont dispersés dans l'éthanol puis soumis aux ultrasons dans un bain à faible puissance durant 15 min. Une goutte de solution est déposée sur une grille de cuivre

recouverte d'un film de carbone comportant des trous (300 mesh). Pour obtenir un contraste optimal, l'observation de l'échantillon est réalisée dans la mesure du possible dans ces trous.

Les observations par MET ont été réalisées par J. Ghanbaja et S. Migot-Choux.

II.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui fournit des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un échantillon. Cette technique utilise un fin faisceau d'électrons primaires balayant la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la réémission de certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs et permettent de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief de sa surface. Suivant le type de particules analysées (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X) le microscope peut fournir plusieurs types d'imagerie. Dans le cadre de ce travail, nous avons principalement utilisé le mode classique d'observation de la morphologie de la surface par détection des électrons secondaires.

Le microscope utilisé est un microscope HITACHI S4800 FEG (au SCMEM de l'Université de Lorraine). Pour l'observation des échantillons de CNTs, quelques milligrammes ont été déposés sur un porte échantillon et collés sur un ruban adhésif double face. Nos échantillons étant suffisamment conducteurs, aucun traitement de métallisation ne s'est avéré nécessaire.

Les observations ont été réalisées par L. Mouton et S. Mathieu.

III. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à étudier la variation de masse d'un échantillon soumis à une variation de température et ceci sous une atmosphère contrôlée. Cet outil permet d'accéder à des caractéristiques physiques et chimiques propres à l'échantillon comme, par exemple, les températures ou les cinétiques de dégradation du matériau ainsi que sa teneur en composés organiques et inorganiques.

Afin de ne pas perturber les mesures par le niveau d'humidité, un air de qualité industrielle (Air liquide alphas 1) a été utilisé. Toutes les analyses ont été effectuées en suivant le même protocole. L'échantillon, de l'ordre de la dizaine de milligrammes (7 mg au minimum) est placé dans un creuset en platine qui est ensuite introduit dans la chambre d'analyse. Deux cycles de purge sont réalisés afin d'avoir une bonne qualité de l'atmosphère pendant l'analyse. L'échantillon, alors à température ambiante, subit une montée en température à une vitesse de 3°C/min jusqu'à 1000°C sous un flux d'air de 20 ml/min puis il est ensuite refroidi.

Ces analyses ont été réalisées de façon systématique sur les échantillons car elles permettent de quantifier rapidement leur teneur en impuretés métalliques. En effet, la combustion des espèces carbonées étant totale au-delà de 900°C, la quantité d'échantillon restant en fin d'analyse est directement reliée aux impuretés d'origine métallique présentes à ce stade sous forme d'oxydes. L'appareil utilisé est un Setaram SETSYS Evolution 16/18.

IV. Spectroscopies

IV.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil puissant pour l'étude non destructive des propriétés vibratoires, optiques et électroniques des matériaux. Cette technique consiste à observer la diffusion des photons par un échantillon soumis à une excitation monochromatique. Lorsque les photons traversent l'échantillon deux phénomènes peuvent se produire : soit l'énergie cinétique totale est conservée, c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu d'échange d'énergie entre le photon incident et le milieu traversé, on parle de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh ; soit, et c'est le cas pour une très faible partie des photons, un échange d'énergie a lieu et conduit à un décalage en fréquence de la lumière incidente : on parlera de diffusion inélastique ou de phénomène de diffusion Raman. La mesure de ce décalage permet de remonter à certaines propriétés du milieu et notamment à ses propriétés vibratoires. Les modes de vibration dans les CNTs sont extrêmement intéressants étant donné que le spectre varie en fonction de la symétrie (n,m) du nanotube [DRE-05]. En utilisant une longueur d'onde d'excitation convenable, des SWCNTs de diamètres spécifiques et possédant donc des propriétés électroniques différentes peuvent être excités préférentiellement par rapport à d'autres [KAT-99]. De plus, de par leur structure quasi-unidirectionnelle, la réponse des CNTs obtenue par spectroscopie Raman est résonnante, ce qui

présente l'avantage d'amplifier fortement leur signal par rapport à celui des impuretés présentes dans le milieu. De ce fait, la spectroscopie Raman est devenue un outil puissant pour notamment cartographier la distribution des diamètres dans un échantillon et caractériser la qualité structurale des CNTs. A titre d'exemple, la figure 22 présente les spectres Raman obtenus sur un échantillon de SWCNTs synthétisés par la méthode CVD HiPco pour deux longueurs d'onde incidentes différentes.

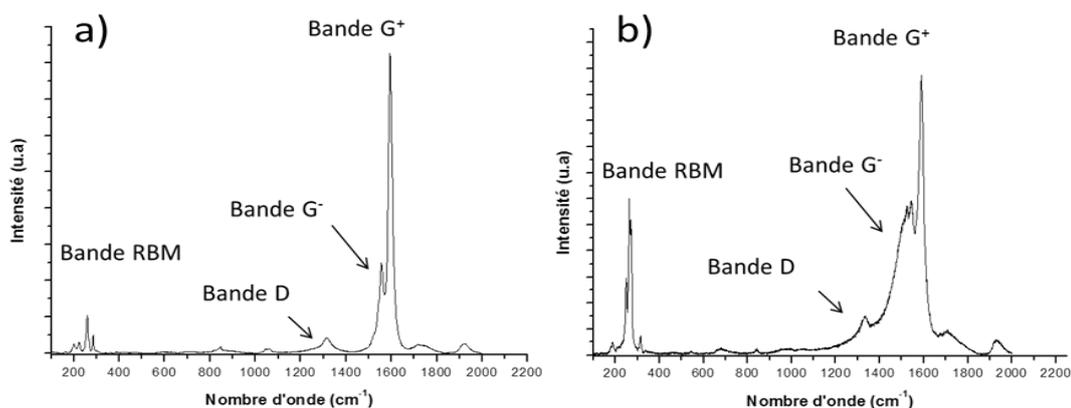


Figure 22 - Spectres Raman typiques de SWCNTs obtenus pour : a) $\lambda=632,8$ nm. b) $\lambda=514,5$ nm.

Dans le domaine $100-2000\text{ cm}^{-1}$, un spectre Raman de SWCNTs comporte trois modes de vibration principaux auxquels nous nous intéressons pour notre étude :

- **Le mode de respiration radial (RBM pour « Radial Breathing Mode »)**, observé entre 100 et 400 cm^{-1} , correspond au déplacement atomique en phase et symétrique de tous les atomes de carbone selon une symétrie radiale (figure 23). La fréquence de ce mode est fonction du diamètre des nanotubes. Le diamètre des tubes isolés peut être exprimé en fonction de la longueur d'onde. Pour les SWCNTs en faisceau, il faut prendre en compte les interactions entre les atomes des différents tubes voisins. Dans ce cas, la relation (XV) [JOR-03] permet de calculer le diamètre des SWCNTs, noté d , en fonction de la position des bandes RBM, notée ω_{RBM} , enregistrées par spectroscopie Raman.

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B \quad (XV)$$

où

- $A = 234 \text{ nm.cm}^{-1}$,
- $B = 10 \text{ cm}^{-1}$.

Le paramétrage de la bande RBM est réalisé à l'aide d'une courbe lorentzienne pour chaque population. L'abscisse du maximum de la courbe donne la position ω_{RBM} .

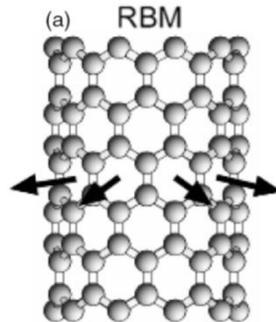


Figure 23 - Mode de vibration radial [JOR-03].

- **La bande de défauts ou de désordre (bande D pour « disorder-induced band »)**, observée autour de $1320\text{-}1340 \text{ cm}^{-1}$, est caractéristique des matériaux carbonés dont l'hybridation est de type sp^2 , tels que le graphite et les CNTs dans lesquels il y a présence de défauts. Il est admis que son intensité augmente lorsque le nombre de défauts dans l'échantillon augmente [DIL-05].

- **Le mode de vibration tangentielle (bande G)**, est généralement observé autour de 1590 cm^{-1} pour les CNTs n'ayant pas subi de modification forte de leur structure électronique. Il correspond aux élongations C-C dans les nanotubes (figure 24). Selon la nature électronique des nanotubes de carbone (semi-conducteurs ou métalliques), nous avons des profils différents qui se manifestent souvent en deux composantes principales G^+ et G^- . Pour la longueur d'onde $632,8 \text{ nm}$ (cf. figure 22.a)), les SWCNTs sondés sont de type semi-conducteur : G^+ et G^- ont des profils symétriques, ils ont été paramétrés par des courbes lorentziennes. En revanche pour la longueur d'onde de $514,5 \text{ nm}$ (cf. figure 22.b)), les SWCNTs sont métalliques et une composante asymétrique est observée à gauche de le bande G, elle a été paramétrée par une courbe de type Breit-Wigner-Fano (BWF) [BRO-01].

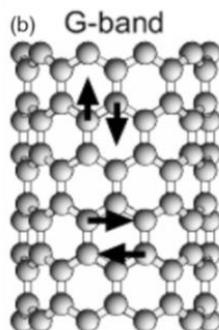


Figure 24 - Mode de vibration tangentiel [JOR-03].

Le rapport des intensités des bandes D et G, noté (D/G), est couramment utilisé pour caractériser l'état de cristallinité des nanotubes de carbone [JOR-03], [DIL-05]. Nous avons utilisé ce rapport pour caractériser l'endommagement des CNTs par introduction de défauts structuraux après les différents traitements chimiques réalisés (purification, recuits...). Afin d'éviter l'augmentation artificielle de l'aire de la bande G avec la présence de la composante BWF, nous calculons le rapport D/G en utilisant la composante G^+ , dont l'aire n'est pas modifiée par la présence de SWCNTs métalliques. Pour tous les échantillons de SWCNTs, le rapport des intensités I_D/I_{G^+} est obtenu en divisant l'aire de la bande D par l'aire de la composante G^+ .

Les échantillons ont été préparés suivant le protocole suivant : quelques milligrammes de poudre de nanotubes sont dispersés dans l'éthanol et soumis aux ultrasons pendant quelques minutes. Une goutte de cette solution est ensuite déposée sur une lame de verre puis séchée à température ambiante. La lame de verre est ensuite placée sous un microscope optique (objectif x50) et illuminée par un faisceau laser de diamètre de l'ordre de 5 μm et de longueur d'onde choisie (633,8 nm ou 514,5 nm). L'analyse Raman des CNTs (échantillons très adsorbants) nécessite de diminuer la puissance incidente par des filtres optiques pour éviter tout échauffement lors de l'enregistrement du spectre et ainsi écarter une éventuelle modification de la structure des CNTs. Dans un souci de reproductibilité des résultats, au minimum trois spectres sur trois zones différentes sont enregistrés pour chaque échantillon. Une fois enregistré, chaque spectre est paramétré, comme mentionné précédemment, à l'aide du logiciel Fityk après soustraction d'une ligne de base.

Toutes nos mesures 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.

IV.2. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique de caractérisation locale et non destructive qui repose sur la possibilité d'émission puis d'absorption sans recul d'un photon γ par des noyaux de même nature dans un réseau cristallin. A partir de l'étude d'un composé par spectroscopie Mössbauer, il est possible de déterminer les paramètres hyperfins : déplacement isomérique (δ), éclatement quadripolaire (Δ), champ hyperfin (H) qui nous permettent alors de caractériser le degré d'oxydation de l'atome sondé, la distribution de charge autour de cet atome et l'existence ou non d'un ordre magnétique. Cette technique est principalement connue pour l'étude du fer mais est potentiellement applicable à toute espèce chimique présentant un spin nucléaire non nul.

Le spectre Mössbauer est constitué d'un ensemble de multiplets dont la forme et la position (déplacement chimique) est à la fois caractéristique du nombre d'oxydation, mais aussi de la nature et de la géométrie des plus proches voisins de l'élément chimique étudié.

Pour notre étude, cette technique a été utilisée pour caractériser les particules d'origine métallique des échantillons de nanotubes de carbone monoparois (HiPco). Elle a permis de déterminer la nature chimique des composés du fer issus des catalyseurs (fer métallique, oxydes, carbures) dans les échantillons à l'état brut, puis après chaque traitement effectué.

Les études de spectroscopie Mössbauer ont été réalisées sur un spectromètre ORTEC (EG et G) à accélération constante. Un cryostat à bain d'hélium permet des enregistrements de 300 K à 4,2 K.

L'acquisition et l'interprétation des spectres ont été réalisées par B. Malaman.

IV.3. Spectroscopie de photoélectrons X

Le principe est fondé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'impact d'un faisceau monochromatique de photons X. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, correspondant aux niveaux d'énergie d'excitation des électrons de cœur, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés à partir de l'aire des pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs déplacements chimiques, car les électrons photo émis sont en interaction faible avec le nuage des électrons de valence. Pour les CNTs, cette technique peut se révéler très utile pour déterminer notamment la présence ou non de liaisons covalentes entre les carbones des parois des CNTs et des groupements fonctionnels suite à certains traitements chimiques (purification, recuit...).

Pour l'analyse, les échantillons étudiés sont collés sur un porte échantillon par du scotch graphite et pressés sous 7 tonnes.

Les études ont été réalisées en collaboration avec F. Le Normand de l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes (INESS) de l'Université de Strasbourg.

V. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation non destructive couramment employée pour déterminer la structure cristalline d'un matériau. En effet, la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible.

L'appareil sur lequel ont été réalisées les mesures est un diffractomètre X'Pert Pro MPD équipé d'un goniomètre vertical en configuration θ - θ . Les mesures sont effectuées avec une anode de cuivre et un faisceau monochromatique $K_{\alpha 1} = 1,54056$ angströms. La détection est assurée par un X'Celerator permettant de faire des acquisitions de haute qualité en peu de temps. Les échantillons pulvérulents sont déposés sur un spinner en silicium (111) en position horizontale. Le porte échantillon est mis en rotation et le diffractogramme est enregistré sur une plage angulaire de 20° à 100° pendant 14 heures.

Les mesures ont été réalisées en collaboration avec le centre de compétence X GAMMA de l'IJL et en particulier avec G. Medjahdi.

VI. Mesures magnétiques

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre commercial de type PPMS 9T de chez Quantum Design.

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

Les mesures magnétiques ont été acquises et traitées en collaboration avec C. Bellouard (IJL, centre de compétence magnétisme).

VII. Conclusion

Ce chapitre a permis de rappeler le principe de mesure et de préciser les conditions expérimentales employées pour chacune des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. Leur complémentarité au niveau de la nature des informations obtenues et des échelles sondées va permettre une caractérisation poussée des échantillons.

Les techniques classiques pour les CNTs qui sont la microscopie (MET et MEB) et l'analyse thermogravimétrique vont être utilisées pour une caractérisation des échantillons dans leur ensemble (i.e. les CNTs et leurs impuretés) aux échelles microscopique et macroscopique respectivement. Les techniques spectroscopiques, XPS et Raman, vont permettre l'étude spécifique des espèces carbonées. Les espèces d'origine métallique quant à elles seront identifiées et quantifiées par l'association de la diffraction des rayons X, la spectroscopie Mössbauer et les mesures magnétiques. Enfin, l'influence des traitements chimiques sur les surfaces des CNTs et, en particulier, des faisceaux de SWCNTs sera analysée qualitativement et quantitativement à l'aide de la volumétrie d'adsorption (de diazote et de krypton).

Chapitre IV : Purification, recuit et désassemblage d'échantillons de CNTs

PARTIE A

Purification d'échantillons de nanotubes de carbone mono et multi-feuillets

La partie A de ce chapitre sera consacrée à la purification d'échantillons de CNTs par une méthode peu commune développée au laboratoire qui consiste en un traitement thermique sous flux de dichlore. La première partie consistera à caractériser un échantillon de SWCNTs de type HiPco. L'accent sera mis sur l'identification des particules catalytiques résiduelles et leur quantification. Après une description de la méthode de purification utilisée et du mécanisme mis en jeu, les propriétés structurales et de surface des échantillons purifiés seront étudiées. La partie suivante portera sur l'étude de l'effet de traitements thermiques réalisés sous vide dans des conditions identiques à celles utilisées pour les traitements de purification. Le but de ces traitements est de distinguer les effets thermiques des effets chimiques propres à l'utilisation de dichlore lors du processus de purification. Dans la dernière partie, l'efficacité de la méthode de purification sous flux de dichlore sera testée sur des échantillons multi-feuillets et double-feuillets.

I. Caractérisation de l'échantillon brut

Une caractérisation précise de l'échantillon brut est nécessaire à une bonne analyse et une compréhension des mécanismes mis en jeu lors des traitements ultérieurs de purification et de désassemblage des faisceaux. En particulier, une étude poussée des échantillons en vue de l'identification des espèces d'origine métallique a été effectuée grâce à la mise en œuvre d'un faisceau de techniques complémentaires. L'échantillon étudié a été produit par la méthode CVD HiPco (cf. chapitre I paragraphe II.2) et provient de la société NanoIntegris, il sera noté HiPco-brut.

I.1. Etudes qualitative et quantitative de l'échantillon

L'échantillon a tout d'abord été caractérisé par microscopie électronique en transmission. Les images de microscopie obtenues à plusieurs grossissements sont présentées figure 25.

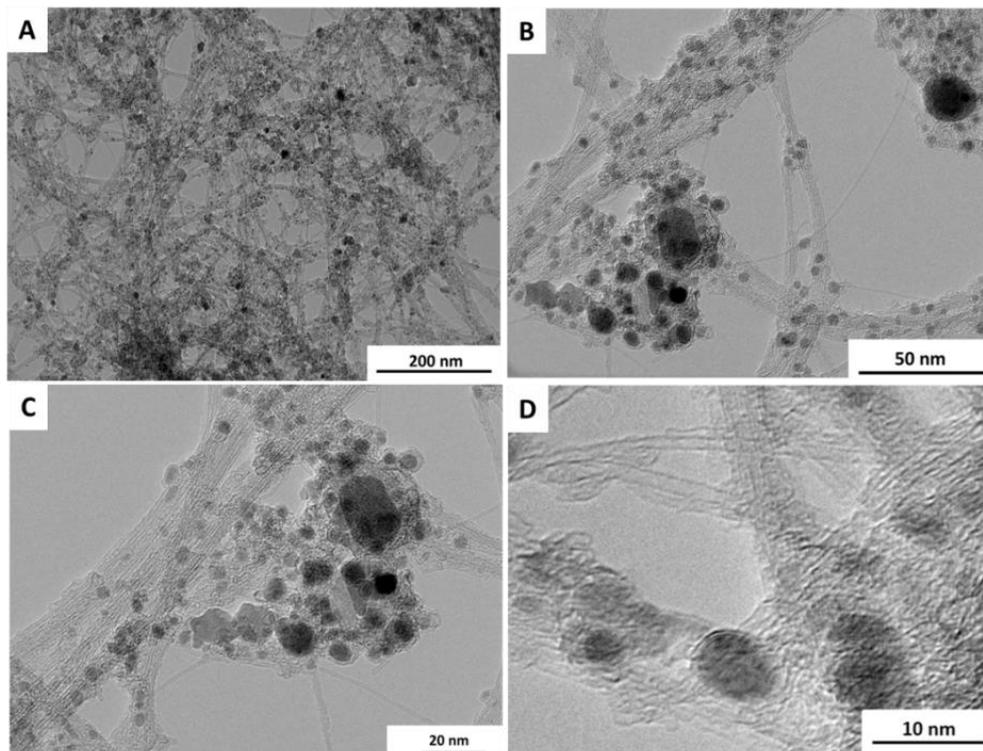


Figure 25 – Images de MET obtenues sur l'échantillon HiPco-brut à différents grossissements.

A faible grossissement (figure 25 A), l'aspect très hétérogène de l'échantillon est mis en évidence. Les SWCNTs coexistent avec des particules sphériques d'origine métallique, dérivées du catalyseur, qui apparaissent sombres sur les images. Le regroupement des nanotubes en faisceaux est également observé. Les plus forts grossissements (figure 25 B, C et D) permettent de distinguer plus en détail la surface des CNTs et des particules d'origine métallique. Sur certaines images, les coques de carbone entourant ces dernières sont visibles (figure 25 D).

Afin de déterminer la taille de ces particules résiduelles catalytiques, une étude statistique effectuée en utilisant le logiciel Image J a été réalisée sur 100 particules. Elle a mis en évidence la présence de deux populations. La première, représentant la majeure partie des particules, a une distribution en diamètres centrée sur 5 nm. La deuxième population est formée de particules de plus grosse taille dont le diamètre moyen est de 20 nm.

La figure 26 représente le thermogramme obtenu pour l'échantillon HiPco-brut. Afin de visualiser plus facilement les températures de combustion des espèces, la dérivée de la variation de la masse en fonction du temps est également tracée.

Les thermogrammes typiques obtenus sur les échantillons de CNTs présentent trois zones distinctes. La première, à basse température, témoigne d'une prise de masse correspondant à l'oxydation du fer métallique de l'échantillon. Une dilatation de l'échelle des ordonnées du thermogramme entre 20°C et 400°C (figure 26) met en évidence cette prise de masse. La seconde est une perte de masse de bien plus grande amplitude aux alentours de 320°C qui correspond à la combustion des espèces carbonées (CNTs et coques carbonées) qui est totale à partir de 600°C. Globalement, l'échantillon subit donc une perte de masse importante. Les conditions de l'expérience ne permettent pas de distinguer les différentes phases carbonées de l'échantillon ce qui explique que nous n'observons qu'une perte de masse principale à cette température. Enfin, le plateau en fin d'analyse permet de connaître la teneur en particules d'origine métallique présentes sous la forme d'oxydes métalliques dans l'échantillon à l'issue de l'ATG, qui est dans ce cas de 44,73 % en masse.

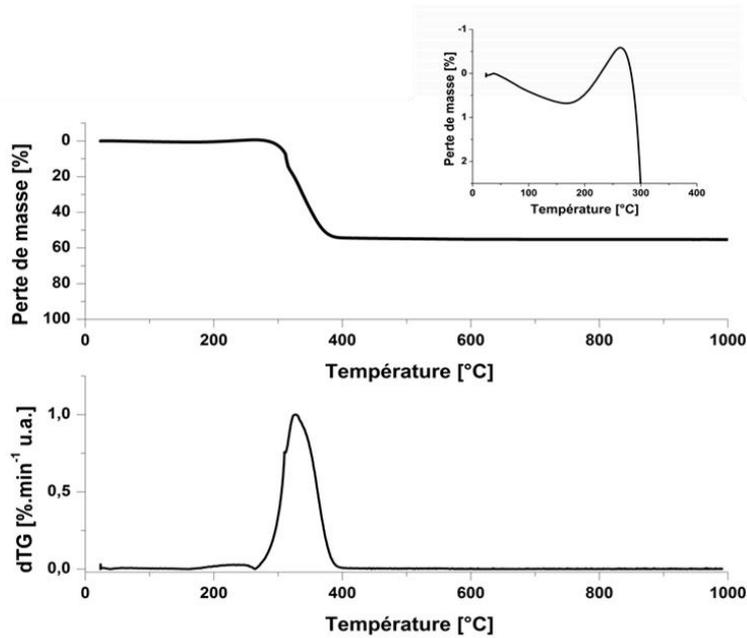
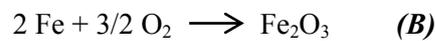


Figure 26 - Thermogramme obtenu par ATG sous air sec pour l'échantillon HiPco-brut.

En supposant, en première approximation, que tout le fer initialement présent dans l'échantillon se trouve sous forme de fer métallique et que, à l'issue de l'analyse, les 44,73 % (tableau 3) de cendres récoltées correspondent à de l'oxyde ferrique (Fe_2O_3), la quantité de fer métallique initialement présente dans l'échantillon peut être déduite selon :



D'où l'équivalence en nombre de moles : $n_{\text{Fe}} = 2 n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

$$m_{\text{Fe}} = 2 \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} M_{\text{Fe}} = 31,26 \%$$

Le pourcentage massique en fer métallique obtenu est de 31,26 %, qui est la valeur couramment donnée pour ce type d'échantillons CVD. Les résultats extraits du thermogramme sont répertoriés dans le tableau 3.

Tableau 3 - Valeurs extraites du thermogramme de la figure 26.

Température de combustion des espèces carbonées [°C]	Teneur massique en oxydes métalliques [%]	Teneur massique en fer métallique [%]
320	44,73	31,26

Il est également intéressant de calculer la prise de masse relative, notée Δm_1 , associée à l'équation **(B)**.

$$\Delta_{m_1} = \frac{m_{finale} - m_{initiale}}{m_{initiale}} = \frac{m_{Fe_2O_3} - m_{Fe}}{m_{Fe}} = 0,43$$

La prise de masse de 0,8 % relevée sur le thermogramme figure 26 est donc très faible par rapport au pourcentage massique de fer métallique calculé. Si effectivement tous les composés d'origine métallique initialement présents dans l'échantillon brut se trouvaient sous forme de fer métallique, la prise de masse devrait être bien plus élevée (43 %). Ceci souligne la présence dans l'échantillon d'espèces dérivées du fer de différente nature. Ces impuretés peuvent être du fer métallique mais aussi des carbures et des oxydes inertes à basse température. Ces aspects sont reportés dans la littérature, mais il n'y a cependant pas accord sur la quantité de chacune de ses espèces [CHA-09], [BIT-11]. Dans la suite de ce travail, nous nous sommes attachés à éclaircir ce point.

I.2. Identification de la nature des particules catalytiques résiduelles

Des analyses par diffraction des rayons X, spectroscopie Mössbauer et mesures magnétiques ont été réalisées. La combinaison de ces trois méthodes permet une caractérisation poussée des particules résiduelles catalytiques et une compréhension des phénomènes qui ont lieu lors du traitement de purification. Cette étude va notamment permettre d'affiner les hypothèses sur la quantification des impuretés par ATG.

I.2.1. Diffraction des rayons X

Tous les diffractogrammes ont été enregistrés avec de longues durées d'exposition (14h). Ces conditions ont été choisies en raison de la faible dimension des particules minérales et de la teneur métallique parfois faible qui ont tendance à conduire à des raies de diffraction larges ainsi qu'à un fort fond continu. Le diffractogramme de l'échantillon HiPco-brut est présenté figure 27.

Le diffractogramme de l'échantillon brut révèle principalement la présence d'oxyde de fer (hématite α -Fe₂O₃). L'indexation du pic centré sur 44,5° est plus délicate. Ce dernier peut correspondre soit à la présence de carbures de fer Fe_xC_y (principalement cémentite Fe₃C ou carbure de Hägg Fe₅C₂) soit à la présence de fer α (de structure cubique centré) ou enfin résulter d'un mélange de ces phases. Ainsi la DRX seule ne permet pas d'identifier avec certitude l'ensemble des phases en présence.

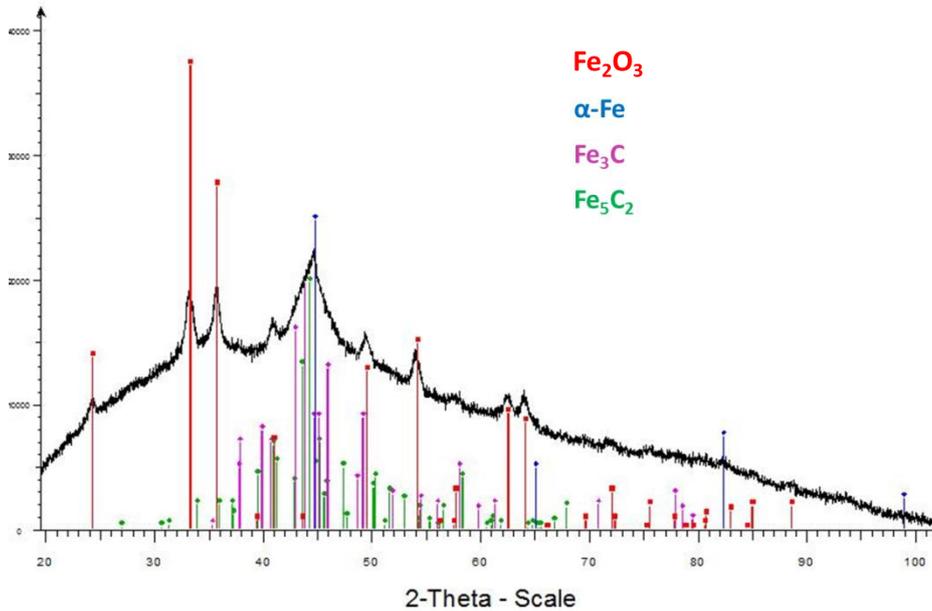


Figure 27 – Diffractogramme de l'échantillon HiPco-brut indexé sur la base de données ICDD. ($\lambda_{CuK\alpha}$)
 α -Fe : n° 00-006-0696, α -Fe₂O₃ : n° 01-073-2234, Fe₃C : n° 00-034-0001, Fe₅C₂ : n° 00-036-1248.

I.2.2. Spectroscopie Mössbauer

Pour une bonne compréhension et analyse des spectres Mössbauer qui vont suivre, il est nécessaire de définir la notion de superparamagnétisme.

Le phénomène de superparamagnétisme (figure 28) peut être décrit simplement comme un état magnétique particulier de très petites particules. En principe, n'importe quel matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique subit une transition vers un état paramagnétique au-dessus de sa température de Curie (T_C). Le superparamagnétisme est un état intermédiaire entre l'état paramagnétique et ferromagnétique, car il révèle localement un ordre ferromagnétique dans un grain mais peut être vu comme paramagnétique à longue distance. Le superparamagnétisme apparaît à une température inférieure à la température de Curie du matériau. Lorsque les dimensions d'une particule atteignent l'échelle du nanomètre, les effets de la température et du temps sur le moment de la particule deviennent cruciaux (cf. annexe 2). L'état superparamagnétique apparaît dans des grains qui sont constitués d'un seul domaine magnétique (diamètres de grains compris entre 3 et 50 nm). Dans ces conditions, on peut considérer que l'aimantation du grain est en fait un seul moment magnétique, somme de tous les moments magnétiques portés par le grain. Ceci est appelé « l'approximation macro-spin ». Au-dessus de T_C , le matériau est paramagnétique, c'est à dire qu'en l'absence de tout champ magnétique, les moments magnétiques sont dirigés aléatoirement et leur somme est nulle à l'échelle macroscopique. Lorsque la température diminue sous T_C , le matériau s'ordonne et entre dans son état superparamagnétique. Tous les moments s'alignent dans un même grain et le matériau

présente une aimantation non nulle. En abaissant encore la température sous une température dite de blocage (T_B) les moments portés par chaque monodomaine s'ordonnent entre eux : le matériau est dans son état ferromagnétique. Un comportement superparamagnétique peut être observé par magnétométrie (aimantation en fonction de la température ou du champ).

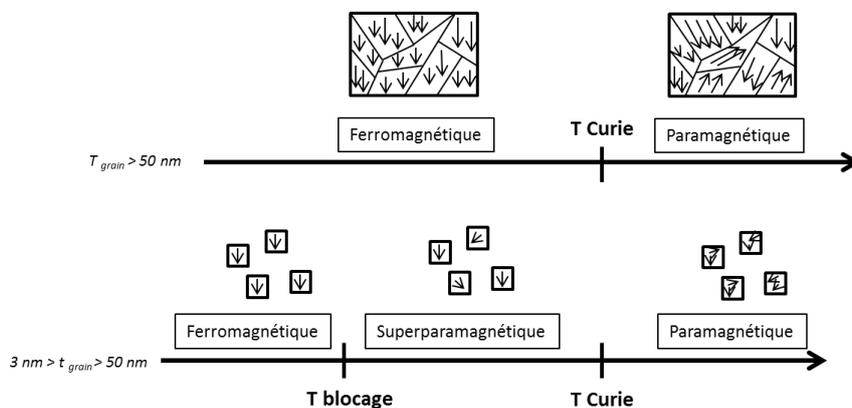


Figure 28 - Schéma illustrant le phénomène de superparamagnétisme dans le cas d'un matériau ferromagnétique.

Les études de spectroscopie Mössbauer ont été réalisées sur l'échantillon HiPco-brut à 300 K et à 10 K. La figure 29 représente les spectres obtenus à ces deux températures.

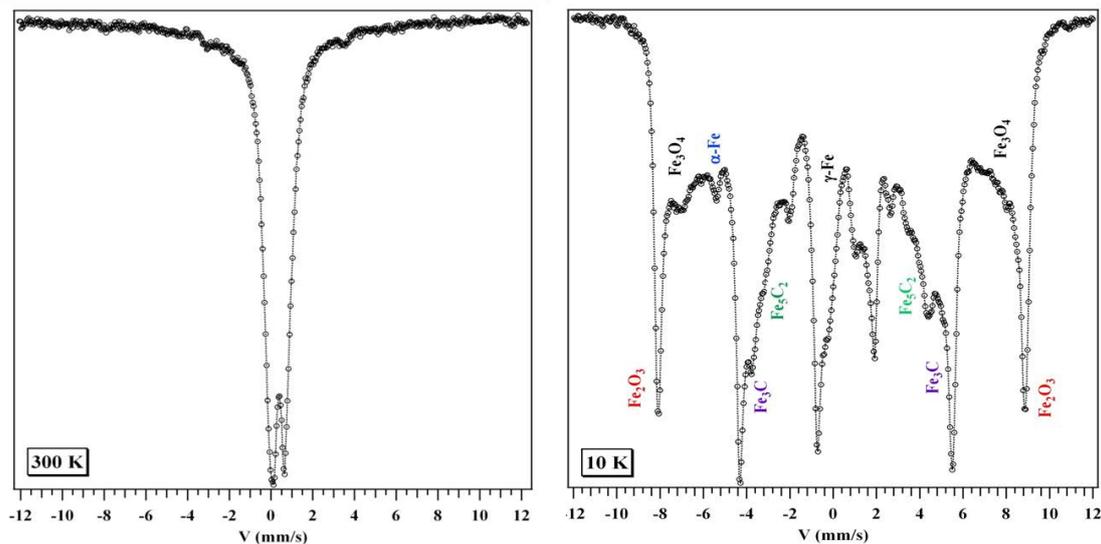


Figure 29 - Spectres Mössbauer (^{57}Fe) obtenus à 300 K et 10 K pour l'échantillon HiPco-brut.

Le spectre enregistré à température ambiante (300 K) présente un doublet quadripolaire à raies larges, caractéristique d'un état superparamagnétique. Il résulte de la fluctuation superparamagnétique des moments magnétiques des nanoparticules sous l'influence de l'agitation thermique (cf. annexe 2). A 10 K la présence de sextuplets à raies larges est observée et traduit la mise en ordre du matériau. Le fait que les raies soient élargies et que la ligne de base du spectre obtenu soit si basse est dû à la distribution en tailles des nanoparticules de nature différente dans l'échantillon. Elle entraîne une distribution large de champs hyperfins dont la convolution des sextuplets conduit à ce profil de spectre. Cette évolution en température des spectres permet de conclure que les particules de fer sont de taille nanométrique.

A basse température le spectre obtenu est la somme des contributions d'au moins six phases magnétiquement ordonnées. Les valeurs du déplacement isomérique (δ), de l'éclatement quadripolaire (Δ) et du champ hyperfin (H) pour chaque système ont permis d'identifier les phases présentes dans l'échantillon. Ce sont des oxydes de fer Fe_xO_y , présents sous forme d'hématite (Fe_2O_3) et de magnétite (Fe_3O_4), des carbures de fer, principalement de la cémentite (Fe_3C) et du carbure de Hägg (Fe_5C_2), et du fer métallique (α et γ).

Ces résultats de spectroscopie Mössbauer ont permis de modéliser les diagrammes de diffraction des rayons X (cf. figure 27) et ainsi de quantifier par méthode d'analyse de Rietveld (cf. chapitre III) la teneur massique en oxydes et carbures de fer et en fer métallique ainsi que la taille des cristallites. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

Tableau 4 - Teneur massique et taille des phases d'origine métallique dans l'échantillon HiPco-brut déduites des analyses DRX et Mössbauer.

Composé	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ C + Fe ₃ C ₂	Fe
Teneur [% massique]	40	55	5
Taille [nm]	20	5	5

I.2.3. Mesures magnétiques

En complément des études de spectroscopie Mössbauer, des mesures magnétiques ont été réalisées. Les courbes présentant la susceptibilité en fonction de la température et l'aimantation en fonction du champ magnétique pour l'échantillon HiPco-brut sont données figure 30.

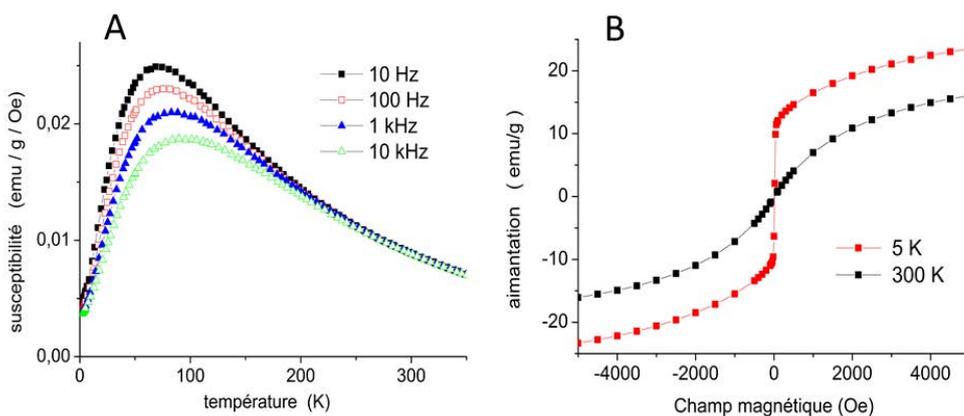


Figure 30 – A : courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température à différentes fréquences. B : courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à 5 K et 300 K pour l'échantillon HiPco-brut.

Les mesures de susceptibilité en fonction de la température confirment le comportement superparamagnétique de l'échantillon. En dessous de la température de blocage estimée à 90 K, le matériau est dans un état ferromagnétique. Au-dessus de la température de blocage, la susceptibilité décroît en fonction de la température : le composé entre dans le domaine superparamagnétique.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ confortent également ces interprétations. En effet, en dessous de la température de blocage, le signal enregistré à 5 K montre une aimantation forte pour de faibles champs, ce qui est typique d'un état ferromagnétique dû au fer métallique et aux carbures de fer. A température ambiante ($T > T_B$), la courbe $M=f(H)$ traduit un

paramagnétisme de grains. Les mesures magnétiques réalisées ne permettent pas de mettre en évidence la présence d'oxydes, bien caractérisés par ailleurs.

I.3. Description de l'échantillon

Ces analyses combinées aux précédents résultats (ATG, MET) ont permis d'établir un profil détaillé de l'échantillon brut. La taille des deux populations de particules catalytiques résiduelles observées par MET et la taille des cristallites estimées par les études de DRX ont pu être corrélées. Les taux d'impuretés d'origine métallique au sein de l'échantillon ont également été déterminés.

Les prises de masse correspondant à l'oxydation des carbures de fer (Fe_5C_2), du fer métallique et de l'oxyde (Fe_2O_3) ont été calculées. Nous avons choisi de réaliser les calculs avec le carbure de Hägg car c'est le carbure majoritairement présent dans l'échantillon d'après les analyses par DRX.

- Prise de masse relative résultant de l'oxydation du fer, notée $\Delta m_1 = 0,43$ (paragraphe I.1 de ce chapitre)
- Prise de masse relative résultant de l'oxydation des carbures, notée Δm_2



$$\text{D'où, } n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2,5 n_{\text{Fe}_5\text{C}_2}$$

La prise de masse relative, notée Δm_2 , associée à l'équation (C) s'écrit donc :

$$\Delta m_2 = \frac{m_{\text{finale}} - m_{\text{initiale}}}{m_{\text{initiale}}} = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - m_{\text{Fe}_5\text{C}_2}}{m_{\text{Fe}_5\text{C}_2}} = 0,32$$

La prise de masse relative Δm_T due à l'oxydation des impuretés d'origine métallique (cf. tableau 4) est donc :

$$\Delta m_T = \Delta m_1 \times \% \text{ Fe} + \Delta m_2 \times \% \text{ Fe}_5\text{C}_2 = 0,43 \times 0,05 + 0,32 \times 0,55 = 0,19$$

Pour 1 g d'échantillon initial, la masse finale après oxydation est donc de 1,19 g. L'échantillon brut contient 44,73 % massique d'impuretés minérales sous formes d'oxydes après

ATG. Il est donc composé de $44,73 / 1,19 = 37,59$ % massique d'impuretés d'origine métallique et donc de 62,41 % massique d'espèces carbonées. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 5. Une représentation simplifiée du portait de l'échantillon sous forme de diagramme en bâton est donnée figure 31. Cette représentation ne prend pas en compte l'hypothèse d'un agencement en cœur-couronne parfois reporté dans la littérature mais difficile à mettre en évidence [GIR-01], [SUN-03], [BIT-11].

Tableau 5 - Tableau récapitulatif de la teneur en carbone et en impuretés d'origine métallique dans l'échantillon HiPco-brut.

Evaluation de la teneur massique en oxydes métalliques		Distribution des différentes espèces d'origine métallique		
<i>Déterminée par ATG</i>		<i>Déterminée par Mössbauer et DRX</i>		
Teneur massique en oxydes métalliques après ATG [%]		Teneur massique en Fe ₂ O ₃ [%]	Teneur massique en Fe ₃ C [%]	Teneur massique en Fe [%]
44,73		40	55	5
Teneur finale en carbone et en impuretés d'origine métallique		Evaluation du pourcentage massique de chacune des espèces		
Teneur massique en carbone [%]	Teneur massique en impuretés [%]	Teneur massique en Fe ₂ O ₃ [%]	Teneur massique en Fe ₃ C [%]	Teneur massique en Fe [%]
62,41	37,59	15,03	20,68	1,88

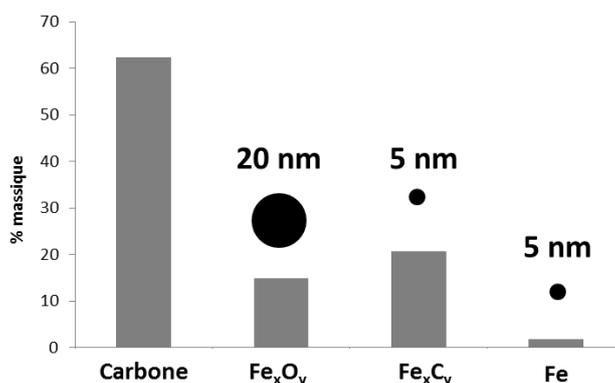


Figure 31 - Répartition en pourcentage des espèces d'origine métallique présentes dans l'échantillon brut.

Ainsi parmi les impuretés d'origine métallique, 20,68 % sont attribués aux carbures de fer, 15,03 % aux oxydes de fer et seulement 1,88 % au fer métallique. De plus, la population de grosses particules d'origine métallique visible par MET (~ 20 nm) correspond aux particules d'oxydes métalliques. La plus petite population (~ 5 nm) est donc attribuée aux carbures de fer et au fer métallique.

Ces quantifications seront utiles notamment pour les mesures de surfaces spécifiques par adsorption de gaz présentées dans le chapitre V de ce manuscrit.

II. Méthode de purification

Le traitement utilisé consiste en une étape principale en phase gazeuse, durant laquelle l'échantillon est chauffé sous flux de dichlore. L'échantillon est ensuite traité ou non par une solution d'acide peu concentrée. L'utilisation du dichlore, gaz très corrosif, requiert la prise de précautions durant l'expérience qui se déroule sous hotte aspirante.

II.1. Présentation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour la purification des SWCNTs est schématisé figure 32.

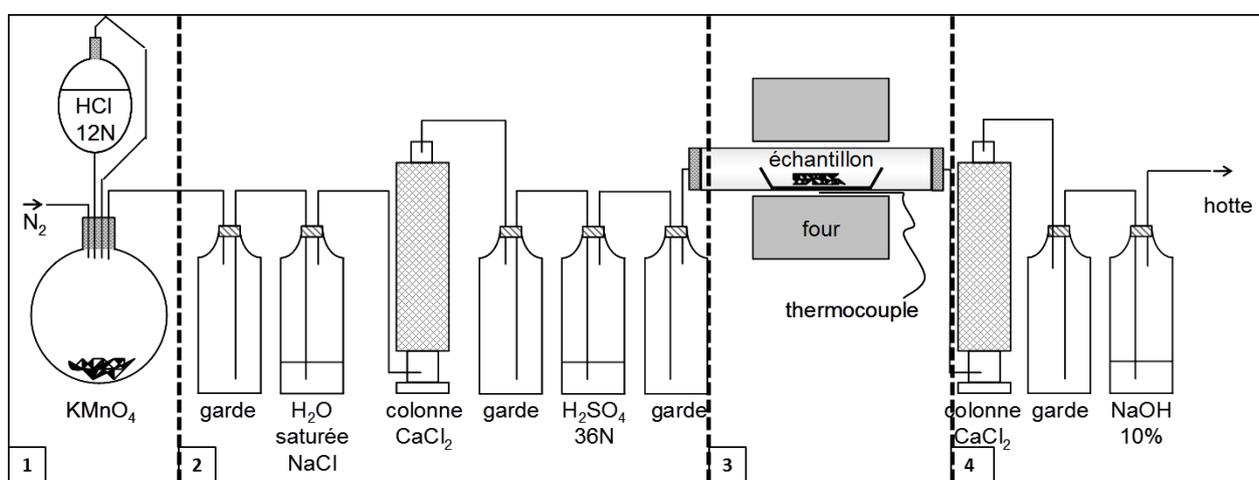


Figure 32 - Schéma du dispositif expérimental du traitement sous flux de dichlore.

1 Production du dichlore : le dichlore gazeux est produit *in situ* par la réaction entre des cristaux de permanganate de potassium (KMnO₄), présents dans le ballon, et de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré contenu dans une ampoule. Le débit de dichlore est ainsi contrôlé par le débit d'acide qui peut être ajusté à tout moment de l'expérience. L'utilisation de l'azote comme gaz vecteur permet de réguler ce flux gazeux.

2 Neutralisation et déshydratation : le dichlore produit est ensuite entraîné dans une fiole contenant une solution de chlorure de sodium saturée (NaCl), permettant l'élimination des traces restantes d'HCl. Il passe ensuite dans une colonne contenant CaCl₂ puis dans une fiole contenant une solution d'acide sulfurique concentrée (H₂SO₄), pour être soigneusement déshydraté avant son entrée dans le four.

3 Réaction avec l'échantillon : c'est à l'intérieur du four que le dichlore entre en contact avec l'échantillon. Sous forme de poudre, ce dernier a préalablement été placé dans une nacelle en silice, elle-même positionnée au centre d'un tube en silice. Afin d'éviter tout gradient de température au sein de l'échantillon, il faut s'assurer que la nacelle soit bien centrée dans le four qui est porté entre 950°C et 1150°C suivant les conditions expérimentales.

4 Déshydratation et décomposition : à la sortie du four, le dichlore passe à nouveau dans une colonne de CaCl₂ afin d'éviter toute diffusion d'humidité de la sortie du montage vers le four. Enfin, le dichlore en excès passe dans une fiole contenant une solution de soude afin d'y être piégé par dismutation en chlorure et hypochlorite de sodium.

Des fioles de garde sont réparties tout au long du montage pour éviter tout contact entre les différents réactifs utilisés pouvant survenir en cas de surpression ou de dépression. Afin d'éviter toute trace d'oxygène lors de l'expérience, qui aurait comme conséquence de consommer l'échantillon de CNTs par oxydation dès 320°C, l'étanchéité du montage est systématiquement testée, puis une purge au diazote est réalisée pendant une vingtaine de minutes avant le début du chauffage.

Durant le traitement, l'échantillon de CNTs est progressivement chauffé jusqu'à la température souhaitée puis maintenu, à cette température, pendant la durée choisie. La température et la durée du palier sont donc deux paramètres expérimentaux sur lesquels nous pouvons agir.

Une fois le traitement terminé, le four est éteint et le système refroidit spontanément. L'échantillon purifié est ensuite divisé en deux parties. La première partie va être plongée dans une solution d'HCl peu concentrée (4N) durant 14 heures à température ambiante. Ce lavage a pour but de dissoudre les éventuels chlorures métalliques formés durant le processus sous flux de dichlore mais qui n'auraient pas été sublimés. Cette solution est ensuite filtrée sur une membrane et rincée à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Les CNTs récupérés sont étuvés à 50°C pendant 24 h. Ces échantillons seront nommés « après lavage ». Le restant d'échantillon, dit « avant lavage » ne subira aucun autre traitement.

- **Mécanisme**

Les études réalisées précédemment sur cette méthode [MER-13] ont permis de proposer un mécanisme plausible pour ce procédé de purification. Ce dernier, illustré figure 33, est fondé sur deux phénomènes concomitants qui s'amplifient l'un l'autre :

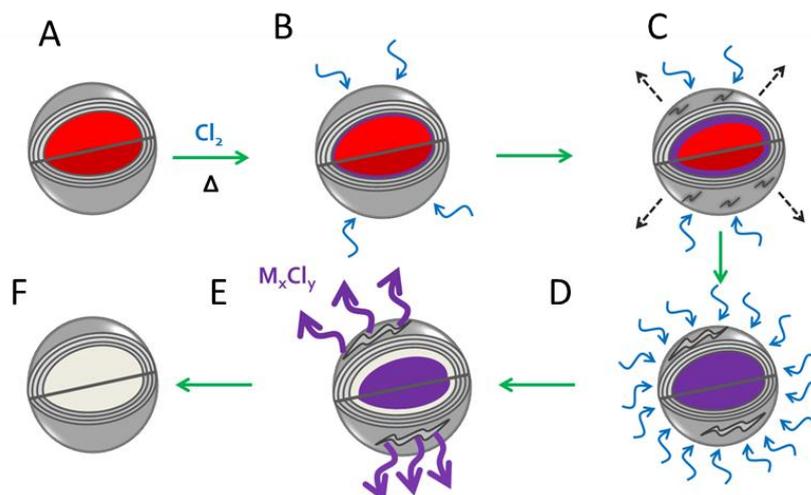


Figure 33 - Mécanisme de purification sous flux de dichlore.

Les particules métalliques au sein des échantillons de CNTs sont majoritairement encapsulées dans des coques carbonées multicouche qui agissent comme des protections pour les particules (A). Lorsque le dichlore entre en contact avec l'échantillon, il diffuse probablement tout d'abord lentement à travers ces coques carbonées et réagit avec le métal pour former des chlorures métalliques M_xCl_y , les conditions de l'expérience (température, pression...) étant préalablement choisies pour favoriser la formation de ces derniers (B). Les chlorures métalliques possédant une masse volumique plus faible que celles des phases initialement présentes dans les échantillons, que ce soit des carbures, des oxydes ou des métaux, leur formation entraîne une expansion volumique qui conduit à une rupture partielle des coques carbonées par contrainte mécanique. Une fois ces coques fracturées, elles deviennent de plus en plus perméables au dichlore (C et D) favorisant ainsi la formation des chlorures métalliques durant le reste de l'expérience. Aux températures auxquelles sont réalisées les expériences, les chlorures métalliques sont volatils ; ils sont ainsi spontanément éliminés de l'échantillon par sublimation (E), puis viennent se condenser sur un point froid du montage, loin de l'échantillon de CNTs.

II.2. Choix des paramètres expérimentaux

Le choix des paramètres expérimentaux optimaux qui sont la température et la durée du traitement est crucial pour favoriser l'élimination des impuretés d'origine métallique. Un compromis doit être établi : il faut pouvoir traiter thermiquement les échantillons à une température relativement élevée pour favoriser la formation puis l'évaporation des chlorures métalliques, mais il faut également préserver la structure des CNTs qui peuvent subir à haute température des modifications structurales (élargissement de diamètre, passage de SWCNTs à MWCNTs...) [KIM-05], [YUD-01], [YUD-03]. Le chlorure métallique le plus probablement formé est le chlorure de fer III comportant le degré d'oxydation le plus élevé. Les réactions possibles entre les particules de fer, d'oxydes, de carbures (cf. partie I de ce chapitre) et le dichlore sont les suivantes :



Certaines données concernant le fer, l'oxyde, le carbure et le chlorure de fer (III) sont répertoriées dans le tableau 6.

Tableau 6 - Quelques données caractéristiques de Fe, Fe₃C, Fe₂O₃ et FeCl₃.

	Température d'ébullition [°C]	Masse volumique [kg.m ⁻³]	Coefficient de dilatation Composé/chlorures
Fe	2 861	7 874	2,80
Fe ₃ C	-	7 400	2,64
Fe ₂ O ₃	-	5 240	1,86
FeCl ₃	315	2 804	-

Ces données montrent que l'effet de dilatation nécessaire à l'efficacité de la méthode de purification est favorable quel que soit le composé considéré (fer, oxyde ou carbure).

Le même lot d'échantillon HiPco a déjà fait l'objet de travaux réalisés dans le cadre de la thèse de G. Mercier [MER-12]. Le traitement avait alors été réalisé à 950°C pendant 2 heures. Il a montré une élimination massive mais incomplète des particules métalliques au sein de

l'échantillon. Une étape critique concerne la cinétique de formation des chlorures de fer lors du processus. En effet, une montée en température trop rapide lors du traitement ou encore une température de palier trop basse, pourrait limiter la formation des chlorures de fer. C'est pourquoi, les paramètres du premier traitement de purification réalisé dans le cadre de cette thèse ont été une température de 950°C et une durée de 1 heure en ayant réalisé au préalable un palier d'une heure à 400°C, c'est-à-dire au voisinage de la température d'ébullition attendue pour les chlorures de fer (315°C, tableau 6). Afin d'évaluer l'influence de l'augmentation de la température du traitement sur son efficacité, deux autres traitements ont été réalisés à des températures plus élevées : 1050°C et 1150°C.

La liste des échantillons et les conditions expérimentales utilisées sont répertoriées dans le tableau 7.

Tableau 7 - Liste et nomenclature des échantillons.

Nom échantillons	Paramètres expérimentaux de la procédure de purification sous flux de dichlore Pcl			
	Température palier [°C]		Temps palier [h]	
HiPco-brut				
HiPco-Pcl-950-2h	950		2	
HiPco-Pcl-400+950-1h+1h	400	950	1	1
HiPco-Pcl-1050-2h	1050		2	
HiPco-Pcl-1150-2h	1150		2	

III. Caractérisation des échantillons purifiés

III.1. Analyses quantitatives et qualitatives des échantillons

Les échantillons traités ont été analysés par ATG pour quantifier la teneur en impuretés métalliques puis étudiés par MET et par spectroscopie Raman et XPS.

III.1.1. Quantification des impuretés métalliques par ATG

Les thermogrammes des échantillons HiPco-brut et HiPco-Pcl-400+950-1h+1h avant et après lavage sont comparés sur la figure 34. Les thermogrammes obtenus pour les échantillons

brut, traités à 950°C (1h+1h), 1050°C et 1150°C après lavage sont présentés figure 35. Le thermogramme de l'échantillon HiPco-Pcl-950°C-2h résulte d'une étude antérieure à ces travaux de thèse et ne sera pas présenté ici. Le tableau 8 récapitule les valeurs caractéristiques déduites des résultats obtenus par ATG pour les cinq échantillons.

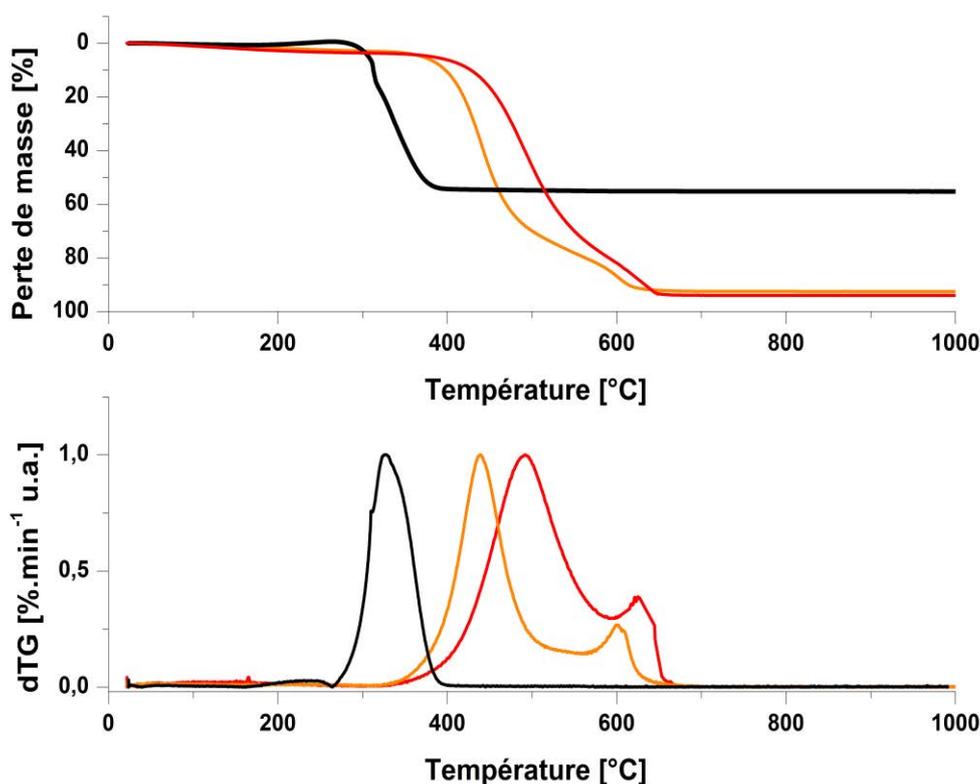


Figure 34 - Thermogrammes obtenus par ATG sous air sec.
 En noir : pour l'échantillon HiPco-brut.
 En orange : pour l'échantillon HiPco-Pcl-400+950°C-1h+1h avant le lavage.
 En rouge : pour l'échantillon HiPco-Pcl-400+950°C-1h+1h après le lavage.

Une diminution très nette de la quantité de fer métallique, obtenue en faisant l'hypothèse grossière que tout le fer se trouve sous forme de fer métallique dans les échantillons purifiés sous flux de dichlore, apparaît clairement par rapport à l'échantillon non traité, et ceci pour les quatre traitements de purification (figures 34, 35 et tableau 8). L'échantillon Hipco-brut contenant initialement 31,26 % massique de fer métallique (courbe noire de la figure 34) ne contient, après traitement sous flux de dichlore à 400°C puis 950°C (1h+1h) et après le lavage à l'acide, plus que 4,20 % massique de fer métallique (courbe rouge de la figure 34). Pour l'échantillon traité pendant 2h à 950°C la quantité en fer métallique est de 2,96 % massique. La comparaison des résultats obtenus pour ces deux échantillons montre que le palier réalisé à 400°C n'améliore pas l'efficacité du traitement de purification.

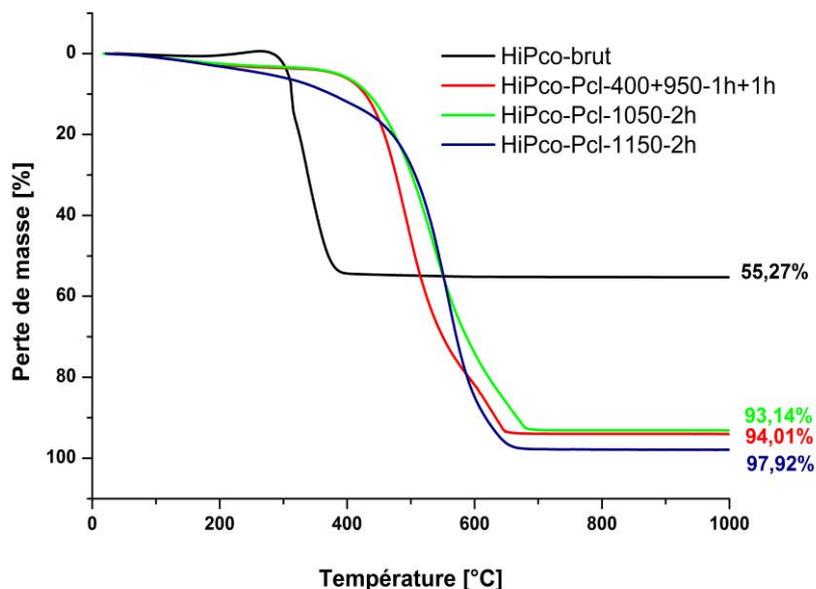


Figure 35 - Thermogrammes obtenus pour les échantillons brut et purifiés à 950°C (1h+1h), 1050°C (2h) et 1150°C (2h) après lavage.

Tableau 8 - Tableau récapitulatif des résultats extraits des mesures par ATG.

Echantillons	Température de combustion des espèces carbonées [°C]	Perte de masse [%]		Teneur massique en oxydes métalliques [%]		Teneur massique en fer métallique [%]	
		Avant lavage	Après lavage	Avant lavage	Après lavage	Avant lavage	Après lavage
HiPco-brut	320	55,27		44,73		31,26	
HiPco-Pcl-950-2h	490	95,87	95,76	4,13	4,24	2,89	2,96
HiPco-Pcl-400+950-1h+1h	490	92,55	94,01	7,45	5,99	5,21	4,20
HiPco-Pcl-1050-2h	534	93,01	93,14	6,99	6,86	4,89	4,80
HiPco-Pcl-1150-2h	558	96,82	97,92	3,18	2,08	2,22	1,46

Concernant l'effet du lavage par HCl, aucune tendance claire ne peut être dégagée. Pour l'échantillon purifié à 950°C pendant 2h, la quantité en fer métallique est légèrement plus élevée après le lavage (2,96 % massique) qu'avant celui-ci (2,89 % massique). Cette observation peut être attribuée à l'hétérogénéité des échantillons. Pour les quatre autres échantillons, la quantité en fer métallique est plus faible après le lavage.

La teneur minimale en fer métallique après le lavage est atteinte pour l'échantillon purifié à 1150°C qui correspond à la plus haute température de traitement. Ainsi pour cette température de 1150°C, le procédé sous flux de dichlore permet d'éliminer la quasi-totalité des impuretés d'origine métallique puisqu'il ne reste en effet que 1,46 % massique en fer métallique, ce qui

correspond à un rendement d'élimination des impuretés d'origine métallique de 95 %. L'augmentation de la température de traitement améliore l'efficacité du traitement de purification sous flux de dichlore.

Des modifications des profils de perte de masse avant le traitement sous flux de dichlore et après celui-ci peuvent également être observées (figure 34). L'échantillon avant traitement comporte une seule perte de masse aux alentours de 320°C tandis que les échantillons après traitement comportent une perte de masse principale suivie d'une seconde moins importante à plus haute température. Un décalage de la température principale de combustion est également observé en fonction de la température du traitement de purification (tableau 8). Ainsi la température de combustion évolue de 320°C pour l'échantillon brut, à environ 500°C pour les échantillons traités à 950°C, 534°C et 558 °C pour ceux traités à 1050°C et 1150°C respectivement. Les décalages de température de combustion consécutifs à des traitements divers restent compliqués à expliquer et sujets à controverse [CHO-09], [BRU-07]. Néanmoins une augmentation de la température de combustion des espèces carbonées est attribuée dans la littérature soit à l'élimination des particules métalliques, qui agissent comme catalyseur dans la réaction de combustion des phases carbonées [BRU-08], soit au passage d'une structure moins ordonnée à une structure plus ordonnée et présentant moins de défauts [BRU-07].

Au regard de ces discussions, l'augmentation de la température de combustion observée après les traitements de purification, est principalement attribuée à l'élimination massive des particules de catalyseurs suite au procédé. Les augmentations de température de combustion, certes non négligeables, observées entre les échantillons purifiés à différentes températures sont plus difficiles à interpréter. La faible variation de la teneur en particule d'origine métallique au sein de ces différents échantillons écarte l'hypothèse de l'effet catalytique. A titre d'exemple, en comparant les résultats obtenus pour les échantillons purifiés à 950°C (1h+1h) et 1050°C, un décalage en température de combustion de 44°C est observé alors que les teneurs en fer sont très proches. Ces différences pourraient résulter de la stabilisation des espèces carbonées suite aux traitements thermiques à 950°C, 1050°C et 1150°C qui ont lieu lors du traitement de purification. Cependant à ces températures, une graphitisation est peu probable. Néanmoins, afin d'aller plus loin sur ces aspects, la suite du travail a consisté à réaliser des recuits sous vide secondaire sur l'échantillon brut. Les résultats de cette étude seront présentés dans la partie IV de ce chapitre.

III.1.2. Analyse qualitative par microscopie électronique en transmission

Dans un souci de clarté des résultats, seules les images typiques de microscopie électronique obtenues sur les échantillons HiPco-brut, HiPco-Pcl-400+950-1h+1h et HiPco-Pcl-1150-2h sont présentées figure 36. L'aspect des échantillons HiPco-Pcl-950-2h et HiPco-Pcl-1050-2h étant peu différent, nous choisissons de ne pas les présenter.

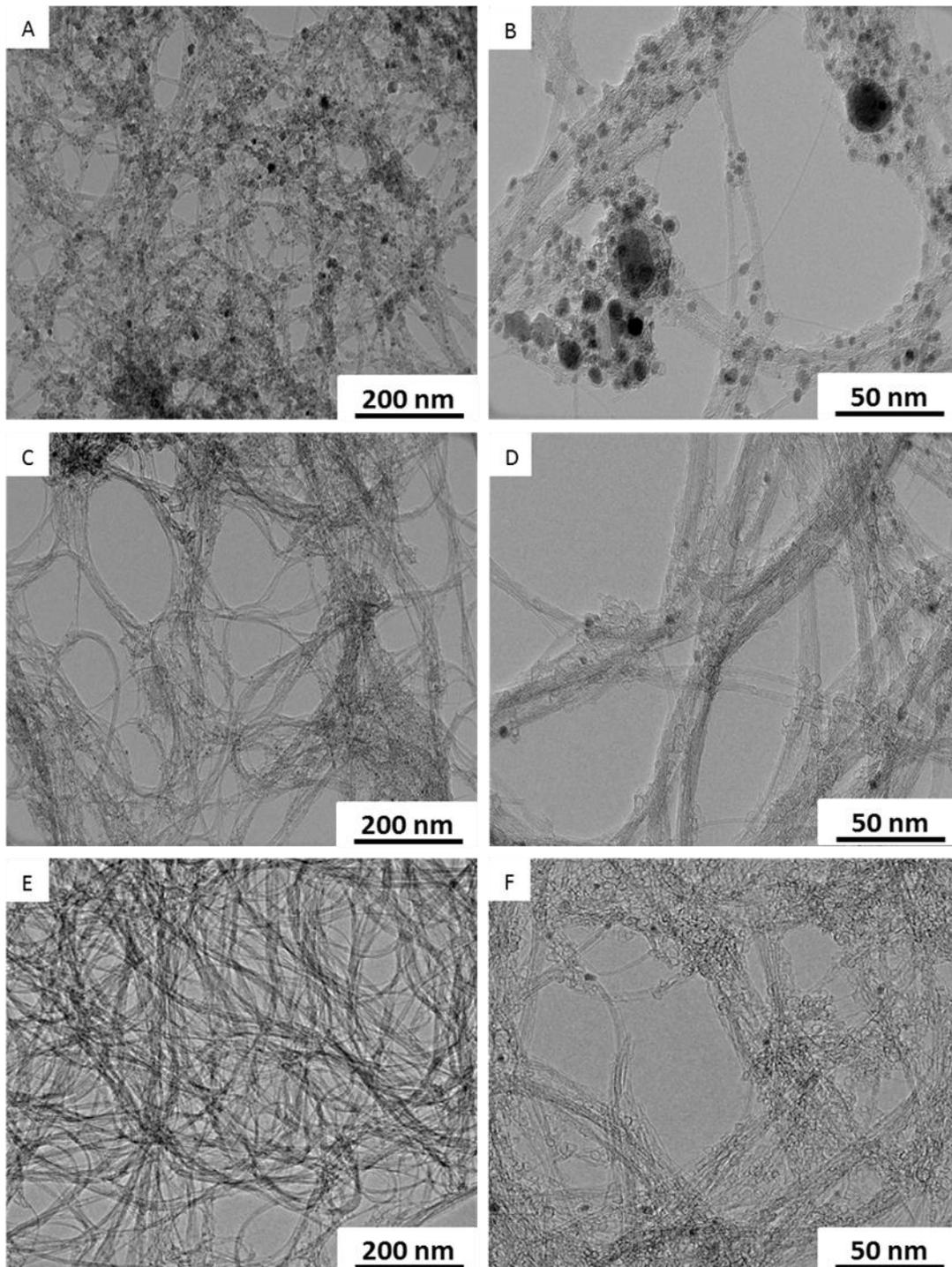


Figure 36 - Images MET des échantillons
A et B : HiPco-brut
C et D : HiPco-Pcl-400+950-1h+1h
E et F : HiPco-Pcl-1150-2h.

Ces images mettent en évidence l'élimination massive des impuretés au sein de l'échantillon après les traitements sous flux de dichlore, en accord avec les résultats ATG précédents. Après le traitement (figure 36 C, D, E et F), la très grande majorité des particules métalliques a été éliminée. Les coques de carbone vidées de leurs impuretés sont visibles ainsi que les particules métalliques qui n'ont pas été éliminées par le procédé. L'étude statistique réalisée sur 100 nanoparticules montre que le diamètre de ces particules résiduelles d'origine métallique est centré sur 4 nm. Le traitement semble avoir favorisé l'élimination des particules de plus grosse taille qui correspondent aux oxydes Fe_2O_3 (~ 20 nm) initialement présentes dans l'échantillon brut, au détriment des plus petites particules. En outre, selon le tableau 6, la formation des chlorures métalliques est moins favorable dans le cas des oxydes de fer (coefficient de dilatation composé/chlorures le plus faible) que pour les carbures ou le fer métallique. Les oxydes sont donc vraisemblablement plus accessibles au dichlore, les coques de plus grande taille pouvant comporter plus de défauts facilitant leur fissuration. L'accessibilité du dichlore aux impuretés est donc essentielle dans le mécanisme de purification.

La comparaison des images obtenues pour les échantillons traités à 950°C et à 1150°C (figure 36 C - D et E - F) montre très peu de différences. Néanmoins, sur l'ensemble des images, la diminution de la quantité de particules catalytiques résiduelles restantes dans l'échantillon purifié à 1150°C est notable par rapport à l'échantillon purifié à 950°C en accord avec les résultats ATG (cf. tableau 8).

Par ailleurs, nous n'observons pas d'influences significatives du traitement sur les impuretés carbonées quels que soient les paramètres. Concernant les CNTs, le procédé n'a semblé-t-il pas induit d'endommagement de leurs parois ni eu d'influence significative sur la structure géométrique des faisceaux et ceci quelle que soit la température du traitement.

III.2. Propriétés structurales et de surface des CNTs

III.2.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été mise en œuvre pour caractériser la répartition en diamètres ainsi que l'état de structure des CNTs avant et après les traitements de purification. Certains détails du paramétrage des spectres réalisés sont donnés dans l'annexe 3 pour les bandes D, G^+ et G^- . De plus, tous les échantillons ont été analysés à deux longueurs d'onde différentes : 632,8 nm

et 514,5 nm. La nature des CNTs (semi-conducteur ou métallique) sondés par les analyses sera différente en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Les RBM peuvent être décomposés en cinq contributions numérotées de RBM1 à RBM5 pour l'échantillon brut comme pour les échantillons traités sous flux de dichlore. A partir de la fréquence de ces cinq contributions, la distribution en diamètres, répertoriée dans le tableau 9, des CNTs a été déduite (cf. chapitre III équation (XV)).

Tableau 9 - Paramétrage des cinq modes RBM, leur position en cm^{-1} ainsi que les diamètres associés pour les deux longueurs d'ondes incidentes. Les valeurs extrêmes de diamètres sont notées en gras.

$\lambda_{\text{incidente}}$		RBM1	RBM2	RBM3	RBM4	RBM5
Rouge 632,8 nm	position (cm^{-1})	190-200	216-220	250-255	280-286	295-300
	diamètre (nm)	1,30 -1,23	1,14-1,11	0,98-0,96	0,87-0,85	0,82- 0,81
Vert 514,5 nm	position (cm^{-1})	186-189	248-249	263-265	270-274	314-320
	diamètre (nm)	1,33 -1,31	0,98-0,98	0,92-0,92	0,90-0,89	0,77- 0,75

Les diamètres ont pu être placés sur le diagramme de Kataura représenté figure 37.

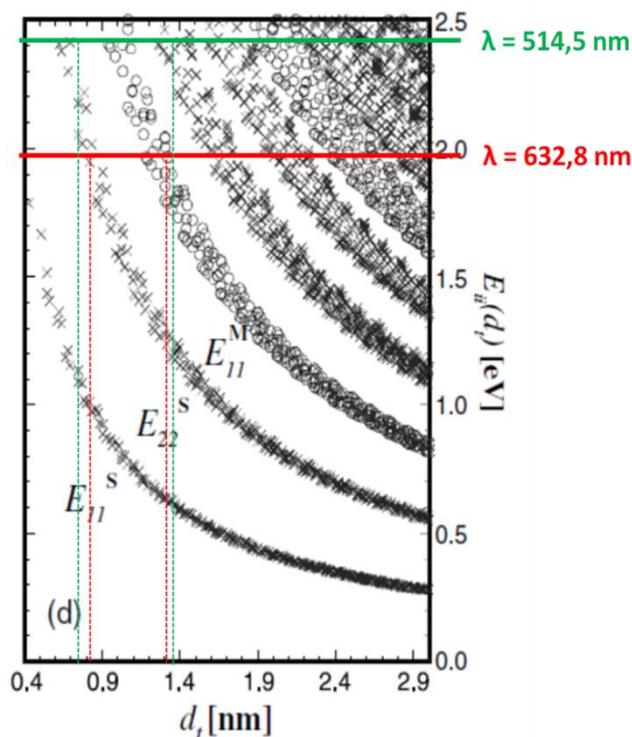


Figure 37 - Diagramme de Kataura avec positionnement des diamètres déduits des modes RBM [KAT-99]. La lettre M se réfère aux SWCNTs ayant un caractère métallique et S à ceux qui sont semi-conducteurs.

Selon le diagramme de Kataura et les diamètres déduits des modes RBM, les CNTs sondés avec la longueur d'onde incidente 632,8 nm sont constitués d'un mélange de SWCNTs semi-conducteurs et métalliques. Pour $\lambda = 514,5$ nm, les SWCNTs sondés sont également composés d'un mélange des deux types de SWCNTs avec une majorité de CNTs métalliques.

Les spectres Raman typiques obtenus pour les échantillons bruts et traités sous flux de dichlore après lavage pour les deux longueurs d'ondes sont présentés sur la figure 38 A et C. Ces spectres ont été normalisés par rapport au maximum d'intensité de la bande G^+ . De plus, le paramétrage a permis d'établir le rapport des aires de la bande D et de la bande G^+ noté I_D/I_{G^+} . L'évolution de ce rapport en fonction de la température de traitement est représentée figure 38 B et D.

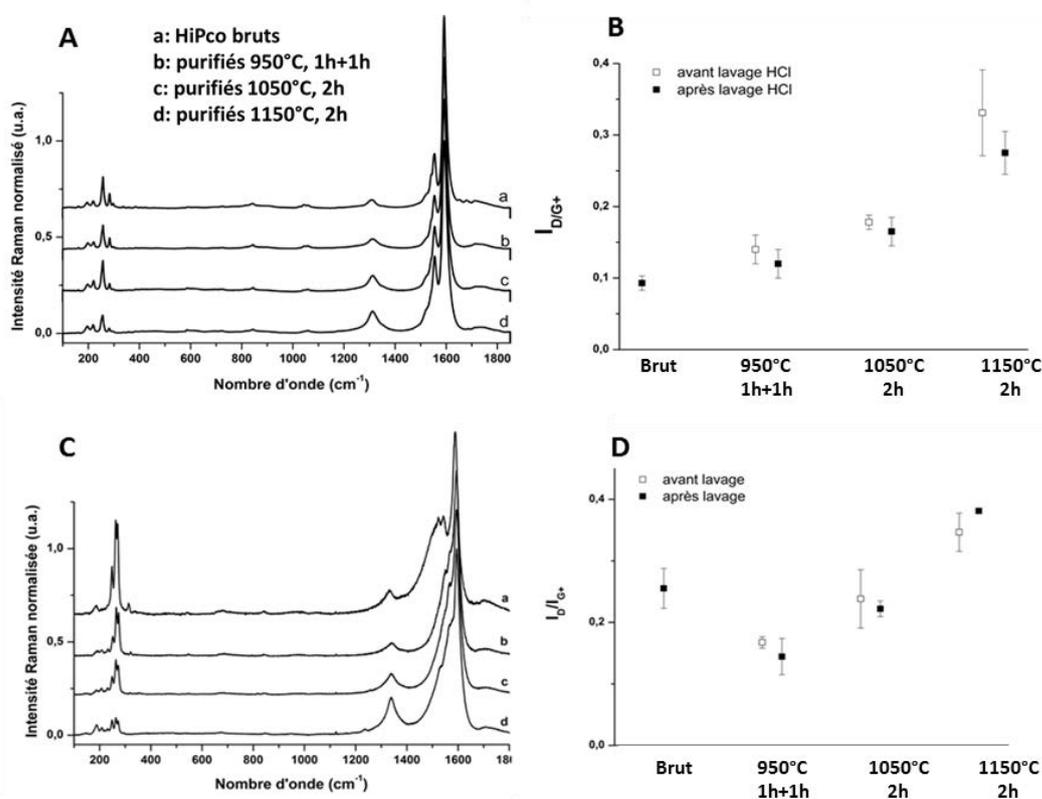


Figure 38 - Spectres Raman typiques obtenus sur les échantillons brut et purifiés après lavage pour
A : $\lambda = 632,8$ nm et C : $\lambda = 514,5$ nm.

Représentation du rapport I_D/I_{G^+} en fonction de la température de purification pour
B : $\lambda = 632,8$ nm et D : $\lambda = 514,5$ nm.

Pour la longueur d'onde incidente de 514,5 nm, la figure 38 C montre que la bande G^- a la forme typique d'un comportement métallique avec une asymétrie (signal de Breit-Wigner-Fano, voir chapitre III) en accord avec le diagramme de Kataura (figure 37). Pour la longueur d'onde

incidente de 632,8 nm, la bande G ne montre pas de composante asymétrique, ce qui signifie que le signal obtenu est dominé par les CNTs semi-conducteurs.

L'étude détaillée des modes RBM pour les échantillons HiPco-brut, HiPco-Pcl-400+950-1h+1h, HiPco-Pcl-1050-2h, et HiPco-Pcl-1150-2h montre qu'il n'y a pas d'évolution significative de ces modes quelle que soit la longueur d'onde utilisée. Néanmoins, une légère modification est observée pour les échantillons traités à 1050°C et 1150°C pour la longueur d'onde de 514,5 nm, où la contribution correspondant aux diamètres les plus petits disparaît après le traitement. Les CNTs associés à ce mode correspondent aux SWCNTs métalliques d'un diamètre compris entre 0,75 et 0,77 nm pour cette longueur d'onde (tableau 9). Cette observation est difficile à interpréter. Cependant cette analyse montre que le traitement sous flux de dichlore n'est pas sélectif par rapport à un type de nanotube (comme attendu) et il n'est pas ou peu sélectif vis à vis d'un diamètre particulier. Seuls les nanotubes de plus petit diamètre (avec la longueur d'onde de 514,5 nm), connus pour être les plus réactifs à cause de leur rayon de courbure élevé, semblent éliminés par les traitements réalisés aux deux températures les plus élevées. Ainsi, la distribution en diamètres est quasiment inchangée même pour des températures de traitement relativement élevées comme 1150°C, température à laquelle des modifications dans l'arrangement géométrique des faisceaux pourraient être attendues [YUD-03], [KIM-05]. Même si nous reviendrons sur cet aspect, cette relativement faible modification semble également aller dans le sens d'une faible fonctionnalisation de la surface des nanotubes par le chlore. Les réactions de fonctionnalisation covalente sont en effet connues pour modifier fortement la résonance des nanotubes et donc les modes RBM [GRA-07].

L'étude de l'évolution du rapport I_D/I_{G+} montre que ce dernier augmente en fonction de la température de traitement et ceci pour les deux longueurs d'onde incidentes utilisées (figures 38 B et D). Comme attendu, la différence des rapports I_D/I_{G+} pour les échantillons avant et après le lavage par HCl n'est pas significative et confirme la tendance observée. Pour la longueur d'onde de 632,8 nm (figure 38 B), le rapport augmente peu (facteur de 1,7) pour les traitements à 950°C et 1050°C. En revanche, une nette augmentation est observée pour l'échantillon traité à 1150°C. Le rapport initialement de 0,09 pour l'échantillon brut atteint 0,26 et devient donc significatif pour l'échantillon traité à 1150°C après l'étape de lavage. Pour la longueur d'onde incidente de 514,5 nm (figure 38 D), le rapport I_D/I_{G+} pour l'échantillon traité à 950°C commence par diminuer par rapport à celui obtenu pour l'échantillon brut. Il augmente ensuite pour les traitements réalisés à 1050°C et 1150°C ; pour ce dernier, I_D/I_{G+} reste néanmoins relativement faible autour de 0,35 (en comparaison avec la valeur de 0,25 relative à l'échantillon brut). Cette augmentation plus ou

moins marquée du rapport I_D/I_{G+} , observée avec les deux longueurs d'onde, montre que des défauts ont pu être introduits dans la structure des nanotubes, notamment aux températures les plus élevées. Nous pensons que ces défauts correspondent au greffage de fonctions chlorées. L'analyse par XPS donnera des informations sur cet aspect.

Pour comparer avec les évolutions que nous observons pour notre traitement, la figure 39 représente des spectres Raman obtenus sur des échantillons HiPco après fonctionnalisation par Dyke *et al.* [DYK-03].

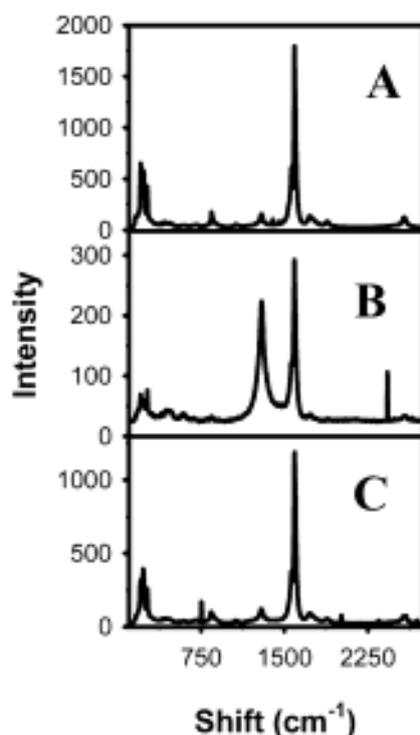


Figure 39 - Spectres Raman obtenus sur des SWCNTs HiPco bruts A, après fonctionnalisation B et C après recuit jusqu'à 750°C sous argon qui permet d'enlever les fonctions introduites après la fonctionnalisation [DYK-03].

Ces spectres montrent une augmentation drastique de l'intensité de la bande D pour l'échantillon fonctionnalisé (figure 39 B) due à la fonctionnalisation covalente des SWCNTs avec un degré de fonctionnalisation élevé. Après recuit sous atmosphère d'argon à 750°C, les fonctions greffées sont éliminées (figure 39 C) et l'intensité de la bande D est équivalente à celle obtenue pour l'échantillon brut. De ce fait, l'augmentation modérée du rapport I_D/I_{G+} observée sur les échantillons traités sous flux de dichlore, y compris pour la température de 1150°C, témoigne d'une introduction limitée de fonctions à la surface des CNTs.

III.2.2. Spectroscopie XPS

En complément de la spectroscopie Raman, la spectroscopie XPS est sensible à la nature chimique des échantillons et va également permettre d'identifier les fonctions de surface avant et après les différents traitements.

Cinq échantillons ont été caractérisés par XPS. L'échantillon brut (HiPco-brut), deux échantillons purifiés (HiPco-Pcl-400+950-1h+1h et HiPco-Pcl-1050-2h) et deux échantillons recuits « correspondants » (HiPco-R-950-2h, HiPco-R-1050-2h). Ces échantillons ont été recuits sous vide secondaire à des températures identiques à celles des traitements de purification afin d'étudier spécifiquement l'effet de la température en dehors de toute atmosphère oxydante. Ces échantillons seront caractérisés en détail dans la partie IV de ce chapitre. La trop faible quantité d'échantillon purifié à 1150°C n'a pas permis de réaliser les analyses XPS de cet échantillon.

Les spectres XPS enregistrés de 0 eV à 1000 eV sont présentés figure 40. La figure 41 représente les spectres enregistrés entre 280 eV et 296 eV ciblés sur la contribution C1s du carbone.

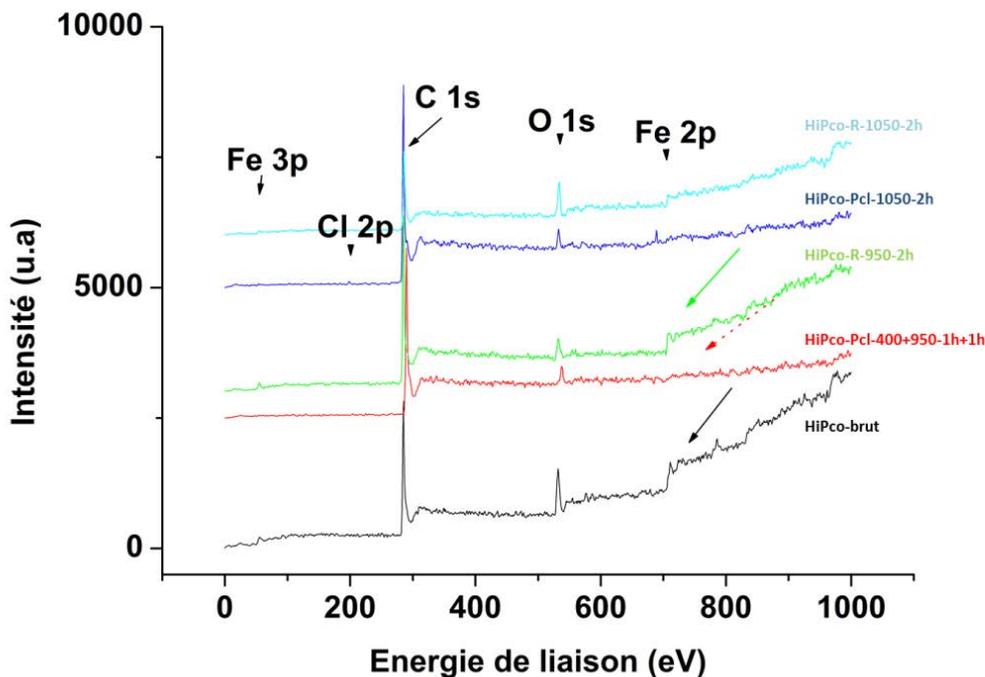


Figure 40 - Spectres XPS obtenus sur les cinq échantillons étudiés.

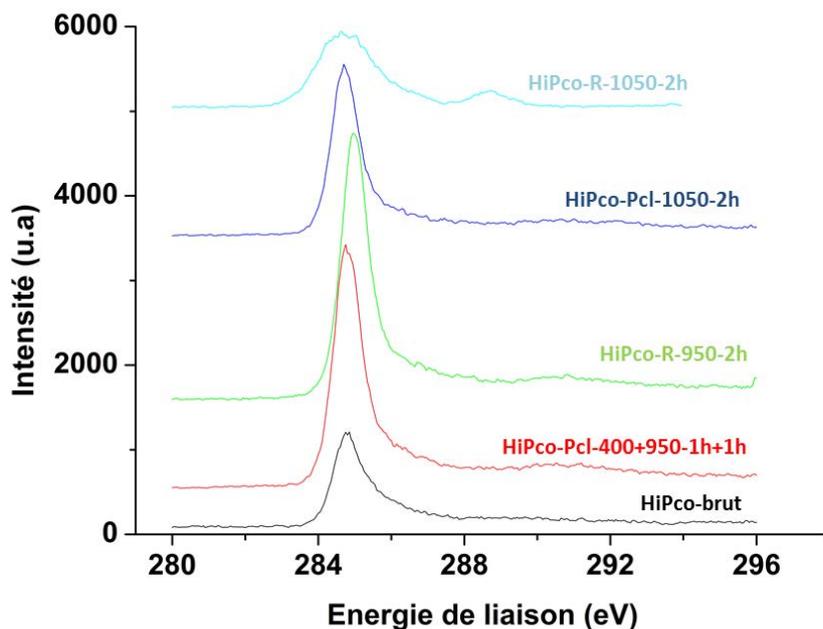


Figure 41 - Contribution C1s pour les cinq échantillons étudiés.

Comme attendu, le pic du carbone C1s à 284,85 eV est très intense pour les cinq échantillons. En ce qui concerne les échantillons avant et après purification, le signal du carbone est peu modifié (figure 41) et présente une asymétrie qui peut être attribuée à la présence d'autres contributions à plus hautes énergies notamment des défauts de structure (carbone sp^3) voire des fonctions de surface (C-H, C-O et C-Cl pour les échantillons purifiés). Il faut noter cependant que le graphite HOPG (Highly Oriented PyroGraphite) de haute pureté présente naturellement une asymétrie, liée à son caractère conducteur. C'est pourquoi nous avons comparé les pics de carbone 1s des trois échantillons brut, purifié 1h+1h à 950°C et recuit à 950°C, avec une intensité normalisée et avec une énergie de liaison rapportée à 284,6 eV sur la figure 42. Les énergies de liaisons et largeurs à mi-hauteur de la contribution C1s sont répertoriés dans le tableau 10 pour les échantillons brut, purifiés à 950°C et 1050°C et pour le graphite HOPG.

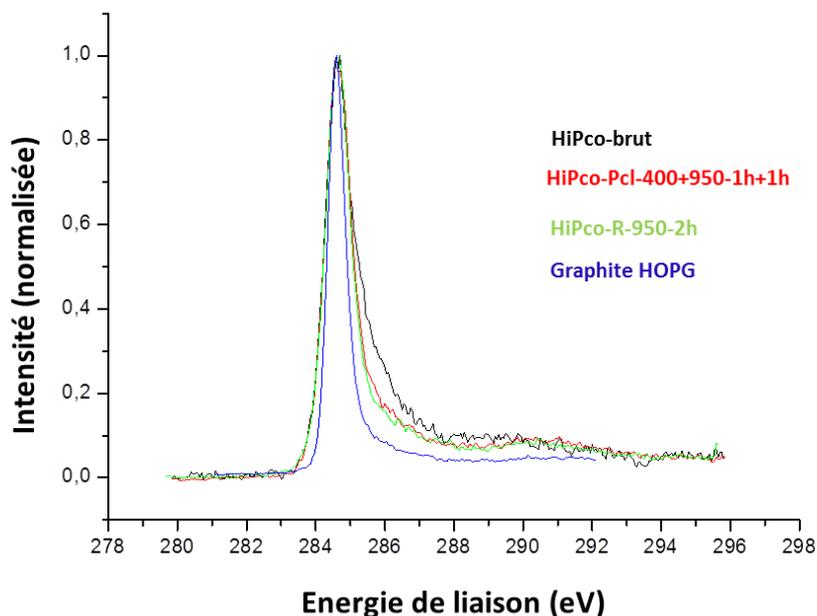


Figure 42 – Contribution C1s avec une intensité normalisée et une énergie de liaison rapportée à 284,6 eV pour le graphite HOPG, l'échantillon brut, purifié à 950°C et recuit à 950°C.

Tableau 10 - Analyse de la contribution du carbone (1s) pour les échantillons brut et purifiés et pour le graphite HOPG.

Echantillons	HiPco-brut	HiPco-Pcl-400+950-1h+1h	HiPco-Pcl-1050-1h+1h	Graphite HOPG
Energie de liaison (+/- 0,1 eV) [eV]	284,85	284,8	284,7	284,6
Largeur à mi-hauteur [eV]	1,05	0,9***	0,95	0,7

*** : trainée 286-287 eV

La largeur à mi-hauteur du carbone 1s du graphite HOPG bien cristallisé (hybridation sp^2) est plus faible que celle obtenue sur ces échantillons de nanotubes (figure 42 et tableau 10). Celui qui montre la largeur la plus grande est l'échantillon HiPco-brut avec une faible contribution autour de 286 eV probablement liée à des impuretés oxygénées. Les échantillons purifié à 950°C et recuit à 950°C voient l'intensité de cette contribution diminuer notablement, sans cependant disparaître. Le spectre original du carbone de l'échantillon recuit à 950°C présente un déplacement chimique positif de 0,4 eV, ce qui n'est pas significatif.

Sur les spectres de tous les échantillons, de l'oxygène dont le signal O1s est détecté vers 530 eV est également observé avec une intensité relativement faible et variable selon l'échantillon. La présence d'oxygène provient généralement de groupes fonctionnels qui contiennent de l'oxygène (acide carboxylique, alcool, cétone...) dans les échantillons de CNTs ou du dioxygène physisorbé à la surface des CNTs. Il est néanmoins difficile de relier la variation de l'intensité du pic de l'oxygène aux traitements subis par les CNTs. En effet, on aurait pu s'attendre à une diminution de la quantité d'oxygène après recuit et après purification qui se déroulent à relativement haute température. Il est donc possible que le signal de l'oxygène résulte largement de la physisorption due à l'exposition à l'air après les traitements des échantillons. Néanmoins la plus grande fonctionnalisation de la surface de l'échantillon HiPco-brut observée sur le pic C1s pourrait être le témoin de l'élimination de certains groupes oxygénés à la surface de l'échantillon après les traitements de recuit et de purification. Nous ne nous sommes pas intéressés dans ce travail de façon plus approfondie à cette évolution du signal de l'oxygène.

Selon les échantillons, les contributions (2p) et (3p) du fer sont observables à 65 eV et 710 eV respectivement. C'est le cas sur l'échantillon brut et après recuits (à 950°C et 1050°C). Par contre après purification (à 950°C et 1050°C), ce n'est plus le cas. La forme du bruit de fond qui augmente fortement pour des énergies supérieures à celle de Fe 2p (flèches figure 40) peut être expliquée par l'encapsulation des nanoparticules de fer par les coques carbonées. Ceci pourrait également expliquer la faible intensité du signal du fer même pour les échantillons contenant une quantité importante de fer (brut et recuits).

Même si sa présence n'est que faiblement détectée sur les enregistrements à large gamme d'énergie, le chlore (pic du Cl2p_{3/2} et 2p_{1/2} autour de 200 eV) est néanmoins présent pour les deux échantillons purifiés (figure 40). Afin de quantifier la teneur en chlore dans les deux échantillons purifiés, le signal du chlore a été analysé plus en détail par ajustement (programme d'analyse CasaXPS). La figure 43 présente le résultat de cette analyse pour les échantillons purifiés à 950°C et 1050°C.

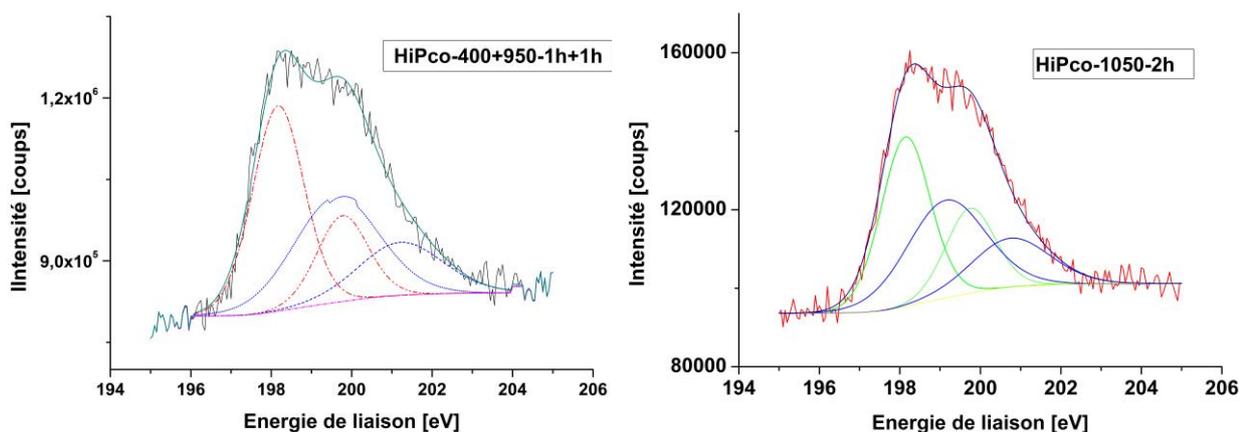


Figure 43 – Paramétrages des deux contributions à 198 eV et 199,5 eV du pic Cl 2p pour les échantillons HiPco-Pcl-400+950-1h+1h et HiPco-Pcl-1050-2h.

Pour les deux échantillons, nous supposons que le signal du Cl2p (on parle ici de la composante $2p_{3/2}$ la plus intense) comporte deux contributions : une contribution à basse énergie vers 198-198,5 eV pour le chlore très électronégatif lié probablement avec le fer [ISH-73], et une contribution vers 199,5 eV qui pourrait correspondre au chlore lié avec le carbone sous la forme de quinones substituées [OHT-74]. Par contre la substitution à un groupement phényle n'apparaît qu'à 201 eV et n'est donc pas observée ici [MUL-82]. A cause du couplage spin-orbite chaque contribution est partagée en deux pics Cl2p_{3/2} et Cl2p_{1/2} distants de 1,6 eV avec un rapport d'intensité 2:1. Le paramétrage des spectres donne les énergies de liaison associées à ces deux contributions à 198,1 eV et 199,8 eV pour l'échantillon purifié à 950°C, et 198,15 eV et 199,2 eV pour celui traité à 1050°C avec un rapport d'intensités égal pour les deux contributions. L'erreur sur la détermination des énergies est faible pour le premier pic, mais grande pour le deuxième car il y a superposition de la contribution du Cl2p_{1/2} du premier et la contribution Cl2p_{3/2} du deuxième.

Les rapports atomiques chlore/carbone ont pu être calculés pour les deux échantillons. Ils sont très proches, nous obtenons Cl/C = 0,51 % pour l'échantillon purifié à 950°C et Cl/C = 0,54 % pour l'échantillon purifié à 1050°C. Compte tenu qu'une partie égale de ce chlore est lié au métal, c'est de fait autour d'un rapport de l'ordre de 0,2-0,3 % que le chlore serait fonctionnalisé au carbone des nanotubes. Ces valeurs très faibles signifient que très peu de fonctions chlorées sont greffées à la surface des CNTs purifiés en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman. Nous montrons ainsi que le chlore est relativement inerte vis-à-vis des espèces carbonées même à ces températures voisines de 1000°C ce qui justifie pleinement son utilisation pour la purification des échantillons de CNTs. Ces résultats mettent ainsi en évidence la

sélectivité de réaction élevée du chlore vis à vis des impuretés d'origine métallique par rapport au carbone. Comme déjà mentionné, l'efficacité de cette méthode de purification repose largement sur cette sélectivité.

III.3. Analyse des impuretés minérales résiduelles au sein des échantillons purifiés

Le diffractogramme de RX réalisé sur l'échantillon HiPco-Pcl-400-950-1h+1h est présenté figure 44.

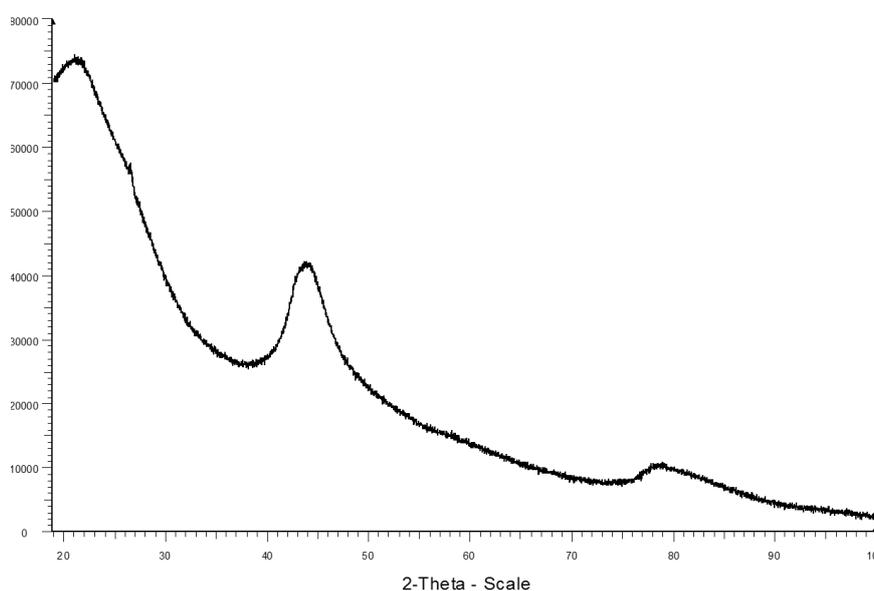


Figure 44 - Diffractogramme de l'échantillon HiPco-Pcl-400-950-1h+1h ($\lambda_{CuK\alpha}$).

La dimension des particules d'origine métallique ainsi que leur faible quantité à l'issue des traitements sous flux de dichlore conduisent à un diffractogramme comprenant des raies larges et donc difficiles à interpréter. De ce fait les mesures Mössbauer ont été très utiles à l'étude de ces échantillons. Cette faible teneur en quantité de dérivés du fer au sein des échantillons purifiés a également entraîné une certaine difficulté d'acquisition des spectres Mössbauer qui augmente avec la température de traitement car la quantité de dérivés du fer décroît. Cependant, un temps d'acquisition d'une semaine a permis d'obtenir des spectres exploitables pour l'échantillon HiPco-400+950-1h+1h à 300 K et 10 K, représentés figure 45.

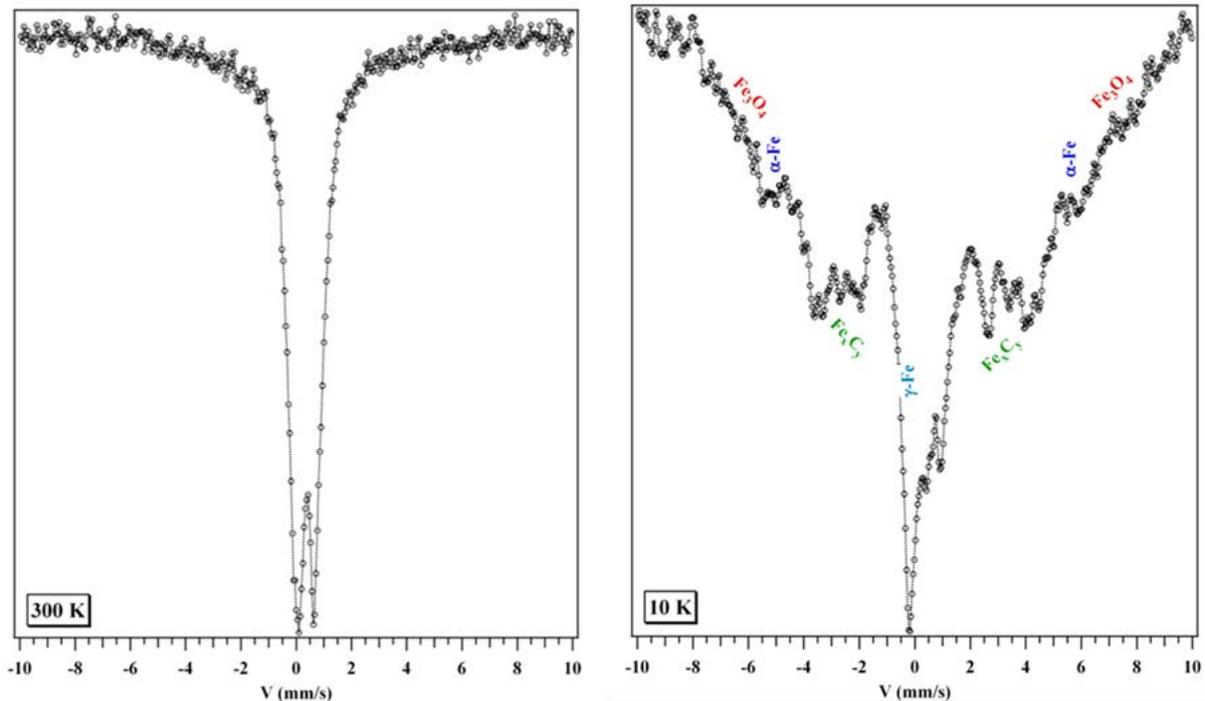


Figure 45 - Spectres Mössbauer (^{57}Fe) à 300 K et à 10 K de l'échantillon HiPco-Pcl-400+950-1h+1h.

De manière analogue à l'échantillon HiPco-brut, le spectre Mössbauer à 300 K relatif à l'échantillon après purification témoigne d'un état superparamagnétique qui s'ordonne ferromagnétiquement à basse température. Le spectre obtenu à 10 K a pu être paramétré sur la base d'un mélange d'un seul oxyde, la magnétite, de différents carbures Fe_xC_y , du fer α et du fer γ . L'hématite qui constituait l'oxyde principal dans l'échantillon HiPco-brut a totalement disparu après le traitement sous flux de dichlore. Les informations déduites de la spectrométrie Mössbauer sont en accord avec le diffractogramme de la figure 44 et notamment l'absence des pics attribuables à l'hématite. Le pic large centré sur $44,5^\circ$ correspond au mélange de fer métallique et de carbures. Toutefois il reste à expliquer l'absence des pics de diffraction de la magnétite pourtant présente dans l'échantillon.

Ceci est rendu possible par les diffractogrammes obtenus sur les échantillons purifiés puis traités thermiquement (pour les analyses d'adsorption de gaz) présentés figure 46. Il apparaît que ce traitement thermique (600°C -240 h sous vide dynamique) conduit à la croissance des cristallites de magnétite rendant possible l'observation de certains pics de Fe_3O_4 .

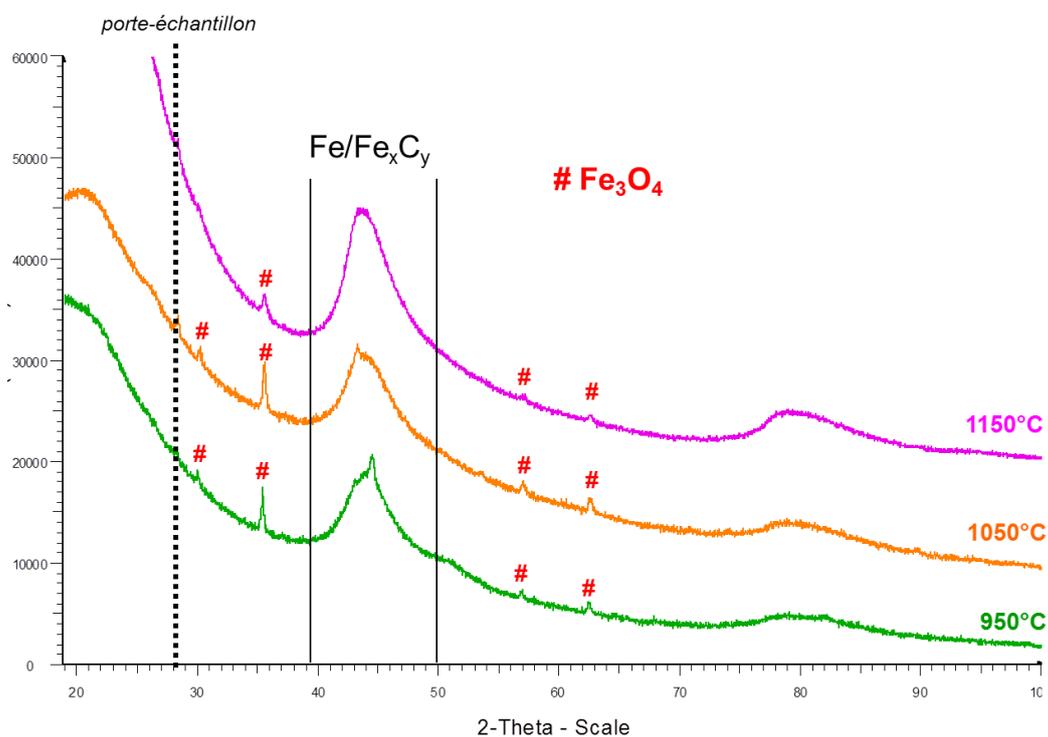


Figure 46 - Diffractogrammes des échantillons purifiés à 950°C (1h+1h), 1050°C et 1150°C puis traités thermiquement à 600°C durant 240 h ($\lambda_{CuK\alpha}$).

Afin d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes intervenant lors du traitement de purification, des mesures magnétiques ont été réalisées sur l'échantillon HiPo-Pcl-400+950-1h+1h. Les principales courbes sont présentées figure 47.

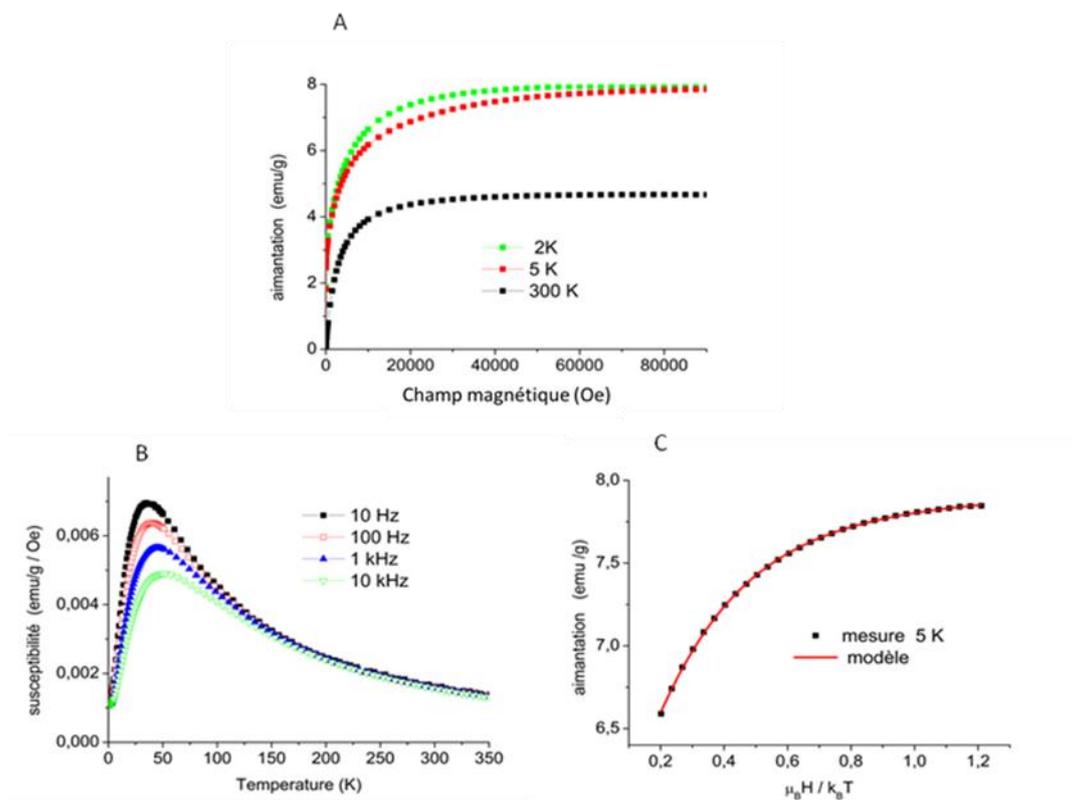


Figure 47 – A : courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique à différentes températures.
 B : susceptibilité en fonction de la température à différentes fréquences.
 C : modélisation de la courbe d'aimantation à 5 K par une loi de Brillouin pour l'échantillon HiPco-Pcl-950-1h+1h.

L'évolution de la susceptibilité en fonction de la température (figure 47 B) témoigne d'un comportement superparamagnétique avec une température de blocage voisine de 50 K et inférieure à celle observée pour l'échantillon brut. Ceci pourrait notamment s'expliquer par une diminution de la taille des nanoparticules. Les courbes d'aimantation en fonction du champ (figure 47 A) confirment cette interprétation. Pour une température supérieure à la température de blocage, la signature d'un paramagnétisme de grains est observée. Pour les températures inférieures à T_B le signal enregistré à 2 K et 5 K est la somme d'un terme ferromagnétique et d'une contribution paramagnétique. L'aimantation qui en résulte a pu être modélisée pour des champs supérieurs à 1 T à 5 K. Ce modèle s'appuie sur une contribution ferromagnétique constante (due à la présence de carbures de fer et de fer métallique) et un signal paramagnétique. Ce dernier suit une loi de Brillouin en considérant la présence d'espèces fer +III ($S = 5/2$) selon l'équation (XVI). Le comportement de Brillouin a été modélisé comme le montre la figure 47 C avec :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (\text{XVI})$$

Où :

- $x = \frac{gJ\mu_B}{k_B T} \times B$;
- μ_B : le magnéton de Bohr ;
- B : le champ magnétique ;
- g : le facteur gyromagnétique total ;
- k_B : la constante de Boltzmann ;
- T : la température ;
- J le moment magnétique total (qui vaut 5/2 pour le fer +III).

En faisant l'hypothèse grossière d'une aimantation à saturation de 120 emu.g⁻¹ pour les espèces ferromagnétiques [LIP-07], et 500 emu.g⁻¹ pour le fer paramagnétique, les résidus à base de fer présents dans l'échantillon ont pu être quantifiés. Pour la température de traitement de 950°C, la quantité en fer est estimée à 5% massique, résultat en très bon accord avec les données ATG (cf. tableau 8 paragraphe III.1). Cette même approche a été réalisée pour l'échantillon purifié à 1150°C et une quantité de résidus à base de fer de l'ordre de 2 % massique a été obtenue, une fois encore en accord avec les résultats ATG.

En conclusion, le traitement sous flux de dichlore permet de diminuer d'un ordre de grandeur la quantité de particules d'origine métallique dans les échantillons. L'hématite a totalement disparu après le traitement et les nanoparticules résiduelles sont stables chimiquement.

IV. Caractérisation des échantillons recuits

Afin d'observer l'influence du traitement thermique indépendamment de l'atmosphère oxydante utilisée pour le traitement sous flux de dichlore, des recuits sous vide secondaire dynamique ont été réalisés sur l'échantillon HiPco-brut. Les durées de palier et les températures utilisées sont les mêmes que lors des traitements sous flux de dichlore (2h à la température choisie : 950°C, 1050°C et 1150°C). Les échantillons recuits sont notés : HiPco-R-950°C, HiPco-R-1050°C et HiPco-R-1150°C pour l'échantillon recuit à 950°C, 1050°C et 1150°C respectivement. Un recuit à plus haute température (1500°C) a également été réalisé. Cet échantillon sera noté HiPco-R-1500°C.

IV.1. Analyse par ATG et spectroscopie Raman des échantillons

Les échantillons ont été caractérisés par ATG. Les thermogrammes obtenus pour les échantillons brut et recuits à 950°C, 1050°C et 1500°C sont présentés figure 48. Le thermogramme de l'échantillon recuit à 1150°C n'est pas tracé ici en raison d'un problème d'acquisition des données entre 200°C et 400°C. Le tableau 11 récapitule les températures principales de combustion ainsi que les pertes de masse et les proportions en particules d'origine métallique déduites des thermogrammes.

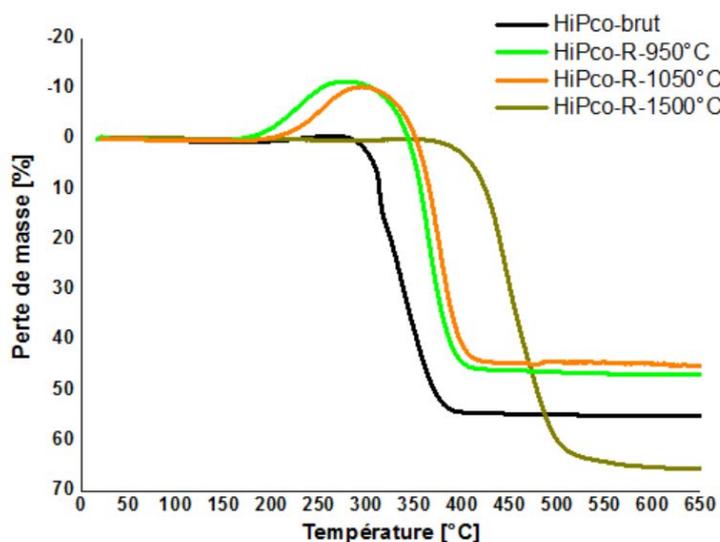


Figure 48 -Thermogrammes obtenus par ATG sous air sec pour les échantillons brut et recuits.

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des résultats extraits des mesures ATG

Echantillons	Température de combustion des espèces carbonées [°C]	Perte de masse [%]	Teneur massique en oxydes métalliques [%]
Brut	320	55,27	44,73
Recuit 950°C	363	47,16	52,84
Recuit 1050°C	375	45,23	54,77
Recuit 1500°C	440	65,73	34,27

Les thermogrammes de la figure 48 font apparaître deux comportements distincts pour les échantillons recuits. Pour les températures de 950°C et 1050°C, la prise de masse liée à l'oxydation du fer est importante et la perte de masse, attribuée à la combustion du carbone, est par conséquent plus faible que pour l'échantillon brut.

Pour l'échantillon recuit à 1500°C, la prise de masse n'est pas visible et le taux d'oxydes métalliques est plus faible que pour l'échantillon non traité (tableau 11). Cette diminution témoigne de l'élimination des particules catalytiques par évaporation durant le traitement thermique à 1500°C. Yudasaka *et al.* [YUD-03] ont étudié l'effet d'un traitement thermique sous vide entre 1000°C et 2400°C. Ils ont montré que l'élimination des particules métalliques était totale à partir de 1800°C. Deux raisons peuvent expliquer l'absence d'une prise de masse liée à l'oxydation du fer métallique pour ce même échantillon. Soit le recuit à 1500°C a éliminé la totalité du fer métallique initialement présent au sein de l'échantillon HiPco-brut, soit le fer initial est rendu inaccessible à l'oxydation. L'étude détaillée des particules catalytiques résiduelles va permettre de conclure quant à l'origine de cette observation.

Enfin, les thermogrammes montrent clairement des évolutions de températures de combustion des espèces carbonées. En particulier, pour le recuit à 1500°C, la température de combustion évolue de 320°C à 440°C. Cette très forte augmentation peut être attribuée, de manière analogue aux échantillons traités sous flux de dichlore, à l'élimination des particules d'origine métallique au sein de l'échantillon. Pour les températures plus faibles de traitement (950°C et 1050°C), une augmentation plus modérée (~ 50°C) est observée par rapport à la température de combustion notée pour l'échantillon brut. Ce faible décalage vers les températures plus élevées pourrait simplement être la conséquence de la prise de masse importante aux températures autour de 250°C. En effet, l'évolution de la masse enregistrée correspondant à la somme de cette prise de masse et de la perte de masse due à la combustion des espèces carbonées, dans le domaine de températures où la diminution de la masse de l'échantillon est visible et un peu

décalée vers les températures élevées. Ainsi les traitements de recuit n'ont certainement aucune conséquence significative sur la stabilisation des espèces carbonées face à l'oxydation.

De manière analogue aux échantillons traités sous flux de dichlore, des analyses de spectroscopie Raman ont été réalisées sur les échantillons recuits. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 49. Le tableau 12 répertorie les différents modes RBM, ainsi que les diamètres calculés des CNTs.

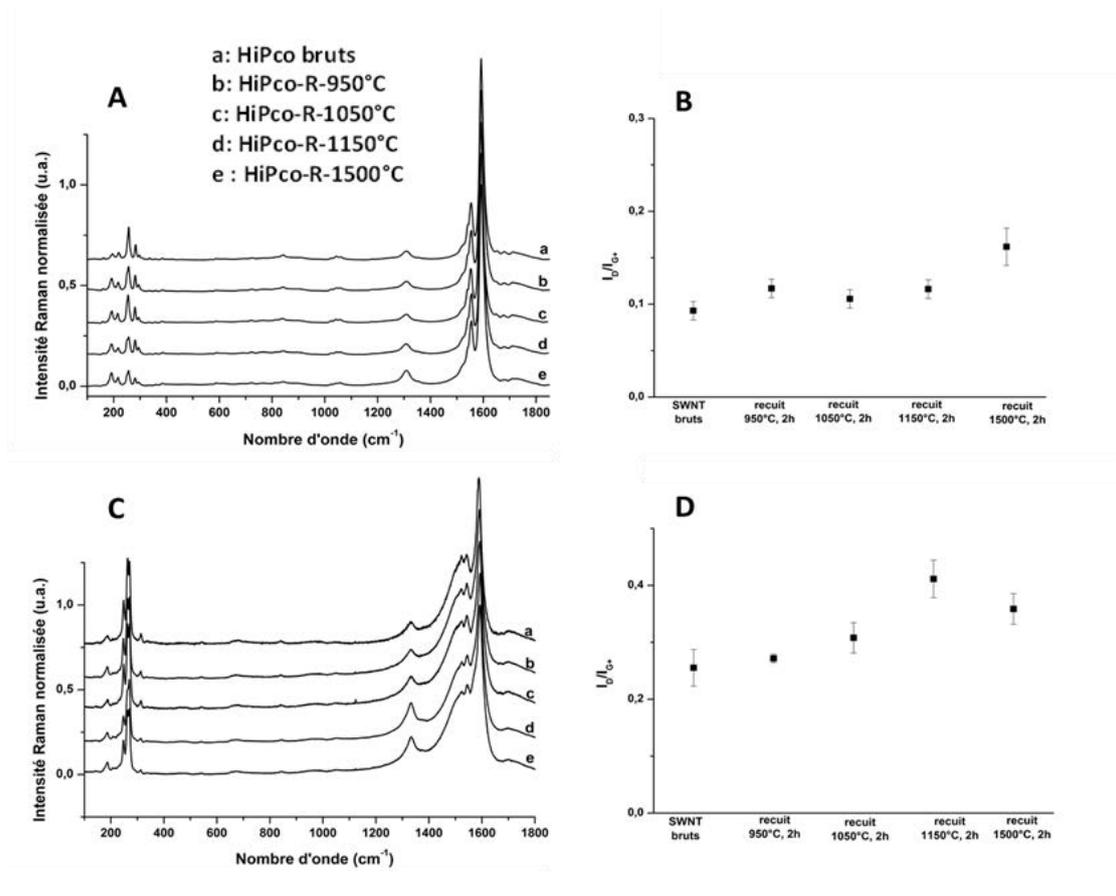


Figure 49 - Spectres Raman typiques obtenus sur les échantillons brut et recuits pour
A : $\lambda = 632,8$ nm et C : $\lambda = 514,5$ nm.
Représentation du rapport I_D/I_{G+} en fonction de la température de recuit pour
B : $\lambda = 632,8$ nm et D : $\lambda = 514,5$ nm.

Tableau 12 - Paramétrage des cinq modes RBM, leur position en cm⁻¹ ainsi que les diamètres associés pour les deux longueurs d'ondes incidentes. Les valeurs extrêmes de diamètres sont notées en gras.

$\lambda_{\text{incidente}}$		RBM1	RBM2	RBM3	RBM3'	RBM4	RBM5
Rouge 632,8 nm	position (cm ⁻¹)	190-200	216-220	250-255	257	280-286	295-300
	diamètre (nm)	1,30-1,23	1,14-1,11	0,98-0,96	0,95	0,87-0,85	0,82- 0,81
Vert 514,5 nm	position (cm ⁻¹)	186-189	248-249	263-265	-	270-274	314-320
	diamètre (nm)	1,33-1,31	0,98-0,98	0,92-0,92	-	0,90-0,89	0,77- 0,75

L'étude des modes RBM montre que pour la longueur d'onde de 632,8 nm le mode RBM3 se divise en deux modes notés RBM3 et RBM3'. Excepté cette légère modification, l'étude montre très peu d'évolution quant à la distribution en diamètres des SWCNTs qui est préservée même après le traitement de recuit à 1500°C. Aucun effet d'élargissement de diamètre n'a été observé comme il a pu être mis en évidence pour des traitements thermiques à 1400°C [YUD-03]. Les SWCNTs composant l'échantillon sont donc relativement stables vis-à-vis de ces traitements.

L'évolution du rapport I_D/I_{G+} en fonction de la température de recuit (figure 49 B et D) n'est pas simple et est différente selon la longueur d'onde incidente utilisée. Pour la longueur d'onde de 632,8 nm, le rapport I_D/I_{G+} subit des fluctuations en fonction de la température pour atteindre un maximum pour l'échantillon recuit à 1500°C. Pour la longueur d'onde de 514,5 nm, le rapport atteint son maximum pour l'échantillon traité à 1150°C. Néanmoins l'analyse générale montre que le rapport évolue très peu après les traitements de recuit sous vide et son augmentation ne dépasse pas un facteur 1,5. Il est intéressant de comparer l'évolution de ce rapport avec celle obtenue suite aux traitements de purification (cf. figure 38 B et D). Ainsi pour les échantillons traités sous flux de dichlore, le rapport I_D/I_{G+} est supérieur à celui obtenu pour les traitements de recuit aux mêmes températures. Comme attendu, le traitement sous flux de dichlore introduit plus de défauts à la surface des CNTs que les traitements de recuit sous vide. Le greffage de fonctions chlorées à la surface des SWCNTs après les traitements de purification, même si celui-ci est faible (0,2 %), pourrait en être la raison.

IV.2. Caractérisation des impuretés minérales

Les diffractogrammes des échantillons recuits sont présentés figure 50.

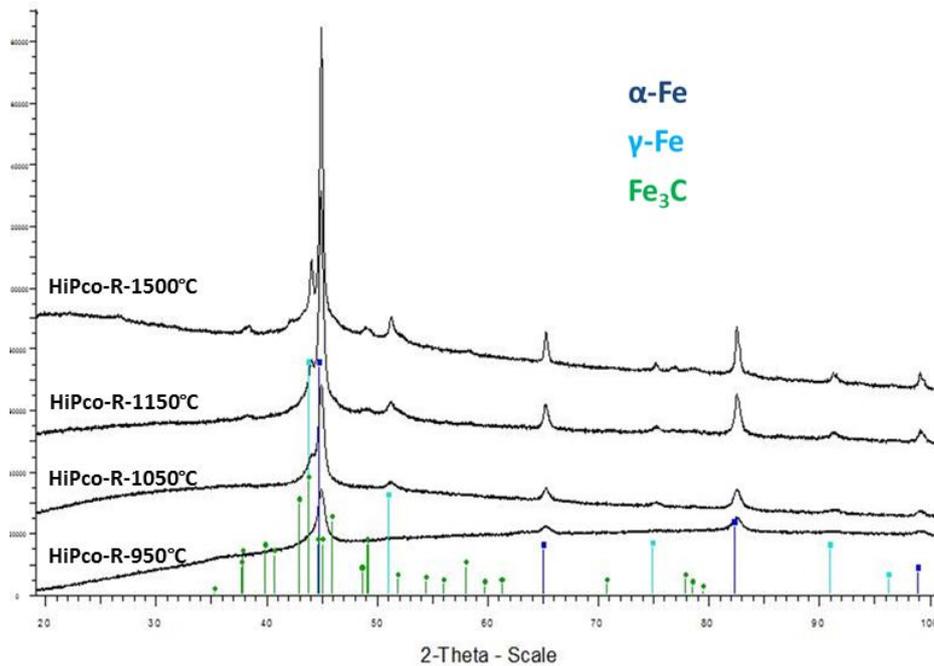
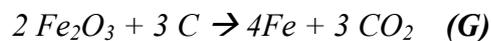


Figure 50 - Diffractogrammes des échantillons recuits aux différentes températures ($\lambda_{CuK\alpha}$).

Quelle que soit la température de recuit, les diffractogrammes montrent des réflexions assez fines et bien individualisées qui s'indexent sur la présence de fer α (CC) et de fer γ (CFC). Pour les plus hautes températures de traitement (à partir de 1150°C), des pics dus à la présence de carbures (Fe_3C principalement) apparaissent. Pour tous les échantillons, il est à noter la disparition des réflexions liées à la présence d'oxydes. Ceci peut s'expliquer par la réaction de réduction de ces oxydes par le carbone (éq. **(G)**). A ces températures, l'hématite a pu réagir avec le carbone des CNTs pour former du fer selon la réaction :



Durant cette réaction, du carbone est consommé pour réduire l'hématite, il se forme alors du fer métallique.

Des mesures magnétiques ainsi que des études par spectroscopie Mössbauer ont été réalisées et confirment cette analyse. Les spectres Mössbauer obtenus à 300 K et 10 K sur les échantillons recuits sont présentés figure 51.

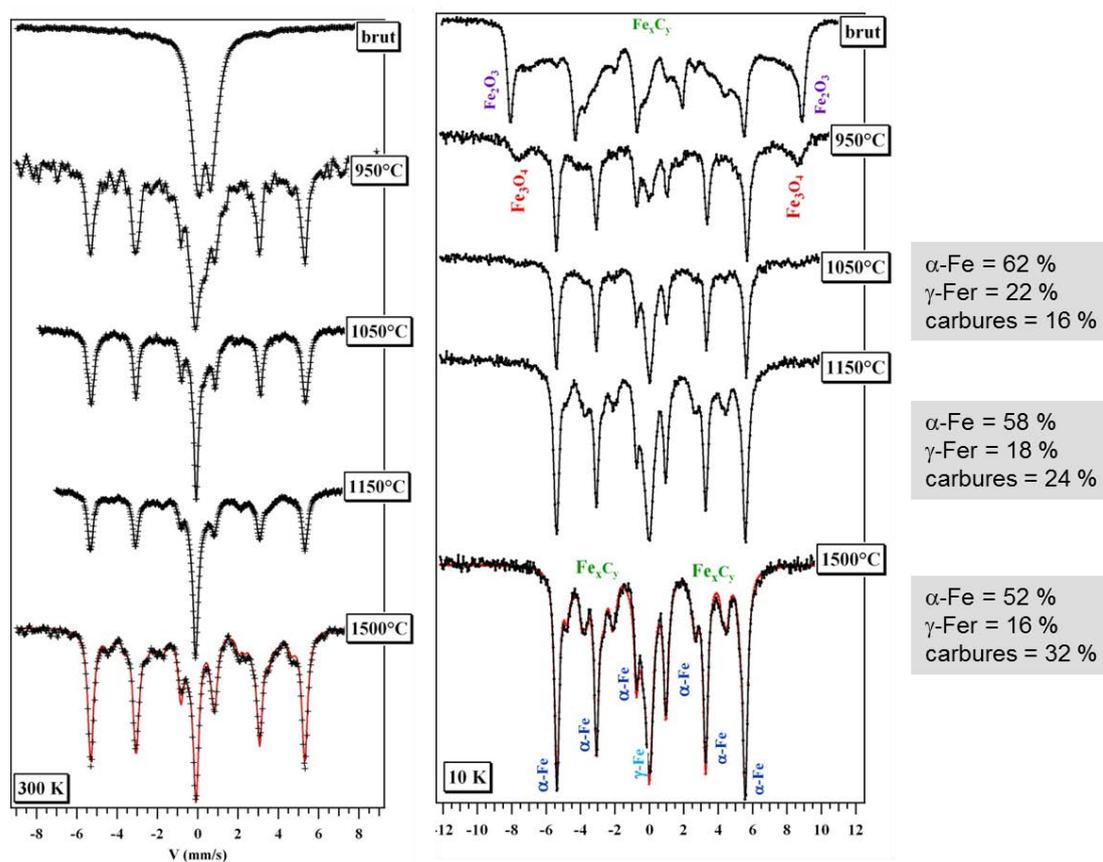


Figure 51 - Spectres Mössbauer (300K et 10K) des échantillons brut et recuits aux différentes températures. Les encarts gris représentent les quantités de fer et carbures déduites des affinements. Un exemple d'affinement est représenté en rouge pour l'échantillon recuit à 1500°C.

Une différence notable par rapport aux résultats de spectroscopie Mössbauer jusque-là obtenus, est l'observation de sextuplets dès la température ambiante. Ils s'expliquent par la présence dans les échantillons de dérivés du fer déjà ordonnés magnétiquement à cette température quelle que soit la température de recuit considérée. En effet, pour ces températures de traitement thermique, de gros grains de fer ferromagnétique ont été formés conformément aux analyses réalisées par DRX (figure 51) et également observés par MET. Pour des échantillons recuits à des températures de plus en plus hautes, les spectres enregistrés à 10 K montrent des pics qui s'affinent ainsi que des sextuplets et une ligne de base de mieux en mieux résolue. Ceci est dû à une meilleure cristallinité des résidus métalliques et à une présence d'un nombre limité de dérivés de nature différente comme le montre la DRX.

Pour des échantillons recuits à 950°C, toute l'hématite a disparu (absence du sextuplet correspondant) mais une trace de magnétite est observée. Le spectre porte la signature de carbures de fer et de fer métallique (α et γ). Après recuit à 1050°C l'évolution du spectre Mössbauer témoigne de la disparition de tout oxyde de fer. Pour des recuits menés à plus haute température encore (1150°C et 1500°C), seules les intensités relatives des différents sextuplets évoluent. Les spectres obtenus sur les échantillons recuits à 1050°C, 1150°C et 1500°C ont pu être modélisés comme la somme de trois contributions (α -Fe, γ -Fe et Fe_xC_y). Les proportions massiques rapportées aux particules d'origine métallique de ces trois phases ont pu être obtenues. Les résultats sont représentés dans les encarts gris de la figure 51 et montrent que plus la température de recuit augmente, plus la quantité de fer métallique (α et γ) diminue au profit des carbures de fer, ce qui témoigne d'un phénomène de carburation à ces températures.

De plus, en fonction de ces valeurs et des résultats obtenus par ATG présentés figure 48 et tableau 11, les proportions en carbures de fer et en fer métallique ont pu être calculées par gramme d'échantillon selon la méthode décrite au paragraphe I.3 de ce chapitre. Les résultats sont présentés tableau 13.

Tableau 13 : Tableau récapitulatif de la teneur en carbone et en impuretés d'origine métallique dans les échantillons recuits

	Déterminée par ATG		Teneur massique rapportée aux impuretés déterminé par Mössbauer en %			Teneur massique par gramme d'échantillon en %			
	Perte de masse [%]	Teneur massique en Fe_2O_3 [%]	Fe_2O_3	Fe_3C	Fe	Impuretés d'origine métallique	Carbone	Fe_3C	Fe
Recuit 1050°C	45,23	54,77	0	16	84	38,84	61,16	6,21	32,63
Recuit 1150°C	50,02	49,98	0	24	76	35,70	64,3	8,57	27,13
Recuit 1500°C	65,73	34,27	0	32	68	24,65	75,34	7,88	16,76

Ces résultats montrent que la teneur massique en carbures de fer augmente avec la température de recuit lorsqu'elle est rapportée aux impuretés d'origine métallique. Cependant, elle diminue pour l'échantillon recuit à 1500°C quand elle est donnée par gramme d'échantillon. Cette observation peut être expliquée par la décomposition des carbures à cette température élevée.

La courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, enregistrée pour l'échantillon HiPco recuit à 950°C est présentée figure 52.

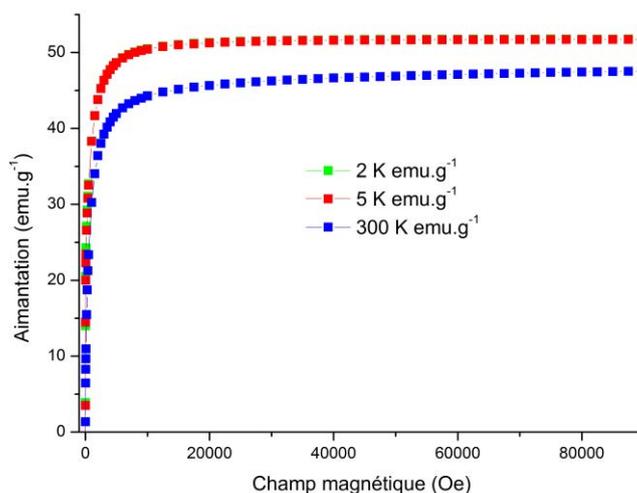


Figure 52 - Courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique relative à l'échantillon HiPco-R-950°C.

La saturation du signal aux faibles champs est caractéristique d'un état ferromagnétique du fer en gros grains.

V. Discussion

L'ensemble de ces travaux montre que le procédé de purification par le dichlore permet l'élimination massive mais incomplète des particules d'origine métallique quelle que soit la température de traitement étudiée. Néanmoins, il a pu être montré que l'augmentation de la température rendait le traitement plus efficace. Ainsi, pour une température de traitement de 1150°C la quasi-totalité des impuretés d'origine métallique est éliminée. Les études analogues réalisées sur des échantillons préparés par arc électrique [MER-09] n'avaient pas mis en évidence un tel effet. Ces différences peuvent être attribuées au nombre plus important de feuillets de graphène composant les parois des coques qui entourent les nanoparticules de nickel dans le cas des échantillons de type arc électrique. Ainsi le dichlore peut plus facilement diffuser à l'intérieur des coques de carbone pour cet échantillon CVD. Cependant, les analyses Raman ont montré que si les traitements à 950°C et 1050°C préservaient l'état structural des échantillons, la purification à 1150°C entraînait un endommagement de la structure des CNTs. Celui-ci résulte très probablement d'un greffage modéré de groupes chlorés (mis en évidence par XPS pour les échantillons purifiés à 950°C et 1050°C) à la surface des CNTs. Ces résultats reflètent toute la complexité du processus et le compromis à établir pour fixer la température du traitement. Les

études réalisées dans le cadre de cette thèse se sont essentiellement concentrées sur la température de traitement. Cependant, la modification de la durée du traitement, notamment en l'augmentant, pourrait être intéressante à réaliser. Elle pourrait faciliter l'évacuation des chlorures par sublimation, ou montrer l'influence éventuelle de la diffusion du dichlore dans les coques carbonées.

L'étude ciblée sur les particules catalytiques résiduelles a permis de déterminer avec précision leur nature et leur proportion dans les échantillons, et notamment l'échantillon brut. Ainsi l'hypothèse première qui consiste à supposer que toutes ces nanoparticules se trouvent sous forme de fer métallique n'est pas valable. En réalité l'échantillon brut n'en contient quasiment pas. La majorité des impuretés catalytiques résiduelles se compose de carbures de fer et d'oxydes de fer. L'étude de l'adsorption de diazote et de krypton sur ces échantillons prendra en compte ces hypothèses notamment pour le calcul des surfaces spécifiques et la normalisation des courbes d'adsorption par rapport à la masse de carbone dans les échantillons. En effet, les valeurs de surfaces spécifiques obtenues sont sensibles à la normalisation réalisée.

Les analyses effectuées sur les impuretés minérales aux différentes étapes des traitements ont permis d'apporter des informations supplémentaires sur le mécanisme de purification. Ainsi, le traitement sous flux de dichlore entraîne l'élimination complète de l'oxyde principal, l'hématite, mais ne permet pas la suppression des autres nanoparticules d'origine métallique à savoir, la magnétite, les carbures de fer et le fer métallique. Les analyses par spectroscopie Mössbauer et DRX ont permis de déceler la présence de fer γ , phase classiquement instable pour une température inférieure à 1011 K dans les échantillons. Ce constat a déjà été reporté pour des échantillons de MWCNTs [PRA-02], [RUS-04], [RUS-06], [SOB-12] et pour des SWCNTs [CHA-09]. Le fer γ est formé à très haute température lors de la synthèse des CNTs. Au refroidissement le passage de la phase gamma de structure cubique faces centrées (de compacité cristalline 0,74) à la phase alpha de structure cubique centrée (de compacité cristalline 0,68) s'accompagne d'une augmentation de volume. Les particules de fer au sein des échantillons de CNTs étant emprisonnées dans des coques de carbone, ces dernières empêchent mécaniquement la transition vers la phase alpha lors du refroidissement. Ainsi du fer γ reste piégé dans ces échantillons.

Les traitements de recuit sous vide secondaire avaient pour but d'étudier l'influence du traitement thermique sur les phases carbonées en dehors de toute atmosphère oxydante. Les résultats de spectroscopie Raman montrent que les nanotubes sont peu influencés par le seul effet de la température. En réalité, durant le procédé de purification, le traitement thermique permet de

favoriser la réaction entre les espèces d'origine métallique et le dichlore, qui est rapide et prépondérante, mais n'a aucun effet thermique sur les espèces carbonées.

Néanmoins les études ciblées sur les particules catalytiques résiduelles au sein de ces échantillons ont montré que les recuits changeaient la nature chimique de ces particules. Les traitements thermiques permettent d'éliminer efficacement toutes traces d'oxydes dès 1050°C sans engendrer de modifications majeures des échantillons (élargissement de diamètre...). Une carburation de ces espèces et une modification de leur taille et de leur cristallinité sont également observées. De ce fait un recuit à des températures proches de 1050°C ou 1150°C réalisé préalablement au traitement de purification sous flux de dichlore pourrait favoriser l'efficacité de ce dernier en éliminant les oxydes présents dans l'échantillon brut.

En outre, ce travail a permis d'obtenir des échantillons HiPco dépourvus de la majorité de leurs impuretés. La série d'échantillons traités à 950°C (1h+1h) va être utilisée pour la suite des travaux sur le désassemblage des faisceaux de CNTs.

VI. Purification d'échantillons de nanotubes de carbone multi-et double-feuillets

Cette partie est consacrée à la purification d'échantillons de CNTs de type double-feuillets (DWCNTs) et multi-feuillets (MWCNTs) par la méthode utilisant le dichlore décrite précédemment. L'objectif de ces travaux était de tester la méthode de purification, jusque-là utilisée pour purifier des échantillons de SWCNTs, sur d'autres types d'échantillons obtenus par CVD contenant éventuellement des impuretés catalytiques de nature différente.

VI.1. Purification de nanotubes de carbone multi-feuillets

Les échantillons de MWCNTs traités dans le cadre de ce travail ont été synthétisés au laboratoire Francis Perrin (CEA Saclay) et ont été fournis par l'équipe de Martine Mayne-L'Hermite. Ils sont obtenus par pyrolyse d'un aérosol liquide contenant à la fois un hydrocarbure liquide (toluène, benzène, cyclohexane) et un métal précurseur (le ferrocène). La température de synthèse est voisine de 850 °C et la durée de croissance est de 15 mn. La densité de MWCNTs importante obtenue par cette méthode induit leur orientation. Les échantillons se présentent ainsi sous la forme de « tapis » dans lesquels les nanotubes sont alignés. Les particules catalytiques

résiduelles au sein des échantillons à l'issue de la synthèse sont des nanoparticules de fer pouvant se présenter sous forme d'oxydes de fer, de carbures de fer ou de fer métallique [MAY-01].

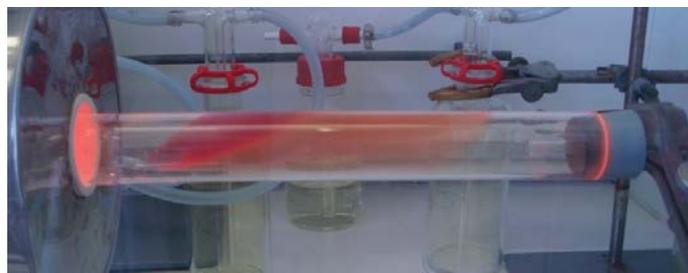


Figure 53 - Photographie du dépôt solide qui apparaît vers 300-400°C lors de la montée en température sous dichlore de l'échantillon de MWCNTs.

Comme dans le cas des SWCNTs de type HiPco contenant des impuretés à base de fer de même nature que celles présentes dans ces échantillons de MWCNTs, leur réaction avec le dichlore devrait conduire à la formation du chlorure de ferrique FeCl_3 (cf. équations *D*, *E* et *F*). La réaction avec le dichlore est d'autant plus favorisée qu'elle est réalisée à relativement haute température : 1100°C pendant 2 heures. Pendant le traitement, lors de la montée en température sous flux de dichlore, dès 300-400°C, un dépôt rouge-brun caractéristique du chlorure ferrique est visible (figure 53). Une étape de lavage par une solution d'HCl peu concentrée (4N) est réalisée après la réaction avec le dichlore gazeux.

Des images caractéristiques obtenues par MET avant et après purification des échantillons de MWCNTs sont présentées figure 54.

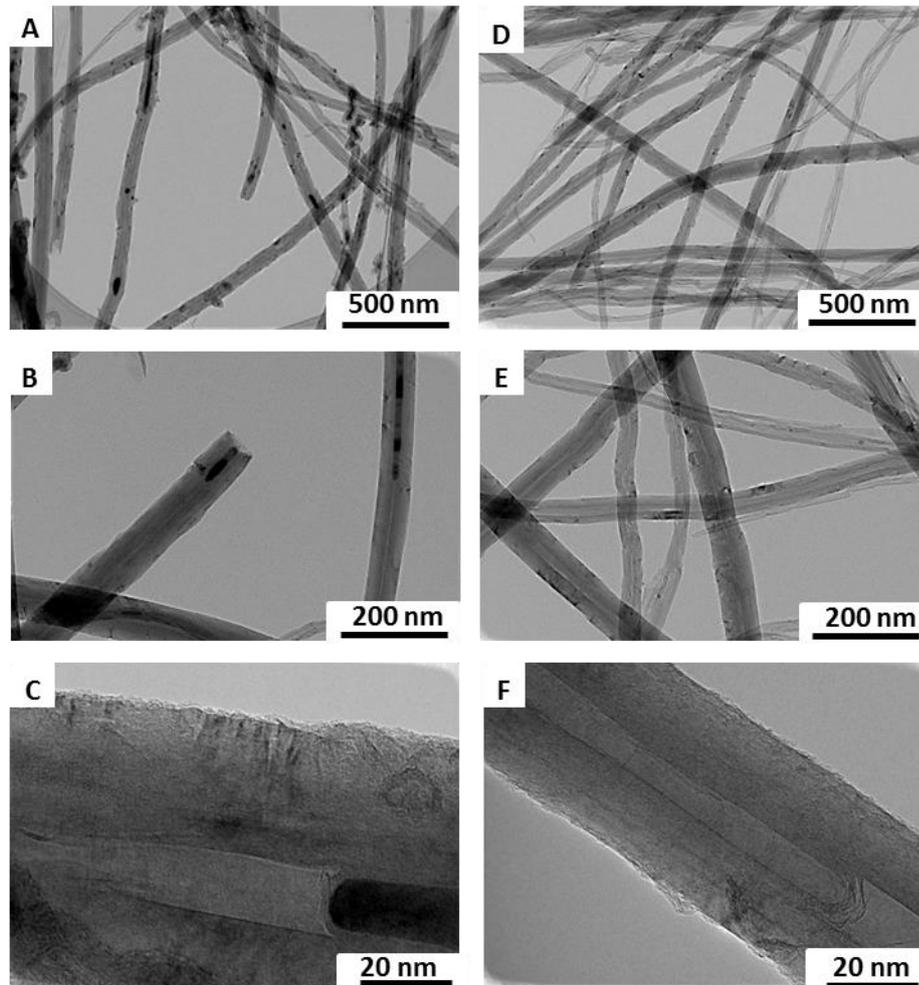


Figure 54 - Images MET des échantillons de MWCNTs : A, B et C avant le traitement au dichlore. D, E et F après le traitement à différents grossissements.

L'analyse à faible grossissement montre que les MWCNTs contiennent très peu d'impuretés carbonées et présentent des diamètres différents (de 20 à 100 nm). Même si une analyse attentive à fort grossissement permet d'identifier quelques rares impuretés métalliques encapsulées dans des coques, elles occupent généralement le canal central des nanotubes (figure 54 A, B et C). Ces observations ont également permis de mettre en évidence que l'extrémité des MWCNTs est ouverte. Après purification (figure 54 D, E et F), l'aspect des nanotubes ne semble pas modifié par rapport à l'échantillon de départ. Leur surface n'est en particulier visiblement pas abîmée après le traitement. Par ailleurs, la plupart des canaux centraux des MWCNTs apparaissent vides après purification. Cette observation indique une bonne efficacité du traitement de purification pour ces échantillons.

La quantité d'impuretés métalliques résiduelles a été mesurée par ATG sous air.

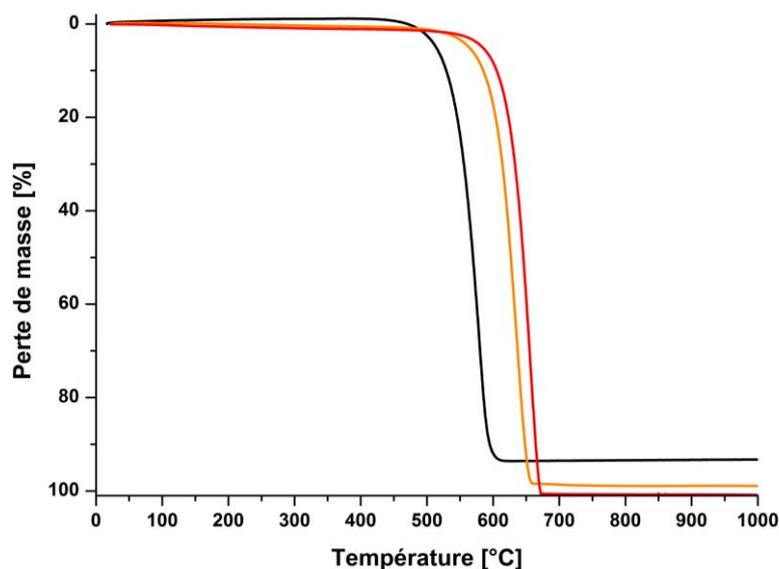


Figure 55- Thermogrammes obtenus par ATG sous air pour l'échantillon de MWCNTs brut en noir, traité sous flux de dichlore avant le lavage à l'HCl en orange puis après le lavage en rouge.

Les thermogrammes de la figure 55 présentent une perte principale vers 579°C pour l'échantillon brut et décalée vers les plus hautes températures 635°C et 655°C après le traitement de purification, avant et après l'étape de lavage respectivement. La proportion d'oxydes métalliques issue des thermogrammes est reportée dans le tableau 14.

Tableau 14 - Résultats obtenus par ATG : températures de combustion des espèces carbonées et teneurs en impuretés métalliques

	Température de combustion des espèces carbonées [°C]	Teneur massique en Fe ₂ O ₃ [%]	Teneur massique en Fe [%]
Bruts	579	6,7	4,7
Pcl-1100°C-2h-AVL	635	1,1	0,8
Pcl-1100°C-2h-APL	655	0,0	0,0

Nous n'avons pas estimé pour cet échantillon les quantités respectives des différentes impuretés minérales (carbure, oxyde, métal), la quantité de fer calculée est approximative et repose sur l'hypothèse grossière que ces impuretés sont sous forme de fer métallique dans l'échantillon brut. L'échantillon brut contient 6,7 % massique d'impuretés d'origine métallique sous forme d'oxyde ce qui correspondrait à 4,7 % massique de fer métallique après la combustion des espèces carbonées. Après le traitement sous dichlore, l'échantillon avant lavage à l'acide n'en contient plus que 0,8 % massique et pour l'échantillon après l'étape de lavage, il en est dépourvu. Ce qui signifie que pour cet échantillon, dont l'accessibilité aux particules minérales par le dichlore est facilitée puisqu'elles ne sont pas protégées par des coques carbonées, la formation des chlorures ferriques est largement favorisée et leur quasi-totalité est éliminée pendant le traitement sous dichlore gazeux par sublimation-condensation. Néanmoins, une partie des chlorures reste piégée dans l'échantillon et est éliminée par solubilisation dans HCl lors du lavage. A cause de la faible quantité de ces impuretés résiduelles après le traitement sous dichlore, des observations minutieuses par MET n'ont pas permis de déterminer une localisation particulière de ces chlorures non sublimés. Leur diffusion semble néanmoins ralentie et un traitement plus long sous dichlore pourrait peut-être permettre de les éliminer dès la première étape du traitement de purification.

Les résultats obtenus par spectroscopie Raman sur les échantillons de MWCNTs avant et après purification sont présentés figure 56.

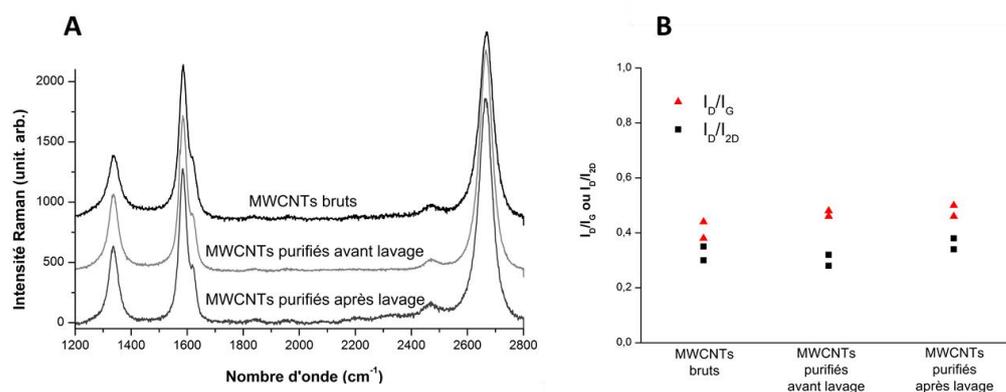


Figure 56 - Résultats obtenus par spectroscopie Raman pour les échantillons de MWCNTs avant et après purification. A. Spectres typiques de l'échantillon de MWCNTs brut et après purification. B. rapports I_D/I_G et I_D/I_{2D} obtenus pour les trois échantillons. La longueur d'onde incidente est 632,8 nm.

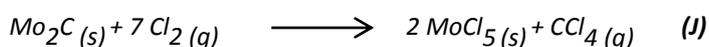
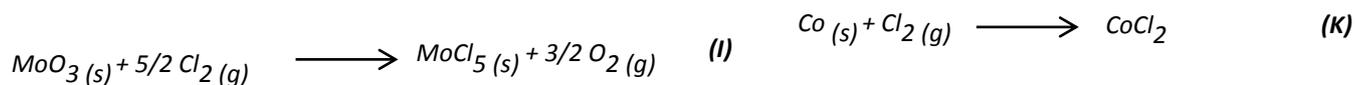
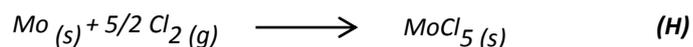
La figure 56 A présente les spectres typiques des échantillons avant et après purification. Les spectres obtenus sont peu différents, ils présentent une bande D autour de 1335 cm^{-1} , une

bande G vers 1585 cm^{-1} avec un épaulement à droite de la bande G correspondant à la bande dite D' ou G* autour de 1620 cm^{-1} et la bande 2D vers 2670 cm^{-1} . Afin de faciliter le traitement des données et de connaître l'évolution des rapports I_D/I_G et I_D/I_{2D} qui sont tous deux sensibles à la qualité structurale des MWCNTs [CAS-10], les intensités des bandes D, G et 2D correspondent ici à leur hauteur respective. Les rapports I_D/I_G et I_D/I_{2D} obtenus avant et après purification sont donnés figure 56 B. Ces rapports évoluent très peu après le traitement. Les MWCNTs sont donc très peu affectés par le traitement de purification et leur qualité structurale n'est pas diminuée après purification en accord avec les observations réalisées par MET.

VI.2. Purification de nanotubes de carbone double-feuillets

L'échantillon de DWCNTs étudié dans ce travail a été synthétisé par CVD à partir de mélanges de méthane et de dihydrogène sur des catalyseurs de type magnésie contenant les catalyseurs : $(\text{Mg,Co,Mo})\text{O}$ [FLA-04]. Ces échantillons ont été fournis par Emmanuel Flahaut du laboratoire CIRIMAT à Toulouse. Les particules catalytiques résiduelles dans ces échantillons sont des nanoparticules à base de cobalt et de molybdène encapsulées dans des coques carbonées. Le cobalt est présent sous forme de nanoparticules de cobalt métallique. Des études de DRX montrent que le cobalt n'est pas présent sous forme de carbure qui est instable et se décompose lors du refroidissement. Le molybdène est quant à lui probablement présent sous forme de carbures. Des analyses élémentaires effectuées par le service central d'analyse du CNRS montrent que l'échantillon de DWCNTs brut contient 3,55 % massique de cobalt et 1,55 % massique de molybdène. Ces proportions seront utiles par la suite pour quantifier le pourcentage de métaux dans les échantillons bruts.

En considérant que le chlorure métallique formé sera au degré d'oxydation le plus élevé, les réactions possibles de ces impuretés minérales avec le dichlore gazeux sont les suivantes :



Comme pour les échantillons de MWCNTs, le traitement est réalisé à 1100°C pendant 2h et l'échantillon subit également un lavage par HCl après l'étape de réaction avec le dichlore gazeux. Pendant la montée en température, un dépôt solide peu épais apparaît vers 820°C. Ce dépôt montre deux couleurs : bleu et blanc (figure 57).



Figure 57 - Photographie du dépôt solide qui apparaît vers 820°C lors de la montée en température sous dichlore de l'échantillon de DWCNTs.

CoCl_2 est connu pour avoir une couleur bleue et une température d'ébullition plus élevée (1049°C) que celle de MoCl_5 qui devrait apparaître comme un dépôt foncé et dont la température d'ébullition est autour de 268°C. Nous identifions bien CoCl_2 déposé plus près du four que le dépôt blanchâtre sur la figure 57. Ce dernier pourrait être MoCl_5 qui déposé en couche fine apparaîtrait de couleur différente que celle attendue pour le composé massif.

Des images typiques de MET des échantillons de DWCNTs avant et après purification sont présentées figure 58.

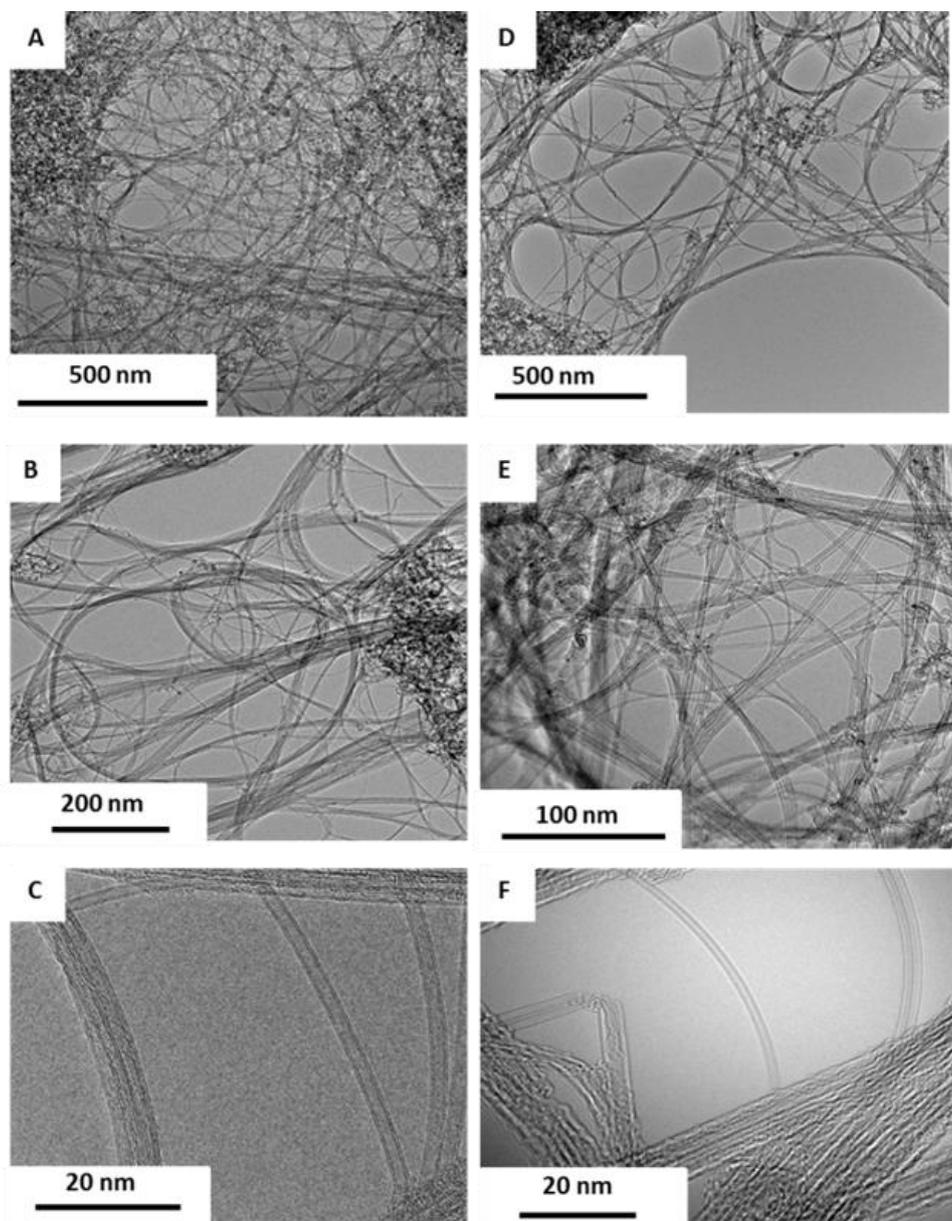


Figure 58 - Images typiques obtenues par MET des échantillons de DWCNTs : A, B et C avant purification. D, E et F après purification.

Comme nous pouvons le voir sur les images à faible grossissement de l'échantillon brut (figure 58 A et 58 B), l'échantillon de DWCNTs contient des impuretés carbonées qui apparaissent sous la forme de larges amas. La structure de ces espèces carbonées est difficile à définir. Celles-ci semblent néanmoins mieux organisées que du simple carbone amorphe. Les nanotubes dans l'échantillon sont en majorité des nanotubes de type bi-feuillets (figure 58 C) même si des nanotubes tri-feuillets sont aussi présents. Les impuretés minérales sont difficilement visibles dans l'échantillon brut. Elles sont situées à l'intérieur de coques et au sein des amas

d'impuretés carbonées. Après traitement sous flux de dichlore (figures 58 D, E et F), la diminution de la quantité de particules d'origine métallique est difficile à mettre en évidence par MET. Par ailleurs, comme attendu, le traitement n'a visiblement pas modifié la proportion d'impuretés carbonées et les DWCNTs ne paraissent pas abimés.

Les thermogrammes obtenus par ATG sont présentés figure 59.

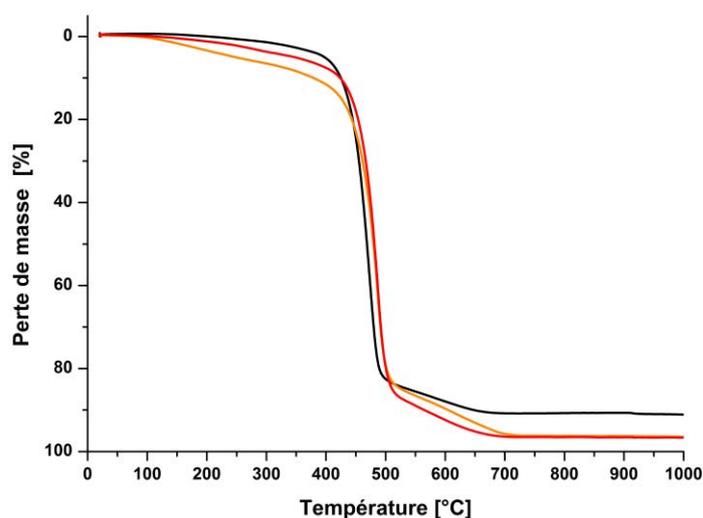


Figure 59 - Thermogrammes obtenus par ATG sous air sec de l'échantillon
 En noir : DWCNTs brut
 En orange : traité sous flux de dichlore avant le lavage à l'acide
 En rouge : puis après le lavage à l'acide.

Les thermogrammes présentent une perte de masse en plusieurs étapes. Avant purification, la perte de masse principale se situe vers 472°C (voir également tableau 15). Elle est peu décalée (environ +15°C) vers les températures plus élevées après purification. Ce faible effet est probablement dû à une différence relative peu marquée des teneurs en impuretés métalliques pour les échantillons avant et après la purification : 6,6 % massique dans l'échantillon brut et 2,5 % massique après purification (tableau 15).

Tableau 15 - Résultats obtenus par ATG concernant les températures principales de combustion et la proportion en impuretés métalliques pour les échantillons DWCNTs avant et après purification à 1100°C pendant 2 heures avant lavage (AVL) et après lavage (APL).

	Température de combustion des espèces carbonées [°C]	Teneur massique en CoO + MoO ₃ [%]	Teneur massique en Co + Mo [%]	
			Co	Mo
Bruts	472	8,9	4,6	2
Pcl-1100°C-2h-AVL	486	3,54	1,8	0,7
Pcl-1100°C-2h-APL	486	3,39	1,8	0,7

Nous constatons que l'étape de lavage n'a pas ou très peu d'influence sur l'élimination des impuretés métalliques pour cet échantillon. Il est probable que les impuretés restantes ne se trouvent pas sous la forme de chlorures de cobalt ou de molybdène.

Ces analyses thermogravimétriques montrent donc une élimination assez significative des particules catalytiques au sein de ces échantillons. La quantité d'impuretés d'origine métallique a diminué d'un facteur 2 contre un facteur de plus de 6 pour les échantillons de MWCNTs pour lesquels le décalage de température était de $+76^{\circ}\text{C}$. Ainsi, pour ces échantillons, les décalages des températures de combustion peuvent directement être corrélés aux différences de teneurs en impuretés minérales dans les échantillons avant et après purification. Les thermogrammes présentent également une perte de masse de quelques % massique à des températures plus élevées entre 500 et 650°C (figure 59). Il est possible que cette perte de masse soit due à la combustion des impuretés carbonées présentes dans l'échantillon. Cela signifierait que ces espèces sont totalement ou en partie plus stables que les DWCNTs eux-mêmes.

Les spectres Raman typiques ainsi que les rapports I_D/I_G obtenus avant et après purification des échantillons de DWCNTs sont présentés figure 60.

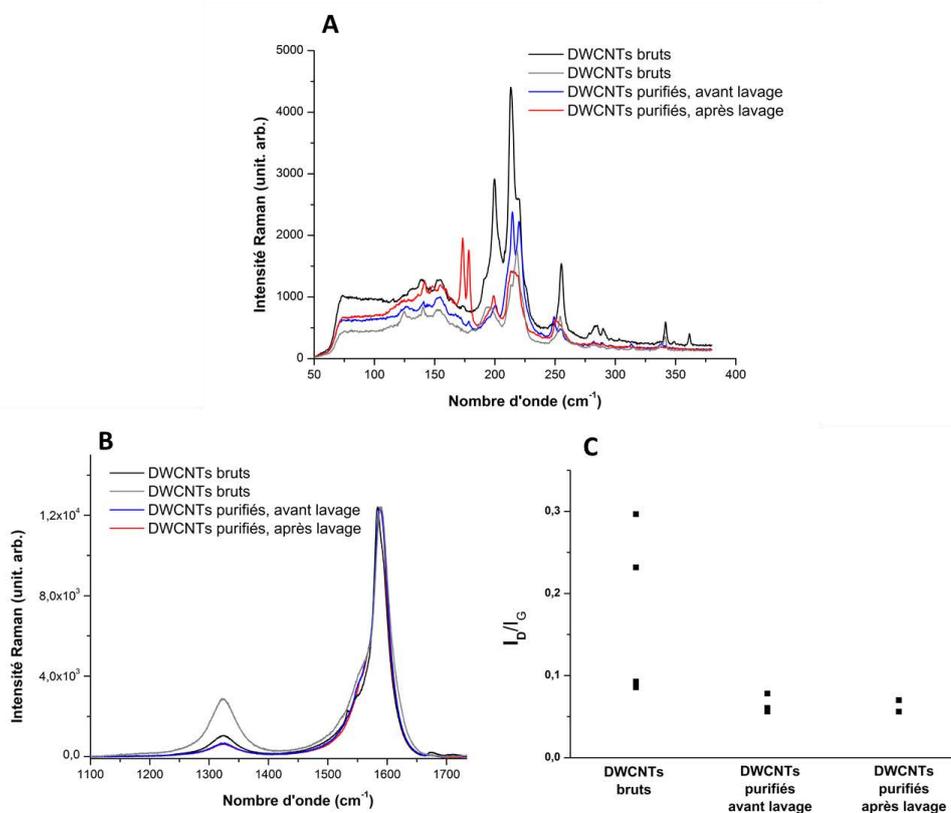


Figure 60 - Résultats obtenus par spectroscopie Raman pour les échantillons de DWCNTs avant et après purification pour une longueur d'onde incidente est 632,8 nm.

A : domaine des modes RBM,
B : domaine des bandes D et G,
C : rapports I_D/I_G pour les trois échantillons.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 60 A pour l'échantillon brut, les positions des modes RBM peuvent être relativement différentes pour un même échantillon. L'évolution de ces modes après les traitements de purification est complexe à interpréter. Nous retrouvons cette dispersion de résultats pour le domaine des bandes D (vers 1323 cm⁻¹) et G qui présente une composante G⁻ vers 1550 cm⁻¹ et une composante G⁺ vers 1590 cm⁻¹ (figure 60 B et 60 C), c'est la raison pour laquelle, nous montrons 2 spectres pour l'échantillon de DWCNTs brut sur les figures 60 A et B et nous donnons les résultats obtenus pour 4 valeurs du rapport I_D/I_G sur la figure 60 C. Nous avons volontairement évité de faire la moyenne des rapports obtenus. Néanmoins, nous observons une tendance à la diminution plus ou moins prononcée du rapport I_D/I_G après les traitements de purification. Nous concluons donc à une bonne résistance des DWCNTs au traitement de purification sous dichlore.

VI.3. Comparaison des résultats

Le traitement de purification utilisé qui consiste en un chauffage des échantillons de CNTs sous flux de dichlore puis à un lavage à température ambiante avec une solution peu concentrée d'HCl a permis d'obtenir un bon rendement d'élimination des impuretés minérales pour différents type d'échantillons de CNTs. Il est en particulier intéressant de pouvoir éliminer les impuretés d'origine métallique de nature très différente en utilisant les mêmes conditions de traitement. Ces résultats mettent en évidence la flexibilité de la méthode. De plus, le dichlore présente l'avantage de ne réagir que très faiblement avec les CNTs, ce qui évite l'endommagement de leurs parois et par conséquent leur consommation qui est souvent très élevée lorsque l'on met en œuvre des méthodes de purification plus conventionnelles (cf. chapitre I).

La méthode de purification utilisée a permis en particulier d'éliminer la totalité des impuretés catalytiques des échantillons de MWCNTs. Pour les échantillons de SWCNTs de type HiPco contenant le même type d'impuretés, l'efficacité du traitement n'a pas été aussi élevée et pour améliorer son rendement, les températures de traitement ont dues être augmentées au-delà de 1000-1100°C, ce qui a engendré une légère dégradation de la structure des SWCNTs. Pour les CNTs double et multi-feuillets, plus résistants aux traitements thermiques, des températures de traitement relativement hautes ont pu être utilisées sans que leur qualité structurale soit affectée comme nous avons pu le montrer par MET et spectroscopie Raman. Les résultats obtenus pour ces différents échantillons ayant tous subis ce traitement de purification par le dichlore dans des conditions expérimentales voisines permettent de mettre en évidence, de nouveau, l'importance de l'accessibilité des particules résiduelles de catalyseurs. Comme nous l'avons mentionné, nous pensons que cette accessibilité peut être améliorée par un effet mécanique dû à la dilatation des particules. En effet, après la réaction avec le dichlore, la formation de chlorure métallique provoquerait l'apparition de fractures des coques carbonées protectrices. Les températures d'ébullition des chlorures ainsi que coefficients de dilatation attendus après formation des chlorures pour les impuretés contenues dans ces deux types d'échantillon sont donnés dans le tableau 16.

Tableau 16 - Tableau répertoriant les caractéristiques sur les impuretés d'origine métallique des échantillons de MWCNTs et DWCNTs et les chlorures associés.

Catalyseur	Propriétés	Métal	Oxydes	Carbures	Chlorures	Coefficient de dilatation		
Fe	Composé	Fe	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ C	FeCl ₃	Métal/chlorures	Oxyde/chlorures	Carbure/chlorures
	Température d'ébullition [°C]	2861	-	-	315			
	Masse volumique [kg.m ⁻³]	7874	5240	7400	2804	2,8	1,9	2,6
	Couleur	-	-	-	Marron			
Co	Composé	Co	CoO	-	CoCl ₂	Métal/chlorures	Oxyde/chlorures	Carbure/chlorures
	Température d'ébullition [°C]	2900	-	-	1049			
	Masse volumique [kg.m ⁻³]	8900	6000	-	3356	2,6	1,8	-
	Couleur	-	-	-	Bleu			
Mo	Composé	Mo	MoO ₃	Mo ₂ C	MoCl ₅	Métal/chlorures	Oxyde/chlorures	Carbure/chlorures
	Température d'ébullition [°C]	3700	1155	-	268			
	Masse volumique [kg.m ⁻³]	10200	4700	8900	2968	3,4	1,6	3,0
	Couleur	-	-	-	Noir ou vert/noir			

D'après ce tableau, nous remarquons que l'effet mécanique supposé devrait également être relativement fort pour les impuretés d'origine métallique contenues dans les échantillons de DWCNTs pour lesquels l'efficacité de purification est plus faible que celle observée dans le cas des échantillons de MWCNTs et même de SWCNTs (cf. partie III de ce chapitre). Une observation attentive des images de MET met en évidence des coques non complètement remplies dans les échantillons avant et après le traitement. Une image typique est donnée figure 61.

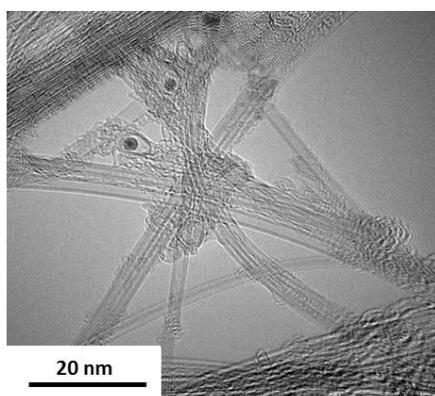


Figure 61 - Image de MET d'un échantillon de DWCNTs après le traitement sous flux de dichlore.

Dans le cas de ces coques non complétement remplies, l'effet mécanique n'ayant pas lieu et le dichlore n'attaquant pas les espèces carbonées, les impuretés de catalyseur résiduel restent protégées et non éliminées par ce traitement.

En conclusion, ces travaux montrent que ce traitement de purification par le dichlore présente de nombreux avantages mais reste cependant limité en efficacité pour les échantillons dont l'accessibilité aux particules d'origine métallique n'est pas augmentée par contrainte mécanique.

PARTIE B

Obtention d'une structure macroscopique de nanotubes de carbone ramifiés

Les nanotubes de carbone sont hydrophobes et connus pour être difficiles à disperser dans la majorité des solvants, y compris les monomères et les polymères. A l'issue de leur synthèse, ils se trouvent enchevêtrés sous forme d'amas et ont tendance, une fois en solution, à se ré-agréger spontanément si aucun traitement n'est réalisé pour les maintenir dans un état dispersé. En outre, dans le cas particulier des SWCNTs, ils sont assemblés en faisceaux regroupant plusieurs dizaines, voire des centaines de CNTs (cf. chapitre I). De ce fait leur manipulation et leur intégration dans des dispositifs ou dans des matrices pour l'élaboration de nouveaux matériaux demeurent difficiles. Le développement de procédés efficaces et de traitements chimiques capables de disperser et de désassembler les CNTs, est un enjeu crucial pour leur utilisation en tant que matériaux prometteurs. En aval de ces problématiques de dispersion et de désassemblage, parvenir à mettre en forme un matériau macroscopique et manipulable de CNTs est une étape supplémentaire vers leur utilisation pour de nombreuses applications, notamment dans le domaine des nouveaux matériaux haute performance [ZOU-02], [LIU-11]. Cette étape permettrait de transférer les propriétés exceptionnelles des CNTs (surface spécifique, conductivité électrique et résistance mécanique) à l'échelle macroscopique dans un matériau.

Cette partie B va être consacrée à ces problématiques de dispersion, désassemblage et mise en forme des CNTs. La première partie sera consacrée à la méthode multi-étapes de chimie douce employée dans le cadre de cette thèse afin de disperser et de désassembler des SWCNTs préparés par la méthode HiPco et purifiés. La seconde partie traitera de la mise en forme de ces SWCNTs en vue de l'obtention d'un matériau macroscopique [REM-13].

VII. Une méthode de désassemblage multi-étape par voie de chimie douce

Le procédé employé dans le cadre de ce travail est une méthode de chimie douce, multi-étape, qui présente l'avantage par rapport aux méthodes traditionnelles (cf. chapitre II) de préserver la structure des CNTs. Ce procédé fait intervenir une étape de réduction, d'intercalation et enfin de dispersion conduisant à une dispersion spontanée et stable dans le temps de CNTs.

VII.1. Présentation du procédé d'intercalation-dispersion-désassemblage

L'échantillon de CNTs est soumis à une vapeur de métal alcalin (MA), le potassium. La réaction qui se produit est une réaction d'oxydo-réduction s'accompagnant d'un transfert électronique avec les CNTs qui acquièrent une charge négative, tandis que le métal alcalin se charge positivement. Cette réaction conduit à la formation d'un composé binaire SWCNT/MA qui peut être vu comme un sel ionique. Ce composé est ensuite ajouté à un solvant polaire le diméthylsulfoxyde (DMSO) dans lequel la dispersion a lieu spontanément [VIG-09a].

Partie expérimentale

Les CNTs utilisés dans le cadre de ce travail sont les échantillons mono-feuillets HiPco, préalablement purifiés sous flux de dichlore à 400°C puis 950°C durant deux heures (HiPco-400+950-1h+1h).

L'intercalation du métal alcalin dans les échantillons de CNTs nécessite d'être réalisée sous atmosphère contrôlée. Les manipulations sont effectuées en boîte à gants (BAG) sous atmosphère d'argon ultra-pur pour la préparation et l'ouverture du réacteur, et en sac à gants (SAG) sous azote pour les dispersions dans le solvant polaire.

Les étapes sont les suivantes :

- **Dégazage de l'échantillon** : l'échantillon doit être préalablement dégazé pour éliminer toute trace de diverses molécules adsorbées, telles que de l'eau ou de l'oxygène, captées

après sa remise à l'air. Pour cela 80 mg d'échantillons sont placés dans un petit tube en pyrex introduit dans une ampoule raccordée à un banc de dégazage permettant d'atteindre des vides secondaires de l'ordre de 10^{-6} Torr. Dans cette configuration, l'échantillon est progressivement chauffé jusqu'à 420°C sous vide secondaire et maintenu à cette température pendant quelques heures sous vide dynamique.

- **Préparation du réacteur :** à l'issue de ce dégazage, l'ampoule est fermée et introduite en BAG. Le tube contenant l'échantillon est placé à l'une des extrémités d'un tube en pyrex de plus gros diamètre servant de réacteur. Le métal alcalin est ensuite soigneusement placé à l'autre extrémité du réacteur (cf. figure 62). La réaction étant menée en phase vapeur, la pesée du métal alcalin n'est pas indispensable, il est donc introduit en excès pour obtenir un composé saturé. A la sortie de la BAG, le réacteur est placé sur un banc de dégazage permettant d'effectuer un vide secondaire poussé. Afin d'obtenir du potassium le plus pur possible, ce dernier est délicatement chauffé au chalumeau sous vide secondaire pendant quelques minutes. Le réacteur est ensuite scellé sous vide dynamique. La figure 62 représente le schéma du réacteur.

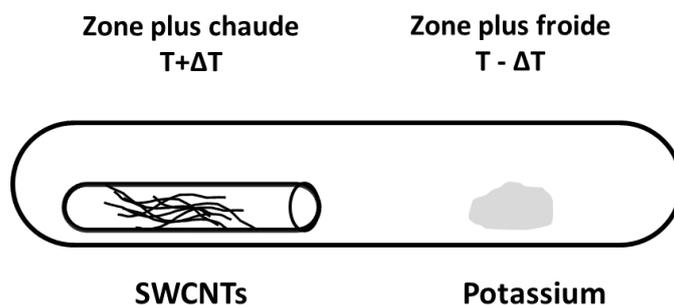


Figure 62 - Schéma représentant le réacteur bitherme utilisé pour l'intercalation en phase vapeur du métal alcalin dans les échantillons de CNTs.

- **Réaction avec le métal alcalin:**

Après scellement, le réacteur est placé à l'intérieur d'un four tubulaire puis chauffé à 200°C pendant 10 jours. Ce four est qualifié de bitherme car il faut prendre soin de créer un gradient de température ($\sim 5^{\circ}\text{C}$) entre les CNTs qui sont placés dans une zone plus chaude et le métal alcalin, afin d'éviter toute condensation directe de vapeur de potassium (liquide à ces températures) sur les SWCNTs. La figure 63 représente le réacteur avant la réaction d'intercalation A et après celle-ci B.



Figure 63 - Photographies du réacteur avant réaction d'intercalation A et après réaction B.

Après réaction, le potassium a distillé dans la zone la plus froide (toute à droite figure 63 B). La tache marron observée à la place initiale du potassium, correspond aux impuretés qui étaient comprises dans le potassium. A la sortie du four une légère coloration brune de l'échantillon (non visible sur la photo de la figure 63) est observée qui témoigne de la réaction avec le potassium.

- **Dispersion du composé en milieu polaire**

Après cette réaction d'intercalation, le réacteur est ouvert en BAG, le composé est alors introduit dans différents piluliers fermés hermétiquement en vue de leur transfert en SAG pour l'étape de dispersion-désassemblage. Le DMSO (pureté > 99,9 %), prélevé à la seringue dans un flacon fermé hermétiquement est alors ajouté au composé binaire SWCNTs/K en SAG. La concentration de la solution obtenue est qualitativement contrôlée et proche de 5 mg.mL^{-1} . La figure 64 présente des photographies des dispersions de CNTs dans le DMSO prises 3 semaines après la dispersion.

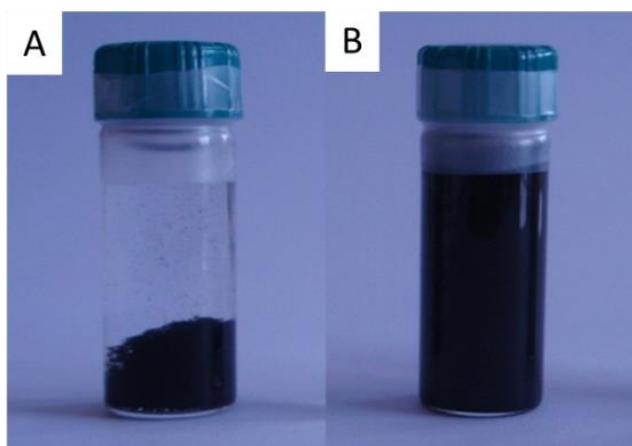


Figure 64 - Photographies des solutions
 A : de SWCNTs purifiés dans le DMSO,
 B : du composé binaire SWCNTs/K dans le DMSO.

Ces photographies montrent que pour l'échantillon de SWCNTs purifiés non réduits (figure 64 A), la dispersion est de très mauvaise qualité. Les CNTs précipitent et se déposent rapidement au fond du pilulier. A l'inverse, lorsque le DMSO est ajouté au composé binaire SWCNTs/K (figure 64 B), une dispersion spontanée et complète des CNTs est observée.

Un dégagement d'étincelles lors de la mise en contact du DMSO et de la poudre de SWCNTs/K, témoigne de l'occurrence d'une réaction parasite. L'odeur caractéristique du diméthylsulfure $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ indique qu'une partie du solvant a probablement été réduit par le potassium [OCO-65].

L'obtention d'une bonne dispersion montre l'efficacité du procédé : le transfert de charge entre le potassium et les SWCNTs a bien eu lieu. La présence de charges répulsives à la surface des CNTs empêche l'agrégation de ces derniers dans la solution, en contrebalançant les forces attractives de van der Waals. De plus, la dispersion spontanée obtenue est stable dans le temps (plusieurs mois).

Comme mentionné précédemment, l'arrangement hexagonal des faisceaux de SWCNTs offre quatre sites d'accueil distincts pour le métal alcalin (cf. chapitre II paragraphe IV). Chacun de ces sites est susceptible d'accueillir un ou plusieurs atomes de métal alcalin. Un lien étroit peut être établi entre le placement de l'atome de potassium sur l'un de ces sites d'accueil et la qualité de la dispersion voire du désassemblage des CNTs.

Il est raisonnable de penser que l'occupation des sites externes des faisceaux joue un rôle prépondérant pour le phénomène de dispersion dans le solvant polaire. Lorsque les atomes de métal alcalin sont intercalés dans les sites interstitiels, un phénomène de désassemblage des faisceaux peut avoir lieu. En outre, si les sites les plus périphériques (G et E) sont facilement accessibles aux métaux alcalins, nous allons voir que les sites interstitiels semblent quant à eux plus difficiles à atteindre.

VII.2. Caractérisation de l'échantillon après dispersion

Afin de caractériser l'échantillon après dispersion, des observations par MET ont été réalisées. L'étude de cet échantillon sensible à l'air a demandé la prise de certaines précautions. Pour ce faire, le pilulier contenant la dispersion a été ouvert juste avant l'analyse et une goutte de dispersion a été déposée très rapidement sur la grille de microscopie afin de limiter la réagrégation par oxydation des CNTs. Des images typiques obtenues sont présentées figure 65.

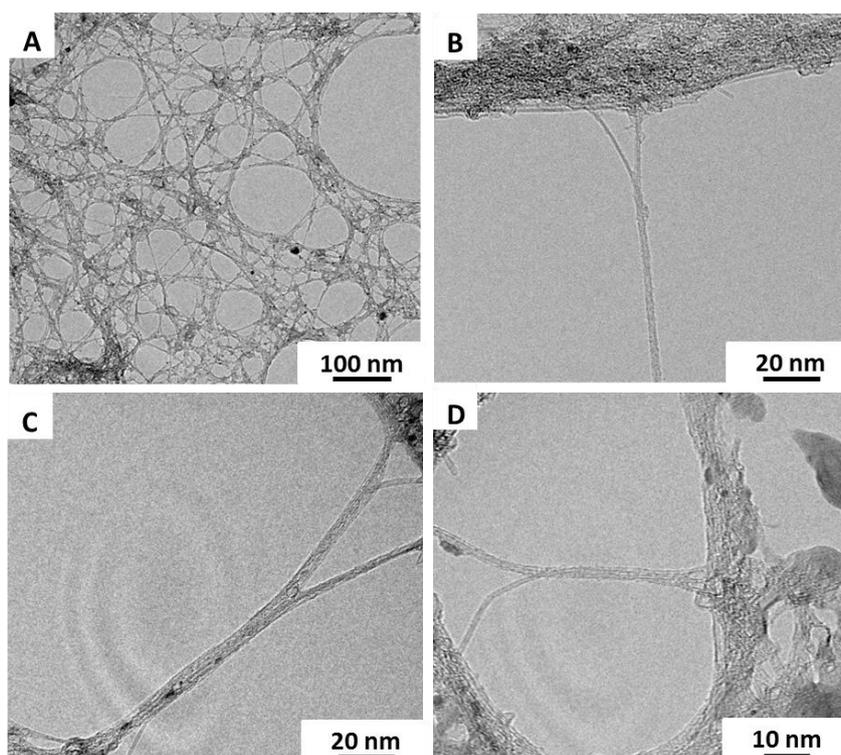


Figure 65 - Images MET obtenues sur l'échantillon dispersé dans le DMSO.

A faible grossissement (figure 65 A), les images obtenues par MET semblent montrer une diminution générale de la taille des faisceaux en comparaison avec l'échantillon brut (cf. figure 25 chapitre IV). A plus fort grossissement (figure 65 B, C et D), de très fins faisceaux constitués uniquement de quelques nanotubes sont visibles. Ces faisceaux se divisent à leurs extrémités en plusieurs sous-faisceaux conduisant à un phénomène de ramification. Enfin, dans de plus rares cas, des CNTs isolés de leur faisceau initial sont visibles.

Ces observations de microscopie rejoignent les études analogues réalisées précédemment sur des CNTs arc électrique. Ce phénomène de ramification des extrémités de faisceaux renseigne sur l'occupation des sites par le métal alcalin [VIG- 09a]. Il indique que la diffusion des atomes de potassium est privilégiée dans les sites interstitiels en périphérie des faisceaux. Seuls ces derniers plus accessibles ont été occupés, ce qui aboutit à un mécanisme de désassemblage partiel (figure 66).

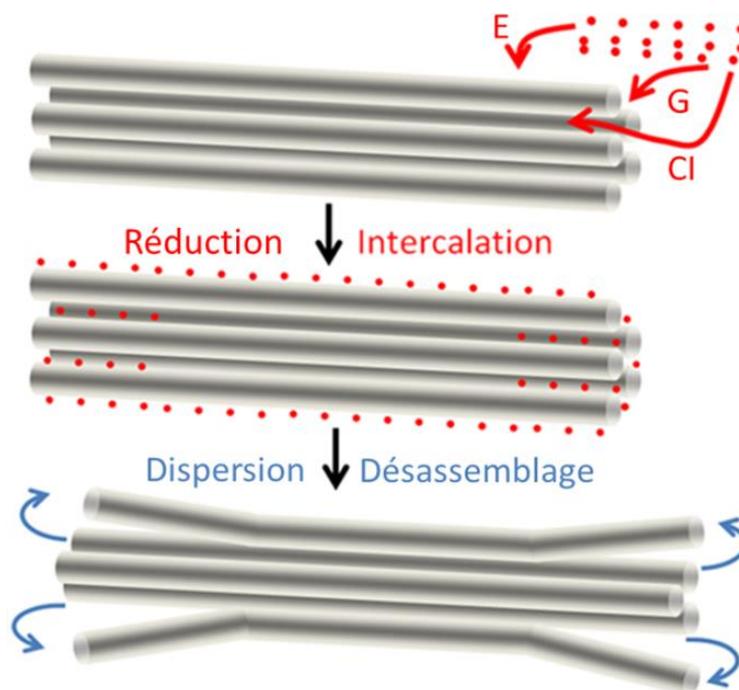


Figure 66 - Schéma du mécanisme de réduction-intercalation conduisant à la dispersion et au désassemblage partiel des CNTs.

VIII. Mise en forme de la solution dispersée

Dans le cadre de ces travaux, l'objectif est d'obtenir un matériau macroscopique manipulable de CNTs à partir de la dispersion obtenue afin de pouvoir caractériser les nouvelles surfaces par adsorption de gaz. Pour la suite du travail de caractérisation notamment, la difficulté majeure a été d'éliminer le solvant (le DMSO) afin d'obtenir un matériau « sec », tout en préservant les nouvelles surfaces accessibles suite à l'obtention des faisceaux de plus petits diamètres et de la structure ramifiée. Afin d'y parvenir, une méthode de mise en forme conduisant à l'auto-assemblage des SWCNTs à l'interface air/solution a été utilisée (cf. chapitre I).

VIII.1. Partie expérimentale

Les étapes du procédé employé sont illustrées figure 67.

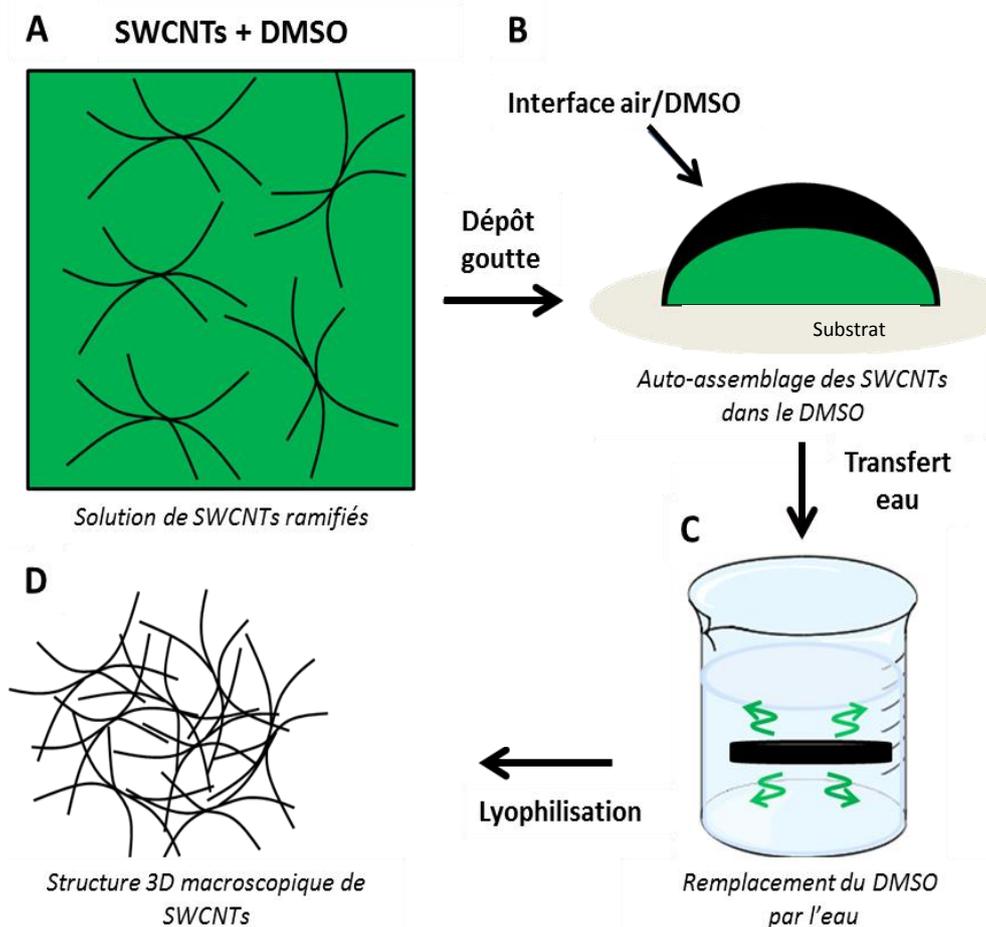


Figure 67 - Schéma représentant le procédé pour obtenir une structure macroscopique de SWCNTs [REM-13].

Dans notre procédé, l'interface entre la dispersion de SWCNTs et l'air est créée par dépôt de plusieurs gouttelettes de solution formant une goutte plus grosse sur une membrane hydrophobe de polytétrafluoroéthylène ou PTFE (figure 67 B). Le faible mouillage du substrat par la solution entraîne la formation de gouttes bien formées et de relativement grande taille (2 cm de diamètre environ). Le procédé d'assemblage se déroule spontanément pendant quelques minutes (figure 68), jusqu'à la formation d'un gel.

La figure 68 représente l'état d'une gouttelette après dépôt sur la membrane hydrophobe à différents moments.



Figure 68 - Gouttes de solutions de SWCNTs sur une membrane hydrophobe. L'assemblage des SWCNTs à l'interface air/DMSO est observé au cours du temps.

A $t = 0s$, la couleur noire de la solution dispersée est observée. Le processus d'auto-assemblage n'est pas encore visible. Après quelques minutes, un léger anneau plus clair correspondant au DMSO apparaît. Ceci est la conséquence directe de l'auto-assemblage des SWCNTs à l'interface air/DMSO qui s'accompagne d'une rétraction de volume de la solution de CNTs, laissant apparaître au fur et à mesure le solvant qui est séparé des CNTs. La déstabilisation de la dispersion est ici simplement engendrée par le contact des nanotubes avec l'air. En effet, leur oxydation va provoquer la rupture des forces électrostatiques entre les CNTs et l'apparition de forces intermoléculaires très fortes. Dès leur contact avec l'air, les CNTs vont s'auto-assembler grâce à ces forces attractives créées par l'interface (cf. chapitre I, partie VI). Par contre si nous ouvrons simplement le pilulier contenant la solution de CNTs réduits dans le DMSO, les CNTs vont également s'agréger mais l'agrégat formé est peu dense et peut se redisperser momentanément si la solution est agitée par exemple. Dans notre procédé, l'interface air/ DMSO créée entre la goutte et l'air est primordiale. C'est à cette interface que les CNTs vont s'assembler et assurer la cohésion du matériau obtenu.

Le DMSO possédant une faible pression de vapeur saturante, son élimination par sublimation est difficile et lente. Il a été éliminé par immersion du gel dans des bains successifs d'eau distillée. La miscibilité du DMSO dans l'eau contribue au remplacement du DMSO contenu dans le gel par l'eau de manière spontanée. Plusieurs bains sont réalisés afin d'éliminer le plus possible de DMSO. Pour cette étape, la morphologie et la tenue du gel de SWCNTs n'ont pas été modifiées. Afin de garder l'aspect aéré du matériau, le séchage est réalisé par lyophilisation. Le montage de lyophilisation est constitué d'une pompe primaire permettant d'amorcer le vide secondaire d'une pompe à diffusion. Le gel, immergé dans quelques millilitres d'eau est gelé dans un bain d'azote liquide, et maintenu à la température de $0^{\circ}C$ dans un bain de glace (point chaud) pendant toute la durée de la lyophilisation. Un piège plongé dans l'azote liquide (point froid) est

placé entre le groupe de pompage et l'échantillon pour capter l'eau provenant de l'échantillon et éviter sa rétrodiffusion dans les pompes. Le procédé de lyophilisation a lieu sous une pression de 10^{-6} Torr pendant une durée moyenne de 10 heures. Le matériau sec obtenu contient seulement des SWCNTs et s'apparente à une mousse poreuse (figure 69).



Figure 69 – Matériau final obtenu après le procédé de mise en forme des CNTs.

VIII.2. Caractérisation de l'échantillon mis en forme

Afin de caractériser ce matériau, des observations par MEB ont tout d'abord été réalisées. Des images typiques obtenues sont présentées figure 70.

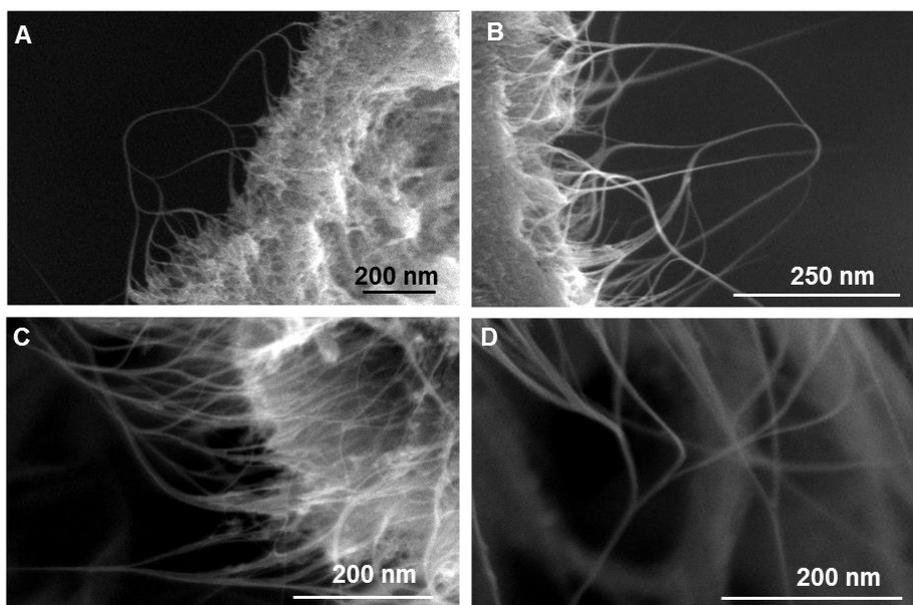
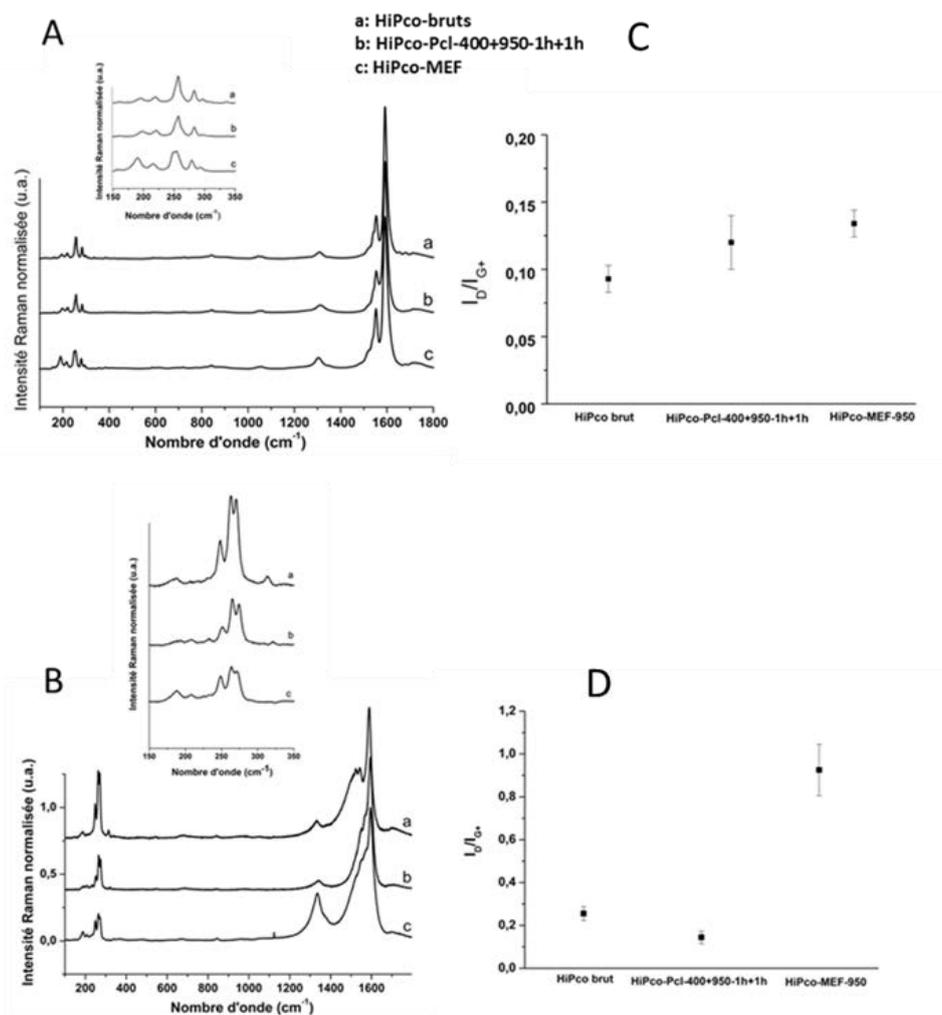


Figure 70 - Images MEB de l'échantillon mis en forme.

Ces images montrent que le procédé de mise en forme a préservé la structure ramifiée des faisceaux, comme il avait été observé après l'étape de dispersion (cf. figure 65). Il semblerait que le procédé ait favorisé l'inter-connectivité entre les SWCNTs ramifiés qui apparaissent très enchevêtrés. D'ailleurs, leur observation a seulement été possible dans des fractures du matériau obtenu. Sans que les propriétés mécaniques aient été mesurées, cette grande connectivité est probablement responsable de la relativement bonne solidité du matériau testée durant les manipulations.

L'échantillon mis en forme, noté HiPco-MEF, a également été caractérisé par spectroscopie Raman. Les spectres représentatifs des échantillons brut, purifié et mis en forme obtenus à 632,8 nm et 514,5 nm ainsi que les rapports I_D/I_{G+} calculés sur plusieurs spectres sont présentés figure 71.



Pour la longueur d'onde de 632,8 nm, l'analyse des modes RBM montre que les différents traitements (purification et mise en forme) ne modifient pas la répartition en diamètres initiale dans l'échantillon brut (de 0,81 nm à 1,30 nm). Cependant, une très légère augmentation en proportion de l'intensité de la contribution correspondant aux grands diamètres compris entre 1,23 nm et 1,30 nm, est observée. En outre, l'origine exacte de cette augmentation est difficile à déterminer. Cependant, l'hypothèse d'une modification des diamètres des SWCNTs est rejetée. En effet, durant le traitement de mise en forme, les CNTs ne sont pas soumis à des conditions extrêmes connues pour engendrer des évolutions de la taille des diamètres tels que les traitements thermiques à haute température par exemple. Cette observation pourrait être attribuée à une modification de l'arrangement géométrique des faisceaux suite au phénomène de ramification. Cependant, cette hypothèse est difficile à vérifier et à ce stade de l'étude l'origine de cette modification reste non expliquée.

Pour la longueur d'onde de 514,5 nm, la répartition en diamètres est plus resserrée après le traitement de mise en forme. Initialement compris entre 0,75 nm et 1,33 nm pour les échantillons brut et purifiés, les diamètres des SWCNTs au sein de l'échantillon mis en forme varient entre 0,89 nm et 1,33 nm. La disparition totale de la contribution correspondant aux plus petits diamètres, située entre 314-320 nm, est observée. Selon le diagramme de Kataura, les CNTs sondés par cette longueur d'onde correspondent aux CNTs de nature métallique et de petits diamètres. Ainsi, les nanotubes métalliques de petits diamètres sont peut-être plus sensibles aux traitements chimiques appliqués qui impliquent notamment des transferts électroniques.

Comme pour le traitement de purification, les rapports des intensités I_D/I_{G+} ont été calculés et comparés pour l'échantillon brut, purifié sous flux de dichlore à 950°C et mis en forme par le procédé. Pour la longueur d'onde de 632,8 nm (figure 71 B), même s'il augmente un peu, ce rapport est sensiblement identique pour les trois échantillons évoluant de 0,09 à 0,12 puis 0,13 pour l'échantillon brut, purifié et mis en forme respectivement. En revanche, pour la longueur d'onde de 514,5 nm, ce rapport augmente significativement. Initialement de 0,25 pour l'échantillon HiPco-brut, il est de 0,14 après le traitement de purification et de 0,93 après l'étape de mise en forme (figure 71 D). Cette augmentation témoigne d'un effet non négligeable du traitement de mise en forme sur la structure des CNTs sondés par cette longueur d'onde. Cette observation est en accord avec la modification des diamètres discutée précédemment. La réaction avec le métal alcalin faisant intervenir des transferts électroniques, il se pourrait qu'un endommagement préférentiel de la structure des CNTs se produise pour les CNTs de nature métallique. Néanmoins cette hypothèse est difficile à vérifier et reste purement spéculative. Nous pouvons seulement affirmer que probablement une partie de l'échantillon a pu être endommagée

pendant les étapes du procédé de mise en forme. Des résultats similaires ont été observés par Lafi *et al.* en 2005 [LAF-05] sur des échantillons HiPco traités à l'acide nitrique. Ils ont mis en évidence la disparition du mode RBM situé à 308 cm^{-1} et correspondant aux CNTs métalliques d'un diamètre de 0,83 nm après les traitements. Selon eux, les CNTs semi-conducteurs seraient plus stables face au procédé employé. Dans notre étude, cet endommagement pourrait intervenir lors de l'étape de dispersion. En effet, le dégagement de chaleur et d'étincelles observé lors de la mise en contact du DMSO avec les CNTs réduits, témoigne d'une forte réactivité des espèces mises en présence qui pourrait de ce fait provoquer l'endommagement des CNTs.

IX. Conclusion

Le procédé d'intercalation-dispersion-désassemblage et mise en forme utilisé dans le cadre de ces travaux sur des SWCNTs HiPco s'est avéré satisfaisant. Les études qualitatives de microscopies ont montré que le mécanisme de dispersion-désassemblage conduit à un phénomène de ramification des faisceaux, ainsi qu'à une diminution de leur taille. De plus, l'étape supplémentaire de mise en forme a permis d'obtenir un matériau macroscopique à partir de ces nouvelles structures ramifiées. Ce matériau possède une bonne cohésion et une tenue macroscopique permettant sa manipulation.

Nous allons montrer que le matériau obtenu offre une surface accessible plus importante qui pourrait avoir un intérêt pour des applications en catalyse par exemple. Le prochain chapitre de ce mémoire va en effet être consacré à l'adsorption physique de gaz à la surface des échantillons. Ces analyses vont permettre une caractérisation macroscopique des nouvelles surfaces créées ainsi que de leur porosité.

Chapitre V : Caractérisation des échantillons purifiés, recuits et désassemblés par adsorption de gaz

La volumétrie d'adsorption de gaz est une méthode de caractérisation non destructive et macroscopique permettant de sonder la surface des échantillons. Une caractérisation des surfaces des échantillons de SWCNTs après les différents traitements de purification sous flux de dichlore, de recuit sous vide et de mise en forme va être présentée dans ce chapitre. Nous nous intéressons ici en particulier aux espèces carbonées. Deux adsorbats différents ont été utilisés : le diazote, pour lequel les mesures ont été réalisées avec un appareil commercial, et le krypton dont l'adsorption a été étudiée grâce à un dispositif conçu au laboratoire (cf. chapitre III). Il est important de rappeler ici que les informations apportées par l'exploitation des isothermes obtenues avec chacun de ces deux adsorbats sont complémentaires. L'adsorption de diazote permettra d'étudier les paramètres texturaux des échantillons (surface spécifique, surface externe, distribution en tailles des mésopores et micropores, volume mésoporeux et microporeux). Ces mesures ont été systématiquement réalisées sur l'ensemble des échantillons (purifiés, recuits et mis en forme). Comme décrit dans la chapitre II, l'adsorption de krypton est plus spécifiquement liée à l'analyse de fractions de surfaces uniformes. C'est une méthode délicate à mettre en œuvre et qui demande la prise de précautions particulières. L'exploitation fine d'une isotherme d'adsorption de krypton permet d'identifier les sites d'adsorption sur un faisceau de SWCNTs et de quantifier les capacités de remplissage de chacun de ces sites. Elle donne ainsi des informations sur la morphologie et l'organisation à l'échelle du nanotube des échantillons. L'interprétation des résultats repose sur la comparaison des isothermes d'adsorption pour la série des échantillons traités à 950°C, c'est-à-dire, l'échantillon traité sous flux de dichlore à 950°C (1h+1h) puis mis en forme, en comparaison bien sûr avec l'échantillon brut.

Nous verrons néanmoins dans quelle mesure la complémentarité et la cohérence des résultats obtenus par l'adsorption de ces deux gaz permettent la compréhension des mécanismes mis en jeu lors des différents traitements.

PARTIE A

Adsorption de diazote à la surface des échantillons

I. Détermination de la surface offerte par les coques carbonées

Durant le traitement de purification sous flux de dichlore, le mécanisme engendre la fissuration des coques carbonées par stress mécanique dû à la formation des chlorures métalliques (cf. figure 33 chapitre IV). Dans l'échantillon de SWCNTs synthétisés par la méthode HiPco, deux populations en taille d'impuretés d'origine métallique coexistent dans l'échantillon brut. Le dichlore n'attaquant pas directement les espèces carbonées, deux populations de coques carbonées dont les diamètres sont supposés proches de ceux des impuretés minérales sont donc présentes dans les échantillons ; les diamètres moyens de ces coques carbonées sont donc de 5 nm et de 20 nm. En plus de l'adsorption du diazote et du krypton sur les faisceaux de SWCNTs, l'adsorption sur la surface externe de ces coques est à considérer. Par ailleurs, il ne faut pas écarter l'hypothèse d'une adsorption à l'intérieur de ces coques carbonées puisque celles-ci sont supposées accessibles au gaz par le processus de fissuration. Les proportions en espèces carbonées et en particules d'origine métallique dans les échantillons brut et traités sous flux de dichlore ont été déterminées précédemment (cf. chapitre IV partie A). La surface associée à la présence de ces coques carbonées vidées de leurs impuretés après purification a tout d'abord été estimée. Les résultats seront utilisés pour l'interprétation des isothermes obtenues avec le diazote dans cette partie ainsi que dans la seconde partie de ce chapitre dédiée à l'adsorption de krypton (partie B).

I.1. Surface des coques carbonées libérée par la purification

A partir des résultats obtenus au chapitre IV nous allons calculer la surface spécifique offerte par chacune des deux populations de coques dans l'échantillon brut. La combinaison des résultats obtenus par les expériences d'ATG, de DRX, de spectroscopie Mössbauer et de mesures magnétiques a permis de déterminer la proportion de particules d'origine métallique et de carbone dans ces échantillons. Les teneurs pour 1 gramme d'échantillon sont rassemblées figure 72.

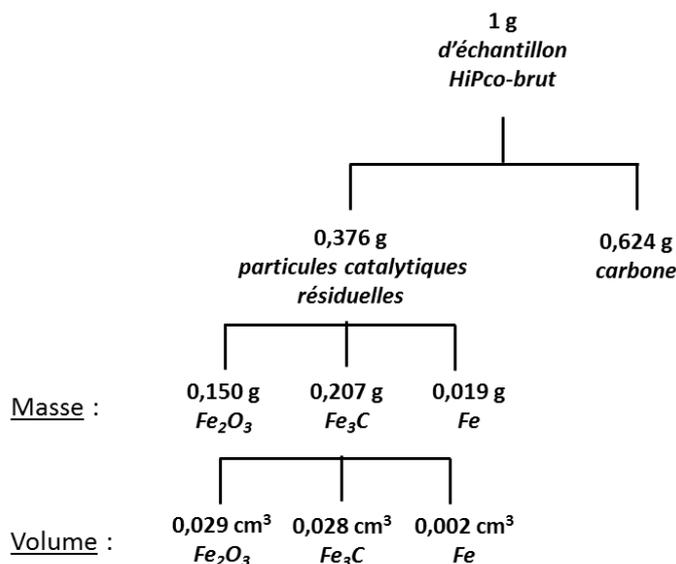


Figure 72 – Proportions d'impuretés d'origine métallique dans l'échantillon brut, masse et volume associés à chaque espèce pour 1 gramme d'échantillon HiPco-brut.

- Surface spécifique associée aux particules de plus grosse taille 20 nm de diamètre (Fe_2O_3) :
- Volume d'une coque en cm^3 :

$$V = \frac{4}{3} \Pi (10 \cdot 10^{-9})^3 = 4,19 \cdot 10^{-18} cm^3$$

- Nombre de coques dans un gramme d'échantillon :

$$N = \frac{\text{volume total}}{\text{volume d'une coque}} = \frac{0,029}{4,19 \cdot 10^{-18}} = 7 \cdot 10^{15} \text{ coques d'un diamètre de 20 nm.}$$

- Surface d'une particule en m^2 :

$$S = 4 \Pi (10 \cdot 10^{-9})^2 = 1,256 \cdot 10^{-15} m^2$$

- Surface offerte par les grosses particules en $m^2 \cdot g^{-1}$:

$$S = \text{nombre de coques} \times \text{surface d'une coque} = 1,256 \cdot 10^{-15} \times 7 \cdot 10^{15} \\ = 9 m^2 \cdot g^{-1} \text{ d'échantillon.}$$

En normalisant par rapport à la masse de carbone on obtient la surface des coques carbonées susceptible d'être libérée par l'élimination de l'hématite de : $9/0,624 = 14 m^2 \cdot g_{\text{carbone}}^{-1}$ dans l'échantillon brut. Après traitement de purification, nous considérerons que ces coques de grands diamètres sont complètement vidées puisque les résultats du chapitre IV montrent qu'il n'y a plus d'hématite dans les échantillons purifiés.

- Surface spécifique associée aux petites particules de 5 nm de diamètre ($\text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}$) :

- Volume d'une particule en cm^3 :

$$V = \frac{4}{3} \Pi (2,5 \cdot 10^{-9})^3 = 6,54 \cdot 10^{-20} \text{cm}^3$$

- Nombre de coques dans un gramme d'échantillon :

$$N = \frac{0,028+0,002}{6,54 \cdot 10^{-20}} = 5 \cdot 10^{17} \text{coques}$$

- Surface d'une coque en m^2 :

$$S = 4 \Pi (2,5 \cdot 10^{-9})^2 = 78,50 \cdot 10^{-18} \text{m}^2$$

- Surface offerte par les petites particules en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$:

$$S = 78,50 \cdot 10^{-18} \times 5 \cdot 10^{17} = 40 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Soit : $40/0,624 = 64 \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{carbone}}^{-1}$ de surface supplémentaire susceptible d'être libérée dans l'échantillon brut.

I.2. Surface des coques carbonées pleines dans l'échantillon purifié

Pour l'échantillon purifié à 950°C , les teneurs en particules d'origine métallique et de carbone pour un gramme d'échantillon sont rassemblées figure 73.

Dans cet échantillon il ne reste que des petites particules catalytiques de 4 nm.

- Surface spécifique associée aux petites particules restantes d'un diamètre de 4 nm (fer) :

- Volume d'une particule en cm^3 :

$$V = \frac{4}{3} \Pi (2 \cdot 10^{-9})^3 = 3,35 \cdot 10^{-20} \text{cm}^3$$

- Nombre de coques dans un gramme d'échantillon

$$N = \frac{0,005}{3,35 \cdot 10^{-20}} = 1,50 \cdot 10^{17} \text{coques}$$

- Surface d'une particule en m^2 :

$$S = 4 \Pi(2 \cdot 10^{-9})^2 = 50 \cdot 10^{-18} \text{m}^2$$

- Surface offerte par les petites particules restantes en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$:

$$S = 50 \cdot 10^{-18} \times 1,5 \cdot 10^{17} = 8 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Soit : $8/0,958 \sim 8 \text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{carbone}}^{-1}$ qui représente la surface spécifique associée aux coques pleines non accessibles au diazote au sein de l'échantillon purifié.

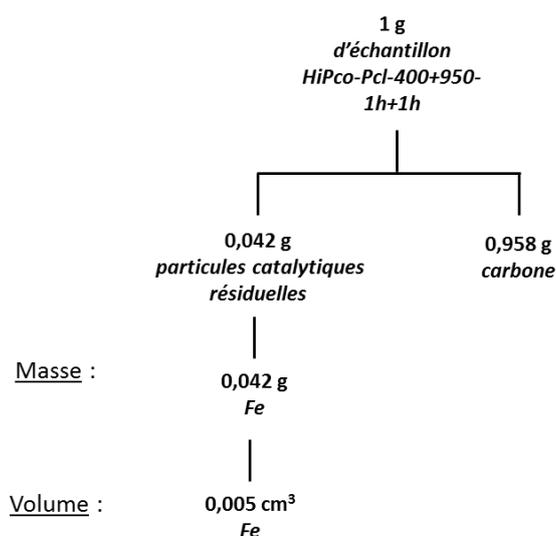


Figure 73 - Proportions d'impuretés d'origine métallique dans l'échantillon brut, masse et volume associés à chaque espèce pour 1 gramme d'échantillon HiPco-Pcl-400+950-1h+1h.

I.3. Surface totale accessible aux molécules d'adsorbat dans l'échantillon purifié

Dans l'échantillon purifié à 950°C, la surface « libérée » par la purification est la suivante :

$\Delta S =$ surface de toutes les coques (petites et grandes) supposées totalement vides - surface des petites coques pleines = $14+64 - 8 \sim 70 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Ces estimations ont également été faites pour les échantillons purifiés à 1050°C et 1150°C, les résultats sont rassemblés dans le tableau 17.

Tableau 17 - Surfaces offertes par l'intérieur des coques de carbone vides dans les trois échantillons purifiés.

Echantillons	HiPco-Pcl-950-1h+1h	HiPco-Pcl-1050-2h	HiPco-Pcl-1150-2h
Surface des coques [m ² .g ⁻¹ carbone ⁻¹]	70	70	74

Nous présentons dans la partie qui suit, les résultats obtenus par adsorption de diazote sur les échantillons de SWCNTs à la suite des traitements de purification, recuit et mise en forme. Toutes les isothermes présentées ont été normalisées par rapport à la masse de carbone puisque les impuretés d'origine métallique dans les échantillons sont majoritairement recouvertes de carbone et donc non directement accessible aux molécules de diazote.

II. Influence des traitements de purification

Les isothermes d'adsorption de diazote à 77,3 K obtenues sur les échantillons brut et traités sous flux de dichlore sont présentées figure 74. Afin de faciliter la lecture, seules les branches d'adsorption sont présentées. Les courbes de désorption sont visibles en annexe 4.

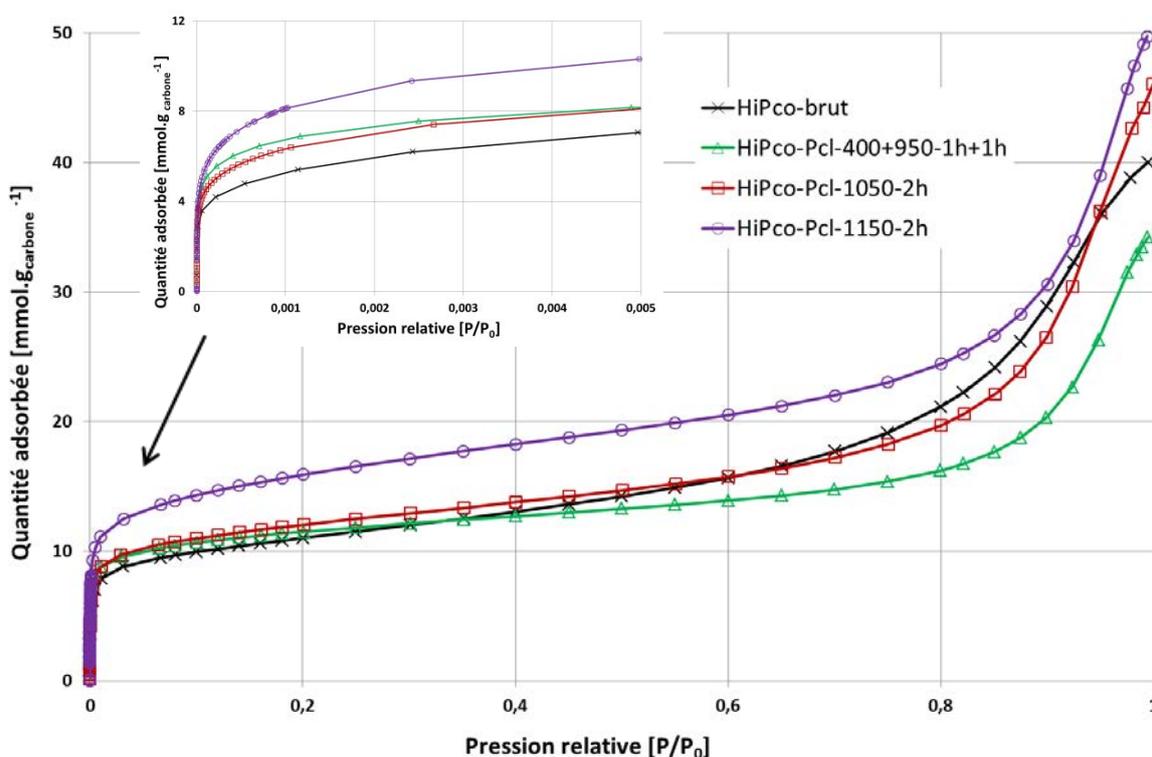


Figure 74 - Isothermes d'adsorption de diazote à 77,3 K sur les échantillons brut et purifiés sous flux de dichlore.

Les isothermes obtenues ont globalement la même allure (figure 74). A faible pression relative, typiquement pour $P/P_0 < 0,05$, les isothermes d'adsorption des échantillons HiPco sont de type I selon la classification de l'IUPAC (cf. chapitre II). La quantité adsorbée augmente très rapidement témoignant habituellement du remplissage de micropores et l'adsorption est essentiellement monocouche. Pour $0,05 < P/P_0 < 0,4$, elles sont de type II, typiques d'une adsorption multicouche. Aux pressions supérieures, un palier de saturation apparaît, caractéristique de la présence de mésopores dans lesquels se produit une condensation capillaire (isotherme de type IV). La désorption de l'adsorbât condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible puisque, pour tous les échantillons, une hystérésis de type H_1 (cf. annexe 1 et annexe 4) de la désorption par rapport à l'adsorption est observée.

Afin de pouvoir comparer les quantités adsorbées à une même valeur de pression, nous choisissons arbitrairement de les comparer à une pression relative de $P/P_0 = 0,4$. A cette valeur, les quantités adsorbées par l'échantillon brut, les échantillons traités à 950°C et 1050°C sont très voisines et se situent autour de 13 mmol.g^{-1} . En revanche, après le traitement à 1150°C la quantité adsorbée est nettement plus importante que pour les autres échantillons purifiés et atteint 18 mmol.g^{-1} témoignant d'une nette augmentation de la capacité d'adsorption.

II.1. Surface spécifique et surface externe

Le tableau 18 regroupe les divers paramètres texturaux de l'échantillon brut et des échantillons purifiés.

Tableau 18 - Paramètres texturaux pour l'échantillon brut et les échantillons purifiés.

Echantillons	HiPco-brut	HiPco-Pcl-400+950-1h+1h	HiPco-Pcl-1050°C-2h	HiPco-Pcl-1150°C-2h
S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{carbone}}^{-1}$]	876	937	965	1256
S_{externe} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{carbone}}^{-1}$]	534	268	428	492
$S_{\text{externe}}/S_{\text{BET}}$	0,61	0,29	0,44	0,39
Volume microporeux [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{carbone}}^{-1}$]	0,37	0,38	0,40	0,48
Volume mésoporeux [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{carbone}}^{-1}$]	1,23	0,92	1,34	1,38

Après purification des échantillons, la surface spécifique calculée par la méthode BET augmente très légèrement. En effet, la surface spécifique de l'échantillon brut est de $876 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette valeur augmente de $61 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de $89 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ après les traitements de purification à 950°C et 1050°C respectivement. Ces valeurs sont assez élevées par rapport à ce qui est traditionnellement reporté dans la littérature pour ce type de CNTs CVD. En effet même après traitement de purification, les valeurs de surface BET oscillent entre $327 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $861 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [RAW-06], [KRU-04], [HER-05], [DU-02]. Néanmoins, les surfaces spécifiques sont généralement calculées en fonction de la masse des échantillons (impuretés catalytiques incluses) et non pas en fonction de la masse de carbone comme dans notre étude. Comme déjà évoqué, l'augmentation de la surface spécifique après traitement de purification pourrait s'expliquer par l'accessibilité de l'intérieur des coques devenue possible après élimination des particules catalytiques. Le calcul réalisé préalablement a montré que ces coques représentent environ $70 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les échantillons purifiés à 950°C et 1050°C (cf. tableau 17). Ces valeurs ne sont pas incohérentes avec l'augmentation observée pour ces échantillons. L'échantillon purifié à 1150°C a un comportement singulier puisque il présente une surface spécifique de $1256 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ traduisant une augmentation de près de $380 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ par rapport à celle de l'échantillon brut. Cette nette augmentation étant, à la vue de la forme de l'isotherme, liée à l'augmentation du nombre de micropores. L'ouverture des coques ne permet pas à elle seule d'expliquer l'augmentation observée. Un phénomène de dégradation des CNTs provoquant l'ouverture des parois peut être envisagé [LAF-05]. Les analyses Raman ont effectivement montré une introduction significative de défauts dans les SWCNTs pour cet échantillon (cf. chapitre IV paragraphe III.2).

La surface spécifique pourrait, dans le cas idéal, conduire à la détermination du nombre de CNTs par faisceau. En effet, Peigney *et al.* ont calculé en 2001 la valeur théorique de la surface spécifique d'un CNT isolé à $1315 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (cf. annexe 5) [PEI-01]. Grâce à une modélisation géométrique des faisceaux, ils déduisent une relation entre le nombre de SWCNTs par faisceau et la surface spécifique de l'échantillon. En appliquant cette formule dans le cas des échantillons purifiés à 950°C et 1050°C le nombre de CNTs par faisceau obtenu est de 4 (cf. annexe 6). Cette valeur est relativement faible par rapport aux observations réalisées par microscopie. Le modèle ne semble pas applicable pour ces échantillons, en effet l'hypothèse de l'uniformité des diamètres nécessaire à l'application du modèle utilisé dans Peigney *et al.* n'est largement pas satisfaite ici. En particulier pour des CNTs de type HiPco étudiés dans le cadre de ce travail, la dispersion en diamètres est relativement large et s'étale de 0,81 à 1,30 nm (déterminée par spectroscopie Raman, cf. chapitre IV). Pour ce type d'échantillon, contrairement à des faisceaux contenant des SWCNTs

de diamètres homogènes, une partie non négligeable de sites interstitiels est probablement accessible à la molécule de diazote (figure 75 [SHI-03]).

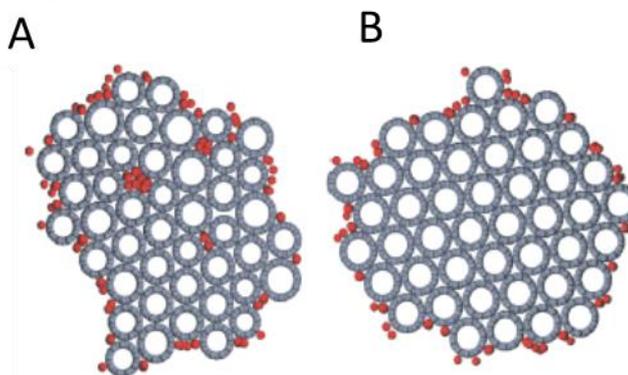


Figure 75 - Représentation schématique
A : d'un faisceau de SWCNTs contenant des CNTs de diamètres différents.
B : d'un faisceau dit "idéal" [SHI-03].

La surface externe et le rapport $S_{\text{externe}}/S_{\text{BET}}$ des échantillons de CNTs ont également été déterminés par la méthode « t-plot » (cf. tableau 18). Dans le cas de l'échantillon brut, la surface externe est estimée à $534 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et le rapport $S_{\text{externe}}/S_{\text{BET}} = 0,61$. Pour les échantillons purifiés la surface externe et le rapport $S_{\text{externe}}/S_{\text{BET}}$ sont toujours inférieurs à ces valeurs indiquant une augmentation de la microporosité suite aux traitements.

II.2. Distribution en tailles des pores

II.2.1. Domaine des mésopores

Le graphique A de la figure 76 représente la variation du volume mésoporeux en fonction du diamètre des mésopores obtenue par la méthode BJH.

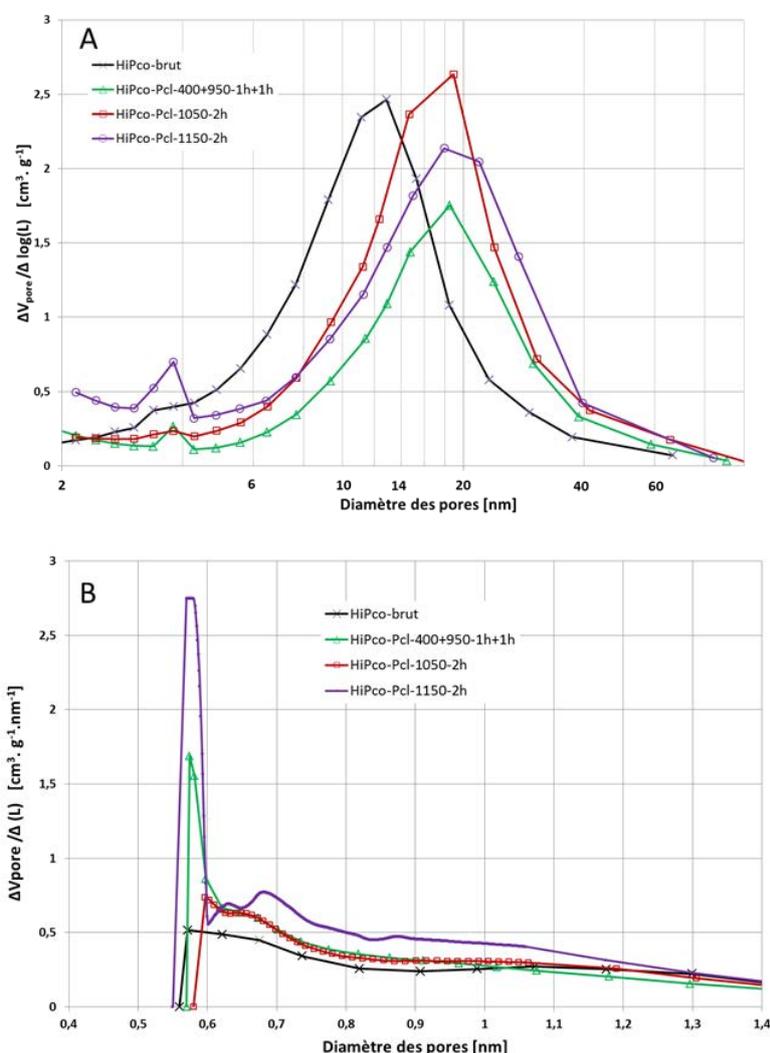


Figure 76 – Distribution en tailles des pores pour l'échantillon brut et les échantillons traités sous flux de dichlore. V_{pore} correspond au volume de la phase condensée liquide dans le pore et L le diamètre du pore.
A : domaine des mésopores,

Pour l'échantillon brut, un pic principal situé à 12 nm et un pic d'intensité plus faible centré sur 4 nm sont observés. Après purification, quelle que soit la température du traitement, l'intensité du pic situé à 4 nm augmente, ce qui pourrait être relié à l'ouverture des coques de petit diamètre. Le diamètre principal des mésopores évolue de 12 nm pour l'échantillon brut à environ 18 nm pour les échantillons traités (cf. tableau 18). Cette translation pourrait être également liée à l'ouverture des coques de grand diamètre mais également à une réorganisation des faisceaux de nanotubes. A ce stade il n'est pas possible de conclure.

II.2.2. Domaine des micropores

Le graphique B de la figure 76 représente la variation du volume microporeux en fonction du diamètre des micropores. Pour l'échantillon brut, un pic peu intense est observé à 0,58 nm suivi d'une légère bosse centrée sur 1 nm. Cette distribution en diamètre des micropores est souvent reportée pour les échantillons HiPco [DU-02]. Le volume microporeux associé est de $0,37 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Les traitements sous flux de dichlore à 950°C et 1050°C provoquent l'augmentation de l'intensité du pic situé aux alentours de 0,58 nm et l'apparition d'une bosse centrée sur 0,65 nm. Le volume microporeux augmente très légèrement ($0,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0,40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) pour ces échantillons. L'échantillon traité à 1150°C présente une distribution en taille des micropores significativement différente. Quatre pics aisément discernables peuvent être observés. Le pic principal centré sur 0,58 nm, qui voit son intensité considérablement augmenter, et trois autres pics à 0,63 nm, 0,68 nm et 0,88 nm. Le volume microporeux augmente de 0,37 à $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (cf. tableau 16) mettant en évidence un phénomène pouvant s'apparenter à une activation.

II.3. Attribution d'une taille de pore à un type de site d'adsorption

Il est difficile d'associer avec certitude une taille de pores à un type de sites d'adsorption sur un faisceau de nanotubes. Néanmoins il est généralement reporté que les mésopores compris entre 10 et 50 nm correspondent aux sites créés par l'espace entre deux faisceaux de SWCNTs éloignés [AGN-04]. Concernant le domaine des micropores, Du *et al.* ont conclu, dans leur étude de 2002 sur des SWCNTs HiPco, que les pics observés aux alentours de 0,6 nm dans la distribution en tailles des micropores pourraient très probablement correspondre aux rainures [DU-02]. Agnihotri *et al.* sont arrivés au même constat deux années plus tard [AGN-04]. Les sites interstitiels contribuent également à la microporosité. Cet aspect est très sujet à controverse comme il a déjà été discuté au chapitre II de ce mémoire. Néanmoins l'adsorption à l'intérieur de ces sites ne peut être totalement écartée dans le cas des échantillons HiPco. La bosse observée à 1 nm pourrait correspondre à l'intérieur des canaux centraux des CNTs.

Les différents micropores et mésopores possibles sur les échantillons sont représentés sur le schéma de la figure 77.

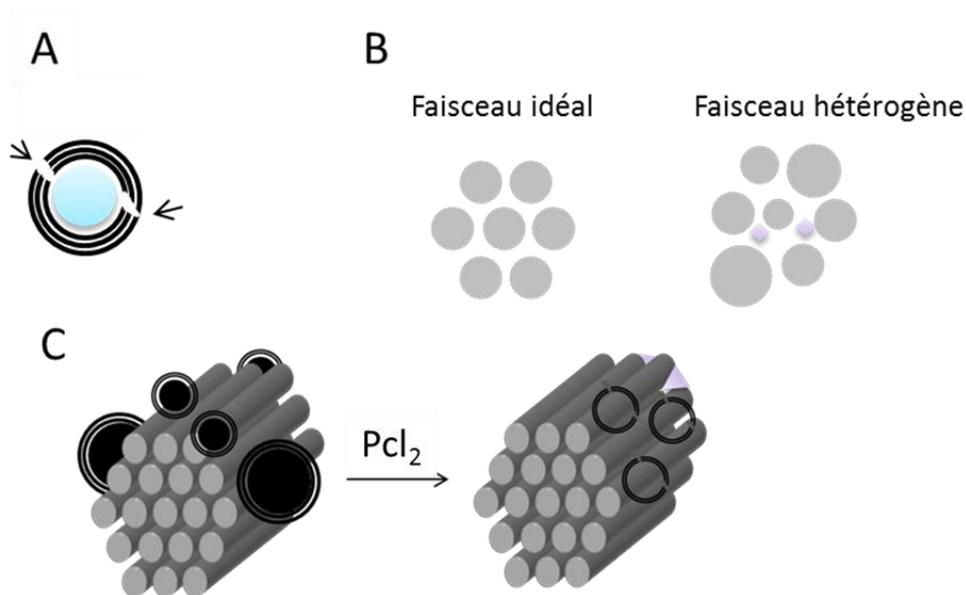


Figure 77 - Schéma représentant les différents micro et mésopores pour les échantillons de SWCNTs purifiés.
A : coque carbonée vidée d'impureté métallique et fissurée. Le diazote peut s'adsorber à l'intérieur de la coque (bleu) en passant par les fissures (flèches),
B : représentation de faisceaux idéal et hétérogène de SWCNTs montrant la création de sites interstitiels de grande taille (losanges violets) pour le faisceau hétérogène constituant des micropores,
C : accessibilité aux rainures (triangles violets) suite à la suppression des nanoparticules d'origine métallique (sphères noires) après le traitement de purification.

Le traitement de purification entraîne l'augmentation de la surface spécifique (tableau 16). Pour les traitements de purification à 950°C et 1050°C le calcul réalisé au paragraphe I de ce chapitre a montré que cette augmentation pourrait en partie correspondre à la surface offerte par l'intérieur des coques de carbone vidées de leurs impuretés (figure 77 A). Cette hypothèse est confortée par les analyses BJH qui montrent d'une part l'apparition d'un faible pic aux alentours de 4 nm et d'autre part le décalage du pic principal aux alentours de 20 nm.

Par ailleurs, une augmentation de la microporosité au sein des échantillons est observée après les traitements. Les analyses HK montrent que les pores créés ont des diamètres inférieurs à 1 nm. Deux hypothèses pourraient permettre de justifier ces observations. La première est l'accessibilité des rainures suite à l'élimination des particules catalytiques résiduelles après le traitement de purification comme illustré figure 77 C. Ces nanoparticules qui représentent 38 % en masse dans l'échantillon brut et dont le diamètre peut atteindre 20 nm, se trouvent à proximité des faisceaux. Elles pourraient recouvrir une partie de la surface des CNTs et limiter l'accès des pores situés à la périphérie du faisceau tels que les rainures. Leur élimination au sein des échantillons purifiés a permis une meilleure accessibilité à ces sites. La deuxième hypothèse est l'accessibilité à certains sites interstitiels dans ce type d'échantillons CVD (figure 77 B).

Ces hypothèses ne justifient pas à elles seules le comportement particulier observé pour l'échantillon purifié à 1150°C. Seule la dégradation des nanotubes de carbone peut expliquer ce comportement singulier.

III. Echantillon recuits

Les études ont également été réalisées sur les échantillons recuits à 950°C, 1050°C, 1150°C et 1500°C. Les isothermes d'adsorption obtenues sont présentées figure 78.

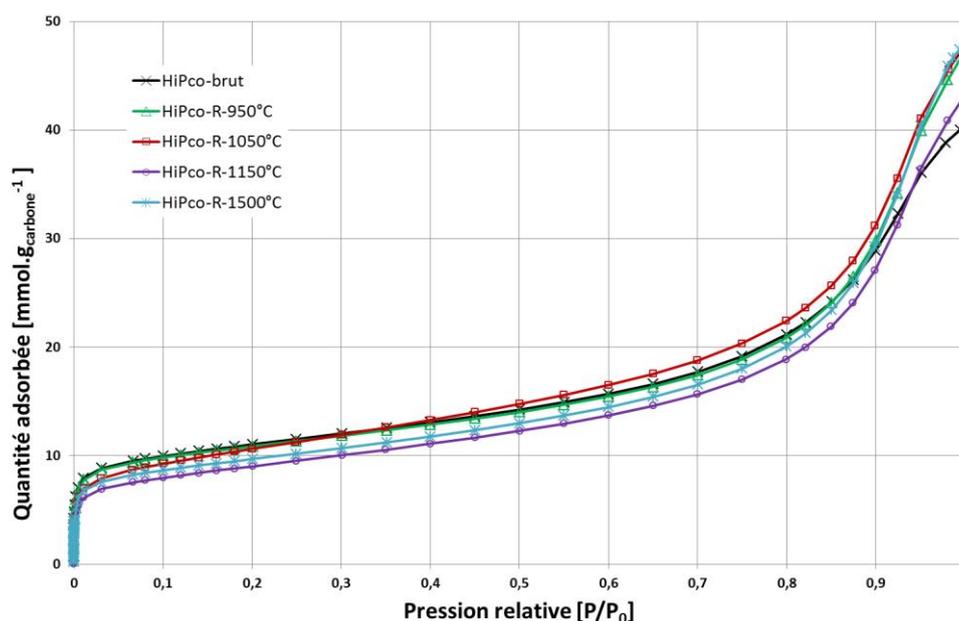


Figure 78 - Isothermes d'adsorption de diazote à 77,3 K sur les échantillons brut et recuits aux différentes températures.

Les isothermes d'adsorption obtenues sur les échantillons recuits sont très similaires à celle obtenues sur l'échantillon brut. Aux basses pressions les isothermes sont de type I, ce qui correspond au remplissage des micropores. L'adsorption multicouche intervient à plus haute pression (de 0,1 à 0,8 P/P₀ - isotherme de type II). Aux pressions supérieures, ces isothermes d'adsorption présentent un palier de saturation caractéristique de la présence de mésopores (isotherme de type IV). La désorption de diazote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible puisque dans tous les cas une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption est présente.

La quantité adsorbée à $P/P_0 = 0,4$ et la pente des isothermes sont inchangées après les traitements de recuit, quelle que soit la température de traitement.

Les surfaces spécifiques calculées à partir de la méthode BET sont rassemblées dans le tableau 19.

Table 19 - Surface spécifique déterminée par la méthode BET pour l'échantillon brut et les échantillons recuits.

Echantillons	HiPco-brut	HiPco-R-950-2h	HiPco-R-1050°C-2h	HiPco-R-1150°C-2h	HiPco-R-1500°C-2h
S_{BET} [m ² ·g _{carbone} ⁻¹]	876	864	823	702	762

Initialement de 876 m².g⁻¹ pour l'échantillon brut, la surface spécifique est peu modifiée après les traitements de recuit à 950°C et 1050°C (864 m².g⁻¹ et 823 m².g⁻¹ respectivement). Après les traitements menés à plus haute température, la surface spécifique diminue légèrement : 702 m².g⁻¹ après recuit à 1150°C et 762 m².g⁻¹ pour l'échantillon recuit à 1500°C. Concernant l'analyse de la texture poreuse, les méthodes « *t-plot* », BJH et HK n'ont pas révélé de grandes différences par rapport à l'échantillon brut. En accord avec les analyses de spectroscopie Raman et d'ATG réalisées sur ces mêmes échantillons (cf. chapitre IV), les traitements thermiques sous vide secondaire ne semblent pas influencer la structure des échantillons.

Les variations de la surface spécifique (S_{BET}) en fonction des traitements de purification et de recuit sont différentes. On observe une tendance à l'augmentation de cette surface après purification et au contraire à sa diminution après recuit. En ce qui concerne les modifications possibles des CNTs, comme nous l'avons mentionné avec la libération de sites externes par le traitement au dichlore, les échantillons purifiés semblent montrer une surface « plus propre » que dans leur état brut. La diminution observée après recuit pourrait simplement être due à l'apport d'énergie par le chauffage qui permettrait un réarrangement des CNTs (sans modification de leurs diamètres) dans les faisceaux responsable de la diminution de l'accès aux sites interstitiels, comme il peut être observé pour ces traitements à des températures supérieures à 1000°C.

IV. Caractérisation des surfaces offertes après le traitement de mise en forme

L'adsorption de diazote à 77,3 K sur l'échantillon de SWCNTs purifié et mis en forme (HiPco-MEF) a permis de caractériser les nouvelles surfaces rendues accessibles suite au traitement de désassemblage (cf. chapitre IV partie B). Les isothermes d'adsorption obtenues sur l'échantillon HiPco-Pcl-400+950-1h+1h (déjà présentée précédemment) et HiPco-MEF sont présentées figure 79.

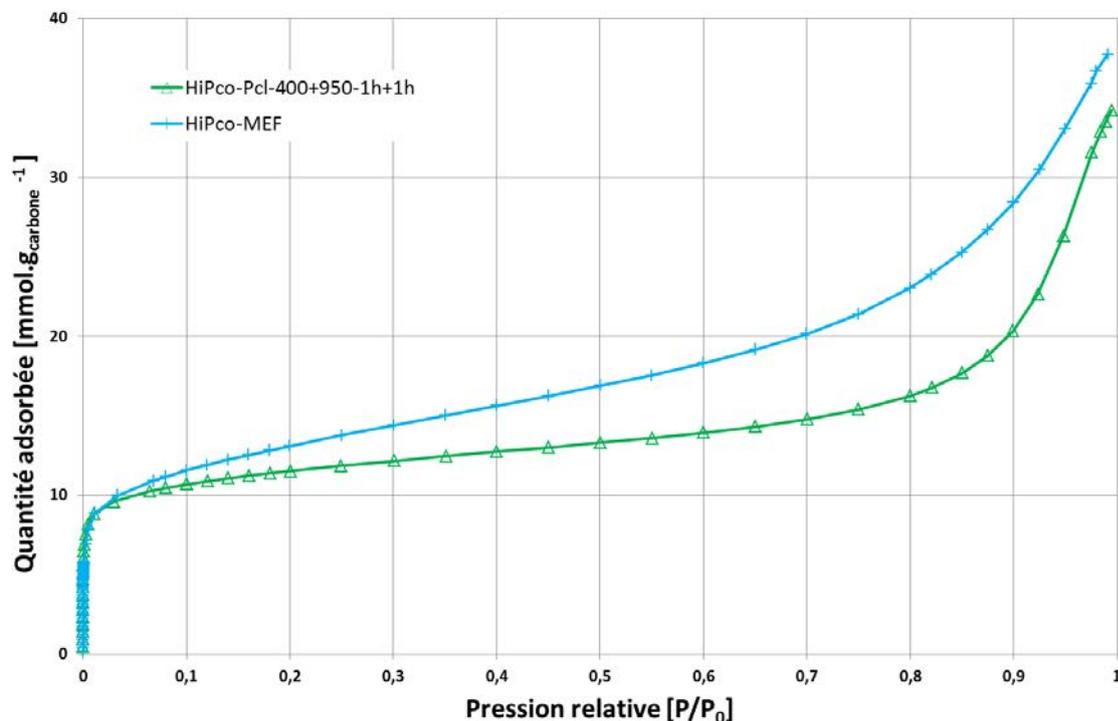


Figure 79 - Isothermes d'adsorption de diazote à 77,3 K sur les échantillons purifiés à 950°C et mis en forme.

De manière analogue à l'échantillon traité sous flux de dichlore à 950°C, l'échantillon HiPco mis en forme présente une isotherme mixte de type I, II puis IV.

Le résultat principal concerne la nette augmentation de la capacité d'adsorption après le traitement de mise en forme. Pour $P/P_0 = 0,4$, la quantité adsorbée est de $12,72 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour l'échantillon purifié et $15,62 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour l'échantillon mis en forme. Pour ce dernier, la pente de l'isotherme aux pressions intermédiaires ($0,05 < P/P_0 < 0,4$), liée à l'adsorption multicouche, est plus élevée que pour l'échantillon traité sous flux de dichlore.

IV.1. Surface spécifique et surface externe

Le tableau 20 rassemble les divers paramètres texturaux des échantillons purifiés à 950°C et mis en forme.

Tableau 20 - Paramètres texturaux des échantillons purifié à 950°C et mis en forme.

Echantillons	HiPco-Pcl-400+950-1h+1h	HiPco-MEF-950
S_{BET} [m ² . g _{carbone} ⁻¹]	937	1020
$S_{externe}$ [m ² . g _{carbone} ⁻¹]	268	590
$S_{externe}/S_{BET}$	0,29	0,58
Volume microporeux [cm ³ . g _{carbone} ⁻¹]	0,38	0,43
Volume mésoporeux [cm ³ . g _{carbone} ⁻¹]	0,92	1,11

La surface BET est de 937 m².g⁻¹ pour l'échantillon purifié, et est peu augmentée (1020 m².g⁻¹) après l'étape de mise en forme (tableau 20). Nous ne nous attendons pas *a priori* à une augmentation significative de la surface BET après désassemblage. En effet, la surface BET représente la somme de la surface externe et de la surface microporeuse. La grandeur pertinente sensible au désassemblage est la surface externe. La méthode « *t-plot* » appliquée aux deux échantillons montre que la surface externe est plus que doublée après le traitement de mise en forme. Initialement de 268 m².g⁻¹ pour l'échantillon brut elle atteint 580 m².g⁻¹. Ces résultats sont en très bon accord avec le phénomène de ramification des faisceaux observé par MEB (cf. chapitre IV partie B). Le traitement de désassemblage puis de mise en forme a effectivement permis de dégager de nouvelles surfaces accessibles. Ces surfaces étant essentiellement de la surface externe associée aux sites E des faisceaux.

IV.2. Domaine des mésopores

Le diamètre principal des mésopores (figure 80 A) évolue de 18 nm pour l'échantillon purifié à 12 nm après le traitement de mise en forme et la distribution en diamètre est resserrée.

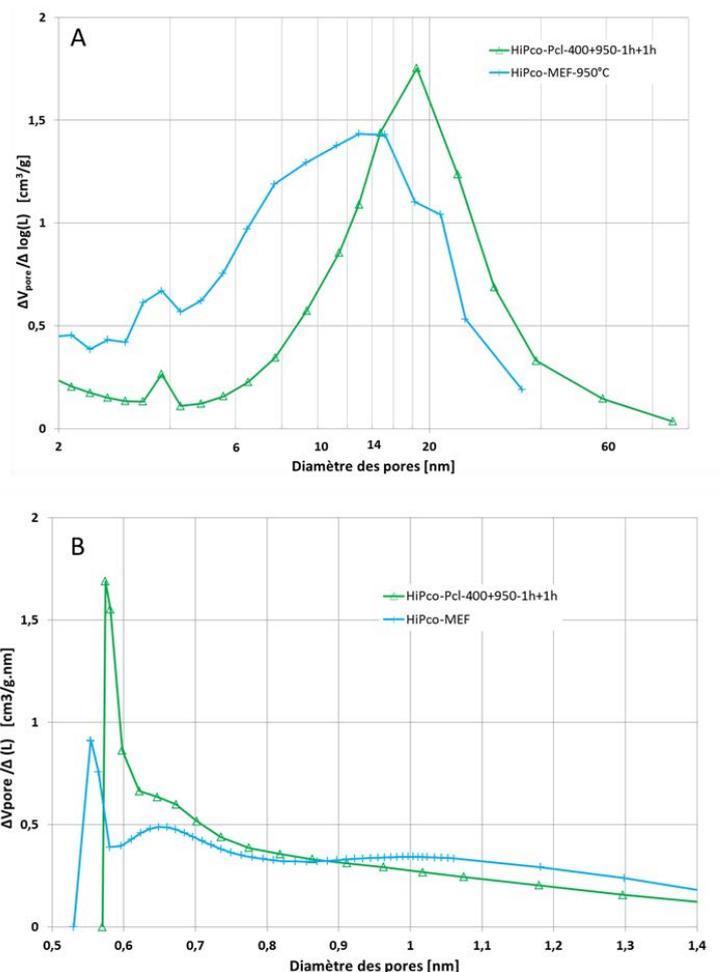


Figure 80 – Distribution en tailles des pores pour l'échantillon purifié à 950°C et l'échantillon mis en forme. V_{pore} correspond au volume de la phase condensée liquide dans le pore et L le diamètre du pore.

A : domaine des mésopores,

B : domaine des micropores.

Le pic situé à environ 4 nm, ne montre quant à lui pas d'évolution significative. Le volume mésoporeux calculé évolue de 0,92 g.cm⁻³ à 1,11 g.cm⁻³. D'après Agnihotri *et al.* [AGN-04] cette diminution de la taille des mésopores est liée à une ré-organisation des CNTs et des faisceaux de CNTs entre eux. Plus particulièrement, il y a création de mésopores entre deux CNTs ramifiés comme illustré figure 81 A.

IV.3. Domaine des micropores

La distribution en diamètres des micropores (figure 80 B), présente pour l'échantillon purifié un pic principal centré sur 0,57 nm, et une légère bosse à 0,65 nm. L'étape de mise en forme provoque le décalage du pic principal vers les plus petits diamètres. Le pic à 0,65 nm est mieux défini et une très légère bosse apparaît aux alentours de 1 nm. Le volume microporeux évolue de 0,38 g.cm⁻³ à 0,43 g.cm⁻³ après le traitement de mise en forme (cf. tableau 20). Ce

traitement semble provoquer l'augmentation des sites accessibles d'un diamètre aux alentours de 0,65 nm. Selon la configuration des faisceaux, et comme il a déjà été mentionné précédemment, ces sites de très petites tailles (< 1 nm) pourraient correspondre aux rainures. Ceci est la conséquence directe de la diminution de la taille des faisceaux comme l'illustre la figure 81 B. En effet, plus la taille des faisceaux diminue plus le nombre de rainures augmente.

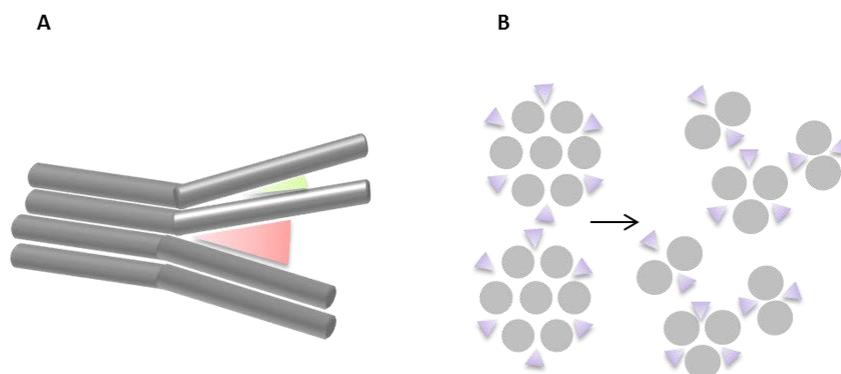


Figure 81 – Schéma représentant A : le mécanisme de ramification des faisceaux et la création de mésopores de taille variable (triangles rouge et vert) et B : la diminution de la taille des faisceaux entraînant l'augmentation du nombre de rainures (triangles violets).

Comme nous l'avons vu, la mise en œuvre de l'adsorption de diazote sur ces échantillons ayant subi différents traitements a permis, en complément des caractérisations précédentes, de déterminer leur influence sur la texture poreuse d'un faisceau de CNTs et de proposer des mécanismes chimiques relatifs à ces traitements. Nous avons en particulier pu montrer une augmentation significative de la surface externe de l'échantillon après mise en forme par rapport à l'échantillon purifié expliquée par la ramification des faisceaux. Cependant, la valeur obtenue ($590 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{carbone}}^{-1}$), si elle représente plus du double de celle du même échantillon avant désassemblage ($268 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{carbone}}^{-1}$), est finalement très comparable à celle de l'échantillon brut ($534 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{carbone}}^{-1}$). Tout ceci souligne la complexité des mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption et les modifications de surfaces après chaque traitement.

L'adsorption d'une autre molécule sonde, le krypton, va permettre d'étudier plus en détail ces modifications de morphologie notamment en ce qui concerne les fractions de surfaces uniformes des échantillons.

PARTIE B

Adsorption de krypton à la surface des échantillons

Cette partie concerne l'étude de l'adsorption de krypton à la surface des échantillons de SWCNTs brut, traité sous flux de dichlore et mis en forme. Chaque échantillon a été caractérisé par volumétrie d'adsorption avec le montage expérimental décrit dans le chapitre III et qui a été spécialement optimisé pour ces mesures. Le krypton est fourni par Air Liquide avec la qualité « N48 » (pureté prétendue dans la bombonne égale à 99,998 %). Avant chaque isotherme, la pureté du krypton peut être évaluée qualitativement par sa valeur de pression de vapeur saturante, notée P_0 , qui doit être la plus proche de 1,74 Torr (cf. chapitre III). Les échantillons ont été dégazés à 600°C pendant une durée minimale de 48 heures sous vide secondaire (pression inférieure à 10^{-5} Torr). Les isothermes ont été réalisées à la température de l'azote liquide (77,3 K) en attendant, pour chaque point de l'isotherme, l'équilibre thermodynamique entre la phase adsorbée sur l'échantillon et le krypton restant en phase vapeur. Lors de la mesure du premier point, la pression au sein de la cellule d'adsorption est faible, la conduction thermique l'est aussi. Par conséquent, l'équilibre thermique est long à obtenir et le temps d'équilibre moyen est d'environ 45 minutes. Celui-ci est estimé à partir de mesures successives de la pression. L'équilibre est atteint lorsque cette dernière est constante. Pour les autres points de l'isotherme le temps d'équilibre est de l'ordre de 20 min.

V. Caractérisation des surfaces après purification

Nous nous intéressons en premier lieu à l'adsorption sur les échantillons avant et après purification sous flux de dichlore à 950°C (HiPco-brut et HiPco-Pcl-400+950-1h+1h). Nous verrons dans le paragraphe suivant les informations qui peuvent être obtenues grâce à une étude approfondie des isothermes. Par rapport aux travaux déjà effectués dans la littérature (cf. figure 15 chapitre II), nous discernons des marches qui ont la particularité d'être verticales. Rappelons qu'une marche verticale traduit l'adsorption sur une portion de surface homogène de l'échantillon étudié.

V.1. Mise en évidence de marches sur les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption pour les deux échantillons : HiPco-brut et HiPco-Pcl-400+950-2h, sont présentées figure 82. Elles présentent la quantité adsorbée de krypton en mmol.g^{-1} , normalisée par rapport à la masse de carbone dans les échantillons, en fonction de la pression relative d'équilibre P/P_0 .

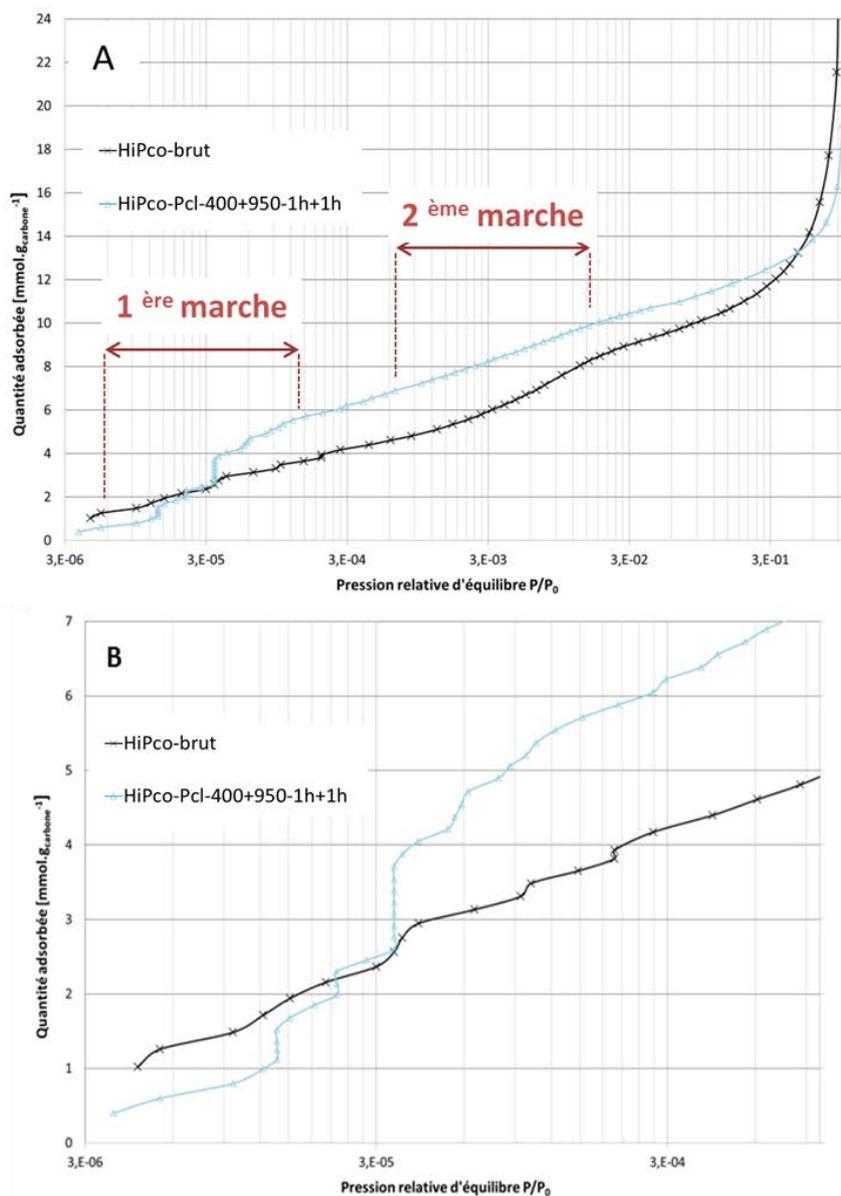


Figure 82 - Isothermes d'adsorption de krypton à 77,3 K sur les échantillons brut et purifié sous flux de dichlore à 950°C.
A : isotherme entière
B : agrandissement de la figure A pour les basses pressions.

En accord avec les travaux précédents [MUR-00], [ARA-06], [LE-09], les isothermes de la figure 82 A indiquent la présence de deux marches, l'une aux basses pressions (typiquement entre 3.10^{-6} et 3.10^{-4}) et une deuxième aux pressions plus élevées (entre 6.10^{-3} et 3.10^{-2}). Notons que la deuxième marche, très inclinée pour l'échantillon purifié à 950°C est difficile à discerner. L'agrandissement de la première marche (figure 82 B) montre que cette dernière est en réalité composée de plusieurs sous-marches dont certaines sont verticales. Cela révèle la présence de sites d'adsorption relatifs à une fraction de surface uniforme.

Par analogie avec le graphite exfolié, le palier situé entre les deux marches sera nommé « plateau ». Son inclinaison correspond à de l'adsorption sur des surfaces hétérogènes comme les impuretés carbonées. Après le traitement de purification le plateau est plus incliné. Cette inclinaison traduit une augmentation de l'hétérogénéité des espèces carbonées autres que les CNTs ou une introduction de défauts à la surface des CNTs. Les études réalisées par spectroscopies Raman et XPS sur cet échantillon purifié (cf. chapitre IV) ont mis en évidence l'introduction relative de défauts à la surface de CNTs tels que des fonctions chlorées. L'adsorption de krypton est sensible à la détection de ces défauts.

Comme déjà indiqué, la présence de sous-marches verticales au niveau de la première marche n'est pas habituelle. A ces très faibles pressions, différents facteurs peuvent influencer sur le tracé de l'isotherme d'adsorption et pourraient être la cause de telles irrégularités comme la température du bain d'azote, la pression atmosphérique ou bien l'erreur de lecture des pressions sur la jauge de MacLeod. Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, les isothermes ont été mesurées deux fois sur l'échantillon brut et trois fois sur l'échantillon purifié à 950°C. Les résultats obtenus montrent que la forme de l'isotherme, et notamment de la première marche, est très dépendante de la quantité de gaz introduite à chaque incrément. Cependant lorsque deux mesures sont réalisées avec la même quantité de gaz introduite à chaque dose, les résultats sont reproductibles et le même nombre de sous-marches apparaît aux mêmes pressions.

L'importance du choix de l'incrément de gaz a déjà été remarquée par Jakubek *et al.* [JAK-04], [JAK-05]. Ils ont mis en évidence la présence de discontinuités sur des isothermes d'adsorption d'argon et de krypton à la surface de SWCNTs. Ils ont montré que la forme de la première marche dépendait étroitement de la quantité de gaz insérée dans la cellule d'adsorption (figure 83). En doublant l'incrément de gaz entre deux points de mesure, ils ont observé que la pression d'équilibre relative à la première marche était décalée vers les basses pressions. Ce constat n'est pas répandu dans la littérature et l'interprétation donnée par l'équipe de Jakubek

mérite d'être approfondie : ils expliquent qu'en injectant des incréments de gaz plus grands, la baisse de la pression d'équilibre est reliée à une compression de la phase adsorbée.

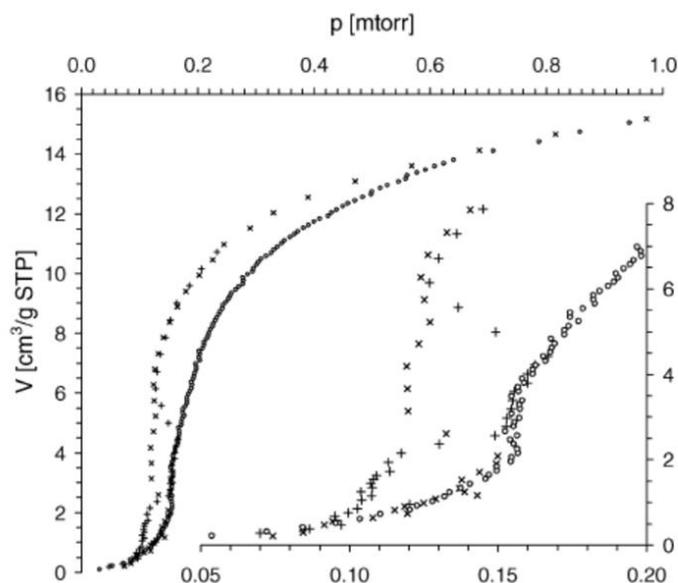


Figure 83 - Isothermes d'adsorption d'argon sur des SWCNTs pour trois séries de mesures différentes (croix, ronds, et signe plus). La série de manipulation symbolisée par les croix a été réalisée en injectant le double de la quantité de gaz par rapport à la série symbolisée par les ronds [JAK-04].

Dans le but de s'assurer que les différences relevées entre les isothermes sont bien liées à la nature des échantillons et non pas aux conditions de manipulation, nous avons pris soin, dans la mesure du possible, de travailler avec un incrément de gaz constant (de l'ordre de 0,1 mmol par gramme d'échantillon).

V.2. Exploitation fine des isothermes : détermination du début et fin de marche

Pour une exploitation fine des isothermes, la détermination des points importants qui sont, le début et la fin de chaque marche, est une étape cruciale. C'est en effet à partir de ces données que seront déduits par exemple la quantité adsorbée dans tel ou tel type de sites, ainsi que l'étendue des surfaces externes, des surfaces spécifiques...

La détermination est simple pour des marches verticales, et donc bien définies, comme dans le cas des isothermes d'adsorption sur le graphite exfolié [THO-94]. Dans le cadre de ce

travail, c'est le cas par exemple, des sous-marches observées aux basses pressions sur l'isotherme de l'échantillon purifié à 950°C (figure 82) ; la quantité absorbée est ainsi aisément déduite au début et à la fin de la marche. Cette déduction s'avère nettement plus délicate si les marches sont à peine plus inclinées que les plateaux, comme dans le cas de la deuxième marche de l'isotherme 82 A. Dans cette situation, deux méthodes peuvent être employées. La première est une méthode mathématique (décrite en détail en annexe 7), qui consiste à ajuster une fonction polynomiale aux points de mesure. La dérivée première de cette fonction donne les points d'inflexion (soit le milieu des marches) et la dérivée seconde les début et fin de marches. Elle a notamment été employée dans le cadre de la thèse de Ha Le en 2009 [LE-09] et a fourni des résultats satisfaisants et reproductibles. Cependant, de par la présence de sous-marches verticales, qui introduisent une divergence des dérivées de la fonction à ajuster, cette méthode n'est pas applicable dans le cadre de ce travail. Il aurait été possible d'utiliser cette méthode uniquement pour la fraction des isothermes relative à la deuxième marche, mais cela introduit le choix arbitraire du domaine de l'isotherme sur laquelle il faut ajuster la fonction mathématique. Après avoir observé que ce choix influait fortement sur la position de la marche, nous avons conclu que cette méthode n'était pas valable dans ce cas.

La deuxième méthode est la méthode graphique « des tangentes » illustrée figure 84 dans le cas de la deuxième marche de l'isotherme obtenue sur l'échantillon HiPco-brut.

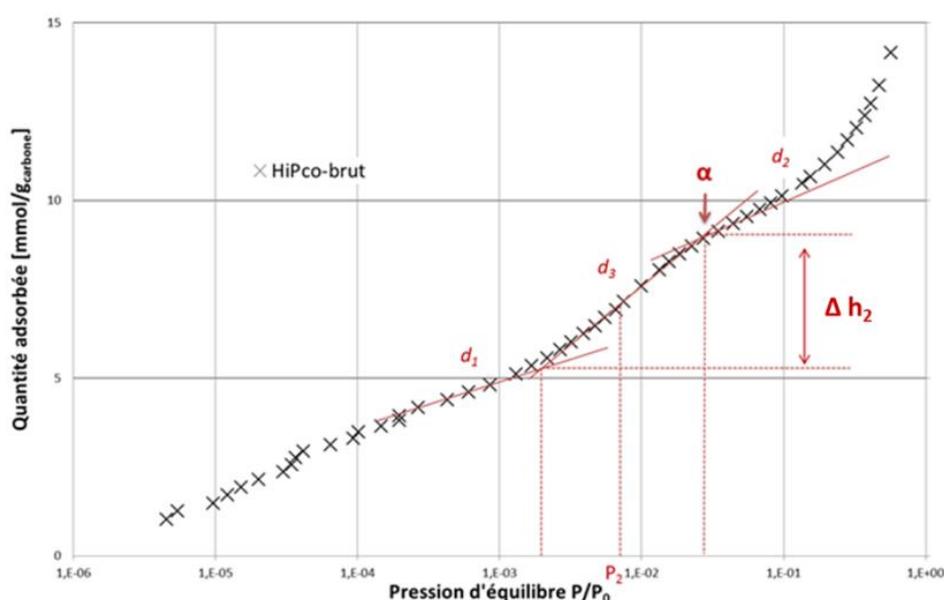


Figure 84 – Détermination graphique des début et fin de marche. Exemple sur la deuxième marche de l'isotherme du krypton à 77,3 K sur l'échantillon HiPco-brut.

Elle consiste à tracer deux tangentes d_1 et d_2 ajustées au plus grand nombre de points des plateaux situés avant et après la marche et une troisième droite d_3 passant par le plus de points expérimentaux possibles au niveau de la marche. Les deux points d'intersection de ces trois droites donnent le début et la fin de la marche. Cette méthode présente l'inconvénient de ne pas être systématique. Dans le cas de la deuxième marche de l'isotherme, le point noté α correspond au complément de la première couche sur les CNTs. C'est à partir de la quantité adsorbée à ce point que la surface spécifique (notée S_α) peut être calculée (cf. chapitre II).

V.3. Discussions sur les surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques ont été calculées par la méthode au complément de la première couche (au point α) et la méthode empirique BET (cf. chapitre II) à l'aide des mesures au krypton. Les données sont rassemblées dans le tableau 21 avec celles obtenues par adsorption de diazote (cf. chapitre V partie A).

Tableau 21 - Hauteur de la deuxième marche des isothermes d'adsorption et surfaces spécifiques.

Echantillons	Δh_2 [mmol.g _{carbone} ⁻¹]	S_α [mmol.g _{carbone} ⁻¹]	$S_{BET\ krypton}$ [mmol.g _{carbone} ⁻¹]	$S_{BET\ azote}$ [mmol.g _{carbone} ⁻¹]
HiPco-brut	3,20	761	828	876
HiPco-Pcl-400+950- 1h+1h	3,00	920	934	937

Δh_2 : hauteur de la 2^{ème} marche,

S_α : surface spécifique calculée en haut de la deuxième marche,

S_{BET} : surface spécifique calculée par méthode BET.

La comparaison des surfaces spécifiques obtenues avec un même gaz (Kr) par les deux méthodes, au complément de la première couche (S_α) et par la méthode BET, montre pour les deux échantillons un écart maximal de 8 %. La méthode BET reposant sur des hypothèses qui ne sont pas toutes satisfaites (e.g. tous les sites d'adsorption ne sont pas identiques) et la détermination précise du point α dépendant du choix de la méthode graphique (illustrée figure 84), des différences entre les résultats issus des deux méthodes étaient attendues. Le tableau 21 montre toutefois que ceux-ci sont en bon accord.

La SSA calculée par la méthode BET dans le cas de l'adsorption de krypton augmente pour l'échantillon purifié (de 828 à 934 m².g⁻¹), ce qui est en bon accord avec les mesures relatives à l'adsorption de diazote. Par ailleurs, pour ces deux adsorbats, les valeurs de SSA déterminées par la méthode BET sont assez proches (écart maximal de 6 %). Si on considère que l'accessibilité des sites d'adsorption est la même pour les deux adsorbats, ces différences sont principalement dues à l'approximation réalisée sur la valeur de la section d'encombrement des molécules considérées [FUJ-01], [JAK-04], [SUN-05] (notamment pour le diazote où des valeurs allant de 0,13 nm² à 0,20 nm² sont relevées dans la littérature ; cf. chapitre II, paragraphe III). Il est possible en outre que l'orientation de la molécule de diazote ne soit pas la même dans tous les sites d'adsorption.

Afin de mieux comprendre la forme des isothermes d'adsorption, nous avons cherché à relier les différentes marches aux sites d'adsorption offerts par un faisceau idéal de SWCNTs. Pour ce faire, il a été nécessaire d'utiliser un modèle d'adsorption de krypton sur les CNTs.

V.4. Modélisation de l'adsorption sur les faisceaux de CNTs

Le travail a consisté, dans un premier temps, à calculer le potentiel d'interaction entre un atome de krypton et la surface d'un seul CNT en fonction de leur distance. Les lignes d'équilibre, c'est-à-dire la distance Kr-CNT pour laquelle ce potentiel d'interaction est minimal, ont ainsi pu être situées. Dans un second temps, nous avons supposé un faisceau dont la géométrie est idéale. Le placement des lignes d'équilibre a permis de calculer le nombre d'atomes de krypton pour un site donné. Cette modélisation a été effectuée pour un diamètre moyen de CNT de 1 nm et pour les deux diamètres extrêmes 0,8 nm et 1,2 nm, valeurs déduites des analyses Raman (cf. chapitre IV partie A). Toutefois pour alléger la présentation, seulement le cas relatif au diamètre de 1 nm sera présenté dans cette partie. Les autres cas seront donnés en annexes 8 et 9.

V.4.1. Modélisation de l'interaction Kr-CNT

- **Système composé de deux atomes**

L'adsorption physique, régie par les interactions de van der Waals, peut être modélisée par un potentiel de Lennard-Jones noté $V(r)$. Ce potentiel est souvent utilisé pour décrire les interactions entre deux atomes au sein d'un gaz monoatomique de type gaz rare. Son expression en fonction de la distance r entre les deux noyaux atomiques est :

$$V(r) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (XVII)$$

où ε et ζ sont deux paramètres de Lennard-Jones propres à chaque élément chimique.

- ε : correspond à la profondeur du puits de potentiel. Il est constant pour l'étude d'un seul type atome et est exprimé en eV.
- ζ : correspond à la distance entre deux atomes pour laquelle le potentiel est nul. Elle est exprimée en nm.

$V(r)$ est constitué d'un terme attractif à la puissance 6, dominant à grande distance, correspondant aux forces de van der Waals, et d'un terme répulsif, dominant à courte distance, qui rend compte de la répulsion électrostatique entre les électrons. Ce potentiel est représenté figure 85.

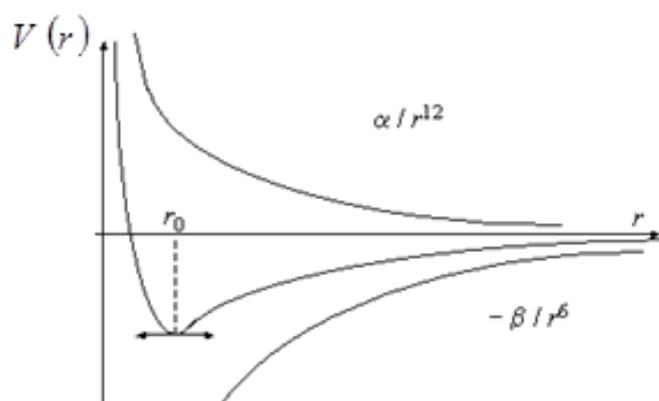


Figure 85 - Potentiel de Lennard-Jones noté $V(r)$ en fonction de la distance r entre deux atomes.

Les paramètres de Lennard-Jones sont généralement connus dans la littérature pour une paire de deux atomes identiques. Dans le cas de deux atomes différents, ces paramètres varient mais restent du même ordre de grandeur. Pour un couple hétérogène tel que le carbone et le krypton, les paramètres de Lennard-Jones se calculent avec les relations de Hudson–McCoubrey [STA-00], [HAS-08].

$$\zeta_{C-Kr} = (\zeta_{C-C} + \zeta_{Kr-Kr}) / 2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_{C-Kr} = (\varepsilon_{C-C} \varepsilon_{Kr-Kr})^{1/2}$$

Différentes valeurs des paramètres ζ_{C-C} , ζ_{Kr-Kr} , ε_{C-C} et ε_{Kr-Kr} sont reportées dans la littérature avec des écarts de l'ordre de 15%. Dans le cadre de ce travail, en accord avec [STA-00] et [STE-

93], nous considérons les valeurs suivantes : $\zeta_{C-C} = 0,34$ nm, $\zeta_{Kr-Kr} = 0,36$ nm, $\varepsilon_{C-C} = 2,42$ meV et $\varepsilon_{Kr-Kr} = 14,76$ meV. Cela donne ainsi : $\zeta_{C-Kr} = 0,35$ nm et $\varepsilon_{C-Kr} = 6$ meV.

- **Système composé d'un CNT et d'un atome de krypton**

Si l'on considère, à présent, un atome de krypton en phase gazeuse et l'ensemble des atomes de carbone d'un CNT, l'attraction entre la molécule libre et le CNT résulte de la somme des interactions de cette molécule avec le très grand nombre d'atomes du CNT. Plusieurs modèles peuvent être utilisés afin de modéliser cette interaction. Un modèle discret consiste à sommer le potentiel d'interaction pour un, deux puis un grand nombre limité d'atomes de carbone noté N_C . Un modèle continu consiste à attribuer la densité surfacique d'atomes de carbone équivalente à un feuillet de graphène, puis d'intégrer le potentiel sur la surface d'un CNT. Les deux géométries sont présentées figure 86.

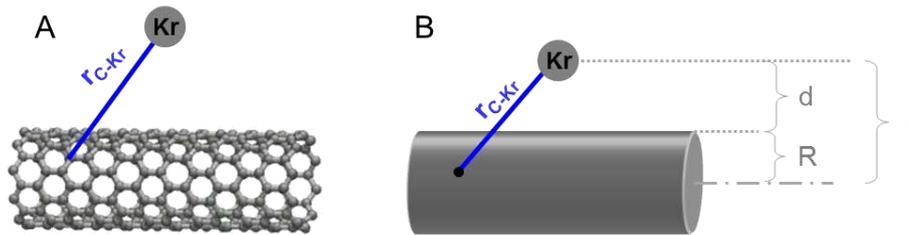


Figure 86 – Schéma représentant la géométrie utilisée pour modéliser le potentiel d'interaction Kr-CNT.
A selon le modèle discret.
B selon le modèle continu.

Pour le modèle discret, le potentiel peut s'écrire comme une somme sur le nombre d'atome de carbone noté N_C , selon :

$$V(r) = \sum_i^{N_C} 4 \varepsilon_{C-Kr} \left[\left(\frac{\sigma_{C-Kr}}{r_{C-Kr}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{C-Kr}}{r_{C-Kr}} \right)^6 \right]$$

Pour le modèle continu, le potentiel s'exprime par une intégrale double sur la surface du CNT selon l'équation (XVI).

$$V(r) = \theta \iint_{S_{NTC}} 4 \varepsilon_{C-Kr} \left[\left(\frac{\sigma_{C-Kr}}{r_{C-Kr}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{C-Kr}}{r_{C-Kr}} \right)^6 \right] dS \quad (XVIII)$$

Avec :

- $\theta = 0.38 \text{ \AA}^{-2}$: densité de surface d'atomes de carbone,
- $\varepsilon_{C-Kr} = 6 \text{ meV}$,
- $\sigma_{C-Kr} = 3,5 \text{ \AA}$,
- r_{C-Kr} : distance entre un atome de krypton et un atome de carbone.

Dans le cadre de ce mémoire, le modèle continu a été utilisé dans un souci de commodité de calcul. Ce modèle peut présenter certains inconvénients comme la perte de la localisation des atomes de carbone et donc de la chiralité du CNT qui ne peut être discernée. En conséquence, les calculs effectués avec deux diamètres de CNTs très proches mais avec des chiralités différentes conduiront aux mêmes résultats alors que cet arrangement est pris en compte dans le cas du modèle discret.

Selon la géométrie de la figure 86 B, l'intégrale double de l'équation (XVIII) devient (XIX) [STA-00].

$$V(r, R) = 3 \pi \theta \varepsilon \sigma^2 \left[\frac{21}{32} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{10} f_{11} M_{11}(x) - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^4 f_5 M_5(x) \right] \quad (XIX)$$

où la fonction $M_n(x)$ est définie par :

$$M_n(x) = \int_0^\pi \frac{d\varphi}{(1+x^2-2x \cos \varphi)^{\frac{n}{2}}} \quad (XX)$$

Avec deux cas possibles :

- si $r > R$, $x = R / r$ et $f_n = (R/r)^n$: ce qui correspond au calcul du potentiel à l'extérieur d'un CNT,
- si $r < R$, $x = r / R$ et $f_n = 1$: ce qui correspond au calcul du potentiel à l'intérieur d'un CNT.

Remarque concernant les grands rayons

Remarquons que le cas limite où R tend vers l'infini correspond physiquement au cas du feuillet de graphène. De façon cohérente, l'expression (XVII) conduit à un résultat unique dès lors que R tend vers l'infini (les potentiels interne et externe sont égaux dans le cas du feuillet de

graphène plan). L'étude du cas d'un plan de graphène est d'ailleurs d'intérêt pour comparer les résultats présentés ici avec ceux connus dans la littérature [STA-00], [STE-93], [COL-83].

Les potentiels d'interaction interne et externe ont été calculés pour un feuillet de graphène et pour un SWCNT. Les calculs ont été réalisés pour des rayons de SWCNTs R compris entre 0,4 nm et 0,6 nm. Pour simplifier la présentation, seul les résultats pour le rayon de 0,5 nm sont présentés figure 87. Sur cette figure, le potentiel d'interaction est tracé en fonction de la distance d qui correspond à la distance entre le centre d'un atome de krypton et la surface du CNT (figure 86 B).

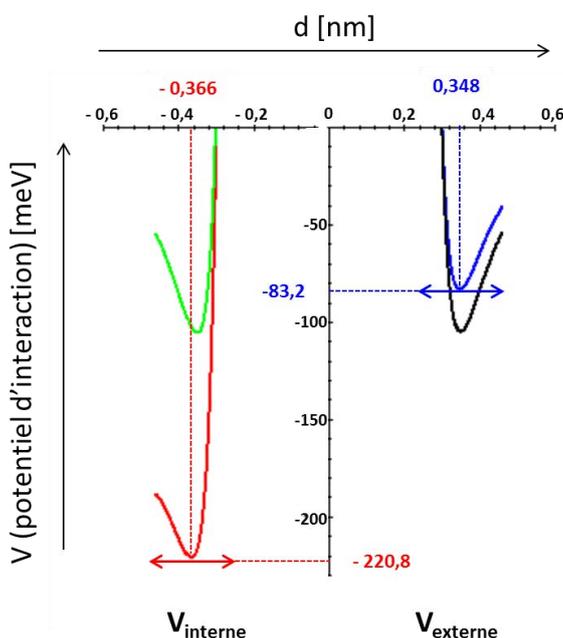


Figure 87 - Potentiel d'interaction en fonction de d pour un CNT de rayon 0,5 nm. Dans le cas du graphène en vert et noir, et dans le cas des CNTs en rouge et bleu

Dans le cas du CNT, le potentiel interne (-220,8 meV) est nettement plus attractif que le potentiel externe (-83,2 meV). Ceci est directement relié à la concavité de la surface interne des CNTs. En effet, un atome de krypton positionné à l'intérieur d'un CNT se trouvera à faible distance d'un plus grand nombre d'atomes de carbone que si il était positionné sur la surface externe du CNT. Le potentiel d'interaction qui en résulte sera inévitablement plus élevé en valeur absolue. Ce potentiel est d'autant plus élevé que le diamètre du CNT est faible. De manière analogue, un plan de graphène sera plus attractif que la surface externe des CNTs (cf. remarque sur les grands rayons).

On remarque que l'allure des courbes est similaire à celle bien connue dans le cas du potentiel de Lennard-Jones entre deux atomes (cf. figure 85). Dans le cas externe, si la distance d devient beaucoup plus grande que d_0 (ce qui correspond au cas où $x = R/r$ et $f_n = (R/r)^n$ tendent vers 0), une rapide étude de la fonction (XIX) montre que le potentiel tend aussi vers 0. Dans le cas interne, si la distance d devient beaucoup plus grande que d_0 en valeur absolue la figure 87 montre, comme pour le cas externe, que le potentiel se rapproche également vers 0 (sans toutefois tendre réellement vers cette valeur étant donné que la distance d ne peut être supérieure à R dans la géométrie du modèle). Dans le cas où la distance d en valeur absolue est plus petite que d_0 , les potentiels interne et externe croissent très rapidement et peuvent même devenir positifs, ce qui correspond à un potentiel répulsif. D'un point de vue physique, cela veut dire que les atomes de krypton en interaction avec les atomes de carbone d'un CNT, vont tendre à minimiser leur énergie pour se localiser sur la ligne équipotentielle (dite d'équilibre) qui est située à la distance d_0 de la surface du CNT. A titre d'exemple, pour le potentiel interne, le centre d'un atome de krypton sera placé dans ces conditions à la distance de 0,366 nm de la surface du CNT et, pour le potentiel externe, cette distance est de 0,348 nm. Ces lignes d'équilibre sont représentées en pointillés sur le schéma de la figure 88 dans le cas du CNT de diamètre 1 nm.

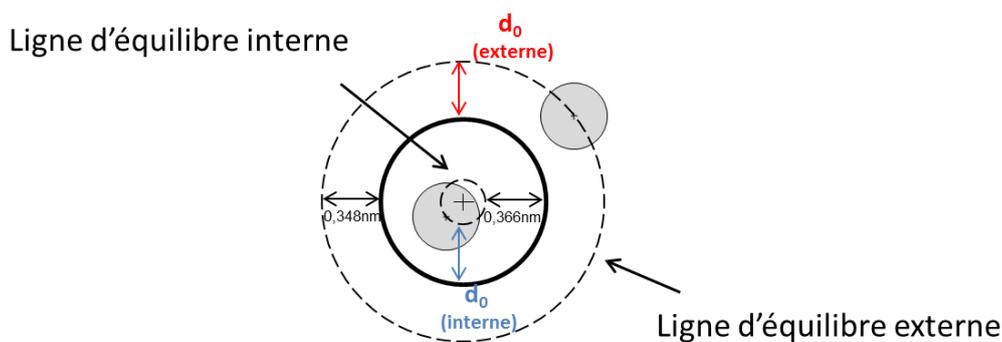


Figure 88 - Coupe transversale d'un CNT de diamètre 1 nm. La ligne en trait plein représente le nanotube et les lignes en pointillés représentent les lignes d'équilibre interne et externe des atomes de Kr (en gris) à la distance d_0 des parois du CNT.

V.4.2. Interaction Kr-faisceau de CNTs

V.4.2.1. Classification de l'attractivité des sites en fonction du rayon des CNTs

Si on considère la situation idéale d'une organisation hexagonale de CNTs identiques, l'adsorption peut éventuellement avoir lieu à l'intérieur des CNTs si ceux-ci sont ouverts aux extrémités (T), dans les canaux interstitiels (CI), dans les rainures (G) ou sur les parois externes des tubes périphériques (E) (cf. chapitre II figure 14).

Les potentiels d'interaction interne et externe calculés précédemment correspondent à l'attractivité des sites internes (T) et externes (E) respectivement. Concernant les rainures (G) et les sites interstitiels (CI), la détermination des potentiels d'attraction est moins triviale.

Un modèle géométrique simple de faisceau homogène de CNTs a été utilisé. Nous avons considéré que la distance la plus courte entre deux parois de CNTs est la même que celle séparant deux feuillets de graphène dans le cas du graphite, soit 0,335 nm. La distance entre deux CNTs centre à centre (d_{TT}) est ainsi deux fois le rayon du CNT plus 0,335 nm, soit 1,335 nm dans le cas d'un rayon de CNTs de 0,5 nm. Les atomes de krypton sont représentés par des sphères grises dont le diamètre correspond à leur diamètre atomique (0,404 nm).

La figure 89 représente quatre CNTs adjacents d'une fraction des nanotubes présents dans un faisceau. On considère que les nanotubes 1, 2 et 3 sont situés à la périphérie de celui-ci. L'ajout du nanotube 4 permet de considérer le cas des canaux interstitiels.

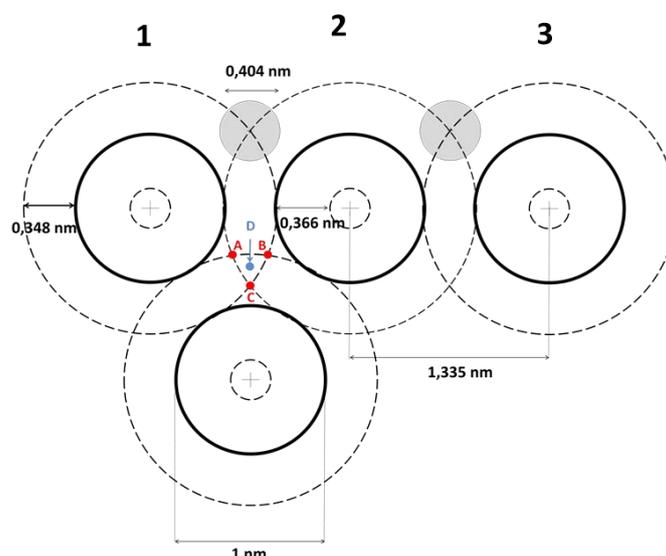


Figure 89 – Coupe transversale d'un faisceau de CNTs pour expliquer la localisation des atomes de Kr (en gris) dans les sites G et CI. Pour simplifier la figure, seulement quatre CNTs de 1 nm de diamètre (lignes pleines) sont représentés. Les lignes en pointillés représentent les lignes d'équilibre.

Lorsqu'un atome de krypton est positionné sur un site G, il se trouve à l'intersection des lignes d'équilibre de deux CNTs voisins. On considère ainsi qu'il est en interaction avec ces deux CNTs. Son potentiel d'attraction est donc égal au double du potentiel externe.

Concernant les sites CI, on considère qu'un atome de krypton est en interaction avec les trois CNTs le délimitant. Les points A, B, C et D représentent les quatre positions possibles pour un atome de krypton dans la géométrie utilisée. Si ce dernier est positionné au point A, il sera à une distance d'équilibre pour les CNTs n°2 et 4 mais pas pour le CNT n°1. Pour ce dernier, il est positionné à une distance inférieure à d_0 , on s'attend donc à trouver un potentiel sera très faible voire répulsif. Le calcul du potentiel d'interaction, qui correspond à la somme des trois potentiels vis-à-vis des CNTs n°1, 2 et 4, a été réalisé au point A. La valeur obtenue est de $+0,987 \cdot 10^6$ meV ~ 1 keV. Le signe positif correspond à un potentiel répulsif, ce qui confirme qu'un atome de krypton ne peut se localiser en ce point. Les mêmes valeurs sont logiquement obtenues pour les points B et C. L'atome de krypton pourrait également être positionné au point D qui se situe à égale distance des trois lignes d'équilibre des 3 CNTs. Le calcul numérique a été réalisé pour le positionnement au point D et la valeur du potentiel obtenu est de $+1001$ meV $\sim +1$ eV. Dans la configuration de faisceau utilisée, les sites CI sont donc inaccessibles pour les atomes de krypton. Des résultats similaires ont également été rapportés par Talapatra *et al.* [TAL-00] et Arab *et al.* [ARA-07].

La figure 90, présente la variation de l'énergie d'attraction des sites T, G et E en fonction du rayon des CNTs pour des valeurs comprises entre 0,3 nm et 0,6 nm. A titre de comparaison, les résultats obtenus par Arab *et al.* [ARA-07] à d'un modèle discret ont été intégrés à cette figure. Les valeurs caractéristiques de l'énergie des sites T, G et E et pour des rayons de CNTs de 0,4 nm, 0,5 nm et 0,6 nm, obtenues par le modèle présenté ici, sont rassemblées dans le tableau 22. Les distances d'équilibre d_0 pour les sites T et E sont également indiquées.

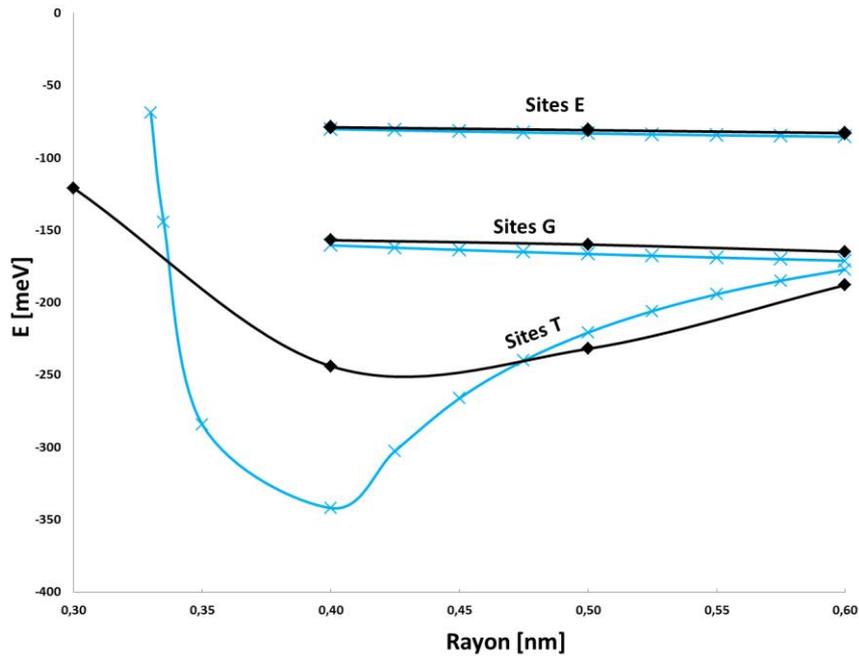


Figure 90 - Variation d'énergie d'interaction en fonction du rayon du CNT, pour les sites T, G et E, selon les calculs présentés dans la thèse (symboles x) et ceux de Arab *et al.* (symboles \blacklozenge) [ARA-07]

Tableau 22 - Energies d'attraction et distance d'équilibre d_0 en fonction du rayon du CNT pour les sites T, E et G selon les calculs présentés dans la thèse.

Rayon [nm]	Sites T		Sites E		Sites G
	Energie [meV]	d_0 [nm]	Energie [meV]	d_0 [nm]	Energie [meV]
0,4	-342,0	0,400	-80,2	0,347	-160,4
0,5	-220,8	0,366	-83,2	0,348	-166,5
0,6	-177,3	0,358	-85,6	0,348	-171,2

Les résultats obtenus par les modèles discret et continu sont en très bon accord pour les sites E et G. Pour ces deux types de sites, les résultats montrent que l'énergie d'interaction est peu dépendante du rayon des CNTs : l'énergie décroît faiblement (en valeur relative) quand le rayon augmente (de -80,2 à -85,6 meV pour les sites E et de -160,4 à -171,2 meV pour les sites G lorsque le rayon passe de 0,4 à 0,6 nm). On peut remarquer que l'énergie des sites E se rapproche de celle d'un plan de graphène (-105,7 meV) quand le rayon augmente (en accord avec la remarque concernant les grands rayons).

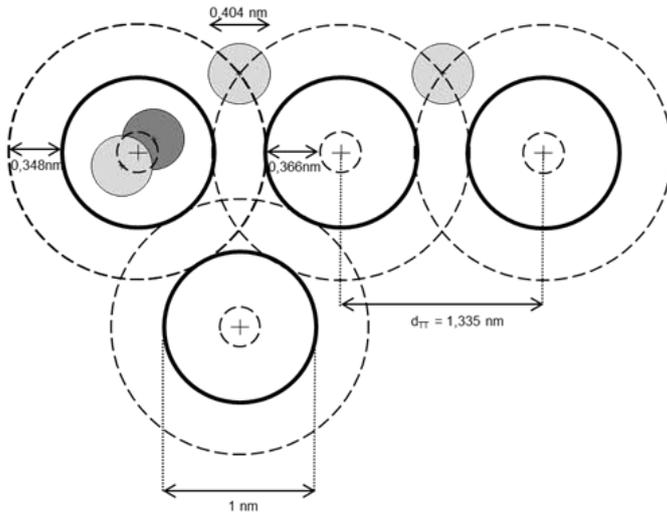
L'accord entre les deux modèles est moins bon pour les sites T, en particulier pour les petits rayons (inférieurs ou de l'ordre de grandeur de 0,4 nm). Ceci pourrait être lié à la limite de validité du modèle continu ; pour de petites distances entre le krypton et un nanotube, la localisation des atomes de carbone influe sur la valeur du potentiel d'interaction. Toutefois, les deux modèles montrent la même tendance : les énergies dépendent plus fortement du rayon avec une valeur minimale pour un rayon de l'ordre de 0,4 nm. Pour des rayons plus petits, le potentiel d'interaction est plus faible en valeur absolue en raison du terme répulsif du potentiel de Lennard-Jones qui devient prépondérant devant le terme attractif. On peut remarquer que pour un rayon de l'ordre de 0,6 nm, les énergies des sites T et G sont très proches (-177,3 meV et -171,3 meV). Ceci peut expliquer – dans le cas de l'échantillon étudié par Arab *et al.*, où les CNTs ont un rayon voisin de cette valeur – qu'il n'était pas possible de discerner expérimentalement les marches relatives à ces deux types de sites [ARA-07]. Nous reviendrons sur cet aspect ultérieurement.

Pour l'ensemble des rayons relatifs aux échantillons étudiés dans le présent mémoire (entre 0,4 nm et 0,6 nm), les sites les plus attractifs sont les sites T, puis les sites G et enfin les sites E. Lors du tracé des isothermes il est donc attendu que la marche relative aux sites T apparaisse à des pressions plus faibles que celle des sites G, qui elle-même devrait apparaître à des pressions plus faibles que celle des sites E.

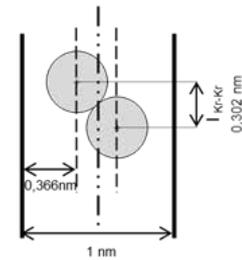
V.4.2.2. Remplissage des sites d'adsorption

A partir de la géométrie présentée figure 91, il est possible de déduire le nombre maximal d'atomes de krypton présents dans chaque type de site T, G et E.

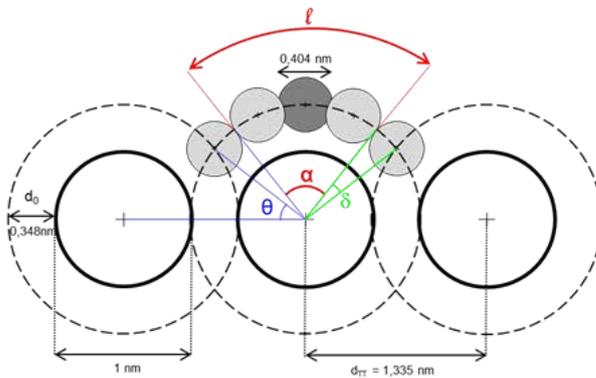
A. Remplissage des sites T et G (coupe transversale) :



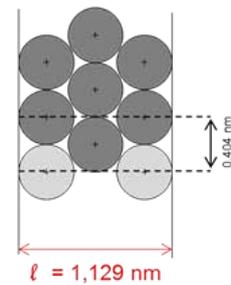
B. Remplissage des sites T (coupe longitudinale) :



C. Remplissage des sites E (coupe transversale) :



D. Remplissage des sites E (coupe longitudinale) :



$$\theta = \arccos \left(\frac{1}{2} \frac{d_{TT/2}}{d_0} \right)$$

$$\delta = \arcsin \left(\frac{r_{Kr}}{d_0} \right)$$

$$\alpha = \pi - 2 (\theta + \delta)$$

$$l = d_0 \{ \pi - 2 (\theta + \delta) \}$$

Figure 91 - Coupes transversales et longitudinales d'une fraction de faisceau de CNTs. Les CNTs sont représentés en traits pleins et les lignes d'équilibres en pointillés. Les atomes de Kr en gris clair sont tous dans le même plan et ceux en gris foncé sont en retrait.

Pour chaque type de sites, nous avons cherché à regrouper les atomes de krypton selon la structure la plus compacte afin de calculer le taux maximum de recouvrement possible (dans le cas d'une adsorption monocouche). Les quantités de krypton adsorbé qui en seront déduites, correspondront aux quantités maximales qu'il est ainsi possible d'adsorber dans chaque type de sites.

Nous supposons que les premiers sites à se remplir sont les sites T et G puisqu'ils ont une énergie d'adsorption plus importante (en valeur absolue) que celle des sites E. En situant les atomes de Kr sur la zone d'équilibre à l'intérieur des CNTs pour former la structure la plus compacte possible (en pointillée sur la figure 91), notre modèle de remplissage des sites T correspond à une chaîne zig-zag (figure 91 B). L'épaisseur effective notée l_{Kr-Kr} qu'occupe un atome de Kr dans la direction longitudinale de l'axe d'un nanotube est de 0,302 nm. Dans les sites G, l'arrangement des atomes de Kr correspond à une chaîne unidimensionnelle, où la distance Kr-Kr est égale au diamètre atomique de Kr (0,404 nm). Dans les sites E, différents arrangements sont possibles. La structure la plus compacte a été choisie. Les schémas C et D de la figure 91 représentent cet arrangement. Sur une épaisseur de 0,404 nm, 1 atome associé à 4 demis atome de krypton peuvent être adsorbés soient 3 atomes de krypton par tranche de 0,404 nm (figure 91 D).

Les remplissages détaillés pour les CNTs de rayons 0,4 nm et 0,6 nm sont respectivement représentés en annexes 8 et 9. Le nombre d'atomes de krypton par tranche d'épaisseur l_{Kr-Kr} dans chacun des sites T, G et E en fonction du rayon des CNTs est donné dans le tableau 23.

Tableau 23 - Nombres d'atomes de krypton dans les sites T, G et E par tranche d'épaisseur l_{Kr-Kr} en fonction du rayon des CNTs.

Rayon [nm]	Sites T		Sites E		Sites G	
	Nombre d'atomes de krypton	l_{Kr-Kr} [nm]	Nombre d'atomes de krypton	l_{Kr-Kr} [nm]	Nombre d'atomes de krypton	l_{Kr-Kr} [nm]
0,4	1	0,404	2	0,399	1	0,404
0,5	1	0,302	3	0,404	1	0,404
0,6	3	0,345	3	0,371	1	0,404

Pour les sites T, le rayon de 0,4 nm autorise une chaîne unidimensionnelle de distance Kr-Kr égale au diamètre de l'atome soit 0,404 nm. Pour un rayon de 0,6 nm, 6 demi-atomes de krypton occupent une tranche de 0,345 nm. De manière attendue, plus le diamètre du CNT augmente plus le nombre d'atomes de krypton pouvant être contenus dans le canal central augmente. Dans les rainures, les atomes s'arrangent selon une chaîne unidimensionnelle pour chacun des rayons. Enfin pour les sites E, deux atomes de krypton seulement peuvent être placés

pour un rayon de CNT de 0,4 nm. Pour le rayon de 0,6 nm trois atomes peuvent être adsorbés et occupent une épaisseur de 0,371 nm.

V.4.2.3. Détermination du nombre de sites en fonction de la taille du faisceau de CNTs

La quantité de krypton qui peut être adsorbée dans les sites CI, T, G et E dépend de la taille des faisceaux. Nous définissons cette dernière par l'intermédiaire du paramètre n_b correspondant au nombre de CNTs sur le bord d'un faisceau lorsque ce dernier a une géométrie hexagonale, comme illustré figure 92.

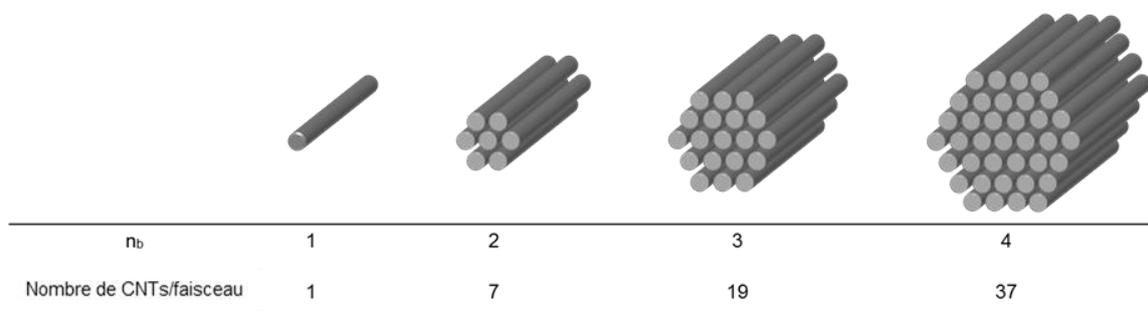


Figure 92 – Nombre de CNTs par faisceau en fonction du nombre de CNT sur le bord (n_b) d'un faisceau

A partir de ce paramètre n_b le nombre de sites E, G, CI et T peut être déduit du paramètre n_b par les relations [ARA-06] du tableau 24.

Tableau 24 - Nombre de sites externes n_E , de rainures n_G , de canaux interstitiels n_{CI} et de canaux centraux (ou de nanotube) n_T pour un faisceau idéalement ordonné avec une section hexagonale contenant n_b tubes sur chaque bord [ARA-06].

Sites	Kr
n_E	$6 (n_b - 1)$
n_G	$6 (n_b - 1)$
n_{CI}	$6 (n_b - 1)^2$
n_T	$3n_b (n_b - 1) + 1$

Ce modèle simple prend en compte le fait que tous les faisceaux n'ont pas le même nombre de CNTs. Toutefois, il ne permet pas de modéliser toutes les géométries envisageables (correspondant à des faisceaux non hexagonaux) et il ne prend pas en compte le cas d'une répartition en diamètres large.

V.4.3. Attribution des marches et sous-marches aux différents sites d'adsorption

Chaque marche étant liée à l'adsorption sur une portion de surface uniforme, c'est-à-dire à un ensemble de sites d'adsorption identiques, nous cherchons à identifier ceux-ci pour toutes les marches des isothermes de la figure 82. Jusqu'à présent, de telles marches verticales n'ont été observées que sur le graphite exfolié. Afin de vérifier si ces marches correspondent à de l'adsorption sur une espèce graphitisée qui pourrait être présent par exemple sous forme d'impureté dans les échantillons, il faut comparer les pressions des marches sur le graphite et sur les CNTs. La pression de la première marche sur le graphite est de $3 \cdot 10^{-4} P/P_0$. D'après la figure 82, aucune marche n'apparaît à cette pression. En effet, le groupe de sous-marches observé à basse pression pour les CNTs apparaît entre $1 \cdot 10^{-5} P/P_0$ et $6 \cdot 10^{-5} P/P_0$, tandis que la deuxième marche apparaît à des pressions comprises entre $1 \cdot 10^{-3} P/P_0$ et $1 \cdot 10^{-2} P/P_0$. Ces résultats montrent qu'aucune particule graphitique (ou surface similaire au graphite) n'est détectée dans les échantillons. Les sous-marches verticales observées à basse pression correspondent à de l'adsorption sur d'autres surfaces homogènes.

V.4.3.1. Les sites d'adsorption possibles

D'après le modèle utilisé dans ce mémoire, les interactions relatives à l'adsorption dans les sites CI étant répulsives (cf. paragraphe V.4.2), les trois sites d'adsorption possible que nous allons considérer dans les faisceaux de CNTs sont les sites T, G et E. En outre, les analyses préalablement réalisées dans le cadre de cette thèse ont montré la présence dans les échantillons HiPco de particules catalytiques résiduelles en quantité non négligeable dans les échantillons. Ces particules sont encapsulées, pour la plupart d'entre elles, dans des coques de carbone amorphe. Les études d'adsorption de diazote ont montré la présence probable d'une adsorption à l'intérieur de ces coques fissurées et vidées de leur impureté après le procédé de purification. De ce fait, une des sous-marches présente dans l'échantillon HiPco-Pcl-400+950-1h+1h pourrait correspondre à l'adsorption à l'intérieur de ces coques.

Pour un diamètre moyen de 1 nm, la classification de l'attractivité des sites en fonction du rayon de CNTs montre que les sites les plus attractifs sont les sites T (-220 meV), puis les sites G (-166 meV) et enfin les sites E (-83 meV). La deuxième marche observée correspond aux sites les moins attractifs qui sont les sites E. La première marche (ou l'ensemble de ses sous-marches) correspond donc à l'adsorption sur les sites T et G. L'attractivité des sites offerts par l'intérieur des coques de carbone pour l'échantillon purifié n'a pu être calculée avec notre modèle qui est propre aux interactions Kr-CNTs.

La présence d'une unique marche à basse pression jusque-là observée, était attribuée à la faible différence de valeurs des énergies d'attraction des sites G et T qui dépendaient étroitement de la distribution en diamètres des CNTs. A titre d'exemple, dans leurs études de 2006 et 2007, Arab *et al.* ont montré que pour des CNTs préparés par arc électrique d'un diamètre moyen de $1,3 \pm 0,1$ nm, la différence d'énergie d'interaction entre les sites T et G était très faible ($\sim 9\%$) (cf. figure 90).

Or les isothermes déterminées dans le cadre de cette étude présentent clairement des sous-marches. Deux raisons pourraient expliquer ce phénomène. La première pourrait être que le diamètre moyen des CNTs HiPco étudiés étant de 1 nm, la différence d'énergie d'attraction entre les sites T et G est plus prononcée ($\sim 30\%$ d'après nos calculs). Les marches correspondant à l'adsorption sur chacun de ces sites seraient plus facilement discernables. La deuxième raison est expérimentale. En effet, les travaux réalisés préalablement aux mesures, en début de thèse, sur le banc d'adsorption ont permis d'optimiser la résolution et la finesse des mesures notamment à très basse pression. Ces nouvelles conditions expérimentales sont plus favorables à la détection des transitions de phases 2D.

La figure 93 rappelle la première marche des isothermes d'adsorption pour l'échantillon brut et purifié à 950°C déjà présentée et la numérotation des différentes sous-marches.

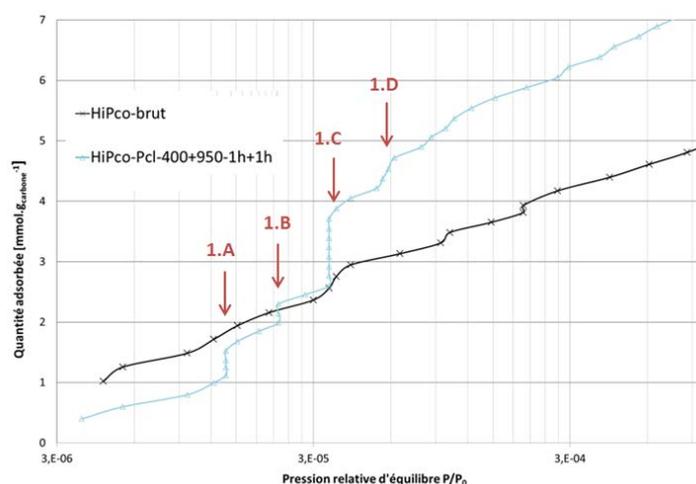


Figure 93 – Notation des sous-marches relatives à la première marche de l'isotherme de Kr à 77,3 K pour les échantillons brut et purifié à 950°C.

L'analyse détaillée des isothermes a permis de relever les pressions à mi-hauteur et la quantité adsorbée au niveau de chacune de ces sous-marches. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 25.

Tableau 25 - Pression à mi-hauteur et quantité adsorbée pour chacune des 4 sous-marches.

Echantillons	$P_{1,A}$ [P/P ₀]	$\Delta h_{1,A}$ [mmol. g _{carbone} ⁻¹]	$P_{1,B}$ [P/P ₀]	$\Delta h_{1,B}$ [mmol. g _{carbone} ⁻¹]	$P_{1,C}$ [P/P ₀]	$\Delta h_{1,C}$ [mmol. g _{carbone} ⁻¹]	$P_{1,D}$ [P/P ₀]	$\Delta h_{1,D}$ [mmol. g _{carbone} ⁻¹]
HiPco-brut	1,23.10 ⁻⁵	0,4	-	-	3,45 .10 ⁻⁵	0,6	-	-
HiPco-Pcl-400+950-1h+1h	1,37.10 ⁻⁵	0,4	2,19.10 ⁻⁵	0,3	3,45 .10 ⁻⁵	1,1	5,7.10 ⁻⁵	0,5

Le nombre et l'inclinaison des sous-marches diffèrent entre les deux échantillons. L'échantillon brut ne comporte que deux sous-marches discernables notée 1.A et 1.C. Leurs hauteurs respectives ont été déterminées par la méthode des tangentes. L'échantillon purifié sous flux de dichlore à 950°C présente quatre sous-marches bien distinctes. Les trois premières sont verticales, la quatrième est plus inclinée. La verticalité de ces sous-marches traduit l'adsorption sur des surfaces très homogènes comme c'est le cas pour le graphite exfolié. Ces observations laissent à penser que le traitement de purification rend accessible certains sites d'adsorption et augmente la capacité d'adsorption dans les sites qui existaient préalablement dans l'échantillon brut.

Deux scénarios différents peuvent être envisagés ; ces marches correspondent à l'adsorption :

- de couches monoatomiques successives sur un même type de sites (comme dans le cas de l'adsorption de krypton sur du graphite exfolié) ;
- d'une monocouche de krypton sur différents types de sites (très homogènes au vue de la verticalité des marches notamment pour l'échantillon purifié à 950°C).

Nous pouvons également proposer le cas simultané des scénarios 1 et 2 : chaque type de site est recouvert indépendamment d'une ou plusieurs couches monoatomiques.

V.4.3.2. Discussion sur la formation d'une seconde couche monoatomique

Afin de vérifier le scénario n°1, il faut savoir si la formation d'une seconde couche est possible sur les sites T, G et dans les coques de carbone. Dans le cas des sites T, la chaîne zig-zag formée par les atomes de krypton correspond déjà au remplissage complet de l'intérieur des CNTs de 1 nm de diamètre. Il n'est donc pas possible d'envisager une adsorption multicouche pour les sites T (cf. figure 91 B). Le même constat peut être fait pour les autres diamètres de CNTs (cf. annexe 8 et 9). Pour les sites G, le calcul de l'interaction Kr/CNTs a été effectué pour un diamètre $d = 1$ nm selon la géométrie de la figure 94.

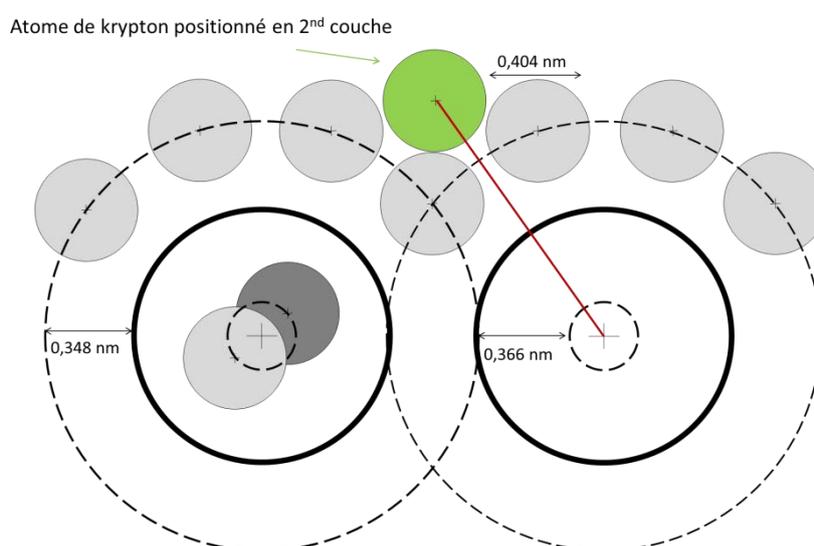


Figure 94 - Coupe transversale de deux CNTs de diamètre 1 nm. Géométrie utilisée pour calculer le potentiel d'interaction d'un atome de krypton (en vert) situé en seconde couche dans une rainure.

L'énergie d'attraction calculée est de $-20,1$ meV, valeur quatre fois supérieure à l'énergie d'attraction des sites E. Ainsi, si une éventuelle 2nde couche de krypton se formait sur les rainures, la marche associée devrait apparaître à une pression plus élevée que la 2nde marche correspondant aux sites externes. Ceci est en accord avec Krungleviciute *et al.* [KRU-04] qui ont étudié la seconde couche de néon adsorbée sur des CNTs HiPco. Ils ont estimé que seuls les sites G pouvaient aboutir à une deuxième couche 1D visible sur les isothermes après le complément de la première couche sur les sites E.

Afin d'étudier la possibilité d'une seconde couche à l'intérieur des coques de carbone, un calcul simple a été réalisé. La figure 95 représente la coupe transversale d'une coque de carbone de 4 nm de diamètre. C'est effectivement cette population de coques qui libère la plus grande surface après purification. Il faut néanmoins tenir compte également de la surface libérée par les coques de 20 nm de diamètre.

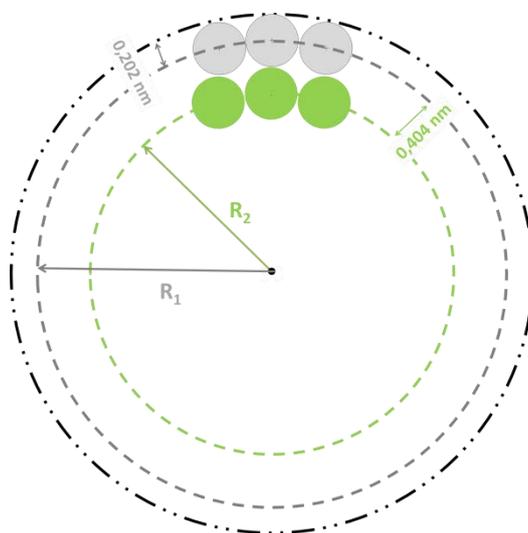


Figure 95 - Coupe transversale d'une coque de carbone d'un diamètre de 4 nm (en pointillés noirs). Les pointillés gris et verts représentent le périmètre du cercle occupé par les atomes de Kr en première et seconde couche d'adsorption dans les coques.

Le rapport des quantités adsorbées en seconde couche (Q_2) et en première couche (Q_1) peut être facilement estimé si on suppose l'arrangement proposé figure 95. La distance entre les deux couches peut évidemment varier si les atomes de krypton de la 2nde couche s'emboîtent entre les atomes de la 1^{ère}. Sans apporter précisément la valeur de ce rapport, cet arrangement permet toutefois de donner rapidement son ordre de grandeur. Dans ces conditions, ce rapport Q_2 / Q_1 est égal au rapport des rayons $R_2 / R_1 = 0,9$. Nous en déduisons que la hauteur de la marche associée à cette 2nde couche devrait être proche de la hauteur de la marche associée à la 1^{ère} couche.

V.4.3.3. Attribution des sous-marches 1.A et 1.C

Seules les sous-marches 1.A et 1.C sont communes aux deux échantillons. Les coques de carbone étant remplies d'impuretés métalliques dans l'échantillon brut, ces sous-marches ne peuvent correspondre à l'adsorption à l'intérieur des coques carbonées. De ce fait, elles peuvent correspondre aux sites propres aux CNTs à savoir les sites T et les sites G. En se référant aux pressions de ces marches, la sous-marche 1.A qui apparaît aux pressions les plus basses doit

correspondre aux sites les plus énergétiques qui sont les sites T. La sous-marche 1.C peut donc être attribuée aux sites G.

Selon ces hypothèses, et en fonction de la quantité adsorbée au niveau de la deuxième marche qui correspond à l'adsorption sur les sites externes, le nombre de CNTs sur le bord d'un faisceau a pu être calculé et les quantités adsorbées dans les sites T et G en ont été déduites. Ces calculs prennent en compte la normalisation par rapport à la masse de carbone dans les échantillons.

- Calcul de la quantité adsorbée dans les sites T et G pour l'échantillon brut

- Un tube d'un mètre de longueur et de 1 nm de diamètre aurait une surface de :

$$1 \cdot 10^{-9} \times \pi \times 1 = 3,14 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$$

Si l'on suppose que l'arrangement des atomes de carbone est celui d'un plan de graphène, l'aire associée à chaque atome de carbone est de $2,6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ [STA-00].

- le nombre d'atomes de carbone pour un NTC d'un mètre de longueur est donc de :

$$3,14 \cdot 10^{-9} / 2,6 \cdot 10^{-20} = 1,21 \cdot 10^{11} \text{ atomes}$$

La masse de ce NTC est : $1,21 \cdot 10^{11} \times 12 / \mathcal{N} = 2,41 \cdot 10^{-12} \text{ g}$, où \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro.

- la longueur d'un NTC par unité de masse (en carbone) est de :

$$1 / 2,41 \cdot 10^{-12} = 4,15 \cdot 10^{11} \text{ m} \cdot \text{g}^{-1}$$

Cette grandeur correspond également à la longueur cumulée de tous les CNTs mis bout à bout pour 1 gramme. D'après le tableau 22 et la figure 92, le nombre de CNTs par faisceau équivaut au nombre de sites T ($n_T = 3n_b (n_b - 1) + 1$).

- la longueur l_F d'un faisceau hexagonal contenant n_b tubes sur un bord serait de :

$$l_F = \frac{\text{longueur cumulée de tous les NTCs}}{\text{nombre de CNTs par faisceaux}} = \frac{4,15 \cdot 10^{11}}{3 n_b (n_b - 1) + 1} \text{ en } \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$$

- le nombre de tranches d'épaisseur égale au diamètre atomique du krypton sur la longueur d'un faisceau est de :

$$\text{nbre}_{\text{épaisseur de Kr}} = \frac{\text{longueur du faisceau}}{\text{diamètre du krypton}} = \frac{4,15 \cdot 10^{11}}{3 n_b (n_b - 1) + 1} \times \frac{1}{0,404 \cdot 10^{-9}}$$

- En logeant 3 atomes de Kr par site E (cf. figure 91) et d'après le tableau 22 le nombre de site E étant de $6(n_b - 1)$, la quantité adsorbée exprimée en $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ par ces sites est de :

$$\text{Quantité adsorbée sites E} = 3 \times \text{nbre de sites E} \times \text{nbre}_{\text{épaisseur de Kr}} \times \frac{1000}{N} \text{ en } \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\text{Quantité adsorbée sites E} = 3 \times 6(n_b - 1) \times \frac{4,15 \cdot 10^{11}}{3 n_b (n_b - 1) + 1} \times \frac{1}{0,404 \cdot 10^{-9}} \times \frac{1000}{N} \text{ en } \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$$

Sur le plan expérimental, cette quantité se déduit par la mesure de la hauteur de la deuxième marche Δh_2 sur l'isotherme d'adsorption ($\Delta h_2 = 3,20 \text{ mmol/g}$ pour l'échantillon HiPco-brut). On suppose ici que la 2^{ème} marche ne correspond qu'à l'adsorption sur les surfaces externes des nanotubes. L'équation ainsi obtenue est :

$$\text{Quantité adsorbée sites E} = 30,71 \times (n_b - 1) / (3n_b (n_b - 1) + 1) = \Delta h_2$$

Cette équation du second degré en n_b admet deux solutions. En excluant le cas d'un seul CNT par faisceau, qui semble peu réaliste au vu des images MET, on en déduit que $n_b = 3,04$ soit 3 CNTs sur le bord d'un faisceau pour l'échantillon brut. Selon la figure 92, le nombre de CNTs par faisceau pour l'échantillon brut est de 19. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles trouvées par Rawat *et al.* [RAW-06] et Heroux *et al.* [HER-06] qui s'échelonnent de 10 à 40 CNTs par faisceau.

D'après le tableau 22, il y a autant de rainures (G) que de sites externes (E) dans un faisceau de nanotubes. En outre, comme indiqué sur la figure 91, au remplissage total de ces sites, il y a trois fois plus de krypton dans les sites E que dans les sites G. La quantité totale théorique adsorbée dans les rainures est donc égale au tiers de la hauteur de la 2^{ème} marche soit :

$$Q_{\text{rainures}} = \Delta h_2 / 3 = 1,06 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$$

La sous-marche 1.C associée aux sites G a une hauteur pour l'échantillon brut de $0,57 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Ainsi le nombre de rainures accessibles est de : $\Delta h_{1,C} / 1,06 = 54 \%$.

D'après la figure 91 B, en logeant un atome de Kr par tranche d'épaisseur de 0,302 nm, si tous les CNTs étaient ouverts, la quantité de Kr adsorbée dans les sites T, notée $Q_{\text{intérieur}}$, par gramme d'échantillon serait :

$$Q_{\text{intérieur}} = \frac{\text{longueur du faisceau}}{\text{tranche épaisseur}} = \frac{4,15 \cdot 10^{11}}{0,302 \cdot 10^{-9}} \times \frac{1000}{\mathcal{N}} \approx 2,28 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$$

La sous-marche 1.A a été attribuée aux sites T. On en déduit ainsi la proportion de CNTs ouverts, ou plus exactement de canaux centraux accessibles, soit : $\Delta h_{1,A} / 2,28 \approx 17 \%$.

De plus, la quantité adsorbée en deuxième marche permet de calculer directement la surface S_E associée aux sites externes par la relation :

$$S_E = \text{quantité adsorbée sites externes} \times \text{section encombrement du krypton}$$

$$S_E = \Delta h_2 \times 14,7 \cdot 10^{-20} \times \mathcal{N} / 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

- Comparaison des quantités adsorbées dans les sites T et G pour les échantillons brut et purifié

Les mêmes calculs ont été effectués pour l'échantillon purifié à 950°C. Ainsi pour chaque échantillon, et à partir de la quantité adsorbée au niveau de la deuxième marche, les valeurs de surface dédiées aux sites externes, le nombre de CNTs sur le bord d'un faisceau, le nombre de CNTs moyen par faisceau et les pourcentages des sites G et T occupés ont pu être calculés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 26.

Tableau 26 - Déduction du nombre de CNTs sur le bord d'un faisceau à partir de la hauteur de la deuxième marche et calcul de l'occupation des sites G et T pour les échantillons brut et purifié à 950°C.

Echantillons	Δh_2 [mmol. g _{carbone} ⁻¹]	S_E [m ² . g _{carbone} ⁻¹]	n_b	n_T (moyen)	Q_{rainures} [mmol. g _{carbone} ⁻¹]	$Q_{\text{intérieur}}$ [mmol. g _{carbone} ⁻¹]	$\Delta h_{1,C}$ [mmol. g _{carbone} ⁻¹]	$\Delta h_{1,A}$ [mmol. g _{carbone} ⁻¹]	% de sites G occupés	% de sites T occupés
HiPco-brut	3,2	283	3	19	1,1	2,28	0,6	0,4	54	17
HiPco-Pcl-400+950-1h+1h	3,0	265	3,3	24	1,0	2,28	1,1	0,4	100	18

Pour l'échantillon purifié, la valeur non entière de n_b (3,3) traduit le fait qu'il y a dans l'échantillon un mélange de faisceaux contenant un nombre différent de CNTs. Il y a donc en moyenne 3 à 4 CNTs sur les bords des faisceaux, c'est-à-dire que ces faisceaux sont constitués de 19 à 37 CNTs (cf. figure 92). En pondérant, le nombre moyen de CNTs dans chacune de ces deux configurations, le nombre moyen de CNTs par faisceau est de 24 pour cet échantillon.

D'après ces résultats, la surface accessible des sites externes semble inchangée après le traitement ($S_E = 283 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'échantillon brut, et $265 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'échantillon purifié). Il est important de noter que la surface externe obtenue par adsorption de krypton est différente de la valeur obtenue par adsorption de diazote. En effet, dans ce dernier cas la surface externe obtenue

par la méthode « t » correspond à la surface totale moins la surface des micropores, et la surface externe calculée à partir des quantités adsorbées en deuxième marche de l'isotherme d'adsorption de krypton correspond directement et uniquement à la surface externe des CNTs. Le traitement de purification à 950°C ne semble pas avoir d'influence sur la surface externe des CNTs.

Le nombre de CNTs moyen par faisceau évolue légèrement de 19 à 24 après la purification. Compte tenu de l'approche suivie, ces valeurs peuvent être considérées comme équivalentes, comme attendu après le traitement par le dichlore.

La quantité adsorbée au niveau des rainures ($\Delta h_{1,C}$) a quasiment doublé après le traitement (elle évolue de 0,57 mmol.g⁻¹ à 1,1 mmol.g⁻¹). En revanche la capacité d'adsorption dans les sites T (ou le pourcentage de CNTs ouverts) de 17 % est inchangée. Cette valeur est cohérente avec celles reportées dans la littérature pour ce type d'échantillon CVD, notamment celle de Labrosse *et al.* qui ont récemment établi un taux CNTs HiPco ouverts de 11 % [LAB-10].

Ces résultats sont en très bon accord avec les résultats d'adsorption de diazote sur les mêmes échantillons. En effet, il avait été remarqué que des pores de moins de 1 nm de diamètre avaient été rendus accessibles par le traitement de purification. Plusieurs hypothèses avaient été formulées dont l'augmentation de l'accessibilité des rainures due à l'élimination des particules catalytiques résiduelles.

V.4.3.4. Attribution des sous marches 1.B et 1.D

Les deux sous-marches qui apparaissent seulement après purification restent à attribuer.

Pour la sous-marche 1.B, un calcul (réalisé dans la partie I de ce chapitre) a montré que pour l'échantillon purifié à 950°C la surface spécifique offerte par les coques vidées de leurs impuretés d'origine métallique représentait 70 m².g⁻¹ (cf. tableau 17). En considérant la section d'encombrement d'un atome de krypton de 14,7 Å², cette surface représente en quantité adsorbée :

$$70/(14,7 \cdot 10^{-20}) = 4,76 \cdot 10^{20} \text{ atomes de krypton par gramme, soit } 0,80 \text{ mmol.g}^{-1}.$$

Les deux marches restantes ont une hauteur voisine : 0,32 mmol.g⁻¹ pour la sous-marche 1.B et 0,50 mmol.g⁻¹ pour la sous-marche 1.D. En s'intéressant aux positions respectives de ces marches, on remarque que les sites correspondant à la marche 1.B ont une énergie d'interaction proche de celle des sites T et sont moins attractifs que les rainures. La comparaison entre l'attractivité des sites T et celle de l'intérieur des coques n'est pas évidente, puisque dans le premier cas il faut considérer une géométrie cylindrique et dans le second une géométrie sphérique avec en plus des rayons de courbures différents ($r = 0,5$ nm pour les CNTs et $r = 2$ et 10 nm pour

les petites et les grosses coques respectivement). Il est donc difficile, sans une modélisation complémentaire de l'adsorption à l'intérieur des coques, de savoir si celle-ci intervient en 1.B ou en 1.D.

Si on considère que la sous-marche 1.B correspond à l'adsorption à l'intérieur des coques carbonées, la proportion de surface des coques carbonées recouvertes par le krypton est de :

$$\Delta h_{1,B}/0,80 = 40 \%$$

Si la marche 1.B correspond bien au remplissage des coques, seulement une partie d'entre elles sont réellement accessibles. Il est important de discerner accessibilité et ouverture. En effet, il est souvent reporté dans la littérature, que le greffage de groupes fonctionnels à l'entrée des canaux centraux de CNTs engendre un encombrement stérique empêchant l'adsorption des molécules de gaz [KUZ-00a], [KUZ-01], [DU-02]. Un tel effet à la surface des coques carbonées pourrait bloquer l'accès des fissures aux particules de krypton et expliquer cette faible proportion de coques recouvertes par le krypton. La sous-marche 1.D est la plus inclinée de l'isotherme relative à l'échantillon purifié à 950°C et n'apparaît pas sur l'isotherme de l'échantillon brut. Deux hypothèses pourraient être avancées. La sous-marche pourrait correspondre à l'adsorption d'une seconde couche monoatomique de krypton à l'intérieur des coques. La quantité adsorbée au niveau de la sous-marche 1.D est plus élevée que celle de la sous-marche 1.B, ce qui ne devrait théoriquement pas être le cas (d'après le simple calcul déduit de la figure 95). Une autre hypothèse peut être formulée, en lien avec le modèle utilisé dans ce travail : il ne prend pas en compte le cas des faisceaux hétérogènes. Une fraction de ceux-ci peuvent avoir des CI plus grands que ceux considérés dans notre modèle géométrique à faisceaux homogènes (cf. figure 75). Cette fraction peut ainsi correspondre à un espace suffisant pour accueillir des atomes de krypton avec un potentiel attractif. La sous-marche 1.D pourrait donc correspondre à l'adsorption dans ce type de sites. Le fait qu'elle n'apparaisse pas sur l'isotherme de l'échantillon brut nous suggère que certains sites interstitiels sont devenus accessibles après le traitement de purification. Cette hypothèse a également été formulée en partie A de ce chapitre dans le cas de l'adsorption de diazote sur les échantillons purifiés.

Si on considère maintenant que la sous-marche 1.D correspond à l'adsorption à l'intérieur des coques carbonées, la proportion de surface des coques carbonées recouvertes par le krypton est de :

$$\Delta h_{1,D}/0,80 = 62 \%$$

Comme discuté dans le paragraphe précédent, le fait que toutes les surfaces ne soient pas accessibles pour le krypton peut être lié au greffage de groupes fonctionnels à la surface des

coques. Dans ce cas, la sous-marche 1.B pourrait être liée à l'adsorption dans les CI au sein de faisceaux avec des diamètres hétérogènes non pris en compte dans notre modèle.

VI. Caractérisation de la surface après le traitement de mise en forme

L'adsorption de krypton à 77,3 K a été réalisée sur l'échantillon mis en forme. Les isothermes obtenues sur les échantillons purifiés à 950°C (HiPco-Pcl-400+950-1h+1h) et mis en forme (HiPco-MEF) sont présentées figure 96.

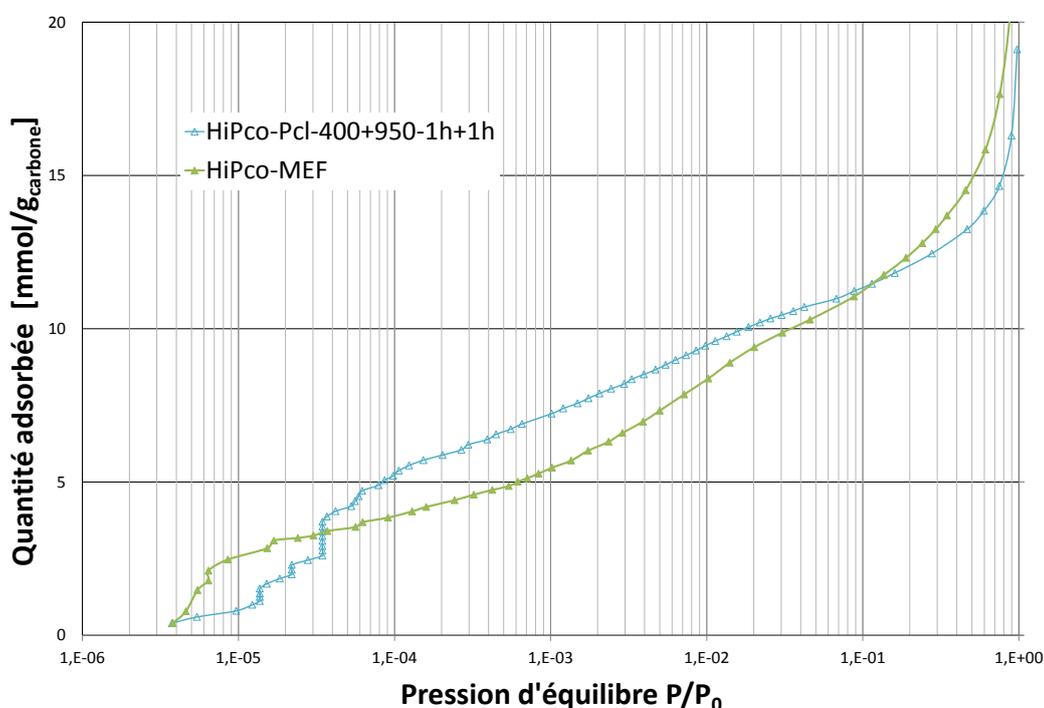


Figure 96 – Isothermes d'adsorption de krypton à 77,3 K sur les échantillons purifiés à 950°C et mis en forme.

Des différences notables sont observées sur l'isotherme d'adsorption après le traitement de mise en forme. Au niveau de la première marche, comme indiqué précédemment, l'échantillon purifié à 950°C présente 4 sous-marches plus ou moins verticales. Après l'étape de mise en forme, ces sous-marches ne sont plus visibles. Une seule marche inclinée est observée à plus basse pression ($1,5 \cdot 10^{-3}$). Le plateau est également moins incliné pour cet échantillon. Concernant la deuxième marche, celle-ci est mieux définie après l'étape de mise en forme. La détermination du début et fin de cette marche, par la méthode des tangentes, a permis de calculer les hauteurs de

marches, les surfaces spécifiques et les surfaces externes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 27.

Tableau 27 – Données pour les échantillons HiPco-brut et mis en forme

Echantillons	Δh_1 [mmol.g _{carbone} ⁻¹]	Δh_2 [mmol.g _{carbone} ⁻¹]	S_E [mmol.g _{carbone} ⁻¹]	$S_{BET\ krypton}$ [mmol.g _{carbone} ⁻¹]	$S_{BET\ azote}$ [mmol.g _{carbone} ⁻¹]
HiPco-Pcl-400+950-1h+1h	5,5	3,0	265	934	937
HiPco-MEF	3,8	4,2	369	913	1021

La surface spécifique de l'échantillon mis en forme obtenue par la méthode BET dans le cas du krypton est comparable à celle de l'échantillon (913 m².g⁻¹) purifié à 950°C (934 m².g⁻¹). Les mesures d'adsorption de diazote montraient que cette surface augmentait après le traitement de mise en forme (de 937 m².g⁻¹ à 1021 m².g⁻¹). Une différence non significative de 12 % est donc observée entre les surfaces spécifiques obtenues au diazote et au krypton pour l'échantillon mis en forme.

La quantité adsorbée Δh_1 au niveau de la 1^{ère} marche diminue après l'étape de mise en forme. De 5,54 mmol.g⁻¹ pour l'échantillon purifié à 950°C elle est de 3,83 mmol.g⁻¹ pour l'échantillon mis en forme. En revanche, la quantité adsorbée au niveau de la seconde marche est augmentée après le traitement de mise en forme évoluant de 3,00 mmol.g⁻¹ pour l'échantillon purifié à 950°C à 4,17 mmol.g⁻¹. Par conséquent, comme pour les résultats obtenus par adsorption de diazote, la surface externe évolue significativement de 265 m².g⁻¹ à 369 m².g⁻¹ après le traitement de mise en forme.

Les analyses montrent que la quantité adsorbée au niveau de la première marche diminue au profit de la seconde marche. D'après les attributions réalisées précédemment la première marche est attribuée aux sites T, G, à l'intérieur des coques de carbone et éventuellement aux sites I. La seconde marche est attribuée à l'adsorption sur les sites externes. Ainsi le traitement de mise en forme a favorisé la création de surface externe au détriment des autres sites conduisant à une surface spécifique quasiment identique mais à une surface externe augmentée de près de 40%. Cette augmentation rejoint les analyses d'adsorption de diazote et montre que les deux techniques sont cohérentes.

La forme de la première marche n'a pas permis une exploitation fine de l'évolution d'occupation des sites T et G pour cet échantillon. En effet, aucune marche initialement présente dans l'échantillon traité à 950°C n'est visible sur l'isotherme après l'étape de mise en forme.

La faible quantité d'échantillon mis en forme (6 mg) et les paramètres expérimentaux pourraient expliquer cette absence de sous-marches. A titre de comparaison, pour les autres échantillons, environ 40 mg étaient placés dans la cellule d'adsorption. La quantité de gaz introduite dans chaque incrément par gramme d'échantillon, même la plus faible possible, est donc de $0,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour l'échantillon mis en forme au lieu de $0,1 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour l'échantillon purifié. Ainsi et selon les travaux réalisés par Jakubek, [JAK-05] la grande quantité de gaz adsorbée conduit à obtenir la branche à plus basse pression dans l'isotherme d'adsorption (cf. figure 83). Le tracé de l'isotherme n'a cependant pas été affecté dans le domaine des hautes pressions (seconde marche).

Néanmoins, il n'est pas exclu que le traitement de mise en forme ait perturbé la structure géométrique des faisceaux de SWCNTs de telle sorte que l'adsorption sur les sites T et G ne peut être distinguée. Il pourrait également avoir introduit des défauts structuraux à la surface des CNTs, entraînant une hétérogénéité de l'énergie des sites d'adsorption qui se traduirait sur l'isotherme par l'apparition d'une unique marche très inclinée.

Le nombre de CNTs sur le bord d'un faisceau a pu être calculé comme précédemment à l'aide de la hauteur de la deuxième marche. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 28.

Tableau 28 - Calcul du nombre de CNTs sur le bord d'un faisceau et du nombre de CNTs par faisceau pour les échantillons purifiés à 950°C et mis en forme à partir de la hauteur de la seconde marche Δh_2 .

Echantillons	Δh_2 [mmol.g _{carbone} ⁻¹]	n_b	n_T (moyen)
HiPco-Pcl-400+950-1h+1h	3,0	3,3	24
HiPco-MEF	4,2	2,2	9

Après le traitement de mise en forme, le nombre de CNTs par faisceau diminue : initialement de 24 pour l'échantillon HiPco-Pcl-400-950-1h+1h, il est de 9 pour l'échantillon HiPco-MEF. Ces résultats sont encourageants car ils indiquent, par une étude macroscopique représentative de l'ensemble de l'échantillon, une diminution de la taille des faisceaux.

VII. Conclusion

Les études d'adsorption de krypton à 77,3 K à la surface d'échantillons de CNTs HiPco ont mis en évidence la présence de deux marches principales et de sous-marches qui n'ont, à notre connaissance, jamais été reportées dans la littérature. Afin d'exploiter les résultats expérimentaux, nous avons utilisé un modèle géométrique pour décrire l'assemblage des CNTs au sein des faisceaux et calculer les interactions Kr-CNTs. Ceci nous a permis d'identifier les sites d'adsorption relatifs aux marches ou aux sous-marches relevées sur les isothermes. L'ordre de remplissage des différents types de sites a ainsi pu être précisé : dans tous les cas, l'adsorption commence par le remplissage des sites T. Puis, il y a soit condensation d'une première couche de krypton à l'intérieur des coques de carbone (dans l'échantillon après purification), et ensuite il y a remplissage des sites G. La condensation d'une seconde couche à l'intérieur des coques carbonées, ou l'occupation de certains sites interstitiels pourrait également avoir lieu juste après. Sinon, il peut y avoir adsorption sur certains sites interstitiels, et ensuite remplissage des sites G. Dans ce cas, l'adsorption à l'intérieur des coques carbonées intervient juste après. Enfin l'adsorption sur les sites les moins énergétiques, qui sont les sites E, intervient à plus haute pression et donne lieu à la deuxième marche de l'isotherme.

Si les études d'adsorption de diazote à 77,3 K à la surface des échantillons de nanotubes ont montré que le traitement de recuit avait très peu d'influence sur la texture poreuse des faisceaux, il en est tout autre dans le cas du traitement de purification. En effet après un traitement de deux heures à 950°C ou 1050°C, la surface spécifique BET est légèrement augmentée après traitement sous dichlore. Cette augmentation est expliquée par l'accessibilité de l'intérieur des coques devenue possible après élimination des particules catalytiques. En effet, la distribution en tailles des mésopores, déterminée par la méthode BJH, montre l'apparition d'un pic autour de 4 nm après purification. Par ailleurs la distribution en taille des micropores, déterminée par la méthode HK, montre une plus grande accessibilité des rainures et des sites interstitiels des faisceaux de nanotubes après purification. Ceci illustre un effet de « nettoyage » des faisceaux, bénéfique pour le traitement d'intercalation-dispersion-mise en forme. Par ailleurs ces résultats montrent, comme dans le chapitre IV, qu'une température de traitement au-dessus de 1100°C engendre la détérioration des nanotubes par un effet d'activation (création de trous dans les CNTs). En revanche, le traitement ne semble pas avoir d'influence sur le taux d'ouverture des nanotubes de carbone. Les études d'adsorption de krypton à 77,3 K confirment ces résultats. L'isotherme obtenue sur l'échantillon brut présente une première marche divisée en deux sous-

marches et une seconde marche. L'utilisation d'un modèle géométrique a permis d'attribuer la première sous-marche au remplissage des sites internes et ainsi d'estimer le taux d'ouverture des nanotubes à 17 %, taux inchangé après le traitement de purification à 950°C. En revanche, ce traitement augmente l'accessibilité des rainures puisque la deuxième sous-marche est plus importante après purification. Les deux sous-marches supplémentaires observées sur l'échantillon purifié correspondent très certainement à l'intérieur de coques carbonées ou aux sites interstitiels devenus accessibles. Par ailleurs il est important de noter que l'exploitation de la deuxième marche principale a permis de déterminer macroscopiquement le nombre de tubes par faisceaux. Celui-ci est de 19 nanotubes sur l'échantillon brut et reste similaire à celui obtenu après purification.

Les études d'adsorption de diazote et de krypton sur l'échantillon mis en forme ont permis de mettre en évidence une augmentation significative des surfaces externes associées au CNTs. L'application de la méthode *t* sur l'échantillon purifié et mis en forme montre une augmentation de plus de 100% de la surface externe, ceci étant lié à une très nette diminution du nombre de tubes par faisceaux puisque celui-ci n'est que de 9 après mise en forme.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce manuscrit de thèse, nous avons décrit la mise en œuvre de différents traitements chimiques qui visaient à améliorer les caractéristiques des échantillons de CNTs directement issus de la méthode de synthèse CVD dite de « grande échelle ». Les traitements utilisés ont été choisis dans l'objectif de présenter une bonne efficacité et de préserver la structure des CNTs, garante des propriétés que ces matériaux peuvent offrir pour des applications ultérieures. Nous nous sommes intéressés d'une part à l'élimination sélective des impuretés résiduelles d'origine métallique et d'autre part à l'amélioration des propriétés de texture et de surface des CNTs afin d'obtenir des échantillons purifiés développant une surface importante. Nous avons pris un soin particulier pour l'étude des différentes caractéristiques des échantillons préparés. Ces travaux ont conduit à plusieurs résultats notables.

Tout d'abord, le traitement de purification des échantillons de SWCNTs sous flux de dichlore a permis d'obtenir des échantillons purifiés contenant très peu d'impuretés d'origine métallique (de l'ordre de 1,5 % contre plus de 30 % dans l'échantillon brut). Nous montrons que l'augmentation de la température de 950°C à 1150°C permet d'améliorer significativement le rendement d'élimination. Ces températures étant largement supérieures aux températures de formation des chlorures métalliques, l'accessibilité du dichlore aux particules protégées dans des coques carbonées est primordiale pour l'élimination de la partie restante. La caractérisation des SWCNTs a montré qu'une température trop élevée conduisait cependant à une détérioration des CNTs notamment par greffage de fonctions chlorées. Pour ces échantillons, une température optimale inférieure à 1100°C semble préférable. La durée du traitement (ici fixée à 2 heures) pourrait également être augmentée afin de favoriser l'élimination des impuretés. Par ailleurs, les traitements de recuit sous vide ont montré la bonne résistance de ce type d'échantillon souvent décrit comme peu stable en comparaison avec d'autres sources de SWCNTs. Les études réalisées sur les échantillons recuits ont permis de montrer que le traitement thermique durant le procédé de purification favorisait la réaction entre les espèces d'origine métallique et le dichlore, qui est rapide et prépondérante. Nous concluons ainsi à une relativement faible attaque des SWCNTs sous atmosphère oxydante de dichlore pour des températures inférieures à 1100°C et une bonne sélectivité d'élimination des impuretés avec un bon rendement.

L'étude des nanoparticules d'origine métallique après les traitements de recuit sous vide ou de purification a permis de déterminer leur nature et les proportions relatives de carbures, oxydes et fer métallique grâce au couplage de techniques complémentaires telles que la DRX, la spectroscopie Mössbauer et les mesures magnétiques dont l'association est peu répandue dans la littérature. Ce travail permet ainsi d'apporter une description claire de ces échantillons de SWCNTs qui sont largement utilisés dans les laboratoires mais dont la composition était largement sujette à controverse. Les données obtenues ont été utilisées de façon pertinente pour l'étude des propriétés de surface qui a fait suite aux traitements chimiques.

De plus, ce travail a montré que le traitement de purification sous flux de dichlore était également efficace et sélectif dans le cas des CNTs de type multi-feuillets (double et multi) présentant des nanoparticules d'origine métallique de nature différente. Cette flexibilité est intéressante puisqu'elle offre une utilisation relativement simple du procédé qui ne se retrouve pas dans le cas de méthodes standards de purification mettant en œuvre l'utilisation de l'oxygène et d'acides forts.

La mise en œuvre d'un procédé d'intercalation-dispersion-désassemblage sur les échantillons purifiés a conduit à des CNTs ramifiés offrant potentiellement une plus grande surface spécifique. L'élimination du solvant par une procédure de mise en forme multi-étape fondée en particulier sur l'auto-assemblage des CNTs à l'interface air/DMSO a permis d'obtenir un matériau « tout-nanotube ». L'avantage de ce procédé est qu'il évite l'utilisation d'un agent coagulant puisque la déstabilisation de la dispersion se fait simplement au contact de l'air. Le matériau obtenu après le procédé, qui se présente sous forme d'une mousse, a pu être caractérisé notamment par adsorption. Ses propriétés physiques (mécaniques, électriques) mériteraient par ailleurs d'être étudiées plus en détail.

Enfin la dernière partie de ce travail a consisté à étudier les échantillons par volumétrie d'adsorption de diazote et de krypton. L'adsorption de diazote sur les différents échantillons traités a permis une caractérisation fine de leur texture poreuse avec la détermination des surfaces pertinentes pour décrire l'influence des différents traitements sur les impuretés carbonées et sur les CNTs. Les résultats montrent en particulier que la purification par le dichlore permet d'obtenir de nouveaux sites d'adsorption par nettoyage des faisceaux et fissuration des coques. Les modifications les plus importantes de la texture poreuse ont pu être obtenues après désassemblage et mise en forme. Nous avons pu ainsi mettre en évidence de manière macroscopique des tendances observées localement par microscopie électronique qui ont pu être quantifiées par adsorption de krypton.

La volumétrie d'adsorption de krypton a permis de mettre en évidence la présence de sous-marches verticales au sein des isothermes, ce qui est un fait qui n'a jamais été reporté dans la littérature. Ces sous-marches sont caractéristiques de l'adsorption sur des fractions de surfaces uniformes. Elles permettent d'identifier et de localiser les types de sites où se produit l'adsorption, qu'ils soient propres aux nanotubes eux-mêmes ou à leurs impuretés. Moyennant l'utilisation d'une modélisation des interactions des atomes de krypton avec les nanotubes, il a été possible de quantifier la proportion de sites accessibles pour un type de sites donné. Il serait intéressant de réaliser des isothermes d'adsorption de krypton à différentes températures afin de calculer les énergies d'adsorption de chacune des marches observées et de les comparer aux valeurs utilisées dans ce mémoire. Néanmoins l'étude réalisée a permis d'obtenir des informations quantitatives, représentatives des échantillons dans leur ensemble et difficilement accessibles avec d'autres techniques d'analyses. La proportion de CNTs ouverts a pu être évaluée à 17 % sans changement après purification en accord avec une faible réaction du dichlore avec les CNTs. Nous avons également déterminé le nombre de tubes par faisceaux avant et après l'étape de désassemblage. Celui-ci est de 24 après purification et seulement de 9 CNTs après le désassemblage, ce qui confirme le remplissage partiel par le métal alcalin des sites interstitiels dans le composé binaire SWCNTs/K. Cette approche quantitative est importante pour l'optimisation des traitements chimiques et pour pouvoir améliorer les caractéristiques des échantillons de CNTs par des traitements post-synthèses.

Par ailleurs, il pourrait être intéressant d'exploiter l'augmentation de surface ainsi offerte par désassemblage et mise en forme du matériau de CNTs pur obtenu pour des applications nécessitant un substrat poreux bien organisé et avec une porosité accessible pour le stockage de l'énergie ou la catalyse.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- [ABD-13] Abdi, Y., Malekan, A., Darbari, S., **2013**. *High sensitivity field emission based sensors using carbon nanotubes on silicon tip for high frequency vibration sensing*. Solid-State Electronics 82, 6–10.
- [AFN-75] AFNOR., **1975**. *Détermination de l'aire massique (surface spécifique) des poudres par adsorption de gaz. Méthode B.E.T. : mesure volumétrique par adsorption d'azote à basse température*. Norme française NF. X 11-621, 175 - 186.
- [AGN-04] Agnihotri, S., Rostam-Abadi, M., Rood, M.J., **2004**. *Temporal changes in nitrogen adsorption properties of single-walled carbon nanotubes*. Carbon 42, 2699–2710.
- [ALB-10] Albesa, A.G., Fertitta, E.A., Vicente, J.L., **2010**. *Comparative Study of Methane Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes*. Langmuir 26, 786–795.
- [ALB-12] Albesa, A.G., Rafti, M., Rawat, D.S., Vicente, J.L., Migone, A.D., **2012**. *Ethane/Ethylene Adsorption on Carbon Nanotubes: Temperature and Size Effects on Separation Capacity*. Langmuir 28, 1824–1832.
- [ALI-12] Alig, I., Pötschke, P., Lellinger, D., Skipa, T., Pegel, S., Kasaliwal, G.R., Villmow, T., **2012**. *Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts*. Polymer 53, 4–28.
- [ALL-07] Allen, B. L., Kichambare, P. D., Star A., **2007**. *Carbon Nanotube Field-Effect-Transistor-Based Biosensors*. Advanced Materials 19, 1439-1541.
- [AND-01] Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., Dickey, E.C., **2001**. *Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures*. Carbon 39, 1681–1687.
- [ARA-06] Arab, M., Picaud, F., Ramseyer, C., Babaa, M.R., Valsaque, F., McRae, E., **2006**. *Determination of the single wall carbon nanotube opening ratio by means of rare gas adsorption*. Chemical Physics Letters 423, 183–186.
- [ARA-07] Arab, M., Picaud, F., Ramseyer, C., Babaa, M.R., Valsaque, F., McRae, E., **2007**. *Characterization of single wall carbon nanotubes by means of rare gas adsorption*. J. Chem. Phys. 126, 054709.
- [ARE-04] 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 42, 1783–1791.

B

- [BAB-03] Babaa, M.R., Stepanek, I., Masenelli-Varlot, K., Dupont-Pavlovsky, N., McRae, E., Bernier, P., **2003**. *Opening of single-walled carbon nanotubes: evidence given by krypton and xenon adsorption*. Surface Science, 531, 86-92.
- [BAB-04] Babaa, M.R., Dupont-Pavlovsky, N., McRae, E., Masenelli-Varlot, K., **2004**. *Physical adsorption of carbon tetrachloride on as-produced and on mechanically opened single walled carbon nanotubes*. Carbon 42, 1549–1554.
- [BAC-00] Bacsa, R.R., Laurent, C., Peigney, A., Bacsa, W.S., Vaugien, T., Rousset, A., **2000**. *High specific surface area carbon nanotubes from catalytic chemical vapor deposition process*. Chemical Physics Letters 323, 566–571.
- [BAN-02] Bandyopadhyaya, R., Nativ-Roth, E., Regev, O., Yerushalmi-Rozen, R. **2002**. *Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions*. Nano Letters 2, 25–28.
- [BAR-51] Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.H., **1951**. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*. J. Am. Chem. Soc. 73, 373-380.
- [BAR-10] Barkauskas, J., Stankevičienė, I., Selskis, A., **2010**. *A novel purification method of carbon nanotubes by high-temperature treatment with tetrachloromethane*. Separation and Purification Technology 71, 331–336.
- [BEN-01] Bendiab, N., Spina, L., Zahab, A., Poncharal, P., Marlière, C., Bantignies, J.L., Anglaret, E., Sauvajol, J.L., **2001**. *Combined in situ conductivity and Raman studies of rubidium doping of single-wall carbon nanotubes*. Physical Review B 63, 153407.
- [BIE-03] Bienfait, M., Zeppenfeld, P., Dupont-Pavlovsky, N., Palmari, J.P., Johnson, M.R., Wilson, T., DePies, M., Vilches, O.E., **2003**. *Adsorption of argon on carbon nanotube bundles and its influence on the bundle lattice parameter*. Physical review letters 91, 35503.
- [BIT-11] 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*. The Journal of Physical Chemistry C 115, 17303–17309.
- [BOS-03] Bosi, S., Da Ros, T., Spalluto, G., Prato, M., **2003**. *Fullerene derivatives: an attractive tool for biological applications*. European Journal of Medicinal Chemistry 38, 913–923.
- [BON-01] Bonard, J.M., Kind, H., Stöckli, T., Nilsson, L.O., **2001**. *Field emission from carbon nanotubes: the first five years*. Solid-State Electronics 45, 893–914.
- [BOR-06] Borghetti, J., Derycke, V., Lenfant, S., Chenevier, P., Filoramo, A., Goffman, M., Vuillaume, D., Bourgoin, J.-P., **2006**. *Optoelectronic Switch and Memory Devices Based on Polymer-Functionalized Carbon Nanotube Transistors*. Advanced Materials 18, 2535–2540.
- [BOU-01] Bougrine, A., Dupont-Pavlovsky, N., Naji, A., Ghanbaja, J., Marêché, J.F., Billaud, D., **2001**. *Influence of high temperature treatments on single-walled carbon nanotubes structure, morphology and surface properties*. Carbon 39, 685–695.

- [BOW-98] Bower, C., Suzuki, S., Tanigaki, K., Zhou, O., **1998**. *Synthesis and Structure of Pristine and Cesium Intercalated Single-Walled Carbon Nanotubes*. Applied Physics A 67, 47.
- [BRI-06] Britz, D.A., Khlobystov, A.N., **2006**. *Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes*. Chemical Society Reviews 35, 637.
- [BRO-01] Bronikowski, M.J., Willis, P.A., Colbert, D.T., Smith, K.A., Smalley, R.E., **2001**. *Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 19, 1800.
- [BRO-01] Brown, S., Jorio, A., Corio, P., Dresselhaus, M., 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 63.
- [BRU-07] Brukh, R., Mitra, S., **2007**. *Kinetics of carbon nanotube oxidation*. Journal of Materials Chemistry 17, 619-623.
- [BRU-08] Brukh, R., Sae-Khow, O., Mitra, S., **2008**. *Stabilizing single-walled carbon nanotubes by removal of residual metal catalysts*. Chemical Physics Letters 459, 149–152.
- [BRU-38] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., **1938**. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society 60, 309-319.
- [BRU-40a] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E., **1940**. *Classification of the Shapes of Adsorption Isotherms*. Journal of the American Chemical Society 62, 1732.
- [BRU-40b] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. **1940**. *On a theory of the Van der Waals adsorption of gases*. J. Amer.Chem. Soc. 62, 1723-32.
- [BYL-03] Byl, O., Kondratyuk, P., Forth, S.T., FitzGerald, S.A., Chen, L., Johnson, J.K., Yates, J.T., **2003**. *Adsorption of CF₄ on the Internal and External Surfaces of Opened Single-Walled Carbon Nanotubes: A Vibrational Spectroscopy Study*. Journal of the American Chemical Society 125, 5889–5896.

C

- [CAS-10] Castro, C., Pinault, M., Coste-Leconte, S., Porterat, D., Bendiab, N., Reynaud, C., Mayne-L'Hermite, M., **2010**. *Dynamics of catalyst particle formation and multi-walled carbon nanotube growth in aerosol-assisted catalytic chemical vapor deposition*. Carbon 48, 3807–3816.
- [CHA-03] Challet, S., Azaïs, P., Pellenq, R. J.-M., Duclaux, L., **2003**. *D₂ adsorption in potassium-doped single-wall carbon nanotubes : A neutron diffraction and isotherms study*. Chemical Physics Letters 377, 544.
- [CHA-09] 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 33, 1211.

- [CHA-53] Champion, W.M., Halsey, G.D., **1953**. *Physical Adsorption on Uniform Surfaces.* The Journal of Physical Chemistry 57, 646-648.
- [CHE-05] Chen, G., Furtado, C.A., Kim, U.J., Eklund, P.C., **2005**. *Alkali-metal-doping dynamics and anomalous lattice contraction of individual debundled carbon nanotubes.* Physical Review B 72, 155406.
- [CHE-94] Cheng, L.S., Yang, R.T., **1994**. *Improved Horvath—Kawazoe equations including spherical pore models for calculating micropore size distribution.* Chemical Engineering Science 49, 2599-2609.
- [CHI-01] Chiang, I.W., Brinson, B.E., Huang, A.Y., Willis, P.A., Bronikowski, M.J., Margrave, J.L., Smalley, R.E., Hauge, R.H., **2001**. *Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process).* J. Phys. Chem. B 105, 8297–8301.
- [CHN-13] Chng, E.L.K., Poh, H.L., Sofer, Z., Pumera, M., 2013. Purification of carbon nanotubes by high temperature chlorine gas treatment. Physical Chemistry Chemical Physics 15, 5615.
- [CHO-09] 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 47, 3544–3549.
- [CHO-10] Chou, T.-W., Gao, L., Thostenson, E.T., Zhang, Z., Byun, J.-H., **2010**. *An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites.* Composites Science and Technology 70, 1–19.
- [CIN-02] Cinke, M., Li, J., Chen, B., Cassell, A., Delzeit, L., Han, J., Meyyappan, M., **2002**. *Pore structure of raw and purified HiPco single-walled carbon nanotubes.* Chemical physics letters 365, 69–74.
- [CLA-01] Claye, A., Rahman, S., Fischer, J.E., Sirenko, A., Sumanasekera, G.U., Eklund, P.C., **2001**. *In situ Raman scattering studies of alkali-doped single wall carbon nanotubes.* Chemical Physics Letters 333, 16.

D

- [DAI-96] Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley R. E., **1996**. *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide.* Chemical Physics Letters, 260, 471-475.
- [DAV-09] Davis, V.A., Parra-Vasquez, A.N.G., Green, M.J., Rai, P.K., Behabtu, N., Prieto, V., Booker, R.D., Schmidt, J., Kesselman, E., Zhou, W., Fan, H., Adams, W.W., Hauge, R.H., Fischer, J.E., Cohen, Y., Talmon, Y., Smalley, R.E., Pasquali, M., **2009**. *True solutions of single-*

- walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials*. Nature Nanotechnology 4, 830–834.
- [DEE-00] Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., Witten, T.A., **2000**. *Contact line deposits in an evaporating drop*. Physical Review E 62, 756.
- [DEE-97] Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., Witten, T.A., **1997**. *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*. Nature 389, 827–829.
- [DIL-05] 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 401, 522–528.
- [DRE-05] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., Jorio, A., **2005**. *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Physics Reports 409, 47–99.
- [DRO-05] Dror, Y., Pyckhout-Hintzen, W., Cohen, Y., **2005**. *Conformation of Polymers Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes in Water: A Small-Angle Neutron Scattering Study*. Macromolecules 38, 7828–7836.
- [DU-02] Du, W.-F., Wilson, L., Ripmeester, J., Dutrisac, R., Simard, B., Dénommée, S., **2002**. *Investigation of the Pore Structure of As-Prepared and Purified HiPco Single-Walled Carbon Nanotubes by N_2/Ar Adsorption Implication for H_2 Storage*. Nano Letters 2, 343–346.
- [DUC-02] Duclaux, L., **2002**. *Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled)*. Carbon 40, 1751–1764.
- [DUG-06] Duggal, R., Hussain, F., Pasquali, M., **2006**. *Self-Assembly of Single-Walled Carbon Nanotubes into a Sheet by Drop Drying*. Advanced Materials 18, 29–34.
- [DUM-11] Dumlich, H., Gegg, M., Hennrich, F., Reich, S., **2011**. *Bundle and chirality influences on properties of carbon nanotubes studied with van der Waals density functional theory*. physica status solidi (b) 248, 2589–2592.
- [DUP-03] Dupont-Pavlovsky, N., *Matériaux carbonés et adsorption, cours DEA*.
- [DUR-04] Dürkop, T., Getty, S. A., Cobas, E., Fuhrer, M. S., **2004**. *Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes*. Nano Letters 4, 35–39.
- [DYK-03] Dyke, C.A., Tour, J.M., **2003**. *Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanotubes*. Journal of the American Chemical Society 125, 1156–1157.

E

[EMM-37] Emmett, P.H., Brunauer, S., **1937**. *The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts*. Journal of the American Chemical Society 59, 1553-15564.

F

[FIS-02] Fischer J.E. **2002**. *Chemical Doping of Single-Wall Carbon Nanotubes*. Accounts of Chemical Research 35,1079-1086.

[FLA-04] Flahaut, E., Peigney, A., Bacsá, W.S., Bacsá, R.R., Laurent, C., **2004**. *CCVD synthesis of carbon nanotubes from (Mg,Co,Mo)O catalysts: influence of the proportions of cobalt and molybdenum*. Journal of Materials Chemistry 14, 646.

[FOR-11] Foroutan, M., Taghavi Nasrabadi, A., **2011**. *Adsorption and separation of binary mixtures of noble gases on single-walled carbon nanotube bundles*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 43, 851–856.

[FUJ-01] Fujiwara A, Ishii K, Suematsu H, Kataura H, Maniwa Y, **2001**. *Gas adsorption in the inside and outside of single-walled carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters 336, 205–11.

G

[GAO-00] Gao, B., Bower, C., Lorentzen, J.D., Fleming, L., Kleinhammes, A., Tang, X.P., McNeil, L. E., Wu, Y., Zhou O., **2000**. *Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 2000, 327, 69-75.

[GEO-02] Georgakilas, V., Voulgaris, D., Vázquez, E., Prato, M., Guldi, D.M., Kukovecz, A., Kuzmany, H., **2002**. *Purification of HiPCO Carbon Nanotubes via Organic Functionalization*. Journal of the American Chemical Society 124, 14318–14319.

[GIR-01] Giri, S., Ganguli, S., Bhattacharya, M. **2001**. *Surface oxidation of iron nanoparticles*. Applied surface science 182, 345–349.

[GOU-08] Goudon, V., Lasjaunias J., **2008**. *Characterization of two single-wall carbon nanotubes samples by Ar and Kr adsorption isotherms*. Adsorption 14, 1-9.

- [GRO-05] Grossiord, N., Regev, O., Loos, J., Meuldijk, J., Koning, C.E., **2005**. *Time-Dependent Study of the Exfoliation Process of Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions by Using UV-Visible Spectroscopy*. Analytical Chemistry 77, 5135–5139.
- [GRA-07] Graupner, R., **2007**. *Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes*. Journal of raman spectroscopy 38: 673–683.
- [GRE-82] Gregg, S.J., Sing, K.S.W., **1982**. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London.
- [GRI-77] Grillet, Y., Rouquerol, F., Rouquerol, J., **1977**. *Étude de l'adsorption physique des gaz par une procédure continue. I. Application à la détermination des aires spécifiques d'adsorbants mésoporeux ou non poreux*. Journal de Chimie Physique 74, 179-82.
- [GRO-07] Grobert, N., **2007**. *Carbon nanotubes - Becoming clean*. Materials today 10, 28-35.
- [GRU-06] Grunlan, J.C.; Liu, L.; Kim, Y.S. **2006**. *Tunable Single-Walled Carbon Nanotube Microstructure in the Liquid and Solid States Using Poly(acrylic acid)*. Nano Letters 6, 911-915.
- [GUI-10] Gui, X., Cao, A., Wei, J., Li, H., Jia, Y., Li, Z., Fan, L., Wang, K., Zhu, H., Wu, D., **2010**. *Soft, Highly Conductive Nanotube Sponges and Composites with Controlled Compressibility*. ACS Nano 4, 2320–2326.
- [GUO-95] Guo, T., Nikolaev, P., Rinzler, A.G., Tomanek, D., Colbert, D.T., Smalley, R.E., **1995**. *Self-assembly of tubular fullerenes*. The Journal of Physical Chemistry 99, 10694–10697.

H

- [HAL-04] Hallock, R.B., Kahng, Y.H., **2004**. *Adsorption of Helium and Other Gases to Carbon Nanotubes and Nanotube Bundles*. Journal of Low Temperature Physics 134, 21-30.
- [HAS-08] Haslam, A.J., Galindo, A., Jackson, G., **2008**. *Prediction of binary intermolecular potential parameters for use in modelling fluid mixtures*. Fluid Phase Equilibria 266, 105–128.
- [HER-87] Hérold, A., **1987**. *Synthesis of Graphite Intercalation Compounds*. Legrand, A. P.; Frandros, S.; Eds.; NATO ASI Series, Series B: Physics, 172, 3-45.
- [HER-06] Heroux, L., Krungleviciute, V., Calbi, M.M., Migone, A.D., **2006**. *CF₄ on Carbon Nanotubes: Physisorption on Grooves and External Surfaces*. J. Phys. Chem. B 110, 12597–12602.
- [HOR-83] Horvath, G., Kawazoe, K., **1983**. *Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon*. J. Chem. Engineer. Jap. 15, 470-5.
- [HOU-08] Hou, P.-X., Liu, C., Cheng, H.-M., **2008**. *Purification of carbon nanotubes*. Carbon 46, 2003–2025.

[HU-04] Hu, Y. H., Ruckenstein, E., **2004**. *Pore size distribution of single-walled carbon nanotubes*. Industrial & engineering chemistry research 43, 708–711.

[HUA-03] Huang, W., Wang, Y., Luo, G., Wei, F., **2003**. *99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing*. Carbon 41, 2585–2590.

[HUA-06] Huang, J.Y., Chen, S., Wang, Z.Q., Kempa, K., Wang, Y.M., Jo, S.H., Chen, G., Dresselhaus, M.S., Ren, Z.F., **2006**. *Superplastic carbon nanotubes*. Nature 439, 281–281.

I

[IJJ-91] Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*, **1991**. Letters to Nature 354, 56-58.

[IJJ-93] Iijima, S., Ichihashi, T., **1993**. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Letters to Nature 363, 603-605.

[ISH-73] Ishi, K., Ikeda, S., **1973**. Bulletin of Chemical Society of Japan 46, 342.

[ISL-03] Islam, M.F., Rojas, E., Bergey, D.M., Johnson, A.T., Yodh, A.G., **2003**. *High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water*. Nano Letters 3, 269–273.

J

[JAK-04] Jakubek, Z.J., Simard, B., **2004**. *Two Confined Phases of Argon Adsorbed Inside Open Single Walled Carbon Nanotubes*. Langmuir 20, 5940–5945.

[JAK-05] Jakubek, Z.J., Simard, B., **2005**. *Endohedral Condensation and Higher Exohedral Coverage of Kr on Open Single-Walled Carbon Nanotubes at 77 K*. Langmuir 21, 10730–10734.

[JOR-03] 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 5, 139.

[JOU-00] Jouguelet, E., Mathis, C., Petit, P., **2000**. *Controlling the electronic properties of single-wall carbon nanotubes by chemical doping*. Chemical Physics Letters, 318, 561-564.

[JOU-13] Jourdain, V., Bichara, C., **2013**. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. Carbon.

- [JOU-97] 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 388, 756–757.
- [JOU-98a] Journet, C., Bernier, P., **1998**. *Production of carbon nanotubes*. Applied Physics A: Materials Science & Processing 67, 1–9.
- [JOU-98b] Journet, C., **1998**. *La production de nanotube de carbone*. Thèse de Doctorat – Université Montpellier 2.

K

- [KAR-10] Karousis, N., Tagmatarchis, N., Tasis, D., **2010**. *Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes*. Chemical Reviews 110, 5366–5397.
- [KAT-99] Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umezumi, I., Suzuki, S., Ohtsuka, Y., Achiba, Y., **1999**. *Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes*. Synthetic Metals 103, 2555.
- [KIM-04] Kim, Y.A., Muramatsu, H., Hayashi, T., Endo, M., Terrones, M., Dresselhaus, M.S., **2004**. *Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment*. Chemical Physics Letters 398, 87–92.
- [KIM-05] 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*. J. Phys. Chem. B 109, 23358–23365.
- [KRÄ-90] Krätschmer, W., Lamb, D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., **1990**. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature 347, 354.
- [KRI-98] Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T.W., Yianilos, P.N., Treacy, M.M.J., **1998**. *Young's modulus of single-walled nanotubes*. Physical Review B 58, 14013.
- [KRO-85] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., **1985**. *C60: Buckminsterfullerene*. Letters to Nature 318, 162.
- [KRU-04] Krungleviciute, V., Heroux, L., Talapatra, S., Migone, A.D., **2004**. *Gas Adsorption on HiPco Nanotubes: Surface Area Determinations, and Neon Second Layer Data*. Nano Letters 4, 1133–1137.
- [KUZ-00a] Kuznetsova, A., Yates Jr, J.T., Liu, J., Smalley, R.E., **2000**. *Physical adsorption of xenon in open single walled carbon nanotubes: Observation of a quasi-one-dimensional confined Xe phase*. The Journal of Chemical Physics 112, 9590.

[KUZ-00b] Kuznetsova, Anya, Mawhinney, D.B., Naumenko, V., Yates Jr, J.T., Liu, J., Smalley, R.E., **2000**. *Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports*. Chemical Physics Letters 321, 292–296.

[KUZ-01] Kuznetsova, A., Yates, J.T., Simonyan, V.V., Johnson, J.K., Huffman, C.B., Smalley, R.E., **2001**. *Optimization of Xe adsorption kinetics in single walled carbon nanotubes*. J. Chem. Phys. 115, 6691.

L

[LAB-08] LaBrosse, M.R., Shi, W., Johnson, J.K., **2008**. *Adsorption of Gases in Carbon Nanotubes: Are Defect Interstitial Sites Important?* Langmuir 24, 9430–9439.

[LAB-10] LaBrosse, M.R., Johnson, J.K., **2010**. *Defect and Nondefect Interstitial Channel Availability in Carbon Nanotube Bundles: Comparison of Modeling with Experiments*. The Journal of Physical Chemistry C 114, 7602–7610.

[LAF-05] 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 43, 1347–1357.

[LAR-68] Larher, Y., **1968**. *Transitions du premier ordre en phase adsorbée*. Journal de chimie physique 65, 974-976.

[LE-09] LE, T.N.H., **2009**. *Effets de traitements post-synthèses sur la surface de nanotubes de carbone mono- et multi-parois étudiés par la physisorption de gaz*. Thèse de l'université Henri Poincaré.

[LEJ-11] Lejosne, J., Mercier, G., Mamane, V., Fort, Y., Marêché, J.-F., McRae, E., Valsaque, F., Vigolo, B., **2011**. *Low degree of functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes probed by highly sensitive characterization techniques*. Carbon 49, 3010–3018.

[LEM-08] LeMieux, M. C., Roberts, M., Barman, S., Jin, Y .W., Kim, J. M., Bao, Z., **2008**. *Self-Sorted, Aligned Nanotube Networks for Thin-Film Transistors*. Science New Series, Vol. 321,101-104.

[LEN-32] Lennard-Jones, J.E., **1932**. *Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces*. Trans. Faraday Society, 28, 333-359.

[LER-12] Lerner, M.B., D'Souza, J., Pazina, T., Dailey, J., Goldsmith, B.R., Robinson, M.K., Johnson, A.C., **2012**. *Hybrids of a Genetically Engineered Antibody and a Carbon Nanotube Transistor for Detection of Prostate Cancer Biomarkers*. ACS nano 6, 5143–5149.

[LIN-13] Ling, X., Wei, Y., Zou, L., Xu, S., **2013**. *The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes*. Applied Surface Science 276, 159–166

- [LIP-07] Lipert, K., Kazmierczak, J., Pelech, I., Narkiewicz, U., Slawska-Waniewska, A., Lachowicz, H.K., **2007**. *Magnetic properties of cementite ($Fe \sim 3C$) nanoparticle agglomerates in a carbon matrix*. Materials Science-Wroclaw 25, 399.
- [LIP-65] Lippens, B.C., Boer, J.H. de. **1965**. *Studies on pores systems in catalysts. V. The t method*. Journal of Catalysis 4, 319-23.
- [LIT-10] Lithoxoos, G.P., Labropoulos, A., Peristeras, L.D., Kanellopoulos, N., Samios, J., Economou, I.G., **2010**. *Adsorption of N_2 , CH_4 , CO and CO_2 gases in single walled carbon nanotubes: A combined experimental and Monte Carlo molecular simulation study*. The Journal of Supercritical Fluids 55, 510–523.
- [LIU-07] Liu, T., Tong, Y., Zhang, W.-D., **2007**. *Preparation and characterization of carbon nanotube/polyetherimide nanocomposite films*. Composites Science and Technology 67, 406–412.
- [LIU-12] Liu, C.X., Choi, J.W., **2012**. *Improved Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers at High Concentrations*. Nanomaterials 2, 329–347.
- [LIU-07] Liu, Yanping, Wang, Y., Liu, Yi, Li, W., Zhou, W., Wei, F., **2007**. *Purifying double-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature treatment*. Nanotechnology 18, 175704.
- [LIU-11] Liu, L., Ma, W., Zhang, Z., **2011**. *Macroscopic carbon nanotube assemblies: preparation, properties, and potential applications*. Small 7, 1504–1520.
- [LIU-12] Liu, Yuefeng, Nguyen, L.D., Truong-Huu, T., Liu, Yu, Romero, T., Janowska, I., Begin, D., Pham-Huu, C., **2012**. *Macroscopic shaping of carbon nanotubes with high specific surface area and full accessibility*. Materials Letters 79, 128–131.
- [LLE-03] Llewellyn, P., Rouquerol, J., Luciani, L., Denoyel, R., Rouquerol, F., 2003. *Texture des Materiaux Pulverulents ou Poreux*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [LUC-09] Lucas, A., Zakri, C., Maugey, M., Pasquali, M., Schoot, P. van der, Poulin, P., **2009**. *Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication*. The Journal of Physical Chemistry C 113, 20599–20605.

M

- [MA-07] Ma, W., Song, L., Yang, R., Zhang, T., Zhao, Y., Sun, L., Ren, Y., Liu, D., Liu, L., Shen, J., Zhang, Z., Xiang, Y., Zhou, W., Xie, S., **2007**. *Directly Synthesized Strong, Highly Conducting, Transparent Single-Walled Carbon Nanotube Films*. Nano Letters 7, 2307–2311.
- [MA-10] Ma, P.C., Siddiqui, N.A., Marom, G., Kim, J.K., **2010**. *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 41, 1345–1367.
- [MAC-09] MacKenzie, K., Dunens, O., Harris, A.T., **2009**. *A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion*. Separation and Purification Technology 66, 209–222.
- [MAR-03] Martinez, M.T., Callejas, M.A., Benito, A.M., Cochet, M., Seeger, T., Anson, A., Schreiber, J., Gordon, C., Marhic, C., Chauvet, O., **2003**. *Sensitivity of single wall carbon nanotubes to*

- oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation*. Carbon 41, 2247–2256.
- [MAR-98] Martel, R., Schmidt, T., Shea, H.R., Hertel, T., Avouris, P., **1998**. *Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors*. Applied Physics Letters 73, 2447.
- [MAS-02] Masenelli-Varlot, K., McRae, E., Dupont-Pavlovsky, D., **2002**. *Comparative adsorption of simple molecules on carbon nanotubes: Dependence of the adsorption properties on the nanotube morphology*. Applied Surface Science 196, 209-215.
- [MAT-07] Bryning, M.B., Milkie, D.E., Islam, M.F., Hough, L.A., Kikkawa, J.M., Yodh, A.G., **2007**. *Carbon Nanotube Aerogels*. Advanced Materials 19, 661-664.
- [MAY-01] Mayne, M., Grobert, N., Terrones, M., Kamalakaran, R., Rühle, M., Kroto, H.W., Walton, D.R.M., **2001**. *Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols*. Chemical Physics Letters 338, 101–107.
- [MER-12] Mercier, G. 2012. *Purification et fonctionnalisation d'échantillons de nanotubes de carbone mono-feuillets : efficacité et sélectivité des traitements chimiques*. Thèse de l'Université De Lorraine.
- [MER-13] Mercier, G., Hérold, C., Marêché, J.-F., Cahen, S., Gleize, J., Ghanbaja, J., Lamura, G., Bellouard, C., Vigolo, B., **2013**. *Selective removal of metal impurities from single walled carbon nanotube samples*. New Journal of Chemistry 37, 790.
- [MET-02] Metenier, K., Bonnamy, S., Beguin, F., Journet, C., Bernier, P., Lamy de La Chapelle, M., Chauvet, O., Lefrant, S., **2002**. *Coalescence of single-walled carbon nanotubes and formation of multi-walled carbon nanotubes under high-temperature treatments*. Carbon 40, 1765–1773.
- [MON-01] Monthioux, M., Smith, B.W., 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 39, 1251–1272
- [MON-06] Monthioux, M., Kuznetsov, V.L., **2006**. *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?* Carbon 44, 1621–1623.
- [MOO-11] Moon, G.D., Lee, T.I., Kim, B., Chae, G., Kim, J., Kim, S., Myoung, J.M., Jeong, U., **2011**. *Assembled Monolayers of Hydrophilic Particles on Water Surfaces*. ACS Nano 5, 8600–8612.
- [MUL-82] Mulder J., **1982**. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin Elmer Edtr, 58.
- [MUR-00] Muris, M., Dufau, N., Bienfait, M., Dupont-Pavlovsky, N., Grillet, Y., Palmari, J.P., **2000**. *Methane and Krypton Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes*. Langmuir 16, 7019–7022.
- [MUR-01] Muris, M., Dupont-Pavlovsky, N., Bienfait, M., Zeppenfeld, P., **2001**. *Where are the molecules adsorbed on single-walled nanotubes?* Surface science 492, 67–74.

[MUR-02] Muris, M., Bienfait, M., Zeppenfeld, P., Dupont-Pavlovsky, N., Johnson, M., Vilches, O.E., Wilson, T., **2002**. *Diffraction study of CD 4 and D 2 adsorbed on carbon nanotubes*. Applied Physics A: Materials Science & Processing 74, s1293–s1295.

N

[NIK-99] 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 313, 91–97.

[NIY-02] Niyogi, S., Hamon, M.A., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, P., Sen, R., Itkis, M.E., Haddon, R.C., **2002**. *Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Accounts of Chemical Research 35, 1105–1113.

O

[OCO-65] D. E. O'Connor , W. I. LynessJ . **1965**. *The Reaction of Sodium and Potassium with Dimethyl Sulfoxide. The Formation and Alkylation of Methanesulfenate*1. Org. Chem. 30,1620–1623.

[OHT-74] Ohta, T., Yamada, M., Kuroda, H., **1974**. Bulletin of Chemical Society of Japan, 47 1158.

P

[PEI-01] Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsa, R.R., Rousset, A., **2001**. *Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes*. Carbon 39, 507–514.

[PEL-02] Pellenq, R.J.-M., Levitz, P.E., **2002**. *Capillary condensation in a disordered mesoporous medium: a grand canonical Monte Carlo study*. Molecular Physics 100, 2059–2077.

[PEN-05] Pénicaud, A., Poulin, P., Derré, A., Anglaret, E. & Petit, P. **2005**. *Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt*. Journal of the American Chemical Society 127, 8–9.

[PER-73] Perkins, **1973**. *Permeation and outgassing of vacuum materials*. Journal of vacuum science and technology, 543-556.

[PET-99] Petit, P., Mathis, C., Journet, C., Bernier, P., **1999**. *Tuning and monitoring the electronic structure of carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters 305,370–374.

- [PIN-04] Pinault, M., Mayne-L’Hermite, M., Reynaud, C., Beyssac, O., Rouzaud, J.N., Clinard, C., **2004**. *Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects*. *Diamond and Related Materials* 13, 1266–1269.
- [PIN-05] Pinault, M., Pichot, V., Khodja, H., Launois, P., Reynaud, C., Mayne-L’Hermite, M., **2005**. *Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers*. *Nano Letters* 5, 2394–2398.
- [PRA-02] Prados, C., Crespo, P., González, J., Hernando, A., Marco, J., Gancedo, R., Grobert, N., Terrones, M., Walton, R., Kroto, H., **2002**. *Hysteresis shift in Fe-filled carbon nanotubes due to γ -Fe*. *Physical Review B* 65.
- [PRA-11] Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., Kizek, R., **2011**. *Methods for carbon nanotubes synthesis—review*. *Journal of Materials Chemistry* 21, 15872.

Q

- [QIA-06] Qiao, R., Ke, P.C., 2006. *Lipid-Carbon Nanotube Self-Assembly in Aqueous Solution*. *Journal of American Chemical Society* 128, 13656-13657.
- [QIU-12] Qiu, H., Maeda, Y., Akasaka, T., Yang, J., **2012**. *Diameter-selective purification of carbon nanotubes by microwave-assisted acid processing*. *Separation and Purification Technology* 96, 182–186.

R

- [RAD-52] Radushkevich, L.V., Lukyanovich, V.M., **1952**. *About the carbon structure, thermal CO decomposition on metal contact synthesized (in Russian)*. *Journal of Physical Chemistry (Soviet)*, XXVI, 88-95.
- [RAO-97] Rao, A.M., Eklund, P.C., Shunji Bandow, Thess, A., Smalley, R.E., **1997**. *Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering*. *Nature* 388, 257-259.
- [RAW-06] Rawat, D.S., Heroux, L., Krungleviciute, V., Migone, A.D., **2006**. *Adsorption of Xenon on Purified HiPco Single Walled Carbon Nanotubes*. *Langmuir* 22, 234–238.
- [REM-13] Remy, E., Hérold, C., Valsaque, F., Marêché, J.F., Fontana, S., Desforges, A., Cahen, S., Ghanbaja, J., Gleize, G., Vigolo, B., **2013**. *Additive-free assemblies of ramified single-walled carbon nanotubes*. *The journal of physical chemistry C*. XXXX.
- [RIN-98] Rinzler, A.G., Liu, J., Dai, H., Nikolaev, P., Huffman, C.B., Rodriguez-Macias, F.J., Boul, P.J., Lu, A.H., Heymann, D., Colbert, D.T., others, **1998**. *Large-scale purification of single-wall*

carbon nanotubes: process, product, and characterization. Applied Physics A: Materials Science & Processing 67, 29–37.

- [ROL-05] Rols, S., Johnson, M., Zeppenfeld, P., Bienfait, M., Vilches, O., Schneble, J., **2005**. *Argon adsorption in open-ended single-wall carbon nanotubes*. Phys. Rev. B 71.
- [ROU-94] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbrige, C.W., Everett, D.H., Haynes, L.M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K., 1994. *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)*.
- [ROU-99] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., **1999**. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London.
- [RUS-04] Ruskov, T., Asenov, S., Spirov, I., Garcia, C., Mönch, I., Graff, A., Kozhuharova, R., Leonhardt, A., M hl , T., Ritschel, M., Schneider, C.M., Groudeva-Zotova, S., **2004**. *ssbauer transmission and back scattered conversion electron study of Fe nanowires encapsulated in multiwalled carbon nanotubes*. Journal of Applied Physics 96, 7514.
- [RUS-06] Ruskov, T., Spirov, I., Ritschel, M., M ll er, C., Leonhardt, A., Ruskov, R., **2006**. *ssbauer morphological analysis of Fe-filled multiwalled carbon nanotube samples*. Journal of Applied Physics 100, 084326.

S

- [SAI-91] Saito, A., Foley, H.C., **1991**. *Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores*. American Institute of Chemical Engineering of Japan. **37**, 429-436.
- [SAI-92] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., **1992**. *Electronic structure of chiral graphene tubules*. Applied Physics Letters 60, 2204.
- [SAL-07] Salvetat, J.-P., Poulin, P., **2007**. *Renfort mécanique des composites par les nanotubes de carbone*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [SER-03] Serp, P., **2003**. *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General 253, 337–358.
- [SHI-03] Shi, W., Johnson, J., **2003**. *Gas Adsorption on Heterogeneous Single-Walled Carbon Nanotube Bundles*. Physical Review Letters 91.
- [SIN-01] Sing, K. **2001**. *The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 187, 3–9.
- [SIN-54] Singleton, J.H., Halsey, G.D., *The Solution of Argon in Layers of Krypton*. **1954**. The Journal of Physical Chemistry 58, 1011-1017.
- [SIN-85] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., **1985**. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure Appl. Chem. 603.

- [SOB-12] Sobolev, A.V., Savilov, S.V., Cherkasov, N.B., Presniakov, I.A., Ivanov, A.S., **2012**. *Magnetic iron-containing nanoparticles on the surface of multiwalled carbon nanotubes*. *Hyperfine Interactions* 207, 29–32.
- [SPI-10] Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., Galiotis, C., **2010**. *Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. *Progress in Polymer Science* 35, 357–401.
- [STA-00] Stan, G., Bojan, M.J., Curtarolo, S., Gatica, S.M., Cole, M.W., **2000**. *Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes*. *Physical Review B* 62, 2173.
- [STE-93] Steele, W., 1993. *Molecular Intercations for physical adsorption*. *Chemical Review* 93, 2355–2378.
- [SU-09] Su, C.C., **2009**. *Carbon nanotube tips for surface characterization: Fabrication and properties*. *Microelectronics Journal* 40, 46–49.
- [SUL-09] Sulong, A.B., Muhamad, N., Sahari, J., Ramli, R., Deros, B.M., Park, J., **2009**. *Electrical conductivity behaviour of chemical functionalized MWCNTs epoxy nanocomposites*. *European Journal of Scientific Research* 29, 13–21.
- [SUN-03] Sun, X., **2003**. *Microstructure and Magnetic Properties of Carbon-Coated Nanoparticles*. *Journal of Dispersion Science and Technology* 24, 557–567.
- [SUN-05] Sun, C.-H., Li, F., Cheng, H.-M., Lu, G.-Q., **2005**. *Fractal effects on the measurement of the specific surface areas of single-walled carbon nanotubes*. *Carbon* 43, 1785–1787.

T

- [TAK-63] Takaishi, T., Sensui, S., **1963**. *Thermal transpiration effect of hydrogen, rare gases and methane*. *Trans. Faraday. Soc.* 59, 2503.
- [TAL-00] Talapatra, S., Zambano, A.Z., Weber, S.E., Migone, A.D., **2000**. *Gases do not adsorb on the interstitial channels of closed-ended single-walled carbon nanotube bundles*. *Physical Review Letters* 85, 138–141.
- [TAL-01] Talapatra, S., Migone, A., **2001**. *Existence of Novel Quasi-One-Dimensional Phases of Atoms Adsorbed on the Exterior Surface of Close-Ended Single Wall Nanotube Bundles*. *Phys. Rev. Lett.* 87.
- [TAL-02] Talapatra, S., Migone, A., **2002**. *Adsorption of methane on bundles of closed-ended single-wall carbon nanotubes*. *Phys. Rev. B* 65.
- [THE-96] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tománek, D., Fischer, J.E., Smalley, R.E., **1996**. *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*. *Science* 1996 273,483-487.

- [THO-01] Thostenson, E.T., Ren, Z., Chou, T.-W., **2001**. *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Composites science and technology 61, 1899–1912.
- [THO-70] Thomy, A., Duval, X., **1970**. *Variation du potentiel d'adsorption en fonction du nombre de couches adsorbées*. Journal de Chimie Physique 67, 286-290.
- [THO-81] Thomy, A., Duval, X., Regnier, J., **1981**. *Two-dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids*. Surface Science Reports 1, 1-38.
- [THO-94] Thomy, A., Duval, X., **1994**. *Stepwise isotherms and phase transition in physisorbed films*. Surface Science 299/300, 415-125.
- [TRA-98] Trans, S.J., Verschueren, A.R.M., Dekker., C., **1998**. *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*. Nature 393, 49-52.
- [TRE-96] Treacy, M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M., **1996**. *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. Nature 381, 678 – 680.

V

- [VIG-00] Vigolo, B., Coulon, C., Pénicaud, A., Bernier, P., Journet, C., Sauder, C., Pailler R., Poulin, P., **2000**. *Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes*. Science 289, 1331-133.
- [VIG-09a] Vigolo, B., Hérold, C., Marêché, J.-F., Bourson, P., Margueron, S., Ghanbaja, J., McRae, E., **2009**. *Direct Revealing of the Occupation Sites of Heavy Alkali Metal Atoms in Single-Walled Intercalation Compounds*. The Journal of Physical Chemistry C 113, 7624–7628.
- [VIG-09b] Vigolo, B., Mamane, V., Valsaque, F., Le, T.N.H., Thabit, J., Ghanbaja, J., Aranda, L., Fort, Y., McRae, E., **2009**. *Evidence of sidewall covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes and its advantages for composite processing*. Carbon 47, 411–419.
- [VIG-10] Vigolo, B., Hérold, C., Marêché, J.-F., Ghanbaja, J., Gulas, M., Normand, F.L., 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 48, 949–963.

W

- [WAN-12] Wang, Y., Abdul Razak, M., Do, D.D., Horikawa, T., Morishige, K., Nicholson, D., **2012**. *A computer simulation and experimental study of the difference between krypton adsorption on a graphite surface and in a graphitic hexagonal pore*. Carbon 50, 2908–2917.

- [WEB-88] Weber, B., Ehrhardt, J.J., Thomy, A., **1998**. *Surface des solides. Physisorption. Chimisorption. Ségrégation*. Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales AF4 (A245), A245.1-A245.22
- [WIL-04] Wiltshire, J.G., Khlobystov, A.N., Li, L.J., Lyapin, S.G., Briggs, G.A.D., Nicholas, R.J., **2004**. *Comparative studies on acid and thermal based selective purification of HiPCO produced single-walled carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters 386, 239–243.
- [WU-09] 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 41, 1591–1595.

X

- [XU-05] Xu, Y.Q., Peng, H., Hauge, R.H., Smalley, R.E., **2005**. *Controlled Multistep Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Nano Letters 5, 163–168.
- [XU-06] Xu, J., Xia, J., Hong, S.W., Lin, Z., Qiu, F., Yang, Y., **2006**. *Self-Assembly of Gradient Concentric Rings via Solvent Evaporation from a Capillary Bridge*. Physical Review Letters 96.

Y

- [YAB-05] Yabu, H., Shimomura, M., **2005**. *Preparation of Self-Organized Mesoscale Polymer Patterns on a Solid Substrate: Continuous Pattern Formation from a Receding Meniscus*. Advanced Functional Materials 15, 575–581.
- [YAC-93] José-Yacamán, M., Miki-Yoshida, M., Rendón, L., Santiesteban, J. G. **1993**. *Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure*. Applied Physics Letters 62, 202.
- [YAK-97] Yakobson, B.I., Smalley, R. E., **1997**. *Nourishing Nanotubes – Reply*. American Scientist, 85, 500.
- [YIN-99] Yin, Y.F., Mays, T., McEnaney, B., **1999**. *Adsorption of Nitrogen in Carbon Nanotube Arrays*. Langmuir 15, 8714–8718.
- [YU-00] Yu, M.-F., Files, B.S., Arepalli, S., Ruoff, R.S., **2000**. *Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties*. Physical Review Letters 84, 5552–5555.
- [YU-10] Yu, B., Hou, P.-X., Li, F., Liu, B., Liu, C., Cheng, H.-M., **2010**. *Selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes by combined in situ and post-synthesis oxidation*. Carbon 48, 2941–2947.
- [YUD-01] Yudasaka, M., Kataura, H., Ichihashi, T., Qin, L.-C., Kar, S., Iijima, S., **2001**. *Diameter Enlargement of HiPco Single-Wall Carbon Nanotubes by Heat Treatment*. Nano Letters 1, 487–489.

[YUD-03] 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 41, 1273–1280.

Z

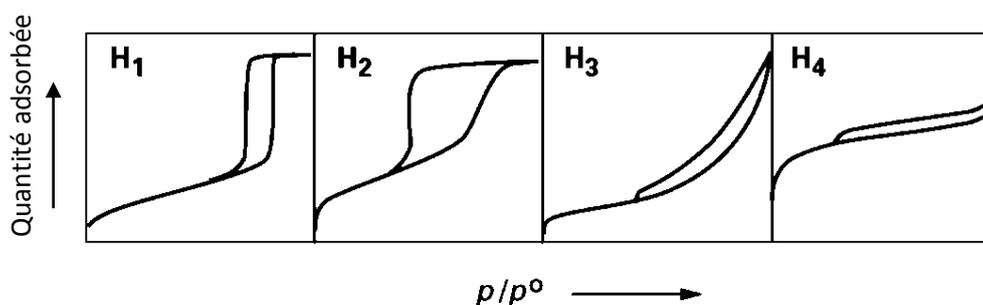
[ZAM-01] Zambano, A., Talapatra, S., Migone, A., **2001**. *Binding energy and monolayer capacity of Xe on single-wall carbon nanotube bundles*. Phys. Rev. B 64.

[ZEN-11] Zeng, H., Kristiansen, K., Wang, P., Bergli, J., Israelachvili, J., **2011**. *Surface-Induced Patterns from Evaporating Droplets of Aqueous Carbon Nanotube Dispersions*. Langmuir 27, 7163–7167.

[ZHO-02] Zhou, O., Shimoda, H., Gao, B., Oh, S., Fleming, L., Yue, G., **2002**. *Materials Science of Carbon Nanotubes: Fabrication, Integration, and Properties of Macroscopic Structures of Carbon Nanotubes*. Accounts of Chemical Research 35, 1045–1053.

ANNEXE 1

Classification de la forme des boucles d'hystérèse selon l'IUPAC



A des pressions relatives supérieures à 0,3 (pression à laquelle la monocouche est souvent complète), de Boer a identifié 4 types d'hystérèses qu'il a corrélées à différentes formes de pores.

Les deux boucles d'hystérésis notées H1 et H2 apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation et sont vraiment représentatives des adsorbants microporeux.

- **La boucle d'hystérésis H₁** présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores.
- **La boucle d'hystérésis H₂** est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication

Par contre, les deux boucles d'hystérésis notées H3 et H4 apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

- **La boucle d'hystérésis H₃**, observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoposité définie.

- **La boucle d'hystérésis H_4** est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

ANNEXE 2

Paramagnétisme

En 1949, Néel [NEE-49a], [NEE-49b] montrait que les très petites particules magnétiques pouvaient présenter un état magnétique particulier.

Celui-ci, appelé plus tard superparamagnétisme [BEA-55] peut être décrit de façon simple. Soit une particule magnétique très petite (par exemple, dans le cas du fer, inférieure à 15 nm de diamètre). Du fait des interactions d'échanges, les spins s'orientent dans une direction, et suivant le nombre de sous-réseaux et le signe de ces interactions, il y a un état ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique. Si le milieu est anisotrope du point de vue de l'énergie magnétocristalline, tous les spins s'orientent suivant une des directions de facile aimantation, la particule étant monodomaine à cette dimension [KIT-46]. Pour passer d'une des directions de facile aimantation à une autre, une énergie appelée énergie de barrière EB doit être fournie. Compte tenu des tailles des particules, EB est très faible et peut être d'un ordre de grandeur comparable à l'énergie thermique kT . Dans ce cas, la probabilité de passage des spins d'une direction de facile aimantation à l'autre n'est plus nulle, en d'autres termes, le système de spins va relaxer avec une certaine période η , appelé plus tard temps de relaxation de Néel, entre les directions de facile aimantation. La conséquence sur les mesures de phénomènes magnétiques va dépendre du temps de mesure η_m . Si $\eta_m \ll \eta$, la relaxation n'est pas perçue et l'état magnétique est celui du corps massif. Par contre si $\eta_m \gg \eta$, les propriétés magnétiques mesurées résultent d'une moyenne dans le temps du mouvement des spins. Ceux-ci relaxant entre les directions de facile aimantation, l'état constaté est apparemment désordonné, analogue donc au paramagnétisme. Mais par rapport à ce dernier état, le temps de relaxation est nettement plus grand, le mouvement des spins est synchrone et a lieu entre les directions de facile aimantation. Une transition entre état superparamagnétique et état ferromagnétique a lieu lorsque $\eta = \eta_m$. Dans de nombreuses expériences, le temps de mesure de l'aimantation est constant, mais la température varie, de telle sorte que la transition ferromagnétique-superparamagnétique est observée à une certaine température. La température pour laquelle $\eta = \eta_m$ est appelée température de blocage car, en dessous de cette température, l'aimantation du grain est vue comme « bloquée » à l'échelle du temps de mesure.

ANNEXE 3

Paramétrage des spectres Raman

- **Bande D,G+ et G-**
 - **$\lambda = 514,5 \text{ nm}$: comportement métallique**

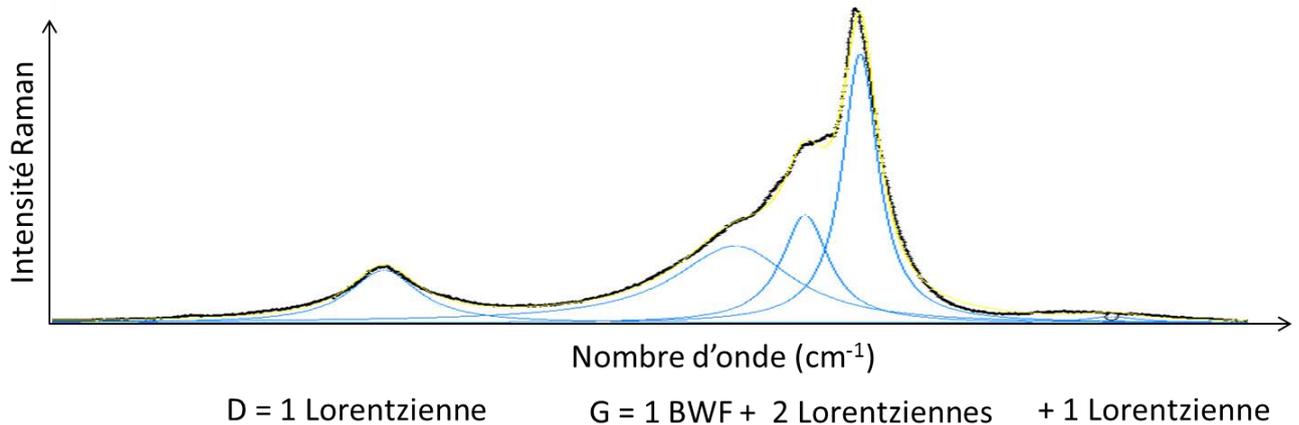


Figure 98 - Paramétrage typique d'un spectre obtenu avec la longueur d'onde de 514,5 nm sur un échantillon de SWCNTs HiPco. Le spectre est représenté en noir, les composantes du paramétrage en bleu et le résultat du paramétrage en jaune.

- **$\lambda = 614,8 \text{ nm}$: comportement semi-conducteur**

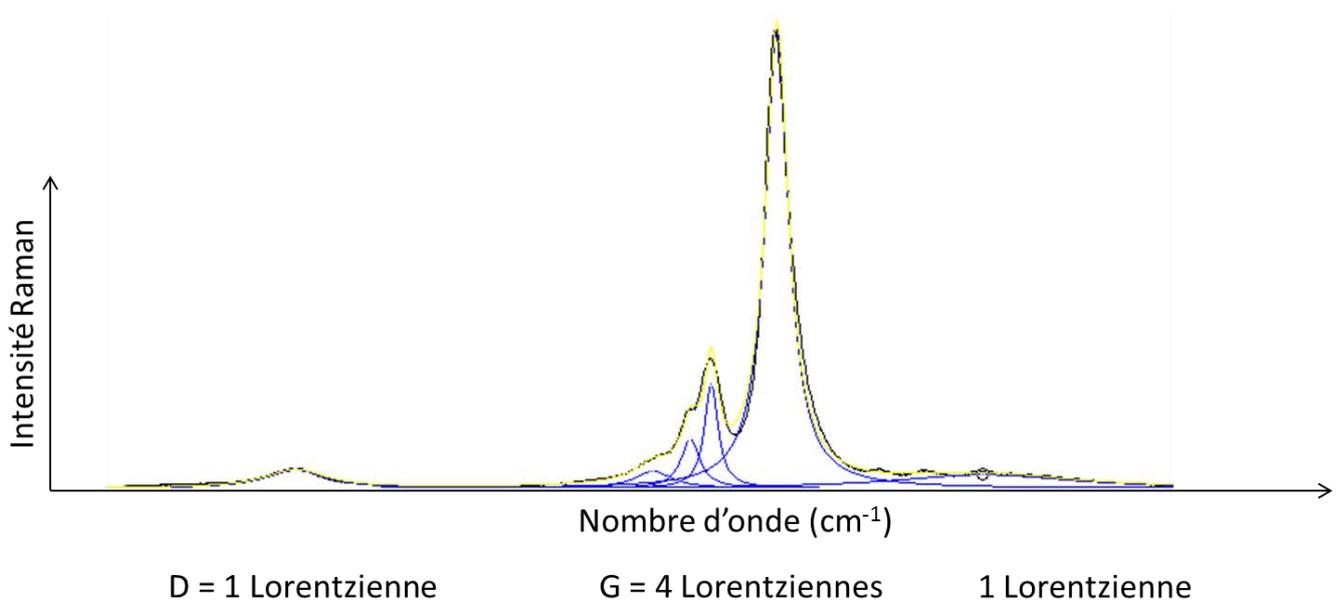


Figure 99 - Paramétrage typique d'un spectre obtenu avec la longueur d'onde de 614,8 nm sur un échantillon de SWCNTs. Le spectre est représenté en noir, les composantes du paramétrage en bleu et le résultat du paramétrage en jaune.

- Modes RBM

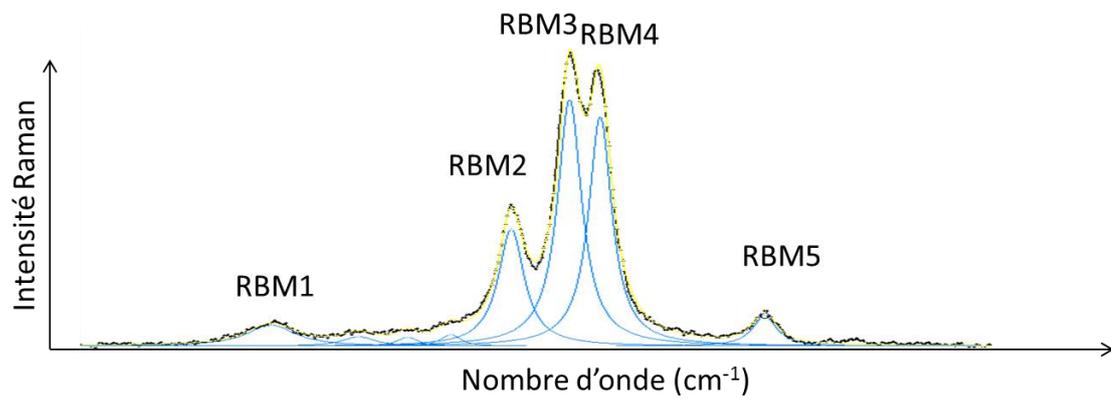


Figure 100 - Paramétrage typique des modes RBM sur un échantillon de SWCNTs. Le spectre est représenté en noir, les composantes du paramétrage en bleu et le résultat du paramétrage en jaune.

ANNEXE 4

Isothermes d'adsorption et de désorption de diazote à 77,3 K sur les échantillons brut et purifiés

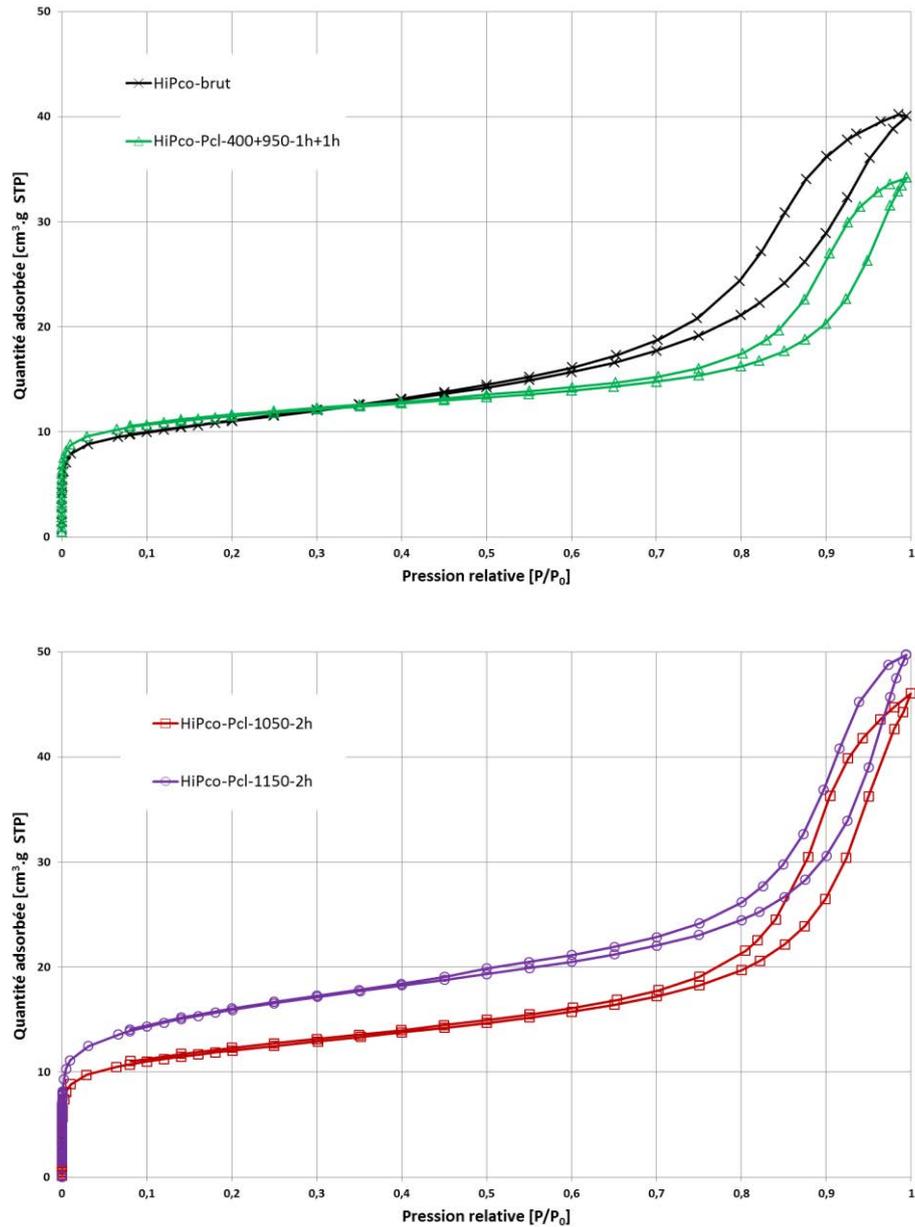
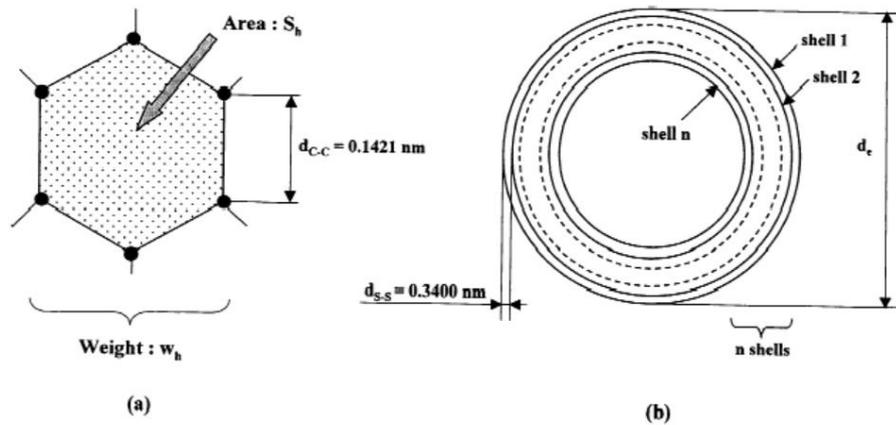


Figure 101 - Isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77,3 K pour l'échantillon brut et les échantillons purifiés

ANNEXE 5

Calcul de la surface spécifique d'un CNT isolé selon Peigney *et al.* [PEI-01]

La surface offerte par un SWCNT est en fait la surface d'un plan de graphène. Pour calculer cette dernière, les auteurs ont tout d'abord déterminé la surface de l'hexagone formé par 6 atomes de carbone au sein d'un feuillet de graphène selon la relation (1).



$$s_h = 3 d_{C-C}^2 \frac{\sqrt{3}}{2} = 5.246 \times 10^{-20} \text{ m}^2. \quad (1)$$

Les auteurs ont ensuite calculé la masse de cet hexagone, notée w_h , par la relation (2)

$$w_h = (2 M_C / \mathcal{N}) = 3.988 \times 10^{-23} \text{ g}. \quad (2)$$

La surface spécifique d'un feuillet de graphène, et par conséquent, d'un SWCNT est donc de :

$$SSA(GS) = \frac{s_h}{w_h} = 1315 \text{ m}^2/\text{g}.$$

ANNEXE 6

Calcul du nombre de CNTs par faisceau par Peigney *et al.* [PEI-01]

La formule établie par Peigney *et al.* qui relie le nombre de CNTs par faisceau à la surface spécifique de l'échantillon est :

$$SSBN = SSA \text{ (SWNT)} \times f = 1315 \times f$$

Avec $f = N_{eq}/N$

Où :

- N_{eq} déduit du tableau
- N le nombre de SWCNTs par faisceau

1st layer (N'=1)	N	2	3	4	5	6	7												
	N_{eq}	2	2.5	3	3.5	4	4												
2nd layer (N'=2)	N	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19						
	N_{eq}	4.5	5	5	5.5	5.5	6	6	6.5	6.5	7	7	7						
3rd layer (N'=3)	N	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
	N_{eq}	7.5	7.5	8	8	8	8.5	8.5	8.5	9	9	9	9.5	9.5	9.5	10	10	10	10
4th layer (N'=4)	N	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
	N_{eq}	10.5	10.5	10.5	11	11	11	11	11.5	11.5	11.5	11.5	12	12	12	12	12.5	12.5	12.5

Tableau 29 – Détermination de N et N_{eq}

Si on prend une surface spécifique moyenne de $950 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les échantillons purifiés à 950°C et 1050°C , on trouve $f = 950/1315 = 0,72$. Le rapport N_{eq} / N qui se rapproche le plus de cette valeur est $\frac{3}{4}$ donc $N = 4$ CNTs par faisceaux.

ANNEXE 7

Représentation de la méthode mathématique de détermination du haut et du bas de marche

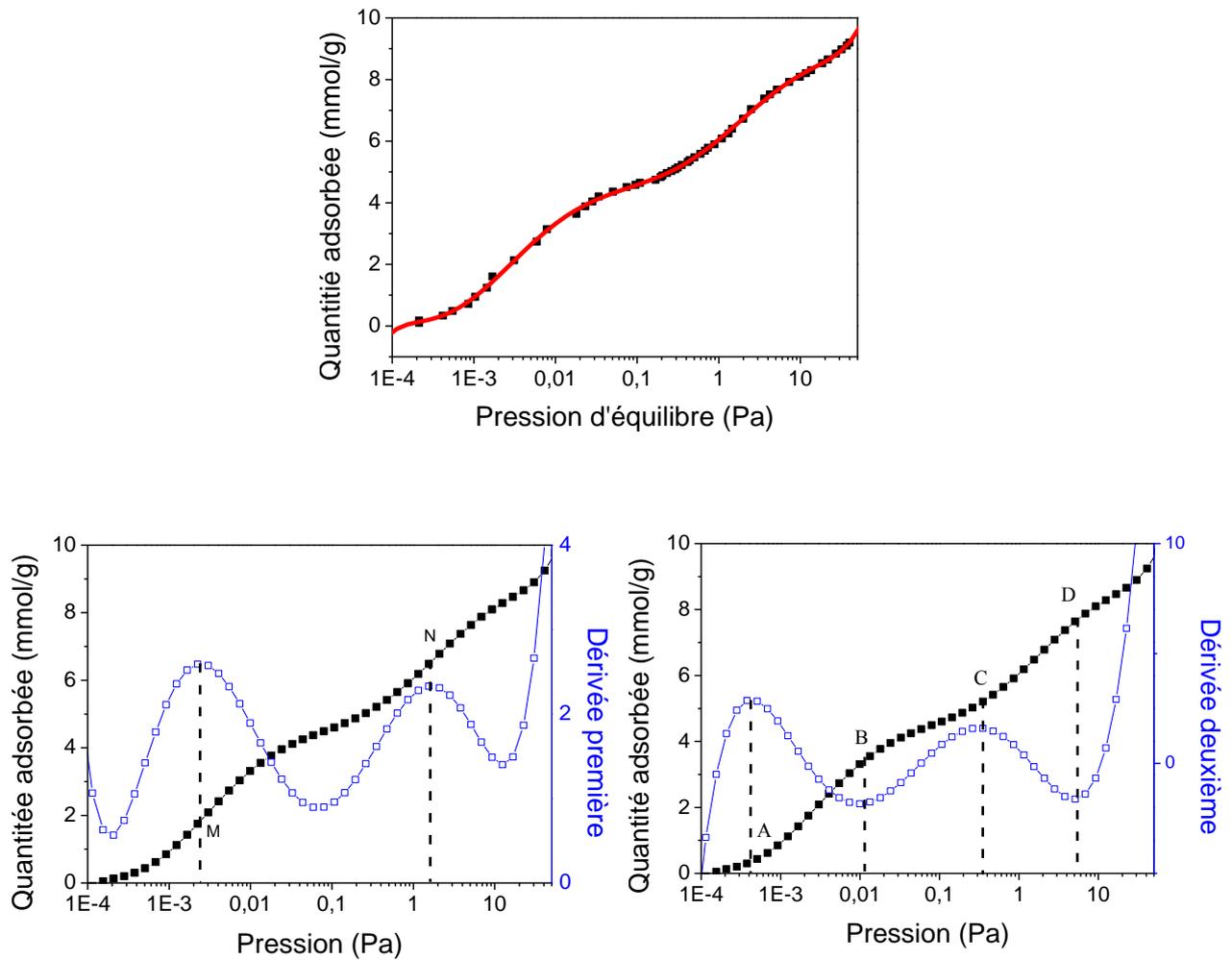
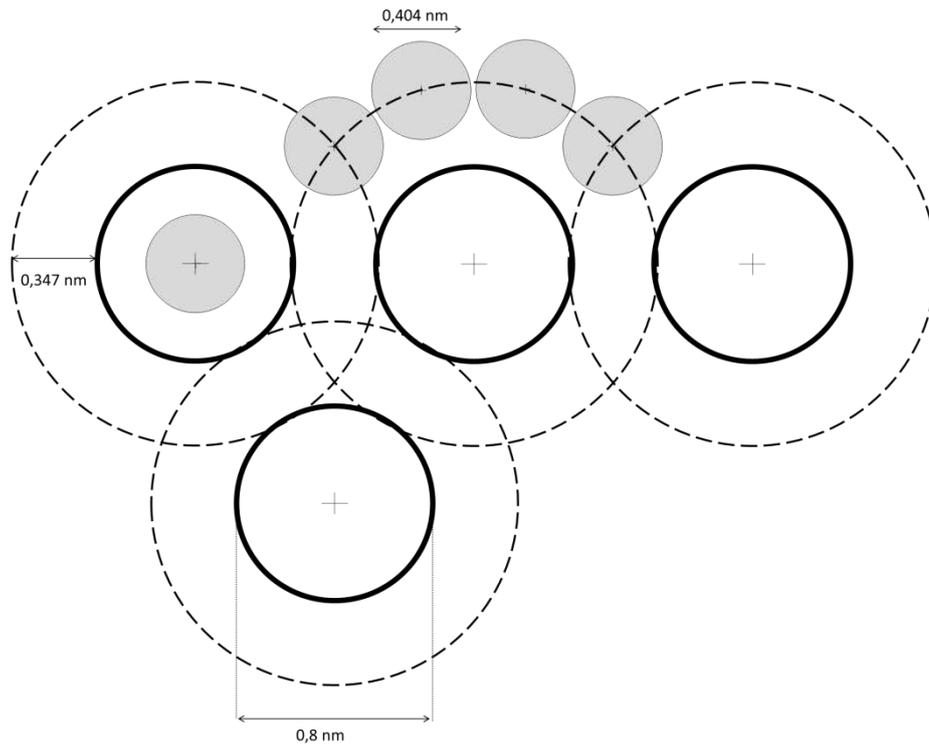


Figure 102 – illustration de la détermination du milieu, début et fin des marches sur l'isotherme du Kr sur un échantillon de type monoparais HiPco à 77.3K. (a) – points en noir : points expérimentaux ; courbe rouge : courbe ajustée par une fonction polynômiale dans la gamme de pressions $[10^{-4} - 50 \text{ Pa}]$; (b) - détermination des milieux de marches (M et N) par la dérivée première ; (c) - détermination par la dérivée seconde du début (A ou C) et de la fin (B ou D) de la 1^{ère} ou de la 2^{ème} marche [LE-09].

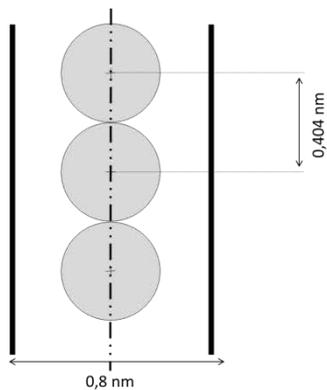
ANNEXE 8

Remplissage des sites pour un CNT de diamètre 0,8 nm

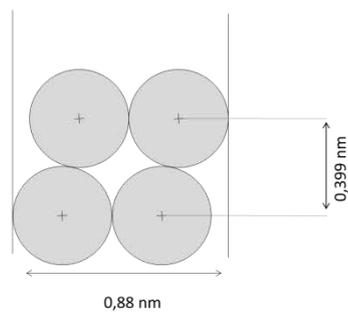
Remplissage des sites E, G et T (coupe transverse) :



Remplissage des sites T (coupe longitudinale) :



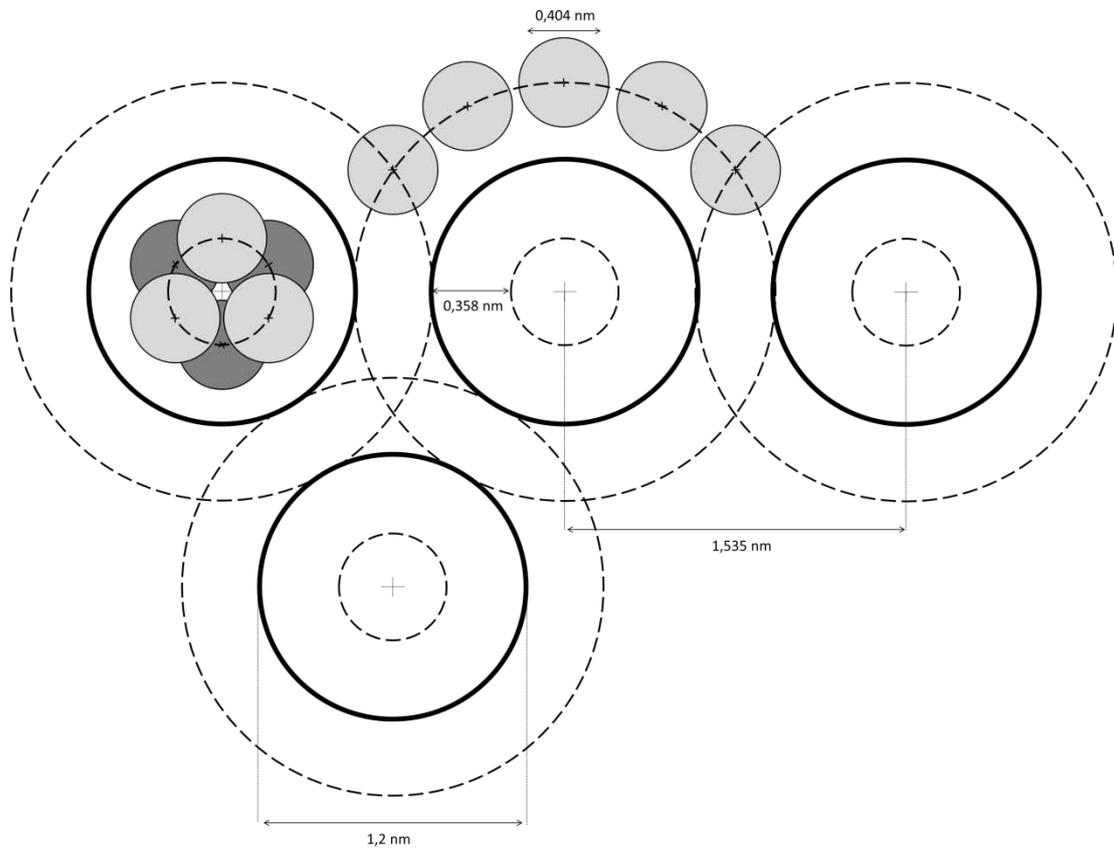
Remplissage des sites E (coupe longitudinale) :



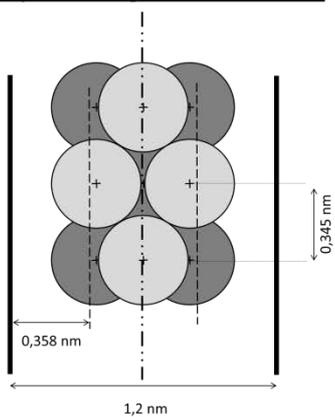
ANNEXE 9

Remplissage des sites pour un CNT de diamètre 1,2 nm

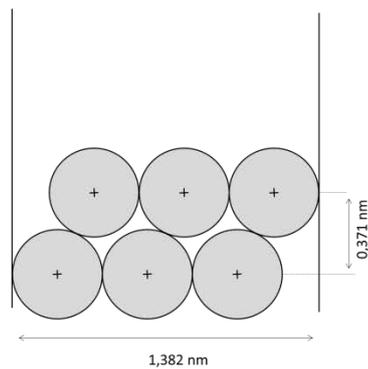
Remplissage des sites E, G et T (coupe transverse) :



Remplissage des sites T (coupe longitudinale) :



Remplissage des sites E (coupe longitudinale) :



RÉSUMÉ

Les nanotubes de carbone (CNT) suscitent un vif intérêt en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables. Cependant, les méthodes de synthèse permettant une production de CNT en grande quantité conduisent à des échantillons le plus souvent impurs, hétérogènes et enchevêtrés, ce qui limite fortement leur développement technologique à grande échelle. Ce travail de thèse se situe en amont des enjeux d'application des CNT et vise à mettre en œuvre des traitements chimiques efficaces permettant d'améliorer la qualité des échantillons tout en préservant les propriétés des CNT. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'élimination sélective des impuretés métalliques dans les échantillons par un traitement sous flux de dichlore. Un procédé d'intercalation-dispersion-désassemblage a ensuite été appliqué aux échantillons purifiés. Une dernière étape de mise en forme a conduit à un matériau présentant une surface accessible augmentée. La caractérisation poussée des échantillons à l'issue de chaque traitement et à l'aide de techniques variées et complémentaires a permis leur description complète. Nous avons porté une attention particulière à l'analyse des surfaces qui a été menée par volumétrie d'adsorption. Cette technique, particulièrement sensible aux modifications de surfaces liées aux traitements chimiques sur les échantillons de CNT, a permis de caractériser l'évolution des différentes fractions de surface des échantillons en fonction des traitements mis en œuvre. A l'aide d'une modélisation des mesures de physisorption de krypton il a été possible de quantifier macroscopiquement l'état de désassemblage des faisceaux dans le matériau mis en forme.

Mots clés : nanotubes de carbone, purification, adsorption/physiosorption Kr.N₂, caractérisation, surface, traitement post-synthèse.

Due to their superior chemical and physical properties, Carbon NanoTubes (CNTs) and, in particular, Single Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) are recognized to have a huge potential in many fields of applications. Nevertheless large scale production of high quality CNT samples is still challenging. The presence of metallic particles and the gathering of CNTs into bundles in as-produced samples constitute strong obstructions for their technological development. In this work, we develop effective chemical treatments to increase the sample purity and reduce the bundle size without damaging the CNT structure. To remove metal-related impurities, we used an alternative purification process which consists in heating the as-produced CNT samples under a chlorine atmosphere. The obtained purified samples were then processed with an intercalation-dispersion-debundling procedure. The dispersed and ramified SWNTs are afterward self-assembled at an air/solvent interface. The obtained assembled SWNTs show an improved adsorption capacity and increased accessible surfaces compared to those of the as-produced SWNTs. The precise characterization of samples by means of complementary techniques after each treatment constitutes an important part of this work. In particular, surface analyses were carried out by adsorption volumetry, which is particularly sensitive to surface modifications related to chemical treatments. By means of the modeling of krypton adsorption measurements, we quantify the debundling state – at a macroscopic scale – of the processed CNT samples.

Keywords : carbon nanotubes, purification, adsorption/physiosorption Kr.N₂, characterization, surface, post-synthesis treatments.