De l'interêt du dichlore pour une élimination hautement sélective des impuretés métalliques et carbonées des nanotubes de carbone

Nawal Berrada

▶ **To cite this version:**

Nawal Berrada. De l'interêt du dichlore pour une élimination hautement sélective des impuretés métalliques et carbonées des nanotubes de carbone. Matériaux. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0164 . tel-02516906

HAL Id: tel-02516906
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02516906

Submitted on 24 Mar 2020

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

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

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université de Lorraine, Collegium Sciences et Technologies, Institut Jean Lamour
École Doctorale C2MP " Chimie - Mécanique - Matériaux- Physique "

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Chimie

Présentée par :

Nawal BERRADA

DE L'INTERÊT DU DICHLORE POUR UNE ÉLIMINATION HAUTEMENT SÉLECTIVE DES IMPURETÉS MÉTALLIQUES ET CARBONÉES DES NANOTUBES DE CARBONE

Thèse soutenue publiquement le 23 Septembre 2019 à Nancy devant le jury composé de :

M. Marc Dubois	Professeur, ICCF, Université Clermont Auvergne	Rapporteur
Mme Martine Mayne-L'Hermite	Chercheur CEA, Saclay	Rapporteur
Mme Sylvie Bégin-Colin	Professeur, IPCMS, Université de Strasbourg	Examinateur
M. Raphaël Schneider	Professeur, LRGP, Université de Lorraine	Examinateur
Mme Brigitte Vigolo	Chargé de recherche, IJL, Université de Lorraine	Directeur de thèse
M. Alexandre Desforges	Maître de Conférences, IJL, Université de Lorraine	Codirecteur de thèse
Mme Christine Bellouard	Maître de Conférences, IJL, Université de Lorraine	Invité

Institut Jean Lamour - UMR 7198 - Département CP2S - Équipe 205
Université de Lorraine - Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

À mon papa,

« La rivière perce le rocher non pas par sa force mais par sa persévérance »

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse, Brigitte Vigolo, pour m'avoir brillamment encadrée au cours de ces trois années de recherche. Je suis très reconnaissante pour le temps et l'énergie qu'elle m'a accordés sans compter et pour ses solides connaissances qu'elle a su me transmettre lors de mes interrogations.
Je remercie également Alexandre Desforges, mon co-directeur de thèse, pour avoir beaucoup contribué à mes travaux de thèse et ce, avec sa bonne humeur communicative, et pour m'avoir aidée et soutenue lors des enseignements dispensés à l'IUT.
Je souligne sincèrement les grandes qualités non seulement scientifiques mais aussi humaines qu'ils possèdent tous les deux et qui m'ont permis de mener à bien ce projet ambitieux dans un cadre très agréable et rassurant.

Je souhaite remercier Christine Bellouard pour son aide précieuse que j'ai pu apprécier tout au long de ma thèse et pour son travail consciencieux effectué notamment dans le domaine du magnétisme.

Les études n'auraient pas été envisageable sans l'apport et la connaissance de Matthieu Houllé, d'Emmanuel Flahaut et de Dominique Bégin sur les échantillons carbonés qu'ils m'ont fournis.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont accordé leur confiance en me formant sur les différentes techniques de caractérisation : Lionel Aranda pour l'ATG, Jérôme Gleize et Pascal Franchetti pour la spectroscopie Raman, Sandrine Mathieu pour le MEB et Florentin Michaux pour le Turbiscan.
Je remercie également Jaafar Ghanbaja pour l'acquisition de nombreuses images de MET au cours de différentes séances que nous avons passées ensemble. Les mesures d'UV-NIR et d'XPS n'auraient pas été réalisables sans l'aide précieuse de Manuel Dossot, Martine Mallet et d'Aurélien Renard. Merci à Stéphane Andrieu et à Ludovic Pasquier de m'avoir autorisée à effectuer des mesures de spectroscopie Auger sur le Tube DAUM de notre institut et à Thomas Gries pour les mesures IR.

Je remercie enfin les membres de l'équipe 205, notamment, Claire Hérold, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et m'avoir donné la possibilité et les moyens de réaliser ces travaux de recherche puis de les diffuser lors de divers congrès.

Merci aussi à Patrice Estellé et à sa doctorante Samah Hamze pour avoir collaboré à une partie de mon travail en effectuant des mesures de conductivité thermique sur des appareils récents que j'ai pu observer lors de mon séjour au sein de leur laboratoire de recherche.

Je souhaite à présent un bon courage et une bonne continuation aux doctorants que j'ai pu côtoyer et qui ont été une source de motivation et de soutien tout au long de ces trois années.

Enfin, je souhaite remercier ma famille et mon copain pour leurs encouragements et leur accompagnement moral qui m'ont permis de ne rien lâcher !

Table des matières

REMERCIEMENTS

LISTE DES FIGURES **11**

LISTE DES TABLEAUX **16**

LISTE DES ABRÉVIATIONS **17**

INTRODUCTION GENERALE **19**

CHAPITRE I : LES NANOMATÉRIAUX CARBONÉS ET LE VERROU TECHNOLOGIQUE POUR LE TRANSFERT À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE **23**

I. LE CARBONE ET SES FORMES ALLOTROPIQUES **23**

II. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DE CARBONE **24**

II.1 STRUCTURE 24
II.2 PROPRIÉTÉS EXCEPTIONNELLES 24
II.2.1 Propriétés électroniques *25*
II.2.2 Propriétés mécaniques *25*
II.2.3 Propriétés thermiques *25*
II.2.4 Propriétés électrochimiques *26*

III. SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE CARBONE **26**

III.1 ARC ÉLECTRIQUE ET ABLATION LASER 26
III.1.1. a) Synthèse par arc électrique *26*
III.1.1. b) Synthèse par ablation laser *27*
III.2 DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR 28

IV. UTILISATION DÉLICATE DE CES NANOMATÉRIAUX DANS DES APPLICATIONS **30**

IV.1 INFLUENCE DES IMPURETÉS RÉSIDUELLES CONTENUES DANS LES NANOTUBES SYNTHÉTISÉS 30
IV.1.1 Influence des impuretés métalliques sur les caractéristiques des CNTs *31*
IV.1.2 Influence des impuretés sur les propriétés électrochimiques *31*
IV.1.3 Domination du signal magnétique des impuretés métalliques *31*
IV.1.4 Nette augmentation de la résistance mécanique et de la conductivité électrique des CNTs après purification *31*
IV.2 CARACTÈRE HYDROPHOBE ET FONCTIONNALISATION DES NANOTUBES DE CARBONE 32
IV.2.1 Fonctionnalisation covalente *34*
IV.2.2 Fonctionnalisation non-covalente *36*

V. TRAITEMENTS POST-SYNTHÈSE DE PURIFICATION **37**

V.1 PURIFICATION DES NANOTUBES DE CARBONE 37
V.1.1 Purification fondée sur des méthodes physiques *37*
V.1.2 Méthodes de purification chimiques *40*
V.1.3 Conclusion *55*
V.2 LIMITATIONS DES MÉTHODES DE PURIFICATION STANDARDS 55
V.3 CONCLUSION 56

RÉFÉRENCES **57**

CHAPITRE II. ÉCHANTILLONS UTILISÉS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES 67
A.I NANOTUBES DE CARBONE MULTI-FEUILLETS 67
A.II NANOTUBES DE CARBONE DOUBLE-FEUILLETS 67
A.III NANOTUBES DE CARBONE SIMPLE-FEUILLETS 68
A.IV GRAPHÈNE 68
B.I PURIFICATION 69
B.II FONTIONNALISATION 72
B.II.1 FONCTIONNALISATION NON COVALENTE 73
B.II.2 FONCTIONNALISATION COVALENTE 74
B.III PRÉPARATION DES DISPERSIONS 75
C.I ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE 75
C.II MICROSCOPIE OPTIQUE ET ÉLECTRONIQUE 79
C.II.1 MICROSCOPIE OPTIQUE 79
C.II.2 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE 80
C.II.3 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION 81
C.III SPECTROSCOPIES 82
C.III.1 SPECTROSCOPIE RAMAN 82
C.III.2 SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE 84
C.III.3 SPECTROSCOPIE D'ABSORBANCE UV PROCHE INFRA-ROUGE 84
C.III.4 SPECTROSCOPIE AUGER ET DE PHOTO-ÉLECTRONS X 86
C.III.4 a) Spectroscopie d'électrons Auger 86
C.III.4 b) Spectroscopie photoélectronique par rayons X 87
C.IV MESURES MAGNÉTIQUES 88
RÉFÉRENCES 89
CHAPITRE III. PURIFICATION DE NANOTUBES DE CARBONE MULTI-PAROIS 91
I. DESCRIPTION DES MWCNTS BRUTS ET DE LEURS IMPURETÉS 91
II. PURIFICATION DES MWCNTS PAR LE DICHLORE 93
II.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES 93
II.2 EFFICACITÉ DES TRAITEMENTS DE PURIFICATION 96
II.3 MORPHOLOGIE ET QUALITÉ STRUCTURALE DE L'ÉCHANTILLON PURIFIÉ 99
II.3.A) MORPHOLOGIE DE L'ÉCHANTILLON PURIFIÉ 99
II.3.B) QUALITÉ STRUCTURALE DE L'ÉCHANTILLON PURIFIÉ 100
III. MESURES MAGNÉTIQUES 102
III.1 COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE DES ÉCHANTILLONS BRUT ET PURIFIÉ 103
III.1.A) AIMANTATION DE L'ÉCHANTILLON BRUT EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE 103
III.1.B) AIMANTATION COMPARÉE DES DEUX ÉCHANTILLONS BRUT ET PURIFIÉ 104
III.2 NATURE DU SIGNAL MAGNÉTIQUE DE L'ÉCHANTILLON PURIFIÉ 106
III.4 NATURE DES IMPURETÉS 108
III.5 QUANTIFICATION DES IMPURETÉS 108
IV. CONCLUSION 111
RÉFÉRENCES 113
ANNEXES 114

ANNEXE III.1 114

CHAPITRE IV. PURIFICATION DES NANOTUBES DE CARBONE DOUBLE-PAROIS ET MONO-PAROIS 115

I. ÉTUDE DES ÉCHANTILLONS BRUTS 115

I.1 MORPHOLOGIE ET COMPOSITION 115
I.2 STABILITÉ THERMIQUE DES ÉCHANTILLONS SOUS AIR 117

II. PURIFICATION AVEC DU DICHLORE UNIQUEMENT 118

III. PURIFICATION AVEC UN MÉLANGE DICHLORE/DIOXYGÈNE 122

III.1 AJOUT DE DIOXYGÈNE DANS UN EXCÈS DE DICHLORE 122
III.1.1 Traitement mono-étape de purification en phase gaz 122
III.1.2 Comportement représentatif et qualitatif des DWCNTs et SWCNTs purifiés 125
III.2 RENDEMENTS DE PURIFICATION POUR LES DWCNTS 127
III.3 RENDEMENTS DE PURIFICATION POUR LES SWCNTS 132
III.3.1. Élimination des impuretés carbonées 133
III.3.2. Élimination des impuretés métalliques et consommation en carbone 138
III.3.3. Qualité structurale des SWCNTs purifiés 139
III.4 PARAMÈTRES D'EFFICACITÉ DE LA MÉTHODE DE PURIFICATION PROPOSÉE 140
III.5 CONCLUSION PARTIELLE QUANT AUX CONDITIONS OPTIMALES D'ÉLIMINATION SÉLECTIVE DES IMPURETÉS CARBONÉES DANS LES DWCNTS ET LES SWCNTS 144
III.5 UNE CARACTÉRISATION EN PROFONDEUR POUR UNE PROPOSITION DE MÉCANISME RÉACTIONNEL 145
III.5.1. Caractérisation des DWCNTs dont le traitement a été stoppé après le palier sous dioxygène 145
III.5.2 Mécanisme réactionnel proposé 153

IV. CONCLUSION 156

RÉFÉRENCES 158

CHAPITRE V. UTILISATION DES NANOTUBES DE CARBONE DANS DES DOMAINES D'APPLICATION 161

I. LES NANOFLUIDES POUR LE TRANSFERT THERMIQUE 161

I.1 NANOFLUIDES À BASE DE MWCNTS PURIFIÉS 163
I.1.1 Fonctionnalisation non-covalente 163
I.1.2 Fonctionnalisation covalente 165
I.2 NANOFLUIDES À BASE DE GRAPHÈNE 171
I.2.1 Caractérisation de l'échantillon de graphène utilisé 171
I.2.2 Fonctionnalisation covalente 173
I.2.3 Fonctionnalisation non-covalente 175
I.3 CONCLUSION 177

II. LES NANOTUBES DE CARBONE POUR LA CATALYSE ENZYMATIQUE 178

II.1 INTÉRÊT DES NANOTUBES DE CARBONE MULTI-PAROIS FONCTIONNALISÉS POUR L'IMMOBILISATION D'ENZYMES 179
II.2 IMMOBILISATION DE LA CAL-B SUR LES MWCNTS FONCTIONNALISÉS 180
II.2.1 Optimisation de la qualité de dispersion 180
II.2.2 Optimisation de la durée d'immobilisation 181
II.2.3 Immobilisation non-covalente et covalente 182
II.3 SYNTHÈSE DE L'ACÉTATE DE GÉRANYLE DANS LE CO_2 SUPERCRITIQUE 185
II.3.1 Taux de conversion du géraniol en acétate de géranyle 186
II.3.2 Discussion 188
II.5 CONCLUSION 190

III. DÉCOUPLAGE DE LA TOXICITÉ INTRINSÈQUE DES NANOTUBES DE CARBONE MULTI-PAROIS DE CELLE DE LEURS IMPURETÉS MÉTALLIQUES 191

III.1 INTÉRÊT DE NOTRE MÉTHODE DE PURIFICATION AU DICHLORE 192
III.1.1 Description de l'échantillon de nanotubes de carbone multi-parois brut utilisé 192
III.1.2 Purification au dichlore appliquée à ces échantillons et caractérisations des échantillons purifiés 193

III.2 Évaluation de la toxicité des nanotubes de carbone multi-parois 196
III.3 Conclusion 199

RÉFÉRENCES 201

ANNEXES 207

Annexe V.1 207
Annexe V.2 209

CONCLUSION GENERALE 211

Liste des figures

Figure I. 1 : Formes allotropiques du carbone (et leur dimensionnalité). Graphite (3D), graphène (2D), CNT (1D), fullerène (0D), diamant (3D) 23
Figure I. 2 : Schéma et caractéristiques structurales (longueur et diamètre) A) des SWCNTs et B) des DWCNTs 24
Figure I. 3 : Schéma du dispositif de synthèse des CNTs par arc électrique 27
Figure I. 4 : Schéma du dispositif de synthèse des CNTs par ablation laser 28
Figure I. 5 : Schéma du dispositif de synthèse des CNTs par CVD 29
Figure I. 6 : a) effet de la purification sur les propriétés a) mécaniques ; b) de conduction électrique des films de SWCNTs bruts (AP-SWCNTs) ; prépurifiés (SWCNT-COOH) et purifié après plusieurs cycles de dispersion-décantation-centrifugation (p-SWCNT-COOH).32
Figure I. 7 : Différents types de fonctionnalisation existantes a) covalente sur les bords des parois ; b) sur les défauts ; c) non-covalente externe avec des polymères ; d) ou des tensioactifs pouvant s'adsorber par π-stacking et e) interne avec un CNT rempli de fullerènes ou « peapod » (moins utilisée) 33
Figure I. 8 : Montage du traitement de CNTs par des vapeurs de HNO_3 35
Figure I. 9 : Schéma de principe d'élimination des catalyseurs par piégeage magnétique 39
Figure I. 10 : Schéma de purification des SWCNTs par élimination magnétophorétique des catalyseurs 39
Figure I. 11 : Schéma de principe d'une extraction par CO_2 supercritique (Sc-CO_2) 40
Figure I. 12 : Comparaison oxydation dynamique sous air (à gauche) – oxydation isotherme conventionnelle (à droite) 42
Figure I. 13 : Schéma du dispositif de traitement thermique sous air avec rotation de l'échantillon 42
Figure I. 14 : Thermogrammes du composé d'intercalation du graphite à base de cuivre Cu-G et du graphite seul 43
Figure I. 15 : Schéma de la réaction catalytique de l'eau oxygénée avec le fer encapsulé dans des coques carbonées 46
Figure I. 16 : Mécanisme explicitant l'action du chlore sur les impuretés métalliques encapsulées par des coques carbonées 48
Figure I. 17 : Oxydation d'un échantillon de CNTs avant (CS) et après (BS) traitement de bromation 48
Figure I. 18 : Mécanisme d'oxydation du fer et de désactivation des oxydes par des composés fluorés 50
Figure I. 19 : Exemple de purification multi-étape avec le type de traitement dans les encadrés et les impuretés éliminées à leur gauche 52
Figure I. 20 : Représentation schématique des deux étapes de purification, un traitement sous dichlore assisté par un chauffage préalable sous micro-ondes 54

Figure II. 1 : Aspect général de chacun des échantillons utilisés dans ce travail. a) MWCNTs ; b) DWCNTs ; c) SWCNTs ; d) FLG 69
Figure II. 2 : Schéma représentant le montage expérimental utilisé pour la purification sous Cl_2 seul ou mélange Cl_2/O_2 70
Figure II. 3 : Nacelle contenant un échantillon a) avant et b) après purification présentant un aspect hétérogène sur la longueur de la nacelle en silice 72

Figure II. 4 : Schémas de tensioactifs adsorbés surenroulant les nanomatériaux carbonés a) CNT et b) FLG 73
Figure II. 5 : Récapitulatif des trois tensioactifs utilisés et leur formule développée respective 74
Figure II. 6 : Schéma illustrant la fonctionnalisation covalente utilisée 75
Figure II. 7 : Thermogramme représentant l'évolution de la masse du creuset vide avec la montée en température (blanc) 77
Figure II. 8 : Exemples de thermogrammes d'un échantillon de SWCNTs purifiés perdant une quantité non négligeable de sa masse au-dessous de 100°C avant correction et b) après correction 78
Figure II. 9 : Exemple de thermogramme représentant la dérivée de la perte de masse d'un échantillon de SWCNTs bruts pour une détermination précise de la température de combustion (trait en pointillés orange) 79
Figure II. 10 : Images typiques de dispersions de CNTs dans un fluide a) de mauvaise qualité b) de bonne qualité 80
Figure II. 11 : Exemple de spectre électronique obtenu pour un échantillon de SWCNTs avec les différentes transitions (dont S_{22}) et aires AA (S) et AA (T) 85

Figure III. 1 : Images de MET des MWCNTs bruts (MBrut) a) à faible grossissement ; b) à plus fort grossissement c) Focus sur des MWCNTs ouverts 92
Figure III.2 : Thermogramme typique de l'échantillon de MWCNTs bruts (MBrut) utilisé 92
Figure III.3 : Dépôt de chlorures métalliques à la sortie du tube, composés des impuretés minérales de l'échantillon 95
Figure III. 4 : Thermogrammes obtenus par ATG sous air sec (5° C/min) de l'échantillon brut MBrut (courbe bleue) ; purifié sous Cl_2 MPCl (courbe orange) et purifié sous Cl_2 puis traité sous gaz inerte N_2 $MPCl_{N2}$ (courbe verte) 98
Figure III. 5 : Images de MEB de l'échantillon a) brut (MBrut) et b) purifié ($MPCl_{N2}$) 99
Figure III. 6 : Images de MET typiques de MWCNTs purifiés ($MPCl_{N2}$) a) à faible grossissement ; b) à fort grossissement 100
Figure III. 7 : Spectres Raman typiques des MWCNTs bruts (MBruts) (en bleu) et purifiés ($MPCl_{N2}$) (en vert) pour λ = 632,8 nm 101
Figure III. 8 : Évolution de l'aimantation de l'échantillon brut (MBrut) en fonction de la température à champ H = 50 Oe fixé 103
Figure III. 9 : Évolution de l'aimantation a) non corrigée et b) corrigée en fonction du champ magnétique appliqué à l'échantillon brut (MBrut) (bleu) et purifié ($MPClN_2$) (vert) à deux températures (300 et 2 K) 104
Figure III. 10 : Mesures d'aimantation de l'échantillon purifié à 2 K (courbe verte) et à 3 K (courbe rose) en fonction a) du champ magnétique ; b) de H/T ; c) de H/T après soustraction de la pente à champ fort 106
Figure III. 11 : Hystérèse de l'aimantation a) en fonction du champ H à T = 2 K fixée et b) en fonction de T à champ H = 100 Oe fixé 107
Figure III.12 : Passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique au-delà de T_C 108
Figure III.13 : Variation de l'aimantation de l'échantillon purifié en fonction de la température sous un champ H = 10 kOe. La courbe rouge renvoie à l'ajustement avec l'équation théorique (Eq.III.3). Les autres courbes correspondent aux différentes composantes du modèle 109

Figure IV. 1 : Images typiques de MET en champ clair d'un échantillon brut de DWCNTs et de SWCNTs a) et c) à faible grossissement ; b) et d) zoom sur les impuretés 116
Figure IV. 2 : Thermogrammes typiques (sous air sec, rampe de température 5°C/min) des échantillons DWCNTs (DBrut) et SWCNTs bruts ($SBrut_2$) 118

Figure IV. 3 : Photos des dépôts pendant le traitement de purification prises pour les a) et b) des DWCNTs et c) des SWCNTs 119
Figure IV. 4 : Images de MET de l'échantillon a) DWCNTs (DPCl) et c) SWCNTs (SPClh) purifiés sous Cl2 seul ; b) et d) focus sur leurs impuretés carbonées respectives ; e) zoom sur l'aspect des coques carbonées vides de SWCNTs……...120
Figure IV. 5 : Schéma de la méthode de purification appliquée en explicitant la nature du gaz utilisé pour chaque étape et la séquence de température (paliers et rampes) 123
Figure IV. 6 : Thermogrammes des échantillons a) DWCNTs et b) SWCNTs, bruts (DBrut et $SBrut_2$), purifiés sous dichlore (DPCl et SPClh) et sous dichlore/dioxygène (DPC et SPB_2)126
Figure IV. 7 : Images de MET des échantillons de DWCNTs purifiés sous Cl_2/O_2 a) et d) à 400 °C pendant 30 min (DPA) ; b) et e) à 500 °C pendant 30 min (DPB) et c) et f) 500 °C pendant 1 h (DPC). 128
Figure IV. 8 : Images de MET typiques de l'échantillon purifié sous dioxygène seul à 500 °C (DPO) 129
Figure IV. 9 : Images de MEB de l'échantillon a) DBrut et b) DPC 130
Figure IV. 10 : Images de MET à faible grossissement de l'échantillon purifié sous Cl_2/O_2 a) à 900 °C avec un débit de O_2 de 3 mL/min (SPB_1), b) à $TO2$ = 300 °C (SPA_2), c) à $TO2$= 350 °C (SPB_2) et d) à $TO2$ = 600 °C (SPC_2ent), tous trois avec un débit de 4 mL/min et à fort grossissement e), f), g) et h) respectivement. 133
Figure IV. 11 : Images de MET typiques des SWCNTs purifiés à $TO2$= 500 °C 136
Figure IV. 12 : Images de MEB de l'échantillon a) brut ($SBrut_2$) et b) purifiés avec l'introduction de O_2 à 350 °C (SPB_2) 137
Figure IV. 13 : Spectres NIR de l'échantillon a) $SBrut_2$ et b) SPB_2 138
Figure IV. 14 : Nacelle de l'échantillon SPO après purification 139
Figure IV. 15 : Évolution du rendement de purification en fonction de la température d'introduction du dioxygène pour les échantillons de a) DWCNTs et b) SWCNTs 143
Figure IV. 16 : Spectres Raman typiques de a) DBrut ; b) DPm ; c) DPC 147
Figure IV. 17 : RBMs de a) DBrut ; b) DPm ; c) DPC 148
Figure IV. 18 : Spectres AES de l'échantillon DPm……149
Figure IV. 19 : Spectres FTIR de a) DPm ; b) DPC ; c) DBrut. 149
Figure IV. 20: Spectres à large scan des trois échantillons a) DBrut ; b) DPm et c) DPC 152
Figure IV. 21 : Spectre XPS de l'échantillon DPm……..153
Figure IV. 22 : Mécanisme illustrant le mode d'action de notre traitement de purification.1) pour t=ti ; 2) pour t <t1; 3) t1 <t <2; 4) t = tf, tx correspond à la séquence de temps définie à la figure IV.5 155

Figure V. 1 : Images de microscopie optique des nanofluides à base de MWCNTs (0,1 %m) et une concentration en Triton X-100 de a) 0,1 %m, b) 1 %m, c) 2 %m et d) 5 %m dans l'eau et dans le Tyfocor e), f) g) et h) aux mêmes concentrations respectives en Triton X-100 164
Figure V. 2 : Thermogrammes des échantillons bruts (MBrut) (courbe bleue) ; purifiés $MPCl_{N2}$ (courbe verte) et fonctionnalisés (MPf) (courbe orange) ; a) sous air et b) sous hélium 165
Figure V. 3 : Images de MET des MWCNTs a) bruts (MBrut) ; b) purifiés ($MPCl_{N2}$) et c) fonctionnalisés (MPf) 166
Figure V. 4 : Images de microscopie optique des dispersions de MWCNTs fonctionnalisés (MPf) à 0,1 %m dans a) l'eau et b) le Tyfocor 168
Figure V. 5 : Aspect visuel des dispersions de MPf à 0,1 %m dans a) l'eau et b) le Tyfocor 168
Figure V. 6 : Tension de surface des nanofluides à base de MWCNTs fonctionnalisés (MPf) dans l'eau – Influence de la température et de la concentration 170
Figure V. 7 : Tension de surface des nanofluides à base de MWCNTs fonctionnalisés (MPf) dans le Tyfocor - Influence de la température et de la concentration 170

Figure V. 8 : Images de l'échantillon de FLG utilisé obtenues par a) MEB ; b) et c) MET des feuillets au bord ou sur une pliure (b) et sur le plan basal (c) 172
Figure V. 9 : Spectres Raman typiques des échantillons FLG (courbe grise) et graphite (courbe noire) 172
Figure V. 10 : Thermogrammes (obtenus sous He) du FLG traité par différentes méthodes de fonctionnalisation comparées à des échantillons de GO (courbe rouge) et de rGO (courbe noire), synthétisé au laboratoire 174
Figure V. 11 : Dispersions dans l'eau de FLG (à gauche) et de FLG fonctionnalisé (hydrazine, reflux 48h) (à droite) 174
Figure V. 12 : a) Évolution du pourcentage de sédimentation en fonction du temps et b) Dispersions de FLG dans une solution de Tyfocor : +Triton X-100 (à gauche), + P123 (au milieu), + gomme arabique (à droite) 176
Figure V. 13 : Rapport de conductivité thermique des nanofluides (k_{nf}) par rapport à celle du FB (k_{fb}) en fonction de la concentration en FLG à 50°C 177
Figure V. 14 : Images de microscopie optique des MWCNTs fonctionnalisés (MPf_{enz}) dans a) la solution tampon Tris et b) l'eau à pH 10. L'aspect visuel de la dispersion associée est visible dans le coin en haut à droite des images respectives 181
Figure V. 15 : Cinétique d'immobilisation de la CaL-B sur les MWCNTs à température ambiante évaluée par ATG sous hélium Le trait en pointillé est uniquement un guide pour l'œil et non un paramétrage des données 182
Figure V. 16 : Résultats d'ATG-MS a) ATG des MWCNTs fonctionnalisés (MPf_{enz}) : (i) avant immobilisation ; (ii) après immobilisation covalente ; (iii) après immobilisation covalente ; (iv) après immobilisation covalente et 5 cycles de synthèse dans le CO_2 supercritique. b) visualisation du groupement m/z 51 pour Mpf_{enz}, avant immobilisation et pour ncCaL-B@MPf_{enz} après immobilisation non-covalente 183
Figure V. 17 : Images de MET typiques en champ clair de MWCNTs fonctionnalisés sur lesquels la CaL-B a été greffée de façon covalente, cCaL-B@MPf_{enz} (a) faible grossissement et (b, c et d) à fort grossissement. Les flèches noires aident à localiser la présence d'enzymes à la surface des MWCNTs. 184
Figure V. 18 : Synthèse de l'acétate de géranyle à partir du génaniol et de l'acide acétique (estérification) 186
Figure V. 19 : Taux de conversion (%) du géraniol en acétate de géranyle dans le sc-CO_2 en utilisant le biocatalyseur contenant l'enzyme immobilisée de façon non-covalente (barres blanches) et covalente (barres noires) sur plusieurs cycles de synthèse 187
Figure V. 20 : Surface de la CaL-B (avec le logiciel PyMOL Molecular Graphics System (Schrodinger LLC, Portland, OR, USA)) avec ses zones hydrophobes (en bleu) et hydrophiles (en vert). Les endroits colorés en rouge représentent la lysine (utilisée pour la liaison covalente) et le site actif est orange. Le jaune représente les groupements terminaux azotés et le jaune-vert clair les groupements terminaux carbonés. L'image a) représente principalement le site actif et les côté hydrophobe et l'image b) le côté opposé plus hydrophile 190
Figure V. 21 : Influence des propriétés des CNTs sur les réponses biologiques (repris de Liu et al. 2012) 191
Figure V. 22 : Caractérisation par MET des MWCNTs bruts et par ATG des échantillons purifiés pendant 230 min à différentes températures ; a) et b) images typiques de MET en champ clair de (a) l'échantillon brut de MWCNT ($MBrut_{tox}$), c) teneur en oxydes métalliques déterminées par ATG et rendements d'élimination des impuretés métalliques correspondants. 194
Figure V. 23 : Rapports I_D/I_G obtenus par spectroscopie Raman des MWCNTs avant ($MBrut_{tox}$) (triangle noir) et après purification (carrés rouges) 195

Figure V. 24 : Intensité de fluorescence relative en fonction de la concentration en a) échantillon de MWCNTs et b) MWCNTs seuls (sans métal) ; * statistiquement significatif par rapport au contrôle (probabilité > 95 %) 198
Figure V. 25 : Viabilité de cellules en fonction de la concentration en a) échantillon de MWCNTs et b) MWCNTs seuls (sans métal) * statistiquement significatif par rapport au contrôle (probabilité > 95 %) 199

Liste des tableaux

Tableau III. 1 : Paramètres expérimentaux utilisés pour purifier l'échantillon de MWCNTs bruts (MBrut) : durée et température utilisées sous flux de dichlore Cl_2 et ajout éventuelle d'une étape de traitement sous azote N_2. 94
Tableau III. 2 : Taux d'impuretés métalliques (%m) restant dans l'échantillon purifié MP ou brut MB ; rendement d'élimination en métal Ym (%) ; rendement global de purification YS (%) 96

Tableau IV. 1 : Conditions expérimentales utilisées pour les deux types d'échantillons DWCNTs et SWCNTs 124
Tableau IV. 2 : Capacité d'élimination des impuretés carbonées, consommation en carbone Cc, température de combustion T combustion, taux d'impuretés métalliques MP et MB et rendement d'élimination en métal Ym et de purification Ys et valeurs des rapports I_D/I_G pour chacune des conditions expérimentales utilisées pour les DWCNTs 131
Tableau IV. 3 Capacité d'élimination des impuretés carbonées, consommation en carbone Cc, température de combustion T combustion, taux d'impuretés métalliques MP et MB et rendement Ym d'élimination en métal et de purification YS et valeurs des rapports I_D/I_G pour chacune des conditions expérimentales utilisées pour les SWCNTs 134
Tableau IV. 4 : Rapports Cl/C des échantillons DBrut, DPm et DPC en %at 152

Tableau V. 1 : Valeurs I_D/I_G des échantillons brut (MBrut), purifié ($MPCl_{N2}$) et fonctionnalisé (MPf) 166
Tableau V. 2 : Valeurs des surfaces spécifiques pour les échantillons brut (Mbrut), purifié ($MPCl_{N2}$) et fonctionnalisé (MPf_{enz}) 180
Tableau V. 3 : Perte de masse et taux d'immobilisation d'enzymes obtenues par ATG 185
Tableau V. 4 : Valeurs de TOF des différents biocatalyseurs 188

Liste des abréviations

AA(S)	Aire des impuretés carbonées
AA(T)	Aire totale
AES	Auger Electron Spectroscopy
$AlCl_3$	Chlorure d'aluminium
Al_2O_3	Alumine
Ar	Argon
ATG	Analyse Thermogravimétrique
ATG-MS	Analyse Thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse
$CaCO_3$	Carbonate de calcium
CaL-B	Lipase de *Candida antarctica* B
CCVD	Catalytic Chemical Vapor Deposition
CIRIMAT	Centre Inter-Universitaire de recherche et d'Ingénierie des Matériaux
Cl_2	Dichlore
CNTs	Carbon NanoTubes
CO	Monoxyde de carbone
Co	Cobalt
$CoCl_2$	Chlorure de cobalt (II)
$CoCl_2$-GIC	Composés d'intercalation du graphite à base de chorure de cobalt
COS	Oxysulfure de carbone
CV	Cyclic Voltammetry
CVD	Chemical Vapor Deposition
DMF	N,N-diméthylformamide
DWCNTs	Double-Walled Carbon NanoTubes
FB	Fluide de base
Fe	Fer
Fe $(CO)_5$	Pentacarbonyle de fer
$FeCl_3$	Chlorure de fer (III)
$FeCl_3$-GIC	Composés d'intercalation du graphite à base de chorure de fer
FLG	Few Layer Graphene
HCl	Acide chlorhydrique
He	Hélium
HF	Acide fluorhydrique
HIDE	Hydrothermally Initiated Dynamic Extraction
HiPco	High Pressure carbon monoxide
H_2O	Eau
H_2O_2	Eau oxygénée
H_2	Dihydrogène
H_2S	Sulfure d'hydrogène
H_2SO_4	Acide sulfurique
HR	Haute Résolution
HNO_3	Acide nitrique

ICPEES	Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé
IJL	Institut Jean Lamour
IR	Infra-rouge
KBr	Bromure de potassium
KI	Iodure de potassium
$KMnO_4$	Permanganate de potassium
Kr	Krypton
LCP-A2MC	Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelle des Milieux Complexes
LCPME	Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement
LiBio	Laboratoire d'Ingénierie des Biomolécules
LGCGM	Laboratoire de Génie Chimique et Génie Mécanique
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MWCNTs	Multi-Walled Carbon NanoTubes
Na_2SO_3	Sulfite de sodium
NaOH	Soude
NH_3	Ammoniac
N_2	Diazote
O_2	Dioxygène
PCMs	Phase Change Materials
RBM	Radial Breathing Mode
ROS	Reactive Oxygen Species
Sc-CO_2	Dioxyde de carbone supercritique
scFs	Fuide supercritique
SDBS	Sodium dodecyl benzene sulfonate
SDS	Sodium dodecyl sulfate
SQUID-VSM	Superconducting Quantum Interference Device- Vibrating Sample Magnetometer
T_C	Température de Curie
T_N	Température de Néel
TS	Tension de surface
UHR	Ultra-Haute Résolution
UV-NIR	Ultra-Violet - Near Infra-Red
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
ZrO_2	Oxyde de zirconium

INTRODUCTION GENERALE

Dans le contexte d'une planète en voie de devenir trop petite pour la croissance, l'univers des nanomatériaux est fortement sollicité depuis ces deux dernières décennies. La miniaturisation a permis à ce nouveau monde, celui des nanosciences, de créer des composés plus légers, plus performants, des moyens de communication plus rapides et des traitements médicaux plus efficaces. Les propriétés intéressantes intrinsèques de ces nouveaux matériaux conduisent à des phénomènes qui n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre (effets de taille, effets quantiques). Ainsi, avec l'émergence des nanotechnologies, de nouveaux d'outils adaptés à cette dimension ont été développés pour étudier les propriétés physiques des matériaux à l'échelle nanométrique, donnant des informations utiles concernant leur structure et leurs utilisations pratiques.

Parmi ces nouveaux nanomatériaux, les nanomatériaux carbonés avec notamment les nanotubes de carbone (CNTs de l'anglais Carbon NanoTubes) et le graphène, possèdent un potentiel remarquable d'applications grâce à la combinaison de leurs caractéristiques structurales uniques et de leurs propriétés exceptionnelles.

Bien qu'il s'agisse de nanomatériaux les plus étudiés dans le monde, à l'heure actuelle, les dispositifs ou de matériaux macroscopiques utilisant les CNTs sont peu développés par rapport au potentiel qu'ils offrent. En effet, les méthodes permettant leur synthèse en masse ne produisent pas de CNTs dépourvus d'impuretés ni de défauts structuraux. Ainsi synthétisés, les CNTs, perdu leur structure organisée entièrement faite de carbone et voient leurs propriétés diminuer considérablement. Pour lever ce véritable verrou technologique, des traitements post-synthèse dont le but serait d'améliorer voire de recouvrer les caractéristiques de ces échantillons sont indispensables. En particulier, les chercheurs se sont intéressés aux traitements de purification des CNTs permettant de retirer les impuretés au préalable avant de les utiliser dans des applications. De nombreuses méthodes existent mais elles conduisent trop souvent à de faibles rendements puisqu'elles sont souvent non sélectives et endommagent les CNTs.

Par ailleurs, un autre problème auquel les chercheurs se heurtent lors de l'utilisation des CNTs est leur caractère hydrophobe, il est alors très difficile de les manipuler en milieu liquide, principale voie pourtant utilisée pour la mise en application. Ici aussi, des traitements post-

synthèse sont nécessaires pour modifier les propriétés de surface des CNTs. Différents types de fonctionnalisation sont étudiés à cet effet, ils reposent tous sur un phénomène de répulsion qui peut être stérique ou électrostatique. Cependant, les mécanismes réactionnels mis en jeu ne sont pas faciles à contrôler et peuvent induire dans ce cas aussi, une diminution des propriétés des échantillons. Par ailleurs, la surface des nanomatériaux quels qu'ils soient est importante puisque les phénomènes aux interfaces sont décuplés avec ce type de matériaux très divisés. La modification de la surface ou de la structure des CNTs (ou du graphène) peut inévitablement induire des effets importants sur leurs propriétés.

Dans ce contexte, les travaux de cette thèse possèdent un double challenge voulant se situer en amont des enjeux d'application de ces nanomatériaux. Il consiste à développer des traitements post-synthèse contrôlés, non-agressifs vis-à-vis des échantillons et adaptés pour maximiser leur potentiel d'application. La chimie des nanomatériaux carbonés est riche mais également complexe à contrôler notamment pour ce type d'échantillon dont l'hétérogénéité intrinsèque est entièrement à prendre en compte pour développer de nouveaux traitements chimiques.
Le premier objectif est de mettre en place une méthode alternative de purification des CNTs qui, contrairement aux techniques standards, est simple, mono-étape et dont l'efficacité repose sur la sélectivité d'élimination des impuretés contenues dans les échantillons de CNTs. Ici, la sélectivité de traitement est cruciale puisqu'il s'agit de s'attaquer préférentiellement aux impuretés métalliques et carbonées sans toucher autant que possible aux CNTs, ce qui est rarement, voire pas rapporté dans la littérature.
Le deuxième est d'investir les CNTs purifiés et fonctionnalisés (le graphène) dont les caractéristiques ont été analysées de façon poussée afin d'étudier leur potentiel pour plusieurs exemples d'étude ou d'utilisation. Le travail conséquent d'optimisation des conditions expérimentales est réalisé à l'aide d'une connaissance en profondeur des échantillons modifiés grâce à la diversité et la complémentarité des techniques de caractérisation.

Ce manuscrit de thèse est structuré en 5 chapitres. Le chapitre I introduit le contexte de cette étude en fournissant un état de l'art non exhaustif mais détaillé puis présente la problématique dans laquelle s'est ancrée cette étude. Le chapitre II décrit les échantillons, les protocoles et les techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux de recherche. Dans les chapitres III et IV qui constituent le cœur de ce travail de thèse, nous regroupons les résultats obtenus pour le développement d'un traitement de purification alternatif appliqué aux échantillons de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) présentés dans le chapitre III et aux échantillons

de nanotubes de carbone simple- (SWCNTs) et double-parois (DWCNTs), faisant l'objet du chapitre IV. Le chapitre V l'utilisation de MWCNTs ayant subi des traitements de purification et/ou de fonctionnalisation pour trois études plus couplées à des applications possibles des CNTs : la production de nanofluides pour le transfert de chaleur, la catalyse enzymatique et la partie concernant la toxicité des MWCNTs, aspect important lorsque nous voulons utiliser ces nanomatériaux.

Chapitre I : les nanomatériaux carbonés et le verrou technologique pour le transfert à l'échelle industrielle

I. Le carbone et ses formes allotropiques

Le carbone est l'un des éléments le plus polyvalent du Tableau Périodique, le rendant non seulement le plus connu mais aussi le plus méconnu. Abondant à la surface de la terre, il joue un rôle central dans la nature et est capable, grâce à ses différents états d'hybridation (sp^x) de former diverses structures nommées allotropes. Celles-ci ont été découvertes année après année. Certaines d'entre elles sont connues depuis longtemps comme le graphite (sp^2) ou le diamant (sp^3). D'autres, plus récentes, ont vu le jour à la fin du XX^{è} siècle ; c'est le cas des fullerènes (combinaison sp^2 et sp^3) par le groupe H. Kroto[1], R. Curl[2] et R. Smalley[3] en 1985 et des nanotubes de carbone (CNTs de l'anglais Carbon NanoTubes) (sp^2) dans les années 1990. La paternité de cette découverte reste controversée, elle est principalement attribuée au japonais S. Iijima[4] mais d'autres scientifiques américains tels que D.S. Bethune ou français comme A. Oberlin ont travaillé à la même période sur ces matériaux[5]. Beaucoup de chimistes et de physiciens se sont intéressés à ces réseaux de diverses dimensions : tridimensionnelle (3D) pour les premiers, 0D pour le fullerène et enfin unidimensionelle (1D) pour les nanocylindres (figure I.1). Plus récemment en 2004, la dimension 2D du carbone a été isolée par A. Geim et K. Novoselov, deux physiciens de l'Université de Manchester. Cette découverte, nommée graphène[6] leur a valu le prix Nobel de Physique de en 2010.

Figure I. 1 : Formes allotropiques du carbone (et leur dimensionnalité). Graphite (3D), graphène (2D), CNT (1D), fullerène (0D), diamant (3D) [7]

Parmi ces nanomatériaux carbonés, dans notre étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux CNTs et un peu au graphène.

II. Structure et propriétés des nanotubes de carbone

II.1 Structure

La structure des CNTs représente un ou plusieurs cylindres de graphène, ce dernier est constitué d'un assemblage d'atomes de carbone d'hybridation sp^2 organisés en réseau hexagonal. Ainsi, deux grandes familles se distinguent, les nanotubes de carbone mono-feuillets (SWCNTs) avec un diamètre de l'ordre du nanomètre et une longueur inférieure à la dizaine de microns, et les nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs) formés de plusieurs feuillets cylindriques concentriques enroulés. Leur diamètre total peut atteindre une centaine de nanomètres et leur longueur est de l'ordre d'une dizaine de microns[7] (figure I.2). Entre les deux, se distinguent les nanotubes de carbone double-feuillets (DWCNTs) qui, comme leur nom le précise, sont formés de deux feuillets cylindriques enroulés.

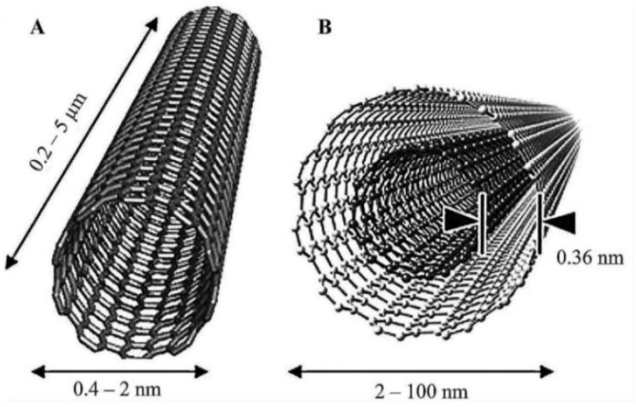


Figure I. 2 : Schéma et caractéristiques structurales (longueur et diamètre) A) des SWCNTs et B) des DWCNTs[8]

II.2 Propriétés exceptionnelles

Depuis la découverte des CNTs de nombreux chercheurs se sont intéressés à ces nanomatériaux carbonés, composés légers de grande surface spécifique, entièrement faits de carbone, à l'épaisseur atomique et au diamètre nanométrique. La découverte de ces composés innovants a fait l'objet d'avancées technologiques majeures grâce à la combinaison de leurs propriétés

remarquables similaires à celles du graphène puisqu'elles sont liées notamment à la structure carbonée sp^2. Quelques-unes d'entre elles, les principales, seront décrites brièvement dans les sections ci-après.

II.2.1 Propriétés électroniques

Grâce à leur réseau d'atomes de carbone d'hybridation sp^2, ils possèdent une mobilité électronique élevée leur conférant d'excellentes propriétés de conduction électrique. D'après les travaux de Sulong *et al.*[9], les MWCNTs possèdent une conductivité de 1850 $S.cm^{-1}$. Pour les SWCNTs, il en est un peu différemment puisque le caractère conducteur ou non du nanotube de carbone dépend de sa chiralité. En effet, selon l'axe d'enroulement de son feuillet, il peut être conducteur, semi-conducteur ou métallique[10]. La valeur de mobilité électronique intrinsèque des SWCNTs semi-conducteurs peut atteindre les 100 000 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante[11].

II.2.2 Propriétés mécaniques

Les CNTs possèdent également d'impressionnantes propriétés mécaniques grâce à la double liaison C=C du graphite qui est une liaison chimique forte et dont l'énergie de dissociation est très élevée (614 $kJ.mol^{-1}$). Les valeurs de leur module d'Young[12] varient de 1 TPa (pour les MWCNTs) à 1,5 TPa (pour les SWCNTs) et en font des matériaux cinq fois plus résistants que l'acier. Pour comparaison, les toiles d'araignées, connues pour avoir une résistance à la traction très forte, possèdent un module d'Young de 4 GPa, valeur équivalente à celle du Kevlar[13].

II.2.3 Propriétés thermiques

Les nanomatériaux carbonés sont également connus pour leur conductivité thermique élevée. Pour le graphène, elle peut atteindre 5000 $W.m^{-1}K^{-1}$ [14], valeur comparable à celle du diamant, réputé pour posséder une très bonne conductivité thermique. La mesure de cette grandeur a pu être réalisée sur des CNTs par quelques études. Elle est supérieure à 3000 $W.mK^{-1}$ pour les MWCNTs[15] et est comprise entre 1750 et 5800 $W.m^{-1}K^{-1}$ pour les SWCNTs[16]. Ce sont ainsi des candidats idéaux pour des applications nécessitant un transfert de chaleur, notamment dans le secteur de l'énergie renouvelable avec les panneaux solaires, comme nous le détaillerons dans le chapitre V.

II.2.4 Propriétés électrochimiques

Utilisés en tant qu'électrodes, les CNTs peuvent améliorer le comportement électrochimique de plusieurs espèces (dopamine[17], norepinephrine[18]…), notamment la réversibilité des réactions d'oxydoréduction. De plus, des chercheurs ont montré que les CNTs faisaient preuve d'un effet électrocatalytique puissant engendrant une diminution de la surtension d'oxydation de nombreuses espèces (eau oxygénée (H_2O_2), acides ascorbique et urique…[19]) facilitant la faisabilité des réactions souhaitées.

Toutes les propriétés uniques que nous venons de décrire sont propres aux CNTs isolés. Celles des échantillons macroscopiques sont étroitement liées aux méthodes de synthèses décrites ci-après.

III. Synthèse des nanotubes de carbone

Classiquement, les méthodes de synthèse des nanotubes de carbone sont regroupées en deux catégories, celles se déroulant à haute température (plusieurs milliers de degrés) incluant le processus d'arc électrique et d'ablation laser et celles requérant des températures plus basses (500-1000°C) utilisant la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD de l'anglais Chemical Vapor Deposition).

III.1 Arc électrique et ablation laser

Il s'agit d'une voie de synthèse des CNTs pendant laquelle du graphite est vaporisé à plus de 3000 °C. La présence d'un catalyseur est requise pour la synthèse des SWCNTs[20], son absence conduisant à la formation de MWCNTs.

III.1.1. a) Synthèse par arc électrique

Cette technique est basée sur la création d'un arc entre deux électrodes de graphite dans une enceinte remplie de gaz inerte à pression réduite (quelques kPa). Le carbone est sublimé au niveau de l'anode consumable contenant également les catalyseurs. Les nanotubes se forment alors autour de l'arc, dans la « zone de croissance » à la température optimale de formation. La

cathode reçoit un dépôt contenant les nanotubes de carbone mais aussi d'autres espèces carbonées (figure I.3).

Cette méthode comprend plusieurs variantes dépendantes du type de catalyseur utilisé (nickel, cobalt, yttrium, fer), de la nature du gaz inerte (hélium (He), diazote (N_2), dihydrogène (H_2), argon (Ar)) et de la position des électrodes.

Cette méthode permet d'obtenir des rendements satisfaisants (40 à 60 % de produits recueillis), aussi bien avec des SWCNTs que des MWCNTs (bien que très peu utilisés car courts), d'excellente qualité structurale.

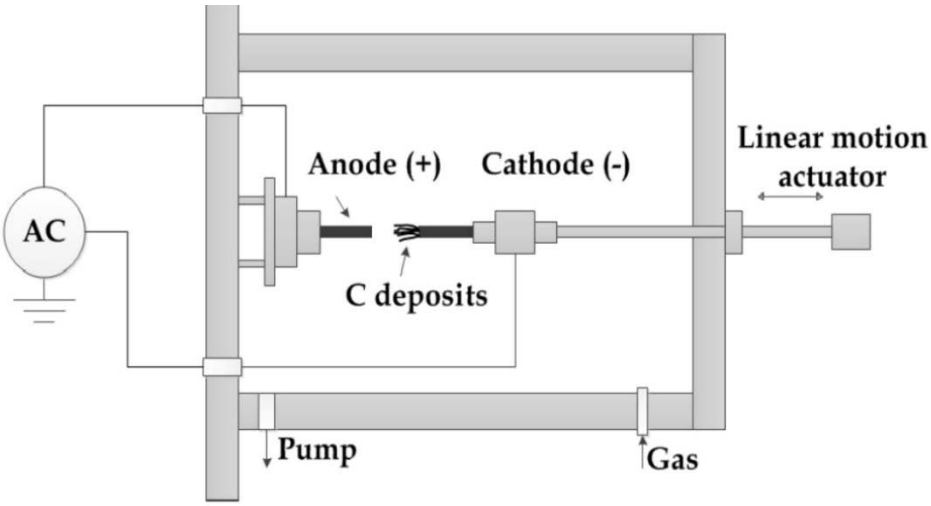


Figure I. 3 : Schéma du dispositif de synthèse des CNTs par arc électrique

III.1.1. b) Synthèse par ablation laser

Cette technique consiste à ablater une cible de graphite contenant le catalyseur par un laser de d'énergie élevée (de l'ordre du MW/cm^2) pulsé ou continu. Ce disque de graphite est placé dans un four sous atmosphère d'hélium et tout comme la technique de l'arc électrique, il se condense et forme dans les conditions adéquates (catalyseur, température) des SWCNTs ou des MWCNTs (figure I.4).

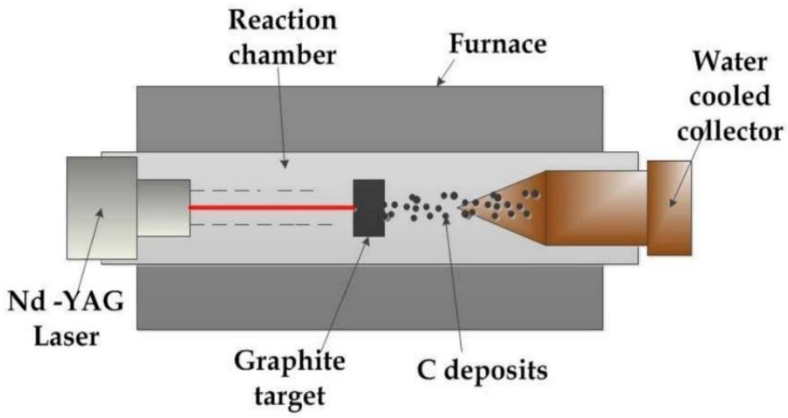


Figure I. 4 : Schéma du dispositif de synthèse des CNTs par ablation laser

Il s'agit d'une méthode plus coûteuse que la synthèse par arc électrique mais elle permet d'obtenir de meilleurs rendements : 70 à 90 % de la masse initiale de graphite est convertie en nanotubes[21].

Cependant, la haute consommation d'énergie, les conditions de vide requises et le remplacement régulier de la cible de graphite sont des freins pour la mise en place de ces méthodes pour la production à bas coût de CNTs à l'échelle industrielle[22].

Enfin, ces deux méthodes permettent une production de CNTs en quantité limitée car elles se déroulent en réacteur fermé ; lorsque la cible de graphite est consommée, la synthèse s'arrête.

III.2 Dépôt chimique en phase vapeur

La voie de synthèse la plus répandue pour la production des CNTs à grande échelle est le dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD). Cette méthode consiste à décomposer un précurseur carboné sous l'effet d'une pyrolyse, à la surface de métaux de transition catalytiques dans un four chauffé. Les précurseurs carbonés sont nombreux et peuvent se présenter sous les différents états de la matière (solide, liquide et gazeux). Des méthodes utilisant des conditions particulières se développent pour réduire de façon conséquente la teneur en impuretés métallqiues dans les CNTs.[23] Néanmoins, de façon générale, l'utilisation des catalyseurs en quantité relativement importante sont indispensables à la croissance des CNTs ; ces composés à base de métal se retrouvent dans les échantillons après synthèse.

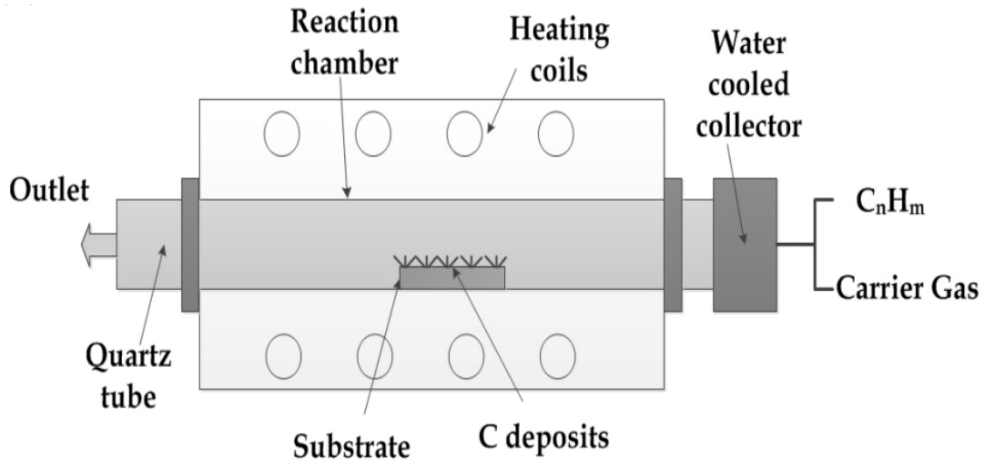


Figure I. 5 : Schéma du dispositif de synthèse des CNTs par CVD

Malgré le prix, les précurseurs carbonés gazeux sont les plus utilisés pour la synthèse des CNTs car ils permettent l'obtention d'échantillons de plus grande pureté. Parmi eux, les hydrocarbures gazeux, décomposés à haute température, sont une source de carbone classiquement utilisée pour la croissance des CNTs. C'est le cas du méthane, considéré comme l'hydrocarbure le plus stable ; chauffé entre 850 °C et 1000 °C puis décomposé sur un catalyseur à base de fer ou de molybdène supporté par de l'alumine, il a d'ailleurs permis la croissance de SWCNTs de grande qualité[24,25]. A la même période, la synthèse de MWCNTs a pu être effectuée par décomposition de l'acétylène sur des particules de nickel à 820 °C[26]. Toujours en utilisant un précurseur gazeux, l'autre voie fréquemment utilisée pour la synthèse des SWCNTs est le processus HiPco (High Pressure carbon monoxide), découvert par le groupe de Smalley[27,28] en 1999. Comme son nom le sous-entend, il s'agit d'une méthode requérant un courant de monoxyde de carbone (CO) à haute température et pression (10 atm, 1200 °C) dans lequel est inséré un flux continu de pentacarbonyle de fer ($Fe(CO)_5$). Sous l'effet du chauffage, les atomes de fer forment des clusters qui serviront de catalyseurs sur lesquels les SWCNTs vont croître.

De nombreux chercheurs se sont également intéressés à la synthèse CCVD des CNTs en partant d'un précurseur carboné liquide ; c'est le cas de l'éthanol, décomposé à 800 °C sur des catalyseurs à base de fer[29], du benzène[30] ou encore du cyclohexane[31].

Puis, des précurseurs solides ont été l'objet de quelques études : les travaux de Han *et al*. se sont intéressés aux polymères pour la synthèse des CNTs[32], développant ainsi une méthode simple, ne requérant ni catalyseur, ni initiateur monomérique ni de mesures de sécurité particulières.

Ainsi, la technique CCVD est une technique simple et relativement économique se produisant dans une gamme de température modérée et se déroulant en système ouvert (à la différence des deux méthodes dites de haute température) ; ces caractéristiques justifient son emploi fréquent pour une synthèse commerciale des CNTs. Cependant, cette méthode induit plus de défauts de structure dans les matériaux qui possèdent alors une moins bonne cristallinité que ceux synthétisés par la méthode à arc électrique ou ablation laser. De plus, la variété d'hydrocarbones sous différents états, corroborée par la diversité des substrats affectent fortement la morphologie des CNTs produits que nous retrouvons sous forme de films fins ou épais, alignés ou empêtrés, droits ou incurvés…

Enfin, après ces différentes synthèses, des espèces « hors nanotubes » se retrouvent inévitablement dans les produits finis : particules de catalyseurs, carbone amorphe ou coques graphitiques…qu'il est souhaitable d'éliminer avant toute mise en application.

IV. Utilisation délicate de ces nanomatériaux dans des applications

IV.1 Influence des impuretés résiduelles contenues dans les nanotubes synthétisés

Une fois synthétisés par les méthodes décrites supra et pour lesquelles le taux de conversion n'est pas total, les échantillons des CNTs contiennent à la fois des impuretés carbonées et des résidus de catalyseurs métalliques. En effet, issus de la synthèse CVD, les échantillons produits contiennent inévitablement des particules de fer, cobalt, molybdène et aluminium. De plus, pour les CNTs synthétisés par les trois méthodes (arc électrique, ablation laser et CVD), ces métaux sont souvent encapsulés dans des coques sphériques multicouches graphitisées qui les protègent et rendent les traitements de purification compliqués comme nous le verrons dans ce travail de thèse. Ces impuretés carbonées proviennent essentiellement de l'empoisonnement progressif des catalyseurs conduisant à la forme la plus simple de dépôt du carbone autour de ces particules métalliques. Ces particules non désirables modifient et ont des effets négatifs sur les propriétés intrinsèques des CNTs mentionnés précédemment (section II.2).

IV.1.1 Influence des impuretés métalliques sur les caractéristiques des CNTs

Les CNTs peuvent contenir un pourcentage d'impuretés métalliques très grand (jusqu'à 40 %) qui diminue la surface spécifique des CNTs, puisque celle des métaux est basse[33] et leur légèreté est compromise.

IV.1.2 Influence des impuretés sur les propriétés électrochimiques

Dans le domaine de l'électrochimie, la présence des impuretés métalliques, même à très faible concentration, modifient les propriétés d'oxydoréduction des CNTs et induisent un fort effet électrocatalytique[34,35]. Par exemple, un taux de cobalt en pourcentage massique (%m) égal à 0,10 suffit à provoquer la catalyse de la réduction de l'eau oxygénée[36].
Il en est de même pour les impuretés carbonées, qui, en possédant un grand nombre de sites électroactifs sur leur surface, peuvent dominer les propriétés électrochimiques des CNTs[34,37,38]. Ces effets empêchent d'exploiter les propriétés électrochimiques intrinsèques des CNTs et limitent également la compréhension des mécanismes mis en jeu.

IV.1.3 Domination du signal magnétique des impuretés métalliques

Un autre domaine également très sensible aux impuretés résiduelles est celui du magnétisme. Les particules indésirables jouent un rôle crucial dans la fiabilité de la réponse magnétique intrinsèque au carbone. En effet, même en très faible quantité, les résidus de catalyseurs empêchent l'exploiter le potentiel des CNTs pour la spintronique et nanoélectronique par exemple puisque le signal des particules métalliques prédomine[39].

IV.1.4 Nette augmentation de la résistance mécanique et de la conductivité électrique des CNTs après purification

En effectuant des comparaisons, des chercheurs ont trouvé que les échantillons impurs possédaient une résistance mécanique bien plus basse qu'un échantillon de SWCNTs purifiés ; le module d'Young augmente de 1,9 GPa à 3,1 GPa après purification [40]. La présence d'espèces autres que du carbone bien organisé au sein des échantillons provoque une diminution des propriétés mécaniques des CNTs.

Les impuretés sont également un frein considérable à l'utilisation des CNTs dans la création de films minces conducteurs. Les travaux de Woo *et al*.[41] ont montré une résistance électrique de films 28 fois moins élevée après avoir éliminé les impuretés métalliques et carbonées initialement présentes dans les SWCNTs après la synthèse. En effet, les impuretés carbonées moins bien structurées font diminuer la mobilité moyenne des électrons dans l'échantillon et augmentent de ce fait la résistance.

La figure I.6 montre l'augmentation des propriétés de résistance et de conduction en fonction de la pureté des CNTs. En effet, des CNTs bruts (AP-SWCNTs) aux CNTs prépurifiés par l'acide nitrique (HNO_3), débarrassés du carbone amorphe, les propriétés s'améliorent et sont encore meilleures pour l'échantillon prépurifié (SWCNT-COOH) après plusieurs cycles dispersion-décantation-centrifugation et où le surnageant est récupéré sans impuretés (p-SWCNT-COOH).

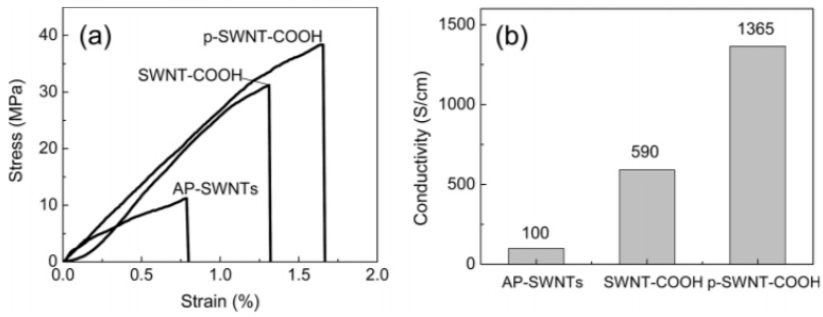


Figure I. 6 : a) effet de la purification sur les propriétés a) mécaniques ; b) de conduction électrique des films de SWCNTs bruts (AP-SWCNTs) ; prépurifiés (SWCNT-COOH) et purifié après plusieurs cycles de dispersion-décantation-centrifugation (p-SWCNT-COOH)[41]

Ainsi, au vu de ces divers exemples, il apparaît que ces impuretés constituent un véritable verrou à l'utilisation pratique des CNTs dans de nombreuses applications[41].

IV.2 Caractère hydrophobe et fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Un autre problème auquel les chercheurs se heurtent lors de la mise en application des nanomatériaux carbonés est leur fort caractère hydrophobe. En effet, leur incorporation dans des matériaux et de nombreux domaines d'utilisation nécessitent le passage de ces composés en voie liquide ; milieu dans lequel la dispersion des échantillons est très difficile puisqu'à l'état

brut, ils ont tendance à s'agréger et à se compacter. Ce phénomène est dû à la combinaison de plusieurs facteurs : leur dimension nanométrique, la présence de surfaces non réactives, une grande surface spécifique et un rapport d'aspect élevé entraînant des forces de van der Waals de haute énergie[42]. Sans création de forces répulsives entre les CNTs, ils s'agrègent rapidement même suite à un temps très long d'ultrasons de forte puissance dans la plupart des solvants. Il s'agit d'une problématique bien connue dans le cas des nanofluides, dispersion de nanoparticules dans un solvant (plus ou moins complexe). La qualité de dispersion et la stabilité des nanoparticles dans le temps sont cruciales puisque les performances en sont largement affectées [43] ; nous en rediscuterons dans le chapitre V de ce manuscrit.

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone est un traitement de grande importance requis pour pallier leur hydrophobicité, leur tendance à l'agrégation due à leur grande surface spécifique et leur rapport d'aspect. Il s'agit du deuxième problème auquel les chercheurs se heurtent lors de leur dispersion dans un liquide, étape importante pour utiliser les CNTs dans des applications pratiques.
Il existe deux grands types de fonctionnalisation : **covalente**, caractérisée par le greffage d'un groupe fonctionnel à la surface des CNTs et **non-covalente** qui consiste en l'ajout d'un tensioactif qui vient s'adsorber à la surface des CNTs en améliorant ainsi leur affinité avec le solvant choisi. Ces deux approches sont décrites plus en détail ci-après.

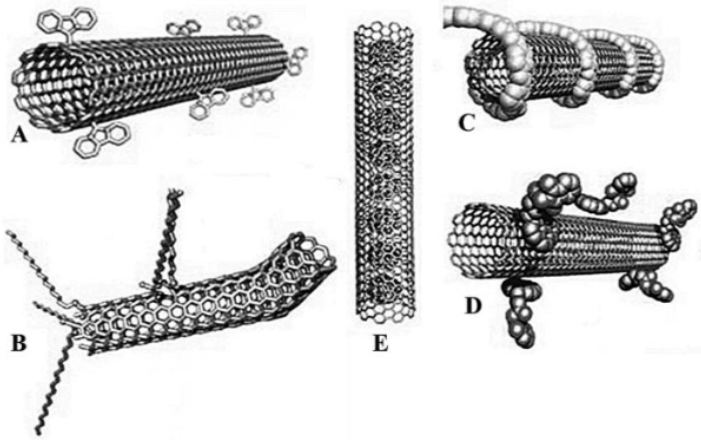


Figure I. 7 : Différents types de fonctionnalisation existantes a) covalente sur les bords des parois ; b) sur les défauts ; c) non-covalente externe avec des polymères ; d) ou des tensioactifs pouvant s'adsorber par π-stacking et e) interne avec un CNT rempli de fullerènes ou « peapod » (moins utilisée)[44]

IV.2.1 Fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation covalente consiste à chimisorber des fonctions à la surface du matériau carboné pour modifier ses propriétés et le rendre plus hydrophile par exemple. Le greffage des groupes fonctionnels peut s'effectuer à différents sites des CNTs selon la méthode de fonctionnalisation choisie : sur les défauts natifs existants ou sur les extrémités (plus réactifs) ou être additionnés sur les doubles liaison C=C du squelette des CNTs.

Comme nous l'avons constaté à la section V.1.2 b), la purification via un mélange d'acides ou d'agents oxydants puissants crée des groupements fonctionnels sur les parois des CNTs[45]. Greffer des fonctions oxygénées telles que les groupements acides carboxyliques, hydroxyles, alcools sur les parois des CNTs s'effectue par des traitements dans des solution d'acides concentrés comme HNO_3, HNO_3/H_2SO_4[46,47] pour lesquels la réaction a lieu en phase liquide. L'utilisation de vapeurs HNO_3[48] a aussi montré son efficacité pour fonctionnaliser les CNTs[49]. Un schéma du montage qui peut être utilisé pour ce type de méthode est représenté figure I.8. Les CNTs sont introduits dans le réacteur qui est placé dans un four et l'échantillon est chauffé tentre 120 et 250 °C. La réaction a lieu sous reflux d'HNO_3 dont les vapeurs, en contact avec les CNTs, permettent de les fonctionnaliser, sans avoir recours à une réaction en phase liquide. Il s'agit d'un réacteur qui fonctionne en conditions fermées avec un réfrigérant qui condense les vapeurs lors du traitement.

De plus, les agents oxydants non acides déjà cités à la section V.1.2 b) tels le $KMnO_4$[50] et l'H_2O_2[51] sont également capables de fonctionnaliser les parois des CNTs dans des conditions relativement douces comparativement à des acides tels que HNO_3 ou H_2SO_4. Nous reviendrons sur l'utilisation du $KMnO_4$ pour fonctionnaliser des CNTs dans le chapitre II, section BII.2.

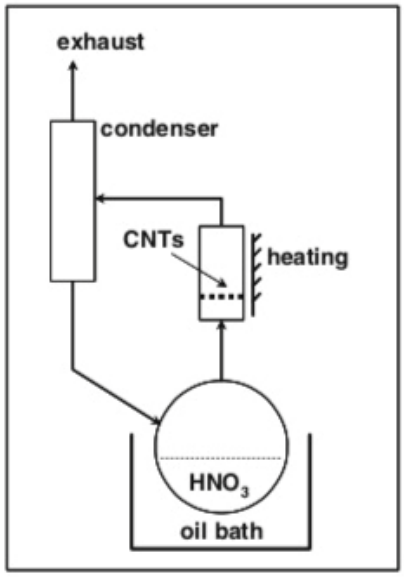


Figure I. 8 : Montage du traitement de CNTs par des vapeurs de HNO_3[48]

Les méthodes de fonctionnalisation qui permettent un greffage préférentiel de fonctions sur les défauts des CNTs sont intéressantes puisqu'elles évitent l'addition supplémentaire de défauts dans leur réseau sp^2, ce qui garantit potentiellement la préservation de propriétés des CNTs. Cependant, il est très difficile de contrôler la force des traitements pour atteindre un taux de fonctionnalisation suffisant sans trop abîmer les CNTs, par ailleurs la nature des groupes greffés peut être assez divers (alcool, ester, carboxyle etc) avec ce type d'approche.

D'autres types de réactions tels que les cycloadditions ou les réactions radicalaires permettent directement d'attaquer le réseau sp^2 des CNTs en ouvrant la double liaison C=C ; dans ce cas, chaque fonction greffée introduit potentiellement deux défauts de structure supplémentaires. Les méthodes existantes reposant sur cette approche sont nombreuses dans la littérature. Des études ont montré qu'une réaction de cycloaddition entre le carbone et l'azomethine ylide[52] pouvait induire une fonctionnalisation des matériaux carbonés. Des sels de diazonium tels l'aryldiazonium ou des composés à base d'hydrazine (arylhydrazine) formés à partir de dérivés de l'acide benzoique (aminobenzoique et hydrazinobenzoique) engendrent des réactions radicalaires qui permettent de greffer ces groupements acides sur la double liaison C=C[52]. D'autres travaux, notamment ceux de J. Tour, ont également montré une fonctionnalisation efficace de nanomatériaux carbonés à partir de sels de diazonium[53–57]. L'avantage de ce type

de fonctionnalisation est le contrôle possible de la nature des fonctions greffées et du taux de fonctionnalisation de façon plus aisée qu'avec des méthodes d'attaque acide.

IV.2.2 Fonctionnalisation non-covalente

Contrairement à la fonctionnalisation covalente, la fonctionnalisation non-covalente possède l'avantage de conserver les propriétés désirées des CNTs (électroniques, mécaniques…) puisqu'elle n'induit pas de modification de la structure des CNTs. Pour cela, des tensioactifs sont ajoutés au mélange CNTs/solvant (l'eau ou un solvant aqueux le plus souvent). Ces molécules possèdent une partie hydrophobe qui va s'adsorber sur la surface des CNTs et leur partie hydrophile en contact avec l'eau va induire une meilleure affinité des CNTs avec le solvant et aider à les disperser.

Deux phénomènes répulsifs sont à l'origine d'une meilleure qualité de dispersion lorsque des molécules tensioactives sont ajoutées en suspension : la répulsion stérique et la répulsion électrostatique. La première est induite lorsque de longues molécules sont physisorbées à la surface des CNTs générant un encombrement stérique[58]. La deuxième est provoquée par les charges répulsives lorsque des molécules ioniques sont adsorbées.

L'adsorption des molécules tensioactives à la surface des CNTs par des interactions π–π ou hydrophobes peut contre-balancer les forces de van der Waals entre les CNTs responsables de leur agrégation. Ces derniers, capables de modifier la tension superficielle entre les matériaux et le solvant ainsi que leur affinité ont fait l'objet de nombreuses études. La qualité de dispersions des CNTs mais aussi du graphène par exemple est améliorée, empêchant les nanoparticules carbonées de s'agréger et de sédimenter.

Des études comparatives ont eu lieu pour rendre compte de l'efficacité des tensioactifs ioniques (anioniques ou cationiques) et non-ioniques qui sont les deux principales familles de tensioactifs[58]. Le sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS), tensioactif ionique, est par exemple souvent utilisé. Ce composé possède un groupe hydrophobe d'hydrocarbones et un ou deux groupes hydrophile(s) portant les charges négatives ; ils permettent d'augmenter la qualité de dispersion par des répulsions électrostatiques qu'ils engendrent. Dans le cas de grosses molécules non-ioniques tels que le Triton X-100 ou la gomme arabique, les répulsions sont de nature stérique[59].

V. Traitements post-synthèse de purification

Les traitements effectués sur les nanotubes de carbone après leur synthèse sont nombreux et de plusieurs natures. Il s'agit soit de débarrasser ces nanomatériaux des impuretés et ainsi de les purifier, soit d'en modifier les propriétés de surface pour en augmenter l'hydrophilie ou l'affinité avec le milieu liquide environnant. Il est à noter, et nous le détaillerons plus tard dans ce chapitre, que certaines voies de purification induisent aussi la fonctionnalisation de la surface des CNTs.

V.1 Purification des nanotubes de carbone

Par la diversité des méthodes employées, la problématique de purification constitue une littérature fournie depuis plusieurs années. Cette partie étant au cœur de mon travail de thèse, elle sera plus détaillée dans ce chapitre.

En parcourant les études menées, deux notions importantes apparaissent régulièrement lorsqu'il s'agit de conclure quant à la qualité d'une technique de purification. La première est la pureté des CNTs obtenus, soit la quantité de CNTs dans un échantillon par rapport au reste (impuretés carbonées, métalliques, carbone amorphe…) et la seconde est le rendement de purification, la masse d'échantillon obtenue après le traitement par rapport à celle introduite initialement. Bien que complémentaires, nous verrons qu'il est rare de trouver ces deux informations dans un même travail.

Les méthodes de purification des CNTs sont classées en deux catégories principales selon qu'elles reposent sur des traitement physiques ou chimiques.

V.1.1 Purification fondée sur des méthodes physiques

Par ces techniques, l'élimination des impuretés réside dans les différences de morphologie et de propriétés physiques entre ces particules indésirables et les CNTs : taille, rapport d'aspect, densité, propriétés magnétiques.

V.1.1. a) Filtration

La filtration est souvent utilisée puisqu'elle permet de façon simple de faire passer en solution les plus petites particules et de conserver sur le filtre les CNTs ayant un rapport d'aspect plus élevé. Une attention particulière doit être portée à la qualité de la dispersion de la solution filtrée pour éviter une obstruction de la membrane. C'est pourquoi, un ajout de surfactant dans la dispersion puis un passage aux ultrasons sont requis. Parmi les nombreux tensioactifs existants, le sodium dodécyl sulfate (SDS) a été employé pour stabiliser une solution de MWCNTs[60]. Cette méthode a permis d'obtenir des CNTs avec une pureté de plus de 90 % [61]. La filtration est une technique longue qui dépend de la qualité de l'échantillon brut et qui permet de séparer les nanoparticules métalliques des CNTs mais pas d'enlever les impuretés carbonées souvent fortement associées aux CNTs.

V.1.1 b) Centrifugation

La centrifugation est une technique qui repose sur la différence de densité des espèces en suspension. Après un traitement à HNO_3 préliminaire, les nanoparticules carbonées ne sont pas oxydées et possèdent alors une densité de surface de charge inférieure à celle des SWCNTs. Ainsi, les nanoparticules ne forment pas de dispersion stable pendant la centrifugation à grande vitesse et retombent, tandis que les SWCNTs font partie du surnageant[39]. Par conséquent, il s'agit d'une technique qui ne peut produire de gros volumes d'échantillons purifiés ; elle n'est donc pas adaptée au passage à l'échelle industrielle.

V.1.1. c) Autres méthodes physiques

Pour éliminer les particules magnétiques (résidus catalytiques) des échantillons de CNTs, plusieurs méthodes ont été développées ; elles reposent sur le piégeage de ces impuretés sous l'application d'un champ magnétique auquel elles répondent plus facilement que les CNTs.
Une première méthode a été testée pour éliminer les particules ferromagnétiques difficilement accessibles puisqu'encapsulées dans des coques graphitiques. Elle consiste à mélanger une suspension de SWCNTs avec une poudre de nanoparticules inorganiques telles l'oxyde de zirconium (ZrO_2) ou le carbonate de calcium ($CaCO_3$) non solubles, dans un bain à ultrasons. Grâce à l'action mécanique, ces oxydes heurtent les coques graphitiques entraînant une libération des particules ferromagnétiques qui sont ensuite piégées et récupérées grâce à un champ permanent appliqué[62] (figure I.9).

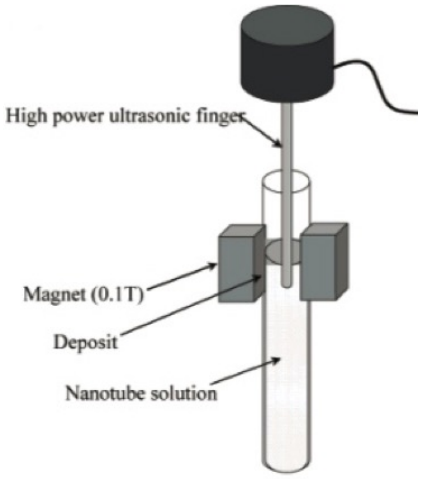


Figure I. 9 : Schéma de principe d'élimination des catalyseurs par piégeage magnétique[62]

Une seconde technique, mise en évidence par Kang *et al.*, repose sur la combinaison d'une solution de SWCNTs insérée dans un canal microfluidique et d'un champ magnétique asymétrique appliqué (figure I.10). Les catalyseurs sont ainsi attirés vers les zones où la densité de champ est la plus importante et sont ainsi séparés et éliminés de l'échantillon. Les produits obtenus après ce traitement sont de grande pureté (environ 99 %) ; néanmoins, il se peut que certains CNTs contenant des particules métalliques soient également éjectés du canal, ce qui diminue le rendement du traitement[63].

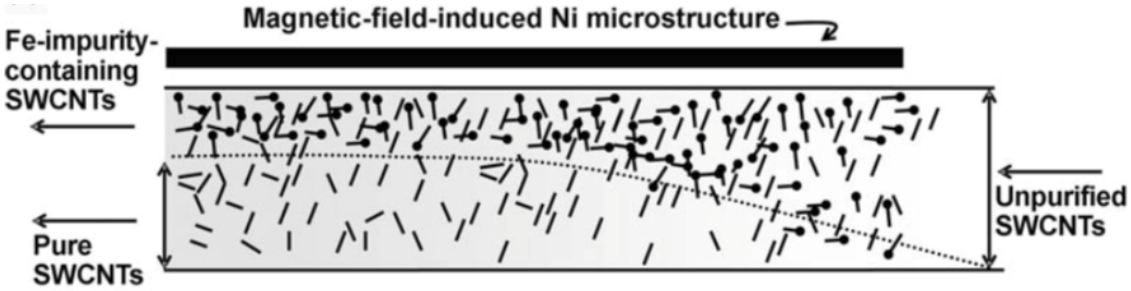


Figure I. 10 : Schéma de purification des SWCNTs par élimination magnétophorétique des catalyseurs[63]

Une autre méthode a été explorée, celle utilisant du dioxyde de carbone supercritique (Sc-CO_2). Ce réactif est intéressant puisqu'il possède à la fois les propriétés d'un gaz et d'un liquide. Ainsi, il peut pénétrer facilement dans les pores de petite taille et il est connu pour être un très

bon solvant puisqu'il permet de solubiliser les composés non polaires tels que les composés aromatiques.

Cette voie a été testée par Wang *et al.*[64] pour retirer les impuretés minérales des SWCNTs de type HiPco par une procédure multi-étape ; après un prétraitement électrolytique, les particules métalliques (notamment à base de fer) sont éliminées à plus de 98 % par une extraction au Sc-CO_2 (figure I.11).

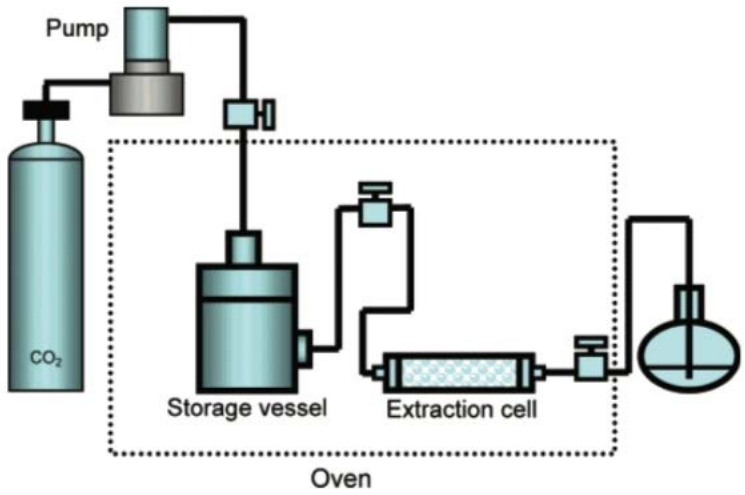


Figure I.11 : Schéma de principe d'une extraction par CO_2 supercritique (Sc-CO_2)[65]

V.1.2 Méthodes de purification chimiques

Les méthodes de purification chimiques classiquement utilisées sont nombreuses, la littérature sur le sujet est relativement ancienne et fournie. Le lecteur pourra se reporter à plusieurs articles de revues[66,67]. Ces méthodes comportent souvent plusieurs traitements successifs afin d'éliminer les deux types d'impuretés : les résidus métalliques et les impuretés carbonées. Elles incluent les traitements en phase gaz à travers une oxydation sous dioxygène ou sous air ou avec d'autres gaz moins ordinaires comme l'utilisation du dichlore qui a fait l'objet de ce travail. Le recuit à haute température sous différentes atmosphères inertes ou sous vide est aussi une catégorie de traitements souvent mise en œuvre. Des traitements en voie liquide sont également couramment utilisés. Il s'agit généralement d'utiliser des acides comme l'acide nitrique, l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou l'acide chlorhydrique (HCl) pour attaquer les impuretés carbonées et/ou pour solubiliser les particules métalliques.

V.1.2. a) Traitements en phase gaz ou sous vide

Certaines méthodes en phase gaz sont capables de retirer les impuretés métalliques contenues dans les CNTs. Le recuit à haute température, par exemple, est efficace puisque les propriétés des métaux et du carbone sont différentes à haute température sous gaz inerte ou sous vide. En effet, en chauffant à plus de 1800 °C, le métal s'évapore tandis que le graphite est stable même à 3000 °C. De nombreuses études utilisant diverses atmosphères inertes (N_2[68], Ar[69]) ou sous vide[72] à différentes températures (comprises entre 1600 et 3000°C) ont confirmé ce mécanisme avec l'obtention de CNTs ayant une pureté atteignant 99,9 %[70].
Cette méthode est très efficace pour éliminer les particules métalliques. De plus, à haute température sous gaz inerte, les CNTs deviennent plus stable chimiquement et possèdent une meilleure résistance mécanique puisqu'ils sont également guéris de leurs défauts structuraux. Cependant, cette purification ne permet pas de retirer les impuretés carbonées et au contraire, les rend plus difficiles à éliminer après la graphitisation qu'elles subissent. Par ailleurs, ces traitements à haute température sous gaz inerte modifient la structure des CNTs par coalescence, à partir d'une certaine température (> 2000 °C), les SWCNTs deviennent des DWCNTs voire des MWCNTs[71–73].

Dans l'optique d'une élimination sélective des impuretés carbonées par le biais d'une oxydation, les CNTs sont placés dans une atmosphère gazeuse oxydante chauffée. L'approche la plus simple et la première à avoir été utilisée notamment par le groupe d'Ebbesen est l'exposition des échantillons à l'**air** à une température de 750 °C[74]. Malgré l'obtention de CNTs de haute pureté, débarrassés d'impuretés carbonées, le rendement du traitement est très bas (seul 1 à 2 % des CNTs sont récupérés)[75]. L'origine de cette forte consommation est attribuée soit à une exposition non uniforme des CNTs à l'air soit à un manque de sélectivité entre les impuretés carbonées et les CNTs.

Quelques années plus tard, d'autres chercheurs se sont intéressés à des moyens de contrer ces aléas en essayant de contrôler au mieux les conditions des traitements de purification mis en œuvre. Dementev *et al.* se sont intéressés à l'oxydation dynamique sous air[76]. Contrairement aux processus d'oxydation isothermes classiques, celui-ci garantit une exposition de l'échantillon à une gamme de températures plus larges en chauffant graduellement par une rampe en température (figure I.12).

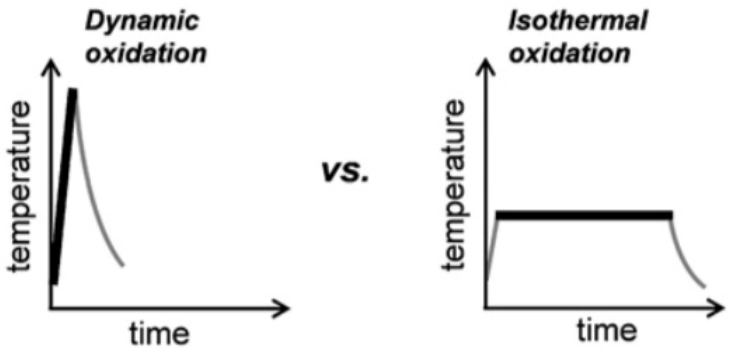


Figure I. 12 : Comparaison oxydation dynamique sous air (à gauche) – oxydation isotherme conventionnelle (à droite)[76]

Cette méthode rapide est efficace pour l'élimination des impuretés carbonées (notamment le carbone amorphe) comme l'ont montré les images de MET de ces travaux, sans perte significative de CNTs mais laisse intacts les résidus catalytiques. Toujours dans l'optique d'uniformiser l'exposition des CNTs au flux de gaz pour limiter leur combustion, les travaux de Park *et al.*[77] ont réussi à augmenter le rendement de réaction de plus d'un tiers en orientant la nacelle contenant l'échantillon et en exposant les CNTs et les impuretés carbonées à l'air à 760 °C (figure I.13).

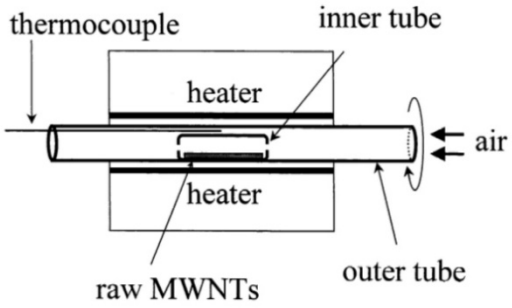


Figure I.13 : Schéma du dispositif de traitement thermique sous air avec rotation de l'échantillon[77]

Dans l'idée d'augmenter la différence de résistance à l'oxydation entre les MWCNTs et les impuretés carbonées pour obtenir une meilleure sélectivité de combustion, des études se sont appuyées sur la différence de capacité à s'oxyder entre le graphite et les composés d'intercalation du graphite obtenus lorsqu'une couche d'atomes ou de molécules s'introduit entre les feuillets du graphite[78]. Cette intercalation provoque alors l'augmentation de l'espace inter-feuillet et une moins bonne résistance à l'oxydation de ces composés intercalés. Les espèces carbonées dont les impuretés et les coques entourent les métaux, présentent un nombre de défauts plus important que pour les CNTs et sont ainsi les plus propices à accueillir les éléments à intercaler. La purification a été effectuée avec du cuivre et la nette différence de résistance à l'oxydation (figure I.14) a permis pendant le traitement sous air d'éliminer sélectivement les impuretés carbonées. L'inconvénient de cette méthode est sa difficulté de mise en œuvre (méthode arc plasma en milieu sels fondus à base de $CuCl_2$) et ses différents traitements successifs[78].

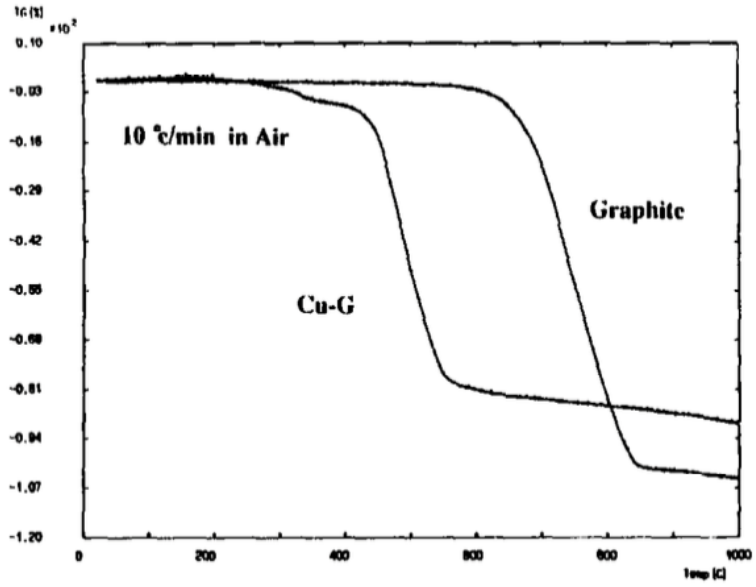


Figure I. 14 : Thermogrammes du composé d'intercalation du graphite à base de cuivre Cu-G et du graphite seul[78]

D'autres travaux se sont intéressés à l'air[79,80] et au **dioxygène**[81] (O_2) pour purifier les CNTs. Ils se sont rendus compte qu'une élévation de la température (300 - 750 °C) conduisait à une perte importante de plus de 90 % de l'échantillon. Le but des études a alors été d'augmenter le rendement de purification en phase gaz de ce type de CNTs. Cela a été possible en choisissant des réactifs oxydants ou non et ayant une force d'oxydation inférieure au dioxygène.

Parmi eux, le **dioxyde de carbone** (CO_2) a permis à des températures comprises entre 500 et 600 °C de retirer de manière sélective les impuretés carbonées en endommageant moins les CNTs conservés à hauteur de 70 % en fin de réaction[82,83]. Quelques années plus tard, Tobias *et al.* ont utilisé la **vapeur d'eau** (T = 98°C) comme agent oxydant doux qui n'altère pas la structure des CNTs en n'introduisant ainsi ni défauts, ni fonctions[84]. Jeong *et al.*[85] ont utilisé un mélange sulfure d'hydrogène (H_2S) /O_2 à 500°C ; une partie du dioxygène réagit avec le carbone amorphe et forme du CO et du CO_2, et l'autre réagit avec H_2S et le carbone amorphe pour former de l'oxysulfure de carbone (COS). H_2S a pour rôle d'améliorer l'élimination des impuretés carbonées tout en contrôlant le taux d'oxydation du carbone avec le dioxygène en permettant d'obtenir un rendement de réaction de 20 à 50 % avec des CNTs d'une pureté supérieure à 95 %.

Des traitements à haute température (1000 °C) sous **H_2**[86] puis quelques années plus tard sous **ammoniac (NH_3)**[87], gaz plus facile à utiliser et moins dangereux que H_2, se sont montrés efficaces pour retirer le carbone amorphe avec une guérison des défauts situés sur les parois des CNTs.

V.1.2. b) Traitements en phase liquide

Les méthodes d'oxydation en phase liquide ont attiré l'attention de nombreux chercheurs par leur simplicité et leur grande efficacité. Elles utilisent des agents oxydants forts, seuls ou couplés pour attaquer uniformément le réseau sp^2 des CNTs en éliminant simultanément les deux types d'impuretés. Parmi le grand nombre de techniques existantes, celles requérant un traitement d'acide à reflux sont les plus employées.

Le plus utilisé est **HNO_3** concentré, agent peu coûteux et efficace. De nombreuses études se sont consacrées depuis de longues années à l'optimisation de la durée et de la concentration en acide, paramètres cruciaux quant à l'efficacité d'élimination des impuretés catalytiques et une préservation maximale des CNTs en quantité et en qualité[88–90]. En effet, une haute température et une concentration élevée en acide conduisent à une réelle réduction de la taille des CNTs et une destruction de leur structure[91]. Un temps plus court d'acide à reflux concentré (30 min) a permis de limiter l'endommagement des CNTs[83]. Néanmoins, en prolongeant le traitement jusqu'à 24 h, les impuretés carbonées peuvent également être éliminées mais les CNTs sont ouverts et leurs parois attaquées.

Dans le but d'obtenir de meilleurs effets d'oxydation, des études ont combiné plusieurs acides ou oxydants. Un couplage **HNO_3/ HCl** comparé à une purification sous HNO_3 seul a permis de déterminer le rôle de chacun lors de la purification des MWCNTs ; HNO_3 peut dissoudre les particules de métal mais les oxyder en même temps, HCl permet de solubiliser les résidus d'oxydes métalliques[92]. D'autres se sont intéressés à la solution de piranha, un mélange **H_2SO_4/H_2O_2**[93] ou encore à un mélange **H_2SO_4/HNO_3**[94]. Finalement, et comme attendu, le fait de coupler des acides avec des oxydants puissants entraîne l'ouverture des CNTs, un endommagement important de leurs parois et la création de beaucoup de fragments carboxylés, indésirables[66,67].

D'autres agents oxydants non acides ont été aussi beaucoup étudiés par les chercheurs pour la purification des CNTs. C'est notamment le cas de **H_2O_2** puisqu'il s'agit d'un oxydant plutôt doux, vert et bon marché. Ne pouvant pas éliminer les impuretés métalliques seul, il est couplé à l'HCl qui lui peut les éliminer en les solubilisant. Le groupe de Zhao[95], Wang[65] et Suzuki[96] ont utilisé cette technique de purification avec des températures de traitement variant de 40 à 110 °C (reflux) et des durées de 2 à 8 h. Les échantillons obtenus possèdent une pureté supérieure à 90 %. Cette technique permet d'éliminer de façon efficace les impuretés métalliques et, en quantité modérée, les impuretés carbonées du fait de son pouvoir oxydant doux. Son mode d'action est illustré sur le schéma de la figure I.15. En réagissant avec les particules de fer, H_2O_2 crée des espèces radicalaires plus réactives **$OH^{\cdot}$ qui permettent la destruction des coques carbonées** nécessitant habituellement une oxydation à typiquement 300 °C. En effet, lorsque celles-ci ne sont pas complètement fermées (présence de défauts), les espèces $OH^{\cdot}$ atteignent le fer qui y est encapsulé et par action combinée, éliminent ces espèces carbonées indésirables. HCl solubilise les particules de fer libérant ainsi des ions Fe^{2+} en solution en limitant de cette façon l'effet catalytique par le fer de la combustion des CNTs.

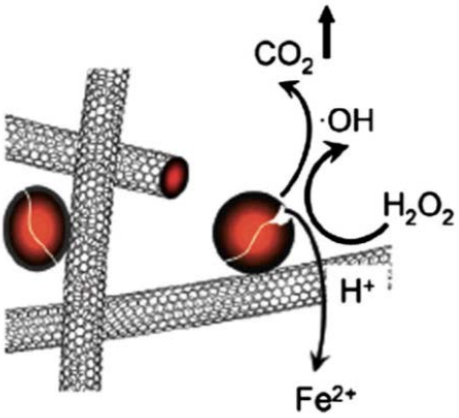


Figure I.15 : Schéma de la réaction catalytique de l'eau oxygénée avec le fer encapsulé dans des coques carbonées[66]

Le permanganate de potassium ($KMnO_4$), un autre agent oxydant, a été utilisé en milieu acidifié pour oxyder de façon contrôlée les espèces carbonées indésirables à basse température[97,98]. Bien que ces traitements à base de $KMnO_4$ permettent de débarrasser l'échantillon de ses impuretés carbonées, ils sont moins utilisés puisque la phase d'oxydation des impuretés génère des particules de MnO_2 qu'il faut ensuite éliminer par un traitement supplémentaire, notamment à l'HCl. Les travaux de Zhang *et al.*[99] se sont intéressés à des conditions de purification moins agressives que celles en milieu acide fort et ont purifié des CNTs par une solution alcaline de $KMnO_4$. En effet, en milieu basique, cet oxydant n'est pas assez puissant pour ouvrir les CNTs mais il peut tout de même en attaquer les parois et créer des groupes fonctionnels.

Ces méthodes de purification en phase liquide sont très souvent multi-étapes et chaque traitement appliqué au sein de chacune nécessite un lavage à l'acide, une filtration, puis le retour au pH neutre et enfin une étape de séchage dans une étuve/four ou par lyophilisation. La lyophilisation est requise lorsque les traitements de purification utilisés fonctionnalisent les échantillons en même temps. En effet, les CNTs fonctionnalisés produits étant alors compactés, il est nécessaire de mettre en place un séchage par lyophilisation[100], traitement qui diminue la facilité de mise en œuvre de la méthode.

Ainsi, bien que ces méthodes de purification permettent d'éliminer les impuretés des échantillons, elles sont agressives, endommagent les CNTs en les coupant et en créant des groupes fonctionnels à leur surface et conduisent souvent à une perte excessive d'échantillon.

V.1.2. c) Purification par le biais des halogènes

Le groupe des halogènes possède une chimie particulière et certains d'entre eux (et leurs composés) ont une réactivité différente vis-à-vis des métaux et des espèces carbonées. Les travaux sur cette approche sont plus récents. Les halogènes ou les composés halogénés se sont révélés être intéressants pour la purification des CNTs puisqu'il peuvent éliminer les impuretés métalliques sans endommager les CNTs. Le **dichlore**[101,102] et d'autres réactifs chlorés comme le tétrachlorométane[103] (CCl_4) ont été efficaces pour éliminer les résidus catalytiques des SWCNTs. La chloration des métaux est ici favorisée par chauffage, les chlorures métalliques formés volatiles sont spontanément éliminés des CNTs par sublimation et piégeage. Par ailleurs, la diminution de la densité des impuretés métalliques (sous forme métallique, carbure ou oxyde) induit une fragilisation des coques carbonées protégeant ces particules conduisant à améliorer leur accessibilité aux gaz chlorés[103]. Ce mécanisme est illustré par la figure I.16. Ce type de composés étant peu réactifs par rapport au carbone, ils permettent une élimination sélective des impuretés métalliques.

Des mélanges $Cl_2/H_2O/HCl$[104] et Cl_2/O_2[105] ont été utilisés avec succès pour éliminer les impuretés carbonées. Dans ces travaux, un effet de protection des CNTs par le dichlore a été évoqué sans mise en évidence claire. Ces conditions de purification ont mené néanmoins à une forte consommation en échantillons (96-99 %).

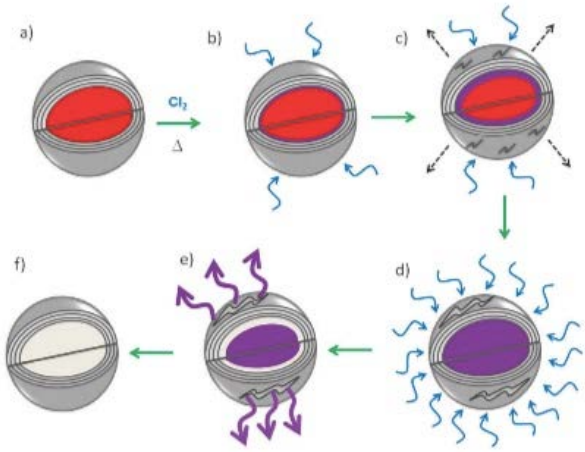


Figure I. 16 : Mécanisme explicitant l'action du chlore sur les impuretés métalliques encapsulées par des coques carbonées[103]

Le **brome** est un composé particulier des halogènes, liquide à température ambiante. Différentes purifications multi-étapes utilisant cet élément ont été testées. Les premières consistent à placer les CNTs dans une solution de brome (chauffée[106] ou non[107,108]). Cette étape constitue un traitement préliminaire pour intercaler du brome préférentiellement dans les espèces carbonées possédant le plus de défauts et former alors des composés d'intercalation à base de brome (figure I.17), selon l'approche décrite dans les traitements en phase gaz à la section V.1.2 a) de ce chapitre.

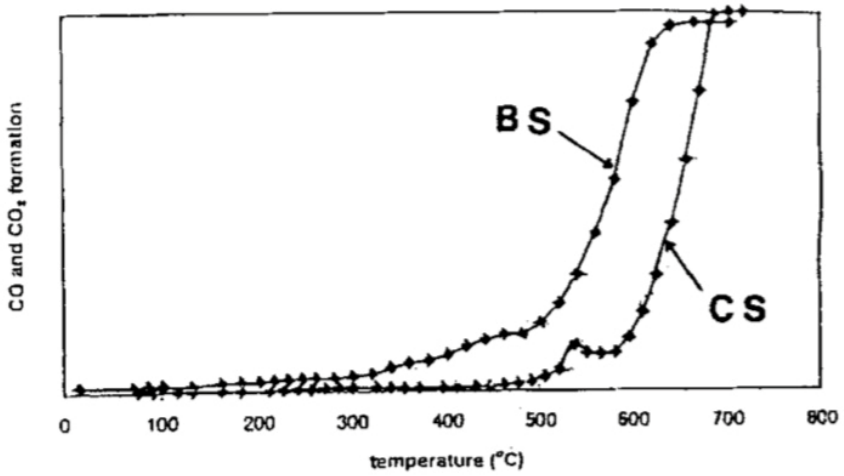


Figure I.17 : Oxydation d'un échantillon de CNTs avant (CS) et après (BS) traitement de bromation[107]

Sur ce principe d'augmentation de la différence de résistance à l'oxydation, les échantillons de MWCNTs ont pu être purifiés en subissant une oxydation sous air/dioxygène aux alentours de 500 °C suivie d'un traitement à l'HCl[106,107]. Ces conditions ont permis toutes deux de retirer les impuretés carbonées mais aussi les métaux, devenus accessibles au dibrome liquide après la combustion préférentielle de leur coque protectrice. Il s'agit d'un processus efficace pour l'élimination des impuretés carbonées et métalliques avec une pureté obtenue de 94 %[8] et un rendement de purification de 50 %.

Pour les SWCNTs, plus fragiles, le rendement de cette méthode couplant bromation puis oxydation à l'air, diminue de façon significative et peut atteindre 3 %[108]. Une alternative a été d'utiliser le dibrome liquide en tant qu'oxydant pour purifier les SWCNTs. A température ambiante, les échantillons sont placés dans une solution de dibrome dans le diazote (sans O_2 ni H_2O), les impuretés métalliques à base de fer sont rapidement oxydées en sels de bromure, éliminés par un lavage aqueux ou acide. Puis, pour éliminer les composés d'intercalation du brome formés, un traitement sous N_2 est réalisé à 400 °C[109].

Quant au **fluor**, il a été utilisé dans des hydrocarbures halogénés ou dans des composés soufrés dans le but de désactiver les particules de métal qui catalysent la combustion des CNTs. Xu *et al.* ont développé une technique de purification des SWCNTs de type HiPco[110] fondée sur l'activation et la désactivation des oxydes métalliques, illustrée sur la figure I.18. Sous l'action d'un traitement sous dioxygène à haute température, les métaux s'oxydent. Ces oxydes métalliques sont désactivés en devenant des fluorures métalliques par l'action de composés introduits tels le tétrafluoroéthane ($C_2H_2F_4$) ou encore l'hexafluorure de soufre (SF_6). Sous cette forme, les métaux ne catalysent plus la combustion des CNTs et un traitement sous oxygène à une température comprise entre 175 et 350 °C pendant 1 h peut être appliqué. Le refroidissement a lieu sous N_2 et les métaux sont éliminés par une extraction Soxhlet à l'HCl pendant 12 h. L'échantillon purifié et séché est récupéré et possède une pureté de 98 % avec un rendement en SWCNT de 70 %. Néanmoins, cette méthode très chronophage requiert des réactifs dangereux et se limite à la purification des échantillons de type HiPco dans lequel les particules métalliques sont les impuretés majoritaires.

Figure I.18 : Mécanisme d'oxydation du fer et de désactivation des oxydes par des composés fluorés[110]

V.1.2. d) Autres techniques de purification existantes

V.1.2. d) – i) Méthode de purification électrochimique

Il s'agit d'une technique plus rarement utilisée fondée sur la différence de résistance à l'oxydation entre les CNTs et les impuretés carbonées. Ces dernières ayant une teneur en défaut plus grande sont plus favorables à **l'oxydation électrochimique** et pourront être ainsi éliminées sélectivement. En effet, par le biais d'une voltampérométrie cyclique (CV de l'anglais cyclic voltammetry), il a été possible d'éliminer les impuretés carbonées, libérant ainsi les métaux en solution. Si l'électrolyte utilisé est basique, un lavage supplémentaire à l'HCl est requis[111]. Si au contraire, le milieu réactionnel est acide, la purification est plus simple, les métaux sont directement dissous[112]. L'estimation d'une bonne élimination des impuretés s'effectue par l'observation des signaux d'oxydoréduction des catalyseurs contenus dans les CNTs et le temps optimal de réaction est déterminé directement au moment de l'oxydation par CV.
Par rapport à une oxydation en voie gazeuse ou liquide, celle induite par l'électrochimie garantit un meilleur contrôle du degré d'oxydation des CNTs et du temps de réaction. Cependant, la pureté du produit obtenu dépend énormément de la qualité du matériau de départ et le peu d'échantillons purifiés disponibles en fin de réaction ne permet pas d'envisager cette technique à plus grande échelle.

V.1.2 d) – ii) Oxydation combinée avec…

Le développement de purifications **multi-étapes** est nécessaire lorsqu'un seul traitement ne permet pas de retirer simultanément les différents types d'impuretés contenues dans les échantillons de CNTs. Ainsi, il est possible de combiner les avantages de chaque voie de purification existante.

- L'extraction dynamique initiée hydrothermiquement (HIDE)

Constituant la première étape de quelques purifications, l'extraction dynamique initiée hydrothermiquement (HIDE de l'anglais « hydrothermally initiated dynamic extraction ») consiste à introduire des échantillons de CNTs dans un ballon contenant de l'eau distillée puis à le placer à reflux pendant 12 h dans le but de désagréger l'ensemble en particules de toute petite taille. S'en suit une étape de filtration/séchage puis une extraction Soxhlet dans le toluène. La « boue » résiduelle est ensuite chauffée sous air pour brûler le carbone amorphe (oxydation). Le métal est ensuite éliminé grâce à un lavage à l'HCl.[113,114] Ces deux traitements combinés ont permis de retirer les impuretés carbonées, restées accrochées aux parois des CNTs.

- Des ultrasons

L'ajout d'ultrasons aux méthodes d'oxydation classiques s'est montré à plusieurs reprises judicieux. Li *et al.*[115] ont tout d'abord immergé pendant une semaine les CNTs dans du benzène pour extraire les impuretés métalliques. Puis, une fois lavé, l'échantillon est placé dans une solution d'HCl laissée aux ultrasons pendant 1 h puis sous agitation magnétique pendant 10 h. S'en suit une étape de filtration, de congélation de l'échantillon pendant 10 h à -196 °C puis de nouveau de sonication d'une heure. Enfin, les CNTs sont lavés à l'eau distillée puis séchés. Le rendement de cette technique aboutissant à un composé d'une pureté de 95 %, est de 62,5 %.

Une méthode plus courte et plus classique, élaborée par Hou *et al.* place la sonication en étape préliminaire de la purification[116]. L'échantillon est placé sous ultrasons pendant 30 min dans l'alcool puis est séché. Viennent ensuite une technique en voie gazeuse, une oxydation à l'air à 450 °C pendant 40 min et une voie en liquide, l'immersion dans l'HCl. Un lavage à l'eau distillée et un séchage à l'étuve pendant 12 h à 150 °C sont les dernières étapes de ce processus qui, avec un rendement de 41 %, permet d'obtenir des CNTs d'une pureté de 96 %.

Quelques années plus tard, le groupe de Montoro[117], en s'appuyant également sur la sonication, a développé un traitement de purification en quatre étapes (figure I.19). La *première* consiste en une extraction Soxhlet dans le toluène pour éliminer les impuretés solubles, la *deuxième* en une oxydation en phase liquide pour enlever les impuretés carbonées (notamment le carbone amorphe). Ceci grâce à l'action de H_2O_2 à reflux à une température de 100 °C pendant 5 h. Puis,

l'échantillon est filtré et lavé à l'eau distillée, à l'acétone et est séché à 100 °C. Cette étape de filtration, lavage, séchage est commune à toutes les étapes de cette technique de purification.
La *troisième* étape est un traitement acide avec un mélange HNO_3/acide fluorhydrique (HF) soumis aux ultrasons pendant 2 h. Dans cette solution est ajouté un tensioactif, le dodécylsulfate de sodium (SDS de l'anglais sodium dodecyl sulfate) pour améliorer la dispersion et favoriser l'attaque des catalyseurs accessibles. La *quatrième* repose sur une séparation physique pour enlever les nanoparticules de graphite et les impuretés métalliques protégées. Les CNTs sont placés dans une solution de SDS pendant 30 min aux ultrasons. Puis après avoir laissé décanter la dispersion pendant 5 h, le surnageant est récupéré. Les différentes étapes de cette méthode de purification sont regroupées dans le schéma de la figure I.19.

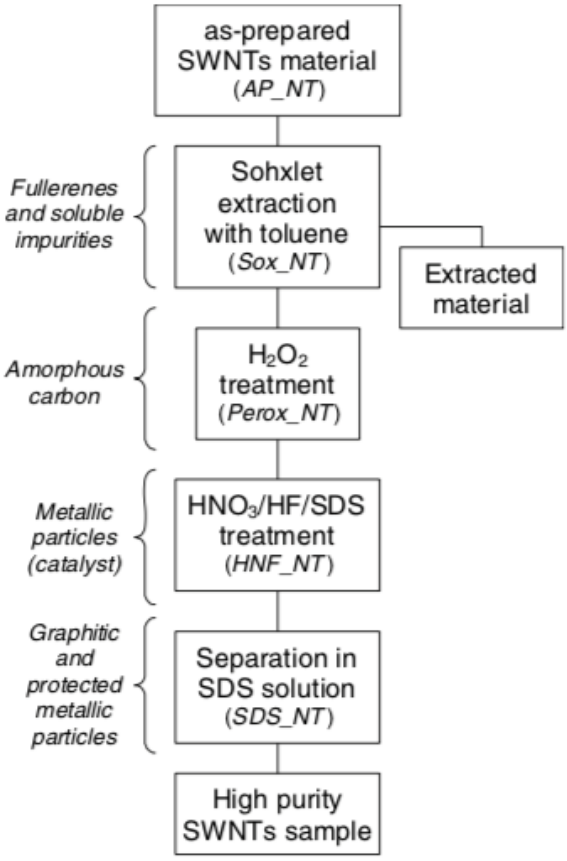


Figure I. 19 : Exemple de purification multi-étape avec le type de traitement dans les encadrés et les impuretés éliminées à leur gauche[117]

- Une filtration

En ce qui concerne les impuretés métalliques, nous avons montré qu'il est souvent difficile de les éliminer par une oxydation chimique ; c'est pourquoi, ajouter une étape de filtration dans les techniques existantes est efficace. Kim *et al.* ont montré l'intérêt d'effectuer une filtration magnétique pour éliminer les catalyseurs métalliques avant de procéder à tout traitement d'oxydation[118]. Cette étape préliminaire permet d'obtenir des CNTs plus résistants en température donc à l'oxydation, les métaux initialement présents catalysent la combustion des échantillons. Seule, la filtration magnétique permet d'atteindre un pourcentage résiduel en impuretés minérales de 3,7 %, rendement d'élimination meilleur que celui obtenu par des traitements chimiques uniquement. Couplée à une oxydation à l'air et à un lavage à l'HCl, cette technique conduit à des CNTs presque complètement débarrassés de tout catalyseur (0,3 % de résidus). La méthode de microfiltration a été utilisée par Bandow *et al.* en premier lieu pour retirer les plus grosses particules carbonées telles les nanosphères ou celles attachées aux parois des CNTs[119]. Le filtrat contenant les nanoparticules métalliques est oxydé sous air à 450 °C pendant 20 min puis lavé à l'HCl pendant 2 jours. La pureté des CNTs obtenus est de 90 %.

- Un lavage acide

La combinaison la plus classique et qui a attiré l'attention de nombreux chercheurs est l'oxydation en phase gaz suivie d'un lavage acide ou inversement, comme nous l'avons déjà décrit dans les sections V.1.2 a) et b) mais pour ces méthodes, le nombre de traitements et les durées de chacun sont supérieurs.
Dans certains cas et pour pallier le problème mentionné de catalyse de la combustion par les métaux rendant les CNTs plus vulnérables, il est judicieux d'éliminer prioritairement les catalyseurs. Par exemple, par le biais d'un traitement acide oxydant à reflux, notamment sous HNO_3 (qui peut être suivi par un lavage à l'HCl[120,121]) suivi d'une oxydation sous air (ou sous CO_2). Les traitements sous HNO_3 ont une durée variable comprise approximativement entre une demi-journée[122] et trois jours[123]. La pureté obtenue est très grande, entre 96 % et 98 %.

Dans la même idée, le groupe de Chiang[124] a mis en évidence ce phénomène et a proposé une méthode multi-étape de purification fondée sur l'expansion des métaux encapsulés pour augmenter leur accessibilité. Pour cela, il enchaîne les phases d'oxydations (à température croissante) et de lavage, pour finir avec un recuit sous argon. Ce processus multi-étape ne permet pas de produire des SWCNTs purifiés à grande échelle[125].

Inversement, et comme l'a montré Ling *et al.*[126], une oxydation sous air en premier lieu (à 400 °C) pour éliminer les impuretés carbonées entourant les métaux puis des traitements acides (HNO_3/HCl) à 80 °C pendant 24 h suivi de HCl à reflux pendant 10 h pour éliminer les catalyseurs seraient plus efficaces. D'autres travaux ont suivi le même protocole et ont permis d'oxyder les échantillons sous air à des températures comprises entre 300 et 450°C mais ils ont procédé à des étapes postérieures de traitement différentes : traitements HNO_3 ou HCl, ultrasons, micro-ondes, centrifugation, traitement thermique sous hydrogène…[127–131].

- Une assistance par micro-ondes

Enfin, la purification des CNTs peut être assistée par micro-ondes en chauffant afin d'oxyder les particules de métal et les exposer au milieu réactionnel en les désencapsulant. Puis, un traitement supplémentaire est requis pour éliminer les impuretés métalliques. Il peut être soit une chloration à haute température en transformant les catalyseurs en chlorures volatiles[132] soit un traitement HCl à reflux[133]. Cette méthode est schématisée sur la figure I.20.

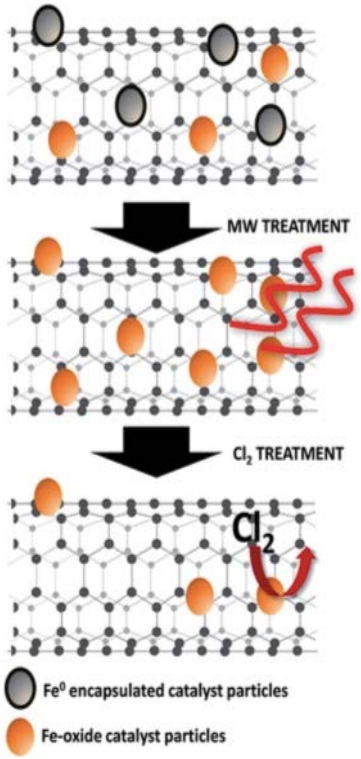


Figure I.20 : Représentation schématique des deux étapes de purification, un traitement sous dichlore assisté par un chauffage préalable sous micro-ondes[133]

V.1.3 Conclusion

Suite aux différentes techniques citées, nous remarquons que les méthodes de purification physiques permettent de **retirer efficacement les impuretés métalliques des CNTs** sans modifier les propriétés intrinsèques. Cependant, elles **enlèvent beaucoup moins les impuretés carbonées**, qui au contraire, deviennent plus difficile à éliminer dans certains cas.
Les méthodes de purification chimiques peuvent éliminer **les deux types d'impuretés** mais au prix d'une consommation excessive en échantillon ou d'une destruction considérable de la structure des CNTs (introduction de groupes fonctionnels, création de défauts et de débris).

Finalement, nous constatons que le couplage entre plusieurs types de traitement (gazeux, liquide, physique...) est favorable à une meilleure élimination des diverses sortes d'impuretés avec une excellente pureté des CNTs reportée. Cependant, bien qu'efficaces, ces processus multi-étapes sont chronophages, en additionnant la durée de chaque traitement, ces méthodes peuvent prendre plus de trois jours. De plus, en multipliant le nombre d'étapes, la perte d'échantillon est cumulée et devient très importante.

V.2 Limitations des méthodes de purification standards

Comme nous avons pu le remarquer lors de l'état de l'art établi tout au long de ce chapitre et notamment à la section V, les méthodes de purification post-synthèse standards possèdent quelques inconvénients.
Tout d'abord, bien qu'efficaces dans l'élimination des impuretés contenues dans les CNTs, ces techniques sont peu sélectives et conduisent ainsi à une perte excessive de CNTs représentant souvent plus de 90 % de leur masse initiale. Dans la majorité des cas, elles sont agressives (concentration élevée en acide, durée des traitements longue, haute température…) entraînant un endommagement des CNTs avec la création de CNTs coupés (appelés débris) et de défauts sur leurs parois[51]. Les impuretés métalliques étant souvent protégées à l'intérieur de coques carbonées, il est indispensable d'utiliser ces traitements puissants. Les CNTs eux-mêmes sont également inévitablement attaqués. Nous comprenons bien que, comme les recherches plus récentes cherchent à le proposer, le développement de méthodes alternatives plus sélectives visant à limiter l'endommagement des CNTs tout en retirant les impuretés carbonées, est un aspect important qui permettrait d'améliorer les études fondamentales et également l'utilisation

pratique des CNTs plus purs et moins chers. De plus, afin d'éliminer les différents types d'impuretés, de nombreuses méthodes de purification requièrent plusieurs traitements successifs, le but est donc d'élaborer une méthode de purification en limitant le nombre d'étapes. Enfin, ces méthodes possèdent dans la plupart des cas au moins une étape se déroulant en phase liquide, ce qui engendre des problèmes de manipulation des CNTs purifiés avec des post-étapes de filtration, lavage et séchage requises.

V.3 Conclusion

Finalement, suite à cette étude sur la volonté de faciliter l'utilisation des CNTs dans les applications, nous avons vu qu'il n'existait pas d'approche idéale. Les méthodes de purification existantes peuvent être très efficaces dans l'élimination des impuretés mais au prix d'un fort endommagement et d'une grande consommation des CNTs. De plus, la fonctionnalisation covalente peut endommager le réseau sp^2 des CNTs et ainsi entraîner la perte des propriétés de ce nanomatériau. Pour la fonctionnalisation non-covalente, l'utilisation de tensioactifs permet de préserve le réseau sp^2 des CNTs mais leur présence peut induire une diminution des propriétés à l'échelle macroscopique à cause de la couche formée à leur surface qui isole les CNTs les uns des autres et diminue l'accessibilité à leur surface.
Ainsi, l'utilisation de l'une ou de l'autre de ces méthodes dépend du domaine dans lequel leur utilisation est envisagée.

C'est ici que s'ancre la problématique de ce travail de thèse, développer des méthodes post-synthèse contrôlées et non agressives vis-à-vis des échantillons pour maximiser leur potentiel d'application.

Références

(1) Kroto, H. Symmetry, Space, Stars and C-60. *Rev. Mod. Phys.* **1997**, *69* (3), 703–722. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.69.703.

(2) Curl, R. F. Dawn of the Fullerenes: Experiment and Conjecture. *Rev. Mod. Phys.* **1997**, *69* (3), 691–702. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.69.691.

(3) Smalley, R. E. Discovering the Fullerenes. *Rev. Mod. Phys.* **1997**, *69* (3), 723–730. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.69.723.

(4) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56–58. https://doi.org/10.1038/354056a0.

(5) Monthioux, M.; Kuznetsov, V. L. Who Should Be given the Credit for the Discovery of Carbon Nanotubes? *Carbon* **2006**, *44* (9), 1621–1623. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.019.

(6) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (3), 183–191. https://doi.org/10.1038/nmat1849.

(7) Giubileo, F.; Di Bartolomeo, A.; Iemmo, L.; Luongo, G.; Urban, F. Field Emission from Carbon Nanostructures. *Appl. Sci.* **2018**, *8* (4), 526. https://doi.org/10.3390/app8040526.

(8) Żarska, S.; Kulawik, D.; Drabowicz, J.; Ciesielski, W. A Review of Procedures of Purification and Chemical Modification of Carbon Nanotubes with Bromine. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* **2017**, *25* (10), 563–569. https://doi.org/10.1080/1536383X.2017.1330266.

(9) Electrical_Conductivity_Behaviour_of_Chemical_Func-3.Pdf.

(10) Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60* (18), 2204–2206. https://doi.org/10.1063/1.107080.

(11) Dürkop, T.; Getty, S. A.; Cobas, E.; Fuhrer, M. S. Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2004**, *4* (1), 35–39. https://doi.org/10.1021/nl034841q.

(12) Yu, M.-F.; Files, B. S.; Arepalli, S.; Ruoff, R. S. Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and Their Mechanical Properties. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84* (24), 5552–5555. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5552.

(13) Scheibel, T. [No Title Found]. *Microb. Cell Factories* **2004**, *3* (1), 14. https://doi.org/10.1186/1475-2859-3-14.

(14) Ghosh, S.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Pokatilov, E. P.; Nika, D. L.; Balandin, A. A.; Bao, W.; Miao, F.; Lau, C. N. Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Prospects for Thermal Management Applications in Nanoelectronic Circuits. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (15), 151911. https://doi.org/10.1063/1.2907977.

(15) Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, A.; McEuen, P. L. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87* (21), 215502. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.215502.

(16) Hone, J.; Whitney, M.; Zettl, A. Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Synth. Met.* **1999**, *103* (1–3), 2498–2499. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01070-4.

(17) Britto, P. J.; Santhanam, K. S. V.; Ajayan, P. M. Carbon Nanotube Electrode for Oxidation of Dopamine. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1996**, *41* (1), 121–125. https://doi.org/10.1016/0302-4598(96)05078-7.

(18) Wang, J.; Li, M.; Shi, Z.; Li, N.; Gu, Z. Electrocatalytic Oxidation of Norepinephrine at a Glassy Carbon Electrode Modified with Single Wall Carbon Nanotubes. **2002**, No. 3, 6.

(19) Rubianes, M. D.; Rivas, G. A. Carbon Nanotubes Paste Electrode. *Electrochem.*

Commun. **2003**, *5* (8), 689–694. https://doi.org/10.1016/S1388-2481(03)00168-1.
(20) Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls. *Nature* **1993**, *363* (6430), 605–607. https://doi.org/10.1038/363605a0.
(21) Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H. J.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C. H.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science* **1996**, *273* (5274), 483–487. https://doi.org/10.1126/science.273.5274.483.
(22) Saifuddin, N.; Raziah, A. Z.; Junizah, A. R. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins https://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/676815/ (accessed Feb 6, 2019). https://doi.org/10.1155/2013/676815.
(23) Kinoshita, T.; Karita, M.; Nakano, T.; Inoue Y. Two step floating catalyst chemical vapor deposition including in situ fabrication of catalyst nanoparticles and carbon nanotube forest growth with low impurity level. *Carbon* **2019**, *144*, 152-160.
(24) Kong, J.; Cassell, A. M.; Dai, H. Chemical Vapor Deposition of Methane for Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292* (4–6), 567–574. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00745-3.
(25) Su, M.; Zheng, B.; Liu, J. A Scalable CVD Method for the Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes with High Catalyst Productivity. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322* (5), 321–326. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00422-X.
(26) Sun, L. F.; Mao, J. M.; Pan, Z. W.; Chang, B. H.; Zhou, W. Y.; Wang, G.; Qian, L. X.; Xie, S. S. Growth of Straight Nanotubes with a Cobalt–Nickel Catalyst by Chemical Vapor Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74* (5), 644–646. https://doi.org/10.1063/1.123027.
(27) Nikolaev, P. Gas-Phase Production of Single-Walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide: A Review of the HiPco Process. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, *4* (4), 307–316. https://doi.org/10.1166/jnn.2004.066.
(28) Bronikowski, M. J.; Willis, P. A.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. Gas-Phase Production of Carbon Single-Walled Nanotubes from Carbon Monoxide via the HiPco Process: A Parametric Study. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **2001**, *19* (4), 1800–1805. https://doi.org/10.1116/1.1380721.
(29) Yong, Z.; Fang, L.; Zhi-hua, Z. Synthesis of Heterostructured Helical Carbon Nanotubes by Iron-Catalyzed Ethanol Decomposition. *Micron* **2011**, *42* (6), 547–552. https://doi.org/10.1016/j.micron.2011.01.007.
(30) Cheng, H. M.; Li, F.; Sun, X.; Brown, S. D. M.; Pimenta, M. A.; Marucci, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Bulk Morphology and Diameter Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Decomposition of Hydrocarbons. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *289* (5–6), 602–610. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00479-5.
(31) Grüneis, A.; Rümmeli, M. H.; Kramberger, C.; Grimm, D.; Gemming, T.; Barreiro, A.; Ayala, P.; Pichler, T.; Kuzmany, H.; Schamann, C.; et al. Growth of Carbon Nanotubes from Wet Chemistry and Thin Film Multilayer Catalysts. *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243* (13), 3054–3057. https://doi.org/10.1002/pssb.200669175.
(32) Han, C. Y.; Xiao, Z.-L.; Wang, H. H.; Lin, X.-M.; Trasobares, S.; Cook, R. E. Facile Synthesis of Highly Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes from Polymer Precursors https://www.hindawi.com/journals/jnm/2009/562376/ (accessed Feb 6, 2019). https://doi.org/10.1155/2009/562376.
(33) Yasuda, S.; Hiraoka, T.; Futaba, D. N.; Yamada, T.; Yumura, M.; Hata, K. Existence and Kinetics of Graphitic Carbonaceous Impurities in Carbon Nanotube Forests to Assess the Absolute Purity. *Nano Lett.* **2009**, *9* (2), 769–773. https://doi.org/10.1021/nl803389v.
(34) Pumera, M.; Ambrosi, A.; Chng, E. L. K. Impurities in Graphenes and Carbon Nanotubes and Their Influence on the Redox Properties. *Chem. Sci.* **2012**, *3* (12), 3347. https://doi.org/10.1039/c2sc21374e.

(35) Kruusma, J.; Mould, N.; Jurkschat, K.; Crossley, A.; Banks, C. E. Single Walled Carbon Nanotubes Contain Residual Iron Oxide Impurities Which Can Dominate Their Electrochemical Activity. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9* (9), 2330–2333. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.06.024.
(36) Pumera, M.; Iwai, H. Metallic Impurities *within* Residual Catalyst Metallic Nanoparticles Are in Some Cases Responsible for "Electrocatalytic" Effect of Carbon Nanotubes. *Chem. - Asian J.* **2009**, *4* (4), 554–560. https://doi.org/10.1002/asia.200800420.
(37) Wang, L.; Ambrosi, A.; Pumera, M. Carbonaceous Impurities in Carbon Nanotubes Are Responsible for Accelerated Electrochemistry of Cytochrome *c*. *Anal. Chem.* **2013**, *85* (13), 6195–6197. https://doi.org/10.1021/ac4010748.
(38) Wang, L.; Ambrosi, A.; Pumera, M. Carbonaceous Impurities in Carbon Nanotubes Are Responsible for Accelerated Electrochemistry of Acetaminophen. *Electrochem. Commun.* **2013**, *26*, 71–73. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.018.
(39) Vejpravova, J.; Pacakova, B.; Kalbac, M. Magnetic Impurities in Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene: A Review. *The Analyst* **2016**, *141* (9), 2639–2656. https://doi.org/10.1039/C6AN00248J.
(40) Yu, A.; Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; Fakhrutdinov, D.; Webster, R.; Haddon, R. C. Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Electric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (30), 9902–9908. https://doi.org/10.1021/ja062041m.
(41) Woo, J. Y.; Kim, D.; Kim, J.; Park, J.; Han, C.-S. Fast and Efficient Purification for Highly Conductive Transparent Carbon Nanotube Films. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (45), 19169–19174. https://doi.org/10.1021/jp107691q.
(42) An, Z.; Furmanchuk, A.; Ramachandramoorthy, R.; Filleter, T.; Roenbeck, M. R.; Espinosa, H. D.; Schatz, G. C.; Nguyen, S. T. Inherent Carbonaceous Impurities on Arc-Discharge Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Implications for Nanoscale Interfaces. *Carbon* **2014**, *80*, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.069.
(43) Park, C.; Ounaies, Z.; Watson, K. A.; Crooks, R. E.; Smith, J.; Lowther, S. E.; Connell, J. W.; Siochi, E. J.; Harrison, J. S.; Clair, T. L. S. Dispersion of Single Wall Carbon Nanotubes by in Situ Polymerization under Sonication. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364* (3–4), 303–308. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01326-X.
(44) Hirsch, A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. 7.
(45) Shirazi, Y.; Tofighy, M. A.; Mohammadi, T.; Pak, A. Effects of Different Carbon Precursors on Synthesis of Multiwall Carbon Nanotubes: Purification and Functionalization. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (16), 7359–7367. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.146.
(46) Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.; Galiotis, C. Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Carbon* **2008**, *46* (6), 833–840. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.012.
(47) Chiang, Y.-C.; Lin, W.-H.; Chang, Y.-C. The Influence of Treatment Duration on Multi-Walled Carbon Nanotubes Functionalized by H2SO4/HNO3 Oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (6), 2401–2410. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.110.
(48) Xia, W.; Jin, C.; Kundu, S.; Muhler, M. A Highly Efficient Gas-Phase Route for the Oxygen Functionalization of Carbon Nanotubes Based on Nitric Acid Vapor. *Carbon* **2009**, *47* (3), 919–922. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.12.026.
(49) Santangelo, S.; Piperopoulos, E.; Fazio, E.; Faggio, G.; Ansari, S.; Lanza, M.; Neri, F.; Messina, G.; Milone, C. A Safer and Flexible Method for the Oxygen Functionalization of Carbon Nanotubes by Nitric Acid Vapors. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *303*, 446–455. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.023.
(50) Aitchison, T. J.; Ginic-Markovic, M.; Matisons, J. G.; Simon, G. P.; Fredericks, P. M. Purification, Cutting, and Sidewall Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes Using

Potassium Permanganate Solutions. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (6), 2440–2446. https://doi.org/10.1021/jp066541d.
(51) Safo, I. A.; Liu, F.; Xie, K.; Xia, W. Oxidation and Stability of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Hydrogen Peroxide Solution. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *214*, 472–481. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.001.
(52) Voss, E.; Vigolo, B.; Medjahdi, G.; Hérold, C.; Marêché, J.-F.; Ghanbaja, J.; Le Normand, F.; Mamane, V. Covalent Functionalization of Polyhedral Graphitic Particles Synthesized by Arc Discharge from Graphite. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (7), 5405–5410. https://doi.org/10.1039/C6CP08568G.
(53) Bahr, J. L.; Tour, J. M. Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (11), 3823-+. https://doi.org/10.1021/cm0109903.
(54) Lomeda, J. R.; Doyle, C. D.; Kosynkin, D. V.; Hwang, W.-F.; Tour, J. M. Diazonium Functionalization of Surfactant-Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (48), 16201–16206. https://doi.org/10.1021/ja806499w.
(55) Zhu, Y.; Higginbotham, A. L.; Tour, J. M. Covalent Functionalization of Surfactant-Wrapped Graphene Nanoribbons. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (21), 5284–5291. https://doi.org/10.1021/cm902939n.
(56) Cha, J.; Kyoung, W.; Song, K. Molecular Dynamics Simulation of Dispersion Improvement of Graphene Sheets in Nanofluids by Steric Hindrance Resulting from Functional Groups. *Mol. Simul.* **2017**, *43* (3), 228–233. https://doi.org/10.1080/08927022.2016.1251596.
(57) Sözen, A.; Gürü, M.; Menlik, T.; Karakaya, U.; Çiftçi, E. Experimental Comparison of Triton X-100 and Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate Surfactants on Thermal Performance of TiO_2 –Deionized Water Nanofluid in a Thermosiphon. *Exp. Heat Transf.* **2018**, *31* (5), 450–469. https://doi.org/10.1080/08916152.2018.1445673.
(58) Guardia, L.; Fernández-Merino, M. J.; Paredes, J. I.; Solís-Fernández, P.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. High-Throughput Production of Pristine Graphene in an Aqueous Dispersion Assisted by Non-Ionic Surfactants. *Carbon* **2011**, *49* (5), 1653–1662. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.049.
(59) Che Sidik, N. A.; Mahmud Jamil, M.; Aziz Japar, W. M. A.; Muhammad Adamu, I. A Review on Preparation Methods, Stability and Applications of Hybrid Nanofluids. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *80*, 1112–1122. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.221.
(60) Bonard, J.-M.; Stora, T.; Salvetat, J.-P.; Maier, F.; Stöckli, T.; Duschl, C.; Forró, L.; Heer, W. A. de; Châtelain, A. Purification and Size-Selection of Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **1997**, *9* (10), 827–831. https://doi.org/10.1002/adma.19970091014.
(61) Shelimov, K. B.; Esenaliev, R. O.; Rinzler, A. G.; Huffman, C. B.; Smalley, R. E. Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Ultrasonically Assisted Filtration. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282* (5), 429–434. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01265-7.
(62) Thiên-Nga, L.; Hernadi, K.; Ljubović, E.; Garaj, S.; Forró, L. Mechanical Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles from Catalytic Particles. *Nano Lett.* **2002**, *2* (12), 1349–1352. https://doi.org/10.1021/nl025740f.
(63) Kang, J. H.; Park, J.-K. Magnetophoretic Continuous Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes from Catalytic Impurities in a Microfluidic Device. *Small* **2007**, *3* (10), 1784–1791. https://doi.org/10.1002/smll.200700334.
(64) Wang, J. S.; Wai, C. M.; Shimizu, K.; Cheng, F.; Boeckl, J. J.; Maruyama, B.; Brown, G. Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes Using a Supercritical Fluid Extraction Method. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (35), 13007–13012. https://doi.org/10.1021/jp073374o.
(65) Wang, Y.; Shan, H.; Hauge, R. H.; Pasquali, M.; Smalley, R. E. A Highly Selective, One-Pot Purification Method for Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (6), 1249–1252. https://doi.org/10.1021/jp068229+.

(66) Hou, P.-X.; Liu, C.; Cheng, H.-M. Purification of Carbon Nanotubes. *Carbon* **2008**, *46* (15), 2003–2025. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.009.
(67) Makama, A. B.; Salmiaton, A.; Abdullah, N.; Choong, T. S. Y.; Saion, E. B. Recent Developments in Purification of Single Wall Carbon Nanotubes. *Sep. Sci. Technol.* **2014**, *49* (17), 2797–2812. https://doi.org/10.1080/01496395.2013.815628.
(68) Andrews, R.; Jacques, D.; Qian, D.; Dickey, E. C. Purification and Structural Annealing of Multiwalled Carbon Nanotubes at Graphitization Temperatures. *Carbon* **2001**, *39* (11), 1681–1687. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00301-8.
(69) Zhang, H.; Sun, C. H.; Li, F.; Li, H. X.; Cheng, H. M. Purification of Multiwalled Carbon Nanotubes by Annealing and Extraction Based on the Difference in van Der Waals Potential. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (19), 9477–9481. https://doi.org/10.1021/jp060271h.
(70) Huang, W.; Wang, Y.; Luo, G.; Wei, F. 99.9% Purity Multi-Walled Carbon Nanotubes by Vacuum High-Temperature Annealing. *Carbon* **2003**, *41* (13), 2585–2590. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00330-0.
(71) Yudasaka, M.; Ichihashi, T.; Kasuya, D.; Kataura, H.; Iijima, S. Structure Changes of Single-Wall Carbon Nanotubes and Single-Wall Carbon Nanohorns Caused by Heat Treatment. *Carbon* **2003**, *41* (6), 1273–1280. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00076-9.
(72) Kim, Y. A.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Endo, M.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S. Thermal Stability and Structural Changes of Double-Walled Carbon Nanotubes by Heat Treatment. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398* (1–3), 87–92. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.09.024.
(73) Méténier, K.; Bonnamy, S.; Béguin, F.; Journet, C.; Bernier, P.; Lamy de La Chapelle, M.; Chauvet, O.; Lefrant, S. Coalescence of Single-Walled Carbon Nanotubes and Formation of Multi-Walled Carbon Nanotubes under High-Temperature Treatments. *Carbon* **2002**, *40* (10), 1765–1773. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00044-1.
(74) Ajayan, P. M.; Ebbesen, T. W.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; Tanigaki, K.; Hiura, H. Opening Carbon Nanotubes with Oxygen and Implications for Filling. *Nature* **1993**, *362* (6420), 522–525. https://doi.org/10.1038/362522a0.
(75) Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M.; Hiura, H.; Tanigaki, K. Purification of Nanotubes. *Nature* **1994**, *367* (6463), 519–519. https://doi.org/10.1038/367519a0.
(76) Dementev, N.; Osswald, S.; Gogotsi, Y.; Borguet, E. Purification of Carbon Nanotubes by Dynamic Oxidation in Air. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (42), 7904. https://doi.org/10.1039/b910217e.
(77) Park, Y. S.; Choi, Y. C.; Kim, K. S.; Chung, D.-C.; Bae, D. J.; An, K. H.; Lim, S. C.; Zhu, X. Y.; Lee, Y. H. High Yield Purification of Multiwalled Carbon Nanotubes by Selective Oxidation during Thermal Annealing. *Carbon* **2001**, *39* (5), 655–661. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00152-4.
(78) Ikazaki, F.; Ohshima, S.; Uchida, K.; Kuriki, Y.; Hayakawa, H.; Yumura, M.; Takahashi, K.; Tojima, K. Chemical Purification of Carbon Nanotubes by Use of Graphite Intercalation Compounds. *Carbon* **1994**, *32* (8), 1539–1542. https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90152-X.
(79) Li, C.; Wang, D.; Liang, T.; Wang, X.; Wu, J.; Hu, X.; Liang, J. Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Air: Benefits for Electric Double Layer Capacitors. *Powder Technol.* **2004**, *142* (2–3), 175–179. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.04.037.
(80) Gajewski, S.; Maneck, H.-E.; Knoll, U.; Neubert, D.; Dörfel, I.; Mach, R.; Strauß, B.; Friedrich, J. F. Purification of Single Walled Carbon Nanotubes by Thermal Gas Phase Oxidation. *Diam. Relat. Mater.* **2003**, *12* (3–7), 816–820. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00362-X.
(81) Nagasawa, S.; Yudasaka, M.; Hirahara, K.; Ichihashi, T.; Iijima, S. E□ect of Oxidation on Single-Wall Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 7.

(82) Smith, M. R.; Hedges, S. W.; LaCount, R.; Kern, D.; Shah, N.; Huffman, G. P.; Bockrath, B. Selective Oxidation of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Carbon Dioxide. *Carbon* **2003**, *41* (6), 1221–1230. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00054-X.
(83) Delpeux, S.; Szostak, K.; Frackowiak, E.; Béguin, F. An Efficient Two-Step Process for Producing Opened Multi-Walled Carbon Nanotubes of High Purity. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404* (4–6), 374–378. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.01.108.
(84) Tobias, G.; Shao, L.; Salzmann, C. G.; Huh, Y.; Green, M. L. H. Purification and Opening of Carbon Nanotubes Using Steam. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (45), 22318–22322. https://doi.org/10.1021/jp0631883.
(85) Jeong, T.; Kim, W.-Y.; Hahn, Y.-B. A New Puri®cation Method of Single-Wall Carbon Nanotubes Using H2S and O2 Mixture Gas. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 5.
(86) Vivekchand, S. R. C.; Govindaraj, A.; Seikh, Md. M.; Rao, C. N. R. New Method of Purification of Carbon Nanotubes Based on Hydrogen Treatment. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (22), 6935–6937. https://doi.org/10.1021/jp048737o.
(87) Wang, Y.; Gao, L.; Sun, J.; Liu, Y.; Zheng, S.; Kajiura, H.; Li, Y.; Noda, K. An Integrated Route for Purification, Cutting and Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432* (1–3), 205–208. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.054.
(88) Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Krishnan, A.; Treacy, M. M. J. Purification of Single-Shell Nanotubes. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (8), 611-+. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199805)10:8<611::AID-ADMA611>3.3.CO;2-#.
(89) Rinzler, A. G.; Liu, J.; Dai, H.; Nikolaev, P.; Huffman, C. B.; Rodríguez-Macías, F. J.; Boul, P. J.; Lu, A. H.; Heymann, D.; Colbert, D. T.; et al. Large-Scale Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes: Process, Product, and Characterization. *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **1998**, *67* (1), 29–37. https://doi.org/10.1007/s003390050734.
(90) Hu, H.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (50), 13838–13842. https://doi.org/10.1021/jp035719i.
(91) Mohanapriya, S.; Lakshminarayanan, V. Simultaneous Purification and Spectrophotometric Determination of Nickel Present in As-Prepared Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNT). *Talanta* **2007**, *71* (1), 493–497. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.001.
(92) Salernitano, E.; Giorgi, L.; Dikonimos Makris, Th.; Giorgi, R.; Lisi, N.; Contini, V.; Falconieri, M. Purification of MWCNTs Grown on a Nanosized Unsupported Fe-Based Powder Catalyst. *Diam. Relat. Mater.* **2007**, *16* (8), 1565–1570. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.12.038.
(93) Ziegler, K. J.; Gu, Z.; Peng, H.; Flor, E. L.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. Controlled Oxidative Cutting of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (5), 1541–1547. https://doi.org/10.1021/ja044537e.
(94) Li, Y.; Zhang, X.; Luo, J.; Huang, W.; Cheng, J.; Luo, Z.; Li, T.; Liu, F.; Xu, G.; Ke, X.; et al. Purification of CVD Synthesized Single-Wall Carbon Nanotubes by Different Acid Oxidation Treatments. *Nanotechnology* **2004**, *15* (11), 1645–1649. https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/11/047.
(95) Zhao, X.; Ohkohchi, M.; Inoue, S.; Suzuki, T.; Kadoya, T.; Ando, Y. Large-Scale Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes Prepared by Electric Arc Discharge. *Diam. Relat. Mater.* **2006**, *15* (4–8), 1098–1102. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.11.002.
(96) Suzuki, T.; Suhama, K.; Zhao, X.; Inoue, S.; Nishikawa, N.; Ando, Y. Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes Produced by Arc Plasma Jet Method. *Diam. Relat. Mater.* **2007**, *16* (4–7), 1116–1120. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.11.006.
(97) Colomer, J.-F.; Piedigrosso, P.; Fonseca, A.; Nagy, J. B. Different Purification Methods of Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Synthesis. *Synth. Met.* **1999**, *103* (1–3), 2482–

2483. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01066-2.
(98) Hernadi, K.; Siska, A.; Thiên-Nga, L.; Forró, L.; Kiricsi, I. Reactivity of Different Kinds of Carbon during Oxidative Purification of Catalytically Prepared Carbon Nanotubes. *Solid State Ion.* **2001**, *141–142*, 203–209. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00789-5.
(99) Zhang, J.; Zou, H.; Qing, Q.; Yang, Y.; Li, Q.; Liu, Z.; Guo, X.; Du, Z. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (16), 3712–3718. https://doi.org/10.1021/jp027500u.
(100) Maugey, M.; Néri, W.; Zakri, C.; Derré, A.; Pénicaud, A.; Noé, L.; Chorro, M.; Launois, P.; Monthioux, M.; Poulin, P. Substantial Improvement of Nanotube Processability by Freeze-Drying. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7* (8), 2633–2639. https://doi.org/10.1166/jnn.2007.855.
(101) Chng, E. L. K.; Poh, H. L.; Sofer, Z.; Pumera, M. Purification of Carbon Nanotubes by High Temperature Chlorine Gas Treatment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (15), 5615. https://doi.org/10.1039/c3cp50348h.
(102) Mercier, G.; Hérold, C.; Marêché, J.-F.; Cahen, S.; Gleize, J.; Ghanbaja, J.; Lamura, G.; Bellouard, C.; Vigolo, B. Selective Removal of Metal Impurities from Single Walled Carbon Nanotube Samples. *New J. Chem.* **2013**, *37* (3), 790. https://doi.org/10.1039/c2nj41057e.
(103) Barkauskas, J.; Stankevičienė, I.; Selskis, A. A Novel Purification Method of Carbon Nanotubes by High-Temperature Treatment with Tetrachloromethane. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *71* (3), 331–336. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.12.019.
(104) Zimmerman, J. L.; Bradley, R. K.; Huffman, C. B.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. Gas-Phase Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (5), 1361–1366. https://doi.org/10.1021/cm990693m.
(105) Desforges, A.; Bridi, A. V.; Kadok, J.; Flahaut, E.; Le Normand, F.; Gleize, J.; Bellouard, C.; Ghanbaja, J.; Vigolo, B. Dramatic Enhancement of Double-Walled Carbon Nanotube Quality through a One-Pot Tunable Purification Method. *Carbon* **2016**, *110*, 292–303. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.033.
(106) Hou, P. X.; Bai, S.; Yang, Q. H.; Liu, C.; Cheng, H. M. Multi-Step Purification of Carbon Nanotubes. **2002**, 5.
(107) Chen, Y. K.; Green, M. L. H.; Griffin, J. L.; Hammer, J.; Lago, R. M.; Tsang, S. C. Purification and Opening of Carbon Nanotubes via Bromination. *Adv. Mater.* **1996**, *8* (12), 1012–1015. https://doi.org/10.1002/adma.19960081216.
(108) Fan, Y.-Y.; Kaufmann, A.; Mukasyan, A.; Varma, A. Single- and Multi-Wall Carbon Nanotubes Produced Using the Floating Catalyst Method: Synthesis, Purification and Hydrogen up-Take. *Carbon* **2006**, *44* (11), 2160–2170. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.009.
(109) Mackeyev, Y.; Bachilo, S.; Hartman, K. B.; Wilson, L. J. The Purification of HiPco SWCNTs with Liquid Bromine at Room Temperature. *Carbon* **2007**, *45* (5), 1013–1017. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.12.026.
(110) Xu, Y.-Q.; Peng, H.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. Controlled Multistep Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2005**, *5* (1), 163–168. https://doi.org/10.1021/nl048300s.
(111) Fang, H.-T.; Liu, C.-G.; Liu, C.; Li, F.; Liu, M.; Cheng, H.-M. Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Electrochemical Oxidation. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (26), 5744–5750. https://doi.org/10.1021/cm035263h.
(112) Ye, X. R.; Chen, L. H.; Wang, C.; Aubuchon, J. F.; Chen, I. C.; Gapin, A. I.; Talbot, J. B.; Jin, S. Electrochemical Modification of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (26), 12938–12942. https://doi.org/10.1021/jp057507m.
(113) Tohji, K.; Takahashi, H.; Shinoda, Y.; Shimizu, N.; Jeyadevan, B.; Matsuoka, I.; Saito, Y.; Kasuya, A.; Ito, S.; Nishina, Y. Purification Procedure for Single-Walled Nanotubes. *J.*

Phys. Chem. B **1997**, *101* (11), 1974–1978. https://doi.org/10.1021/jp962888c.
(114) Tohji, K.; Goto, T.; Takahashi, H.; Shinoda, Y.; Shimizu, N.; Jeyadevan, B.; Matsuoka, I.; Saito, Y.; Kasuya, A.; Ohsuna, T.; et al. Purifying Single-Walled Nanotubes. *Nature* **1996**, *383* (6602), 679–679. https://doi.org/10.1038/383679a0.
(115) Li, F.; Cheng, H. M.; Xing, Y. T.; Tan, P. H.; Su, G. Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by the Catalytic Decomposition of Hydrocarbons. *Carbon* **2000**, *38* (14), 2041–2045. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00061-0.
(116) Hou, P.; Liu, C.; Tong, Y.; Xu, S.; Liu, M.; Cheng, H. Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by the Hydrogen Arc-Discharge Method. *J. Mater. Res.* **2001**, *16* (09), 2526–2529. https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0346.
(117) Montoro, L. A.; Rosolen, J. M. A Multi-Step Treatment to Effective Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Carbon* **2006**, *44* (15), 3293–3301. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.018.
(118) Kim, Y.; Luzzi, D. E. Purification of Pulsed Laser Synthesized Single Wall Carbon Nanotubes by Magnetic Filtration. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (35), 16636–16643. https://doi.org/10.1021/jp0522359.
(119) Bandow, S.; Asaka, S.; Zhao, X.; Ando, Y. Purification and Magnetic Properties of Carbon Nanotubes. *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **1998**, *67* (1), 23–27. https://doi.org/10.1007/s003390050733.
(120) Chen, X. H.; Chen, C. S.; Chen, Q.; Cheng, F. Q.; Zhang, G.; Chen, Z. Z. Non-Destructive Purification of Multi-Walled Carbon Nanotubes Produced by Catalyzed CVD. *Mater. Lett.* **2002**, *57* (3), 734–738. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00863-7.
(121) Mathur, R. B.; Seth, S.; Lal, C.; Rao, R.; Singh, B. P.; Dhami, T. L.; Rao, A. M. Co-Synthesis, Purification and Characterization of Single- and Multi-Walled Carbon Nanotubes Using the Electric Arc Method. *Carbon* **2007**, *45* (1), 132–140. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.07.027.
(122) Dillon, A. C.; Gennett, T.; Jones, K. M.; Alleman, J. L.; Parilla, P. A.; Heben, M. J. A Simple and Complete Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Materials. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (16), 1354–1358. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199911)11:16<1354::AID-ADMA1354>3.0.CO;2-N.
(123) Martinez, M. T.; Callejas, M. A.; Benito, A. M.; Cochet, M.; Seeger, T.; Ans n, A.; Schreiber, J.; Gordon, C.; Marhic, C.; Chauvet, O.; et al. Modifications of Single-Wall Carbon Nanotubes upon Oxidative Purification Treatments. *Nanotechnology* **2003**, *14* (7), 691–695. https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/301.
(124) Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L.; Hauge, R. H. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (6), 1157–1161. https://doi.org/10.1021/jp003453z.
(125) Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Huang, A. Y.; Willis, P. A.; Bronikowski, M. J.; Margrave, J. L.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process). *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (35), 8297–8301. https://doi.org/10.1021/jp0114891.
(126) Ling, X.; Wei, Y.; Zou, L.; Xu, S. The Effect of Different Order of Purification Treatments on the Purity of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *276*, 159–166. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.056.
(127) Moon, J.-M.; An, K. H.; Lee, Y. H.; Park, Y. S.; Bae, D. J.; Park, G.-S. High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (24), 5677–5681. https://doi.org/10.1021/jp0102365.
(128) Ramesh, P.; Okazaki, T.; Sugai, T.; Kimura, J.; Kishi, N.; Sato, K.; Ozeki, Y.; Shinohara, H. Purification and Characterization of Double-Wall Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Chemical Vapor Deposition on Mesoporous Silica. *Chem. Phys. Lett.*

2006, *418* (4–6), 408–412. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.11.018.
(129) Yan, D.-W.; Zhong, J.; Wang, C.-R.; Wu, Z.-Y. Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy-Assisted Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2007**, *62* (6–7), 711–716. https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.02.019.
(130) Li, H.; Feng, L.; Guan, L.; Shi, Z.; Gu, Z. Synthesis and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Cottonlike Soot. *Solid State Commun.* **2004**, *132* (3–4), 219–224. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.07.045.
(131) Ansón-Casaos, A.; González, M.; González-Domínguez, J. M.; Martínez, M. T. Influence of Air Oxidation on the Surfactant-Assisted Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Langmuir* **2011**, *27* (11), 7192–7198. https://doi.org/10.1021/la200730k.
(132) Gomez, V.; Irusta, S.; Lawal, O. B.; Adams, W.; Hauge, R. H.; Dunnill, C. W.; Barron, A. R. Enhanced Purification of Carbon Nanotubes by Microwave and Chlorine Cleaning Procedures. *RSC Adv.* **2016**, *6* (14), 11895–11902. https://doi.org/10.1039/C5RA24854J.
(133) Harutyunyan, A. R.; Pradhan, B. K.; Chang, J.; Chen, G.; Eklund, P. C. Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Selective Microwave Heating of Catalyst Particles. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (34), 8671–8675. https://doi.org/10.1021/jp0260301.

Chapitre II. Échantillons utilisés et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, seuls seront décrits les échantillons, les protocoles et les techniques expérimentales que nous avons utilisés pour le cœur de cette thèse (chapitre III et IV). Ceux employés par nos collaborateurs ou les méthodes de traitement chimique et les échantillons utilisés de façon plus sporadique dans ce travail seront explicités seulement brièvement ailleurs, notamment dans le chapitre V de ce manuscrit.

Partie II. A – Échantillons utilisés

A.I Nanotubes de carbone multi-feuillets

L'échantillon de nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs) utilisé est un échantillon industriel fourni par la société belge Nanocyl S.A. et appelé *Nanocyl™ NC7000*. Il a été synthétisé par une méthode CCVD dont le principe détaillé est décrit dans le chapitre I section C. 1. a). Des catalyseurs métalliques à base de fer (Fe) et de cobalt (Co) ont été déposés sur un substrat d'alumine (Al_2O_3) pour assister la synthèse des nanotubes. Ces derniers possèdent un diamètre interne de l'ordre de 10 nm et une longueur comprise entre 1 et 5 µm. Après la synthèse, ils contiennent encore une partie du substrat d'alumine (environ 7 %m) ainsi que quelques pourcentages de résidus métalliques (Fe et Co, environ 2,5 %m) sous forme d'oxydes et/ou de carbures qui représentent une dizaine de pourcents de la masse de l'échantillon.

A.II Nanotubes de carbone double-feuillets

Les nanotubes de carbone double-feuillets (DWCNTs) analysés dans ce travail nous ont été fournis par le Centre Inter-Universitaire de recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) situé à Toulouse, par Dr. E. Flahaut. La méthode de synthèse utilisée est la CCVD avec une solution solide de $Mg_{1-x}Co_xO$ dans laquelle ont été rajoutés des oxydes de molybdène[1]. Ces échantillons possèdent un diamètre interne et externe moyen de 1,35 nm et de 2,05 nm, respectivement et une longueur comprise entre 1 et 10 µm. Suite à leur synthèse après dissolution du support par de l'HCl, ces DWCNTs contiennent des impuretés minérales à base

de cobalt et de molybdène à hauteur de 10 % de la masse de l'échantillon, ainsi que des impuretés carbonées.

A.III Nanotubes de carbone simple-feuillets

Les nanotubes de carbone mono-feuillets (SWCNTs) étudiés ont été produits par une entreprise canadienne NanoIntegris Inc. et ont été synthétisés également par une méthode CVD. Ces derniers sont de type HiPco et ont été obtenus par décomposition de $Fe(CO)_5$ de la façon décrite dans le chapitre I section C 1. a)[2,3]. Leur diamètre varie de 0,7 nm à 2 nm et les impuretés post-synthèse qu'ils contiennent sont constituées de fer et représentent environ un tiers de l'échantillon[4,5].

A.IV Graphène

L'échantillon utilisé est de type Few Layer Graphene (FLG) d'une grande pureté (absence de la bande D en spectroscopie Raman), produit à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES à Strasbourg) en collaboration avec Dr. D. Bégin par une méthode top-down : exfoliation du graphite en milieux aqueux à l'aide d'ultrasons en présence de surfactant de type polyphénol. Ainsi, dans 100 mL d'eau, 100 mg de graphite expansé et 50 mg de surfactant sont mélangés, formant ainsi une solution à 66 % en carbone et 33 % en tensioactif. La sonication est réalisée grâce à une sonotrode placée dans la solution aqueuse à une puissance de 80 W pendant 4 heures sous agitation magnétique (300 tours/minute). Le graphite utilisé est un graphite déjà chimiquement exfolié (graphite expansé dont la densité est d'environ 5 g/L) et fourni par la société Safran.

L'aspect général de chacun des échantillons utilisés est représenté en figure II.1:

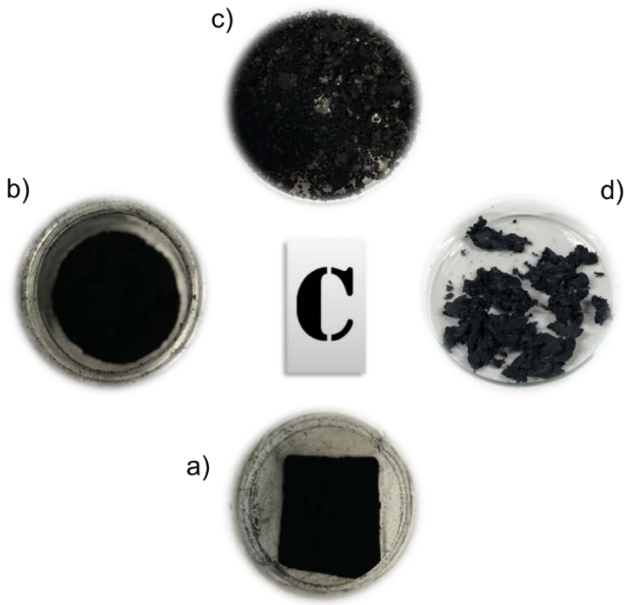


Figure II. 1 : Aspect général de chacun des échantillons utilisés dans ce travail. a) MWCNTs ; b) DWCNTs ; c) SWCNTs ; d) FLG

Partie II.B – Protocoles expérimentaux

B.I Purification

La technique de purification des CNTs utilisée dans ce travail de thèse a été développée au laboratoire[6,7]. Elle présente l'avantage de se dérouler en une seule étape en phase gaz. Le gaz utilisé est le dichlore (Cl_2) qui est produit in situ et additionné ou non de dioxygène (O_2). Le montage utilisé est montré sur la figure II.2 :

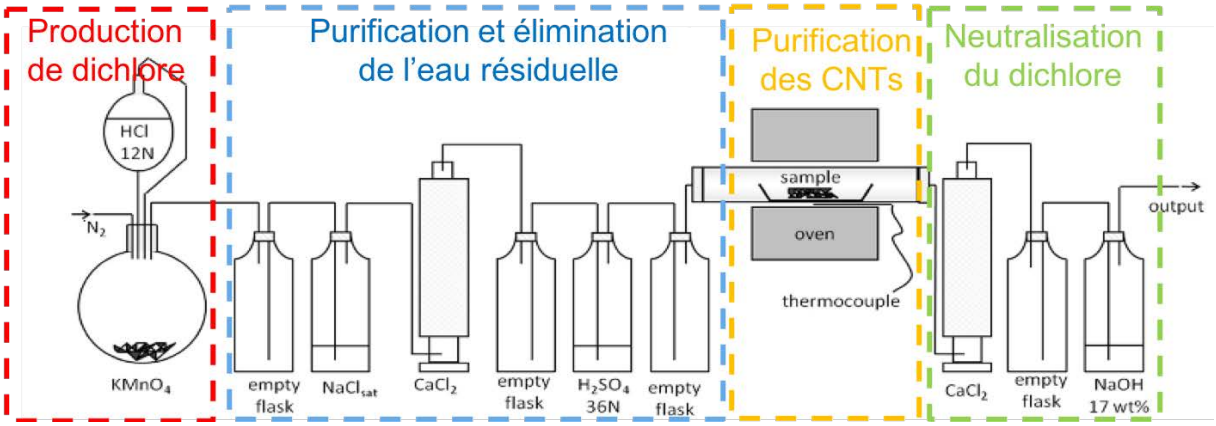


Figure II. 2 : Schéma représentant le montage expérimental utilisé pour la purification sous Cl_2 seul ou mélange Cl_2/O_2

L'échantillon de CNTs bruts sous forme de poudre est placé dans une nacelle en silice de longueur 10 cm et de largeur 1 cm ; elle est ensuite placée au milieu d'un four tubulaire de diamètre 2 cm. Afin d'éviter toute trace d'air et notamment de dioxygène dans le système pouvant favoriser une combustion indésirable non contrôlée des espèces carbonées, un test d'étanchéité préliminaire est automatiquement réalisé. Puis, un balayage sous azote, gaz porteur de notre processus de purification, est effectué pendant une vingtaine de minutes pour purger le montage. Comme le montre l'encadré rouge sur le schéma, le Cl_2 est produit *in situ* par l'oxydation de l'HCl par le $KMnO_4$, et circule dans le montage avec un débit de 200 mL/min. Ensuite, il est asséché et purifié par une succession de fioles encadré en bleu (NaCl saturé, colonne de chlorure de calcium $CaCl_2$, fiole de H_2SO_4 concentré…).

Conscients de la toxicité du chlore pour l'environnement et pour l'Homme, un dispositif de neutralisation a été installé à la fin du montage ; en effet, des fioles contenant une solution de soude NaOH (17,5 %m) piègent le dichlore produit en le décomposant en chlorures et en ions hypochlorite selon la réaction chimique (Ré.II.1) suivante :

$$Cl_2 + OH^- \rightarrow ClO^- + H^+ + Cl^- \qquad \text{(Ré.II.1)}$$

La présence de la couleur jaune caractéristique du dichlore apparaît dans les fioles pendant le traitement et quand la réaction Ré.II.1 se produit, la solution de la fiole devient incolore. D'ailleurs, initialement au nombre de deux, comme présenté dans l'encadré vert sur la figure II.2, ces fioles contenaient beaucoup de chlore puisqu'elles possédaient une couleur jaune

foncé ; par précaution, nous avons décidé d'ajouter une troisième fiole de NaOH qui, elle, est restée incolore jusqu'à la fin du traitement pour les conditions utilisées.

En plus de cette neutralisation, pour s'assurer qu'il n'y ait pas de fuite de dichlore, un test spécifique et très sensible a été précautionneusement effectué lors de chaque processus de purification. Il s'agit d'un test basé sur la réaction de l'iodure de potassium (KI) selon la réaction (Ré.II.2) :

$$2\ KI + Cl_2 \rightarrow 2\ KCl + I_2 \qquad \text{(Ré.II.2)}$$

Toute trace de dichlore est révélée par l'apparition d'une tache brune due à la formation rapide d'I_2.

Enfin, cette purification est effectuée sous une hotte aspirante.

Les conditions de purification des MWCNTs et des DWCNTs/SWCNTs sont différentes en raison de leur type et de leur résistance associée aux traitements chimiques d'une part et d'autre part, en raison de la nature des impuretés qu'ils renferment (cf. sections B.I et B.II et B.III respectivement de ce chapitre).

- **MWCNTs**

Les échantillons de MWCNTs ont fait l'objet de travaux antérieurs dans l'équipe qui ont permis d'optimiser les conditions de purification en s'appuyant sur la technique d'analyse thermogravimétrique (ATG). Cet aspect sera détaillé dans le chapitre III, section II. 1. a). Les paramètres ajustés ont été la température et la durée du traitement. En effet, les échantillons ont été chauffés entre 800 et 1000 °C sous dichlore pendant une durée variant de 30 min à 2 h. Comme nous le verrons, une étape de traitement thermique sous N_2 a été ajoutée pour améliorer les rendements de purification.

- **DWCNTs et SWCNTs**

Pour les échantillons de DWCNTs et SWCNTs, nous avons ajouté au traitement sous dichlore, une quantité contrôlée de dioxygène à une certaine température T_{O_2} (300-900 °C), avec un débit variable compris entre 2 et 4 mL/min, pendant une durée variant de 20 min à 1 h. Après ce

traitement sous Cl_2/O_2, l'échantillon continue d'être chauffé sous dichlore seul jusqu'à une température appelée T_{Cl_2} pendant 1 h.

Pour certains traitements, nous avons fait varier la durée du palier Cl_2/O_2 pour ajuster la quantité de O_2 à la masse initiale d'échantillon brut introduite. Cette adaptation de la durée a été réalisée afin de garder un rapport O/C constant.

Nous précisons également que pour certaines conditions (cf. chapitre III), nous avons obtenu un échantillon purifié d'aspect hétérogène, bien différent de celui de la poudre brute placée dans la nacelle avant traitement (figure II.3). Nous avons ainsi deux parties distinctes. La première, située à l'entrée de la nacelle, est moins dense avec des trous entre les amas de poudre et est nommée « ent ». La seconde, plus homogène, s'étale jusqu'au fond du creuset et est référencée « sort ». Ces deux parties ont été séparées et caractérisées distinctement.

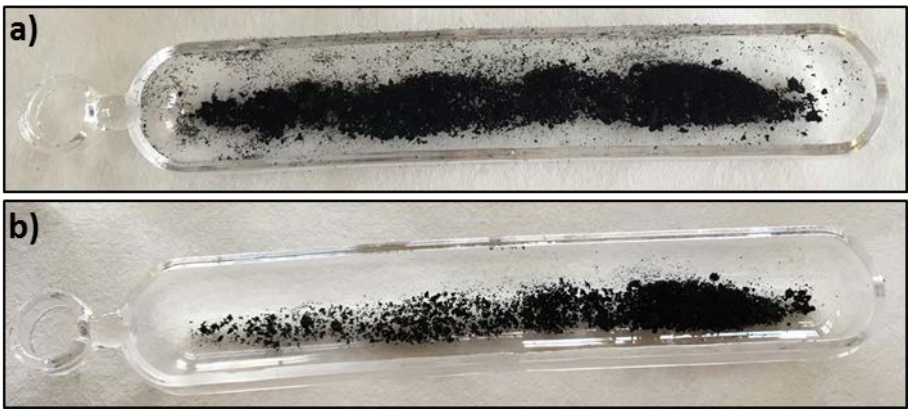


Figure II. 3 : Nacelle contenant un échantillon a) avant et b) après purification présentant un aspect hétérogène sur la longueur de la nacelle en silice

B.II Fonctionnalisation

La fonctionnalisation constitue le deuxième type de traitement chimique post-synthèse que nous avons mis en œuvre dans ce travail. Elle est particulièrement utile pour contrer le caractère hydrophobe des nanomatériaux carbonés (CNTs ou FLG). Cette problématique importante se pose lors de leur mise en application nécessitant souvent un passage en voie liquide, comme décrit dans le chapitre I, section V.2.

B.II.1 Fonctionnalisation non covalente

La fonctionnalisation non covalente consiste à recouvrir d'un tensioactif les CNTs ou le FLG pour pallier leur tendance à s'agréger et à se compacter en solution (figure II.4). En effet, cette molécule amphiphile présentant à la fois une partie polaire et une partie apolaire permet d'abaisser la tension superficielle entre les matériaux et le solvant. Ainsi, les tensioactifs adsorbés améliorent la stabilité de dispersion des nanomatériaux carbonés en augmentant leur affinité avec l'eau par exemple.

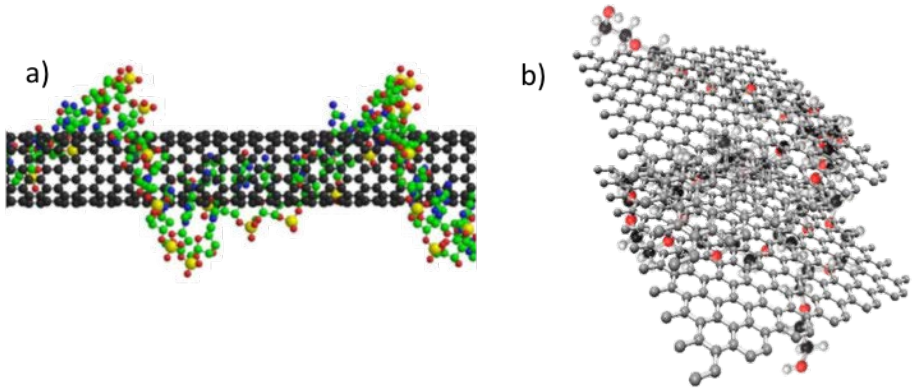


Figure II. 4 : Schémas de tensioactifs adsorbés surenroulant les nanomatériaux carbonés a) CNT et b) FLG

Pour préparer les dispersions ou nanofluides, une quantité voulue de poudre de CNTs ou de FLG a été ajoutée à un solvant, l'eau déminéralisée ou un fluide commercial à base de propylène glycol (60 % eau : 40 % propylène glycol) appelé Tyfocor LS® (noté Tyfocor dans la suite) et fourni par la société Viessmann. Dans cette société avec laquelle nous sommes en contact, ils utilisent le Tyfocor dans les panneaux solaires thermiques qu'ils commercialisent. A ces diverses solutions, trois tensioactifs non ioniques ont été ajoutés ; il s'agit du Triton X-100 ($C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_{9\text{-}10}OH$), de la gomme arabique (polysaccharide ramifié, mélange de plusieurs sucres) et du Pluronic® P-123 ($HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$).

Les formules développées de ces polymères sont présentées dans le récapitulatif de la figure II.5.

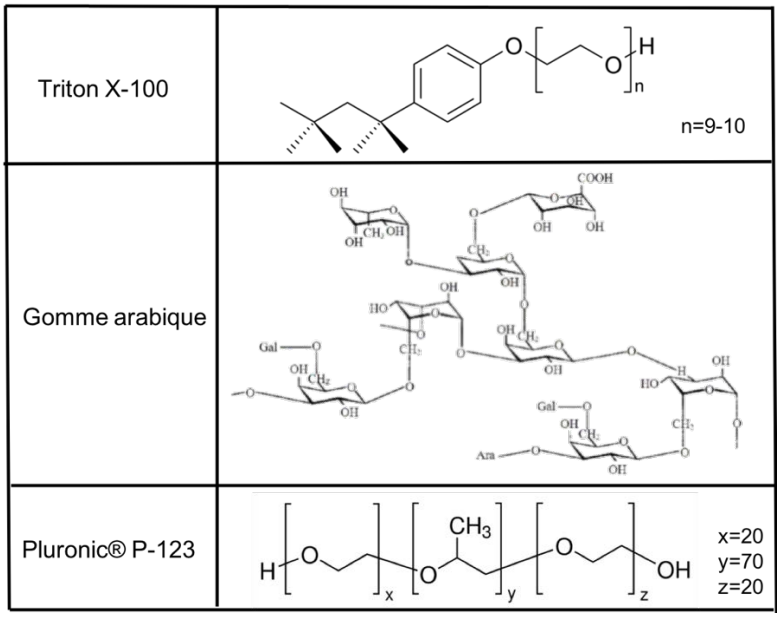


Figure II. 5 : Récapitulatif des trois tensioactifs utilisés et leur formule développée respective

B.II.2 Fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation covalente consiste à greffer sur le réseau sp^2 constituant les nanomatériaux carbonés des groupements chimiques contenant de l'oxygène (acide carboxylique, cétone, alcool…) qui amélioreront leur affinité avec les solvants aqueux et contribueront à une meilleure stabilité de dispersion. Ce type de fonctionnalisation a été mené sur les MWCNTs purifiés par la méthode au dichlore décrite dans ce chapitre partie B. I.

Le traitement a été effectué en utilisant un montage à reflux, chauffé par un bain d'huile. Dans un ballon, environ 100 mg d'échantillon purifié sont introduits dans un mélange équimolaire $KMnO_4$/NaOH 0,2 M[8] (figure II.6). Une fois le reflux atteint, la durée de la fonctionnalisation est de 40 min, durée optimisée par des travaux antérieurs réalisés au sein de l'équipe. La solution est ensuite refroidie à température ambiante avant de réduire l'excès de $KMnO_4$ en milieu acide par un ajout de 3 g de sulfite de sodium (Na_2SO_3) et de 35 mL d'une solution de H_2SO_4 1 M. La réussite de cette étape est confirmée par le changement de couleur de la solution,

du brun au noir. Enfin, le mélange a été filtré sur une membrane (Merck Millipore, 0,45 µm) et lavé dans un premier temps par une solution d'HCl 4N puis à l'eau jusqu'à obtention d'un pH neutre. Le solide récupéré est séché à l'étuve pendant une nuit à 50 °C.

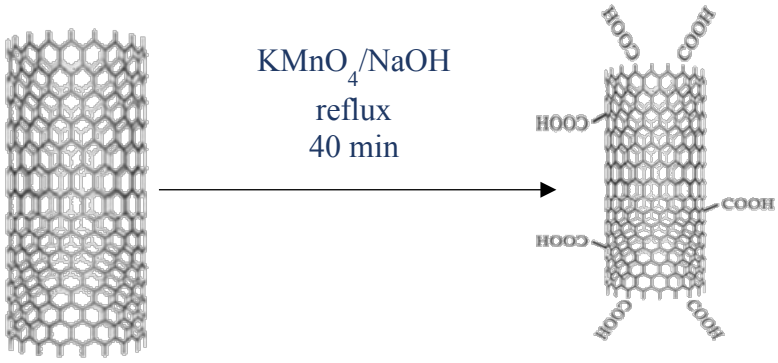


Figure II. 6 : Schéma illustrant la fonctionnalisation covalente utilisée

B.III Préparation des dispersions

La sonotrode est un appareil fréquemment requis pour briser les liaisons très fortes au sein de matériaux carbonés dans le but d'homogénéiser leur dispersion. En effet, cette pièce métallique soumise à de l'ultrason restitue cette énergie vibratoire dans un milieu.
L'appareil utilisé est un modèle Vibra cell 75042 équipé d'un générateur ultrasonique relié à un transducteur piézo-électrique. Le programme utilisé suit un mode pulsé avec une phase de sonication de 2 sec et une phase de relaxation de 1 sec. Nous avons travaillé à 30 % de la puissance maximale de l'appareil, soit à 150 W, pendant 1 h en 4 fois 15 min afin de limiter l'élévation de température des échantillons.

Partie II.C – Techniques expérimentales

C.I Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température lorsque celui-ci est sous une atmosphère

gazeuse contrôlée (air, He, Ar, N_2 etc). C'est une méthode fréquemment utilisée pour connaître la composition d'un matériau, son taux de composés organiques ou minéraux ou encore sa température de dégradation ou d'oxydation en observant sa variation de masse.
Pour notre travail, cette technique de caractérisation a été utilisée de façon quasi-systématique. L'appareil d'ATG que nous avons utilisé est un Setaram Setsys evolution 1750 qui présente l'avantage d'être couplé à un spectromètre de masse (MS) de modèle Pfeiffer GSD 301C Vacuum Omnistar.
Pour nos mesures, environ 5 mg de l'échantillon en poudre est placé dans un creuset en platine suspendu à une micro-balance de haute précision, introduit dans la chambre d'analyse.

Nous avons réalisé deux types d'analyses :

- La combustion de toutes les espèces carbonées (CNTs y compris) sous air sec reconstitué aboutissant à la détermination de la quantité d'impuretés métalliques résiduelles et de la température de combustion des espèces carbonées. Pour éviter toute contamination ou trace d'humidité, la chambre d'analyse est purgée sous air sec pendant une heure.
- La désorption, sous gaz inerte, de groupes ou de molécules se dégradant thermiquement ; les CNTs étant stables dans ces conditions. Couplé à la spectrométrie de masse (ATG-MS), ce type d'analyse permet d'évaluer le taux de fonctions greffées lors de nos traitements de fonctionnalisation et de leur nature. Dans ce cas, nous avons utilisé l'hélium (He, Alphagaz 2, $O_2 < 0,1$ ppm mole) comme gaz porteur. Pour garantir la qualité de l'atmosphère d'analyse avant de lancer une acquisition, deux cycles de purge/remplissage sont effectués en atteignant un bon vide (jusqu'à $P = 10^{-3}$ mbar).

Notre étude s'effectue en chauffant de 20 °C à 900 °C avec une rampe de 5 °C/min. Puis, l'échantillon est refroidi jusqu'à température ambiante avec une rampe de 20 °C/min. Enfin, un palier à 20 °C est maintenu pendant 10 min pour attendre que le four récupère la consigne, avant l'arrêt complet du programme.

Les thermogrammes obtenus représentent la variation de masse de chacun de nos échantillons (en %) en fonction de la température (en °C). Nous pouvons noter que les 5 mg de poudre de CNTs introduits dans le creuset sont représentatifs de l'ensemble de l'échantillon et qu'une grande rigueur a été requise pour la compréhension des profils obtenus. Dans une partie

importante de mon travail de thèse, nous nous sommes intéressés à des échantillons bien purifiés qui contenaient donc une très faible quantité de résidus minéraux (cendres). Nous nous sommes alors aperçus que toute correction apportée, et néanmoins nécessaire, modifiait la quantité d'impuretés résiduelles. Ces dernières correspondent à la masse résiduelle à haute température (typiquement > 700°C) après combustion des espèces carbonées. Les deux corrections des données brutes que nous avons effectuées (i) et ii)) afin de comparer le plus rigoureusement possible les échantillons sont explicitées ci-après.

i) le creuset vide plongé dans un volume d'air subit comme tous les objets placés dans un fluide, la poussée d'Archimède. Lorsqu'il est soumis à la même montée en température que celle de nos échantillons, celui-ci prend de la masse (environ 60 µg) comme le montre le thermogramme de la figure II.7. Cette variation a été prise en compte dans le traitement des données. La perte de masse enregistrée brute a donc tout d'abord été soustraite de la variation de masse du creuset vide qui a subi le même programme de température (nommée blanc).

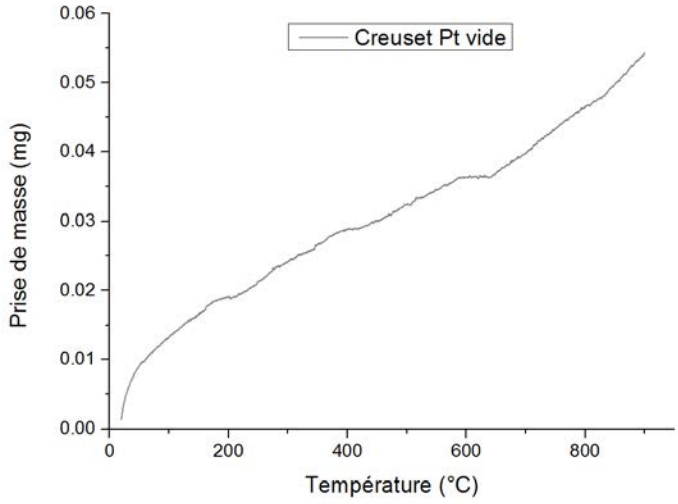


Figure II. 7 : Thermogramme représentant l'évolution de la masse du creuset vide avec la montée en température (blanc)

ii) selon les échantillons, une perte de masse de plusieurs %m (et jusqu'à 10 %m) a lieu dans une gamme de températures basses, comprises entre 50 et 80 °C. Cette perte de masse a pu être observée sur certains échantillons plus systématiquement et son origine est attribuée à une désorption de l'échantillon. Même si nous pensons qu'il s'agit probablement d'eau, nous n'avons pas de certitude de la nature exacte des molécules désorbées. Néanmoins, afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux et parce que cette perte de masse à basse

température ne fait pas partie de la partie solide des échantillons, nous avons effectué une correction des données pour s'affranchir de cette désorption.

Ainsi, si nous considérons x_i, la masse due à la désorption (en %) (perte de masse comptée positivement) et D_{mb} la variation de masse corrigée du blanc (en %). Nous précisions que D_{mb} a été obtenue en prenant la variation de la masse de l'échantillon (en mg) à laquelle nous soustrayons le blanc. Cette valeur est ensuite convertie en pourcentage en la divisant par la masse de l'échantillon donnée (et en multipliant par 100).

La variation de masse de notre échantillon Dm est alors calculée par l'équation Eq.II.1.

$$D_m = \frac{D_{mb} + x_i}{1 - (x_i/100)} \qquad \text{(Eq.II.1)}$$

La figure II.8 montre un exemple de thermogrammes sur des échantillons de SWCNTs avant et après cette correction. Nous obtenons alors une courbe dont la perte de masse est uniquement due à notre échantillon. Le zoom sur le plateau en fin de programme révèle que le pourcentage d'impuretés résiduel est légèrement supérieur pour la courbe corrigée (+ 0,5 %). Ainsi, il est possible que notre correction effectuée surestime la teneur en particules minérales sous leur forme oxydée restant dans nos échantillons par rapport à d'autres travaux.

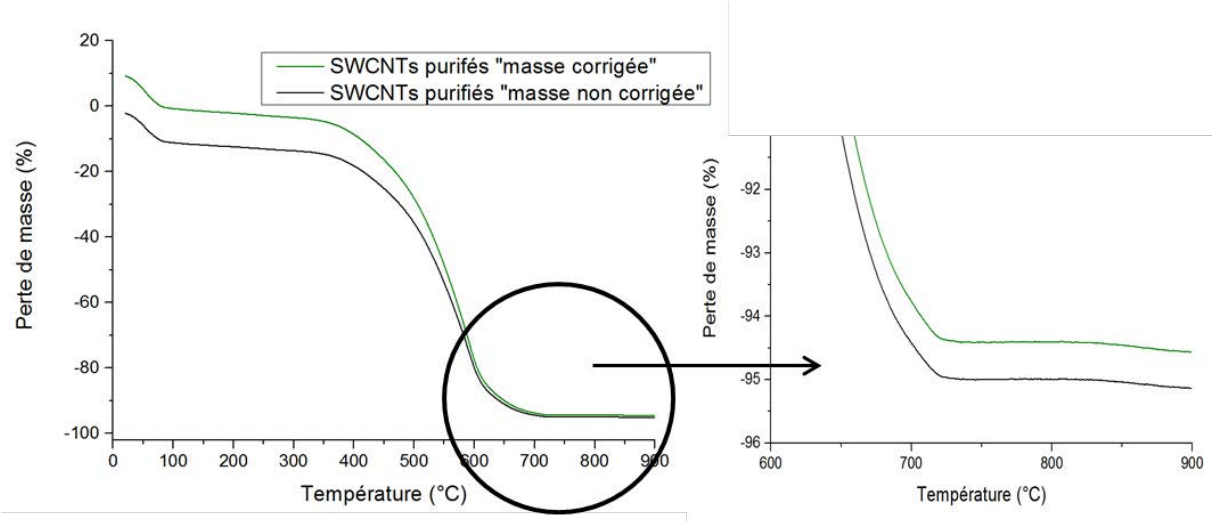


Figure II. 8 : Exemples de thermogrammes d'un échantillon de SWCNTs purifiés perdant une quantité non négligeable de sa masse au-dessous de 100°C avant correction et b) après correction

La température de combustion des espèces carbonées qui peut différer selon la nature, la qualité structurale et la présence d'impuretés métalliques est également un paramètre auquel nous nous sommes intéressés. Elle est relevée au point d'inflexion de la perte de masse principale de l'échantillon. En pratique, pour la déterminer, nous utilisons la dérivée de la perte de masse par rapport au temps (mg/min) (figure II.9).

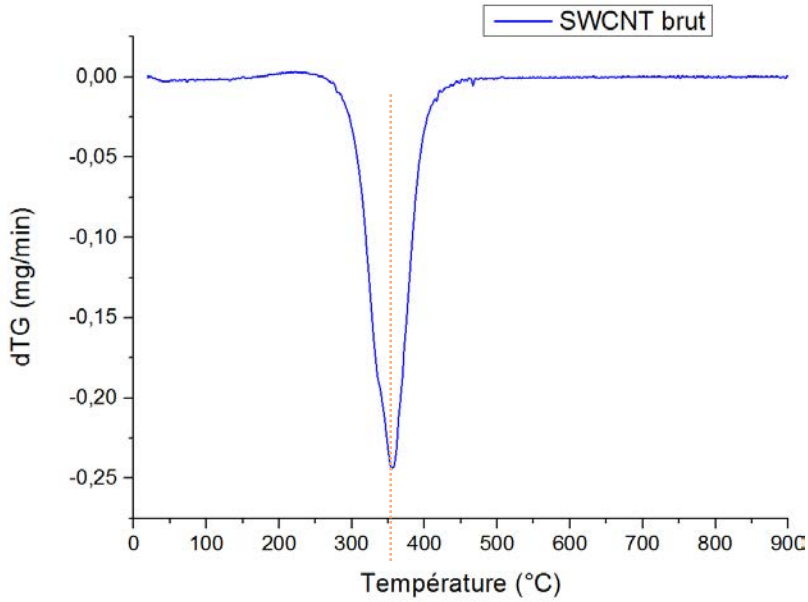


Figure II. 9 : Exemple de thermogramme représentant la dérivée de la perte de masse d'un échantillon de SWCNTs bruts pour une détermination précise de la température de combustion (trait en pointillés orange)

C.II Microscopie optique et électronique

C.II.1 Microscopie optique

Le microscope optique est un instrument d'optique muni de façon classique d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et de séparer les détails de cette image pour qu'il soit observable par l'œil humain. Ces deux capacités définissent respectivement la puissance optique et le pouvoir de résolution du microscope. Les observations ont été réalisées par un microscope optique Olympus TH4-200 BXS1 en utilisant l'objectif x10. Cette technique nous donne une idée intéressante de la qualité de la dispersion de nanomatériaux carbonés dans un fluide. Pour réaliser les observations, une goutte de solution

a été prélevée à l'aide d'une pipette Pasteur puis déposée sur une lame mince recouverte d'une lamelle (22 mm x 22 mm). Les CNTs et le graphène étant très absorbants, leur agrégation donne des masses très sombres et des images contrastées (figure II.10 (a)). Dans le cas d'une bonne dispersion, les images obtenues sont homogènes (figure II.10 (b)).

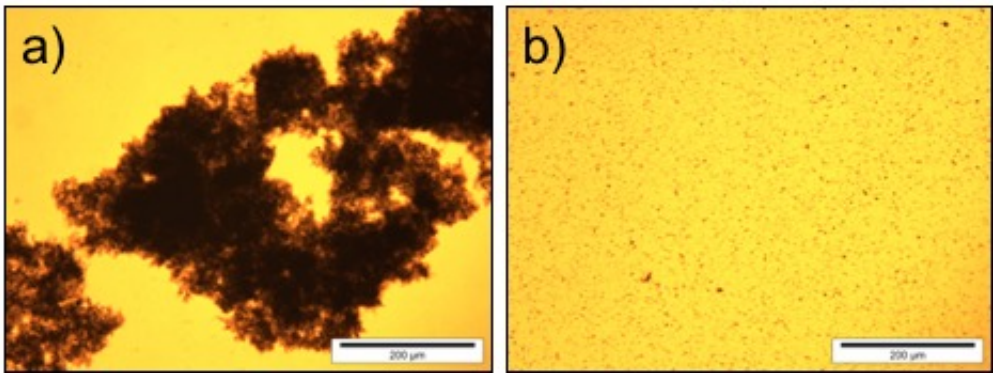


Figure II. 10 : Images typiques de dispersions de CNTs dans un fluide a) de mauvaise qualité b) de bonne qualité

C.II.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser des nanomatériaux en offrant une vue d'ensemble (sur plusieurs microns). Il s'agit d'une technique utilisée afin d'obtenir des images agrandies (grossissement compris entre 50 000 et 350 000) et de haute résolution (0,4 à 20 nm) de la surface d'une large gamme de matériaux et ainsi de déduire des caractéristiques morphologiques, taille, diamètre ou encore aspect de surface. Un faisceau d'électrons accéléré sous vide balaie l'échantillon et l'interaction électron-matière conduit à des particules réémises. Une fois détectées et interprétées, ces particules appelées électrons secondaires dans le mode classique d'observation, servent à imager la topographie de surface de l'échantillon étudié.

L'appareil utilisé est un MEB Philips/FEI XL30 S-FEG disponible en libre-service (après formation) au Centre de Compétences C3M de l'IJL. Une dispersion peu concentrée du matériau dans l'éthanol est réalisée et passée aux ultrasons au préalable. Une goutte de cette dispersion est ensuite déposée sur un porte-échantillon en Inox avant d'être introduit dans la chambre d'analyse. Les images sont réalisées en mode Haute Résolution (HR) ou Ultra Haute Résolution (UHR).

C.II.3 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est un puissant outil de caractérisation structurale locale des nanomatériaux permettant notamment de caractériser les défauts, les limites des grains… Un faisceau d'électron émis par effet Joule en chauffant un filament de tungstène est accéléré à une tension comprise entre 50 kV et 200 kV et traverse la couche mince de matériau. De cette interaction, il en résulte une émission de divers types de particules analysées selon un mode d'imagerie précis. L'image est formée en sélectionnant par le diagramme objectif suffisamment grand, le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. On obtient un contraste de phase qui dépend du numéro atomique de l'espèce chimique. Ainsi, les particules légères qui diffusent peu, donc qui transmettent bien les électrons apparaissent claires ; c'est le cas des nanomatériaux carbonés. A l'inverse, celles qui diffusent beaucoup comme les impuretés métalliques seront très sombres.

L'appareil utilisé est un JEM-ARM 200F à cathode froide corrigé à la fois en image et en sonde. Les images ont été acquises par Dr. J. Ghanbaja au centre de compétences 3M de l'IJL. Avec une résolution spatiale exceptionnelle de 0,1 nm, ce microscope permet ainsi d'avoir accès à la structure d'un matériau à l'échelle atomique. Pour l'observation de nos nanomatériaux carbonés, nous avons utilisé le mode champ clair dans une gamme de grossissements comprise entre 300 000 et 2 M. Selon le même protocole que pour le MEB, une goutte d'une dispersion du composé à analyser, préalablement passée au bain à ultrasons est déposée sur une grille sur laquelle est déposé un film de carbone à trous (200 mesh size). L'échantillon est soumis à une tension d'accélération de 80 kV (au lieu de 200 kV) pour limiter l'endommagement de l'échantillon sous le faisceau pendant l'acquisition des images. De façon systématique, plusieurs zones de l'échantillon sont observées à différents grossissements pour en obtenir une vision d'ensemble et représentative au détail et environ une trentaine d'images ont été effectuées sur chaque échantillons. Dans ce manuscrit, les images sélectionnées sont représentatives de l'échantillon analysé.

C.III Spectroscopies

C.III.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, du nom de l'indien Sir C.V. Raman, prix Nobel de physique en 1930 est une technique de spectroscopie vibrationnelle de diffusion. Lorsqu'un échantillon est éclairé par un laser, des photons Raman sont émis par le biais du phénomène de diffusion inélastique de la lumière, échange d'énergie lumière-matière. Le gain ou la perte d'énergie de photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents est traduit sur les spectres Raman par un décalage en fréquence caractéristique ; celui-ci correspond à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels des édifices atomiques constituant l'échantillon analysé.

Les nanomatériaux carbonés et particulièrement les nanotubes de carbone sont très intéressants à étudier car ils possèdent différents modes de vibration mais surtout un caractère résonnant confié par leur unidimensionnalité. Il n'existe pas de rapport linéaire entre la composition de l'échantillon et le signal. En effet, le signal des CNTs est très exacerbé par rapport à celui des impuretés carbonées qu'ils contiennent, ce qui permet d'obtenir une caractérisation spécifique des nanotubes. Grâce à cette technique, nous pouvons analyser et comprendre les phénomènes se déroulant uniquement sur les CNTs sans être perturbés par la présence des impuretés carbonées.

Dans la gamme de fréquence où nous nous sommes placés (entre 100 et 2000 cm^{-1}), les CNTs possèdent différents modes de vibration auxquels nous nous sommes intéressés.

→ Aux plus bas nombres d'onde entre 100 et 400 cm^{-1}, nous trouvons le mode de respiration radial appelé **RBM** (pour l'anglais Radial Breathing Mode). Il correspond au déplacement atomique en phase de tous les atomes de carbone selon une symétrique radiale. La fréquence de ce mode peut être reliée au diamètre des CNTs « d » en nm.

Pour les SWCNTs[9], la relation est de type :

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B \qquad \text{(Eq.II.2)}$$

Avec ω_{RBM} : la fréquence des RBM (cm^{-1})

A et B des constantes avec A = 234 cm^{-1}.nm et B = 10 cm^{-1}

Pour les DWCNTs[10] : la relation diffère pour les CNTs internes et externes.

Elle est de type : $\omega_{RBM} = \frac{A_{int}}{d}$ (Eq.II.3) pour les diamètres internes

et sous la forme : $\omega_{RBM} = \frac{A_{int}}{d} + B_{ext}$ (Eq. II.4) pour les diamètres externes.

Avec A_{int} = 228 cm^{-1}.nm et A_{ext}= 204 cm^{-1}nm et B_{ext} = 27 cm^{-1}

→ Le deuxième situé à partir de 1300 cm^{-1} est la bande caractéristique des défauts ou du désordre sp^3 (appelée **bande D**) apparaissant dans des matériaux dont l'hybridation est de type sp^2 tels le graphite, les CNTs ou encore le graphène. L'intensité de cette bande augmente lorsque les défauts sont plus nombreux dans l'échantillon[11].

→ Le troisième est un mode de vibration tangentielle représenté par la **bande G** se situant vers 1590 cm^{-1}. Il correspond en effet aux échantillons n'ayant pas subi de modification de leur structure, qui conservent leur réseau graphitique (d'où l'appellation bande G) et est ainsi caractéristique des vibrations de la double liaison C=C.

Par conséquent, une façon classique de caractériser la qualité structurale des matériaux est d'utiliser le rapport des intensités de la bande D et de la bande G (noté I_D/I_G). De cette façon, nous avons pu évaluer l'endommagement des nanomatériaux carbonés utilisés après les différents traitements post-synthèse que nous leur avons appliqués (purification et fonctionnalisation …).

L'appareil utilisé pour notre travail est un spectromètre micro-Raman LabRAM HR 800 situé au Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC) à Metz en collaboration avec Dr. J. Gleize. Pour l'analyse, une goutte d'une dispersion du matériau dans l'éthanol est déposée sur une lame de verre. Une lumière incidente monochromatique (de longueur d'onde λ = 632,8 nm ou λ = 514,5 nm) a été envoyée sur nos échantillons à travers l'objectif x50. Le signal Raman est obtenu par une caméra optique et l'intensité du faisceau laser est atténuée grâce à un filtre qui protège les nanomatériaux utilisés d'une surchauffe qui viendrait les dégrader. La puissance utilisée est alors de 0,25 $mW.\mu m^{-2}$. Pour chaque échantillon analysé, nous obtenons un spectre caractéristique de la zone étudiée ; au moins 3 spectres ont été enregistrés, ce nombre pouvant être supérieur en fonction de la

dispersion des résultats. Pour le traitement des données, après avoir soustrait une ligne de base, les rapports I_D/I_G sont calculés à partir des hauteurs respectives de la bande D et de la bande G.

C.III.2 Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infra-rouge (IR) est une technique vibrationnelle comme la spectroscopie Raman mais d'absorption au lieu de diffusion.
Lorsque l'échantillon est irradié par un faisceau, l'interaction lumière-matière se caractérise ici par la quantité de rayonnement absorbée par l'échantillon grâce aux vibrations moléculaires ; ceci est possible car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique (à partir de 2200 jusqu'à 8000 nm).

Les analyses ont été effectuées grâce à un spectromètre Agilent 680 avec Dr. T. Gries à la plateforme « Spectroscopies et Microscopies des Interfaces » de l'IJL. Un mélange homogène poudre de nanomatériaux carbonés/bromure de potassium (KBr) a été réalisé pour réaliser des pastilles de diamètre 13 mm à l'aide d'une presse en appliquant une pression de 300 bars. Une concentration de 0,1 %m en nanomatériaux carbonés a été choisie comme optimale pour nos échantillons. Les spectres ont été enregistrés sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}, avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1}. Pour garantir la reproductibilité des résultats, 50 scans ont été additionnés pour chaque spectre. Sur chacun d'entre eux, est représentée la transmittance (pourcentage de lumière transmis à une longueur d'onde donnée) en fonction du nombre d'onde. Des bandes d'absorption caractéristiques sont alors identifiées, bandes pour lesquelles la transmittance est faible puisque le rayonnement est absorbé.

C.III.3 Spectroscopie d'absorbance UV proche Infra-Rouge

La spectroscopie d'absorbance UV proche Infra-Rouge (UV-NIR de l'anglais Ultra-Violet - Near Infra-Red) est également une technique vibrationnelle d'absorption, son domaine de longueurs d'onde s'étend de 1200 à 2200 nm. Le principe est alors similaire à celui dans le domaine de l'infra-rouge comme décrit à la section C.III.2.
Cette technique permet une analyse semi-quantitative en s'intéressant aux transitions interbandes des SWCNTs, souvent utilisée entre autres pour évaluer l'effet d'une chimie

covalente ou ionique sur la structure de bandes[12] ou pour juger l'efficacité d'une méthode de purification[13].

Dans notre étude, elle nous a été nécessaire pour déterminer la pureté relative d'un de nos échantillons de SWCNTs purifiés par rapport à l'échantillon brut correspondant. Ces derniers été préparés selon la méthode reportée dans les travaux de Itkis et collaborateurs[14]. Brièvement, 10 mg de poudre de SWCNTs ont été ajoutés à 20 mL de N,N-diméthylformamide (DMF). Après 10 min d'ultrasons, les solutions sont diluées dix fois pour obtenir une couleur gris clair. Le surnageant a été prélevé sans centrifugation afin que la partie analysée soit représentative de l'échantillon.

Les analyses ont été effectuées grâce à un spectromètre Cary 6000i UV-Vis-NIR de Agilent avec Dr. M. Dossot à la plateforme "Spectroscopies et Microscopies des Interfaces" du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME, à Nancy). Après récupération des données, nous nous sommes intéressés aux transitions S_{22} (énergie de transition correspondant aux CNTs semiconducteurs). En effectuant le rapport de l'aire correspondant uniquement à la contribution des impuretés carbonées AA(S) sur l'aire totale AA(T) (aires visualisées sur la figure II.11), nous obtenons deux valeurs que nous comparons pour avoir une indication de la pureté relative de notre échantillon.

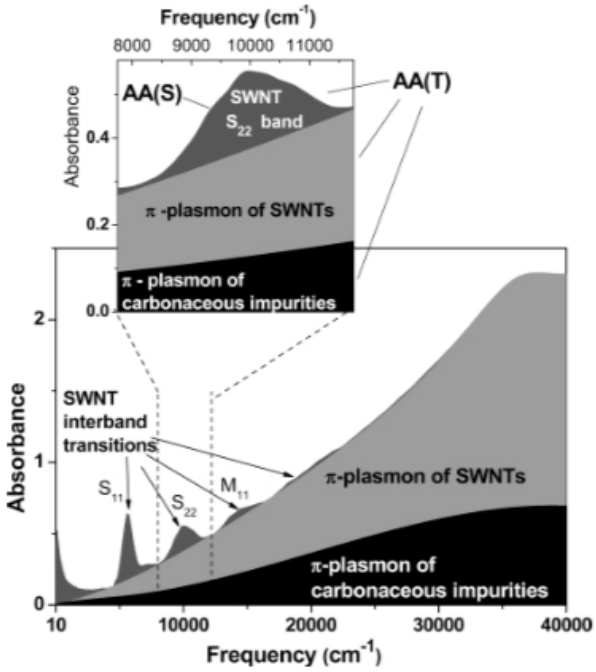


Figure II. 11 : Exemple de spectre électronique obtenu pour un échantillon de SWCNTs avec les différentes transitions (dont S_{22}) et aires AA (S) et AA (T)[14]

C.III.4 Spectroscopie Auger et de photo-électrons X

C.III.4 a) Spectroscopie d'électrons Auger

La spectroscopie d'électrons Auger (AES pour l'anglais Auger Electron Spectroscopy) est une technique analytique sensible aux surfaces utilisant un faisceau de photons ou d'électrons comme source primaire d'énergie, la plus utilisée étant toutefois la source électronique puisque plus intense. Les atomes, excités par le faisceau deviennent libres et entraînent par leur désexcitation l'éjection d'un de leurs électrons de cœur. L'AES repose sur des transitions énergétiques tabulées. L'état initial d'une transition Auger est obtenu par ionisation d'un atome sur une orbitale de cœur. Cet état peut suivre deux voies concurrentielles pour se désexciter : l'électron peut passer d'une orbitale d'énergie supérieure à une orbitale vacante d'énergie inférieure. Cette transition s'accompagne d'une émission de rayons X caractéristique (radiative), c'est le phénomène de fluorescence X. Le deuxième cas constitue la désexcitation Auger (non radiative). En provenant d'une orbitale d'énergie supérieure et en occupant celle vacante d'énergie inférieure, l'électron fournit de l'énergie à un autre électron qui est éjecté. La spectroscopie Auger est une technique de surface puisque l'énergie primaire incidente est dissipée dans le matériau, la diffusion inélastique étant très importante à haute énergie. Seuls les électrons provenant des couches les plus superficielles peuvent alors survivre jusqu'à leur éjection dans le vide et ainsi être récoltés par un détecteur. Ainsi, les énergies cinétiques des électrons Auger émis sont caractéristiques des éléments présents à une profondeur maximale de 30 nm (correspondant une zone d'analyse équivalente à trois fois le libre parcours moyen de l'électron). Cette technique est très sensible au chlore, elle est ainsi particulièrement bien adaptée à l'analyse de nos échantillons[15].

Les analyses AES ont été effectuées sur le Tube DAUM de l'IJL avec Pr. S. Andrieu et L. Pasquier. La poudre de CNTs à analyser a été déposée sur la partie adhésive d'un scotch carbone fixé par du scotch cuivre à un porte-échantillon circulaire en molybdène, appelé molybloc. Celui-ci est introduit dans la chambre d'analyse où le vide est effectué par étapes jusqu'à obtention d'une pression de 10^{-11} bars par une pompe ionique. Un faisceau d'électrons primaires d'énergie 2500 eV bombarde l'échantillon et un détecteur cylindrique d'une résolution de 1 eV est utilisé pour la collecte des données.

C.III.4 b) Spectroscopie photoélectronique par rayons X

La spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS pour l'anglais X-ray photoelectron spectroscopy) est une technique d'analyse voisine de l'AES. En effet, elle s'intéresse à la composition chimique de surface d'un matériau par le biais de l'interaction entre une source d'énergie incidente et la matière. Néanmoins, pour cette technique, la source primaire est un faisceau de rayons X monochromatiques irradiant l'échantillon et entrainant l'émission de photoélectrons dont les énergies sont caractéristiques des éléments situés dans la zone étudiée. En effet, l'énergie incidente hν envoyée sur les atomes du matériau les rend instables. Les électrons quittent alors l'orbitale dans laquelle ils se trouvent avec une certaine énergie, dite cinétique E_c. Enfin, après avoir traversé la matière, ils sont propulsés dans le vide vers le détecteur où ils sont collectés et analysés en fonction de leur E_c. Enfin, c'est en utilisant la relation sur laquelle la technique de l'XPS repose : $h\nu = E_c + E_L$ que l'on détermine l'énergie de liaison E_L caractéristique de chaque atome dont est issu l'électron recueilli.

C'est une technique très utilisée puisqu'elle permet de déterminer l'état chimique d'un élément en plus d'être sensible à son environnement. C'est pourquoi, elle nous a été indispensable pour sonder le chlore greffé sur les CNTs que nous avons purifiés[16]. Toutefois ceci est possible en extrême surface ; la profondeur analysée est d'environ 5 nm. Cette valeur peut être augmentée à condition d'incliner le porte-échantillon à 30 ° pour augmenter le libre parcours moyen.

Les analyses XPS ont été collectées par un spectromètre Kratos Axis Ultra du groupe anglais Kratos Analytical, équipé d'une source monochromatique d'Al K_α (1486,6 eV). Les mesures d'XPS ont été réalisées à la plateforme "Spectroscopies et Microscopies des Interfaces" du LCPME, à Nancy par Dr. M. Mallet et M. A. Renard.

Tous les spectres ont été enregistrés à un angle de 90 ° avec une surface analysée d'environ 0,7 x 0,3 mm. Les spectres de criblage ont été acquis avec un pas de 1 eV et un analyseur d'électrons d'énergie minimum de 160 eV. Pour les régions d'intérêt nécessitant une haute résolution, le pas d'énergie est plus petit 0,1 eV et l'analyseur collecte des électrons arrivant avec une énergie plus basse, jusqu'à 20 eV ; la résolution de l'appareil étant inférieure à 0,5 eV. Les données ont été paramétrées par des gaussiennes/lorentziennes (70/30) après soustraction du bruit de fond.

C.IV Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées avec un magnétomètre à SQUID-VSM (de l'anglais : Superconducting Quantum Interference Device : détecteur supraconducteur à interférence quantique–Vibrating Sample Magnetometer : magnétomètre à échantillon vibrant) et ont été acquises et traitées en collaboration avec Dr. C. Bellouard au centre de compétences Magnétisme de l'IJL.

De façon générale, un magnétomètre est un appareil qui sert à mesurer l'intensité, la direction d'un champ magnétique ou l'aimantation d'un échantillon. Ce dernier est soumis à un champ magnétique délivré par une bobine supraconductrice (pouvant créer un champ magnétique de 7 T), l'échantillon est suspendu à une canne et se déplace le long de l'axe dans des bobines de détection. Le mouvement de l'échantillon perturbe le champ et la variation du flux magnétique (proportionnelle au moment magnétique) est détectée par un effet Josephson (SQUID). Le SQUID se comporte comme un convertisseur flux-tension. Ce système est sensible à de très faibles changements de flux (jusqu'à 10^{-10} Oe). En effet, les magnétomètres à SQUID-SVM sont actuellement les plus performants pour mesurer une aimantation avec une résolution de 10^{-8} emu. De plus, l'aimantation d'un matériau est mesurable pour de larges intervalles de température (2-1000 K).

Ces appareils sont typiquement dédiés aux études des matériaux magnétiques dont au moins une des dimensions est nanométrique ou pour des matériaux massifs ou poudres de très faible aimantation ; ils sont alors parfaitement conçus pour nos échantillons de CNTs pour lesquels nous souhaitons déterminer précisément la nature et la quantité d'impuretés métalliques magnétiques résiduelle.

Concernant la préparation de l'échantillon à analyser, elle consiste à verser quelques milligrammes de poudre de CNTs dans une gélule qui sera ensuite insérée dans une paille. Avant toute mesure, un contrôle du champ rémanent de la bobine est effectué avec un étalon paramagnétique (palladium). Après centrage de l'échantillon et vérification des mesures obtenues en chambre ouverte à pression atmosphérique, le programme de mesure est lancé en fonction du champ et/ou de la température.

Références

(1) Flahaut, E.; Bacsa, R.; Peigney, A.; Laurent, C. Gram-Scale CCVD Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chemical Communications* **2003**, No. 12, 1442. https://doi.org/10.1039/b301514a.
(2) Nikolaev, P. Gas-Phase Production of Single-Walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide: A Review of the HiPco Process. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, *4* (4), 307–316. https://doi.org/10.1166/jnn.2004.066.
(3) Bronikowski, M. J.; Willis, P. A.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. 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* **2001**, *19* (4), 1800–1805. https://doi.org/10.1116/1.1380721.
(4) Remy, E.; Cahen, S.; Malaman, B.; Ghanbaja, J.; Bellouard, C.; Medjahdi, G.; Desforges, A.; Fontana, S.; Gleize, J.; Vigolo, B.; et al. Quantitative Investigation of Mineral Impurities of HiPco SWCNT Samples: Chemical Mechanisms for Purification and Annealing Treatments. *Carbon* **2015**, *93*, 933–944. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.015.
(5) Charron, G.; Mazerat, S.; Erdogan, M.; Gloter, A.; Filoramo, A.; Cambedouzou, J.; Launois, P.; Rivière, E.; Wernsdorfer, W.; Bourgoin, J.-P.; et al. Insights into the Mechanism of the Gas-Phase Purification of HiPco SWNTs through a Comprehensive Multi-Technique Study. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33* (6), 1211. https://doi.org/10.1039/b900373h.
(6) Mercier, G.; Hérold, C.; Marêché, J.-F.; Cahen, S.; Gleize, J.; Ghanbaja, J.; Lamura, G.; Bellouard, C.; Vigolo, B. Selective Removal of Metal Impurities from Single Walled Carbon Nanotube Samples. *New Journal of Chemistry* **2013**, *37* (3), 790. https://doi.org/10.1039/c2nj41057e.
(7) Desforges, A.; Bridi, A. V.; Kadok, J.; Flahaut, E.; Le Normand, F.; Gleize, J.; Bellouard, C.; Ghanbaja, J.; Vigolo, B. Dramatic Enhancement of Double-Walled Carbon Nanotube Quality through a One-Pot Tunable Purification Method. *Carbon* **2016**, *110*, 292–303. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.033.
(8) Chen, J.; Chen, Q.; Ma, Q. Influence of Surface Functionalization via Chemical Oxidation on the Properties of Carbon Nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *370* (1), 32–38. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.073.
(9) Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Filho, A. G. S.; Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Characterizing Carbon Nanotube Samples with Resonance Raman Scattering. *New Journal of Physics* **2003**, *5*, 139–139. https://doi.org/10.1088/1367-2630/5/1/139.
(10) Levshov, D.; Than, T. X.; Arenal, R.; Popov, V. N.; Parret, R.; Paillet, M.; Jourdain, V.; Zahab, A. A.; Michel, T.; Yuzyuk, Yu. I.; et al. Experimental Evidence of a Mechanical Coupling between Layers in an Individual Double-Walled Carbon Nanotube. *Nano Letters* **2011**, *11* (11), 4800–4804. https://doi.org/10.1021/nl2026234.
(11) Dillon, A. C.; Parilla, P. A.; Alleman, J. L.; Gennett, T.; Jones, K. M.; Heben, M. J. Systematic Inclusion of Defects in Pure Carbon Single-Wall Nanotubes and Their Effect on the Raman D-Band. *Chemical Physics Letters* **2005**, *401* (4–6), 522–528. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.11.104.
(12) Itkis, M. E.; Niyogi, S.; Meng, M. E.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Haddon, R. C. Spectroscopic Study of the Fermi Level Electronic Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2002**, *2* (2), 155–159. https://doi.org/10.1021/nl0156639.
(13) Sen, R.; Rickard, S. M.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. Controlled Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Films by Use of Selective Oxidation and Near-IR Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (22), 4273–4279. https://doi.org/10.1021/cm0342997.
(14) Itkis, M. E.; Perea, D. E.; Jung, R.; Niyogi, S.; Haddon, R. C. Comparison of Analytical

Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (10), 3439–3448. https://doi.org/10.1021/ja043061w.
(15) Prodromides, A. E.; Scheuerlein, C.; Taborelli, M. The Characterisation of Non-Evaporable Getters by Auger Electron Spectroscopy: Analytical Potential and Artefacts. *Applied Surface Science* **2002**, *191* (1–4), 300–312. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00222-2.
(16) Pełech, I.; Narkiewicz, U.; Moszyński, D.; Pełech, R. Simultaneous Purification and Functionalization of Carbon Nanotubes Using Chlorination. *Journal of Materials Research* **2012**, *27* (18), 2368–2374. https://doi.org/10.1557/jmr.2012.243.

Chapitre III. Purification de nanotubes de carbone multi-parois

Nous nous intéressons dans ce chapitre aux MWCNTs. Ce type de nanotubes est intéressant puisqu'il est facilement produit en grande quantité, il est de ce fait transférable à grande échelle. Les MWCNTs (modifiés ou non) sont actuellement vendus et incorporés dans des matériaux ou des dispositifs pour des applications en raison de leur coût de production raisonnable. Souvent produits par CVD, les échantillons issus de la synthèse contiennent des impuretés métalliques venant des catalyseurs et/ou du support utilisés. Pour ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'élimination de ces impuretés.

I. Description des MWCNTs bruts et de leurs impuretés

Avoir une idée précise de la structure, de la morphologie et de la composition de l'échantillon avec lequel nous travaillons permet de mieux appréhender le type et les conditions des traitements de purification à effectuer. Pour cela, une caractérisation poussée de ce matériau grâce à des techniques complémentaires couplées a été effectuée.
Comme déjà mentionné dans le chapitre II (section I), l'échantillon brut de MWCNTs (noté MBrut) utilisé dans ce travail est commercial (référencé NC7000™ par la société Nanocyl SA) et est issu d'une synthèse CCVD suite à laquelle il reste des impuretés provenant du lit catalytique utilisé : un mélange de fer et de cobalt sur un support en alumine.

Les images de MET permettent une visualisation de la morphologie de l'échantillon de MWCNTs utilisé. La figure III.1 (a) montre l'aspect de l'échantillon post-synthèse (MBrut) sous forme de nanofils enchevêtrés contenant des impuretés métalliques généralement situées dans le canal central ; ces dernières se présentent sous la forme de particules sombres, repérées par un cercle rouge sur l'image. A plus fort grossissement, nous pouvons distinguer le canal central d'un MWCNT avec ses parois multiples (figure III.1 (b)). Nous avons pu observer sur plusieurs images des MWCNTs ouverts (figure III.1 (c)).

Nous pouvons préciser que les résidus catalytiques observés sont relativement accessibles puisqu'ils ne sont pas protégés par des particules carbonées (contrairement à ce qu'il peut être observé pour les SWCNTs et les DWCNTs que nous étudierons au chapitre IV).

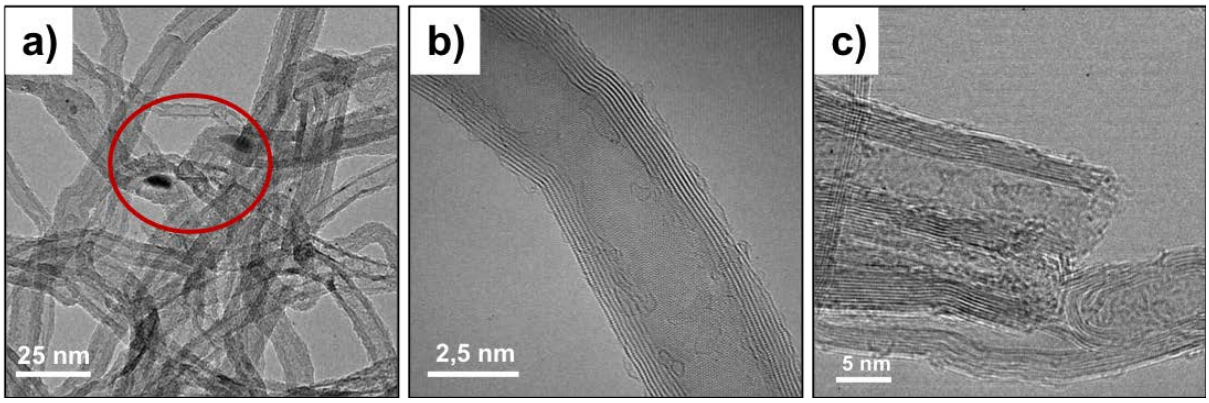


Figure III. 1 : Images de MET des MWCNTs bruts (MBrut) a) à faible grossissement ; b) à plus fort grossissement c) Focus sur des MWCNTs ouverts

La stabilité de cet échantillon de MWCNTs bruts vis-à-vis de la combustion a été étudiée par ATG sous air sec. Son thermogramme sur la figure III.2 montre une perte de masse principale caractéristique de la combustion des espèces carbonées présentes dans l'échantillon, c'est-à-dire les MWCNTs à une température de 577 °C. Une fois la combustion terminée, à partir de 650 °C, la masse résiduelle correspond au pourcentage massique de particules métalliques restant dans l'échantillon, sous forme d'oxydes. La teneur en impuretés minérales (oxydées) des MWCNTs utilisés est de 10,9 % de la masse initiale (cf. chapitre II, Partie II.A. I).

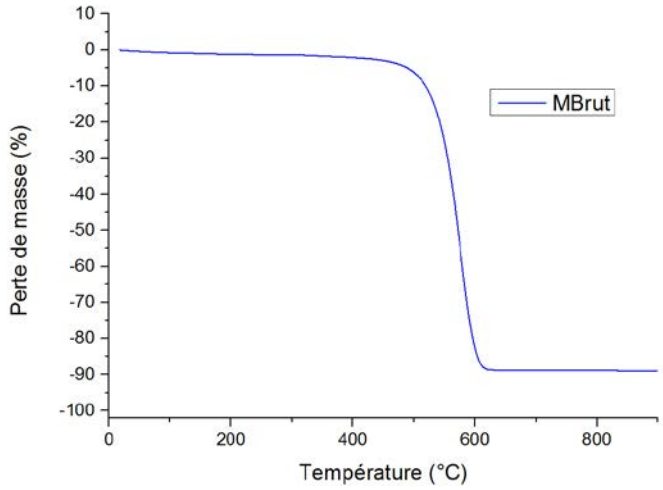


Figure III.2 : Thermogramme typique de l'échantillon de MWCNTs bruts (MBrut) utilisé

Le travail de purification des MWCNTs a consisté à mettre en œuvre une méthode de purification en phase gaz qui utilise du dichlore, développée au laboratoire sur d'autres types

de nanotubes. Le dichlore a en effet montré une bonne efficacité d'élimination des impuretés métalliques pour des échantillons de SWCNTs synthétisés par arc électrique et par la méthode HiPco[1,2] et pour des échantillons de DWCNTs[3]. Le dichlore étant peu réactif avec le carbone, l'endommagement des CNTs est très limité avec ce type de purification mais il ne permet pas d'éliminer les impuretés carbonées. La purification par le dichlore est donc très bien adaptée aux échantillons de MWCNTs qui en contiennent peu ou pas du tout. Lors de la thèse de E. Remy (Université de Lorraine), l'élimination des résidus catalytiques d'un échantillon de MWCNTs fourni par la Dr. M. Mayne-L'Hermite avait été testée par cette méthode avec des résultats préliminaires encourageants (non publiés). Nous avons ici étudié et optimisé les conditions de purification pour les MWCNTs NC7000 pour la première fois.

II. Purification des MWCNTs par le dichlore

II.1 Conditions expérimentales

Selon le principe décrit dans le chapitre II. Partie II.B, la purification mono-étape que nous avons utilisée consiste simplement à chauffer l'échantillon de MWCNTs sous un flux de dichlore.

Pour optimiser les paramètres expérimentaux (température, durée, ajout d'une étape sous azote seul), nous nous sommes référés aux travaux antérieurs réalisés au sein de l'équipe sur des MWCNTs, comme mentionné précédemment.

Les échantillons de MWCNTs purifiés et étudiés dans ce chapitre avec la description des paramètres expérimentaux que nous avons fait varier sont donnés dans le Tableau III.1. Le débit de dichlore reste, autant que possible, inchangé tout au long du traitement de l'ordre de 200 mL/min.

Nous avons dans un premier temps choisi une durée de traitement relativement courte (30 min) pour pouvoir proposer un traitement rapide pour une meilleure adaptation à grande échelle. Nous verrons qu'il a néanmoins été nécessaire d'augmenter la température de 800 à 1000 °C et également la durée du traitement pour augmenter le rendement d'élimination des impuretés.

Pour s'assurer d'une bonne reproductibilité des résultats, les conditions (1000°C, 120 min, avec post-traitement sous azote) ont été répétées plusieurs fois, un échantillon représentatif de cette série (nommé $MPCl_{N2}$) a été caractérisé de façon plus poussée comme nous le verrons dans ce

chapitre. Les deux échantillons $MPCl_{N1}$ et $MPCl_{N2}$ ont été synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales.

Tableau III. 1 : Paramètres expérimentaux utilisés pour purifier l'échantillon de MWCNTs bruts (MBrut) : durée et température utilisées sous flux de dichlore Cl_2 et ajout éventuel d'une étape de traitement sous azote N_2.

Échantillon	Traitement Cl_2		Traitement N_2	
	Durée (min)	T (°C)	Durée (min)	T (°C)
$MPCl_b$	30	800	-	-
$MPCl_h$	30	1000	-	-
$MPCl_l$	120	1000	-	-
$MPCl_{N1}$	120	1000	120	1000
$MPCl_{N2}$	120	1000	120	1000

Dans les échantillons de MWCNTs produits par CVD, les impuretés métalliques se trouvent essentiellement sous forme de carbure, même s'il reste probable que les formes métallique et oxyde soient également présentes. Selon les travaux antérieurs[1], aux températures utilisées, les impuretés métalliques présentes dans l'échantillon de MWCNTs forment avec le dichlore à haute température, des chlorures métalliques selon les réactions chimiques données ci-après où M représente le métal :

$$\boldsymbol{xM + yCl_2 = M_xCl_{2y}} \quad \text{(Ré.III.1)}$$

$$\boldsymbol{M_xC_z + (y + 2z)Cl_2 = M_xCl_{2y} + zCCl_4} \quad \text{(Ré. III.2)}$$

$$\boldsymbol{M_xO_y + yCl_2 = M_xCl_{2y} + \frac{y}{2}O_2} \quad \text{(Ré. III.3)}$$

L'observation de l'apparition de dépôts colorés sur le tube du four pendant le traitement confirme visuellement la formation de ces chlorures métalliques. En effet, les chlorures métalliques formés à haute température se condensent contre les parois froides du tube entrainés par le flux de Cl_2/N_2 (figure III.3). Leur couleur caractéristique permet de les identifier.

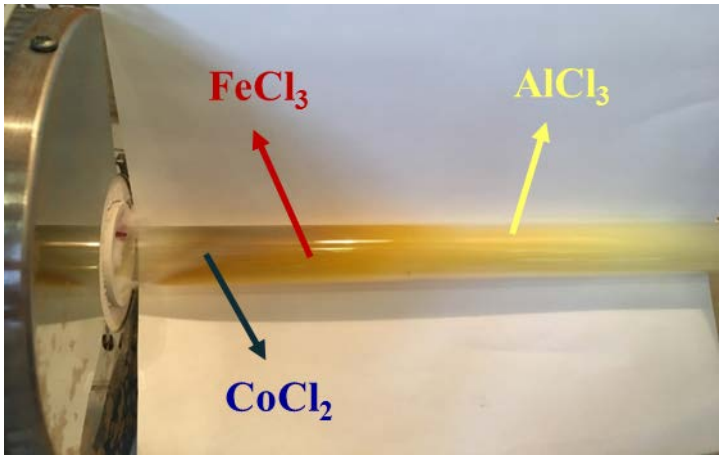


Figure III.3 : Dépôt de chlorures métalliques à la sortie du tube, composés des impuretés minérales de l'échantillon

Bien que peu visible sur la photo (figure III.3), nous avons pu distinguer le bleu caractéristique du chlorure de cobalt ($CoCl_2$) formé selon Ré.III.4 et dont la température de sublimation est la plus élevée (1049 °C) ; il est donc logique de le retrouver au plus proche de la zone chaude. Le chlorure de fer (III) $FeCl_3$ (Ré.III.5) est repéré par la couleur rouge connue de l'ion ferrique et s'évapore à 315 °C. Plus loin du four, se dépose le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) jaune formé à partir de l'alumine selon Ré.III.6 ; sa température de sublimation est de 183 °C. Même si ces valeurs de températures sont propres aux composés « bulk », il est intéressant de retrouver leur dépôt dans l'ordre décroissant des températures de sublimation pour ces impuretés métalliques dont la dimension est nanométrique.

$$2\,Co + 3\,Cl_2 = 2\,CoCl_2 \quad \text{(Ré.III.4)}$$

$$2\,Fe + 3\,Cl_2 = 2\,FeCl_3 \quad \text{(Ré.III.5)}$$

$$Al_2O_3 + 3\,Cl_2 = 2\,AlCl_3 + \frac{3}{2}O_2 \quad \text{(Ré.III.6)}$$

Les échantillons purifiés ont été caractérisés par différentes techniques dans le but, d'une part, de quantifier l'efficacité d'élimination des résidus d'origine métallique et d'autre part, de contrôler toute modification de morphologie et de qualité structurale après purification.

II.2 Efficacité des traitements de purification

L'ATG sous air sec a été utilisée de façon classique pour déterminer le taux d'impuretés métalliques résiduel après chaque traitement de purification.

Le tableau III.2 donne les taux d'impuretés d'origine métallique en pourcentage massique (%m) (noté M_p et M_B pour les échantillons purifiés et bruts, respectivement) à partir des thermogrammes obtenus par ATG (non montrés). Le **rendement d'élimination Y_m** (%) a été calculé partir des valeurs de M_p et M_B selon la formule :

$$\boldsymbol{Y_m}\ (\%) = \frac{\boldsymbol{M_B - M_P}}{\boldsymbol{M_B}} \times \mathbf{100} \quad \text{Eq.III.1}$$

Il s'agit d'un paramètre intéressant puisqu'il rend compte de l'efficacité d'élimination des impuretés métalliques. Les valeurs de Y_m sont regroupées dans le tableau III.2.

Un autre paramètre intéressant lorsque l'on souhaite produire de gros volumes de MWCNTs en vue d'un transfert à grande échelle est le **rendement global de purification appelé Y_S** (%) est calculé par :

$$\boldsymbol{Y_s}\ (\%) = \frac{m_P}{m_B} \times 100 \quad \text{Eq.III.2}$$

où m_P et m_B sont les masses totales de l'échantillon pesées après (P pour « purifié ») et avant (B pour « brut ») purification.

Tableau III. 2 : Taux d'impuretés métalliques (%m) restant dans l'échantillon purifié M_P ou brut M_B ; rendement d'élimination en métal Y_m (%) ; rendement global de purification Y_S (%)

Échantillon	Taux d'impuretés métalliques « M_p » ou « M_B » (%m)	Y_m (%)	Y_S (%)
MBrut	10,90	-	-
$MPCl_b$	0,46	95,8	88,6
$MPCl_h$	0,34	96,9	77,5
MPCl	0,30	97,2	70,6
$MPCl_{N1}$	0,0	100	72,1
$MPCl_{N2}$	0,0	100	78,8

Pour ces MWCNTs, nous avons une élimination relativement facile d'une quantité significative des impuretés puisque dès 800 °C, 95,8 % des résidus catalytiques sont éliminés ($MPCl_b$) en

conservant 88,6 % des MWCNTs. L'augmentation de la température à 1000 °C, pendant également 30 min ($MPCl_h$) permet d'abaisser le taux d'impuretés à 0,34 %m mais avec un rendement de purification de 77,5 %. L'augmentation de la durée à 1000 °C ne permet pas d'améliorer de façon significative la pureté de l'échantillon avec 0,30 %m de résidus minéraux (MPCl) au prix d'une perte de presque 7 % supplémentaires de MWCNTs par rapport à $MPCl_h$. L'approche choisie pour maximiser le rendement d'élimination a été, une fois le flux de Cl_2 arrêté, de prolonger le traitement à 1000 °C sous azote seul afin d'appauvrir l'atmosphère autour de l'échantillon en dichlore ($MPCl_{N1}$ et $MPCl_{N2}$). En effet, à la sensibilité de l'ATG, le pourcentage résiduel d'impureté métallique atteint 0 %m (Tableau III.2) et le rendement d'élimination est de l'ordre de 100 % en conservant entre 72 et 79 % des MWCNTs initialement introduits.

Les thermogrammes de la figure III.4 montrent la variation de masse de l'échantillon brut et de l'échantillon purifié sous dichlore (à 1000°C pendant 2 h), avec ou sans post-traitement sous azote, en fonction de la température. La perte de masse due à la combustion des MWCNTs s'effectue à une température plus élevée pour les échantillons purifiés (627 °C) que pour l'échantillon brut (577 °C) avec donc un décalage de + 50 °C. Comme donné dans le Tableau III.2, le pourcentage restant correspondant aux impuretés minérales diminue après le traitement sous dichlore (de 10,90 à 0,30 %m) et jusqu'à 0 %m en ajoutant un traitement sous azote.

Comme mentionné dans le chapitre II (Partie II.C Section I), pour certains thermogrammes, la perte de masse corrigée de l'échantillon dépasse les 100 %. La courbe passe alors en-dessous de zéro, l'origine exacte en est difficile à déterminer, elle peut être due aux corrections effectuées lors du traitement des données, variation de la masse du creuset ou de celle de l'échantillon lors du balayage sous air, adsorption d'eau sur l'échantillon… Comme nous en rediscuterons par la suite, même si l'ATG, simple à mettre en œuvre, nous a permis de quantifier les impuretés minérales dans les échantillons de MWCNTs purifiés, leurs quantités sont tellement faibles que cette méthode présente, comme nous le verrons par la suite, une limitation de précision ou de sensibilité pour les très faibles résidus dans ces échantillons.

Le décalage en température du processus de combustion vers les hautes températures indique un gain de stabilité chimique pour l'échantillon purifié avec une meilleure résistance à l'oxydation et/ou un taux inférieur en métaux, connus pour catalyser la combustion des CNTs[4].

L'ajout d'un traitement thermique post-purification sous N_2 conduit à éliminer totalement les impuretés minérales résiduelles. L'amélioration de l'efficacité d'élimination pour les échantillons ayant subi 2 h supplémentaires sous azote à 1000°C montre l'intérêt de cette étape de « dégazage » de l'échantillon sous azote qui permet probablement de désorber (ou de désinsérer, comme discuté dans la deuxième partie de cette étude) les chlorures métalliques de l'échantillon.

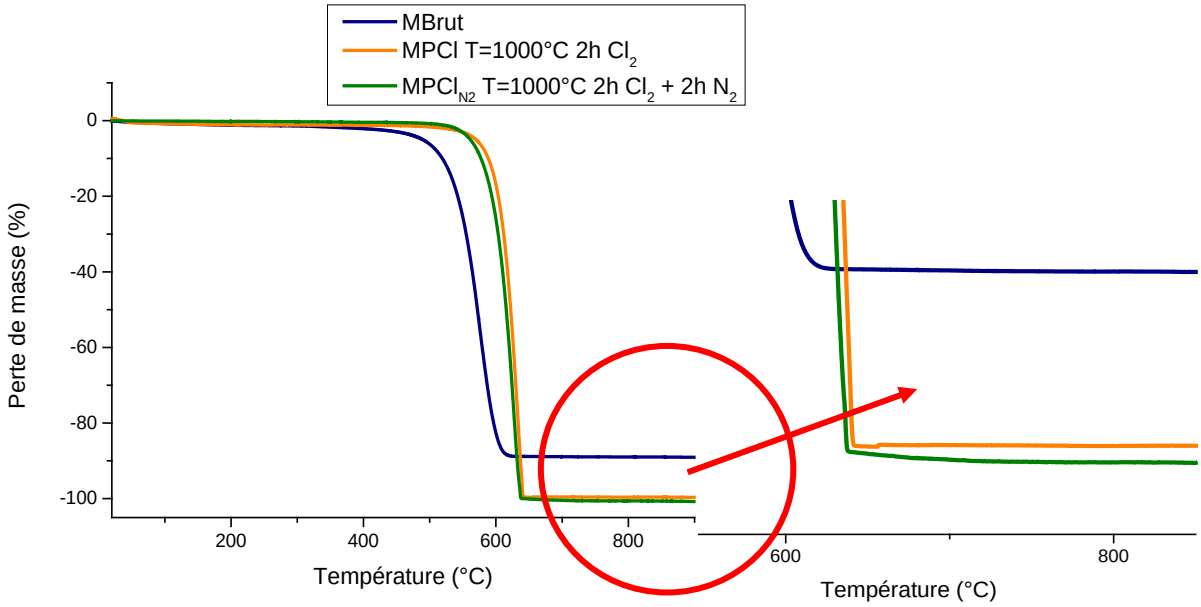


Figure III. 4 : Thermogrammes obtenus par ATG sous air sec (5° C/min) de l'échantillon brut MBrut (courbe bleue) ; purifié sous Cl_2 MPCl (courbe orange) et purifié sous Cl_2 puis traité sous gaz inerte N_2 $MPCl_{N2}$ (courbe verte)

Nous pensons que l'excellente efficacité de purification observé pour ces échantillons de MWCNTs repose sur la bonne accessibilité du dichlore aux impuretés métalliques qui se situent dans des MWCNTs dont une partie (difficilement quantifiable) est ouverte comme observé par MET (figure III.6 (c)).

Ces résultats ont mis en évidence le rôle important du traitement thermique sous atmosphère inerte post-purification qui a permis d'augmenter le rendement d'élimination des impuretés métalliques Y_m.

Dans la suite du travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux échantillons de MWCNTs purifiés dans les conditions optimales qui permettent d'obtenir des échantillons « dépourvus » de résidus catalytiques à la sensibilité de l'ATG. Ces conditions consistent donc en un traitement de 2 h sous Cl_2 à une température de 1000°C suivi d'un traitement sous N_2 avec la même température et durée.

II.3 Morphologie et qualité structurale de l'échantillon purifié

II.3.a) Morphologie de l'échantillon purifié

Les observations des échantillons par MEB permettent d'avoir un aspect général des échantillons avant et après la purification dans les conditions optimales (figure III.5 (a) et III.5 (b), respectivement). Sur l'image de l'échantillon brut (figure III.5 (a)), des petites particules blanches bien visibles, plus brillantes que le reste de l'échantillon de CNTs sont attribuées aux résidus de catalyseurs métalliques composés de fer et de cobalt. Après purification (figure III.5 (b), ces impuretés métalliques ne sont plus visibles et les CNTs apparaissent très propres.

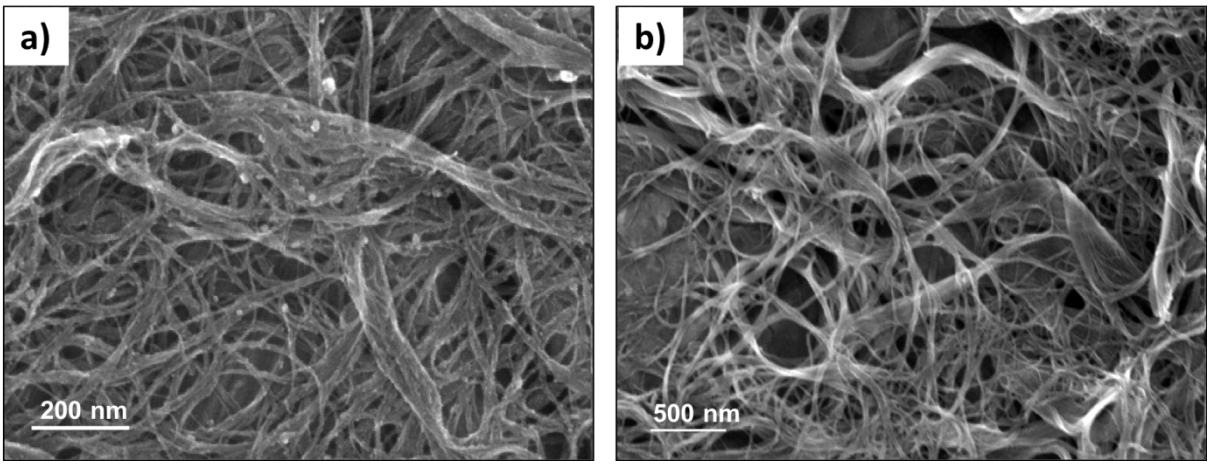


Figure III. 5 : Images de MEB de l'échantillon a) brut (MBrut) et b) purifié ($MPCl_{N2}$)

Les images de MET de la figure III.6 représentent l'aspect de l'échantillon d'un MWCNT purifié ($MPCl_{N2}$) avec les conditions optimales. L'image à faible grossissement (figure III.6 (a)

montre une vue d'ensemble, un enchevêtrement de nanofils ; nous n'avons pas observé de particules sombres (impuretés métalliques) sur aucune des images dans les échantillons purifiés contrairement à l'échantillon brut (figure III.1). La morphologie des MWCNTs est similaire à celle de l'échantillon brut. Sur les images à plus fort grossissement (figure III.6 (b)), les parois ne paraissent pas abîmées.

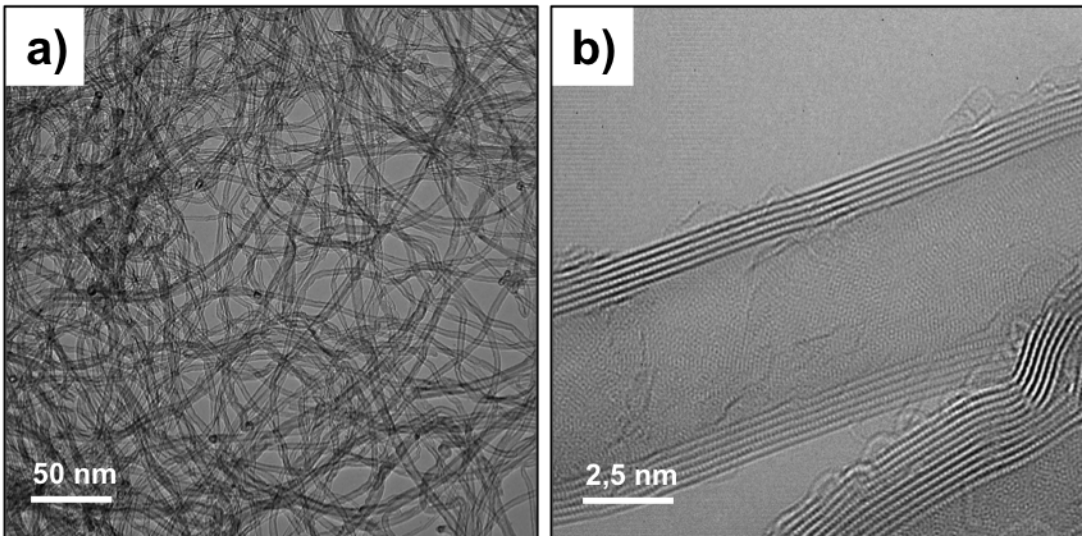


Figure III. 6 : Images de MET typiques de MWCNTs purifiés ($MPCl_{N2}$) a) à faible grossissement ; b) à fort grossissement

II.3.b) Qualité structurale de l'échantillon purifié

La qualité structurale des échantillons traités a pu être étudiée grâce à la spectroscopie Raman. Comme exposé dans le chapitre II. Partie II.B. IV.1, il s'agit d'une technique particulièrement adaptée à l'étude des CNTs. Nous avons ainsi suivi les modifications de qualité structurale potentiellement induites par le traitement de purification mis en œuvre pour plusieurs échantillons de MWCNTs purifiés avec les conditions optimisées.

La figure III.7 montre une superposition des spectres Raman typiques pour les MWCNTs bruts (MBrut) et purifiés ($MPCl_{N2}$) (longueur d'onde incidente λ=632,8 nm). Nous repérons les deux bandes caractéristiques : la bande D se situant ici vers 1320 cm^{-1} et la bande G, positionnée vers 1580 cm^{-1}. Afin de permettre une comparaison visuelle aisée de la bande D des échantillons brut et purifié, l'intensité des spectres a été normalisée par rapport à la bande G. Nous remarquons que l'intensité de bande D est relativement élevée pour ces échantillons, son

intensité est supérieure à celle de la bande G (I_D/I_G = 1,9 ± 0,1 pour l'échantillon brut (MBrut)). Nous pouvons voir sur la figure III.7 que l'intensité de la bande D diminue après purification. Ceci est confirmé après traitement, par la valeur légèrement inférieure des rapports I_D/I_G ; ils sont de l'ordre de 1,6 ± 0,1 en moyenne pour tous les échantillons purifiés dans les mêmes conditions que $MCPl_{N2}$. Même si la température utilisée (1000 °C) est en deçà des températures de graphitisation qui elle se trouve plutôt au-dessus de 1600 °C[6], le traitement thermique étant maintenu pendant une assez longue durée (4 h), il est possible que certains défauts structuraux puissent être « réparés ». Par ailleurs, à ces températures, toute trace de dioxygène peut conduire à de la combustion ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) et le dichlore ($C + 2\ Cl_2 \rightarrow CCl_4$), même si il est très peu réactif vis-à-vis du carbone, pourrait induire l'élimination d'une fine couche de carbone désorganisé parfois décrite recouvrant la surface des CNTs[7,8] et visible sur certaines images de MET (par exemple sur la Figure III.1 (b) mais globalement en faible quantité. Sa présente induirait une augmentation de la bande D qui diminue après son élimination ; celle-ci n'est pas mise clairement en évidence avec les observations MET. Néanmoins, comme l'effet observé est faible, il est possible que ces phénomènes conduisent en quelque sorte à un nettoyage des parois des MWCNTs, en accord également avec les travaux précédents.[4,7]

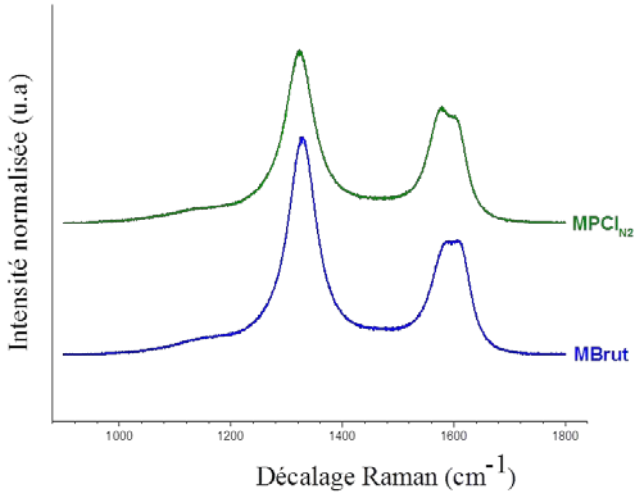


Figure III. 7 : Spectres Raman typiques des MWCNTs bruts (MBruts) (en bleu) et purifiés ($MPCl_{N2}$) (en vert) pour λ = 632,8 nm

Ainsi, cette méthode de purification simple, mono-étape et en phase gaz développée au laboratoire est efficace puisqu'elle présente un rendement d'élimination en métal de 100 % avec nos conditions optimisées (T = 1000 °C, 2 h sous Cl_2 suivies de 2 h sous N_2).

Nous pensons que l'excellente efficacité de purification observée pour ces échantillons de MWCNTs repose sur la bonne accessibilité du dichlore aux impuretés métalliques, permise par la phase gaz de la méthode de purification mise en œuvre. De plus, ce traitement préserve non seulement les nanotubes en qualité mais aussi en quantité puisque le traitement permet de conserver en moyenne 80 % de la masse de MWCNTs bruts initialement introduite. Cette efficacité est attribuée à la faible attaque des MWCNTs par le dichlore combiné à sa bonne réactivité avec les espèces métalliques[9]. Ainsi, ce traitement est hautement sélectif par rapport aux impuretés et l'élimination spontanée des chlorures métalliques formés volatils représente également un avantage incontestable de cette méthode puisqu'elle évite des étapes ultérieures de traitements et manipulation et permet d'obtenir des MWCNTs purifiés, directement utilisables avec un traitement mono-étape.

En regardant les rendements d'élimination en métal Y_m obtenus, il apparaît que nous avons procédé à une élimination « totale » des impuretés minérales. Néanmoins, comme nous l'avons déjà remarqué et expliqué dans ce chapitre, quand les taux de résidus métalliques tendent vers 0, la précision des valeurs trouvées par ATG peut être discutée. Suite à ces constats et réflexions, nous nous sommes interrogés sur la sensibilité de l'ATG. Par ailleurs, comme nous l'avons mentionné, certaines propriétés des MWCNTs (magnétiques ou électrochimiques par exemple (cf. chapitre I, section II) sont sensibles à la présence d'impuretés métalliques même en très faibles quantités. C'est la raison pour laquelle nous avons souhaité aller plus loin dans leur analyse et leur quantification. Le signal magnétique des impuretés métalliques de Fe et Co étant relativement fort[10], l'analyse par mesures magnétiques que nous avons investie et présentons ci-après, est particulièrement adapté à cette étude.

III. Mesures magnétiques

Afin d'analyser les éventuelles traces de catalyseurs restant après le traitement de purification, des mesures magnétiques ont été effectuées sur les échantillons brut (MBrut) et purifié ($MPCl_{N2}$). Une analyse détaillée du signal magnétique du MWCNT purifié ($MPCl_{N2}$) a ensuite été mise en œuvre pour une quantification plus précise du taux d'impuretés.

Dans cette étude, nous n'avons pas choisi d'utiliser les unités du système international (SI) mais celles du système centimètre, gramme, seconde (CGS) couramment utilisées en science des matériaux. Des mesures d'aimantation M exprimée en emu/g ont été réalisées en fonction du champ magnétique H donné en Oersted (Oe). L'unité la plus utilisée dans ce domaine d'application étant le Tesla (T), il est intéressant de savoir qu'un Oersted est 10 000 fois plus petit qu'un Tesla (1 Oe = 10^{-4} T).

III.1 Comportement magnétique des échantillons brut et purifié

Nous examinons dans un premier temps le comportement en température de l'échantillon brut (MBrut). Nous comparerons ensuite l'évolution de l'aimantation des échantillons brut et purifié en fonction du champ magnétique à température ambiante et à basse température (2 K).

III.1.a) Aimantation de l'échantillon brut en fonction de la température

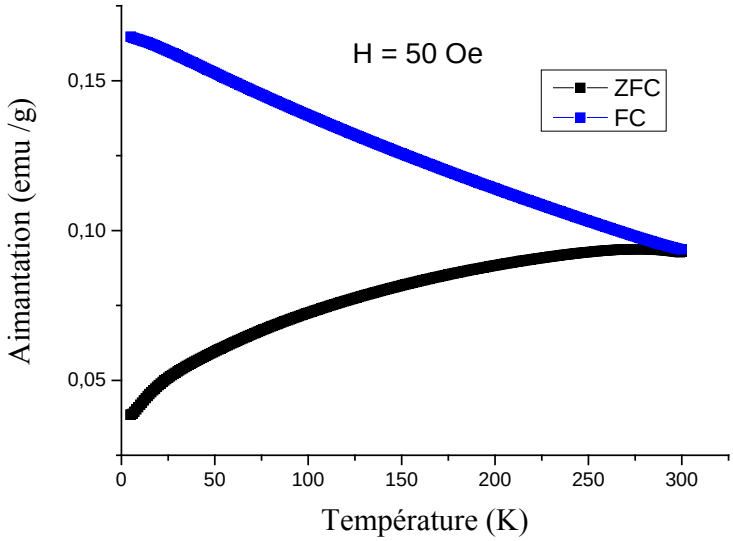


Figure III. 8 : Évolution de l'aimantation de l'échantillon brut (MBrut) en fonction de la température à champ H = 50 Oe fixé

Les courbes d'aimantation de la figure III.8 ont été obtenues après un refroidissement en champ nul (ZFC pour l'anglais zero field cooled) et sous champ (FC pour l'anglais field cooled). Plus précisément, l'échantillon est refroidi de 300 à 2 K sans champ (ZFC). Puis, le champ fixé à 50 Oe est appliqué et l'aimantation est mesurée en chauffant jusqu'à 300 K. Puis, la température est baissée de 300 à 2 K sous champ (FC) et on mesure l'aimantation toujours en augmentant

la température. Pour ce type d'analyse en température, l'aimantation est toujours mesurée en chauffant, seul le refroidissement de l'échantillon au préalable diffère (avec ou sans champ appliqué).

La courbe ZFC (en noir) atteint son maximum près de 300 K tandis que la courbe FC (en bleu) décroît de façon continue lorsque la température augmente. Ces deux courbes se rejoignent vers 280 K, coïncidant avec le maximum de la mesure ZFC. Cette température est la température de blocage, en dessous de laquelle les grains magnétiques ont un comportement « ferromagnétique » et au-dessus de laquelle ils adoptent un comportement « superparamagnétique ». Nous rappelons que les matériaux ferromagnétiques s'aimantent sous l'action d'un champ magnétique appliqué et conservent une partie de cette aimantation en l'absence de champ. L'aspect superparamagnétique est, quant à lui, le comportement de ces matériaux ferromagnétiques lorsque les grains sont de dimensions nanométriques. Le « super-moment » résultant du domaine nanométrique présente au-dessus de la température de blocage un comportement analogue à celui d'un paramagnétique.

Des particules magnétiques sont donc présentes à l'échelle nanométrique et l'aspect de ces courbes indique une large distribution de la taille de grains dans l'échantillon brut (MBrut) en accord avec les observations effectuées par MET de cet échantillon.

III.1.b) Aimantation comparée des deux échantillons brut et purifié

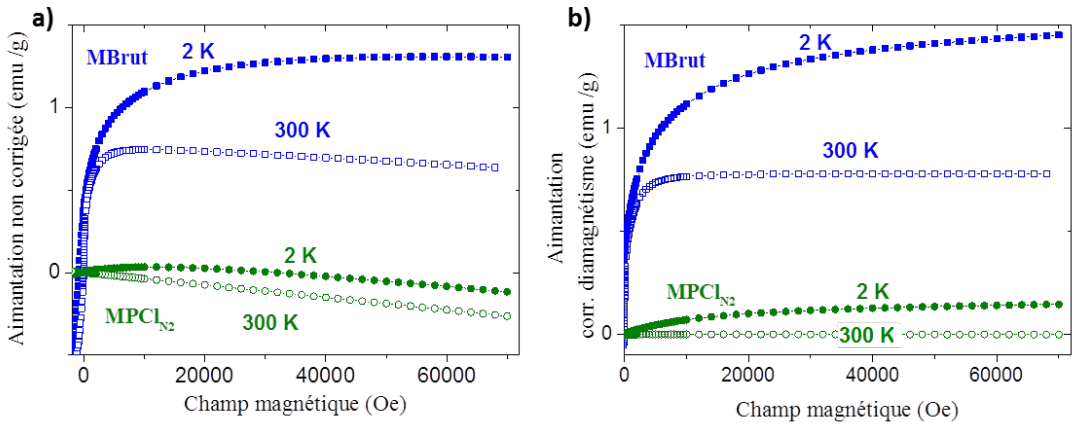


Figure III. 9 : Évolution de l'aimantation a) non corrigée et b) corrigée en fonction du champ magnétique appliqué à l'échantillon brut (MBrut) (bleu) et purifié (MPClN$_2$) (vert) à deux températures (300 et 2 K)

La figure III.9 (a) montre l'aimantation mesurée directement en fonction du champ magnétique. A 300 K, ces courbes présentent à champ fort une variation linéaire avec une pente négative due à la contribution diamagnétique des MWCNTs et du porte-échantillon. Cette contribution peut être obtenue grâce à un fit linéaire pour H >30 kOe. Elle est ensuite soustraite des mesures à toute température (Annexe III.1). Le signal résultant corrigé, attribué aux impuretés magnétiques auxquelles on s'intéresse ici, est présenté figure III.9 (b).

Pour l'échantillon **brut**, à température ambiante (300 K), nous observons sur la figure III.9 (b) un signal superparamagnétique qui sature à partir de 10 kOe à une valeur d'aimantation par gramme de MWCNTs de 0,8 emu/g. Sachant que l'échantillon brut contient environ 2,5 %m de fer/cobalt (cf. chapitre II, section A.I), on en déduit une aimantation par gramme de composés magnétiques de 25-40 emu/$g_{(Fe\text{-}Co)}$. Ceci corrobore la présence de carbures ou d'oxydes qui peuvent être ferromagnétiques (80-100 emu/g) ou antiferromagnétiques (0 emu/g).

A basse température (2 K), une augmentation significative de l'aimantation est observée en fonction de l'intensité de champ croissante, sans saturation. La figure III.8 montrant l'absence de transition de phase en champ faible (H = 50 Oe), le signal supplémentaire observé est attribué à des moments désordonnés à la surface des grains qui sont paramagnétiques à haute température.

Pour l'échantillon **purifié**, nous avons obtenu en première vue une aimantation nulle à l'ambiante (après soustraction de la pente diamagnétique), révélant une disparition du signal des impuretés magnétiques après le traitement de purification sous Cl_2 et N_2 à 1000 °C. Cette observation est cohérente avec le taux d'élimination des catalyseurs obtenu par ATG (figure III.4 et tableau III.2).

Une observation plus précise des mesures à température ambiante avec plusieurs échantillons purifiés dans les mêmes conditions que $MPCl_{N2}$ permet d'extraire une aimantation résiduelle de 2,5 emu/g correspondant à 10 ppm d'impuretés magnétiques soit 0,001 % contre 2,5 %m dans l'échantillon brut.

A 2 K, pour l'échantillon purifié, un signal apparaît (figure III.9 (b)). Bien que d'intensité plus faible que celle de l'échantillon brut, il signifie que des impuretés magnétiques subsistent à l'état de traces. Nous nous sommes alors intéressés à ce signal de façon plus précise.

III.2 Nature du signal magnétique de l'échantillon purifié

Pour connaître la nature de ce nouveau signal obtenu à basse température, nous avons mesuré l'aimantation de cet échantillon purifié à **2 K** et à **3 K** (figure III.10 (a)). Puis, nous avons observé l'aspect de ces courbes lors d'une calibration en 1/T (figure III.10 (b)). En les traçant proportionnellement à H/T (plus précisément en fonction de $\mu B/k_B T$, un paramètre sans dimension), nous notons qu'elles tendent à se superposer dans une gamme de champs modérés (< 15 kOe), et s'écartent pour des champs plus élevés. Si on corrige ces courbes de la pente à champ fort mesurée à 2 K, telle qu'elle est représentée sur la figure III.10 (a), les courbes obtenues se superposent en H/T dans toute la gamme de champ (figure II.10 (c)). Ce comportement est caractéristique d'un signal de nature paramagnétique.

L'absence de saturation des mesures à champ fort observé figure III.10 (a) montre un écart par rapport à ce signal paramagnétique.

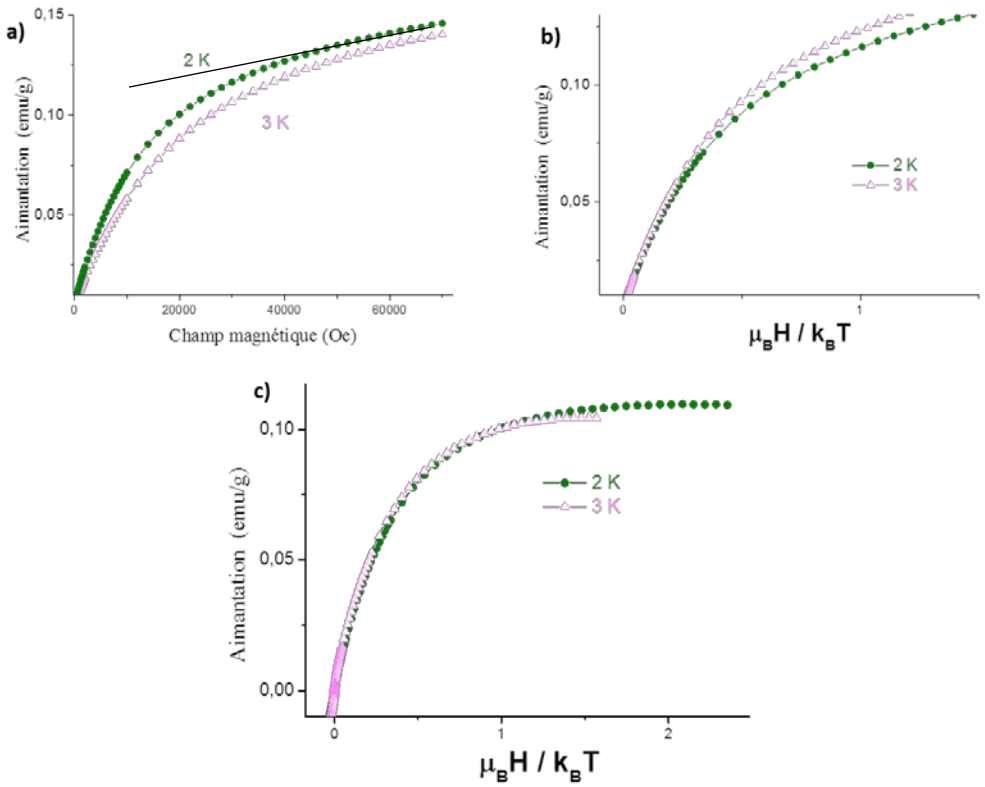


Figure III. 10 : Mesures d'aimantation de l'échantillon purifié à 2 K (courbe verte) et à 3 K (courbe rose) en fonction a) du champ magnétique ; b) de H/T ; c) de H/T après soustraction de la pente à champ fort

La question que nous nous sommes posée à la suite de ces résultats était de comprendre l'origine physique de l'absence de saturation observée pour l'échantillon purifié. Nous nous sommes alors intéressés à une zone de champs magnétiques plus faibles, centrée entre -10 et 10 kOe comme indiqué sur la figure III.11 (a). A 2 K, la courbe obtenue dans le sens du champ croissant ne se superpose pas à celle obtenue dans le sens du champ décroissant, l'aimantation est alors irréversible et présente une hystérèse.

Ainsi, pour déterminer l'origine de cette irréversibilité, des mesures ont été effectuées en fonction de la température pour un champ H faible fixé à 100 Oe (valeur choisie dans la zone de l'hystérèse). Comme le précise le cercle gris sur la figure III.11 (b), une irréversibilité de l'aimantation entre le FC et le ZFC a été repérée dans une zone de température inférieure à 15 K avec un maximum de la courbe ZFC atteint vers 4 K. L'aimantation augmente puis diminue avec la température.

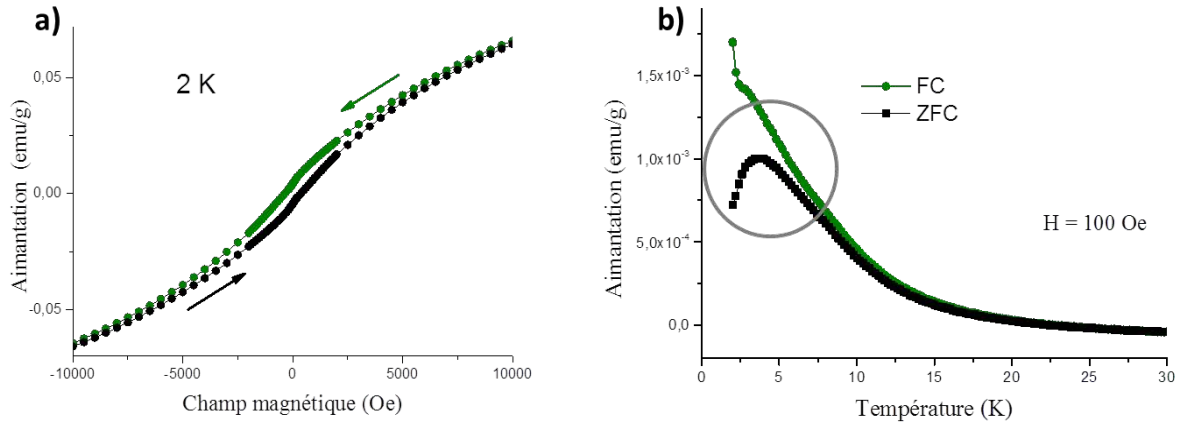


Figure III. 11 : Hystérèse de l'aimantation a) en fonction du champ H à T = 2 K fixée et b) en fonction de T à champ H = 100 Oe fixé

La présence de cette hystérèse indique l'existence d'une transition de phase dans une gamme de température qui nous oriente sur la nature des impuretés.

III.4 Nature des impuretés

Enfin, en se basant sur la zone des températures de changement de phase et sur le type de catalyseurs présents dans notre échantillon de MWCNTs bruts (MBrut) (cobalt et fer), nous avons pu en déduire la nature possible des impuretés : il s'agirait de chlorures de fer $FeCl_3$[11] ou de composés d'intercalation du graphite (GIC de l'anglais « graphite intercalation compounds ») à base de chlorures de cobalt ($CoCl_2$-GIC)[12] et de chlorures de fer ($FeCl_3$-GIC)[13,14]. Ces hypothèses sont également guidées par des travaux antérieurs qui avaient déjà supposé la présence de chlorures métalliques après le traitement au chlore[5].

Selon que la transition de phase de ces éléments est ferromagnétique ou antiferromagnétique, la température de transition s'appelle température de Curie (T_C) ou de Néel (T_N), respectivement. La figure III.12 montre l'exemple d'une transition de phase ferromagnétique-paramagnétique, cas du fer ou du cobalt à l'état métallique.
Au-delà de la température de Curie, le fer et le cobalt perdent leur aimantation permanente et deviennent alors paramagnétiques. Ils passent ainsi d'un état ordonné à un état désordonné.

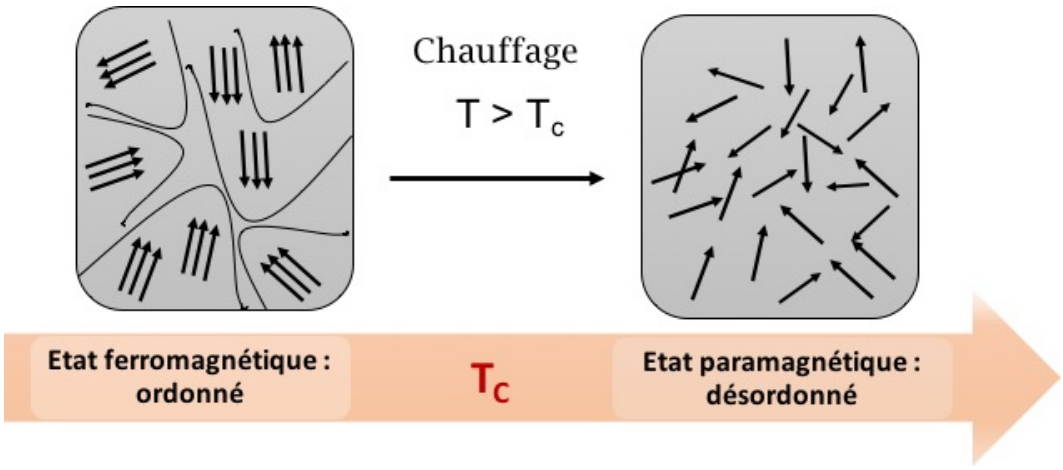


Figure III.12 : Passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique au-delà de T_C

III.5 Quantification des impuretés

Pour quantifier ces impuretés métalliques en quantités relativement faibles, nous avons effectué des mesures dans une gamme de température où aucune hystérèse due à une irréversibilité n'est observée, *i.e.* dans une région où tout est paramagnétique. Si nous nous référons à la figure III.11 (b), cette zone se situe pour une température supérieure à 20 K. Le signal est alors

réversible en champ, il correspond à la contribution diamagnétique des nanotubes et du porte-échantillon et à la contribution paramagnétique des impuretés.

La variation de l'aimantation en fonction de la température montrée à la figure III.13 peut être ajustée par la somme d'une loi de Curie et de Curie-Weiss comme décrit par l'équation :

$$M(T,H) = D + \left(\frac{x}{T} + \frac{(1-x)}{T-\theta}\right) CH \quad \text{Eq.III.3}$$

Où D est la contribution diamagnétique du carbone et du porte-échantillon. C est la constante de Curie, x le poids de la loi de Curie par rapport à celle Curie-Weiss et θ la température de Weiss.

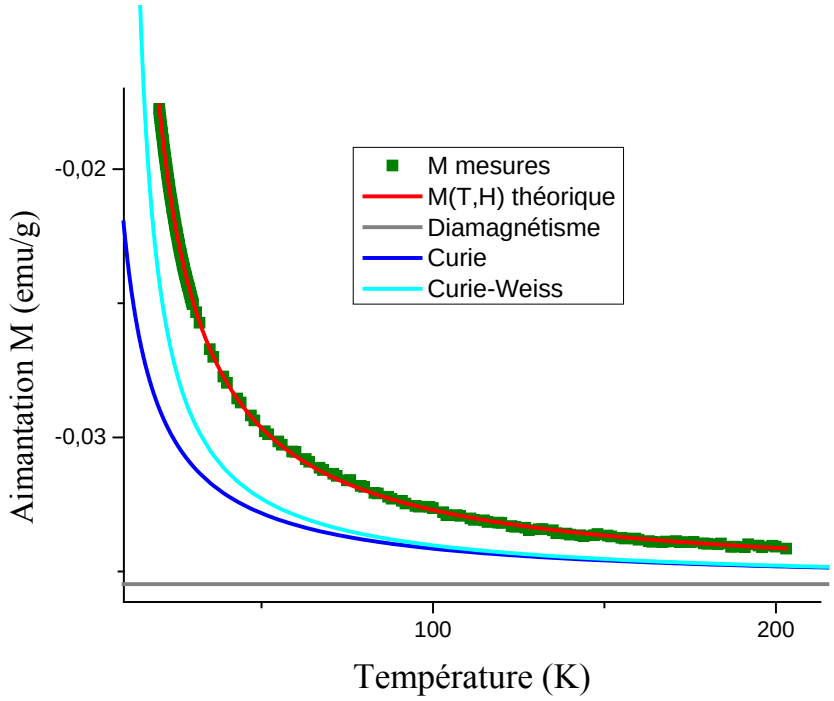


Figure III.13 : Variation de l'aimantation de l'échantillon purifié en fonction de la température sous un champ H = 10 kOe. La courbe rouge renvoie à l'ajustement avec l'équation théorique (Eq.III.3). Les autres courbes correspondent aux différentes composantes du modèle

L'Eq.III.3 montre que **le signal diamagnétique *D*** est indépendant de la température.
Nous avons deux contributions paramagnétiques :

→ celle **en 1/T est la loi de Curie**. Elle correspond aux moments magnétiques isolés, sans interactions. Il s'agit de la contribution des courbes calibrées superposées en H/T où le signal reste paramagnétique jusqu'à 2 K.

→ l'autre contribution en **1/(T-θ)** est la **loi de Curie-Weiss**. θ est une température caractéristique des interactions entre moments : ferromagnétiques (θ > 0) ou antiferromagnétiques (θ < 0). C'est ce signal qui est susceptible de donner lieu à une (ou des) transition(s) observée(s) à basse température.

L'ajustement des paramètres a donné les valeurs suivantes : D = -0,035 emu/g, C = 0,26. 10^{-4} emuK/g/Oe, x = 0,5 signifiant que chaque modèle possède une contribution équivalente et θ = 8,5 K > 0. La valeur positive de θ indique la présence d'interactions ferromagnétiques en accord avec les interactions planaires observées dans $CoCl_2$-GIC[12]. Ces composés d'intercalation présentent cependant à basse température une transition de type « antiferromagnétique » liée aux interactions antiferromagnétiques entre plans[7]. Le chlorure ferrique et ses composés d'intercalation sont dominés par des interactions antiferromagnétiques intra- et interplans[6,8]. L'absence de saturation observée figure III.10 (a) peut alors s'expliquer par la nature de telles interactions.

A partir de la constante de Curie totale $\boldsymbol{C}$ = 0,26 x 10^{-4} emuK/g/Oe qui caractérise les moments magnétiques contenus dans l'échantillon et de celle de chaque élément métallique présent dans notre échantillon, C[Fe^{3+} (S = 5/2, g =2)] = 0,078 emuK/gFe/Oe ; C[Co^{2+}, (p_{eff} = 4.8 μ_B)] = 0,048 emuK/gCo/Oe, nous avons pu obtenir une estimation de la teneur en impuretés.

- Si elles sont toutes composées de Fe^{3+}, le taux serait de 0,034 %m :

$$\frac{C\ Curie\ totale}{C\ [Fe^{3+},\ S=\frac{5}{2},\ g=2\ ]} \quad \text{Eq.III.4}$$

- Si elles sont toutes composées de Co^{2+}, le taux serait de 0,055 %m :

$$\frac{C\ Curie\ totale}{C\ [Co^{2+},\ \text{peff} = 4.8\ \mu_B]} \quad \text{Eq.III.5}$$

Finalement, nous avons dans notre échantillon, **un taux d'impuretés magnétiques de l'ordre de 500 ppm.**

Ainsi, des traces de résidus d'origine minérale sont encore présentes dans les MWCNTs purifiés. Leur taux est cependant trop faible (0,05 %) pour être détecté par des mesures ATG. Nous pouvons alors affirmer qu'environ 98 % des impuretés magnétiques ont été éliminées par le traitement.

IV. Conclusion

Finalement, grâce à cette méthode de purification mono-étape en phase gaz, sous dichlore, il a été possible dans les conditions de traitement optimisées (T = 1000 °C, 2 h Cl_2 et 2 h N_2) d'éliminer de façon efficace les impuretés métalliques tout en préservant les MWCNTs en qualité mais aussi en quantité. En effet, les techniques de caractérisation mises en œuvre ont montré que les parois des MWCNTs n'étaient pas endommagées après purification (figure III.6) et que le traitement n'induisait pas de défauts ni de modification de leur qualité structurale (figure III.7). De plus, les valeurs des rendements de purification indiquent que 80 % en moyenne de MWCNTs purifiés sont récupérés. Nous avons montré l'importance du traitement thermique sous gaz inerte, celui-ci entraîne les chlorures métalliques supposés piégés entre les parois des MWCNTs pour minimiser le taux d'impuretés métalliques à zéro à la sensibilité de l'ATG. Le magnétisme a permis de mettre en évidence que des traces de catalyseurs magnétiques subsistaient dans l'échantillon après purification ($MPCl_{N2}$) à hauteur de 0,05 %m, vraisemblablement, des chlorures de fer $FeCl_3$ ou de composés d'intercalation du graphite à base de chlorure de fer ou de chlorure de cobalt ($FeCl_3$-GIC ou $CoCl_2$-GIC, respectivement).

Finalement, l'ATG, malgré sa simplicité et sa rapidité d'exécution, possède certaines limites ; elle n'est pas sensible aux traces d'impuretés (typiquement < 0,1%) et peut également sous-estimer leur quantité si elles sont volatiles comme le sont les chlorures détectés par mesures magnétiques. Cette dernière est une technique très sensible et non destructive. Néanmoins, le magnétisme présente tout de même quelques inconvénients. Il est moins simple à mettre en œuvre et il ne détecte ni les impuretés diamagnétiques comme l'alumine, ni

antiferromagnétiques, ce qui est le cas de l'hématite par exemple possiblement présente dans ces échantillons de nanotubes synthétisés par CVD.

Ainsi, il en ressort un fort intérêt de coupler les techniques de caractérisation, particulièrement ces deux techniques macroscopiques que sont l'ATG et le magnétisme pour la quantification des impuretés résiduelles dans les MWCNTs purifiés.

Références

(1) Mercier, G.; Hérold, C.; Marêché, J.-F.; Cahen, S.; Gleize, J.; Ghanbaja, J.; Lamura, G.; Bellouard, C.; Vigolo, B. Selective Removal of Metal Impurities from Single Walled Carbon Nanotube Samples. *New Journal of Chemistry* **2013**, *37* (3), 790. https://doi.org/10.1039/c2nj41057e.

(2) Bellouard, C.; Mercier, G.; Cahen, S.; Ghanbaja, J.; Medjahdi, G.; Gleize, J.; Lamura, G.; Hérold, C.; Vigolo, B. Magnetism for Understanding Catalyst Analysis of Purified Carbon Nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2016**, *411*, 39–48. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.03.056.

(3) Desforges, A.; Bridi, A. V.; Kadok, J.; Flahaut, E.; Le Normand, F.; Gleize, J.; Bellouard, C.; Ghanbaja, J.; Vigolo, B. Dramatic Enhancement of Double-Walled Carbon Nanotube Quality through a One-Pot Tunable Purification Method. *Carbon* **2016**, *110*, 292–303. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.033.

(4) Desforges, A.; Mercier, G.; Hérold, C.; Gleize, J.; Normand, F. L.; Vigolo, B. Improvement of Carbon Nanotube Stability by High Temperature Oxygen/Chlorine Gas Treatment. *Carbon* **2014**, *76*, 275–284. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.078.

(5) Bellouard, C.; Mercier, G.; Cahen, S.; Ghanbaja, J.; Medjahdi, G.; Gleize, J.; Lamura, G.; Hérold, C.; Vigolo, B. Magnetism for Understanding Catalyst Analysis of Purified Carbon Nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2016**, *411*, 39–48. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.03.056.

(6) Andrews, R.; Jacques, D.; Qian, D.; Dickey, E. C. Purification and Structural Annealing of Multiwalled Carbon Nanotubes at Graphitization Temperatures. *Carbon* **2001**, *39* (11), 1681–1687. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00301-8.

(7) Desforges, A.; Bridi, A. V.; Kadok, J.; Flahaut, E.; Le Normand, F.; Gleize, J.; Bellouard, C.; Ghanbaja, J.; Vigolo, B. Dramatic Enhancement of Double-Walled Carbon Nanotube Quality through a One-Pot Tunable Purification Method. *Carbon* **2016**, *110*, 292–303. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.033.

(8) Osswald, S.; Flahaut, E.; Gogotsi, Y. In Situ Raman Spectroscopy Study of Oxidation of Double- and Single-Wall Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (6), 1525–1533. https://doi.org/10.1021/cm052755g.

(9) Mercier, G.; Hérold, C.; Marêché, J.-F.; Cahen, S.; Gleize, J.; Ghanbaja, J.; Lamura, G.; Bellouard, C.; Vigolo, B. Selective Removal of Metal Impurities from Single Walled Carbon Nanotube Samples. *New Journal of Chemistry* **2013**, *37* (3), 790. https://doi.org/10.1039/c2nj41057e.

(10) Vejpravova, J.; Pacakova, B.; Kalbac, M. Magnetic Impurities in Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene: A Review. *The Analyst* **2016**, *141* (9), 2639–2656. https://doi.org/10.1039/C6AN00248J.

(11) Kang, B.; Kim, C.; Jo, E.; Kwon, S.; Lee, S. Magnetic State of FeCl 3 Investigated by NMR. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2014**, *360*, 1–5. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.051.

(12) Suzuki, M.; Suzuki, I. S. Dynamic Spin Fluctuations in Stage-2 CoCl 2 Graphite Intercalation Compound. *Physical Review B* **1998**, *58* (2), 840–846. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.840.

(13) Suzuki, M.; Suzuki, I. S. Spin-Glass Phases in Stage-2 FeCl3 Graphite Intercalation Compound. 14.

(14) Miyoshi, K.; Hagiwara, M.; Matsuura, M.; Abe, T.; Mizutani, Y. Magnetic Ordering of Graphite Compound Intercalated by FeCl3. *Physica B: Condensed Matter* **1997**, *237–238*, 190–191. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(97)00094-X.

ANNEXES

Annexe III.1

Retour sur la correction par la contribution diamagnétique

Nous avons corrigé les mesures en champ par une soustraction du signal diamagnétique des nanotubes de carbone et du porte-échantillon. Cette contribution a été évaluée par la pente à champ fort mesurée à 300 K (figure III.9 (a)). Ceci suppose que la contribution paramagnétique est alors négligeable. Nous revenons sur cette hypothèse, maintenant que nous pouvons évaluer cette contribution paramagnétique à 300 K.

A partir de l'Eq.III.2, la susceptibilité paramagnétique X_{mp} peut être calculée à 300 K par :

$$X_{mp} = \left(\frac{x}{T} + \frac{(1-x)}{T-\theta}\right) C \quad \text{Eq. A.III.1}$$

La susceptibilité paramagnétique obtenue est très faible, $X_{mp} \approx 10^{-7}$ emu/g/Oe.

En se référant aux courbes d'aimantation de l'échantillon purifié (et de son porte-échantillon) en fonction du champ magnétique H (figure III.9 (a)), nous obtenons à 300 K une susceptibilité diamagnétique de -3.7 10^{-6} emu/g/Oe.

Ainsi, $\|X_{md}\| \approx 3{,}7.\ 10^{-6}$ emu/g/Oe > $X_{mp} \approx 10^{-7}$ emu/g/Oe ; la composante paramagnétique est bien négligeable par rapport à la contribution diamagnétique. Ce qui conforte, à postériori, la correction présentée figure III.9. Enfin, cette correction suppose également que la contribution diamagnétique (nanotubes et porte-échantillon) est indépendante de la température.

Chapitre IV. Purification des nanotubes de carbone double-parois et mono-parois

Nous nous intéressons dans ce chapitre à deux types de CNTs autres que les MWCNTs, les CNTs double-(DWCNTs) et mono-parois (SWCNTs). Ces deux types de CNTs suscitent un fort intérêt dans les laboratoires et leur étude enrichit de ce fait la recherche fondamentale. Contrairement aux MWCNTs, ces échantillons contiennent des impuretés carbonées en plus des résidus catalytiques métalliques. Nous allons montrer comment nous avons procédé pour éliminer sélectivement les impuretés carbonées sans toutefois s'attaquer aux CNTs, limitant ainsi leur consommation.

I. Étude des échantillons bruts

I.1 Morphologie et composition

Nous rappelons (cf. chapitre II) que les DWCNTs étudiés ont été synthétisés par une méthode CCVD et qu'ils contiennent, comme généralement rencontré, des résidus catalytiques post-synthèse à base de cobalt et de molybdène[1]. Quant aux SWCNTs, résultant de la méthode CCVD de type HiPco, ils renferment encore des particules métalliques contenant du fer sous différentes formes[2].

La figure IV.1 regroupe des images MET typiques des deux échantillons bruts étudiés. Celles prises à faible grossissement (figure IV.1 (a) et (c)) donnent une vue d'ensemble des deux échantillons bruts (DWCNTs (DBrut) et SWCNTs (SBrut1) respectivement). Les nuances de gris observées traduisent l'aspect nettement hétérogène de ces composés. Dans les DWCNTs (figure IV.1 (a)), les particules métalliques sont insérées dans l'amas d'espèces carbonées (CNTs + impuretés carbonées) moins contrastées. La figure IV.1 (b) donne une indication sur la structure des impuretés carbonées contenues dans les DWCNTs ; celles-ci ne sont pas constituées de carbone amorphe, elles ont un aspect multicouche assez bien graphitisée et peuvent renfermer en leur sein des impuretés métalliques (figure IV.1 (b) en bas à droite).
Dans les SWCNTs (figures IV.1 (c) et (d)), les impuretés métalliques sont présentes sous forme de nanoparticles plus ou moins sphériques de taille comprise entre 5 et 10 nm. Ces particules

dérivées du fer (carbure, oxyde ou métal) sont souvent encapsulées dans des coques carbonées, possédant plusieurs couches graphitiques[3]. Elles ne sont pas bien visibles sur l'image de la figure IV.1 (d) à cause de la présence des particules à base de métal qui induit un fort contraste mais une fois éliminées par le traitement de purification, elles sont plus faciles à imager, comme nous le verrons dans la partie II. Il n'est pas facile de quantifier précisément le taux d'impuretés carbonées dans ces échantillons[4–6]. Néanmoins, une estimation visuelle (volumique) en analysant un grand nombre d'images de MET permet de l'estimer globalement à plusieurs dizaines de pourcents, probablement 30 % pour les DWCNTs et 20 % pour les SWCNTs.

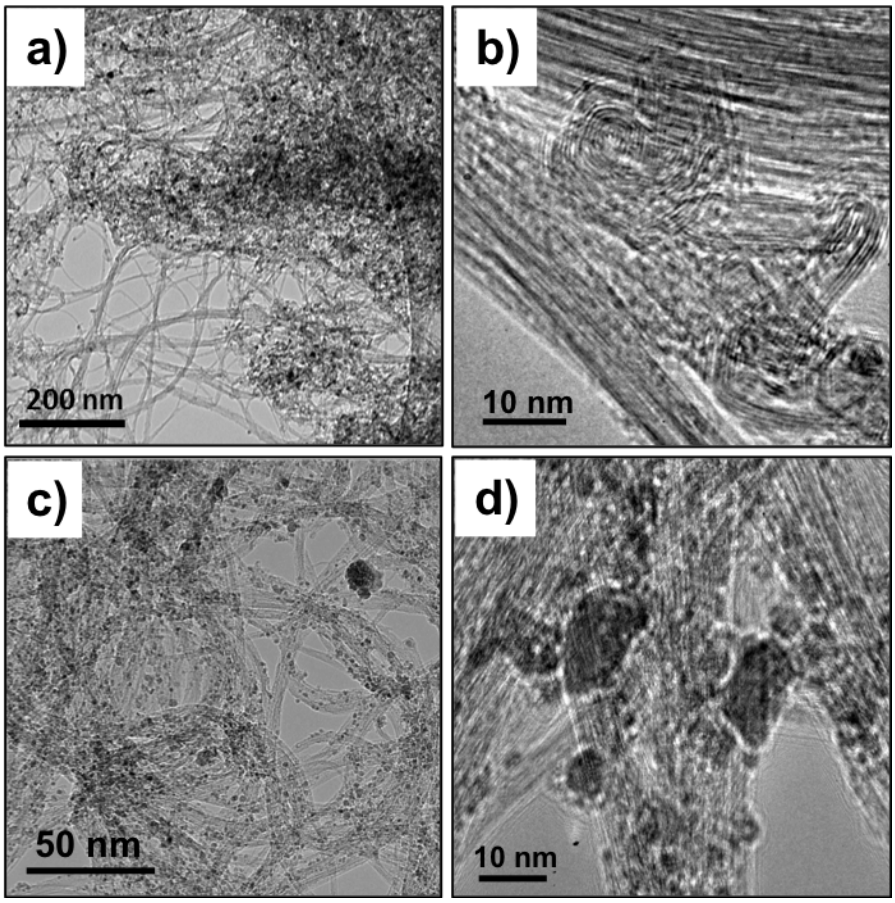


Figure IV. 1 : Images typiques de MET en champ clair d'un échantillon brut de DWCNTs et de SWCNTs a) et c) à faible grossissement ; b) et d) zoom sur les impuretés

I.2 Stabilité thermique des échantillons sous air

La figure IV.2 montre les thermogrammes des deux échantillons bruts utilisés obtenus par ATG sous air sec. Typiquement, ces thermogrammes peuvent être décrits en trois zones (repérées sur la figure IV.2) : pour l'échantillon de SWCNTs, nous observons une prise de masse à basse température (à partir de 200 °C), correspondant à l'oxydation du fer (sous forme métallique ou carbure) contenu en grande quantité dans l'échantillon (zone hachurée en orange). Pour les DWCNTs, l'oxydation des particules d'origine métallique ne conduit pas à une prise de masse de l'échantillon. Elle est moins prononcée que pour les SWCNTs et/ou si elle a lieu à plus haute température, elle peut être compensée par la perte de masse due à la combustion des espèces carbonées (deuxième zone en jaune). Pour l'échantillon de DWCNTs, la température de combustion des espèces carbonées (CNTs + impuretés) a lieu entre 390 et 510 °C alors que pour les SWCNTs, elle se déroule entre 250 et 400 °C. Enfin, une fois la combustion terminée, nous avons accès au taux résiduel d'impuretés métalliques de l'échantillon, sous forme d'oxydes (zone dégradée de l'orange au violet).

La teneur en impuretés d'origine métallique est significativement différente entre les deux types d'échantillons. Elle est de 10,2 %m pour les DWCNTs bruts utilisés dans ce travail (DBrut). Pour les SWCNTs, en raison du grand nombre de conditions testées pour l'optimisation de notre traitement de purification, nous avons utilisé trois lots de SWCNTs bruts. Bien que fournis par la même entreprise, ces échantillons contiennent des pourcentages de résidus catalytiques différents (28 %m pour $SBrut_2$, 33 %m pour $SBrut_3$, 44,5 %m pour $SBrut_1$).

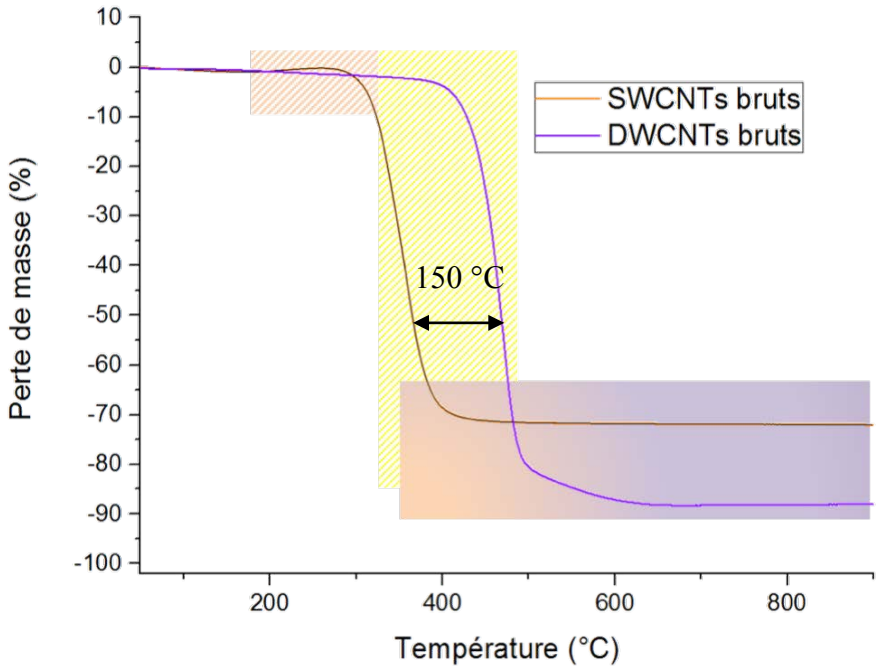


Figure IV. 2 : Thermogrammes typiques (sous air sec, rampe de température 5°C/min) des échantillons DWCNTs (DBrut) et SWCNTs bruts ($SBrut_2$)

L'allure de ces deux courbes et notamment du décalage de la température de combustion des DWCNTs de 150 °C vers les hautes températures permettent d'attester que ces derniers possèdent une plus grande stabilité chimique et une meilleure résistance à l'oxydation que les SWCNTs ; observation cohérente avec la structure de chaque type de CNTs ainsi qu'avec le taux d'impuretés métalliques initialement présent, plus élevé dans les SWCNTs que dans les DWCNTs bruts.

II. Purification avec du dichlore uniquement

De la même façon que présenté au chapitre précédent pour les MWCNTs, nous avons traité les DWCNTs et SWCNTs bruts sous dichlore seul afin d'obtenir des échantillons de référence pour la suite de l'étude qui consistera notamment à ajouter du dioxygène au dichlore pendant le traitement thermique. En nous référant aux travaux précédents de l'équipe[7,8] et dans un souci de limiter l'éventuel endommagement des nanotubes par un chauffage trop important, nous avons décidé d'utiliser des températures différentes pour traiter chacun des échantillons. Les DWCNTs, plus résistants, ont été soumis à des conditions de traitement plus rudes que celles utilisées pour les SWCNTs. DBrut a été traité à 1000°C pendant 2 h (cet échantillon sera référencé DPCl). $SBrut_2$ a été chauffé jusqu'à 900 °C pendant 1 h (et sera nommé $SPCl_h$ dans la suite de notre étude).

L'élimination des impuretés métalliques a pu être visuellement observée lors du traitement de purification par l'apparition de dépôts à la sortie du four (figure IV.3). En effet, de la même façon que lors de la purification des MWCNTs, les chlorures métalliques volatiles se déposent progressivement sur les parois froides du tube en silice. Pour les DWCNTs, nous avons obtenu deux dépôts : un de couleur bleu caractéristique du chlorure de cobalt $CoCl_2$ et un autre de couleur blanche associé à du chlorure de molybdène de type Mo_xCl_y. Concernant les SWCNTs, le chlorure de fer $FeCl_3$ apparait sous la forme d'un dépôt rouge intense. Ce dernier a été nettement visible (à partir de 300 °C), en raison de la quantité élevée de catalyseurs dans les SWCNTs. Au contraire, les résidus métalliques des DWCNTs étant peu nombreux, les dépôts de chlorures de Co et de Mo ont été plus difficilement repérables. Toutefois, nous avons pu détecter leur apparition vers 900 °C.

Nous pouvons confronter ces propriétés à l'échelle massive ; l'ion ferrique est bien réputé pour sa couleur rouge et possède une température de sublimation de 315 °C. $CoCl_2$ est connu pour avoir une couleur bleue et une température d'ébullition de 1049 °C. Si nous considérons que le chlorure de molybdène formé se trouve au degré d'oxydation le plus élevé, nous avons obtenu un dépôt de $MoCl_5$, à la température d'ébullition de 268 °C. Ceci confortant la position respective de chaque chlorure sur les parois du tube : $CoCl_2$ se trouve en effet plus proche de la zone chaude du four que $MoCl_5$. Seule la couleur du dépôt n'est pas attendue, alors qu'elle est supposée être vert foncé à l'échelle bulk, elle apparaît sous la forme d'un voile blanc pour le film fin formé.

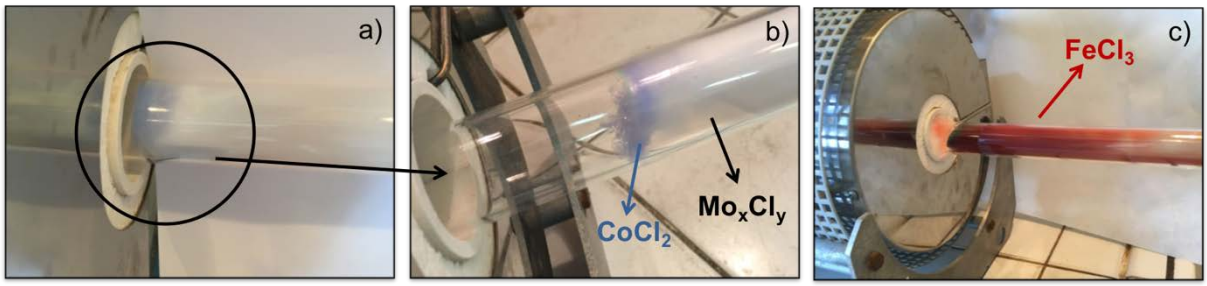


Figure IV. 3 : Photos des dépôts pendant le traitement de purification prises pour les a) et b) des DWCNTs et c) des SWCNTs

Les images obtenues par MET (figure IV.4 (a) et (c)) montrent que les DWCNTs (a) tout comme les SWCNTs (c) contiennent beaucoup moins de particules métalliques que leur échantillon brut respectif (figure IV.1 (a) et (c)), même si elles n'ont pas complètement disparu.

Les impuretés carbonées sont quant à elles toujours présentes dans des proportions qui semblent équivalentes à celles observées pour les échantillons bruts (figure IV.3 (b) et (d)). Les coques carbonées vidées pendant le traitement sous dichlore sont maintenant bien observables (figure IV.4 (d)). Elles sont de forme plus ou moins sphérique avec 2 à 5 couches graphitiques comme généralement décrites pour ces échantillons.[7]

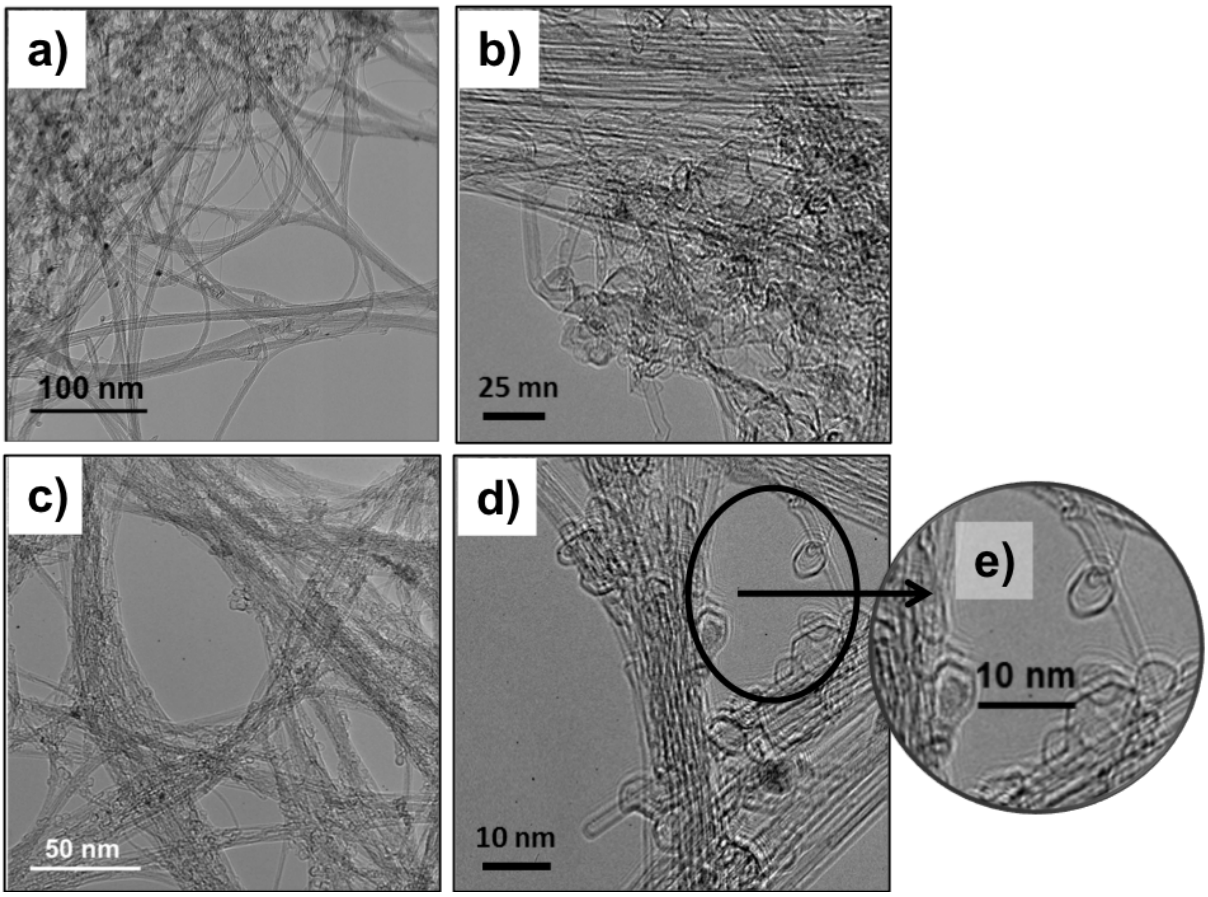


Figure IV. 4 : Images de MET de l'échantillon a) DWCNTs (DPCl) et c) SWCNTs ($SPCl_h$) purifiés sous Cl_2 seul ; b) et d) focus sur leurs impuretés carbonées respectives ; e) zoom sur l'aspect des coques carbonées vides de SWCNTs

Le rendement d'élimination en impuretés métalliques Y_m rend compte de l'efficacité d'élimination des impuretés métalliques, comme déjà mentionné au chapitre III.

Un autre paramètre important pour la purification des SWCNTs et des DWCNTs est la consommation en carbone Cc (%). Elle est calculée pour chacun des traitements en tenant compte de la masse de poudre de CNTs bruts introduite dans le montage de purification (m_B)

et de celle de l'échantillon après purification (m_P) ainsi que du taux d'impuretés métalliques avant (M_B) et après traitement (M_P) sous formes d'oxydes déduites des mesures par ATG :

$$\boldsymbol{Cc}\ (\%) = \frac{(\boldsymbol{C_B m_B}) - (\boldsymbol{C_P m_P})}{\boldsymbol{C_B m_B}} \quad \text{Eq.IV.1}$$

Avec C_B = 100-M_B et C_P = 100-M_P, le taux de carbone présent dans l'échantillon brut et purifié, respectivement.

La consommation en carbone Cc est un paramètre indépendant du rendement d'élimination des impuretés métalliques. Il s 'agit d'une grandeur importante pour ce travail pour lequel nous souhaitons minimiser l'attaque des CNTs.

Ce traitement par le dichlore a permis d'éliminer les impuretés métalliques des échantillons de à hauteur de 46 % pour les DWCNTs et de 88 % pour les SWCNTs laissant dans les échantillons un taux métallique résiduel de 5,5 %m (DPCl) et de 5,2 %m ($SPCl_h$), respectivement. Ces valeurs sont regroupées dans les tableaux IV.2 et IV.3 plus loin dans ce chapitre.
Cependant puisque le dichlore est un gaz peu réactif vis-à-vis du carbone, les impuretés carbonées n'ont pas été éliminées. C'est d'ailleurs ce que révèle la faible consommation en carbone trouvée pour ce type de traitement (21 % pour les DWCNTs (DPCl) et une valeur de Cc qui tend vers 0 pour les SWCNTs ($SPCl_h$)).

Leur élimination sélective, c'est-à-dire sans attaquer ou en limitant l'attaque des CNTs est délicate à effectuer et constitue un véritable challenge. Les CNTs et les impuretés carbonées présentes dans les échantillons étudiés sont essentiellement constitués de carbone hybridés sp^2 et ils possèdent de ce fait une réactivité chimique très proche. Il s'agit d'un aspect bien connu dans le domaine des CNTs, qui constitue la raison principale à l'attaque excessive des CNTs pour les méthodes classiques de purification, comme discuté dans le Chapitre I. La proche réactivité des espèces carbonées dans les échantillons de CNTs a notamment été clairement mise en évidence par les courbes ATG de la figure IV.2 où une seule perte de masse par combustion apparaît pour les deux échantillons utilisés. Cela signifie que ces deux types d'espèces carbonées (impuretés et CNTs) possèdent une stabilité similaire vis-à-vis de l'oxydation par le dioxygène de l'air.

III. Purification avec un mélange dichlore/dioxygène

Les études sur la purification des CNTs sous dioxygène seul à haute température ont montré qu'elle conduisait à une élimination des impuretés carbonées mais également à d'une grande partie des CNTs, à cause de la trop proche température de combustion des impuretés carbonées et des CNTs. De plus, comme nous venons de le montrer, le traitement sous dichlore seul permet de retirer uniquement les impuretés métalliques.

Des travaux antérieurs de l'équipe ont montré que l'ajout de dioxygène au dichlore à haute température avait permis d'obtenir des CNTs dépourvus d'impuretés carbonées. Néanmoins, ces traitements avaient conduit à une perte excessive de CNTs[8]. Dans ce travail, nous avons donc cherché à augmenter la résistance à l'oxydation des CNTs par rapport à celle des impuretés carbonées pour augmenter la sélectivité d'élimination de ces dernières. Nous verrons que l'ajout contrôlé de dioxygène et la présence de dichlore se sont révélés particulièrement importants pour cette étude.

III.1 Ajout de dioxygène dans un excès de dichlore

Les deux échantillons de DWCNTs et de SWCNTs ont été purifiés en utilisant le même montage que celui mis en œuvre pour le traitement sous dichlore seul (cf. chapitre II. Partie B. Section I). Le travail expérimental effectué a consisté à modifier les conditions expérimentales liées à l'ajout de dioxygène (débit, température d'introduction, durée) au dichlore utilisé en excès afin d'optimiser l'efficacité et la sélectivité de l'élimination des impuretés carbonées, tout en conservant une bonne élimination des impuretés métalliques. Les résultats décrits dans ce chapitre ont été publiés dans Journal of Physical Chemistry C[9].

III.1.1 Traitement mono-étape de purification en phase gaz

L'échantillon brut est introduit dans le four et subit un programme de température sous différentes atmosphères combinant le dichlore et le dioxygène. Le débit de dichlore est de façon générale maintenu à environ 200 mL/min. Celui de dioxygène, beaucoup plus faible (2-4 mL/min), est contrôlé par une vanne à l'entrée du montage (cf. chapitre II, Partie B. Section I). La figure IV.5 schématise le protocole expérimental suivi pour les traitements de purification appliqués aux échantillons de DWCNTs et SWCNTs. Dans la plupart des cas, la température est tout d'abord augmentée sous dichlore (l'azote étant le gaz vecteur). Ensuite, à une

température intermédiaire T_{O_2} (entre 350 et 900°C), du dioxygène à un débit choisi est éventuellement introduit pendant une durée fixée (entre t_1 et t_2) en laissant le débit de dichlore inchangé tout au long du traitement. Le dioxygène est stoppé et la température est alors maintenue pendant 30 min supplémentaires afin de s'assurer qu'il ne reste plus de dioxygène avant de continuer le chauffage de l'échantillon sous dichlore seul. A la température TCl_2, le traitement thermique est donc poursuivi sous dichlore seul pendant une durée fixée (de t_3 à t_4) puis la production de dichlore est arrêtée et l'échantillon est refroidi naturellement sous azote jusqu'à t_f.

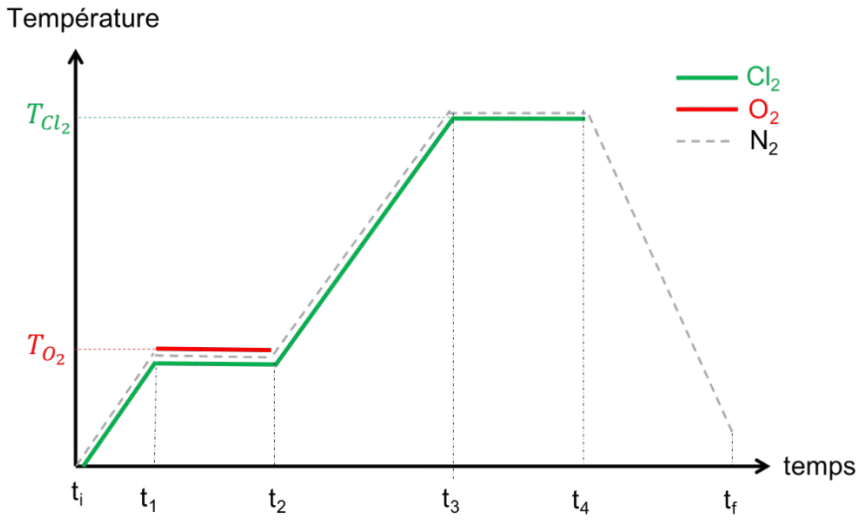


Figure IV.5 : Schéma de la méthode de purification appliquée en explicitant la nature du gaz utilisé pour chaque étape et la séquence de température (paliers et rampes)

Les conditions générales et particulières étudiées sont données ci-dessous :

- **i) Traitement sous dichlore seul (section II)**
- **ii) Introduction du dioxygène (à un débit fixe ou variable) à une température inférieure et différente de celle du palier final du dichlore soit $T_{O_2} < T_{Cl_2}$**
- **iii) Introduction du dioxygène au même moment que le dichlore $T_{O_2} = T_{Cl_2}$**
- **iv) Traitement sous dioxygène seul**

Pour chacun des deux échantillons (DWCNTs et SWCNTs), les conditions expérimentales de purification que nous avons choisies et/ou fait varier (débit, température d'introduction du dioxygène le cas échéant, durée du traitement) et le nom donné à chaque échantillon résultant sont regroupés dans le tableau IV.1. De nombreuses expériences de purification autres que

celles rapportées dans ce tableau ont été effectuées sur les deux types d'échantillon dans le but de tester la reproductibilité des résultats et de vérifier les tendances observées avec des conditions similaires ou peu différentes. Dans un souci de clarté, parmi toutes les conditions testées et reproduites pendant cette thèse, seules les plus significativement différentes et donc plus pertinentes pour l'analyse des résultats sont présentées dans ce manuscrit.

Tableau IV. 1 : Conditions expérimentales utilisées pour les deux types d'échantillons DWCNTs et SWCNTs

Échantillons	Cl_2/O_2		Débit O_2 mL/min	Cl_2 seul	
	T (°C)	Durée (min)		T (°C)	Durée (min)
DBrut	-	-	-	-	-
DPA	400	30	4	1000	60
DPB	500	30	4	1000	60
DPC	500	60	4	1000	60
DPCl	-	-	4	1000	120
DPO	500 O_2 seul	60	4	-	-
$SBrut_1$	-	-	-	-	-
$SPCl_b$	-	-	-	700	60
$SPCl_h$	-	-	-	900	60
SPA_1	900	60	2	900	60
SPB_1	900	60	3	900	120
SPC_1	900	60	4	-	-
$SBrut_2$	-	-	-	-	-
SPA_2	300	60	4	900	60
SPB_2	350	60	4	900	60
SPC_2	600	60	4	900	60
SPD_2	500	60	4	900	60
$SBrut_3$	-	-	-	-	-
SPA_3	500	60	4	900	60
SPO	350 O_2 seul	15	4	-	-

III.1.2 Comportement représentatif et qualitatif des DWCNTs et SWCNTs purifiés

Après traitement dans les conditions du tableau IV.1, une ATG sous air sec a été systématiquement réalisée afin de connaître la teneur résiduelle en impuretés minérales et la stabilité face à l'oxydation en s'intéressant à la température de combustion des échantillons purifiés. Nous décrivons tout d'abord l'allure typique des thermogrammes enregistrés sous air sec pour les échantillons purifiés sous dichlore seul et sous dichlore/dioxygène que nous comparons à celle des échantillons bruts respectifs (figure IV.6).

La figure IV.6 (a) montre les thermogrammes des échantillons DWCNTs bruts (DBrut) et purifiés sous dichlore seul (DPCl) et sous dichlore/dioxygène (DPC). La température de combustion de chacun se situe dans la même gamme (entre 470 et 480 °C pour DBrut et DPCl, respectivement). La différence significative entre ces courbes provient du pourcentage d'impuretés métalliques qui se trouve réduit de moitié après les traitements de purification.

Pour les SWCNTs (figure IV.6 (b)), l'échantillon brut ($SBrut_2$) montre une température de combustion vers 350 °C. En revanche, la combustion de l'échantillon purifié sous dichlore seul ($SPCl_h$) a lieu à 500 °C et celle de l'échantillon purifié sous dichlore/dioxygène (SPB_2) à près de 600 °C. Ce décalage significatif vers les hautes températures est attribué à la teneur initiale en impuretés métalliques plus élevée dans $SBrut_2$ (≈ 30 %m). Après purification, ce taux diminue et atteint environ 5%m pour les deux traitements ($SPCl_h$ et SPB_2). En effet, après l'élimination des métaux qui sont connus pour catalyser la combustion des espèces carbonées, les CNTs gagnent en stabilité, cet effet est d'ailleurs communément observé et reporté dans la littérature[10]. Nous notons que la proportion des impuretés métalliques dans les DWCNTs étant beaucoup plus faible, cet effet n'est pas remarqué dans ce type d'échantillon.

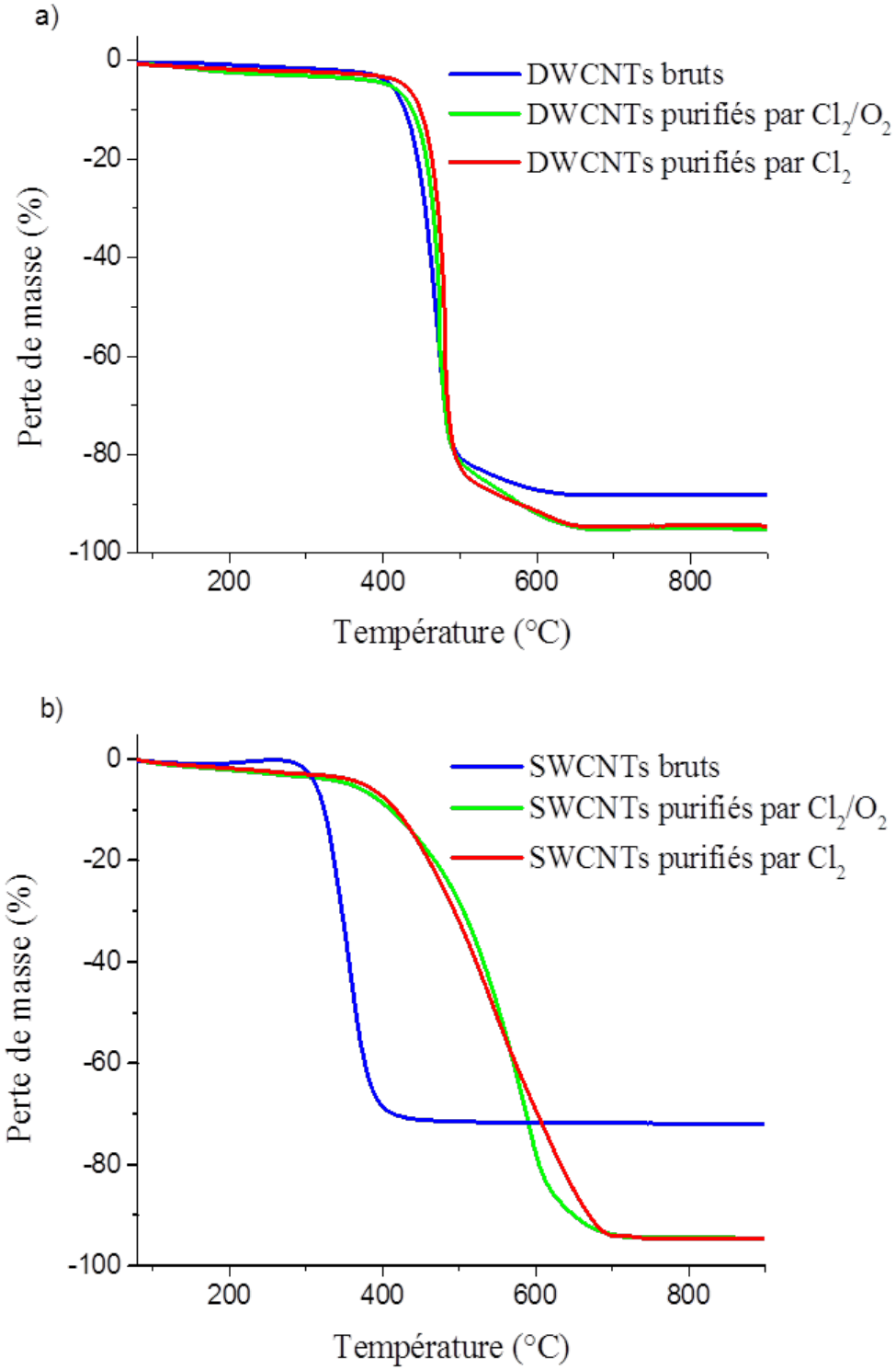


Figure IV.6 : Thermogrammes des échantillons a) DWCNTs et b) SWCNTs, bruts (DBrut et $SBrut_2$), purifiés sous dichlore (DPCl et SPClh) et sous dichlore/dioxygène (DPC et SPB_2)

III.2 Rendements de purification pour les DWCNTs

Pour les échantillons de DWCNTs, nous avons fait varier deux paramètres : **la température et la durée.** Le débit en dioxygène a été fixé à 4 mL/min.

L'approche principale a été d'introduire le dioxygène à une température inférieure à celle du palier final sous dichlore seul **($T_{O_2} < T_{Cl_2}$)** avec une **durée différente** entre 30 min et 1 h. Le traitement sous dichlore seul s'effectue toujours à $T_{Cl_2} = 1000$°C pendant 1 h. Nous avons testé une température T_{O_2}= 400 °C pendant 30 min (DPA), T_{O_2}= 500 °C pendant 30 min (DPB) et pendant 1 h (DPC).
Le traitement sous dioxygène seul à $T_{O_2} = 500$ °C a été réalisée pendant 1 h puis la température a été augmentée jusqu'à 1000°C sous gaz porteur uniquement (DPO).
Le traitement sous dichlore seul à T_{Cl_2}**= 1000 °C** décrit dans la section II.1 de ce chapitre est rappelé et mentionné dans les tableaux IV.1 et IV.2 sous DPCl.

Les images de MET montrent qu'à une température d'introduction de O_2 de 400 °C (DPA, figure IV.7 (a) et (d)) ou de 500 °C (DPB, figure IV.6 (b) et (e)) pendant 30 min, les impuretés carbonées n'ont pas été éliminées des échantillons. Elles semblent aussi nombreuses que dans DBrut (figure IV.1 (a)). Avec 30 min supplémentaires de traitement sous dioxygène à 500 °C, l'échantillon purifié résultant, DPC, est débarrassé des impuretés carbonées. Il s'agit d'un effet significatif, bien visible sur toutes les zones de l'échantillon sur la grille de microscopie. Sur les images de l'échantillons DPC, des DWCNTs sont presque exclusivement présents (figure IV.1 (c) et (f)).

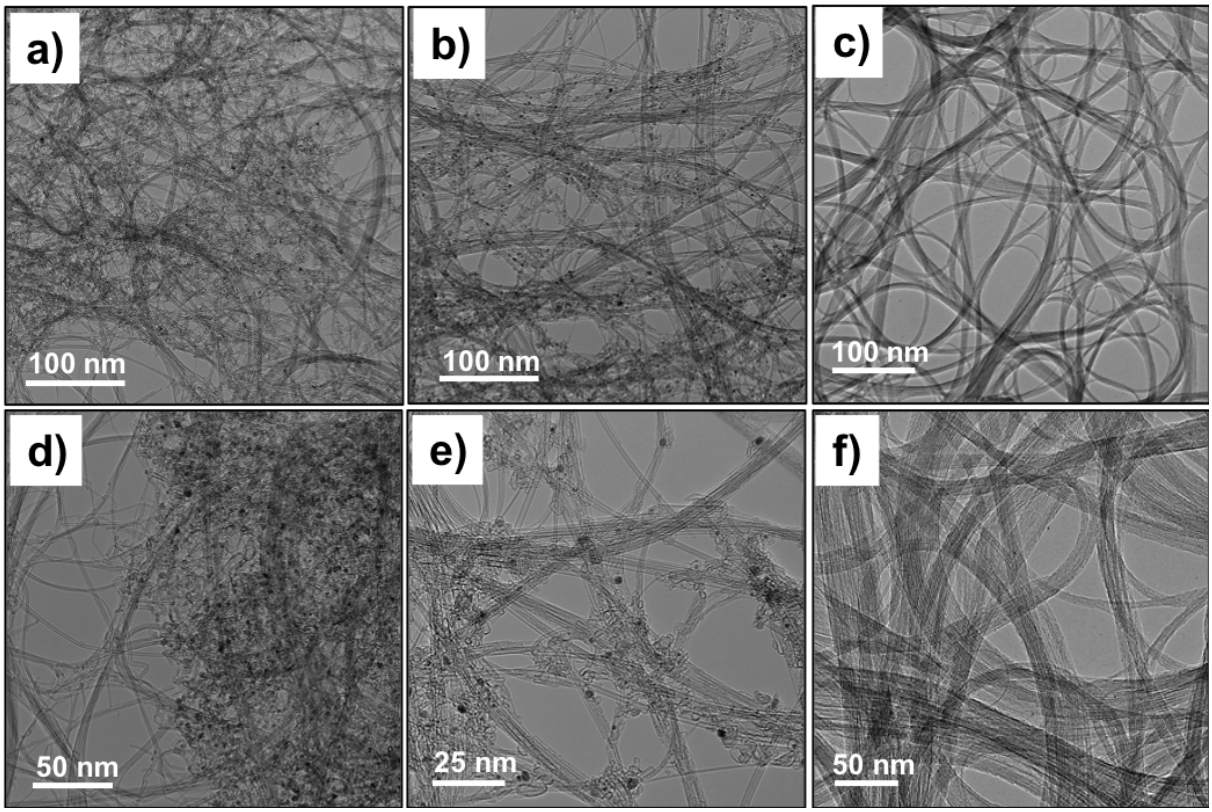


Figure IV.7 : Images de MET des échantillons de DWCNTs purifiés sous Cl_2/O_2 a) et d) à 400 °C pendant 30 min (DPA) ; b) et e) à 500 °C pendant 30 min (DPB) et c) et f) 500 °C pendant 1 h (DPC).

Si nous observons à présent les images de MET (figure IV.8) de l'échantillon traité également sous dioxygène à une température de 500 °C mais sans dichlore (DPO), nous remarquons une quantité d'impuretés carbonées beaucoup moins importante que dans l'échantillon brut. Certaines sont encore visibles à quelques endroits épars de l'échantillon mais la plupart des coques ont disparu. De façon intéressante, la grande différence entre les échantillons DPC et DPO réside dans la consommation en carbone inférieure à 20 % pour DPC tandis que DPO a été consommé à plus de 98 %. Ainsi, la purification ayant conduit à DPC est sélective, ce signifie que les impuretés carbonées ont pu être éliminées sans provoquer la combustion des CNTs.

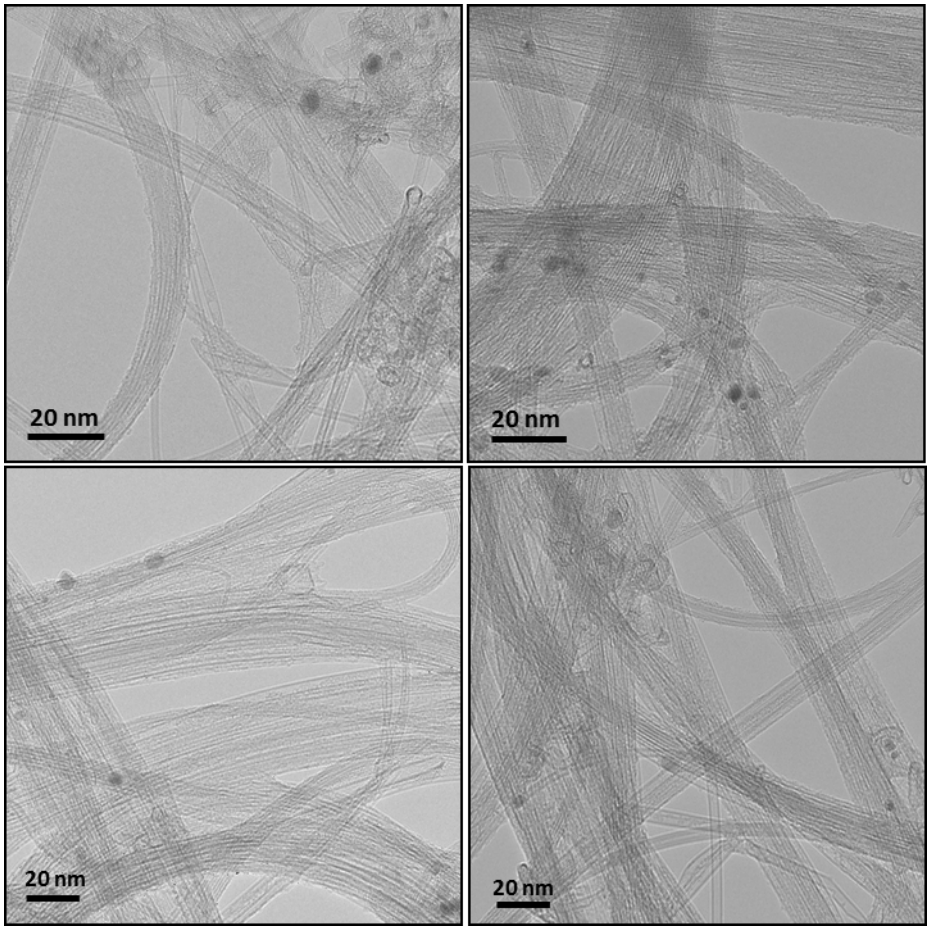


Figure IV.8 : Images de MET typiques de l'échantillon purifié sous dioxygène seul à 500 °C (DPO)

Les images obtenues par MEB montrent un aspect hétérogène avec de nombreuses particules (petits points sur l'image) claires pour l'échantillon de DWCNTs bruts (DBruts) (figure IV.9 (a)). Ces particules sont probablement les catalyseurs métalliques. Les impuretés carbonées qui les englobent ne sont pas bien discernables dans les conditions d'observation. Après le traitement sous dichlore/dioxygène à 500°C pendant 1 h (DPC), comme observé par MET, l'échantillon apparait très propre, plus homogène et exclusivement composés de CNTs (figure IV.9 (b)).

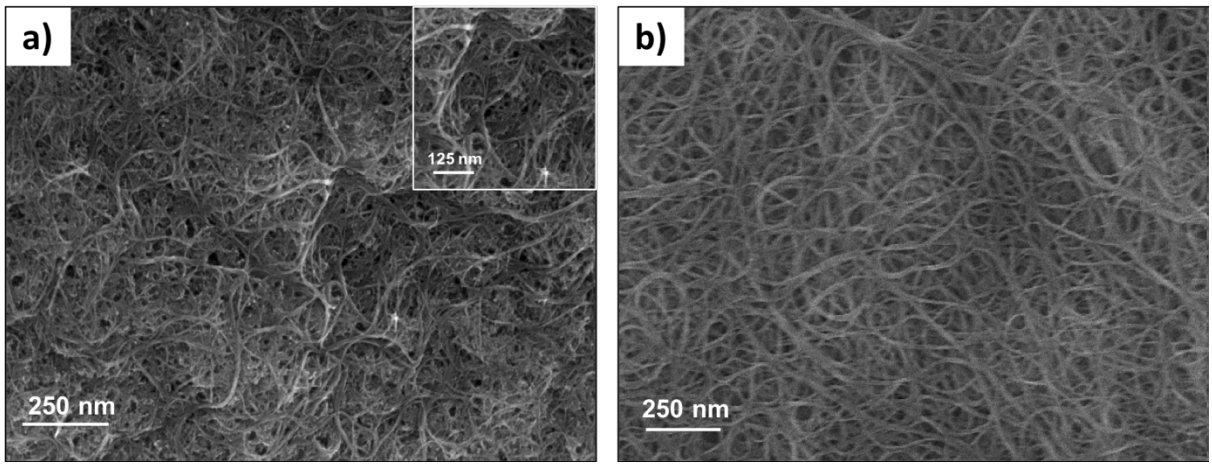


Figure IV.9 : Images de MEB de l'échantillon a) DBrut et b) DPC

L'élimination significative des impuretés carbonées que nous venons de montrer par MET et MEB est un résultat important, mais dans ce travail de thèse, nous avions également la volonté de limiter la consommation en CNTs. Pour cela, la consommation en carbone induite par la méthode de purification a été un critère important que nous avons suivi dans notre démarche d'analyse des différents traitements (comme précisé à la section II de ce chapitre).

Sont regroupées pour les DWCNTs, dans le tableau IV.2, la capacité des traitements de purification à éliminer les impuretés carbonées (déterminée par MET), la consommation en espèces carbonées respective Cc, les données quantitatives associées à l'analyse des thermogrammes obtenus (température de combustion T combustion, quantité de résidus minéraux M_P ou M_B ainsi que le rendement d'élimination en métal Y_m et de purification Y_s pour chaque traitement. Les valeurs des rapports I_D/I_G qui permettent de suivre l'éventuelle introduction de défauts structuraux dans les DWCNTs suite aux traitements appliqués sont issus des analyses réalisées par spectroscopie Raman avec deux longueurs d'onde incidentes différentes : λ = 632,8 nm (rouge) et λ = 514,5 nm (vert).

Tableau IV. 2 : Capacité d'élimination des impuretés carbonées, consommation en carbone Cc , température de combustion T combustion, taux d'impuretés métalliques M_P et M_B et rendement d'élimination en métal Y_m et de purification Y_s et valeurs des rapports I_D/I_G pour chacune des conditions expérimentales utilisées pour les DWCNTs

	MET		ATG			Raman		
						I_D/I_G		
Échantillons	Élimination impuretés carbonées	Cc (%)	T combustion (°C)	Impuretés métalliques M_P et M_B (%m)	Y_m (%)	$\lambda_{incident}$ = rouge	$\lambda_{incident}$ = vert	Y_s (%)
DBrut	-	-	470	10,2	-	0,21	0,25	-
DPA	NON	22	463	5,7	44	0,15	0,11	74
DPB	NON	64	484	3,6	65	0,10	0,05	34
DPC	OUI	19	472	4,8	53	0,11	0,05	77
DPCl	NON	21	479	5,5	46	0,08	0,10	76
DPO	NON	98	467	72,8	ND	0,06	0,02	7

Selon les conditions de traitement, la consommation en carbone varie énormément (tableau IV.2). Logiquement, nous pouvons nous attendre à ce qu'une faible valeur de Cc entraîne la non-élimination des impuretés carbonées, c'est le cas notamment pour l'échantillon DPA et l'échantillon traité sous dichlore seul (DPCl). Cependant, pour l'échantillon DPC débarrassé de ses impuretés carbonées, nous avons obtenu une consommation en carbone inférieure à 20 %. Ce qui signifie que les impuretés carbonées ont pu être éliminées alors que peu de CNTs ont subi de combustion par l'ajout de dioxygène. Enfin, comme attendu, le test de traitement sous dioxygène seul à 500 °C conduit à une consommation excessive de l'échantillon à plus de 98 % en n'enlevant préférentiellement aucun type d'espèces carbonées (figure IV.8).

D'après le tableau IV.2, l'ajout de dioxygène à 400 °C pendant 1 h (DPA) dans un excès de dichlore (200 mL/min) ne permet pas d'améliorer le rendement d'élimination en métal Y_m par rapport à un traitement sous dichlore seul (DPCl). A T_{O_2} = 500 °C, Y_m est quelque peu amélioré notamment pour une durée de 30 min (DPB). La plus forte consommation en carbone observée

(64 %) ne s'explique pas à l'heure actuelle, elle peut être due à un problème de pesée ou à une introduction involontaire d'air/dioxygène pendant l'expérience. Pour une durée d'une heure (DPC), le rendement est de 53 % mais la consommation en carbone ne dépasse pas 20 %.

Finalement, les valeurs de rendement obtenues sont un peu décevantes puisqu'elles signifient que nous avons réussi à éliminer seulement la moitié des impuretés minérales contenues dans les CNTs et que les 50 % de résidus catalytiques restant sont plus difficiles à retirer sans détruire la majeure partie de l'échantillon et donc des DWCNTs. La localisation dans les échantillons de ces impuretés est actuellement difficile à déterminer. En effet, les impuretés carbonées ayant été presque toutes éliminées, ces résidus métalliques seraient donc tous protégés à l'intérieur des DWCNTs. Comme reporté dans la littérature, un processus d'encapsulation peut avoir lieu pendant leur synthèse[11].

Enfin, les valeurs des rapports I_D/I_G n'augmentent suite à aucun traitement de purification. Ainsi, la qualité structurale des échantillons purifiés dans ces différentes conditions n'est pas altérée, les CNTs n'ont pas été endommagés par les traitements appliqués.

III.3 Rendements de purification pour les SWCNTs

Les SWCNTs utilisés pour notre étude sont référencés dans le tableau IV.3. Les trois lots d'échantillons bruts différents que nous avons utilisés pour ces conditions ont été distingués par des numéros (1, 2 et 3). Ainsi, les échantillons inscrits en dessous de chaque SWCNT brut ont été obtenus après la purification du SBrut en question.
Sont regroupées, comme pour les DWCNTs, dans le tableau IV.3 propre aux SWCNTs, les résultats des traitements de purification pour chaque échantillon, à savoir l'élimination des impuretés carbonées (déterminée par MET) et la consommation en espèces carbonées respective Cc, les données quantitatives associées à l'analyse des thermogrammes obtenus (température de combustion T combustion, quantité de résidus minéraux M_P ou M_B et rendement d'élimination en métal Y_m ainsi que les valeurs des rapports I_D/I_G issues de la spectroscopie Raman pour deux longueurs d'onde incidentes ($\lambda = 632{,}8$ nm (rouge) et $\lambda = 514{,}5$ nm (vert)).

III.3.1. Élimination des impuretés carbonées

Nous avons dans un premier temps, effectué deux traitements **sous dichlore seul à différentes températures (700 et 900 °C)** pendant 1 h (référencés $SPCl_b$ et $SPCl_h$ respectivement dans le tableau IV.3). Comme déjà mentionné à la section II.1 et d'après les images de la figure IV.4, les impuretés carbonées n'ont pas été éliminées de l'échantillon $SPCl_h$ quelle que soit la température.

Nous avons ensuite choisi de faire **varier le débit de dioxygène.** Trois tests ont été réalisés en introduisant ce gaz pendant le palier de dichlore à 900 °C (approche $T_{O_2} = T_{Cl_2}$) pendant 1 h avec un débit de 2 mL/min (SPA_1), 3 mL/min (SPB_1) et 4 mL/min (SPC_1).

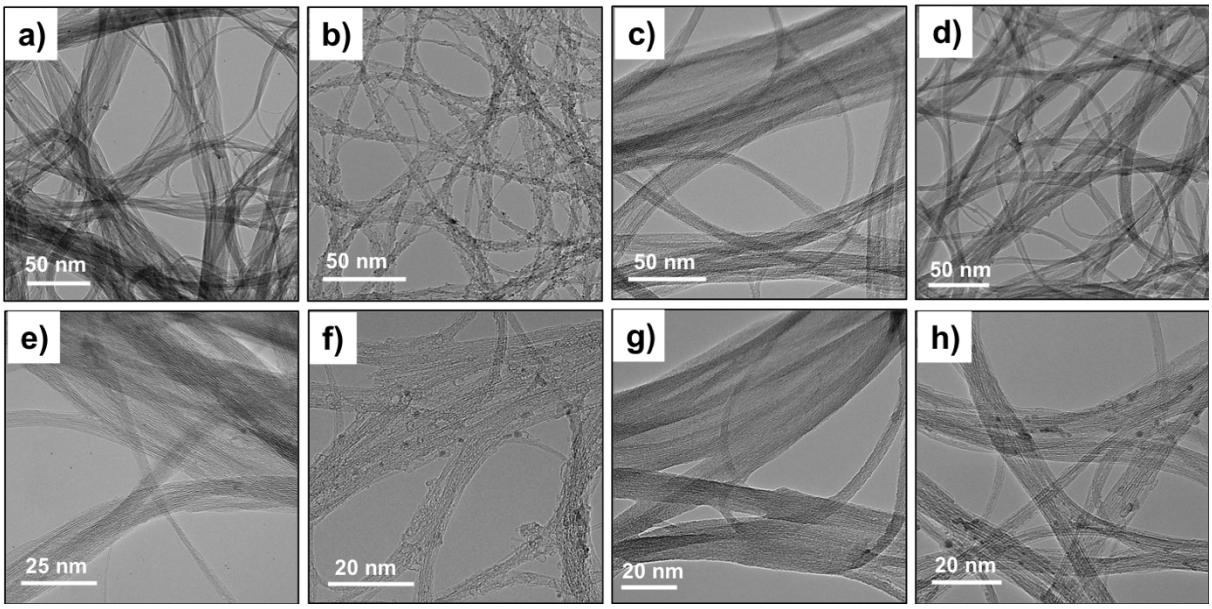


Figure IV.10 : Images de MET à faible grossissement de l'échantillon purifié sous Cl_2/O_2 a) à 900 °C avec un débit de O_2 de 3 mL/min (SPB_1), b) à T_{O_2} = 300 °C (SPA_2), c) à T_{O_2}= 350 °C (SPB_2) et d) à T_{O_2} = 600 °C (SPC_2ent), tous trois avec un débit de 4 mL/min et à fort grossissement e), f), g) et h) respectivement.

Les images obtenues par MET (figure IV.10 (a) et (e)) montrent une disparition quasi-complète des coques carbonées pour les trois échantillons traités avec un débit d'O_2 différent.

Tableau IV. 3 Capacité d'élimination des impuretés carbonées, consommation en carbone Cc, température de combustion T combustion, taux d'impuretés métalliques M_P et M_B et rendement Y_m d'élimination en métal et de purification Y_S et valeurs des rapports I_D/I_G pour chacune des conditions expérimentales utilisées pour les SWCNTs

	MET		ATG			Raman		
						I_D/I_G		
Échantillons	Élimination impuretés carbonées	Cc (%)	T combustion (°C)	Impuretés métalliques (M_P et M_B) %m	Y_m (%)	Rouge	Vert	Y_s (%)
$SBrut_1$	-	-	325	44,5	-	0,14	0,17	-
$SPCl_b$	NON	0	520	6,8	85	0,06	0,06	60
$SPCl_h$	NON	0	540	5,2	88	0,06	0,05	57
SPA_1	OUI	78	650	5	89	0,05	0,03	13
SPB_1	OUI	95	638	3,7	92	0,07	0,04	3
SPC_1	OUI	98	627	2,3	95	0,03	0,03	1
$SBrut_2$	-	-	355	28	-	0,04	0,11	-
SPA_2	NON	25	526	5,8	79	0,05	0,04	57
SPB_2	OUI	11	593	5,4	81	0,03	0,03	68
SPC_2ent SPC_2sort	EN PARTIE	87 47	580 642	5,6 4,8	83 80	0,04 0,05	0,04 0,04	10 40
SPD2	NON	20	590	5,2	81	0,05	0,03	61
$SBrut_3$	-	-	332	33	-	0,04	0,16	-
SPA_3	NON	25	548	4,4	87	0,07	0,08	53
SPO	NON	ND	431	ND	ND	0,03	0,11	ND

D'après les résultats obtenus par ATG (tableau IV.3), le taux d'impuretés métalliques restant diminue lorsque le débit augmente (M_P = 5 %m (SPA_1), M_P = 4 %m (SPB_1) et M_P = 2 %m (SPC_1). D'ailleurs, pour cette série de conditions, les valeurs de rendement d'élimination des impuretés métalliques Y_m sont très élevées (comprises entre 90 et 95 %). Celles de la consommation en carbone Cc le sont également et augmentent en fonction du débit de dioxygène (Cc = 78 % (SPA_1), Cc = 95 % (SPB_1) et Cc = 98 % (SPC_1)). Les expériences ayant été réalisés avec la même durée, la consommation des SWCNTs augmente aussi avec la quantité de dioxygène. Néanmoins, la présence de SWCNTs dans les échantillons par rapport aux impuretés carbonées est prédominante ce qui signifie que l'élimination des impuretés carbonées

est rapide et efficace mais peu sélective. Cela peut probablement s'expliquer par la température de traitement sous dioxygène élevée (900 °C), supérieure à la température de combustion des espèces carbonées (T combustion $SBrut_1$ = 325 °C).

Pour ces échantillons traités sous Cl_2/O_2 (SPA_1, SPB_1 et SPC_1), nous observons un décalage des températures de combustion par rapport à l'échantillon brut ($SBrut_1$) (+ 300 °C) plus marqué que celui des échantillons purifiés sous dichlore seul (SPCl) (+ 200 °C par rapport à $SBrut_1$). Cette meilleure résistance à l'oxydation pour ces échantillons de SWCNTs traités sous un mélange de Cl_2/O_2 peut s'expliquer par la forte diminution de la quantité d'impuretés métalliques suite au traitement : taux résiduel atteint de 2,5 %m (SPC_1) avec de meilleurs rendements d'élimination en métal (95 % pour SPC_1).

Ainsi, dans ces conditions où le dioxygène est introduit à 900°C et quelle que soit la quantité de dioxygène utilisée, il est possible d'éliminer efficacement à la fois les impuretés carbonées et les particules métalliques contenues dans les échantillons de SWCNTs mais au prix d'une consommation excessive en carbone et donc en nanotubes. Cette non-sélectivité de combustion conduit à une masse d'échantillon purifié atteignant parfois seulement 1% de la masse totale initiale du CNT brut.

Dans le but de réduire la consommation d'échantillon et donc de SWCNTs, en suivant l'approche utilisée pour les DWCNTs le dioxygène a été introduit sous dichlore à une **température T_{O_2} inférieure à la température finale du traitement poursuivi sous dichlore ($T_{O_2} < T_{Cl_2}$**, cf. figure IV.5).
Ainsi, plusieurs **T_{O_2} ont été testées** (300, 350, 500, 600 °C) pendant 1 h sous dichlore/dioxygène puis en laissant l'échantillon 1 h sous dichlore seul à 900 °C.

Les images de MET de la figure IV.10 (b) et (f) mettent en évidence la présence de coques carbonées au sein de l'échantillon SPA_2 purifié avec une introduction de dioxygène à 300 °C.
Ainsi, T_{O_2} = 300 °C n'est pas suffisamment élevée pour éliminer les coques carbonées présentes dans l'échantillon. L'augmentation de la température du traitement sous O_2 de 50 °C, échantillon SPB_2 purifié à 350 °C, permet d'éliminer de façon significative les impuretés carbonées, les faisceaux de CNTs sont très propres sur toutes les images de MET (figures IV.10 (c) et (g)).

A 600 °C (SPC_2), la plupart des coques sont également éliminées suite au traitement (figure IV.10 images (d) et (h)) même si nous observons quelques impuretés carbonées à certains endroits de l'échantillon. Par contre, cet échantillon visuellement hétérogène à la sortie du four a été séparé en deux parties selon l'aspect observé (comme décrit au chapitre II. Figure II.3). La partie de l'échantillon située du côté de la nacelle où arrive le gaz est nommée SPC_2ent (« ent » pour entrée du gaz) et l'autre partie est référencée SPC_2sort (« sort » pour côté de la sortie des gaz). Ces deux parties d'échantillons ont été analysées distinctement.

Les images de MET de tous les échantillons purifiés à T_{O_2}= 500 °C (figure IV.11) (dont SPD_2 et SPA_3) indiquent une non-élimination des impuretés carbonées ; des coques graphitiques vides et quelques-unes pleines sont bien visibles sur les images. Alors que les traitements réalisés avec une introduction de dioxygène (durée et débit équivalents) à 350°C et à 600°C permettaient d'enlever efficacement les impuretés carbonées, les résultats pour ce traitement à T_{O_2} = 500 °C se sont révélés être quelque peu particuliers. Sa reproductibilité a été testée avec cinq expériences réalisées dans les mêmes conditions que pour SPD_2 et SPA_3. Dans un souci de clarté, nous avons choisi de montrer les résultats obtenus seulement pour ces derniers, mais pour tous, les impuretés carbonées des SWCNTs ne sont pas éliminées de manière sélective lorsque le dioxygène est introduit à 500°C.

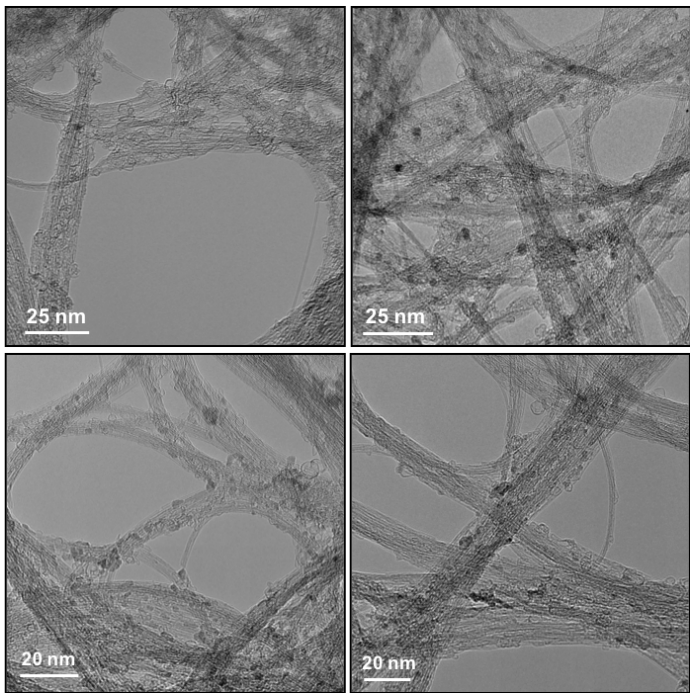


Figure IV.11 : Images de MET typiques des SWCNTs purifiés à T_{O_2}= 500 °C

De même que pour les DWCNTs, nous avons observé au MEB deux échantillons de SWCNTs : des SWCNTs bruts ($SBrut_2$) et des SWCNTs purifiés avec l'introduction de dioxygène à 350 °C (SPB_2) (figure IV. 12). Des particules blanches de catalyseurs à base de fer dans $SBrut_2$ sont bien visibles pour les SWCNTs bruts. Après purification, seuls les faisceaux de SWCNTs sont visibles en accord avec la très bonne efficacité de purification déjà observée par MET (figure IV.10).

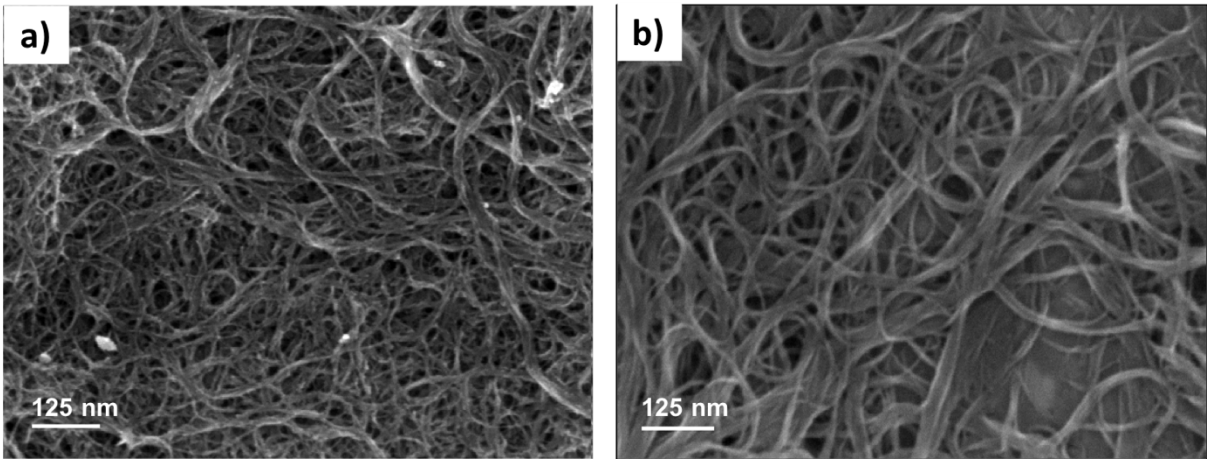


Figure IV.12 : Images de MEB de l'échantillon a) brut ($SBrut_2$) et b) purifiés avec l'introduction de O_2 à 350 °C (SPB_2)

En complément de ces techniques qualitatives, nous avons investi une autre technique de caractérisation semi-quantitative et plus macroscopique que la MET, la spectroscopie d'absorbance UV proche-IR (UV-NIR de l'anglais Ultra-Violet - Near Infra-Red) pour déterminer la pureté relative des échantillons de SWCNTs purifiés. Cette technique a été réalisée sur l'échantillon purifié sous Cl_2/O_2 à 350 °C (SPB_2) et sur l'échantillon brut associé ($SBrut_2$). En s'appuyant sur des travaux similaires[4] et comme décrit au chapitre II, nous nous sommes alors intéressés à la transition S_{22} des SWCNTs (figure IV.13). En effectuant le rapport de l'aire correspondant uniquement à la contribution des impuretés carbonées AA(S) sur l'aire totale AA(T), nous avons obtenu AA(S)/AA(T) = 0,0116 pour SPB_2 et 0,0365 pour $SBrut_2$. Ces deux rapports montrent que le taux d'impuretés carbonées a été significativement réduit après purification ; résultats cohérents avec ce que nous avons observé qualitativement par la technique de MET.

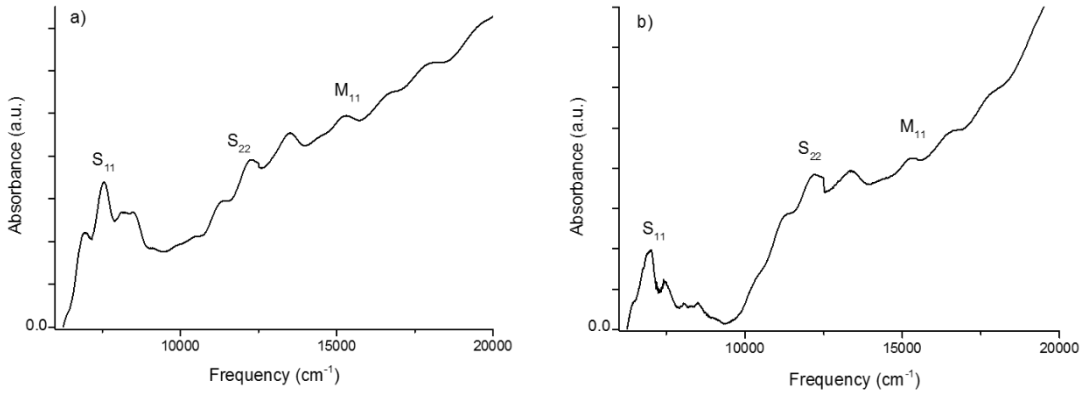


Figure IV.13 : Spectres NIR de l'échantillon a) $SBrut_2$ et b) SPB_2

III.3.2. Élimination des impuretés métalliques et consommation en carbone

Sous dichlore seul, les mesures ATG indiquent une baisse de la teneur en impuretés métalliques M_P lorsque le traitement est réalisé à plus haute température : 7 % pour $SPCl_b$ traité à 700 °C et 5 % pour $SPCl_h$ traité à 900 °C. Pour ces conditions, le bon rendement d'élimination en métal Y_m compris entre 85 % et 90 % permet de retarder la combustion de l'échantillon. En effet, les deux échantillons purifiés ($SPCl_b$ et $SPCl_h$) possèdent une température de combustion plus élevé (520 et 540 °C, respectivement) que l'échantillon brut (325 °C).

Ainsi, nous en avons déduit que pour réussir à enlever plus efficacement les impuretés métalliques de ces échantillons et ainsi augmenter leur stabilité face à l'oxydation, une introduction de dichlore à plus haute température est nécessaire. La température du palier de traitement sous dichlore réalisé à $\boldsymbol{T_{Cl_2}}$**= 900 °C** semble optimal puisqu'il permet d'obtenir un rendement d'élimination des impuretés métalliques élevé sans endommager les SWCNTs.

Lorsque la purification est réalisée avec ajout de dioxygène sous dichlore pour le palier de traitement réalisé aux températures intermédiaires, les teneurs en impuretés métalliques oxydées trouvées par ATG sont toutes du même ordre de grandeur (≈ 5 %m) avec des rendements d'élimination en métal élevés de l'ordre de 80 % (SPA_2, B_2, C_2, D_2) voire proche de 90 % pour un des échantillons purifiés à 500 °C (SPA_3) rendant l'échantillon de SWCNTs plus stable vis-à-vis de la combustion ; cette dernière se déroulant dans la gamme 530 - 640 °C au lieu de 330 - 360 °C pour les échantillons bruts ($SBrut_2$ et $Sbrut_3$).

Enfin, en s'intéressant à la consommation en carbone Cc pour chaque traitement, nous remarquons qu'elle est la plus faible (Cc = 11 %) pour l'échantillon purifié à T_{O_2}= 350 °C (SPB_2) et la plus élevée (Cc = 87 %) pour l'échantillon SPC_2ent traité à $T_{O_2} = 600$ °C qui a été soumis au flux de dioxygène à sa concentration maximale (à l'entrée du four). Ces résultats montrent que plus la température à laquelle le dioxygène est introduit augmente, plus les impuretés carbonées sont attaquées et éliminées.

Nous avons conduit de la même façon que pour les DWCNTs, un essai sous **dioxygène seul** (SPO) à $T_{O_2} = 350\ °C$ suivi d'une montée en température jusqu'à 900°C pendant 1 h sous gaz porteur (N_2). Ce traitement n'a pas permis de retirer les impuretés carbonées de façon sélective. Les impuretés métalliques probablement sous forme d'oxyde de fer Fe_2O_3 de couleur rouge sont bien visibles comme nous pouvons l'observer sur la photographie de l'échantillon après le traitement (figure IV.14).

Figure IV.14 : Nacelle de l'échantillon SPO après purification

III.3.3. Qualité structurale des SWCNTs purifiés

Si nous regardons à présent l'évolution des rapports I_D/I_G obtenus par spectroscopie Raman des échantillons purifiés par rapport aux SWCNTs bruts, nous ne constatons aucune augmentation significative de leurs valeurs pour tous les traitements de purification sauf pour un des échantillons purifiés à $T_{O_2} = 500$ °C (SPA_3). Comme déjà observé pour les DWCNTs, pour toutes les autres conditions, les traitements appliqués n'induisent pas de défauts dans la structure des CNTs, même pour ceux ayant consommé la quasi-totalité des échantillons.
La diminution du rapport I_D/I_G peut être attribuée à plusieurs effets pouvant aussi être combinés :

i) une élimination des CNTs les plus défectueux préférentiellement attaqués car moins résistants à la combustion ;
ii) un phénomène de « guérison » des défauts des CNTs, c'est-à-dire la reconstruction de doubles liaisons C=C dans le domaine relativement haut de température utilisé sous dichlore seul (900 °C) ;
iii) l'élimination de carbone amorphe déposé sur les parois des CNTs parfois décrit dans les échantillons et connu pour faire augmenter l'intensité de la bande D[2,12]. Cette couche amorphe très fine (épaisseur inférieure au nm) pourrait réagir avec le dichlore et former du CCl_4 par exemple.

Concernant les échantillons purifiés à 500 °C, une augmentation significative de la bande D est observée notamment pour la longueur d'onde λ= 632,8 nm (par exemple, I_D/I_G = 0,069 pour SPA_3 et I_D/I_G = 0,039 pour $SBrut_3$). Cela signifie que cette condition de traitement ne serait pas favorable aux CNTs puisqu'elle les endommage. Cette introduction de défauts après le traitement purification a été observée pour la première fois pour cet échantillon (SPA_3). Pour l'autre échantillon traité dans ces conditions (SPD2), on observe également une augmentation mais plus faible du rapport du I_D/I_G.

Ainsi, pour les SWCNTs, T_{O_2} = 500 °C apparaît comme une température intermédiaire à laquelle la combustion des CNTs peut s'effectuer rapidement lorsque le flux de dioxygène est élevé. C'est d'ailleurs ce que nous avons constaté à T_{O_2} = 600 °C où la première partie de l'échantillon, la plus exposée au flux d'oxygène a été grandement consommée, avec une valeur de Cc de 87 % et une élimination d'impuretés carbonées partielle. Pour cet échantillon, les valeurs des rapports I_D/I_G n'augmentent pas alors que les CNTs sont attaqués. Les plus défectueux sont probablement éliminés de l'échantillon et seuls ceux de meilleure qualité structurale « survivent » au traitement. A partir de cette température, nous retrouvons le phénomène que nous avons évoqué dans cette section pour les échantillons SPA_1, SPB_1 et SPC_1 : une non-sélectivité de combustion. L'élimination efficace des impuretés carbonées n'est possible qu'au prix d'une consommation excessive des CNTs.

III.4 Paramètres d'efficacité de la méthode de purification proposée

Pour rendre compte de l'efficacité d'une méthode de purification des CNTs, nous avons vu (section II de ce chapitre) que plusieurs paramètres étaient importants : le **rendement**

d'élimination en métal Y_m et la **consommation en carbone Cc**. Dans les études publiées, la consommation en carbone est difficile à connaître et est souvent donnée de façon partielle surtout lorsque les procédures de purification comportent plusieurs étapes de traitement. Notre méthode grâce à sa simplicité permet d'être très précise pour l'évaluation de la perte en carbone après le traitement. L'analyse que nous proposons permet de confronter les paramètres permettant d'apprécier l'efficacité de cette méthode de purification des nanotubes.

Nous rappelons que Y_m indique la capacité d'un traitement à éliminer les impuretés métalliques des CNTs et qu'il est calculé à partir des taux résiduels donnés par l'ATG. Il s'agit d'un paramètre qui se suffit à lui-même, indépendant de la consommation en carbone Cc. Cette dernière est, comme nous l'avons vu, un paramètre qui tient compte de la perte totale en espèces carbonées (CNTs + impuretés). Cependant, une forte élimination en carbone ne signifie pas que les impuretés carbonées ont été éliminées de façon ciblée, il se peut que les CNTs l'aient été préférentiellement. De même, une faible valeur de Cc n'est pas synonyme d'une combustion sélective ; nous avons besoin de recourir à d'autres techniques tels le MET et la spectroscopie d'absorbance (UV-NIR) pour conclure sur la nature des espèces carbonées éliminées.

Ainsi, dans le but de maximiser la quantité d'échantillon disponible après purification et de quantifier la masse d'échantillon perdue, nous avons introduit un autre paramètre d'efficacité de notre processus, le **rendement global de purification Y_s** (%), défni par :

$$\boldsymbol{Y_s}\,(\%) = \frac{m_p}{m_B} \times 100 \quad \text{Eq.IV.4}$$

où m_P et m_B sont les masses totales de l'échantillon pesées après (P pour « purifié ») et avant (B pour « brut ») purification. Il s'agit d'un paramètre intéressant qui nous indique la quantité restante de poudre de CNTs purifiés prête à être utiliser après le traitement de purification.
Ce paramètre est lié à la consommation en carbone Cc. En effet, en factorisant par m_B l'Eq.IV.2 : $Cc = \frac{(C_B m_B) - (C_P m_P)}{C_B m_B}$, celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$\boldsymbol{C_c}\,(\%) = \frac{C_B - (C_P Y_s/100)}{C_B} \text{ x } 100 \quad \text{Eq.IV.5}$$

Nous rappelons que C_B et C_P sont les pourcentages en carbone contenues dans les échantillons bruts et purifiés respectivement et qu'elles dépendent des taux d'impuretés métalliques avant (M_B) et après purification (M_P).
L'Eq.IV.5 révèle que mathématiquement Y_s évolue à l'opposé de Cc. En effet, plus Y_s est grand, plus Cc est petit et inversement.

Les 3 paramètres Cc, Y_m et Y_s ont été regroupés respectivement dans les tableaux IV.2 et IV.3 pour les DWCNTs et SWCNTs. Nous allons décrire ici plus en détail la façon dont ces paramètres évoluent au travers des différentes conditions de purification.

Les rendements de purification Y_s pour les traitements réalisés en fonction de TO_2 sont représentés sur la figure IV.15, (a) pour les DWCNTs et (b) pour les SWCNTs. Les échantillons ayant présenté des impuretés carbonées lors de notre observation au MET (figures IV.4, IV.6, IV.7, IV.9) sont situés dans la zone hachurée en bleu.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la section II.3, pour les SWCNTs (figure IV.15) bien que permettant une élimination efficace des deux types d'impuretés avec notamment Y_m > 89 %, introduire du dioxygène sous un flux de dichlore à haute température (900 °C) (SA_1, SB_1 et SC_1) entraîne une consommation en carbone (Cc > 78 %) et en échantillon élevée (valeurs de Y_s très faibles allant jusqu'à 1 %).
Les traitements effectués à plus basses températures, entre 300 et 500 °C (SPA_2, SPB_2, SPD_2) ont permis de récupérer plus de la moitié de l'échantillon initial, avec des rendements globaux de purification Y_s supérieurs à 60 %. Au cours de ces traitements, les catalyseurs ont été éliminés à hauteur de 80 % avec une consommation en carbone faible, Cc < 25 % mais une non-élimination des impuretés carbonées sauf pour l'échantillon traité à 350 °C. Ce dernier a ainsi conduit à une combustion ciblée de ces espèces non désirables en conservant les CNTs en quantité. La purification à 600 °C (SPC_2), bien qu'éliminant convenablement les résidus métalliques, ne retire pas totalement les impuretés carbonées et consomme grandement l'échantillon de SWCNTs notamment la partie « ent » (Y_s = 10 %). A partir de cette température d'introduction de O_2, nous retrouvons le manque de sélectivité de combustion des impuretés carbonées.

Pour les DWCNTs, mis à part l'échantillon DPB pour laquelle la purification s'est montrée défavorable, les valeurs de Y_s sont inférieures à celles trouvées pour les SWCNTs et se situent toutes autour de 75 % avec des valeurs de Y_m intermédiaires de 50 % et une faible consommation en carbone, Cc < 22 %, mais uniquement une capacité d'élimination des impuretés carbonées pour l'échantillon DPC. Ce dernier résultant ainsi d'un traitement hautement sélectif.

Les deux types d'échantillons que nous étudions dans ce travail possèdent des taux d'impuretés métalliques très différents, ce qui explique que lorsque les catalyseurs sont bien éliminés, les valeurs de Y_s sont plus faibles pour les SWCNTs que pour les DWCNTs.

Sur la figure IV. 15, pour les deux échantillons, nous pouvons remarquer qu'il est très difficile d'obtenir à la fois un bon rendement de purification en ayant éliminé les impuretés carbonées à basse température. Seuls les DWCNTs et les SWCNTs ayant été purifiés sous Cl_2/O_2 à une température de 500 °C et 350 °C respectivement répondent à ces trois critères (carrés entourés d'un cercle vert).

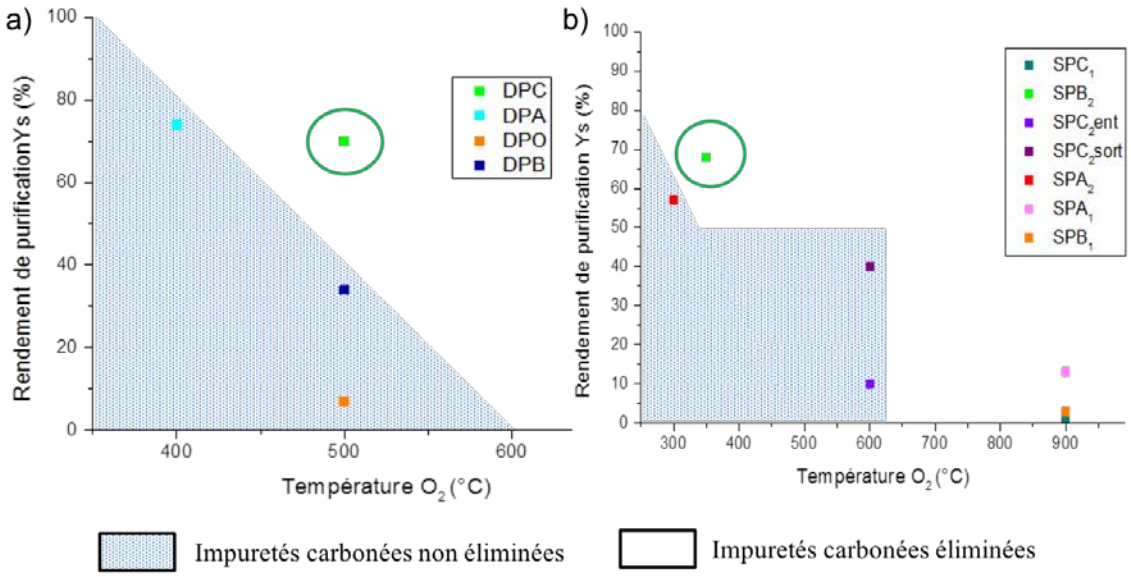


Figure IV.15 : Évolution du rendement de purification en fonction de la température d'introduction du dioxygène pour les échantillons de a) DWCNTs et b) SWCNTs

Pour ces deux résultats DPC et SPB_2, la consommation en carbone est largement inférieure à 50 % et les deux types d'impuretés ont été éliminées ; c'est pourquoi, leur Y_s est relativement élevé.

III.5 Conclusion partielle quant aux conditions optimales d'élimination sélective des impuretés carbonées dans les DWCNTs et les SWCNTs

Suite à l'observation des différentes conditions testées, nous remarquons que cette méthode de purification présente l'avantage d'être mono-étape et de se dérouler totalement en phase gaz. En effet, elle ne requiert pas de post-traitement en voie liquide, notamment de lavage à l'acide chlorhydrique fréquemment utilisé pour solubiliser les impuretés métalliques ayant été oxydées (cf. chapitre I). De ce fait, nous avons pu éviter les problèmes de « processabilité » et de perte de CNTs engendrés par ce type de manipulation.

Nous avons pu déterminer les conditions optimales pour une élimination sélective des impuretés carbonées par rapport aux CNTs pour les deux types d'échantillons étudiés. Il s'agit d'une purification recourant à une introduction de dioxygène sous dichlore appliquée pendant une heure à une température de 500 °C pour les DWCNTs et de 350°C pour les SWCNTs.

Ces deux températures d'introduction du dioxygène apparaissant comme optimales pour notre traitement, elles correspondent à la gamme de température de combustion respective de ces deux échantillons.

Finalement, la méthode de purification développée dans ce travail de thèse est très simple puisqu'il suffit d'effectuer une ATG sous air sec et de regarder à quelle température la combustion a lieu et d'introduire du dioxygène sous un excès de dichlore précisément à cette température. Cette approche est alors flexible et adaptable à toute sorte d'échantillons de CNTs.

Concernant les résidus de catalyseurs, nous sommes arrivés à une valeur seuil plutôt basse en dessous de laquelle nous ne pouvons descendre sans brûler la quasi-totalité de l'échantillon. En effet, pour les plus valeurs de M_p les plus faibles (3,7 et 2,3 %m pour SPB_1 et SPC_1), la quantité d'échantillon récupérée après purification ne dépasse pas 3 %.

En effet, la conservation d'au moins la moitié de l'échantillon initial (Y_s > 50%), entraîne une quantité résiduelle d'impuretés métalliques d'environ 5 %m. Nous pouvons remarquer que nous retrouvons cette valeur pour les deux types d'échantillons, bien que de nature différente (4,8 % pour DPC et 5,2 pour SPD_2).

III.5 Une caractérisation en profondeur pour une proposition de mécanisme réactionnel

Afin de comprendre les phénomènes chimiques mis en jeu lors de la méthode de purification proposée et notamment les raisons de la haute sélectivité de combustion entre les impuretés carbonées et les nanotubes, nous avons approfondi la caractérisation d'échantillons sélectionnés. L'hypothèse que nous avons émise concerne notamment le rôle primordial du dichlore qui pourrait se greffer sur les nanotubes sous l'action de la température pendant le chauffage de l'échantillon dans un domaine de températures intermédiaires alors qu'il est présent en très faible quantité dans les échantillons à la fin du traitement.
Le suivi des échantillons *in situ* pendant le traitement aurait été idéal mais ne pouvant pas le réaliser, nous avons alors préparé un échantillon pour lequel le traitement a été stoppé à un moment choisi (t_2) sur la figure IV.5 *i.e.* juste à la fin du palier réalisé sous dioxygène dans l'atmosphère de dichlore.
Nous avons également employé plusieurs techniques de caractérisation dont certaines ont seulement été utilisées pour réaliser cette caractérisation poussée : spectroscopie Auger, FTIR et XPS (décrites au chapitre II, sections C.III.2 et C.III.4).

III.5.1. Caractérisation des DWCNTs dont le traitement a été stoppé après le palier sous dioxygène

Nous avons choisi de réaliser cette étude sur des DWCNTs. En effet, le diamètre de ces CNTs étant plus grand que celui des SWCNTs, l'écart avec celui des impuretés carbonées (qui sont encore plus grosses) est plus faible. La mise en évidence d'une combustion sélective est de ce fait plus difficile, ce qui permet de tester de façon plus fiable les analyses réalisées. Les DWCNTs bruts sont donc chauffés jusqu'à T_{O_2}= 500 °C sous dichlore, le dioxygène est introduit et l'échantillon est maintenu à 500°C pendant 1 h. Le chauffage est alors arrêté et le refroidissement naturel a lieu sous azote. Cet échantillon de DWCNTs purifié obtenu est appelé DPm.

Pour chacune des techniques utilisées, nous avons comparé DPm aux DWCNTs bruts (DBrut) et, quand cela a été possible, aux DWCNTs purifiés selon les conditions optimales DPC avec un palier à 500°C sous dioxygène poursuivi par un traitement sous dichlore à 1000°C pendant 1 h (cf. section III.2).

III.5.1. a) Mise en évidence de l'augmentation des défauts de structure dans DPm

Sur la figure IV.16 sont superposés les spectres Raman typiques des trois échantillons analysés : DBrut (a), DPm (b) et DPC (c). Même si elle est faible, une augmentation nette de la bande D est repérable pour l'échantillon DPm. DPm possède en effet des rapports I_D/I_G de 0,21 dans le vert et de 0,27 dans le rouge (tableau IV.2) plus élevés que ceux obtenus pour les DWCNTs bruts : 0,15 dans le vert et 0,21 dans le rouge. Pour DPC, nous observons une baisse significative des rapports I_D/I_G (0,11 dans le rouge et 0,050 dans le vert).

Ces résultats sont cohérents avec la création de liaisons covalentes par greffage de chlore sur les parois des CNTs, introduisant du carbone sp^3 dans le réseau sp^2. Même si la différence est relativement faible, nous pensons que cette augmentation de l'intensité de la bande D est bien réelle comme expliquée ci-après. Par ailleurs, pour ces investigations en particulier, afin d'augmenter la fiabilité et la reproductibilité des résultats, un nombre plus élevé de spectres a été analysé. Lorsque le dioxygène est introduit à 500°C, il est possible que plusieurs effets conduisent également à une diminution de la bande D, le rapport I_D/I_G mesuré pour DPm étant le résultat de cette diminution et d'une augmentation par la création des laissons C-Cl. En effet, la présence de dioxygène à cette étape du traitement peut conduire à l'élimination des CNTs les plus défectueux et/ou de carbone amorphe, comme déjà mentionné. Pour DPC, la poursuite du traitement sous dichlore seul conduit à diminution significative de la bande D, pouvant s'expliquer par l'élimination des liaisons C-Cl supposées à plus faible température ; le réseau sp^2 pouvant également être restauré à 1000°C. La liaison carbone-chlore est connue pour être labile, ce qui doit faciliter sa rupture à haute température.

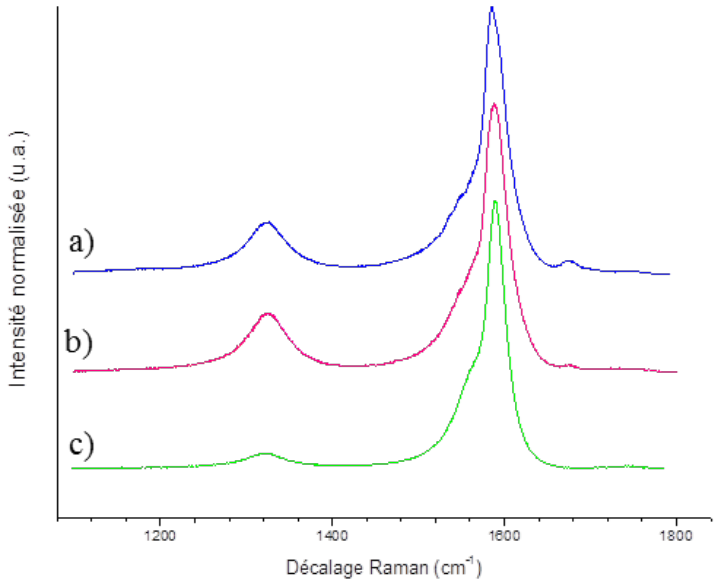


Figure IV.16 : Spectres Raman typiques de a) DBrut ; b) DPm ; c) DPC

Si nous regardons la position de la bande G pour chacun des échantillons, nous ne remarquons pas de décalage vers les nombres d'onde les plus bas pour l'échantillon DPm sur lequel serait greffé le chlore de façon covalente. Cela est en accord avec la faible quantité de fonctions chlorées présentes sur les parois des CNTs. Cet effet a par ailleurs, été reporté comme très faible[13] voire inexistant[14].

Par spectroscopie Raman, les modes RBMs sont également connus pour être sensibles à la fonctionnalisation covalente des CNTs[13,14]. Il est généralement observé une diminution de l'intensité des modes RBM relatives aux CNTs qui ont été fonctionnalisés. Il s'agit d'un outil très intéressant puisque chaque contribution RBM est relié à un diamètre particulier (ou chiralité) de CNTs, ce qui peut permettre de mettre en évidence par exemple une sélectivité de fonctionnalisation entre des CNTs métalliques ou semi-conducteurs par exemple, comme cela a pu être fait surtout sur des SWCNTs[15]. La figure IV.17 montre le domaine spectral des RBMs pour nos trois échantillons. Nous obtenons un signal caractéristique des parois externes (au-dessous de 180 cm^{-1}) et internes des DWCNTs.

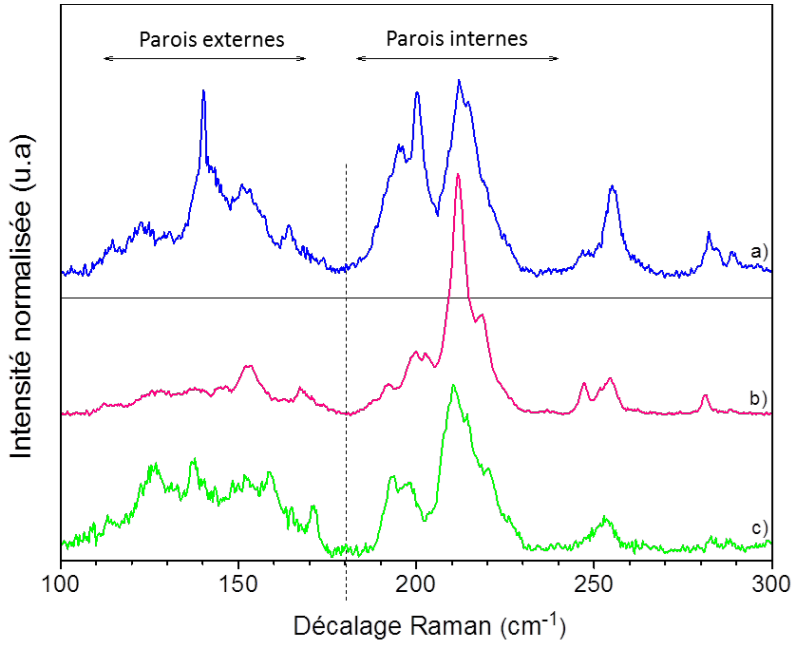


Figure IV.17 : RBMs de a) DBrut ; b) DPm ; c) DPC

Alors que les contributions respectives des RBMs correspondant aux parois internes des DWCNTs sont relativement similaires pour les trois échantillons, les contributions relatives aux parois externes montrent plus de différences. En effet, nous observons pour l'échantillon DPm (représenté en rose) une diminution significative du signal des RBMs des parois externes par rapport à DBrut (en bleu) et à DPC (en vert). Ce phénomène est attribué à une fonctionnalisation covalente des parois des CNTs par le chlore[13]. Par ailleurs, étant plus accessibles, il apparait assez logique que les parois externes soient plus facilement fonctionnalisées.

III.5.1. b) Présence significative de chlore dans DPm

La spectroscopie d'électrons Auger (AES) est une technique très sensible au chlore car la section efficace de cet élément est très grande. Le spectre AES obtenu est représenté sur la figure IV.18. Nous distinguons aisément la transition énergétique LMM du chlore vers 180 eV et la transition KLL du carbone vers 270 eV, élément majoritaire dans l'échantillon[16].

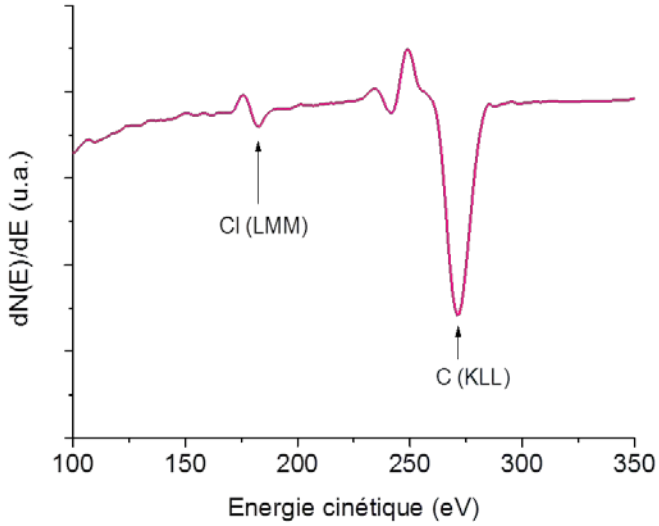


Figure IV.18 : Spectres AES de l'échantillon DPm.

III.7.1. c) Mise en évidence de liaisons chlore-carbone

Sur la figure IV.19 sont superposés les spectres FTIR, avec un zoom dans la zone d'intérêt (nombre d'onde < 1000 cm^{-1}) obtenus pour les échantillons de DWCNTs bruts DBrut (c), pour DPm (a) (traitement stoppé après le palier de dioxygène) et DPC (b) (traitement complet avec palier sous dioxygène à 500°C et palier sous dichlore seul à 1000°C). Il s'agit d'une région très complexe où il est difficile d'assigner chaque pic. Néanmoins, bien que de faible intensité, un pic supplémentaire vers 667 cm^{-1} a été repéré uniquement dans DPm. La position de ce pic correspond à l'élongation de la liaison carbone-chlore[17].

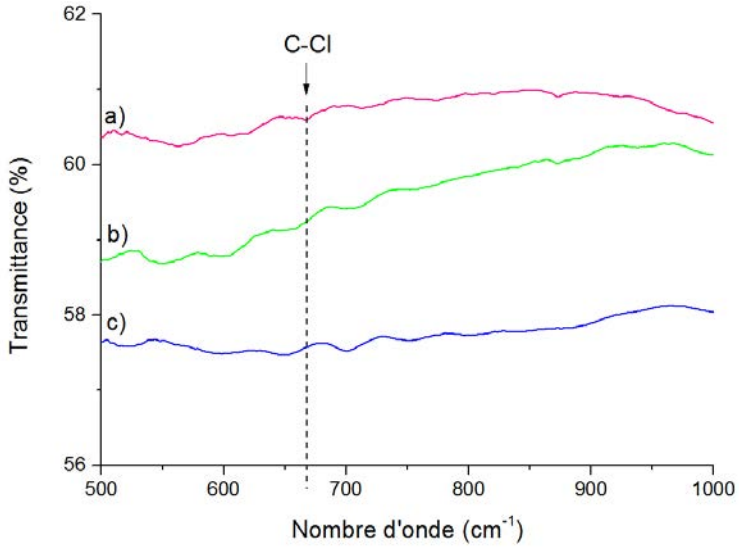
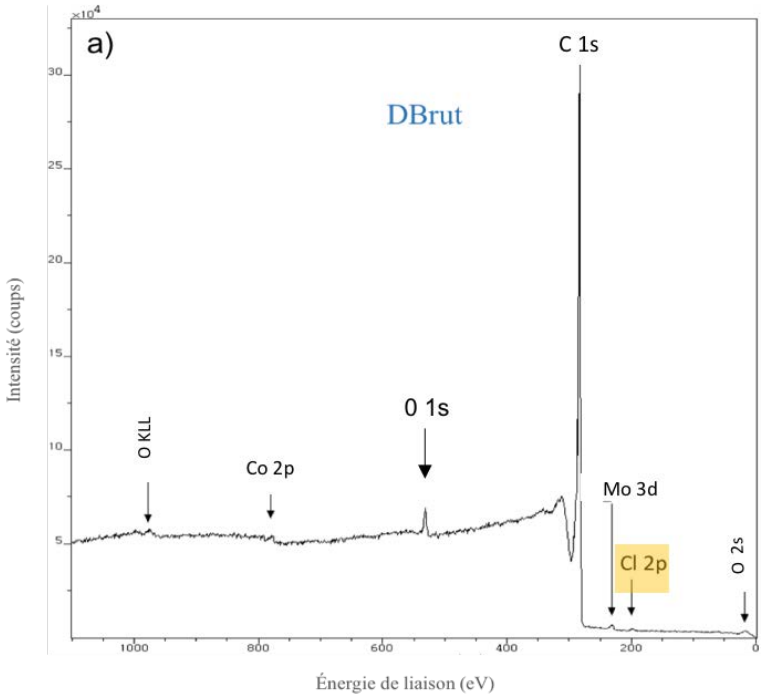


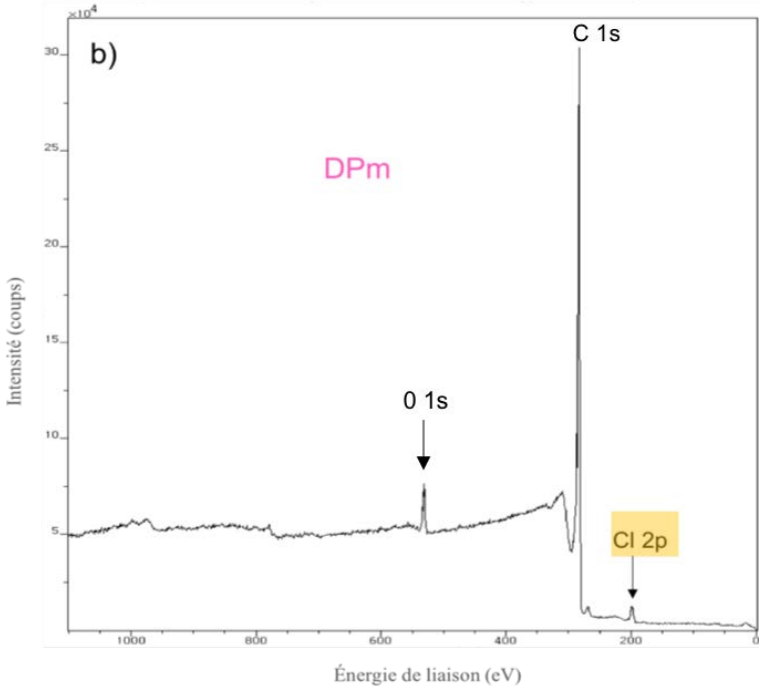
Figure IV.19: Spectres FTIR de a) DPm ; b) DPC ; c) DBrut

Des analyses XPS ont également été réalisées sur les trois échantillons : DBrut, DPm et DPC. La figure IV.20 montre les spectres sur le domaine large (0-1100 eV) d'énergie. La présence d'espèces chlorées avec une intensité relative différente a pu être mise en évidence sur les trois échantillons DBrut, DPm et DPC (Tableau V.5).

La présence d'oxygène est visible pour tous les échantillons, sachant que par XPS, de l'oxygène est couramment détecté et qu'il peut provenir de contaminations extérieures, nous avons choisi de ne pas l'analyser.
Sur le spectre de l'échantillon brut DBrut (figure IV.20 (a)) en plus des contributions de l'oxygène, nous notons la présence des catalyseurs cobalt et molybdène provenant des catalyseurs. Bien que l'échantillon n'ait pas encore subi de traitement de purification, un signal du chlore est présent, celui-ci est probablement dû au lavage à l'acide chlorhydrique (HCl) effectué en fin de synthèse sur l'échantillon[1].

Sur le spectre de l'échantillon DPm (figure IV.20 (b)), nous retrouvons les contributions des impuretés minérales non éliminées de l'échantillon avec le traitement subi. Le signal du chlore est bien visible et sort à présent nettement du bruit de fond. Pour DPC (figure IV.20 (c)), le signal des particules métalliques n'est plus visible et celui du chlore possède une intensité plus faible que pour DPm. L'analyse quantitative donne un rapport Cl/C en pourcentage atomique (%at) pour DPm deux fois élevé (1,47 %at) que pour DPC (0,83 %at) et plus de six fois plus élevé que pour DBrut (0,22 %at) (tableau IV.5).


a)
DBrut
C 1s
O KLL
Co 2p
0 1s
Mo 3d
Cl 2p
O 2s
Intensité (coups)
Énergie de liaison (eV)


b)
DPm
C 1s
0 1s
Cl 2p
Intensité (coups)
Énergie de liaison (eV)

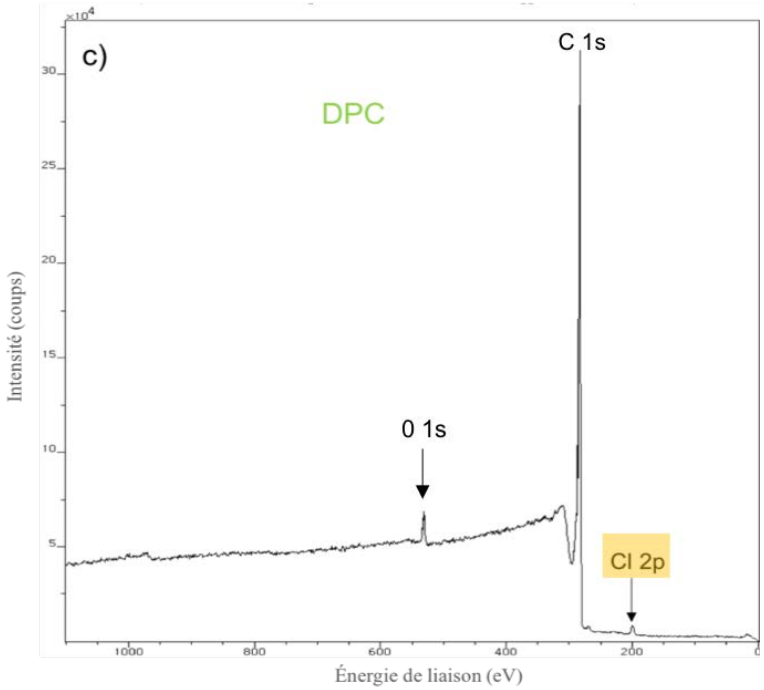


Figure IV.20 : Spectres à large scan des trois échantillons a) DBrut ; b) DPm et c) DPC

Tableau IV. 4 : Rapports Cl/C des échantillons DBrut, DPm et DPC en %at

Échantillons	Rapport Cl/C (% at.)
Dbrut	0,22
DPm	1,47
DPC	0,83

Le spectre XPS du signal 2p du chlore de l'échantillon DPm (figure IV.21) montre l'existence de contributions à des énergies de liaison comprises entre 198 eV et 200 eV[18]. Nous observons deux composantes correspondantes chacune au niveau de spin 3/2 et 1/2, espacées l'une de l'autre de 1,6 eV, comme attendu. Celles-ci sont utilisées pour obtenir un fit satisfaisant des spectres Cl 2p. La contribution basse énergie correspond à la composante 2p3/2 vers 197,5 eV. Elle correspond à des atomes de chlore plus électronégatif provenant probablement du chlore lié au métal sous forme de chlorures métalliques. La contribution haute énergie (composante 2p3/2) se situant vers 199,9 eV peut être assignée à du chlore lié de façon covalente au carbone[18].

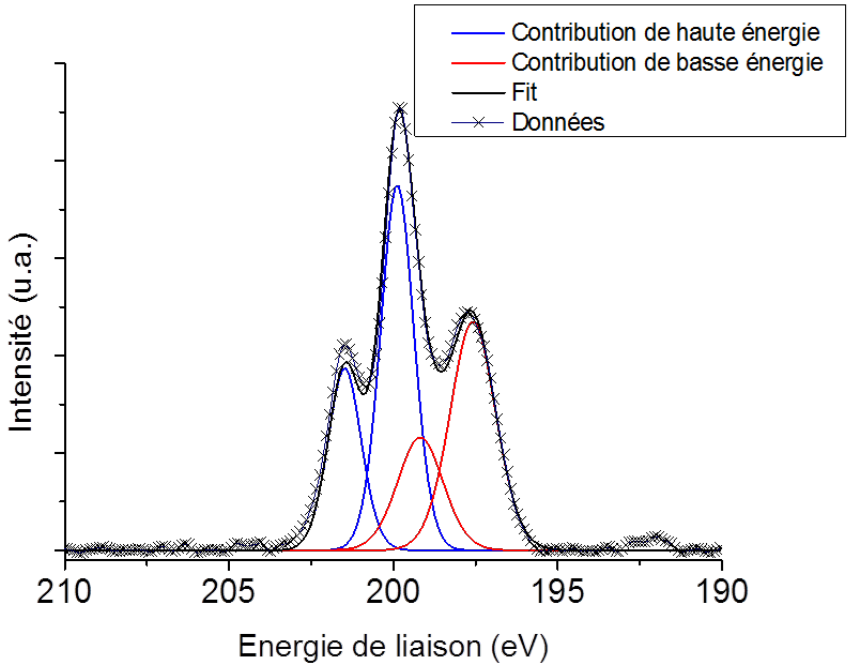


Figure IV.21 : Spectre XPS de l'échantillon DPm

Finalement, par cette étude consacrée à un échantillon de DWCNTs dont le traitement a été arrêté après la phase de traitement sous Cl_2/O_2 (DPm), il apparait qu'il est probable qu'une fonctionnalisation des parois externes des DWCNTs par le chlore ait lieu dans une gamme de température intermédiaire. Nous proposons ci-après un mécanisme réactionnel du traitement de purification fondé sur cette analyse.

III.5.2 Mécanisme réactionnel proposé

Nous proposons un mécanisme permettant d'expliquer la bonne sélectivité de combustion des impuretés carbonées par rapport aux CNTs, observée pour notre méthode de purification. Comme nous l'avons vu, pour nos échantillons contenant en fait très peu de carbone dit amorphe, c'est-à-dire très désordonné avec des atomes de carbone majoritairement hybridés sp^3, les domaines de combustion des impuretés carbonées et des nanotubes se recouvrent largement. Cette situation est courante pour les échantillons de CNTs produits par CVD pour lesquels, les impuretés carbonées sont essentiellement sous la forme de carbone sp^2 sous forme de coques (SWCNTs) ou de structures graphitisées désordonnées (DWCNTs) (section I.1).

Contrairement à ce qui est habituellement observé et attendu, nos résultats ont montré qu'il a été possible dans les conditions du traitement développé dans ce travail de thèse d'augmenter considérablement la résistance à la combustion des CNTs. En effet, grâce à l'ajout de O_2 dans une gamme de température où leur combustion était observée sous air, les CNTs sont largement préservés alors que les impuretés carbonées qu'ils contiennent ont pu être éliminées.
Lorsque le traitement est réalisé sous dioxygène seul sans dichlore (DPO) la consommation en carbone Cc atteint 98 % alors que si le même traitement est mené sous dichlore (PDC), la perte en carbone est seulement de 19 %. C'est pourquoi, comme mentionné précédemment, nous pensons que le dichlore joue un rôle important. Notre réflexion sur un mécanisme réactionnel pouvant expliquer nos résultats s'est focalisée tout d'abord sur la chimie des halogènes. Cette diminution significative de la consommation d'espèces carbonées lorsque le dichlore participe à la réaction est cohérent avec le rôle de retardateur de flamme bien connu des halogènes de type brome et chlore[19,20] qui freinerait toute combustion.
Les études réalisées sur le fluor notamment nous ont permis de mieux appréhender la chimie du chlore. De nombreux travaux explicitent la réactivité spécifique des halogènes notamment avec les nanomatériaux carbonés[21,22]. La chimie du fluor s'est révélée intéressante ; d'ailleurs, beaucoup d'études théoriques et expérimentales se sont intéressées à la fluoration, un processus couramment utilisé puisque simple et réversible[14,23] et pouvant modifier et voire contrôler les propriétés physico-chimiques des matériaux carbonés[24,25] pour les utiliser dans diverses applications telles l'électrochimie[24] ou l'électronique[26,27].

Concernant le chlore, le greffage semble moins facile à mettre en évidence expérimentalement puisqu'il est beaucoup plus faible que celui du fluor et il a lieu à des températures plus élevées. Néanmoins, il présente certaines similitudes. Comme dans le cas du fluor, selon nos travaux le chlore se grefferait de façon covalente préférentiellement sur les composés carbonés hybridés sp^2 et notamment sur les parois externes des CNTs et de plus petits diamètres[28,29]. De plus, la liaison C-Cl étant labile, le processus de chloration serait aussi logiquement réversible. Ainsi, le greffage du chlore serait moins favorable sur les matériaux carbonés hybridés sp^2 plus gros et sur les impuretés carbonées (majoritairement constituées de carbone sp^3).

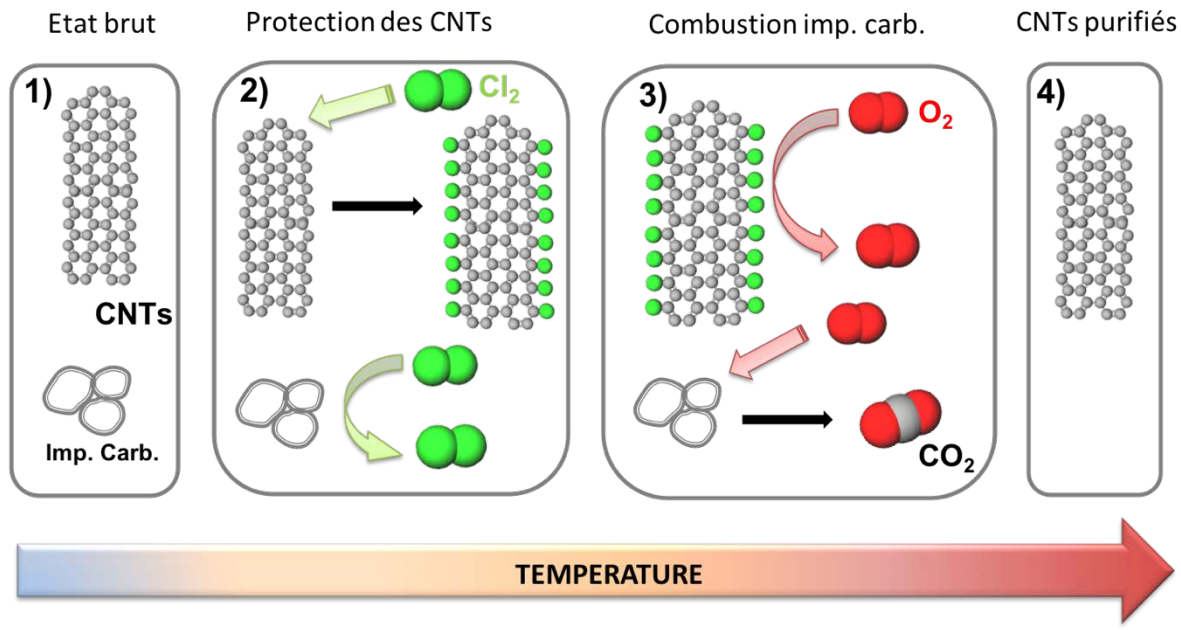


Figure IV.22 : Mécanisme illustrant le mode d'action de notre traitement de purification.1) pour t=ti ; 2) pour t <t1; 3) t1 <t <2; 4) t = tf, tx correspond à la séquence de temps définie à la figure IV.5

La figure IV.21 illustre le mécanisme réactionnel que nous proposons. L'étape 1 montre la composition de l'échantillon brut utilisé en plus des impuretés métalliques qui ne sont pas représentées ici. Il existe donc une compétition de réaction des CNTs et des impuretés carbonées avec le dichlore et le dioxygène.

Le rayon de courbure des DWCNTs et des SWCNTs (< 3 nm) est inférieur à celui des impuretés carbonées (> 5 nm). Ces CNTs possèdent de plus un diamètre plus petit que celui des espèces carbonées hors nanotubes, par extension des résultats observés sur plusieurs types de CNTs ayant des rayons de courbures différents, il est légitime de penser que le Cl_2 a une meilleure affinité avec les CNTs et qu'il se grefferait préférentiellement sur leurs parois que sur les impuretés carbonées (étape 2 de la figure IV.22). Lorsque le dioxygène est introduit, les impuretés carbonées, alors non protégées, brûleraient préférentiellement, tandis que les CNTs pourraient résister à la combustion (étape 3, figure IV.22). La liaison C-Cl, connue pour être labile, se détacherait lorsque la température augmente et en fin de traitement, les CNTs seraient dé-fonctionnalisés et purifiés (étape 4, figure IV.22).

Selon le mécanisme proposé, la protection par le chlore serait transitoire mais réellement efficace puisque l'occurrence de son greffage sur les parois des CNTs induit par la température

serait prépondérant dans la fenêtre de température correspondant à la combustion des impuretés carbonées mais aussi à celle des échantillons (DPC et SPB_2). Cependant, quand l'introduction du dioxygène est réalisée à une température plus élevée telle 900 °C (SPA_1, SPB_1, SPC_1) ou même 600 °C (SPC_2), le chlore est probablement déjà détaché des parois des CNTs et leur combustion conduit à des pertes en carbone significatives, comprises entre 80 et 98 %.

IV. Conclusion

Grâce à ce travail de caractérisation en profondeur des échantillons résultant des nombreuses conditions testées, nous avons atteint l'objectif fixé : éliminer sélectivement les impuretés carbonées contenues dans les deux types de CNTs que nous avons étudiés (DWCNTs et SWCNTs). En effet, grâce à notre méthode de purification, il a été possible de retirer de façon efficace à la fois les particules métalliques et les espèces carbonées indésirables en limitant l'attaque et la consommation d'échantillon (rendement global de purification Y_s élevé 68 % et 77 % pour nos meilleures conditions SPB_2 et DPC respectivement). Nous nous distinguons ici des processus existants standards, chronophages, qui endommagent et consomment énormément les CNTs. Le nôtre possède au contraire, l'énorme avantage d'être simple, mono-étape et de produire non seulement des échantillons en grande quantité mais aussi purs et de bonne qualité structurale. Autant de critères validés grâce aux phénomènes successifs se produisant au cours du traitement et regroupés dans le mécanisme réactionnel que nous avons proposé. Notre méthode consiste à chauffer les CNTs sous dichlore jusqu'à T_{Cl_2}= 1000°C (pour les DWCNTs) ou 900 °C (pour les SWCNTs) et à introduire du dioxygène à une certaine température $T_{O_2} < T_{Cl_2}$. La combustion préférentielle des impuretés carbonées a été effectuée lorsque le flux de dioxygène contrôlé a été introduit dans le dichlore dans la gamme de températures correspondante à la combustion des échantillons déterminée par ATG (350 °C pour les SWCNTs et 500 °C pour les DWCNTs). Nous avons montré que le dichlore jouait un rôle essentiel en combinant la protection des CNTs de la combustion et l'élimination des impuretés métalliques. En effet, l'augmentation importante de la sélectivité d'élimination des impuretés carbonées par rapport aux CNTs a été possible grâce à la capacité du dichlore à se fixer sur les CNTs en les protégeant de l'oxydation. Enfin, l'élimination des catalyseurs, s'est réalisée, quant à elle, principalement par l'action de cet halogène à haute température avec la formation de chlorures métalliques volatiles repérée lors du traitement.

Ainsi, le mécanisme proposé apparaît comme un outil puissant pouvant tout à fait être généralisé à d'autres nanostructures carbonées contenant d'autres types d'impuretés métalliques comme le nickel. De plus, une fois les conditions optimales particulières connues, cette nouvelle méthode de purification efficace, sélective et produisant en un seul traitement de gros volumes de CNTs, pourra être utilisée par d'autres chercheurs de la communauté du carbone désireux, comme nous, d'utiliser des échantillons de CNTs plus « propres » et dont les caractéristiques sont ainsi mieux contrôlées dans des différents domaines.

Références

(1) Flahaut, E.; Bacsa, R.; Peigney, A.; Laurent, C. Gram-Scale CCVD Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chemical Communications* **2003**, No. 12, 1442. https://doi.org/10.1039/b301514a.

(2) Remy, E.; Cahen, S.; Malaman, B.; Ghanbaja, J.; Bellouard, C.; Medjahdi, G.; Desforges, A.; Fontana, S.; Gleize, J.; Vigolo, B.; et al. Quantitative Investigation of Mineral Impurities of HiPco SWCNT Samples: Chemical Mechanisms for Purification and Annealing Treatments. *Carbon* **2015**, *93*, 933–944. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.015.

(3) Charron, G.; Mazerat, S.; Erdogan, M.; Gloter, A.; Filoramo, A.; Cambedouzou, J.; Launois, P.; Rivière, E.; Wernsdorfer, W.; Bourgoin, J.-P.; et al. Insights into the Mechanism of the Gas-Phase Purification of HiPco SWNTs through a Comprehensive Multi-Technique Study. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33* (6), 1211. https://doi.org/10.1039/b900373h.

(4) Itkis, M. E.; Perea, D. E.; Jung, R.; Niyogi, S.; Haddon, R. C. Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (10), 3439–3448. https://doi.org/10.1021/ja043061w.

(5) Dillon, A. C.; Yudasaka, M.; Dresselhaus, M. S. Employing Raman Spectroscopy to Qualitatively Evaluate the Purity of Carbon Single-Wall Nanotube Materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, *4* (7), 691–703. https://doi.org/10.1166/jnn.2004.116.

(6) Sen, R.; Rickard, S. M.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. Controlled Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Films by Use of Selective Oxidation and Near-IR Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (22), 4273–4279. https://doi.org/10.1021/cm0342997.

(7) Mercier, G.; Hérold, C.; Marêché, J.-F.; Cahen, S.; Gleize, J.; Ghanbaja, J.; Lamura, G.; Bellouard, C.; Vigolo, B. Selective Removal of Metal Impurities from Single Walled Carbon Nanotube Samples. *New Journal of Chemistry* **2013**, *37* (3), 790. https://doi.org/10.1039/c2nj41057e.

(8) Desforges, A.; Bridi, A. V.; Kadok, J.; Flahaut, E.; Le Normand, F.; Gleize, J.; Bellouard, C.; Ghanbaja, J.; Vigolo, B. Dramatic Enhancement of Double-Walled Carbon Nanotube Quality through a One-Pot Tunable Purification Method. *Carbon* **2016**, *110*, 292–303. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.033.

(9) Berrada, N.; Desforges, A.; Bellouard, C.; Flahaut, E.; Gleize, J.; Ghanbaja, J.; Vigolo, B. Protecting Carbon Nanotubes from Oxidation for Selective Carbon Impurity Elimination. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (23), 14725–14733. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12554.

(10) Cui, C.; Qian, W.; Zheng, C.; Liu, Y.; Yun, S.; Yu, Y.; Nie, J.; Wei, F. Formation Mechanism of Carbon Encapsulated Fe Nanoparticles in the Growth of Single-/Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *223*, 617–622. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.039.

(11) Suryanto, B. H. R.; Fang, T.; Cheong, S.; Tilley, R. D.; Zhao, C. From the Inside-out: Leached Metal Impurities in Multiwall Carbon Nanotubes for Purification or Electrocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (11), 4686–4694. https://doi.org/10.1039/C7TA11257B.

(12) Osswald, S.; Flahaut, E.; Gogotsi, Y. In Situ Raman Spectroscopy Study of Oxidation of Double- and Single-Wall Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (6), 1525–1533. https://doi.org/10.1021/cm052755g.

(13) Fedoseeva, Y. V.; Dubois, M.; Flahaut, E.; Vilkov, O. Yu.; Chuvilin, A.; Asanov, I. P.; Okotrub, A. V.; Bulusheva, L. G. Effect of Hydrogen Fluoride Addition and Synthesis Temperature on the Structure of Double-Walled Carbon Nanotubes Fluorinated by Molecular Fluorine. *physica status solidi (b)* **2018**, *255* (1), 1700261. https://doi.org/10.1002/pssb.201700261.

(14) Chamssedine, F.; Guérin, K.; Dubois, M.; Disa, E.; Petit, E.; Fawal, Z. E.; Hamwi, A.

Fluorination of Single Walled Carbon Nanotubes at Low Temperature: Towards the Reversible Fluorine Storage into Carbon Nanotubes. *Journal of Fluorine Chemistry* **2011**, *132* (12), 1072–1078. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.010.
(15) Darchy, L.; Hanifi, N.; Vialla, F.; Voisin, C.; Bayle, P.-A.; Genovese, L.; Celle, C.; Simonato, J.-P.; Filoramo, A.; Derycke, V.; et al. A Highly Selective Non-Radical Diazo Coupling Provides Low Cost Semi-Conducting Carbon Nanotubes. *Carbon* **2014**, *66*, 246–258. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.064.
(16) Prodromides, A. E.; Scheuerlein, C.; Taborelli, M. The Characterisation of Non-Evaporable Getters by Auger Electron Spectroscopy: Analytical Potential and Artefacts. *Applied Surface Science* **2002**, *191* (1–4), 300–312. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00222-2.
(17) Li, Y.; Yang, N.; Du, T.; Wang, X.; Chen, W. Transformation of Graphene Oxide by Chlorination and Chloramination: Implications for Environmental Transport and Fate. *Water Research* **2016**, *103*, 416–423. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.051.
(18) Pełech, I.; Narkiewicz, U.; Moszyński, D.; Pełech, R. Simultaneous Purification and Functionalization of Carbon Nanotubes Using Chlorination. *Journal of Materials Research* **2012**, *27* (18), 2368–2374. https://doi.org/10.1557/jmr.2012.243.
(19) Alaee, M. An Overview of Commercially Used Brominated Flame Retardants, Their Applications, Their Use Patterns in Different Countries/Regions and Possible Modes of Release. *Environment International* **2003**, *29* (6), 683–689. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00121-1.
(20) Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Dubois, Ph. New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2009**, *63* (3), 100–125. https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002.
(21) Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (3), 1105–1136. https://doi.org/10.1021/cr050569o.
(22) Barthos, R.; Méhn, D.; Demortier, A.; Pierard, N.; Morciaux, Y.; Demortier, G.; Fonseca, A.; Nagy, J. B. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Using Alkyl-Halides. *Carbon* **2005**, *43* (2), 321–325. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.09.018.
(23) Pehrsson, P. E.; Zhao, W.; Baldwin, J. W.; Song, C.; Liu, J.; Kooi, S.; Zheng, B. Thermal Fluorination and Annealing of Single-Wall Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (24), 5690–5695. https://doi.org/10.1021/jp027233s.
(24) Touhara, H.; Okino, F. Property Control of Carbon Materials by fluorination. **2000**, 27.
(25) Hamwi, A.; Alvergnat, H.; Bonnamy, S.; Béguin, F. Fluorination of Carbon Nanotubes. *Carbon* **1997**, *35* (6), 723–728. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00013-4.
(26) Pan, H.; Feng, Y. P.; Lin, J. Y. *Ab Initio* Study of F- and Cl-Functionalized Single Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, *18* (22), 5175–5184. https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/22/017.
(27) Seifert, G.; Köhler, T.; Frauenheim, T. Molecular Wires, Solenoids, and Capacitors by Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes. *Applied Physics Letters* **2000**, *77* (9), 1313–1315. https://doi.org/10.1063/1.1289263.
(28) Erbahar, D.; Berber, S. Chlorination of Carbon Nanotubes. *Physical Review B* **2012**, *85* (8). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.085426.
(29) Ijäs, M.; Havu, P.; Harju, A. Interaction of Chlorine with Stone-Wales Defects in Graphene and Carbon Nanotubes and Thermodynamical Prospects of Chlorine-Induced Nanotube Unzipping. *Physical Review B* **2013**, *87* (20), 205430. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.205430.

Chapitre V. Utilisation des nanotubes de carbone dans des domaines d'application

Une fois le traitement de purification effectué, les CNTs purifiés possèdent des caractéristiques bien contrôlées ; ils sont dépourvus d'impuretés carbonées et possède une bonne qualité de structure. Dans ces conditions, les résultats et les propriétés obtenus avec ces CNTs pourront être interprétés plus facilement et de façon fiable. Nous pouvons ici, en effet, nous affranchir de phénomènes non contrôlés qui pourraient être engendrés par la présence des impuretés et nous pouvons mieux contrôler les modifications chimiques appliquées aux CNTs pour induire leur dispersion, notamment.

Dans ce chapitre, trois utilisations de MWCNTS purifiés aux objectifs bien différents ont été étudiées. La première se situe dans le domaine de l'énergie avec l'élaboration de nanofluides à base de MWCNTs purifiés et également une étude prospective avec l'utilisation de few layer graphène (FLG). La deuxième s'intéresse à utiliser les CNTs en tant que support pour la catalyse enzymatique. La dernière, plus en amont, vise à découpler la toxicité des CNTs de celle des métaux contenus en leur sein. Chacune des problématiques investies constitue une partie de ce chapitre. Dans chacune d'entre elles, un état de l'art relatif au domaine est dressé, les techniques spécifiques menées en collaboration sont brièvement décrites et enfin les résultats sont discutés.

I. Les nanofluides pour le transfert thermique

Les nanofluides sont des suspensions de nanoparticules (de taille comprise entre 1 et 100 nm) dans des fluides standards ou dit « fluide de base ou FB» tels que l'eau, l'huile ou des solvants glycolés. Produits innovants dans le monde des nanotechnologies, ils ont intéressé de nombreux chercheurs depuis leur découverte par Choi dans les années 1990[1]. Les nanoparticules ajoutées peuvent être d'origine métallique (sous forme métal, carbure ou oxyde) ou composées de carbone. Ces nanofluides ont montré une augmentation significative des propriétés thermophysiques comparés aux fluides de base seuls[1,2]. Ces travaux rapportent une meilleure conductivité thermique, de plus grands coefficients de transfert de chaleur et un flux de chaleur critique amélioré. Ainsi, ils constituent une technologie prometteuse pour améliorer des systèmes utilisés dans des domaines d'applications variés comme le refroidissement par micro-

canaux dans des circuits intégrés, les diagnostics et thérapies biomédicaux, les processus pharmaceutiques et chimiques, les collecteurs solaires dans les système photovoltaïques…[3]. L'utilisation de ces nanofluides, d'une part, comme fluides caloporteurs pour augmenter la capacité des systèmes de refroidissement ou le transport de chaleur et, d'autre part, dans les dispositifs de stockage d'énergie comme matériaux à changement de phase (PCMs de l'anglais Phase Change Materials) est un domaine en plein essor. Parmi les nanoparticules, les MWCNTs et le graphène sont considérés comme des matériaux de choix grâce à leurs propriétés de conductivité thermique remarquable, notamment pour le graphène[4]. Par ailleurs, leurs propriétés physiques telles que rhéologiques et de tension de surface doivent également être étudiées pour orienter les opportunités de remplacement des fluides actuels dans les dispositifs existants. En ce qui concerne les études récentes, les chercheurs souhaitent comprendre l'effet de nombreux paramètres sur la conductivité thermique des nanofluides à base de graphène (taille et forme des nanoparticules, leur conductivité et la conductivité du fluide de base, le pH et la température…)[5]

Par ailleurs, plus la concentration en nanoparticules est élevée, plus la conductivité thermique du nanofluide est augmentée mais la viscosité augmente également, ce qui est préjudiciable à l'utilisation pratique des nanofluides. En effet, la puissance de pompage supplémentaire dépensée par exemple pour assurer le déplacement du fluide visqueux augmente le coût énergétique du système. Un autre paramètre jouant un rôle important dans les processus de transfert de chaleur est la tension de surface (TS) des nanofluides. Les résultats des travaux sur son évolution et les facteurs l'influençant sont loin d'être concordants. Alors que certains travaux montrent que la TS augmente avec l'ajout de CNTs dans les fluides de base, d'autres prétendent qu'elle diminue[6] (à confirmer). Dans l'eau, plusieurs travaux ont montré une augmentation de la TS avec la quantité de MWCNTs[7,8], alors qu'elle semble diminuer dans l'éthanol[8]. Un autre paramètre influençant la TS est l'ajout d'un tensioactif ; alors que la TS ne semble pas varier avec une faible quantité de tensioactif, au-delà d'un certain seuil, la TS diminue avec la concentration en tensioactif dans l'eau[9]. Ainsi, il n'est pas évident de savoir si la concentration en CNTs dans les nanofluides joue un rôle sur la TS, en fonction également du fluide de base, de la température et des traitements appliqués aux CNTs.

Une autre problématique importante est le maintien en suspension des nanoparticules carbonées dans le fluide de base (solvant) choisi. Pour cela, les deux approches covalente (greffage de groupes fonctionnels sur les nanoparticules) et non covalente (ajout de tensioactifs) ont leurs propres avantages et inconvénients (cf. chapitre I) ; toutes deux sont utilisées pour l'élaboration des nanofluides à base de CNTs et de graphène.

Dans notre étude, nous avons produit des nanofluides à base de MWCNTs purifiés (fournis par Nanocyl S.A. et purifiés dans les conditions optimisées données au chapitre III, échantillon $MPCl_{N2}$) et de FLG (synthétisé par exfoliation mécanique par Dr. D. Bégin à l'IPCEES à Strasbourg). Leur fonctionnalisation non-covalente et covalente a été réalisée pour la préparation des nanofluides étudiés. La qualité des dispersions obtenues, influençant leur stabilité dans le temps a été un aspect important du travail.

Pour la préparation des nanofluides, la concentration en nanoparticules a été variée et deux fluides de base ont été utilisés : l'eau et dans le fluide commercial Tyfocor® LS (noté Tyfocor dans la suite) : mélange de propylène glycol/eau (60 : 40 %m) (cf. chapitre II, section II.1). Pour le graphène, les résultats présentés concernent des études préliminaires qui seront poursuivies après ce travail de thèse.

I.1 Nanofluides à base de MWCNTs purifiés

Les résultats présentés dans cette partie sur les nanofludies à base de MWCNTs purifiés et fonctionnalisés ont été acceptés pour publication dans Journal of Molecular Liquids.

I.1.1 Fonctionnalisation non-covalente

Pour pallier l'hydrophobicité des MWCNTs purifiés, nous avons ajouté un tensioactif non-ionique, le Triton X-100 à six concentrations différentes allant de 0,1 à 10 % au mélange MWCNTs/FB. La concentration en MWCNTs a été fixée à 0,1 %m (gamme de concentration couramment rencontrée).

I.1.1 a) Qualité des dispersions obtenues

Pour évaluer la qualité de chacune des dispersions, nous avons utilisé la microscopie optique. Les images de la figure V.1 montrent l'aspect des solutions après la soumission du mélange aux ultrasons (sonde) pendant une durée d'une heure. Par soucis de clarté, un choix des concentrations en Triton X-100 a été réalisé afin de ne présenter que les plus pertinentes. Nous constatons qu'une concentration en Triton X-100 de 0,1 %, 1 % et 2 % n'est pas suffisante pour obtenir une dispersion homogène, que ce soit dans l'eau (figure V.1 (a), (b), (c) et (d)) ou dans le Tyfocor (figure V.1 (e), (f), (g) et (h)). À partir de 5 %, la qualité s'améliore dans les deux FB (figure V.1 (d) et (e)).

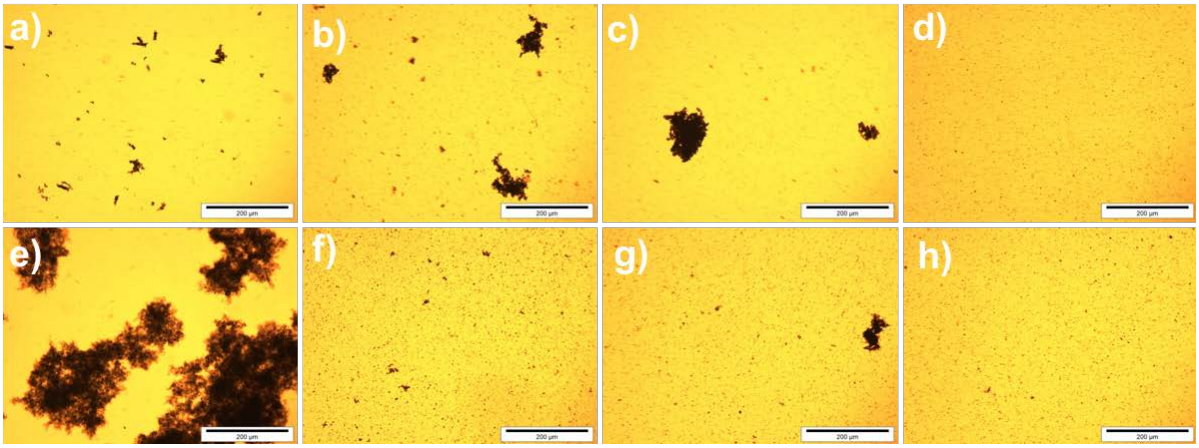


Figure V. 1 : Images de microscopie optique des nanofluides à base de MWCNTs (0,1 %m) et une concentration en Triton X-100 de a) 0,1 %m, b) 1 %m, c) 2 %m et d) 5 %m dans l'eau et dans le Tyfocor e), f) g) et h) aux mêmes concentrations respectives en Triton X-100

Ainsi, nous n'avons pas pu obtenir une belle dispersion stable dans le temps avec une concentration faible en tensioactif. C'est la raison pour laquelle, la suite de l'étude a tout d'abord été poursuivie avec des nanofluides contenant 5 %m de Triton X-100.

I.1.1 b) Analyse des propriétés des nanofluides obtenus

Des analyses thermophysiques ont été réalisées au Laboratoire de Génie Chimique et Génie Mécanique de Rennes (LGCGM), en collaboration avec l'équipe de Dr. P. Estellé, pour comprendre la façon dont évoluent les propriétés des nanofluides avec l'ajout d'une grande quantité de Triton X-100 (5 %m). De ces résultats (non présentés en détail ici), il en ressort que pour les deux fluides de base, la viscosité de la dispersion augmente avec la quantité de surfactant tandis que la TS et la conductivité thermique diminuent. Dans ces conditions, la viscosité élevée est défavorable à l'utilisation pratique de ces nanofluides impliquant le transport de fluides et notamment le transfert de chaleur, comme mentionné précédemment. Concernant la TS, elle semble être gouvernée par le tensioactif et l'effet des MWCNTs est ici négligeable. Enfin, malheureusement, la conductivité thermique n'est pas augmentée pour ces nanofluides comme il est attendu, probablement à cause de la présence de tensioactifs qui peuvent limiter considérablement les phénomènes de conductivité au sein du fluide. La couche de tensioactifs non conductrice à la surface des CNTs crée une barrière non-conductrice qui est préjudiciable à l'augmentation des propriétés de conductivité thermique des nanofluides.
Pour la suite du travail, nous avons exploré la fonctionnalisation covalente des MWCNTs.

I.1.2 Fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation covalente des MWCNTs a été réalisée par une méthode utilisant le permanganate de potassium (en milieu alcalin) comme agent oxydant (description et conditions expérimentales données chapitre II, section B.II.2). Il est rapporté que cette technique permet un meilleur contrôle de l'attaque des MWCNTs que d'autres processus impliquant des acides forts comme l'acide nitrique ou l'acide sulfurique. Ce choix a été guidé par la volonté de préserver les propriétés des MWCNTs en évitant de les abîmer trop fortement.

I.1.2 a) Caractérisation des échantillons traités

Les échantillons de MWCNTs bruts (MBrut) purifiés sous dichlore ($MPCl_{N2}$) et fonctionnalisés (échantillon nommé MPf) ont été analysés par ATG sous air sec (Figure V.2 (a)). Ajoutés aux thermogrammes des MWCNTs bruts (MBrut) et purifiés ($MPCl_{N2}$) déjà introduits au chapitre III, celui de l'échantillon fonctionnalisé (MPf) montre que le pourcentage d'impuretés minérales est également de l'ordre de 0 %, ce qui signifie que le traitement par $KMnO_4$ n'a pas introduit de contaminations (à base de manganèse notamment) comme observé parfois[10]. La figure V.2 (b) indique les pertes de masse sous hélium des échantillons MBrut, $MPClN_2$ et MPf. Celle de MPf est plus importante comparée aux deux autres échantillons ; elle correspond au détachement des groupes fonctionnels et représente 13,7 % de la masse de l'échantillon à 900 °C. $MPCl_{N2}$ perd seulement 1,5 % de sa masse ; il s'agit d'une valeur faible en accord avec le faible taux de fonctions attendues sur les parois des MWCNTs purifiés.

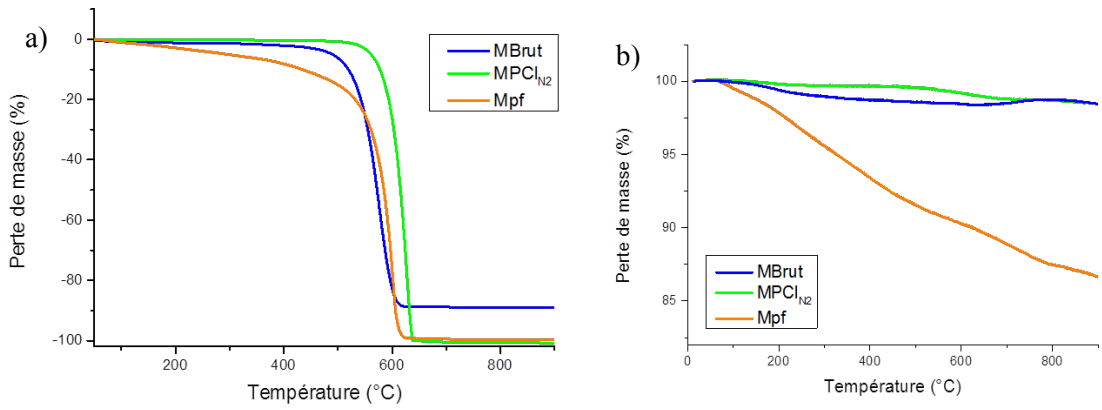


Figure V. 2 : Thermogrammes des échantillons bruts (MBrut) (courbe bleue) ; purifiés $MPCl_{N2}$ (courbe verte) et fonctionnalisés (MPf) (courbe orange) ; a) sous air et b) sous hélium

Les observations par MET des MWCNTs après fonctionnalisation (figure V.3 (c)) mettent clairement en évidence l'endommagement des parois extérieures des MWCNTs suite au traitement par le $KMnO_4$ en comparant aux images MET des MWCNTs bruts et purifiés (figure V.3 (a) et (b), respectivement), déjà décrites au chapitre III.

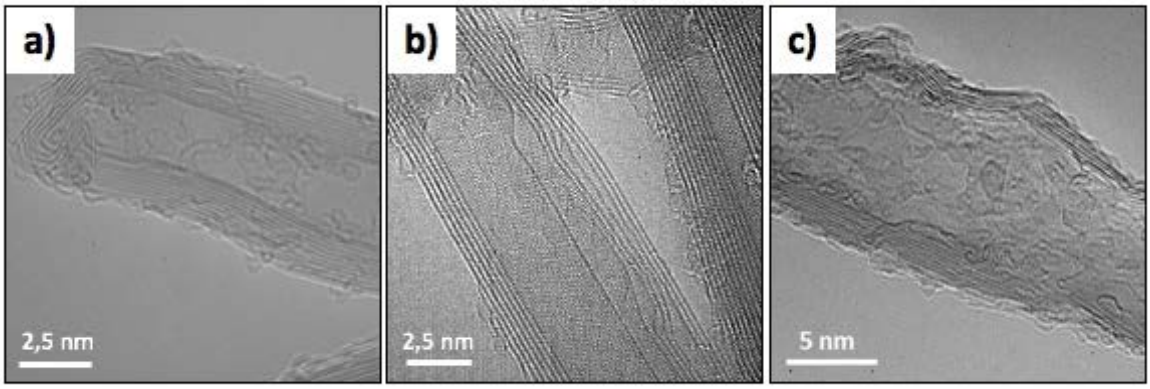


Figure V. 3 : Images de MET des MWCNTs a) bruts (MBrut) ; b) purifiés ($MPCl_{N2}$) et c) fonctionnalisés (MPf)

Les MWCNTs fonctionnalisés (MPf) ont également été caractérisés par spectroscopie Raman. Le rapport des intensités I_D/I_G a été calculé pour chaque échantillon et les valeurs ont été regroupées dans le tableau V.1.

Tableau V. 1 : Valeurs I_D/I_G des échantillons brut (MBrut), purifié ($MPCl_{N2}$) et fonctionnalisé (MPf)

Échantillons	I_D/I_G
MBrut	$1,9 \pm 0,1$
$MPCl_{N2}$	$1,6 \pm 0,1$
MPf_{enz}	$2,3 \pm 0,1$

Comme déjà évoqué au chapitre III, section II.3 b), lors de l'analyse des spectres Raman typiques, la bande D n'augmente pas après le traitement de purification. (I_D/I_G = 1,9 et 1,6 pour MBrut et $MPCl_{N2}$ respectivement).

L'échantillon MPf présente au contraire, un rapport I_D/I_G plus élevé après la fonctionnalisation ; il augmente de 1,6 à 2,3 suite au traitement de fonctionnalisation en accord avec le greffage de groupes fonctionnels sur les MWCNTs qui ne surviendrait pas seulement sur les sites des

défauts natifs des MWCNTs mais créerait également de nouveaux défauts dans la structure des MWCNTs. Néanmoins, cette augmentation reste relativement modeste, ce qui laisse supposer un taux de fonctionnalisation peu élevé, comme souhaité.

I.1.2 b) Taux de fonctionnalisation

En considérant que la perte de masse obtenue par ATG sous hélium à 900 °C est uniquement due aux départs de groupements acides carboxyliques (groupes prépondérants par ce traitement[11]), nous pouvons estimer le taux de fonctionnalisation grâce à l'équation suivante[12] :

$$\boldsymbol{n = \frac{M_{COOH}}{M_C}\left(\frac{100}{Wl} - 1\right)} \qquad \text{Eq.V.1}$$

Avec M_{COOH} et M_C : les masses molaires respectives de COOH et du carbone ; Wl : la perte de masse induite par les groupes fonctionnels mesurée par l'ATG. n correspond au nombre d'atomes de carbone pour un groupe fonctionnel.

Avec une perte de masse de 13,4 % pour l'échantillon MPf et de 1,5 % pour $MPCl_{N2}$ (avant fonctionnalisation), la perte de masse assignée aux groupements acides carboxyliques est de 11,9 %.
D'après Eq.V.1, $n \approx 28$. Cela signifie qu'un groupe fonctionnel est greffé tous les 28 atomes de carbone, c'est-à-dire presque tous les 5 hexagones en moyenne.

I.*1.2 c) Qualité de dispersion des MWCNTs fonctionnalisés dans les fluides de base*

La qualité de dispersion des nanofluides préparés avec les MWCNTs fonctionnalisés (MPf) a été évaluée de façon visuelle par la microscopie optique (figure V.4). L'aspect des nanofluides préparés dans l'eau (figure V.4 (a)) et dans le Tyfocor (figure V.4 (b)) avec une concentration en MWCNTs fonctionnalisés (MPf) de 0,1 %m paraît homogène. Seuls quelques petits agrégats sont visibles dans le cas de l'eau. Ainsi, la présence du propylène glycol dans le Tyfocor semble légèrement améliorer la qualité de la dispersion des MWCNTs.

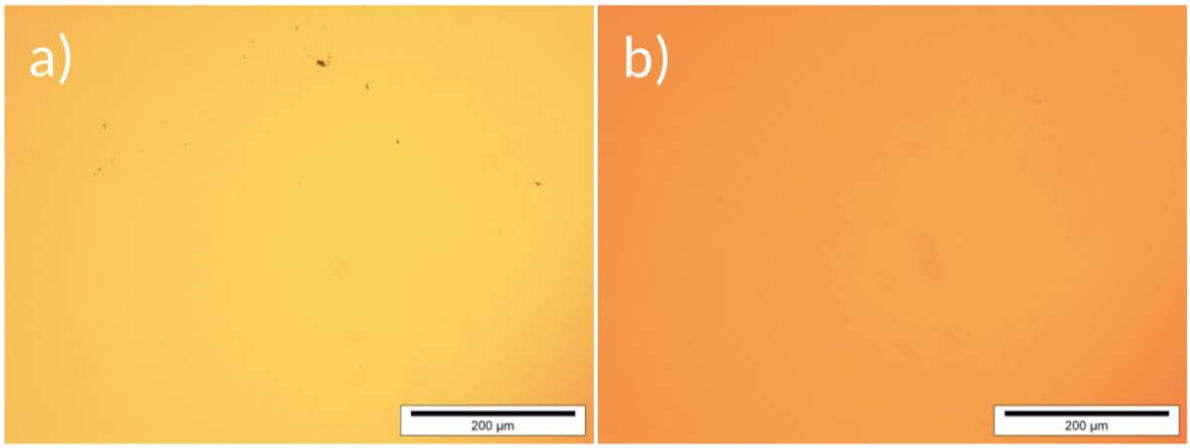


Figure V. 4 : Images de microscopie optique des dispersions de MWCNTs fonctionnalisés (MPf) à 0,1 %m dans a) l'eau et b) le Tyfocor

Ces images sont en accord avec les observations à l'œil nu des différents piluliers contenant des dispersions bien homogènes, en notant toutefois, la présence de petits grains sur les parois du flacon du nanofluide à base d'eau (image V.5 (a)).

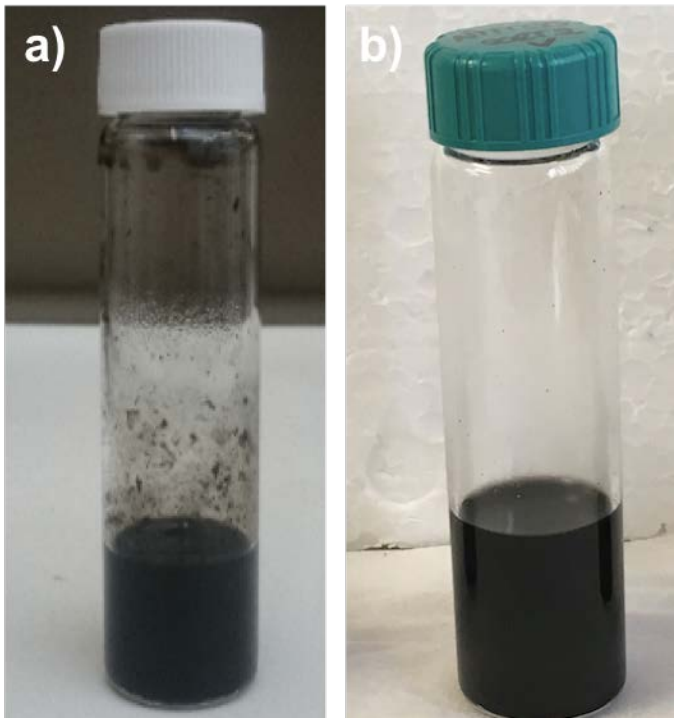


Figure V. 5 : Aspect visuel des dispersions de MPf à 0,1 %m dans a) l'eau et b) le Tyfocor

Ainsi, bien que le taux de fonctionnalisation soit faible, la quantité de groupes fonctionnels présents est suffisante pour contrebalancer les fortes interactions de van der Waals entre les MWCNTs et conduire à une bonne qualité de dispersion. Une autre façon de confirmer la présence d'une répulsion électrostatique est d'avoir recours à la mesure du potentiel Zeta (ζ). La valeur obtenue pour cet échantillon MPf dans l'eau est de - 42 mV, révélant une certaine qualité et stabilité de dispersion. En effet, lorsque le potentiel Zeta au niveau de la surface des particules est inférieur à une valeur critique - 30mV ou supérieur à +30mV, les forces répulsives inter-particules sont prédominantes et la solution peut être considérée comme stable[13,14]. Pour le Tyfocor, la distribution de ζ est trop large pour pouvoir déterminer une valeur pertinente et fiable. Cet aspect de distribution peut être dû à la présence d'additifs chargés dans ce mélange commercial, dont il n'est pas possible d'en connaître la composition exacte.

I.1.2 d) Analyse de la tension de surface des nanofluides à base de MWCNTs

De la même façon que pour les nanofluides avec le Triton X-100, les mesures de TS ont été réalisées à Rennes par la technique de la goutte pendante. Une aiguille produit des gouttes à un flux et à un volume contrôlé dans une chambre chauffée et régulée. Puis, par l'équation de Young-Laplace, la TS a été déterminée selon la forme de la goutte et la densité de l'échantillon.

Les figures V.6 et V.7 montrent que la TS diminue avec la température, comme attendu et trouvé dans la littérature[15]. Celle du Tyfocor (figure V.7) suit la même tendance avec des valeurs plus faibles que celles de l'eau à cause de la présence du propylène glycol : résultats que nous ne pouvons pas comparer à d'autres travaux puisque, à notre connaissance, c'est la première fois que la TS est mesurée pour le Tyfocor. Le taux de diminution de la TS est plus marqué pour l'eau que pour le Tyfocor.

Pour l**'eau**, les valeurs de la TS diminuent avec la concentration en MWCNTs fonctionnalisés (MPf). Même si leur dispersion est bien homogène, la présence de zones hydrophobes sur les CNTs augmenterait leur affinité avec l'interface air/eau et de ce fait, diminue la TS.

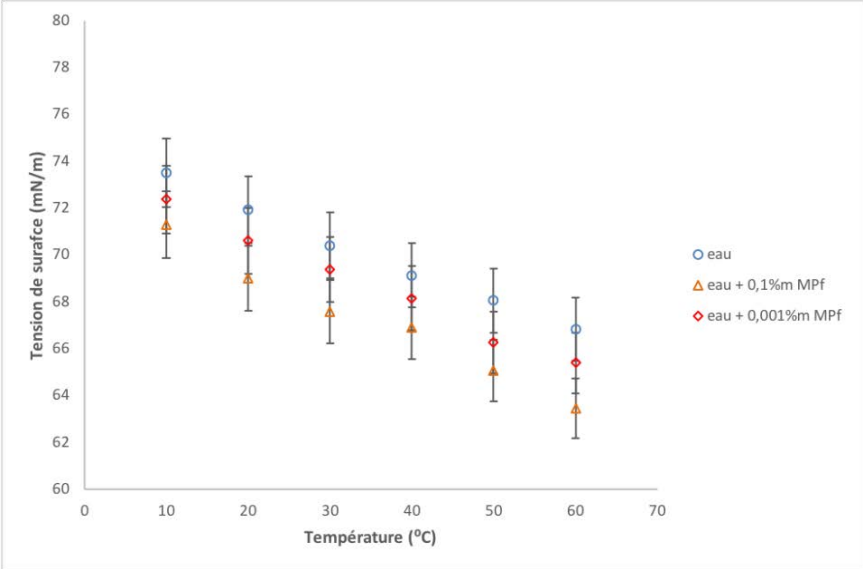


Figure V. 6 : Tension de surface des nanofluides à base de MWCNTs fonctionnalisés (MPf) dans l'eau – Influence de la température et de la concentration

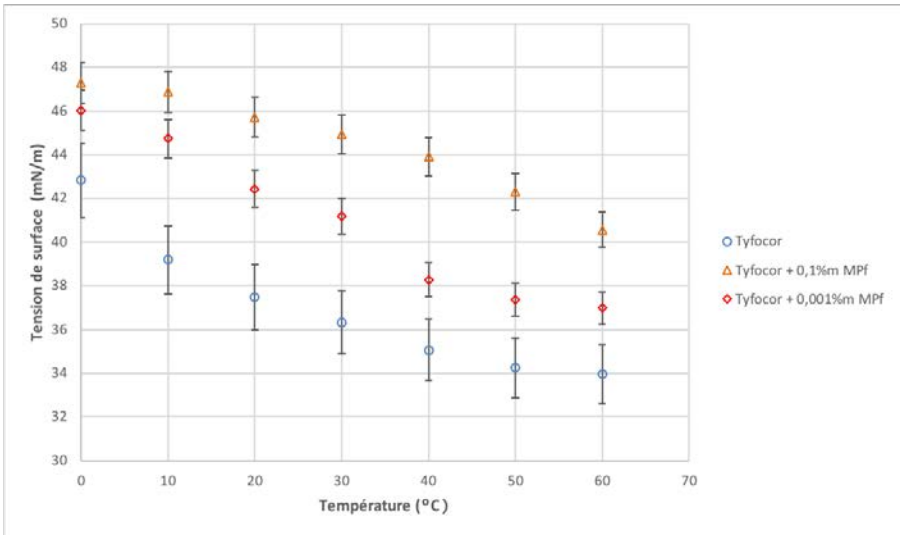


Figure V. 7 : Tension de surface des nanofluides à base de MWCNTs fonctionnalisés (MPf) dans le Tyfocor - Influence de la température et de la concentration

En revanche pour le **Tyfocor**, le phénomène inverse se produit, la TS augmente en fonction de la concentration en MPf. Nous pensons que le propylène glycol pourrait s'adsorber sur des endroits hydrophobes non fonctionnalisés des échantillons, l'affinité entre les MWCNTs et le Tyfocor pourrait être augmentée induisant une augmentation de la TS[16] avec la concentration des MWCNTs.

Il est probable que les groupes fonctionnels ne soient pas répartis de façon homogène à la surface des MWCNTs. En effet, comme mentionné (chapitre I, section V.2.1 a), les sites défectueux (aux extrémités et aux courbures des CNTs) sont ici préférentiellement fonctionnalisés.[17,18]. Par ailleurs, le niveau de fonctionnalisation plutôt faible indiquerait qu'un certain nombre d'endroits des MWCNTs restent hydrophobes. À l'échelle nanométrique, une co-existence de zones hydrophobes et d'autres hydrophiles jouent un rôle majeur pour la dispersion des CNTs dans les deux fluides de base.

L'affinité entre les MWCNTs et le Tyfocor est néanmoins meilleure que celle entre les MWCNTs et l'eau, ceci peut expliquer la qualité de la dispersion obtenue un peu moins bonne avec l'eau (figure V.4 (b)).

L'étude de ces nanofluides avec les MWCNTs a permis de mettre en évidence que les propriétés physiques (conductivité thermique) de ces nanomatériaux étaient probablement fortement liées à leur qualité structurale et que l'utilisation d'une concentration trop élevée de tensioactifs étaient préjudiciable au transfert des propriétés des nanoparticules à l'échelle macroscopique. Ce compromis a guidé les travaux sur les nanofluides à base de FLG présentés ci-après.

I.2 Nanofluides à base de graphène

I.2.1 Caractérisation de l'échantillon de graphène utilisé

L'échantillon de graphène que nous avons utilisé est de type Few Layer Graphene (FLG) produit par une exfoliation du graphite (comme décrit au chapitre II, section A.IV). La figure V. 8 permet une visualisation de la morphologie de cet échantillon. L'image de MEB (figure V.8 (a)) donne une vue d'ensemble des feuillets et nous renseigne sur leur taille (comprise entre 5 et 10 μm en moyenne). Les images de MET révèlent qu'il s'agit bien d'un graphène « few layer » contenant entre deux cinq feuillets (figure V.8 (b)) et de grande qualité structurale (figure V.8 (c)).

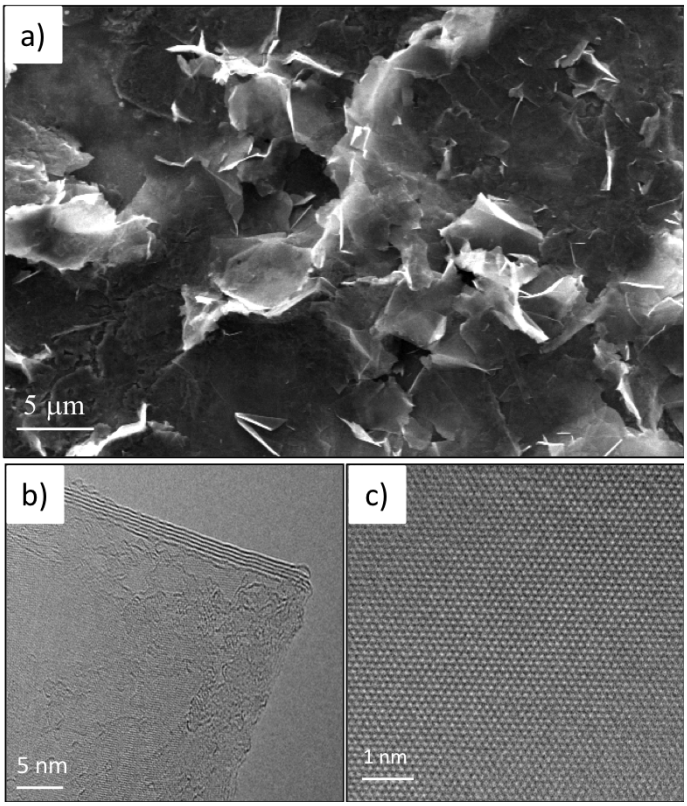


Figure V. 8 : Images de l'échantillon de FLG utilisé obtenues par a) MEB ; b) et c) MET des feuillets au bord ou sur une pliure (b) et sur le plan basal (c)

Le spectre Raman du FLG comparé à celui du graphite (graphite synthétique de type SFG6 acheté chez Timcal) est donné sur la figure V.9.

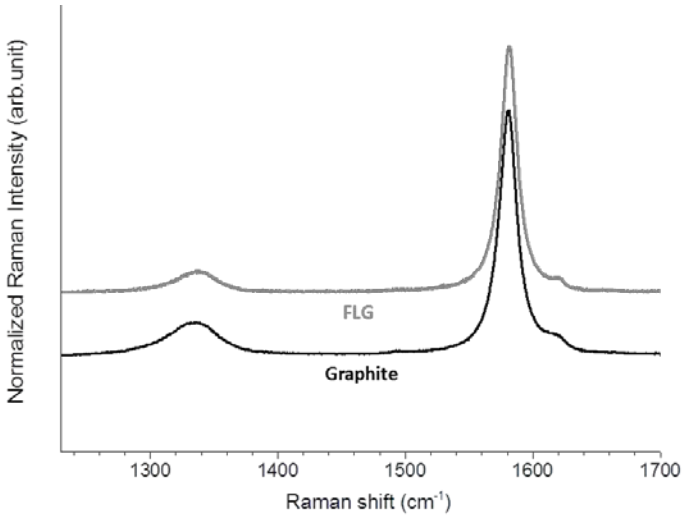


Figure V. 9 : Spectres Raman typiques des échantillons FLG (courbe grise) et graphite (courbe noire)

Nous observons que le FLG a une bande D de très faible intensité et une bande G fine comme dans le cas du graphite. Nous avons ainsi un échantillon de grande qualité et de haute pureté qui devrait posséder toutes les caractéristiques et propriétés intrinsèques pour les nanofluides. Malheureusement, tout comme les CNTs, le FLG pose problème lors de sa mise en solution à cause de son hydrophobicité et sa forte tendance à l'agrégation.

De la même façon que pour les CNTs, pour contrebalancer les forces de van der Waals et augmenter leur stabilité de dispersion, nous avons étudié les deux approches : covalente et non-covalente. Ainsi, nous avons procédé à une modification chimique du FLG avec une addition de groupes fonctionnels, dans un premier temps, et un ajout de tensioactifs en solution, dans un second temps.

I.2.2 Fonctionnalisation covalente

Les méthodes utilisées dans ce travail pour la fonctionnalisation covalente du FLG s'inspirent directement des méthodes utilisées pour les CNTs. Ainsi, nous avons appliqué une approche d'attaque chimique par des oxydants et également une méthode d'addition radicalaire (cf. chapitre I). Nous nous attendons à ce que la première méthode fonctionnalise préférentiellement les bords des feuillets de graphène, laissant le plan basal intact et préservant ainsi les propriétés physiques du matériau. La seconde approche s'attaque à la double liaison C=C du plan basal, introduisant des défauts en son sein. Nous avons testé ces différents types de fonctionnalisation en faisant varier plusieurs paramètres.

En ce qui concerne l'attaque oxydante, nous avons appliqué un traitement utilisant des vapeurs de HNO_3 avec un montage dédié[19] ou encore un mélange oxydant $HNO_3/KMnO_4$[20]. L'attaque radicalaire a quant à elle, été testée en utilisant de l'hydrazine dans le toluène[21].
Puis nous avons comparé nos résultats avec le graphène oxydé (GO) préparé par la méthode d'Hummers[22] et avec le graphène oxydé réduit (rGO) par l'hydrazine[23].

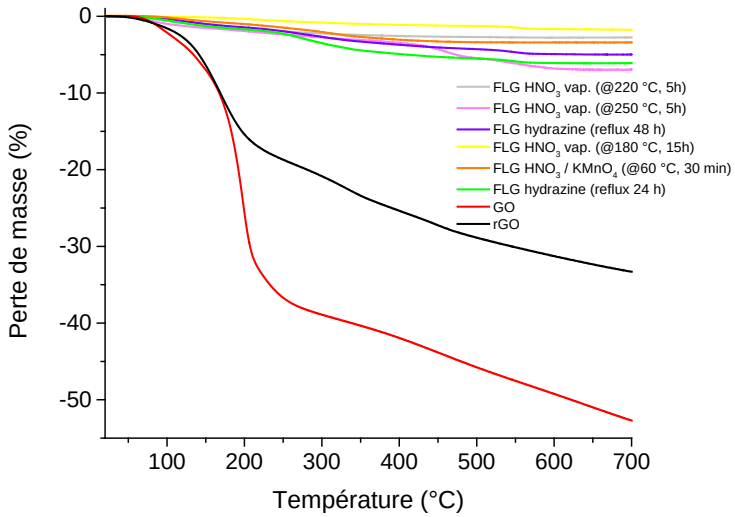


Figure V. 10 : Thermogrammes (obtenus sous He) du FLG traité par différentes méthodes de fonctionnalisation comparées à des échantillons de GO (courbe rouge) et de rGO (courbe noire), synthétisé au laboratoire

Nous observons par ATG (figure V.10) que la perte de masse relative au FLG traité est très faible (inférieure à 5 %m) quel que soit le traitement et largement inférieure à celle enregistrée pour le GO et le rGO bien fonctionnalisés. Le GO perd plus de la moitié de sa masse sous hélium et le rGO perd encore plus de 30 % de sa masse, ce qui signifie aussi que la restauration du réseau sp^2 n'a été que partielle.

Nous avons effectué ensuite des tests de dispersion pour chacun d'entre eux et nous les avons comparés à celui du FLG. Un comportement représentatif est illustré sur la figure V.11. La stabilité obtenue n'était pas meilleure pour aucun des FLG traités en accord avec la non réussite de fonctionnalisation observée.

Figure V. 11 : Dispersions dans l'eau de FLG (à gauche) et de FLG fonctionnalisé (hydrazine, reflux 48h) (à droite)

Ainsi, nous n'avons pas réussi à attaquer suffisamment les feuillets de cet échantillon pour obtenir une bonne stabilité de dispersion. Nous nous sommes donc orientés vers une fonctionnalisation non-covalente.

I.2.3 Fonctionnalisation non-covalente

Pour la fonctionnalisation non-covalente, nous avons choisi trois tensioactifs non-ioniques composés de fonctions différentes (cf. formules développées au chapitre II) : le Triton X-100, la gomme arabique (GA) et le pluronic P123, tous trois stables à haute température (> 200°C), critère important pour une utilisation pour le transfert thermique. Le solvant étudié est ici seulement le Tyfocor® LS.

Pour analyser la qualité de dispersion et notamment sa capacité à rester stable dans le temps, nous avons investigué des mesures de transmittance à l'aide d'un appareil Turbiscan, en collaboration avec Dr. F. Michaux du Laboratoire d'Ingénierie des Biomolécules (LiBio), Université de Lorraine. Il s'agit de mesures optiques, où un faisceau lumineux est envoyé sur le nanofluide placé dans un tube dédié. La transmittance, lumière passée à travers le fluide est mesurée sur la longueur du tube à différents temps. Il est possible de déterminer le pourcentage de sédimentation en fonction du temps à partir de la hauteur du sédiment dans le tube. La hauteur de cette phase sédimentée n'évolue plus après 1 semaine ; c'est la valeur de cette hauteur qui est utilisée pour définir le taux maximal de sédimentation rapporté à 100 % (figure V.12 (a)). Nous constatons que le graphène a complètement sédimenté au bout d'un jour dans la solution avec le Triton X-100 et au bout de trois jours avec le pluronic P123. Pour la gomme arabique, les mesures de transmittance n'ont pas pu être effectuées à cause de l'aspect trop turbide des suspensions.

Des tests de dispersion visuels ont également été réalisés en parallèle. Six jours après la préparation des nanofluides, le graphène s'est déposé au fond du pilulier pour le Triton X-100 et le pluronic P123, alors que la suspension préparée avec la gomme arabique paraît plus homogène et plus stable avec seulement un début de sédimentation (figure V.12 (b)). Nous avons donc pu établir un ordre de stabilité relative : la meilleure est obtenue avec la gomme arabique, puis vient celle avec le pluronic P123 et ensuite le Triton X-100. Même si la stabilité en conditions statiques de ces nanofluides reste à améliorer, nous avons préparé des nanofluides homogènes pour lesquels des mesures de conductivité ont pu être menées.

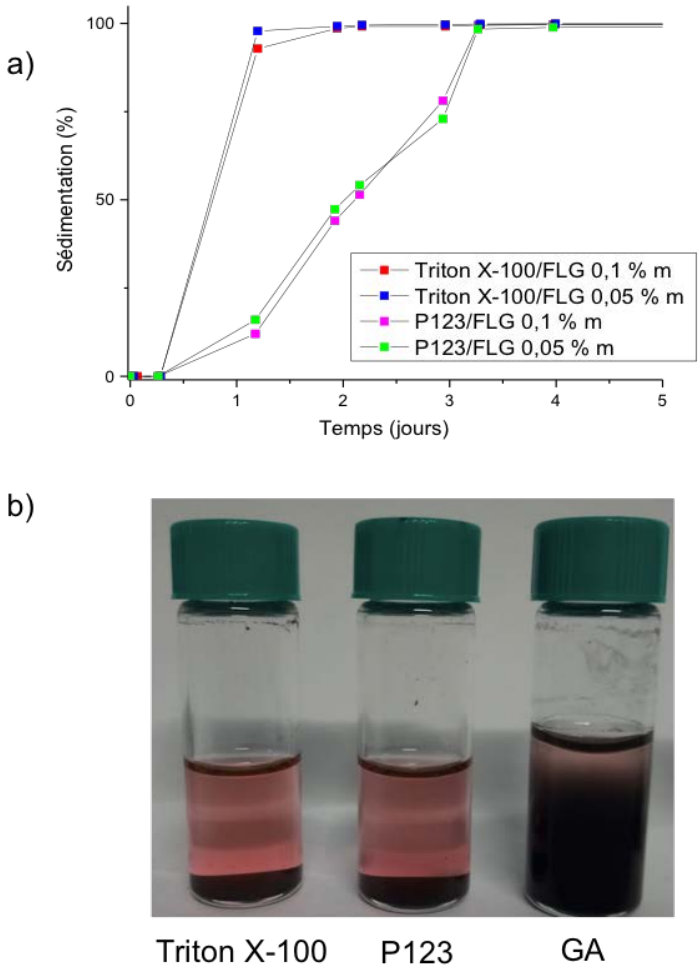


Figure V. 12 : a) Évolution du pourcentage de sédimentation en fonction du temps et b) Dispersions de FLG dans une solution de Tyfocor : +Triton X-100 (à gauche), + P123 (au milieu), + gomme arabique (à droite)

Des mesures de conductivité thermique pour trois séries (les trois tensioactifs) de nanofluides ont donc été réalisées à Rennes, par la technique du fil chaud, spécialement conçue pour déterminer la conductivité thermique des liquides sur une plage de 100 °C (-10 °C-90 °C). Pour chaque série, le rapport des concentrations graphène/tensioactifs est égal à ½. Conserver ce rapport constant permet potentiellement de limiter la quantité de tensioactifs dans le fluide de base. Nous avons choisi de montrer seulement les mesures de conductivité thermique en fonction de la concentration en FLG, obtenues à 50 °C qui permettent de discuter du résultat marquant de ce travail. La figure V.13 montre l'amélioration de la conductivité (rapport de la conductivité des nanofluides étudiés (k_{nf}) sur celle du fluide de base respectif (Tyfocor + tensioactif sans ajout de nanoparticules) (k_{fb})). La conductivité thermique est significativement

améliorée par la présence du FLG avec les trois tensioactifs et cette amélioration augmente avec la concentration en nanoparticules. Pour la plus haute concentration en graphène (0,5 %m), nous avons réussi à atteindre une augmentation de conductivité thermique de presque 25 %.

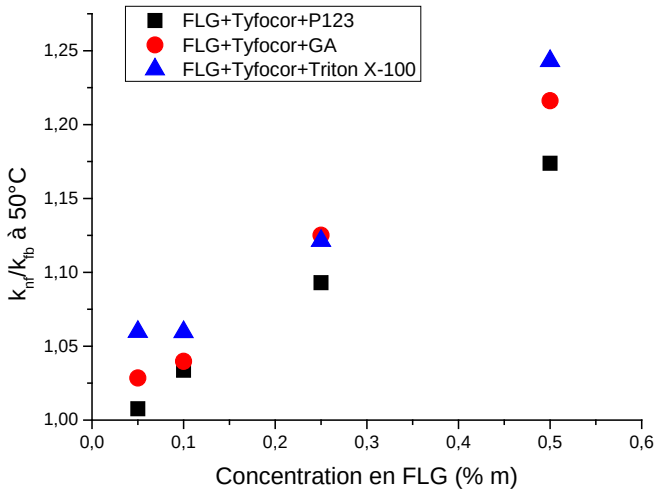


Figure V. 13 : Rapport de conductivité thermique des nanofluides (k_{nf}) par rapport à celle du FB (k_{fb}) en fonction de la concentration en FLG à 50°C

I.3 Conclusion

Ainsi, nous avons vu à travers les deux systèmes de nanofluides qu'un compromis doit être fait entre l'ajout de tensioactifs et l'endommagement de la structure sp^2 des nanomatériaux carbonés pour espérer exploiter les propriétés de ces nanoparticules dans des matériaux.

Pour les CNTs, l'ajout d'une grande quantité de tensioactifs est nécessaire pour obtenir une dispersion stable. En revanche, le greffage de groupements acide carboxylique, même faible, à la surface des CNTs a permis d'augmenter la qualité et la stabilité de la dispersion. Malheureusement, la conductivité thermique des nanofluides préparés avec les deux approches covalente et non-covalente, n'a pas montré d'amélioration.

Pour le graphène, nous avons constaté qu'il était très difficile d'attaquer suffisamment le réseau sp^2 pour augmenter la stabilité de dispersion. Des résultats préliminaires encourageants ont été obtenus grâce à un ajout de tensioactifs ; une meilleure stabilité des nanofluides a été obtenue et une nette augmentation de la conductivité thermique a été mise en évidence (jusqu'à presque 25 %) en fonction de la concentration en nanoparticule à 50 °C.

II. Les nanotubes de carbone pour la catalyse enzymatique

Dans un monde où la pollution constitue un enjeu majeur auquel nous devons faire face, les industries chimiques font partie des secteurs qui ont commencé à rechercher des processus capables de réduire le rejet de contaminants.

En recherche, la chimie verte, visant à limiter voire supprimer l'emploi de solvants organiques et de sous-produits toxiques, a intéressé de nombreux chercheurs au cours de ces dernières années.

La catalyse enzymatique est une voie alternative compatible avec le développement de procédés totalement écologiques. Cependant, les taux de conversion des enzymes libres sont souvent décevants mais leur utilisation peut être améliorée en les adsorbant ou les « immobilisant » à la surface d'un matériau « support »[24]. Le choix du substrat favorisant les interactions enzyme/substrat est important pour maximiser la quantité d'enzymes immobilisées. Les techniques d'immobilisation ont été beaucoup étudiées[24,25]. Fixées sur un support, les enzymes assez sensibles aux conditions d'utilisation, possèdent ainsi une plus grande stabilité en température et pH, par exemple. Par ailleurs, la possibilité de recycler ces biocatalyseurs (support/enzymes) est également un aspect intéressant pour ce type d'approche.

Comparé aux matériaux macroscopiques de haute porosité (polymériques ou silices mésoporeuses), les nanomatériaux possèdent un rapport surface/volume élevé permettant d'éviter la limitation par diffusion de l'enzyme ou du réactif dans le support. Parmi eux, les CNTs sont considérés comme des substrats idéaux parce qu'ils offrent une grande surface externe accessible. Ils possèdent de plus, de bonnes propriétés mécaniques et conductrices.[26] Il a été montré que les CNTs peuvent augmenter la stabilité des enzymes, notamment celle de la lipase de *Candida antarctica* B (CaL-B)[27] que nous avons utilisée dans les travaux décrits ci-après. Aisément fonctionnalisables, ces nanomatériaux permettent alors l'immobilisation des enzymes de façon non-covalente[28] ou covalente[29] en améliorant ainsi leurs propriétés et notamment leur activité[30,31]. Les lipases sont des enzymes intéressantes puisqu'elles sont capables de catalyser des réactions d'acylation dans des solvants organiques[32], dans des réactions sans solvant[33,34], ou encore dans des liquides ioniques[35,36]. L'acylation des amino acides et des peptides a également été reportée dans des solvants verts tels que l'eau[37]. Plus récemment, les fluides supercritiques (scFs), considérés comme des solvants verts aux propriétés uniques, ont montré une amélioration du taux de réaction par rapport aux solvants classiques. Parmi eux, le CO_2 supercritique (sc-CO_2) a été employé pour de nombreuses

synthèses dont celle de l'acétate de géranyle par la CaL-B immobilisée sur des billes de résine acrylique (Lipozyme 435®, catalyseurs commercial) effectuée par nos collaborateurs[38]. L'acétate de géranyle est notamment souvent utilisé dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique et alimentaire pour ses notes florales et ses effets antibactériens.

Dans ce travail, il s'agit de la synthèse du même ester monoterpénique, l'acétate de géranyle, catalysée par la CaL-B mais en combinant les avantages des MWCNTs en tant que support et du sc-CO_2 comme solvant, ce qui n'a jamais été reporté dans la littérature. Nous avons étudié à la fois l'adsorption physique et l'immobilisation covalente de l'enzyme par un couplage amino-acide et nous allons voir comment la complémentarité des techniques de caractérisation nous a permis, dans un premier temps, de préparer un biocatalyseur optimisé et, dans un second temps, de juger de son efficacité. Les résultats obtenus et présentés ci-après ont été soumis à CatalysisToday et sont actuellement en cours d'expertise par les rapporteurs.

II.1 Intérêt des nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés pour l'immobilisation d'enzymes

Les nanotubes avec lesquels nous avons travaillé sont les MWCNTs purifiés selon les conditions optimisées présentées au chapitre III. Dans le même objectif d'augmenter leur affinité avec l'eau (solvant privilégié pour l'immobilisation des enzymes), les MWCNTs ont été fonctionnalisés par la méthode basée sur l'utilisation du $KMnO_4$ alcalin (voir chapitre II section B.II.2) comme pour l'échantillon nommé MPf (section I de ce chapitre). L'échantillon préparé pour cette étude est nommé MPf_{enz}.

L'utilisation de MWCNTs purs permet d'assurer un contrôle des analyses et des résultats obtenus. Grâce à l'élimination efficace des impuretés métalliques par le dichlore, nous avons travaillé avec un support tout carbone ne contenant donc pratiquement que des MWCNTs (leur concentration est donc rigoureusement connue dans nos systèmes). La caractérisation des MWCNTs utilisés (MPf_{enz}) a été réalisée avec soin par plusieurs techniques complémentaires en plus de la MET, de l'ATG et de la spectroscopie Raman dont les résultats sont similaires à ceux obtenus à la section précédente. La surface des MWCNTs étant une propriété d'intérêt pour cette étude, elle a été caractérisée par la volumétrie d'adsorption au Kr à 77,3 K (en collaboration avec Dr. F. Valsaque, à l'IJL). Comparé à l'azote plus commun, ce gaz rare permet, outre la détermination des surfaces spécifiques, de préciser la qualité des surfaces d'adsorption, et en particulier leur uniformité [39,40]. Les isothermes obtenues sont données en annexe de ce chapitre (Annexe A.V.1). La forme des isothermes indique clairement que

l'échantillon purifié à une surface d'adsorption tout aussi uniforme que celle de l'échantillon brut. Ce qui confirme que cette méthode de purification n'abîme pas les nanotubes, en accord avec les précédents constats faits avec les autres méthodes d'analyses. La forme de l'isotherme des MWCNTs fonctionnalisés montre, quant à elle, que la surface de l'échantillon est moins uniforme et que les quantités adsorbées sont plus élevées qu'après purification. Pour quantifier cette augmentation de surface, nous avons appliqué le modèle le plus couramment utilisé et développé par Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Les valeurs de surfaces spécifiques obtenues pour les échantillons de MWCNTs bruts (MBrut), purifiés ($MPCl_{N2}$) et fonctionnalisés (MPf_{enz}) sont données dans le tableau V.2.

En accord avec les résultats précédents sur la méthode de purification utilisée (cf. chapitre III), ce traitement modifie très peu la surface spécifique des CNTs : 201 m^2/g pour MBrut et 207 m^2/g pour $MPCl_{N2}$). L'échantillon fonctionnalisé MPf_{enz} a une surface de 287 m^2/g, soit une valeur 40 % supérieure aux MWCNTs purifiés. Cette augmentation est cohérente avec le greffage de groupes fonctionnels à la surface des CNTs qui crée des défauts et aspérités, surface supplémentaire pour l'adsorption du Kr.

Tableau V. 2 : Valeurs des surfaces spécifiques pour les échantillons brut (Mbrut), purifié ($MPCl_{N2}$) et fonctionnalisé (MPf_{enz})

Echantillons	Surface spécifique (m^2/g)
Mbrut	201
$MPCl_{N2}$	207
MPf_{enz}	287

II.2 Immobilisation de la CaL-B sur les MWCNTs fonctionnalisés

III.2.1 Optimisation de la qualité de dispersion

Dans le but de maximiser la surface accessible aux enzymes lors de leur mise en contact avec les MWCNTs, nous avons cherché à obtenir une bonne dispersion des MWCNTs fonctionnalisés dans un solvant compatible avec la CaL-B. Deux solvants ont été étudiés : de l'eau basifiée à pH 10 par ajout de soude et le tampon Tris. L'immobilisation d'enzymes est habituellement effectuée en solution tampon afin d'éviter les variations de pH. Les images de microscopie

optique (figure V.14 (a)) des dispersions obtenues avec ces deux solvants montrent la présence de nombreuses taches sombres révélatrices d'une forte agrégation des MWCNTs fonctionnalisés (MPf_{enz}) dans le tampon Tris. Dans l'eau à pH 10, la qualité de dispersion semble bonne (figure V.14 (b)). Ces observations sont confirmées par la photo des piluliers contenant les dispersions respectives. À pH 10, les groupements acides carboxyliques supposés être greffés sur les parois des MWCNTs sont déprotonés, créant des forces de répulsion électrostatique qui doivent être à l'origine de la bonne dispersion observée dans l'eau. Dans la solution tampon Tris, la réagrégation peut être due à la force ionique élevée dans le tampon pouvant écranter les interactions. Nous avons donc choisi d'immobiliser la CaL-B dans l'eau.

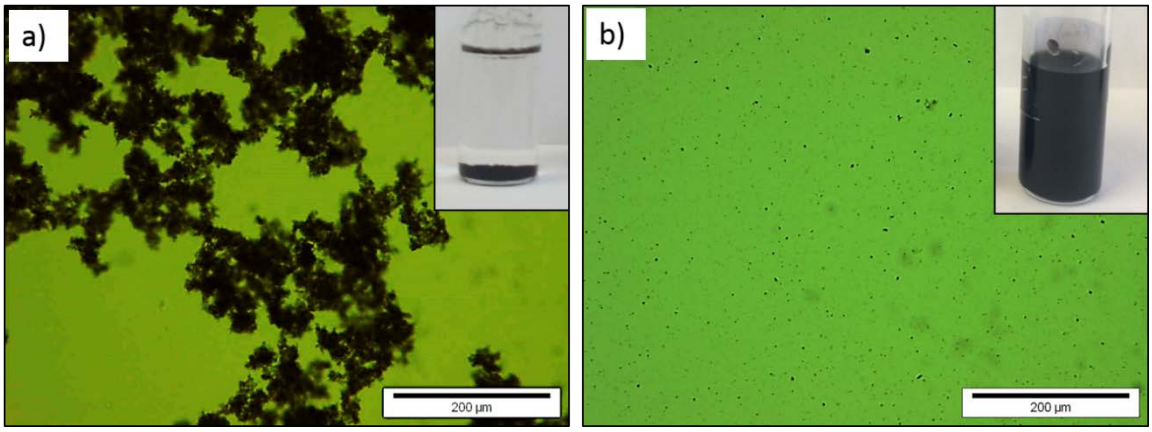


Figure V. 14 : Images de microscopie optique des MWCNTs fonctionnalisés (MPf_{enz}) dans a) la solution tampon Tris et b) l'eau à pH 10. L'aspect visuel de la dispersion associée est visible dans le coin en haut à droite des images respectives.

II.2.2 Optimisation de la durée d'immobilisation

La vitesse d'immobilisation non-covalente de la CaL-B sur les MWCNTs fonctionnalisés a été étudiée par ATG (détaillée au paragraphe suivant et figure V.16). D'après la figure V.15, le taux d'immobilisation maximum est atteint après une heure ; il est d'environ 15 %m. Ainsi, pour la préparation du support catalytique à base de MWCNTs fonctionnalisés où la CaL-B est immobilisée de façon non-covalente (ncCaL-B@$MPf_{enz,}$), la durée d'immobilisation a été fixée à deux heures.

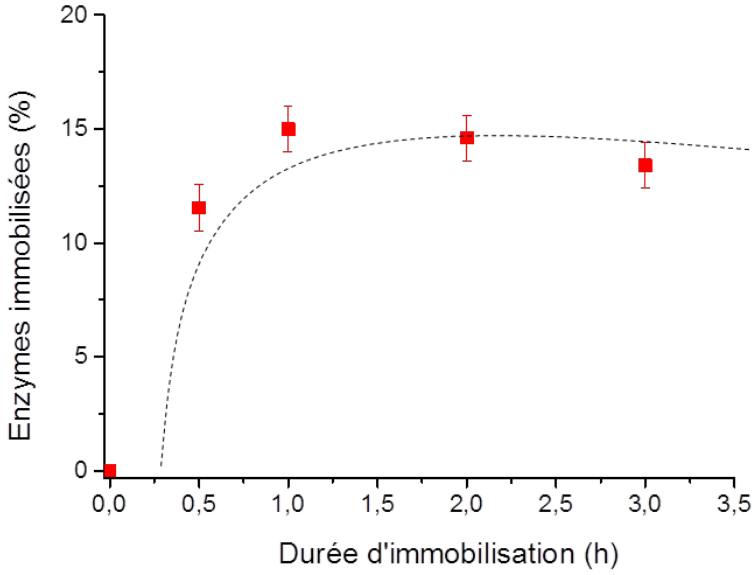


Figure V. 15 : Cinétique d'immobilisation de la CaL-B sur les MWCNTs à température ambiante évaluée par ATG sous hélium Le trait en pointillé est uniquement un guide pour l'œil et non un paramétrage des données

II.2.3 Immobilisation non-covalente et covalente

Le thermogramme de la figure V.16 (a) montre la perte de masse du support préparé ncCaL-B@MPf$_{enz}$; nous remarquons que 16 % supplémentaires sont perdus par rapport à MPf$_{enz}$. Les données de spectrométrie de masse relatives à ces deux signaux révèlent la détection des fragments correspondants à des cycles phényl (m/z 77, 51, 50 et 52) uniquement pour l'échantillon après immobilisation pour ncCaL-B@MPf$_{enz}$. Par souci de clarté, nous montrons seulement le signal du fragment m/z 51 sur la figure 16.V (b). La présence de ces groupes phényl présents dans la CaL-B peut être utilisée comme signature des enzymes.

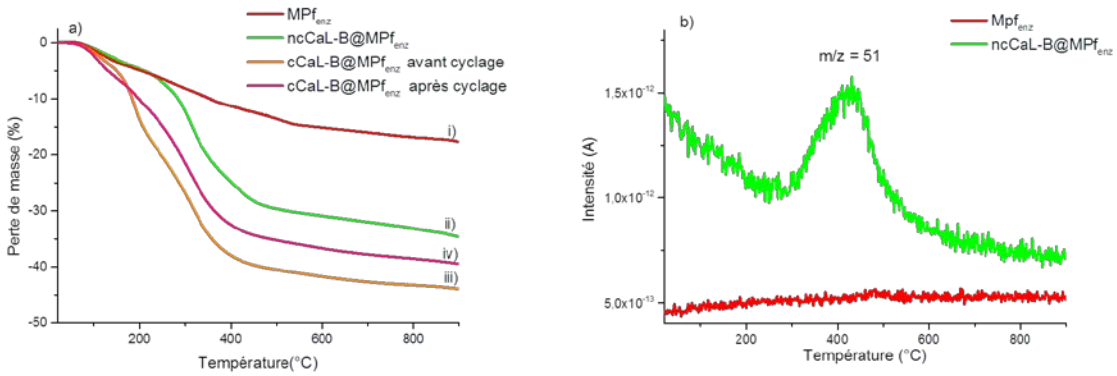


Figure V. 16 : Résultats d'ATG-MS a) ATG des MWCNTs fonctionnalisés (MPf_{enz}) : (i) avant immobilisation ; (ii) après immobilisation covalente ; (iii) après immobilisation covalente ; (iv) après immobilisation covalente et 5 cycles de synthèse dans le CO_2 supercritique. b) visualisation du groupement m/z 51 pour Mpf_{enz}, avant immobilisation et pour ncCaL-B@MPf_{enz} après immobilisation non-covalente

Des observations par MET des CNTs après immobilisation covalente (afin de limiter leur désorption lors de la préparation de la grille de MET) ont été réalisées en utilisant un porte-échantillon refroidi à l'azote liquide (-175 °C) afin de limiter l'endommagement des enzymes, macromolécules organiques par le faisceau d'électrons. À faible grossissement les MWCNTs contenant les lipases immobilisées présentent un aspect similaire aux MWCNTs fonctionnalisés (figure V.17 (a). À plus fort grossissement (figure V.17 (b), (c), et (d), un dépôt amorphe attribué aux enzymes est bien observable sur les parois externes des MWCNTs (repéré par les flèches noires).

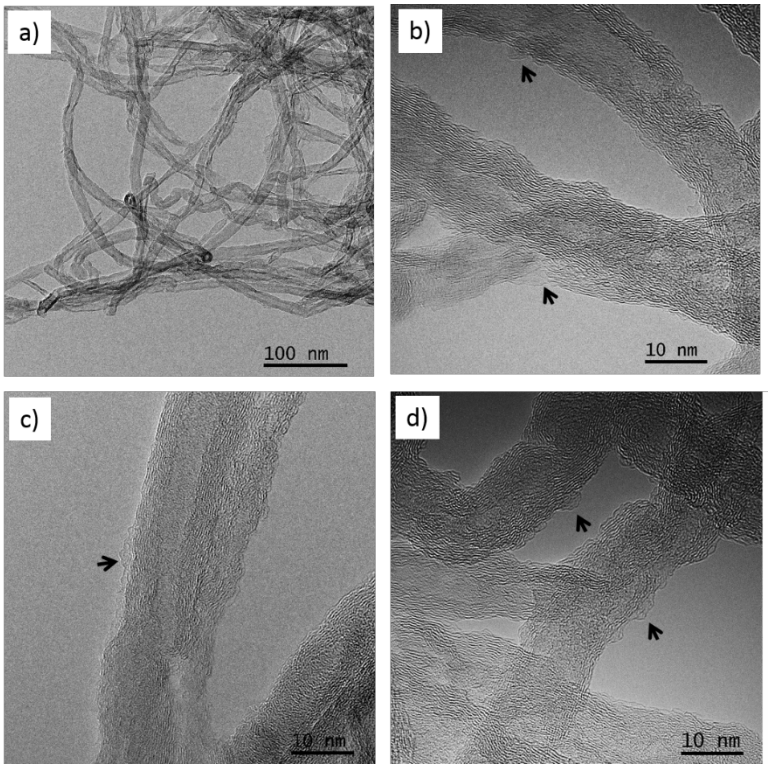


Figure V. 17 : Images de MET typiques en champ clair de MWCNTs fonctionnalisés sur lesquels la CaL-B a été greffée de façon covalente, cCaL-B@MPf$_{enz}$ (a) faible grossissement et (b, c et d) à fort grossissement. Les flèches noires aident à localiser la présence d'enzymes à la surface des MWCNTs.

Obtenir uniquement une immobilisation covalente est difficile à atteindre puisque les enzymes entourant le substrat peuvent parfaitement se physisorber. C'est sûrement le cas pour notre échantillon qui est enclin à l'immobilisation non-covalente (15 %m). Ainsi, dans le but de quantifier précisément la part de greffage covalent par rapport à l'adsorption, une estimation du taux d'enzyme a été effectuée avant et après plusieurs cycles de réaction. Le suivi du taux d'enzymes après les différents cycles met en évidence un phénomène de lessivage (« leaching » en anglais) où des enzymes physiquement adsorbées à la surface des CNTs seront éliminées. La détermination du taux d'immobilisation covalente sera donc plus évidente. Les thermogrammes de la figure V.16 et le tableau V.3 mettent en évidence cette part d'enzymes « lessivée » avec une perte de masse plus faible pour l'échantillon après (38 %) qu'avant cyclage (43 %).

De la même façon qu'à la section I de ce chapitre, en faisant l'hypothèse que les groupes greffés sont de nature acide carboxylique, nous pouvons déterminer le taux de fonctionnalisation par

l'Eq.V.1. Ainsi, la perte de masse de l'échantillon MPf_{enz} étant de 17 %, en retranchant comme dans la section I, la perte de masse de l'échantillon purifié (1,5 %), nous obtenons 15,5 % attribués aux groupements acides soit une fonction portée tous les 20 atomes de carbone. Cela signifie qu'un groupe fonctionnel est greffé tous les 3 hexagones en moyenne. Ici aussi, l'oxydation par le $KMnO_4$ a probablement attaqué de façon préférentielle les défauts et les extrémités des MWCNTs, plus réactifs que les atomes de carbone du réseau sp^2. Ainsi, la même hypothèse que pour les MWCNTs fonctionnalisés pour la préparation des nanofluides est posée. Les fonctions n'étant pas réparties de façon homogène sur les MWCNTs, des endroits de la surface restent hydrophobes, ce qui a, comme nous allons le voir, une incidence sur l'immobilisation de la CaL-B. Quant au taux d'immobilisation d'enzymes, 16 % de CaL-B sont adsorbés sur les parois des MWCNTs, taux comparable à d'autres travaux (jusqu'à 25 % pour les travaux de Pavlidis et collaborateurs[29] et 19,8 % pour ceux de Markiton et collaborateurs[41]). Enfin, le couplage amino-acide pour l'immobilisation covalente a permis d'augmenter le taux d'enzymes (de 16 % à 21 % cf. tableau V.3…) même après élimination des enzymes adsorbées (aprèc cyclage).

Tableau V. 3 : Perte de masse et taux d'immobilisation d'enzymes obtenues par ATG

Echantillon	MPf_{enz}	ncCaL-B@MPf_{enz}	cCaL-B@Mf_{enz} avant cyclage	cCaL-B@MPf_{enz} après cyclage
Perte de masse par ATG (%)	17	33	38	43
Taux d'immobilisation d'enzymes (%m)	-	16	26	21

II.3 Synthèse de l'acétate de géranyle dans le CO_2 supercritique

La synthèse de l'acétate de géranyle, réaction d'estérification entre le géraniol et l'acide acétique (figure V. 18) s'est effectuée sous sc-CO_2 (en collaboration avec Dr. Y. Guivarc'h, du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), Université de Lorraine, Nancy), pour les supports de MWCNTs fonctionnalisés contenant les enzymes greffées de façon covalente et ceux contenant les enzymes adsorbées.

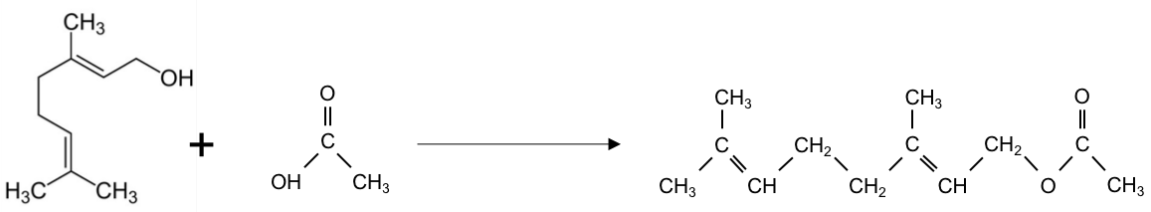


Figure V. 18 : Synthèse de l'acétate de géranyle à partir du génaniol et de l'acide acétique (estérification)

II.3.1 Taux de conversion du géraniol en acétate de géranyle

L'efficacité et le rendement de la synthèse reposent sur le taux de conversion du géraniol en acétate de géranyle. La figure V.19 présente ces taux pour les deux types d'immobilisation en fonction du nombre de cycles. Pour le premier cycle, des taux de conversion significatifs ont été obtenus dans les deux cas (9,9 % pour ncCaL-B@MPf$_{enz}$ et 6,9 % pour cCaL-B@Mpf$_{enz}$). Nous verrons néanmoins que ces taux sont relativement bas si on les compare aux taux de conversion du biocatalyseurs commercial Novozym 435® pour lequel la synthèse a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales[38] (tableau V.4). En augmentant le nombre de cycles (du cycle 2 à 4), nous observons une diminution générale des taux mais avec toujours la même tendance d'un pourcentage de conversion supérieur pour l'immobilisation non-covalente. Nous constatons cependant que l'écart se resserre jusqu'au cycle 4 où un plateau de conversion est atteint (2 %) pour l'immobilisation covalente jusqu'au cycle 5. D'ailleurs, à partir de ce cycle, la conversion est meilleure lors du greffage covalent (2 % contre 1 % pour la physisorption).

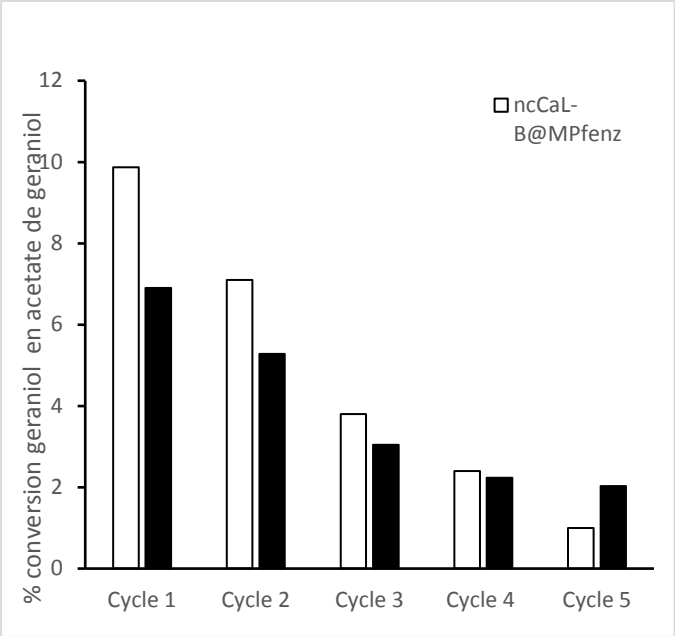


Figure V. 19 : Taux de conversion (%) du géraniol en acétate de géranyle dans le sc-CO_2 en utilisant le biocatalyseur contenant l'enzyme immobilisée de façon non-covalente (barres blanches) et covalente (barres noires) sur plusieurs cycles de synthèse

La constante catalytique (appelée Turn Over Frequency ou TOF) est le nombre de moles (n) de substrat transformé par mole de CaL-B et par unité de temps, elle permet de comparer la capacité d'un catalyseur à produire un composé normalisé par la quantité d'enzymes et par unité de temps. Avant cyclage, les valeurs de TOF pour les enzymes physisorbées sont beaucoup moins élevées que celles obtenues pour des enzymes greffées, avec existence d'un facteur 4 : 2,7 contre 11,5 respectivement). Après cyclage, cCaL-B@MPf_{enz} montre un TOF résiduel de 4,1 moles d'acétate de géranyle par mole de CaL-B par minute (valeur deux fois supérieure à celle d'avant cyclage pour le greffage non-covalent).

Tableau V. 4 : Valeurs de TOF des différents biocatalyseurs

Biocatalyseurs	TOF (n acetate de géranyle. n^{-1} CaL-B. min^{-1})
ncCAL-B@MPf_{enz}	2,7
cCAL-B@MPf_{enz} avant cyclage	11,5
cCAL-B@MPf_{enz} après cyclage	4,1
Novozym 435®	62,7

Le TOF obtenu pour le catalyseur commercial est bien supérieur au TOF des biocatalyseurs à base de MWCNTs étudiés ici. Ces résultats ne sont pas surprenants puisque les billes de Novozym 435® produites commercialement ont été largement optimisées contrairement à nos biocatalyseurs à base de MWCNTs. Les travaux utilisant également la CaL-B immobilisée sur des CNTs pour des synthèses effectuées dans des solvants organiques sont peu nombreux et ils montrent des TOF de « seulement » deux à dix fois supérieurs[29,42,43]. Ces synthèses catalytiques se déroulent toutes dans des solvants organiques alors que l'approche choisie ici présente l'énorme avantage d'utiliser des solvants verts non polluants.

II.3.2 Discussion

Afin d'essayer d'aller plus loin dans la compréhension de ces résultats concernant les biocatalyseurs à base de MWCNTs fonctionnalisés, nous avons travaillé sur deux aspects : i) le taux de conversion relativement faible obtenu et ii) l'activité plus faible pour l'immobilisation non covalente par rapport à l'immobilisation covalente. Le contraire est généralement observé à cause de la faible mobilité de l'enzyme lorsqu'elle est chimisorbée par rapport à sa physisorption.

Pour le premier aspect, i), l'hypothèse posée concerne la possible modification de sélectivité de réaction, ce qui modifierait le produit de la réaction et diminuerait la quantité de produit attendu. En effet, pour les lipases, il a été montré que la régiosélectivité peut être modifiée en fonction des caractéristiques morphologiques et de la nature du support ou du type d'immobilisation[44,45]. La régiosélectivité de réaction de la CaL-B a ici été étudiée avec la synthèse de la lauroyl lysine (en collaboration avec Pr. Isabelle Chevalot du LRGP). L'acylation de la lysine peut conduire

à trois produits différents dont deux mono-acyles (selon que l'amine en position α ou ε a réagi avec le chlorure d'acyle) et un di-acyle. Pour nos biocatalyseurs, le produit majoritaire, la mono lauroyl-lysine avec une régiosélectivité préférentielle sur l'amine en position ε[46], a été obtenu pour les deux types d'immobilisation (Annexe V.2). Ce qui signifie que la régiosélectivité de réaction de la CaL-B n'a pas été affectée par son immobilisation sur les MWCNTs fonctionnalisés.

Pour le deuxième aspect, ii), nous avons envisagé la possibilité que le site actif de la CaL-B soit moins accessible dans le cas de l'immobilisation non-covalente. En effet, l'adsorption de l'enzyme dans une position défavorable sur les MWCNTs limiterait l'accès des réactifs au site actif de l'enzyme pourrait diminuer le taux de conversion.

La figure V.20 montre une vue 3D de la surface de la CaL-B avec la coexistence de zones hydrophobes et hydrophiles. L'affinité de la CaL-B avec les MWCNTs est potentiellement gouvernée par des interactions hydrophobes sur ces MWCNTs peu fonctionnalisés qui possèdent potentiellement des zones hydrophobes à leur surface (cf. section I de ce chapitre). Or, nous remarquons que le site actif de la CaL-B est proche de nombreuses zones hydrophobes. Nous pouvons donc penser que les lipases vont positionner leur face hydrophobe (celle où se trouve aussi leur site actif) en face de de la surface des MWCNTs, limitant ainsi l'accessibilité potentielle des substrats à la triade catalytique. Au contraire, lors d'une immobilisation covalente par l'amine NH_2 des résidus de lysine, il est fort probable que les lipases positionnent leur site actif à l'opposé du MWCNTs et qu'il soit ainsi plus accessible au substrat puisque parmi neuf résidus de lysine de la CaL-B, aucun n'est proche du site actif et 6 d'entre eux sont clairement du côté opposé au site actif.

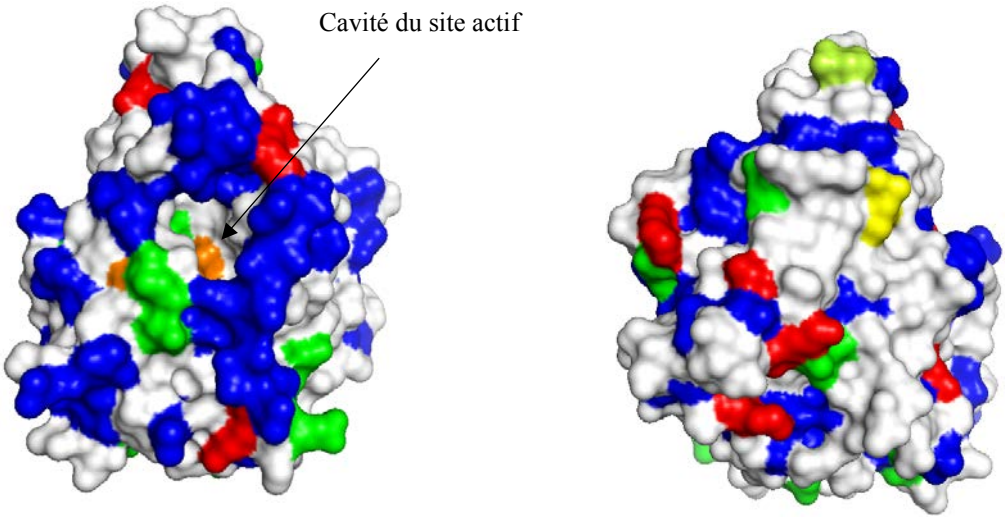


Figure V. 20 : Surface de la CaL-B (avec le logiciel PyMOL Molecular Graphics System (Schrodinger LLC, Portland, OR, USA)) avec ses zones hydrophobes (en bleu) et hydrophiles (en vert). Les endroits colorés en rouge représentent la lysine (utilisée pour la liaison covalente) et le site actif est orange. Le jaune représente les groupements terminaux azotés et le jaune-vert clair les groupements terminaux carbonés. L'image a) représente principalement le site actif et les côté hydrophobe et l'image b) le côté opposé plus hydrophile

II.4 Conclusion

En conclusion de cette étude, la synthèse de l'acétate de géranyle biocatalysée en milieu CO_2 supercritique a pu être réalisée en utilisant la CaL-B immobilisée sur des MWCNTs. Bien que l'activité des biocatalyseurs développés à base de MWCNTs doive être améliorée, les résultats obtenus ont montré que les MWCNTs fonctionnalisés que nous avons préparés pouvaient être utilisés avec intérêt pour immobiliser la CaL-B. Nous avons pu mesurer une activité significative d'ester terpéniques dans le CO_2 supercritique, ce qui n'a jamais été rapporté auparavant. Le traitement post-synthèse de fonctionnalisation des MWCNTs purifiés, par un oxydant relativement doux, a permis en contrebalançant les forces de van der Waals d'empêcher leur agrégation dans l'eau. Quelques endroits de la surface des MWCNTs demeurent toutefois hydrophobes et ont favorisé l'adsorption de la CaL-B. Ces zones hydrophobes combinées à l'augmentation de la surface suite au traitement ont permis d'obtenir de bons taux d'immobilisation que ce soit de façon covalente ou non-covalente. Suite à l'immobilisation, l'activité catalytique de ce processus de synthèse totalement vert a été trouvée

inférieure mais du même ordre de grandeur que les travaux utilisant un biocatalyseur équivalent (CaL-B@MWCNT) mais avec un solvant organique. Nous avons mis en évidence que la nature des interactions était importante à analyser et à comprendre pour ces systèmes puisqu'elle a une influence importante sur l'activité enzymatique obtenue.

III. Découplage de la toxicité intrinsèque des nanotubes de carbone multi-parois de celle de leurs impuretés métalliques

Par leurs propriétés exceptionnelles, les CNTs sont incorporés avantageusement dans des dispositifs et matériaux pour des usages pratiques courants au sein d'applications diverses. De ce fait, la production à grande échelle augmente et la population est de plus en plus encline à être exposée directement ou indirectement à ces nanomatériaux. Possédant au moins une caractéristique de taille inférieure à 100 nm, les CNTs sont classés « nanomatériaux à haut rapport d'aspect » (HARN de l'anglais High Aspect Ratio Nanoparticles)[47]. Ils peuvent être alors considérés comme des fibres biopersistantes. Ainsi, une attention particulière a été portée à la santé humaine et aux problèmes de sécurité liés aux CNTs. Malgré de nombreuses études évoquant un effet nuisible des CNTs sur le plan moléculaire et cellulaire au sein d'organismes vivants (figure V.21), la question de leur toxicité est toujours débattue. Des chercheurs ont montré que ces composés pouvaient provoquer une réponse toxique telle qu'une inflammation pulmonaire, un stress oxydatif ou encore une fibrose[48–53]. Cependant, comme nous avons pu le voir au cours de ce travail de thèse, les CNTs sont des matériaux complexes ; il est alors difficile de déterminer le paramètre (CNTs ou des composés (impuretés) contenus dans les échantillons) véritablement responsable de la toxicité observée. De plus, les mécanismes impliqués ne sont actuellement pas bien compris[54–57].

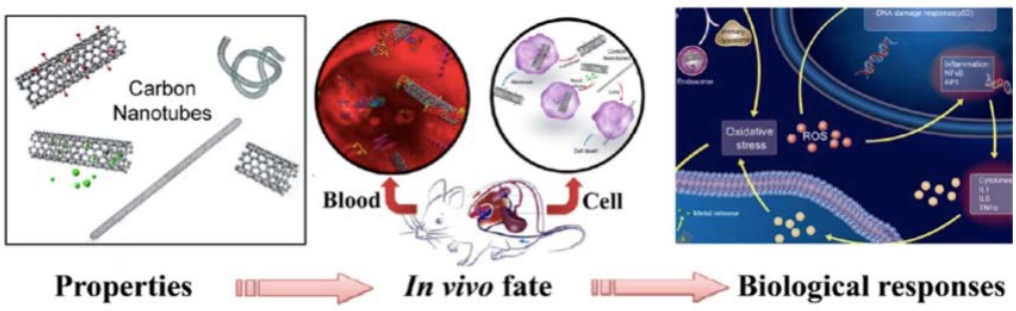


Figure V. 21 : Influence des propriétés des CNTs sur les réponses biologiques (repris de Liu *et al.* 2012)

Le débat existant sur ce sujet est fortement lié à la diversité des CNTs existants responsable de caractéristiques morphologiques et chimiques différentes qui dépendent fortement des traitements subis[58–60].

Suite à leur synthèse, des traitements de purification et/ou de fonctionnalisation sont souvent utilisés pour augmenter l'hydrophilie des CNTs requise pour pouvoir les manipuler plus aisément, les incorporer dans des matériaux ou des dispositifs. Comme nous l'avons vu (cf. chapitre I), ces traitements post-synthèse utilisent souvent des milieux agressifs qui modifient la chimie de surface voire la morphologie (raccourcissement/rupture des CNTs)[61,62]. Des travaux ont reporté qu'après fonctionnalisation, la toxicité des CNTs était modifiée (souvent diminuée) due à une meilleure solubilité et bio-compatibilité[63,64].

Les résultats de la littérature sur le rôle des impuretés catalytiques (auquel nous nous intéressons ici) dans les mécanismes mis en jeu et les effets toxiques induits par les échantillons de CNTs, ne sont pas en accord [65,66]. La présence de particules de cadmium[67], de métaux de transition (principalement le fer[59,68]) et leurs dérivés tels le sulfure de molybdène[69] au sein des CNTs ont montré, dans certains cas, un effet toxique qui leur est propre bien que d'autres travaux démontrent le contraire[70–72]. Une des raisons de ce débat est probablement liée au fait que les différents paramètres pouvant induire de la toxicité ne sont pas faciles à étudier séparément puisque les traitements couramment utilisés pour éliminer les impuretés métalliques conduisent également à des modifications des CNTs[73].

Au contraire, avec notre méthode de purification pour laquelle nous avons montré que l'attaque des CNTs était très limitée, nous pouvons séparer facilement les effets des CNTs de ceux des impuretés métalliques. Ce travail été publié dans Environmental Science: Nano[74].

III.1 Intérêt de notre méthode de purification au dichlore

III.1.1 Description de l'échantillon de nanotubes de carbone multi-parois brut utilisé

Les échantillons de MWCNTs utilisés pour ce travail ont été synthétisés par une méthode CCVD par Dr. D. Bégin. Nous avons choisi de réaliser cette étude sur cet échantillon en particulier parce qu'un travail précédent avait montré que cet échantillon avait une réponse toxique significative[75].

III.1.2 Purification au dichlore appliquée à ces échantillons et caractérisations des échantillons purifiés

Pour cette étude, l'optimisation des conditions de purification a été réalisée en considérant non seulement l'efficacité d'élimination des impuretés d'origine catalytique mais également avec une attention particulière concernant la préservation des caractéristiques des MWCNTs purifiés. Les conditions utilisées pour préparer les MWCNTs purifiés sous dichlore seul ont été optimisées en développant une approche sur une durée de traitement plus courte (20 min au lieu de 1 ou 2 h) que pour les études précédentes. L'objectif était d'éliminer rapidement les impuretés d'origine métallique les plus accessibles (celles qui peuvent donc avoir des effets toxicologiques) en préservant le plus possible les caractéristiques des MWCNTs bruts. Dans la même idée, la gamme de température de traitement a été élargie vers les basses températures. Des images caractéristiques des MWCNTs bruts ($MBrut_{tox}$) obtenues par MET et les teneurs en impuretés d'origine métallique évaluées par ATG pour les conditions utilisées sont présentées figure V.22.

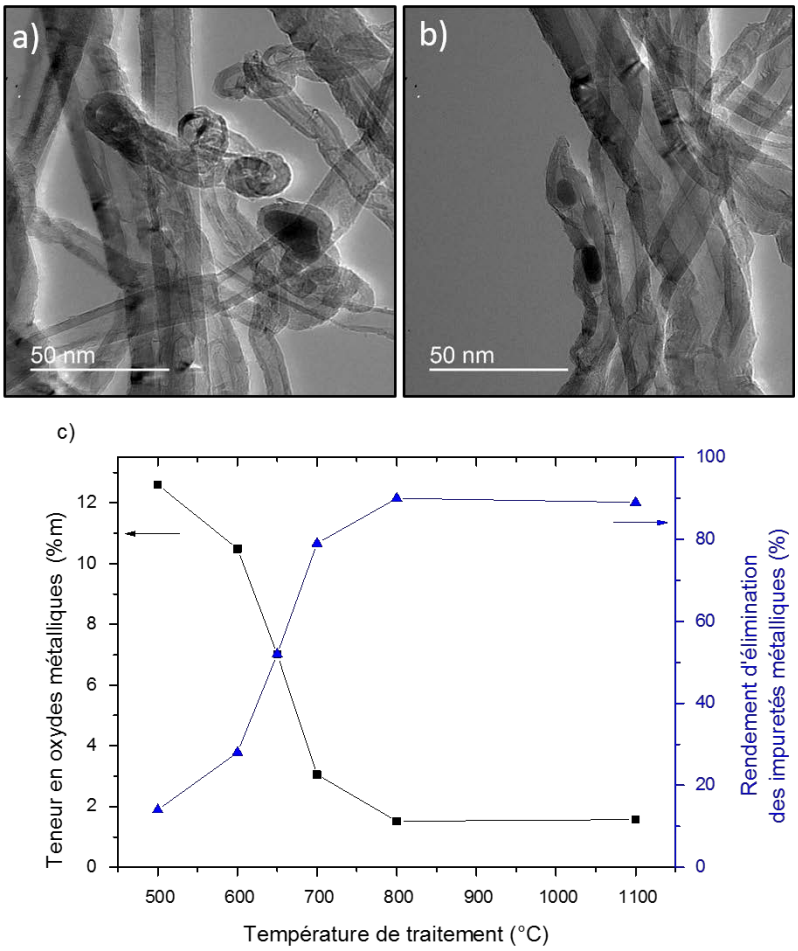


Figure V. 22 : Caractérisation par MET des MWCNTs bruts et par ATG des échantillons purifiés pendant 230 min à différentes températures ; a) et b) images typiques de MET en champ clair de (a) l'échantillon brut de MWCNT ($MBrut_{tox}$), c) teneur en oxydes métalliques déterminées par ATG et rendements d'élimination des impuretés métalliques correspondants.

Les caractéristiques morphologiques des MWCNTs bruts ne sont pas très différentes des MWCNTs de Nanocyl utilisés dans les autres parties de cette thèse. Ils possèdent un diamètre compris entre 10 et 80 nm avec une longueur variable de quelques microns à quelques dizaines de microns (figure V.22 a)). L'échantillon de MWCNTs bruts (nommé $MBrut_{tox}$) contient 14,6 %m de résidus métalliques à base de fer et d'aluminium (figure V.22 (c)). Par MET, nous n'avons pas observé d'impuretés carbonées, bien éliminées par l'utilisation de dihydrogène pendant la synthèse[76]. Les impuretés métalliques présentes sont localisées dans le canal central des CNTs (figure V.22 (a)). L'augmentation de la température de traitement permet d'améliorer le rendement d'élimination des impuretés catalytiques jusqu'à 800°C. À cette température, le taux d'impuretés métalliques est de 1,50 %m et un traitement au-dessus de 800°C, comme mené

à 1100 °C, ne permet pas d'améliorer leur élimination (figure V.22 (c)). Le rendement d'élimination des impuretés métalliques atteint alors 90 %. Les résidus non éliminés dans ces MWCNTs purifiés à 800 et 1100 °C sont certainement bien protégés à l'intérieur des MWCNTs et inaccessibles au dichlore, empêchant leur élimination. Ceci laisse supposer que ces impuretés auront un effet limité voire aucun effet sur les tests de toxicité ultérieurs. Les résultats de spectroscopie Raman montre que le rapport I_D/I_G est peu affecté par les conditions de purification utilisées (figure V.23).

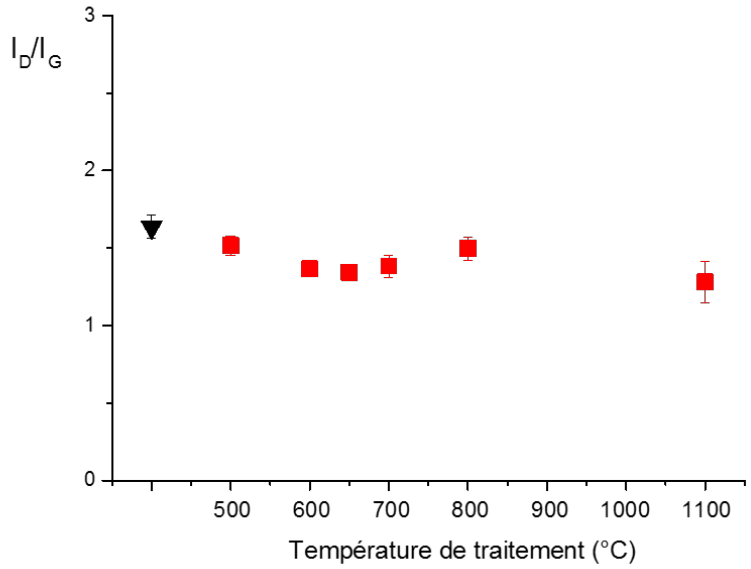


Figure V. 23 : Rapports I_D/I_G obtenus par spectroscopie Raman des MWCNTs avant ($MBrut_{tox}$) (triangle noir) et après purification (carrés rouges)

Les parois des MWCNTs purifiés restent donc intactes après le traitement qui n'induit pas d'augmentation du nombre de défauts dans leur structure. Entre les deux échantillons de MWCNTs purifiés à 800 ou à 1100 °C pour l'étude de la toxicité, notre choix s'est porté sur l'échantillon contenant le moins de chlore. Pour cela, nous avons évalué le rapport atomique Cl/C pour ces deux échantillons par XPS (en collaboration avec Dr. F Le Normand, ICube, Strasbourg). Pour l'échantillon purifié à 800°C, le rapport C/Cl est de 0.1 %at et il est de 1.3 %at pour les MWCNTs traités à 1100°C Les signaux étant très peu intenses à cause de la faible teneur en chlore dans ces échantillons (comme attendu à cause de la faible réactivité du dichlore avec les CNTs, mentionnée précédemment), la précision des rapports obtenus n'a pas pu être

évaluée mais elle est probablement relativement élevée. Néanmoins, la faible teneur en chlore obtenue pour les MWCNTs purifiés à 800°C ($MPCl_{tox}$) a orienté notre choix pour cet échantillon pour la suite du travail. Ces MWCNTs purifiés étant maintenant dépourvus d'impuretés métalliques accessibles sans toutefois être attaqués ou fonctionnalisés par le traitement de purification mis en œuvre, la toxicité peut supposer être induite uniquement par les MWCNTs eux-mêmes.

III.2 Évaluation de la toxicité des nanotubes de carbone multi-parois

Pour évaluer la toxicité des MWCNTs sur les organismes vivants, nous devons prendre en compte la capacité des MWCNTs à induire une cytotoxicité (une altération des cellules), un stress oxydatif et une génotoxicité (une altération du génome). Cette étude avec nos MWCNTs a été réalisée à l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) de Vandœuvre-lès-Nancy en collaboration avec Dr. C. Darne sur des cellules de type V79, un modèle de cellules recommandé par l'Organisation de développement et de coopération économiques (OCDE).
Pour cette étude, un soin particulier a été porté à la prépartion de dispersions des MWCNTs bruts et purifiés afin de maximiser le contact des MWCTs très hydrophobes avec les cellules. Pour cela, nous avons utilisé une protéine : l'albumine sérique bovine (BSA de l'anglais « bovine serine albumine »). La concentration en MWCNTs a été variée et la concentration en BSA, après optimisation, est fixée à 0,1 %m. Les ultrasons sont utilisés pour disperser les MWCNTs. La concentration des MWCNTs est ici exprimée en quantité de MWCNTs par unité de surface de culture en µg of MWCNT.cm^{-2} afin de rendre compte du contact réel entre les MWCNTs et le milieu de culture[74].
N'étant pas spécialistes de la toxicité, nous décrivons ici seulement brièvement les résultats obtenus à l'INRS avec les MWCNTs bruts ($MBrut_{tox}$) et les MWCNTs purifiés ($MPCl_{tox}$) concernant deux tests de toxicité : la production de ROS (de l'anglais Reactive Oxygen Species et la viabilité cellulaire. Pour les autres tests de toxicité menés, le lecteur pourra se référer à la publication sur ces travaux[74].

III.2.1 Évolution de la production d'espèces réactives de l'oxygène

Les dysfonctionnements du métabolisme de l'oxygène sont à l'origine de la production d'espèces très réactives ROS, parmi elles, se trouvent des radicaux libres (comme $^{\cdot}OH$ ou $RO_2^{\cdot}$) ainsi que des produits non radicalaires (H_2O ou RO_2H). Ces espèces créent des dommages

oxydatifs au niveau des macromolécules biologiques (ADN, protéines…) qui perturbent fortement la machinerie cellulaire. Ainsi, la détection des ROS intracellulaires a été réalisée après exposition des cellules V79 aux MWCNTs bruts ($MBrut_{tox}$) et purifiés ($MPCl_{tox}$). Le CM-H2DCFDA « (5-(and-6)-chloromethyl-2′7′-dichlodihydrofluorescein diacetate », un dérivé chloro-méthyle de H2DCFDA a été utilisé pour sonder les ROS produites par fluorescence. En effet, ce composé diffuse dans les cellules et une fois chimiquement réduit lors de l'oxydation cellulaire, un adduit fluorescent est produit et piégé à l'intérieur de la cellule.

La figure V.24 montre l'évolution de l'intensité de fluorescence relative en fonction de la concentration en échantillon de MWCNTs (figure V.24 (a)) ou en fonction de la quantité d'échantillon de MWCNTs ramenée à la quantité de MWCNTs uniquement. Pour cela, leur teneur respective en impuretés métalliques déterminée par ATG est simplement soustraite à la quantité d'échantillons de MWCNTs (contenant les MWCNTs et les impuretés métalliques). Cette correction est rarement appliquée dans les études, néanmoins elle nous a paru pertinente pour réaliser ce type d'étude. Nous constatons que les deux échantillons ($MBrut_{tox}$ et $MPCl_{tox}$) produisent des ROS avec, comme attendu, une quantité plus grande quand la concentration en MWCNTs augmente. La figure V.24 (a) suggère que $MPCl_{tox}$ est plus réactif que $MBrut_{tox}$. Lorsque l'on trace la production de ROS en fonction de la concentration en MWCNTs seuls (en ayant soustrait la quantité d'impuretés), le décalage en concentration qui en résulte conduit à un comportement comparable pour les deux échantillons (figure V.24 (b)). Le traitement de purification n'a donc pas d'effet sur la production de ROS. Ce résultat montre que seuls les MWCNTs induisent la production de ROS observée et que les impuretés métalliques ne sont pas impliquées dans le mécanisme de toxicité.

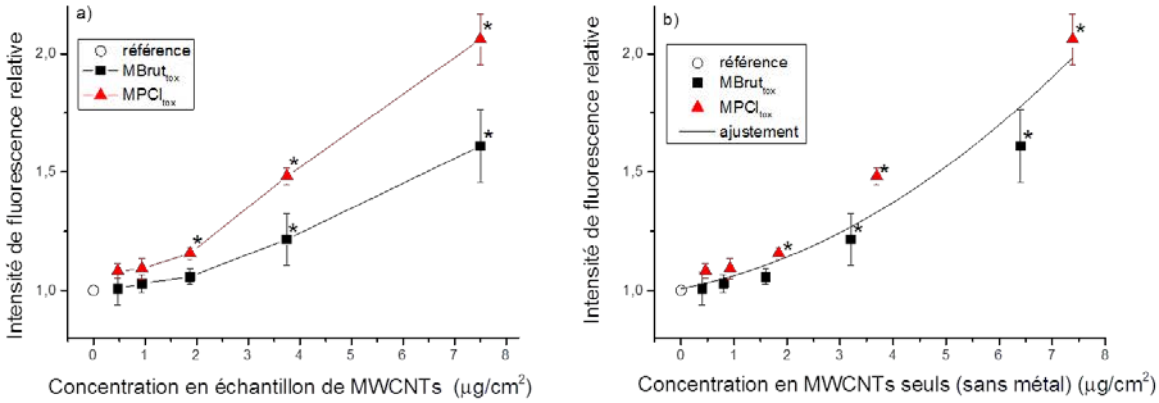


Figure V. 24 : Intensité de fluorescence relative en fonction de la concentration en a) échantillon de MWCNTs et b) MWCNTs seuls (sans métal) ; * statistiquement significatif par rapport au contrôle (probabilité > 95 %)

III.2.2 Évolution de la viabilité de cellules

Les cellules de type V79 (fibroblaste pulmonaire de hamster chinois, ATCC, USA, référence CCL-93) ont été traitées pendant 24 h dans le milieu de culture avec les suspensions d'échantillons de MWCNTs bruts et purifiés et leur viabilité a été suivie en fonction de la concentration en échantillon (figure V.25). Comme attendu pour ces nanoparticules, la figure V.25 (a) révèle que l'effet des MWCNTs sur la viabilité des cellules est dose-dépendant, c'est-à-dire que la toxicité ou ici la diminution de la viabilité de cellules augmente avec la concentration en MWCNTs. Alors que sur la figure V.25 (a), il semble que le comportement des MWCNTs bruts et purifiés soit différent. En particulier, la toxicité diminue après purification, ce qui pourrait laisser penser que les impuretés métalliques induisent un effet toxique propre. Cependant après correction de la concentration par la quantité d'impuretés métallique, le décalage en concentration induit montre une évolution de la viabilité de cellules qui suit une tendance similaire pour les deux échantillons.

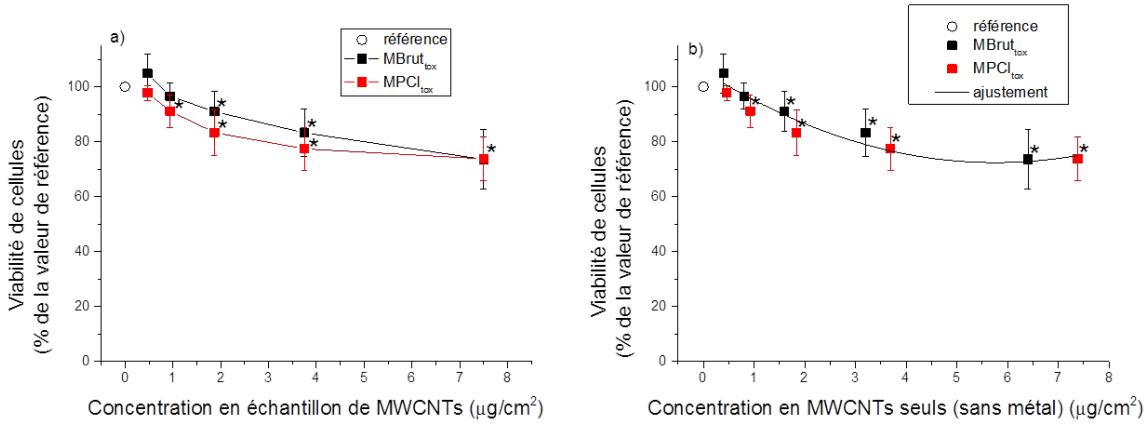


Figure V. 25 : Viabilité de cellules en fonction de la concentration en a) échantillon de MWCNTs et b) MWCNTs seuls (sans métal) * statistiquement significatif par rapport au contrôle (probabilité > 95 %)

Ainsi, nos résultats montrent que la cytotoxicité des MWCNTs n'est pas modifiée suite au traitement de purification. En accord avec d'autres travaux, les contaminants d'origine métallique ne semblent pas être le facteur principal expliquant la toxicité qui semble induite seulement par les CNTs[57,77,78].

Dans une étude antérieure par Dr. C. Darne et collaborateurs, réalisée sur les même CNTs (produits par CCVD dans le même réacteur avec les mêmes conditions, fournis par l'équipe de Dr. D. Bégin), la toxicité de ces MWCNTs avait été étudiée suite à un traitement de purification standard (à deux étapes : KOH (1 M) à 80 ° C afin d'éliminer le support d'alumine puis HNO_3 (4 M) à reflux pendant 2 h)[75]. La réponse de la viabilité cellulaire a révélé que les MWCNTs purifiés présentaient une plus forte toxicité que les MWCNTs bruts alors que nous l'avons trouvée identique dans notre étude. La différence de toxicité provient de la méthode de purification utilisée, elle induisait également des modifications structurales (endommagement et/ou fonctionnalisation) de ces MWCNTs purifiés.

III.3 Conclusion

Comme nous l'avons mentionné en introduction de cette section III, contrairement aux particules couramment étudiées en raison de leur toxicité (fibres d'amiante ou oxydes métalliques), les impuretés non-carbonées présentes dans les échantillons de CNTs (parfois à hauteur de plusieurs dizaines de pourcents) conduisent à des résultats très différents lors de la comparaison entre la toxicité des matériaux bruts et purifiés. C'est pourquoi, pour étudier la toxicité induite par les CNTs, nous pensons qu'il est important de pouvoir séparer autant que

possible la réponse des CNTs de celle de leurs impuretés et de contrôler les caractéristiques (morphologie et chimie de surface) qui sont aussi pointées comme des paramètres importants pour expliquer les effets toxiques.

La méthode de purification au dichlore développée dans ce travail de thèse qui préserve la structure et la morphologie des CNTs présente un avantage certain. Nous avons alors pu montrer que, pour ces échantillons de MWCNTs, les catalyseurs présents (Fe et Al) ne contribuaient certainement pas à la toxicité observée. Cette approche pourrait être ainsi appliquée à d'autres types de CNTs pour étudier leur effet toxique propre. Enfin, cette étude montre que les CNTs eux-mêmes induisent des effets toxiques significatifs, renforçant le principe de précaution dans la manipulation de ces nanomatériaux.

Références

(1) Eastman, J. A.; Choi, U. S.; Li, S.; Thompson, L. J.; Lee, S. Enhanced Thermal Conductivity through the Development of Nanofluids. In *Nanophase and Nanocomposite Materials Ii*; Komarneni, S., Parker, J. C., Wollenberger, H. J., Eds.; Materials Research Society: Warrendale, 1997; Vol. 457, pp 3–11.

(2) Lee, S.; Choi, S. U.-S.; Li, S.; Eastman, J. A. Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles. *Asme Journal of Heat Transfer* **1999**, 280289.

(3) Mahian, O.; Kolsi, L.; Amani, M.; Estellé, P.; Ahmadi, G.; Kleinstreuer, C.; Marshall, J. S.; Siavashi, M.; Taylor, R. A.; Niazmand, H.; et al. Recent Advances in Modeling and Simulation of Nanofluid Flows-Part I: Fundamentals and Theory. *Physics Reports* **2019**, *790*, 1–48. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2018.11.004.

(4) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (35), 3906–3924. https://doi.org/10.1002/adma.201001068.

(5) Arshad, A.; Jabbal, M.; Yan, Y.; Reay, D. A Review on Graphene Based Nanofluids: Preparation, Characterization and Applications. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *279*, 444–484. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.153.

(6) Hernaiz, M.; Alonso, V.; Estellé, P.; Wu, Z.; Sundén, B.; Doretti, L.; Mancin, S.; Çobanoğlu, N.; Karadeniz, Z. H.; Garmendia, N.; et al. The Contact Angle of Nanofluids as Thermophysical Property. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *547*, 393–406. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.007.

(7) Xue, H. S.; Fan, J. R.; Hu, Y. C.; Hong, R. H.; Cen, K. F. The Interface Effect of Carbon Nanotube Suspension on the Thermal Performance of a Two-Phase Closed Thermosyphon. *Journal of Applied Physics* **2006**, *100* (10), 104909. https://doi.org/10.1063/1.2357705.

(8) Tanvir, S.; Qiao, L. Surface Tension of Nanofluid-Type Fuels Containing Suspended Nanomaterials. *Nanoscale Res Lett* **2012**, *7* (1), 226. https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-226.

(9) Kumar, R.; Milanova, D. Effect of Surface Tension on Nanotube Nanofluids. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (7), 073107. https://doi.org/10.1063/1.3085766.

(10) Zhang, N.; Xie, J.; Varadan, V. K. Functionalization of Carbon Nanotubes by Potassium Permanganate Assisted with Phase Transfer Catalyst. *Smart Mater. Struct.* **2002**, *11* (6), 962–965. https://doi.org/10.1088/0964-1726/11/6/318.

(11) Zhang, J.; Zou, H.; Qing, Q.; Yang, Y.; Li, Q.; Liu, Z.; Guo, X.; Du, Z. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (16), 3712–3718. https://doi.org/10.1021/jp027500u.

(12) Mamane, V.; Mercier, G.; Abdul Shukor, J.; Gleize, J.; Azizan, A.; Fort, Y.; Vigolo, B. Chemi- vs Physisorption in the Radical Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes under Microwaves. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 537–545. https://doi.org/10.3762/bjnano.5.63.

(13) Ghadimi, A.; Saidur, R.; Metselaar, H. S. C. A Review of Nanofluid Stability Properties and Characterization in Stationary Conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2011**, *54* (17–18), 4051–4068. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.014.

(14) Lee, J.-H.; Hwang, K. S.; Jang, S. P.; Lee, B. H.; Kim, J. H.; Choi, S. U. S.; Choi, C. J. Effective Viscosities and Thermal Conductivities of Aqueous Nanofluids Containing Low Volume Concentrations of Al2O3 Nanoparticles. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2008**, *51* (11–12), 2651–2656. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.10.026.

(15) Sohel Murshed, S. M.; Tan, S.-H.; Nguyen, N.-T. Temperature Dependence of

Interfacial Properties and Viscosity of Nanofluids for Droplet-Based Microfluidics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41* (8), 085502. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/8/085502.
(16) Balamurugan, K.; Baskar, P.; Mahesh Kumar, R.; Das, S.; Subramanian, V. Interaction of Carbon Nanotube with Ethylene Glycol–Water Binary Mixture: A Molecular Dynamics and Density Functional Theory Investigation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (7), 4365–4373. https://doi.org/10.1021/jp206882f.
(17) Devaux, X.; Vigolo, B.; McRae, E.; Valsaque, F.; Allali, N.; Mamane, V.; Fort, Y.; Soldatov, A. V.; Dossot, M.; Tsareva, S. Yu. Covalent Functionalization of HiPco Single-Walled Carbon Nanotubes: Differences in the Oxidizing Action of H_2SO_4 and HNO_3 during a Soft Oxidation Process. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (12), 2692–2701. https://doi.org/10.1002/cphc.201500248.
(18) Hirsch, A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. 7.
(19) Xia, W.; Jin, C.; Kundu, S.; Muhler, M. A Highly Efficient Gas-Phase Route for the Oxygen Functionalization of Carbon Nanotubes Based on Nitric Acid Vapor. *Carbon* **2009**, *47* (3), 919–922. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.12.026.
(20) Seneewong-Na- Ayutthaya, M.; Pongprayoon, T.; O'Rear, E. A. Colloidal Stability in Water of Modified Carbon Nanotube: Comparison of Different Modification Techniques. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2016**, *217* (23), 2635–2646. https://doi.org/10.1002/macp.201600334.
(21) Voss, E.; Vigolo, B.; Medjahdi, G.; Hérold, C.; Marêché, J.-F.; Ghanbaja, J.; Le Normand, F.; Mamane, V. Covalent Functionalization of Polyhedral Graphitic Particles Synthesized by Arc Discharge from Graphite. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19* (7), 5405–5410. https://doi.org/10.1039/C6CP08568G.
(22) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 228–240. https://doi.org/10.1039/B917103G.
(23) Pei, S.; Cheng, H.-M. The Reduction of Graphene Oxide. *Carbon* **2012**, *50* (9), 3210–3228. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010.
(24) Zdarta, J.; Meyer, A.; Jesionowski, T.; Pinelo, M. A General Overview of Support Materials for Enzyme Immobilization: Characteristics, Properties, Practical Utility. *Catalysts* **2018**, *8* (2), 92. https://doi.org/10.3390/catal8020092.
(25) Shuai, W.; Das, R. K.; Naghdi, M.; Brar, S. K.; Verma, M. A Review on the Important Aspects of Lipase Immobilization on Nanomaterials: Lipase Immobilization on Nanomaterials. *Biotechnology and Applied Biochemistry* **2017**, *64* (4), 496–508. https://doi.org/10.1002/bab.1515.
(26) Feng, W.; Ji, P. Enzymes Immobilized on Carbon Nanotubes. *Biotechnology Advances* **2011**, *29* (6), 889–895. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.07.007.
(27) Bencze, L. C.; Bartha-Vári, J. H.; Katona, G.; Toşa, M. I.; Paizs, C.; Irimie, F.-D. Nanobioconjugates of Candida Antarctica Lipase B and Single-Walled Carbon Nanotubes in Biodiesel Production. *Bioresource Technology* **2016**, *200*, 853–860. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.072.
(28) Prlainović, N. Ž.; Bezbradica, D. I.; Knežević-Jugović, Z. D.; Stevanović, S. I.; Avramov Ivić, M. L.; Uskoković, P. S.; Mijin, D. Ž. Adsorption of Lipase from Candida Rugosa on Multi Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2013**, *19* (1), 279–285. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.012.
(29) Pavlidis, I. V.; Tsoufis, T.; Enotiadis, A.; Gournis, D.; Stamatis, H. Functionalized Multi-Wall Carbon Nanotubes for Lipase Immobilization. *Adv. Eng. Mater.* **2010**, *12* (5), B179–B183. https://doi.org/10.1002/adem.200980021.
(30) Ke, C.; Li, X.; Huang, S.; Xu, L.; Yan, Y. Enhancing Enzyme Activity and Enantioselectivity of Burkholderia Cepacia Lipase via Immobilization on Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes. *RSC Adv.* **2014**, *4* (101), 57810–57818.

https://doi.org/10.1039/C4RA10517F.
(31) Bartha-Vári, J. H.; Toşa, M. I.; Irimie, F.-D.; Weiser, D.; Boros, Z.; Vértessy, B. G.; Paizs, C.; Poppe, L. Immobilization of Phenylalanine Ammonia-Lyase on Single-Walled Carbon Nanotubes for Stereoselective Biotransformations in Batch and Continuous-Flow Modes. *ChemCatChem* **2015**, *7* (7), 1122–1128. https://doi.org/10.1002/cctc.201402894.
(32) Zaks, A.; Klibanov, A. M. Enzyme-Catalyzed Processes in Organic Solvents. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, 5.
(33) Husson, E.; Humeau, C.; Blanchard, F.; Framboisier, X.; Marc, I.; Chevalot, I. Chemo-Selectivity of the N,O-Enzymatic Acylation in Organic Media and in Ionic Liquids. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2008**, *55* (3–4), 110–117. https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2008.02.004.
(34) Tufvesson, P.; Annerling, A.; Hatti-Kaul, R.; Adlercreutz, D. Solvent-Free Enzymatic Synthesis of Fatty Alkanolamides. *Biotechnol. Bioeng.* **2007**, *97* (3), 447–453. https://doi.org/10.1002/bit.21258.
(35) Husson, E.; Humeau, C.; Paris, C.; Vanderesse, R.; Framboisier, X.; Marc, I.; Chevalot, I. Enzymatic Acylation of Polar Dipeptides: Influence of Reaction Media and Molecular Environment of Functional Groups. *Process Biochemistry* **2009**, *44* (4), 428–434. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2008.12.011.
(36) Madeira Lau, R.; Van Rantwijk, F.; Seddon, K. R.; Sheldon, R. A. Lipase-Catalyzed Reactions in Ionic Liquids. *Org. Lett.* **2000**, *2* (26), 4189–4191. https://doi.org/10.1021/ol006732d.
(37) Briand, D.; Dubreucq, E.; Galzy, P. Functioning and Regioselectivity of the Lipase of Candida Parapsilosis (Ashford) Langeron and Talice in Aqueous Medium. New Interpretation of Regioselectivity Taking Acyl Migration into Account. *European journal of biochemistry / FEBS* **1995**, *228*, 169–175. https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1995.0169o.x.
(38) Bourkaib, M. C.; Randriamalala, H.; Dettori, L.; Humeau, C.; Delaunay, S.; Chevalot, I.; Guiavarc'h, Y. Enzymatic Synthesis of Geranyl Acetate in Packed Bed Reactor in Supercritical Carbon Dioxide under Various Pressure-Temperature Conditions and Reactor Configurations. *Process Biochemistry* **2018**, *71*, 118–126. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.05.008.
(39) Babaa, M.-R.; McRae, E.; Delpeux, S.; Ghanbaja, J.; Valsaque, F.; Béguin, F. Surface Characterisation of Template-Synthesised Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters* **2004**, *396* (1–3), 49–53. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.07.070.
(40) Thomy, A.; Duval, X.; Regnier, J. Two-Dimensional Phase Transitions as Displayed by Adsorption Isotherms on Graphite and Other Lamellar Solids. *Surface Science Reports* **1981**, *1* (1), 1–38. https://doi.org/10.1016/0167-5729(81)90004-2.
(41) Markiton, M.; Boncel, S.; Janas, D.; Chrobok, A. Highly Active Nanobiocatalyst from Lipase Noncovalently Immobilized on Multiwalled Carbon Nanotubes for Baeyer–Villiger Synthesis of Lactones. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (2), 1685–1691. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02433.
(42) Szelwicka, A.; Boncel, S.; Jurczyk, S.; Chrobok, A. Exceptionally Active and Reusable Nanobiocatalyst Comprising Lipase Non-Covalently Immobilized on Multi-Wall Carbon Nanotubes for the Synthesis of Diester Plasticizers. *Applied Catalysis A: General* **2019**, *574*, 41–47. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.030.
(43) Raghavendra, T.; Basak, A.; Manocha, L. M.; Shah, A. R.; Madamwar, D. Robust Nanobioconjugates of Candida Antarctica Lipase B – Multiwalled Carbon Nanotubes: Characterization and Application for Multiple Usages in Non-Aqueous Biocatalysis. *Bioresource Technology* **2013**, *140*, 103–110. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.071.
(44) Plou, F. J.; Cruces, M. A.; Ferrer, M.; Fuentes, G.; Pastor, E.; Bernabé, M.; Christensen, M.; Comelles, F.; Parra, J. L.; Ballesteros, A. Enzymatic Acylation of Di- and Trisaccharides

with Fatty Acids: Choosing the Appropriate Enzyme, Support and Solvent. *Journal of Biotechnology* **2002**, *96* (1), 55–66. https://doi.org/10.1016/S0168-1656(02)00037-8.
(45) Abreu Silveira, E.; Moreno-Perez, S.; Basso, A.; Serban, S.; Pestana-Mamede, R.; Tardioli, P. W.; Farinas, C. S.; Castejon, N.; Fernandez-Lorente, G.; Rocha-Martin, J.; et al. Biocatalyst Engineering of Thermomyces Lanuginosus Lipase Adsorbed on Hydrophobic Supports: Modulation of Enzyme Properties for Ethanolysis of Oil in Solvent-Free Systems. *Journal of Biotechnology* **2019**, *289*, 126–134. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2018.11.014.
(46) Dettori, L.; Jelsch, C.; Guiavarc'h, Y.; Delaunay, S.; Framboisier, X.; Chevalot, I.; Humeau, C. Molecular Rules for Selectivity in Lipase-Catalysed Acylation of Lysine. *Process Biochemistry* **2018**, *74*, 50–60. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.07.021.
(47) Tran, C. L.; Tantra, R.; Donaldson, K.; Stone, V.; Hankin, S. M.; Ross, B.; Aitken, R. J.; Jones, A. D. A Hypothetical Model for Predicting the Toxicity of High Aspect Ratio Nanoparticles (HARN). *J Nanopart Res* **2011**, *13* (12), 6683–6698. https://doi.org/10.1007/s11051-011-0575-9.
(48) Donaldson, K.; Aitken, R.; Tran, L.; Stone, V.; Duffin, R.; Forrest, G.; Alexander, A. Carbon Nanotubes: A Review of Their Properties in Relation to Pulmonary Toxicology and Workplace Safety. *Toxicological Sciences* **2006**, *92* (1), 5–22. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfj130.
(49) Ferreira, A. J.; Cemlyn-Jones, J.; Robalo Cordeiro, C. Nanoparticles, Nanotechnology and Pulmonary Nanotoxicology. *Revista Portuguesa de Pneumologia* **2013**, *19* (1), 28–37. https://doi.org/10.1016/j.rppneu.2012.09.003.
(50) Trout, D. B.; Schulte, P. A. Medical Surveillance, Exposure Registries, and Epidemiologic Research for Workers Exposed to Nanomaterials. *Toxicology* **2010**, *269* (2–3), 128–135. https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.12.006.
(51) Bello, D.; Wardle, B. L.; Yamamoto, N.; Guzman deVilloria, R.; Garcia, E. J.; Hart, A. J.; Ahn, K.; Ellenbecker, M. J.; Hallock, M. Exposure to Nanoscale Particles and Fibers during Machining of Hybrid Advanced Composites Containing Carbon Nanotubes. *J Nanopart Res* **2009**, *11* (1), 231–249. https://doi.org/10.1007/s11051-008-9499-4.
(52) Morimoto, Y.; Horie, M.; Kobayashi, N.; Shinohara, N.; Shimada, M. Inhalation Toxicity Assessment of Carbon-Based Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (3), 770–781. https://doi.org/10.1021/ar200311b.
(53) Nowack, B.; Bucheli, T. D. Occurrence, Behavior and Effects of Nanoparticles in the Environment. *Environmental Pollution* **2007**, *150* (1), 5–22. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.006.
(54) Lanone, S.; Andujar, P.; Kermanizadeh, A.; Boczkowski, J. Determinants of Carbon Nanotube Toxicity. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2013**, *65* (15), 2063–2069. https://doi.org/10.1016/j.addr.2013.07.019.
(55) Liu, Y.; Zhao, Y.; Sun, B.; Chen, C. Understanding the Toxicity of Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (3), 702–713. https://doi.org/10.1021/ar300028m.
(56) Alshehri, R.; Ilyas, A. M.; Hasan, A.; Arnaout, A.; Ahmed, F.; Memic, A. Carbon Nanotubes in Biomedical Applications: Factors, Mechanisms, and Remedies of Toxicity: Miniperspective. *J. Med. Chem.* **2016**, *59* (18), 8149–8167. https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01770.
(57) Hamilton, R. F.; Wu, Z.; Mitra, S.; Shaw, P. K.; Holian, A. Effect of MWCNT Size, Carboxylation, and Purification on in Vitro and in Vivo Toxicity, Inflammation and Lung Pathology. *Particle and Fibre Toxicology* **2013**, *10* (1), 57. https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-57.
(58) Zhou, L.; Forman, H. J.; Ge, Y.; Lunec, J. Multi-Walled Carbon Nanotubes: A Cytotoxicity Study in Relation to Functionalization, Dose and Dispersion. *Toxicology in Vitro* **2017**, *42*, 292–298. https://doi.org/10.1016/j.tiv.2017.04.027.

(59) Kagan, V. E.; Tyurina, Y. Y.; Tyurin, V. A.; Konduru, N. V.; Potapovich, A. I.; Osipov, A. N.; Kisin, E. R.; Schwegler-Berry, D.; Mercer, R.; Castranova, V.; et al. Direct and Indirect Effects of Single Walled Carbon Nanotubes on RAW 264.7 Macrophages: Role of Iron. *Toxicology Letters* **2006**, *165* (1), 88–100. https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2006.02.001.
(60) Pulskamp, K.; Diabate, S.; Krug, H. Carbon Nanotubes Show No Sign of Acute Toxicity but Induce Intracellular Reactive Oxygen Species in Dependence on Contaminants. *Toxicology Letters* **2007**, *168* (1), 58–74. https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2006.11.001.
(61) Wang, R.; Mikoryak, C.; Li, S.; Bushdiecker, D.; Musselman, I. H.; Pantano, P.; Draper, R. K. Cytotoxicity Screening of Single-Walled Carbon Nanotubes: Detection and Removal of Cytotoxic Contaminants from Carboxylated Carbon Nanotubes. *Mol. Pharmaceutics* **2011**, *8* (4), 1351–1361. https://doi.org/10.1021/mp2001439.
(62) Koyama, S.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Takeuchi, K.; Fujii, C.; Kuroiwa, N.; Koyama, H.; Tsukahara, T.; Endo, M. In Vivo Immunological Toxicity in Mice of Carbon Nanotubes with Impurities. *Carbon* **2009**, *47* (5), 1365–1372. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.028.
(63) Figarol, A.; Pourchez, J.; Boudard, D.; Forest, V.; Akono, C.; Tulliani, J.-M.; Lecompte, J.-P.; Cottier, M.; Bernache-Assollant, D.; Grosseau, P. In Vitro Toxicity of Carbon Nanotubes, Nano-Graphite and Carbon Black, Similar Impacts of Acid Functionalization. *Toxicology in Vitro* **2015**, *30* (1), 476–485. https://doi.org/10.1016/j.tiv.2015.09.014.
(64) Pasquini, L. M.; Hashmi, S. M.; Sommer, T. J.; Elimelech, M.; Zimmerman, J. B. Impact of Surface Functionalization on Bacterial Cytotoxicity of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (11), 6297–6305. https://doi.org/10.1021/es300514s.
(65) Makama, A. B.; Salmiaton, A.; Abdullah, N.; Choong, T. S. Y.; Saion, E. B. Recent Developments in Purification of Single Wall Carbon Nanotubes. *Separation Science and Technology* **2014**, *49* (17), 2797–2812. https://doi.org/10.1080/01496395.2013.815628.
(66) Hou, P.-X.; Liu, C.; Cheng, H.-M. Purification of Carbon Nanotubes. *Carbon* **2008**, *46* (15), 2003–2025. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.009.
(67) Wang, X.; Qu, R.; Liu, J.; Wei, Z.; Wang, L.; Yang, S.; Huang, Q.; Wang, Z. Effect of Different Carbon Nanotubes on Cadmium Toxicity to Daphnia Magna: The Role of Catalyst Impurities and Adsorption Capacity. *Environmental Pollution* **2016**, *208*, 732–738. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.053.
(68) Ge, C.; Li, Y.; Yin, J.-J.; Liu, Y.; Wang, L.; Zhao, Y.; Chen, C. The Contributions of Metal Impurities and Tube Structure to the Toxicity of Carbon Nanotube Materials. *NPG Asia Mater* **2012**, *4* (12), e32–e32. https://doi.org/10.1038/am.2012.60.
(69) Shinde, A.; Tsai, C. S. J. Toxicity Mechanism in Fetal Lung Fibroblast Cells for Multi-Walled Carbon Nanotubes Defined by Chemical Impurities and Dispersibility. *Toxicol. Res.* **2016**, *5* (1), 248–258. https://doi.org/10.1039/C5TX00211G.
(70) Isobe, H.; Tanaka, T.; Maeda, R.; Noiri, E.; Solin, N.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Nakamura, E. Preparation, Purification, Characterization, and Cytotoxicity Assessment of Water-Soluble, Transition-Metal-Free Carbon Nanotube Aggregates. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (40), 6676–6680. https://doi.org/10.1002/anie.200601718.
(71) Miralles, P.; Johnson, E.; Church, T. L.; Harris, A. T. Multiwalled Carbon Nanotubes in Alfalfa and Wheat: Toxicology and Uptake. *J R Soc Interface* **2012**, *9* (77), 3514–3527. https://doi.org/10.1098/rsif.2012.0535.
(72) Barillet, S.; Simon-Deckers, A.; Herlin-Boime, N.; Mayne-L'Hermite, M.; Reynaud, C.; Cassio, D.; Gouget, B.; Carrière, M. Toxicological Consequences of TiO2, SiC Nanoparticles and Multi-Walled Carbon Nanotubes Exposure in Several Mammalian Cell Types: An in Vitro Study. *J Nanopart Res* **2010**, *12* (1), 61–73. https://doi.org/10.1007/s11051-009-9694-y.

(73) Requardt, H.; Braun, A.; Steinberg, P.; Hampel, S.; Hansen, T. Surface Defects Reduce Carbon Nanotube Toxicity in Vitro. *Toxicology in Vitro* **2019**, *60*, 12–18. https://doi.org/10.1016/j.tiv.2019.03.028.
(74) Darne, C.; Desforges, A.; Berrada, N.; Fontana, C.; Guichard, Y.; Gaté, L.; Bégin, D.; Normand, F. L.; Valsaque, F.; Ghanbaja, J.; et al. A Non-Damaging Purification Method: Decoupling the Toxicity of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Their Associated Metal Impurities. *Environ. Sci.: Nano* **2019**, *6* (6), 1852–1865. https://doi.org/10.1039/C8EN01276H.
(75) Darne, C.; Terzetti, F.; Coulais, C.; Fontana, C.; Binet, S.; Gaté, L.; Guichard, Y. Cytotoxicity and Genotoxicity of Panel of Single- and Multiwalled Carbon Nanotubes: *In Vitro* Effects on Normal Syrian Hamster Embryo and Immortalized V79 Hamster Lung Cells. *Journal of Toxicology* **2014**, *2014*, 1–15. https://doi.org/10.1155/2014/872195.
(76) Amadou, J.; Begin, D.; Nguyen, P.; Tessonnier, J. P.; Dintzer, T.; Vanhaecke, E.; Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. Synthesis of a Carbon Nanotube Monolith with Controlled Macroscopic Shape. *Carbon* **2006**, *44* (12), 2587–2589. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.042.
(77) Vittorio, O.; Raffa, V.; Cuschieri, A. Influence of Purity and Surface Oxidation on Cytotoxicity of Multiwalled Carbon Nanotubes with Human Neuroblastoma Cells. *Nanomedicine* **2009**, *5* (4), 424–431. https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.02.006.
(78) Srivastava, R. K.; Pant, A. B.; Kashyap, M. P.; Kumar, V.; Lohani, M.; Jonas, L.; Rahman, Q. Multi-Walled Carbon Nanotubes Induce Oxidative Stress and Apoptosis in Human Lung Cancer Cell Line-A549. *Nanotoxicology* **2011**, *5* (2), 195–207. https://doi.org/10.3109/17435390.2010.503944.

ANNEXES

Annexe V.1

Caractérisation par volumétrie d'adsorption au krypton (Kr) des MWCNTs bruts, purifiés et fonctionnalisés.

La figure A.V.1 montre les isothermes d'adsorption du Kr à 77,3 K sur les échantillons de MWCNTs bruts, purifiés et fonctionnalisés. Les isothermes des échantillons de MWCNTs bruts et purifiés comportent 2 marches (le tracé de la première marche est presque confondu avec l'axe des ordonnées entre 0 et 2 mmol/g). Ces isothermes à marches correspondent à celles du type VI selon la classification de l'IUPAC. Chaque marche représente la formation d'une monocouche de Kr et ces marches sont caractéristiques de l'adsorption sur une fraction de surface uniforme et homogène des MWCNTs. La superposition des isothermes relatives aux MWCNTs bruts et purifiés indique que les surfaces d'adsorption accessibles au krypton ne sont pas modifiées lors de la purification. Après fonctionnalisation, l'allure de l'isotherme des MWCNTs fonctionnalisés est très différente de celle de deux autres échantillons avec i) la disparition de la seconde marche qui indique que le processus d'adsorption se produit sur des surfaces moins homogènes et ii) des quantités de gaz adsorbées plus importantes, probablement dues à la détérioration des parois des MWCNTs par la fonctionnalisation.

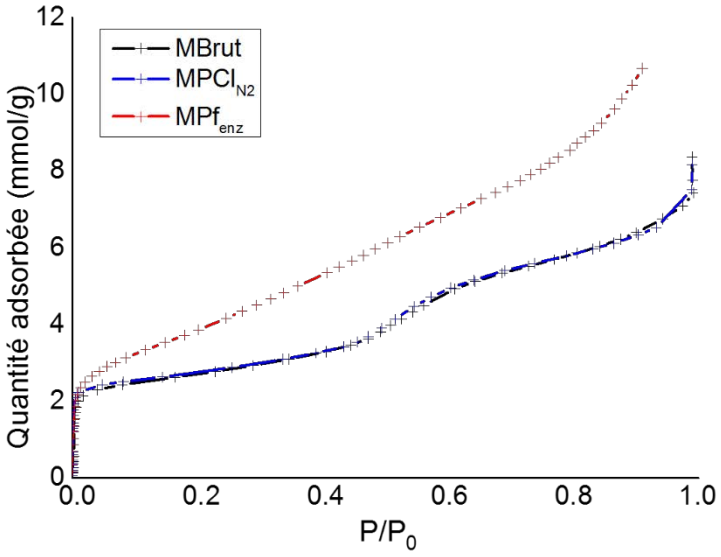


Figure A.V.1 Isothermes d'adsorption du krypton à 77,3 K sur les échantillons de MWCNTs bruts, MBrut (en noir), purifiés, $MPCl_{N2}$ (en bleu) et fonctionnalisés, MPf_{enz} (en rouge). Pour chaque échantillon, la quantité adsorbée a été normalisée par rapport à la quantité de carbone estimée par ATG. P/P_0 est la pression d'équilibre du krypton normalisée par rapport à sa pression de vapeur saturante (227 Pa à 77,3K).

Analyse du composé synthétisé par la technique de chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse

Pour déterminer la nature du produit synthétisé, nous l'avons analysé par chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse tandem (HPLC-MS^2, de l'anglais High Performance Liquid Chromatography) et nous avons pu dans un premier temps confirmer la production de lauroyl lysine monoacylée avec la présence d'un pic à m/z 329 révélateur du composé $[M+H]^+$.

De plus, comme le montre le spectre de MS^2 de la figure A.V.2, la fragmentation de ce composé induit un ion fils majeur ($[M+H]^+$ de 266 m/z qui correspond à [(lauroyl-lysine) – H_2O − COOH + H]+ et plusieurs ions fils mineurs ($[M+H]^+$ de m/z 197 ; 283 et 293) caractéristiques du profil du spectre de masse propre à la lysine acylée par l'acide laurique en position ε. Ce produit étant identique à celui obtenu avec l'enzyme Novozyme 435 sur les billes de silice mésoporeuse, nous pouvons conclure que la régiosélectivité de la CaL-B immobilisée sur les MWCNTs est similaire.

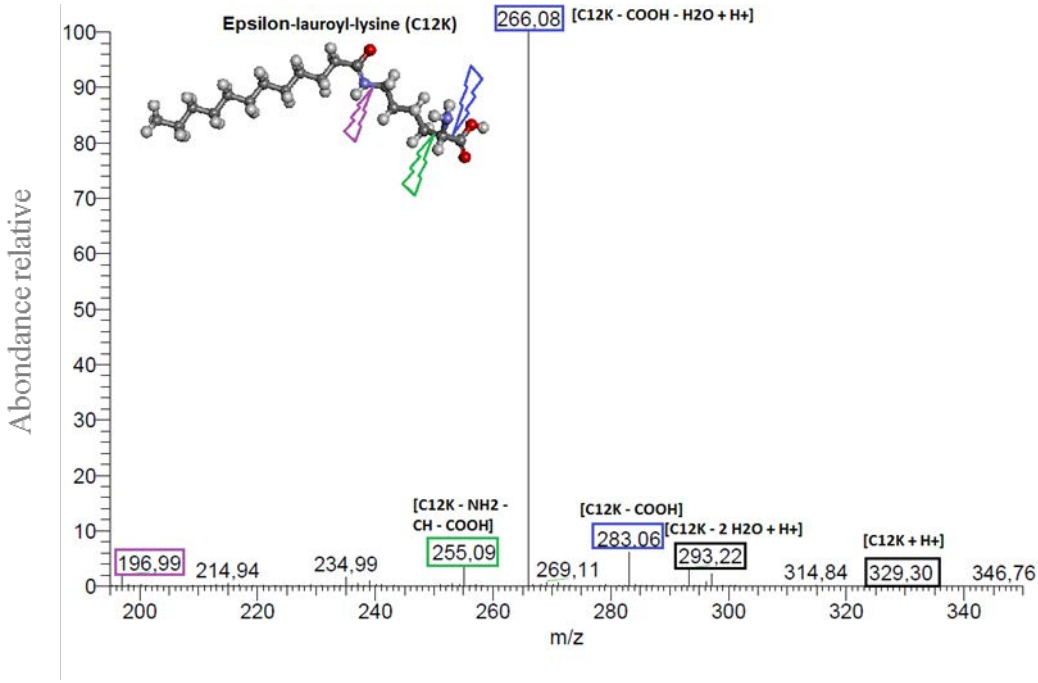


Figure A.V.2 : Spectre MS^2 du pic correspondant au produit monoacylé ($[M+H]^+ = 329$) obtenu par acylation de la lysine par l'acide laurique catalysée par la CaL-B adsorbée sur les MWCNTs.

CONCLUSION GENERALE

Grâce à ce travail réalisé dans le cadre de cette thèse, nous apportons une réponse à la problématique d'élimination sélective des impuretés métalliques et carbonées contenues dans les nanotubes de carbone (CNTs) en limitant la consommation d'échantillon. Ce challenge relevé est essentiel puisque l'utilisation des CNTs dans les applications requiert souvent des matériaux de haute qualité structurale, purs voire ultra-purs et produits en grande quantité. Or, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, les nombreuses techniques de purification existantes sont complexes, chronophages, endommagent et consomment énormément les CNTs puisqu'elles sont peu sélectives.

Dans ce manuscrit de thèse, nous avons décrit la mise en œuvre d'une méthode de purification alternative utilisant d'une part du dichlore seul et d'autre part un couplage dichlore et dichlore/dioxygène appliquée sur différents types d'échantillons de CNTs. Cette technique possède l'avantage d'être simple, mono-étape, de se dérouler en phase gaz et de produire non seulement des échantillons avec un bon rendement de purification mais aussi des CNTs purifiés de bonne qualité structurale.

Pour les MWCNTs, avec un traitement optimisé à 1000 °C pendant 2 h sous Cl_2 et 2 h sous N_2, il a été possible d'éliminer efficacement les catalyseurs métalliques (taux résiduel < 0,05 %m) par la formation de chlorures volatiles repérée lors du traitement. Au cours de cette étude, nous avons également montré la pertinence de coupler l'ATG au magnétisme, technique très sensible, pour la détermination précise de traces de résidus métalliques des MWCNTs purifiés.

Pour les SWCNTs et les DWCNTs, nous avons réussi à éliminer sélectivement les impuretés métalliques et carbonées en limitant l'attaque et la consommation d'échantillon. Le rendement global de purification des SWCNTs a atteint 68 % et 77 % pour les DWCNTs alors qu'il est souvent de moins de 5 % pour les méthodes de purification standards.

Nous avons mis en évidence l'occurrence d'une combustion préférentielle des impuretés carbonées par le dioxygène contrôlé introduit dans du dichlore dans la gamme de températures de combustion des deux types d'échantillons (350°C et 500 °C pour les SWCNTs et les DWCNTs, respectivement). Nous pensons que cette élimination sélective a été elle-même possible grâce à la capacité du chlore à se greffer sur les CNTs en les protégeant ainsi de la combustion. Plusieurs techniques de spectroscopie (Raman, Auger, XPS, IR) ont été utilisées

afin d'apporter des bases solides à ce mécanisme réactionnel. L'élimination des catalyseurs métalliques a quant à elle principalement par le traitement sous dichlore seul à haute température (900 – 1000 °C).

Ainsi, nous avons montré que cette méthode de purification conservait la structure et la morphologie des CNTs ; une fois purifiés, les échantillons possèdent des caractéristiques bien contrôlées. Ceci permet d'interpréter plus facilement et de façon plus fiable les résultats obtenus que ce soit directement après purification (sur la toxicité des CNTs) ou après toute modification chimique appliquée sur les CNTs. Nous pouvons citer notamment les traitements de fonctionnalisation investis pour améliorer la qualité de dispersion comme nous l'avons vu lors de l'étude de la tension de surface de nanofluides à base de CNTs et de l'augmentation de la conductivité thermique des nanofluides à base de graphène ou lors de l'immobilisation d'enzyme sur des échantillons de CNTs.

En termes de perspectives, ces travaux possèdent un fort impact en termes socio-économique et d'innovation puisque ces nanoparticules sont au service du développement durable, utilisées pour le transfert thermique dans les panneaux solaires ou dans des procédés de synthèse verts. Ce travail de thèse a montré des résultats relativement préliminaires pour des exemples d'utilisation de ces CNTs bien purifiés. Les résultats encourageants obtenus ouvrent des perspectives pour continuer à développer de nouveaux matériaux dans ces domaines d'application. Tous les outils (traitements chimiques et techniques de caractérisation) nécessaires sont maintenant mis en place avec une maitrise plus précise des paramètres importants notamment pour les nanofluides. L'amélioration des propriétés des deux systèmes (nanofluides et biocatalyseurs) pourrait être envisagée avec des SWCNTs ou des DWCNTs qui possèdent une surface plus élevée et des propriétés physiques potentiellement plus élevées.

D'un point de vue fondamental, le mécanisme mis en jeu au cours du traitement de purification au dichlore apparaît comme un outil puissant qu'il serait intéressant de pouvoir généraliser à d'autres CNTs et d'autres nanostructures carbonées. Des investigations plus poussées pourraient être également envisagées, notamment par des approches numériques, ce qui permettrait de mieux en appréhender les limites, d'en améliorer la maitrise et d'en augmenter l'efficacité.